

Elimination de l'endosulfan et ses métabolites par adsorption sur Polycaprolactone

Ouassini Abdelhamid ⁽¹⁾, Mourabit Fouad, M'ghafri Hakima ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Université Abdemalik Essâdi Faculté des sciences et techniques de Tanger, BP 416- Tanger-Laboratoire des matériaux substances naturelles et environnement

ab_ouassini@yahoo.fr

Résumé

Le travail présenté s'inscrit dans le cadre d'une étude sur le développement de technologies simples pour le traitement et l'élimination des pesticides des familles des triazines et des organosusceptibles d'être contenus dans les eaux de boisson.

L'endosulfan et ses métabolites : endosulfan sulfate (Ed-Sft), endosulfan ether (Ed-Et), et endosulfan lactone (Ed-Lc) ainsi que trois molécules de la famille des triazines: atrazine (Atz), terbuthylazine (Tbz), et déséthylatrazine (D-atz) ont été testés à différentes concentrations.

L'adsorbant utilisé est le poly(ϵ -caprolactone) (PCL). C'est un polymère thermoplastique biocompatible et biodégradable.

Les expériences ont été réalisées dans un système batch fermé. L'identification et le dosage des analytes non adsorbés se sont effectués par la chromatographie en phase gazeuse couplée à la masse GC/MS. Le processus d'adsorbabilité a été répété trois fois pour chaque concentration.

Les courbes de cinétique ont montré que le PCL en grains peut facilement éliminer l'endosulfan et ses métabolites, ce qui n'est pas le cas pour les molécules de la famille des triazines.

En effet, après un temps de contact d'environ une demi heure 99,97% de Ed-Lc, 90% de Ed-Sft et 88% de Ed-Et ont été adsorbés. Deux heures après, tous ces analytes ont été éliminés de la solution dopée. Les courbes cinétiques montrent que le PCL présente une grande affinité vis-à-vis de l'endosulfan lactone par rapport aux autres analytes.

Le PCL en poudre a été également testé. Dans ce cas l'adsorption des pesticides est plus rapide. En effet, à l'exception de l'endosulfan II dont l'adsorption a suscité un temps de contact avec le PCL d'environ 15mn, les autres pesticides ont été totalement adsorbés après seulement 10mn. Par contre cette adsorption n'est pas irréversible. Le taux de désorption calculé montre seulement 0,01% pour Ed-Lc et 1,35% pour Ed-Et.

Matériel et méthodes

Le PCL

Le PCL est un polymère thermoplastique biocompatible et biodégradable.

Il correspond à une chaîne polyester hydrophobe, sa structure cristalline est comparable à celle du polyéthylène. Il est synthétisé à partir de la polymérisation du monomère ϵ -caprolactone (e-CL) avec ouverture de cycle de lactones du côté du carbone en position (ϵ)

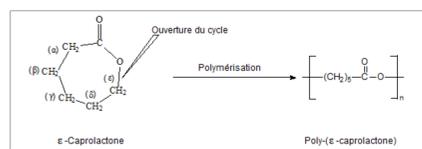
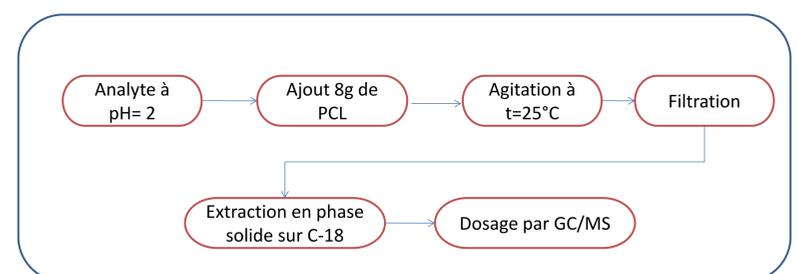


Tableau 1: les concentrations initiales

Substances	Concentrations ($\mu\text{g/l}$)
endosulfan I	18,53
endosulfan II	14,82
endosulfan sulfate	17,6
endosulfan éther	17,68
endosulfan lactone	14,56

Protocole expérimental



Résultats et discussion

Cinétique d'adsorption

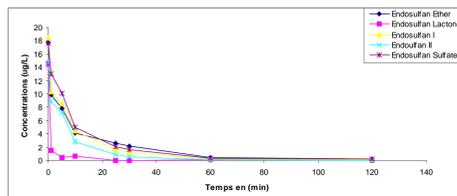


Figure 2: Cinétique d'adsorption de l'endosulfan et métabolites par le PCL grains.

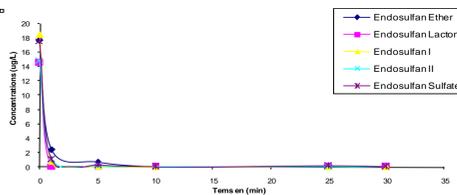


Figure 3: Cinétique d'adsorption de l'endosulfan et métabolites par le PCL poudre.

Les essais ont montré qu'il était possible d'éliminer ces micropolluants par le PCL en grains. L'adsorption est presque totale au bout d'une demi heure. On constate qu'après 5 minutes, 97% de l'endosulfan lactone et 45% des autres analytes ont été adsorbés. Après une demi heure 99,97% de Ed-Lc, 96% de Ed-II, 93% de Ed-I, 90% de Ed-Sft et 88% de Ed-Et ont été adsorbés par le PCL en grains. Deux heures après, tous ces analytes ont été éliminés de la solution dopée. L'adsorption est donc totale.

Les courbes cinétiques montrent que le PCL utilisé présente une grande affinité avec l'endosulfan lactone par rapport aux autres analytes.

Influence de la granulométrie

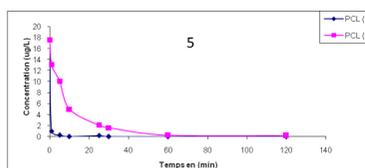
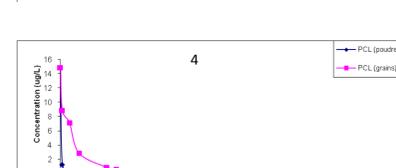
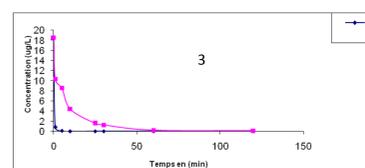
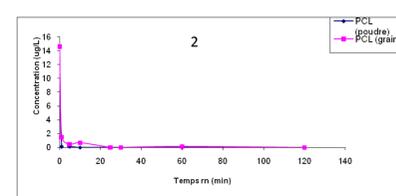
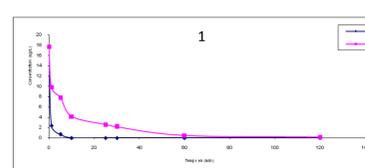


Figure 4: Cinétique d'adsorption de l'endosulfan et ses métabolites par le PCL en grain et en poudre
1: Ed-Et 2: Ed-Lc 3: Ed-I 4: Ed-II 5: Ed-Sft

les résultats obtenus font apparaître une meilleure adsorption de l'endosulfan et ses métabolites par le PCL en poudre que celui en grains. Cela témoigne du fait que le broyage du grain en poudre augmente la facilité d'accès aux sites d'adsorption sans en modifier le nombre. On peut en déduire que la granulométrie semble avoir une influence sur la cinétique d'adsorption mais pas sur la capacité d'adsorption du PCL.

Rendement d'adsorption

Tableau 2 : Taux d'adsorption de l'endosulfan et métabolites par le PCL en grains.

	Quantité initiale (en μg)	Quantité finale (en μg)	Taux d'adsorption (%)
Endosulfan I	185.314	6.123	96.69
Endosulfan II	148.252	3.588	97.57
Endosulfan ether	185.314	19.186	89.64
Endosulfan lactone	145.600	1.038	99.28
Endosulfan sulfate	176.000	7.813	95.56
Total	831.196	37.748	95.46

Tableau 3 : Taux de désorption de l'endosulfan et métabolites du PCL.

	Quantité initiale dans le PCL (en μg)	Quantité d'analytes désorbés (en μg)	Taux de désorption (%)
Endosulfan I	179.191	0.4635	0.25
Endosulfan II	144.664	0.148	0.1
Endosulfan ether	166.128	2.235	1.35
Endosulfan lactone	144.562	0.022	0.01
Endosulfan sulfate	168.187	0.532	0.31
Total	794.21	3.4005	0.42

D'après ces résultats on constate que le PCL granulé ou en poudre fait preuve d'une grande capacité d'adsorption. Cette adsorption n'est malheureusement pas irréversible. Si on considère la grande quantité de micropolluants adsorbés par le PCL, le taux de désorption est largement faible. IL varie entre 0.01% pour l'endosulfan lactone et 1.35% pour l'endosulfan éther.

Conclusion

L'augmentation de l'utilisation des pesticides entraîne une détérioration des ressources en eau. Le polycaprolactone est un nouveau moyen de les éliminer. Les essais réalisés sur les deux polycaprolactones en grains et en poudre et sur l'endosulfan et ses métabolites à des concentrations comprises entre 14.56 ($\mu\text{g/L}$) pour l'endosulfan lactone et 18.53 ($\mu\text{g/L}$) pour l'endosulfan I ont montré qu'il y avait une cinétique d'adsorption rapide. Elle correspond à une adsorption sur la surface externe et les parois des macropores facilement accessibles mais qui ne représentent, dans la plupart des cas, qu'une partie des sites d'adsorption disponibles du polymère. Une étude plus complète sur ce nouveau adsorbant pourrait lui ouvrir un autre domaine d'utilisation outre que le domaine des emballages plastiques, biomédical et pharmaceutique.

Bibliographie:

- Buchheit-Junker A., Witznbacher M., 1996. Pesticides monitoring of drinking water with the help of solid-phase extraction and high Performance Liquid Chromatography. J. of Chrom. A. 737, 67-74.
- Moller M., Hedrick J., Degée Ph., Dubois Ph., in press (2001). "Targeted Synthesis of aliphatic polyester-based architectures by ring-opening polymerisation", Encyclopedia of Polymer Science.
- Kronenthal R.L., 1974. "Polymers in medicine and surgery", R.L. Kronenthal, Z. User, E. Martin Eds., Plenum Press - NY, 119
- Schiavon M., Perrin-Ganier C., Portal J M., 1995. La pollution de l'eau par les produits phytosanitaires : état et origine. Agronomie, 15, 157-170.
- Tomlin C D S., 1994. The Pesticide Manual, incorporating The Agrochemicals Handbook, 10th edition. British Crop Protection Council, Farnham, Royaume-Uni.
- Van Natta F.J., Hill J.W., Carruthers W.H., 1934. Studies of Polymerization and Ring Formation. XXIII. Epsilon-Caprolactone and its Polymers. J. Am. Chem. Soc. 56 : 455-457