



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ ABBES LAGHROUR DE KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE



Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Spécialité: Sciences de La Matière

Option: Chimie analytique et environnement

Intitulé:

*Etude théorique de pesticides par modélisation
moléculaire*

Réalisé par:

- Bakhouche Amani
- Rekkeb Aouatif

Dirigé par: M.Samai Salima

Membres du jury:

- Baaziz Sonia MCA : président
- Radjhi Lamia MCB : examinatrice

Année universitaire: 2018-2019

Remerciement

Nous remercions avant, après, et à l'infini *ALLAH* de nous entourer de ses grâce et clair de ses lumière, et nous avoir donné la patience, le courage, pour établir ce modeste travail

Nos sincères remerciements à notre chère encadreuse *SAMAI SALIMA* pour avoir accepté de diriger notre thèse de Mastère. Nous la remercions vivement pour le temps qu'il a consacré pour notre travail. Merci pour vos explications, pour votre patience.

Nous sommes sincères remerciement à tous les professeurs de notre spécialité qui nous avoir aidés durant la réalisation de ce travail et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils.

Nous remercions notre famille surtout nos très chers parents pour le soutien financier, moral Enfin, nous remercions nos amis et camarades de promotion pour les années passées ensemble, dans les meilleurs moments comme dans les pires.

Dédicace

Je dédie cet humble travail:

À la flamme qui illumine ma vie, qui a tant souffert pour me voir arriver à mon dut,

À ma chère Mère *Fatima*

À mon Père *Mohamed* qui me guide vers le pas de la réussite et savoir

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation le long de ces années.

À mes frères *Morad et Djalel*

À mes sœurs *Rayene, Hind et Roudayna*

À mes grands-pères et ma grand-mère

À mes oncles et mes tantes

À mon binôme *Amani*

À toutes mes chères amies *Amina, Roumaïssa, Soumia, Rania, Samia, Chahrazed, Loubna, Chams Elhoda, Rokia*

À toutes mes camarades surtout les étudiants de Chimie analytique et Chimie général

Merci infiniment

...Aouatif

Dédicace

C'est avec une grande joie que je dédie ce modeste mémoire, à tous mes proches
particulièrement :

A ma mère *Samiaa*

Affable, honorable, aimable, tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, et
l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager, Rien au monde ne vaut les
efforts fournis jours et nuits pour mon éducation et mon bien être.

Aucune dédicace ne sera être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites et les sacrifices
que tu n'as cessé de me donner.

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, et dévouement et le respect que j'ai
toujours eu pour toi, Rien au monde ne vaut les efforts fournis jours et nuits pour mon
éducation et mon bien être. Ce travail est les fruits de tes sacrifices que tu as consentis pour
mon éducation

À mon père *Djamal*

A mes chers frères *Achraf* et *Amdjed Zakaria*

A ma chère sœur *Asma*

A mes chers oncles et mes chères tantes

A tous mes cousines et cousins

A mes grandes mères

A mes collègues Nour ,Iman, Amira ,widad , Rokia et tous mes collègues de notre spécialité
Nihal ,Ines ,Fadwa , Nadjah, Samia, Mouna ,Yasmin et Chahra.

A mon binôme *Aouatif*

Amani

Sommaire

Titre	page
Remerciement	
Dédicace	
Introduction générale	2
Chapitre I Contexte Atmosphérique	
I-1 Introduction	5
I-2 L'atmosphère	6
I-3 Structure verticale de l'atmosphère	7
I-3-1 Couches de l'atmosphère	7
I-3-1-1 La troposphère	7
I-3-1-2 La stratosphère	7
I-3-1-3 La mésosphère	7
I-3-1-4 La thermosphère	7
I-3-2 Les types de la troposphère	8
I-3-2-1 Troposphère naturelle	8
I-3-2-2 Troposphère polluée	9
I-4 La pollution atmosphérique	11
I-4-1 Les principaux polluants atmosphériques	11
I-4-1-1 Les matières particulaires	11
I-4-1-2 Les oxydes d'azote NO	11
I-4-1-3 Les oxydes de soufre SO	12
I-4-1-4 Les oxydes de carbone CO	12
I-4-1-5 Les hydrocarbures	12
I-4-1-6 L'ozone O ₃	13
I-4-2 Les effets de la pollution atmosphérique sur la santé humaine	14
I-5 Phénomène de pollution atmosphérique	15
I-5-1 Les pollutions atmosphériques primaires	15
I-5-2 Les pollutions atmosphériques secondaires	15
I-5-3 Les oxydants photochimiques	16
I-6 La chimie des COV dans la troposphère	17
I-6-1 Les oxydants atmosphériques	17
I-6-1-1 Sources d'oxydants dans l'atmosphère	17
I-6-2 Réactivité chimique	17
I-6-2-1 Temps de vie chimique d'une espèce	17
I-7 Les types de pollution atmosphérique	18
I-7-1 La pollution atmosphérique locale	18

I-7-2 La pollution atmosphérique régionale	19
I-7-3 La pollution atmosphérique globale	19
I-8 La photolyse	20
I-8-1 Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H ₂ O ₂)	20
I-8-2 Photolyse de l'ozone (UV/O ₃)	20
I-9 Le radical hydroxyle OH	20
I-10 La chimie des COV	21
I-10-1 Chaines d'oxydation des COV	21
I-10-2 Oxydation amorcées par OH	21
I-10-2-1 Oxydation d'un hydrocarbure par OH	21
I-10-2-2 Oxydation du méthane par OH	22
I-10-2-3 Oxydation du monoxyde de carbone par OH	23
Référence	25
Chapitre II Généralité sur les pesticides	
II-1 Introduction	27
II-2 Définition des pesticides.	28
II-3 Pourquoi utilisé les pesticides ?	28
II-4 Les principales familles des pesticides.	29
II-4-1 Les insecticides.	30
II-4-1-1 Les organochlorés. (OC)	30
II-4-1-2 Les organophosphorés. (OP)	30
II-4-1-3 Les carbamates.	31
II-4-2 Les herbicides.	32
II-4-2-1 Les herbicides appliqués au niveau foliaire.	33
II-4-2-2 Les herbicides appliqués au niveau du sol.	33
II-4-3 Les fongicides.	33
II-4-3-1 Les fongicides minéraux.	34
II-4-3-1-1 Les fongicides à base cuivre.	34
II-4-3-1-2 Les fongicides à base soufre.	34
II-4-3-1-3 Les fongicides à base permanganate de potassium.	34
II-4-3-2 Les fongicides organiques.	34
II-5 L'effet toxique des pesticides.	35
II-5-1 L'effet sur la santé.	35
II-5-2 L'effet sur la biodiversité.	36
II-5-3 L'effet sur l'environnement.	37
II-6 Catégories réglementaires de l'utilisation du Carbuferan.	38
II-6-1 Définition du Carbuferan.	38
II-6-2 Les propriétés physico-chimiques du Carbuferan.	39

II-6-3 Toxicité du Carbuferan.	39
II-6-4 Homologue et l'utilisation du Carbuferan	40
II-6-5 Alternative du Carbuferan.	41
II-6-5-1 Alternative chimique	41
II-6-6 Gestion intégré de la production et des déprédateurs (GIPD).	41
II-6-7 Evaluations des risques à la décision réglementaire	41
Référence	44
Chapitre III L'optimisation géométrique des pesticides (C₁₂H₁₅NO₃, •C₁₂H₁₄NO₃.)	
III-1 Introduction	47
III-2 Méthode de Hartree-Fock	48
III-2-1 Principe	48
III-2-2 L'approximation de Hartree-Fock	48
III-3 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	49
III-3-1 Approximations utilisées en DFT	49
III-3-1-1 Approximation de la densité locale (LDA)	49
III-3-1-2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	49
III-3-1-3 Fonctionnelles hybrides	50
* B3LYP	50
III-4 Les logiciels utilisés	50
III-4-1 Logiciel Gaussian 09	50
III-4-2 Logiciel GAUSS VIEW 5.0	51
III-5 Optimisation de géométrie de la molécule Carbuferan	52
III-5-1 Structure du Carbuferan, Carbuferan radical	52
III-6 Stabilités des formes	53
III-7 Etude structurale du Carbuferan et Carbuferan radical	55
III-8 Distribution de charge de Millikan du Carbuferan et du Carbuferan radical	58
III-9 Les fréquences et les spectres IR du C ₁₂ H ₁₅ NO ₃ , et C ₁₂ H ₁₄ NO ₃	61
III-9-1 Le spectre IR du Carbuferan et Carbuferan radical	62
III-10 Etude des orbitales moléculaire	64
III-11 Le spectre UV du Carbuferan	68
III-12 Les spectres RMN de C ¹³ et H ¹ du Carbuferan	68
Référence	72
Conclusion générale	75

Liste des figures

Chapitre I	
Figure I-1: Structure verticale de l'atmosphère (La troposphère, La stratosphère, La mésosphère, La thermosphère)	8
Figure I-2: Représentation schématique des principales sources de pollution dans l'air ambiante (<i>synthèse des connaissances des particules atmosphériques ... rapport disponible sur le site d'Airpont</i>)	14
Figure I-3: Les effets de la pollution atmosphérique sur la santé humaine	15
Figure I-4: Phénomène de pollution photochimique	16
Figure I-5: les types des pollutions atmosphériques (<i>Air Rhône-Alpes</i>)	19
Chapitre II	
Figure II-1: L'utilisation des pesticides en agriculture.	29
Figure II-2: les structures des substances des organochlorés :	30
DDT : 4,4'-(2,2,2-trichloroethane-1,1-diyl)bis(chlorobenzene).	
HCB : hexachlorobenzene .	
LINDANE : γ 1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane .	
Figure II-3 : La structure chimique de Diazinone.	31
Figure II-4 : Structure générale du Carbamate.	31
Figure II-5 : acide 2,4-dichlorophénoxyacétique.	32
Figure II-6 : représente la structure de Triazine.	33
Figure II-7 : structure du fongicide chimique.	33
Figure II-8 : Modes d'exposition de l'homme et des milieux par les pesticides.	35
Figure II-9 : Dispersion des pesticides dans l'environnement et voies de contamination.	36
Figure II-10 : Distribution des pesticides dans l'environnement.	37
Figure II-11 : La structure chimique du Carbuferan.	38
Chapitre III	
Figure III-1: Interface graphique du logiciel Gaussian 09	52
Figure III-2: La structure optimisée de la molécule carbuferan $C_{12}H_{15}NO_3$ déterminé avec DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd).	53
Figure III-3: La structure optimisée du carbuferanradicale $\cdot C_{12}H_{14}NO_3$ déterminé avecDFT B3LYP/6-311++G (2d, pd).	53
Figure III-4: La charge de Millikan de $C_{12}H_{15}NO_3$ optimisée par DFT B3LYP/6-1-311++G (2d, pd)	59
Figure III-5: La charge de Millikan de $\cdot C_{12}H_{14}NO_3$ optimisée par DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd)	59
Figure III-6: Le spectre IR optimisée avec DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd) du $C_{12}H_{15}NO_3$	62
Figure III-7: Le spectre IR optimisée avec DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd) du	63

$\cdot\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NO}_3$	
Figure III-8: La représentation graphique d'excitation d'orbitale HOMO \rightarrow LUMO du $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$	65
Figure III-9: La représentation graphique d'excitation d'orbitale HOMO-1 \rightarrow LUMO du $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$	66
Figure III-10: La représentation graphique d'excitation d'orbitales HOMO-2 et LUMO du $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$	66
Figure III-11: Spectre UV-VIS (nm) des orbitales HOMO et LUMO du Carbuferan	68
Figure III-12: Spectre RMN du carbone C^{13} de la molécule Carbuferan déterminé avec DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd).	69
Figure III-13: Spectre RMN d'Hydrogène H^1 de la molécule Carbuferan déterminé avec DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd)	70

Liste des tableaux

Chapitre I	
Tableau I-1 : Principales espèces gazeuse dans l'atmosphère : formule chimique, rapport de mélange, origine principale et le temps de séjours moyen dans l'atmosphère	6
Tableau I-2 : les principaux polluants de l'air (<i>Environmental Protection Agency, EPA</i>)	13
Tableau I-3 : Temps de vie chimiques à 298K pour quelques COV (<i>j</i> pour jour, <i>h</i> pour heure et <i>min</i> pour minute). Les concentrations des oxydants : $[OH] = 10^6$ molécule cm^{-3} , $[O_3] = 10^{12}$ molécule cm^{-3} et $[NO^3] = 5,4 \times 10^8$ molécule cm^{-3}	18
Chapitre II	
Tableau II-1 : Présentation de quelques substances de la famille des carbamates.	32
Tableau II-2 : Ingrédients actifs détectés à une concentration supérieure à 0.5MGg/L lors de prélèvements d'échantillons d'eau souterraine au Québec.	34
Tableau II-3 : Les propriétés physico-chimiques du Carbuferan.	39
Chapitre III	
Tableau III-1: Les propriétés chimiques pour le Carbuferan et le Carbuferan radical: énergie, fréquence, moment dipolaire optimisée par DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd), HF 6-311+G (d, p)	54
Tableau III-2: Les distances interatomique en (A°) du $C_{12}H_{15}NO_3$ et $\cdot C_{12}H_{14}NO_3$ optimisée par les deux méthodes DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd) et HF 6-311++G (d, p)	55
Tableau III-3: Les angles en ($^\circ$) du carbofuran $C_{12}H_{15}NO_3$ et le Carbuferan radical $\cdot C_{12}H_{14}NO_3$ déterminées avec DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd)	56
Tableau III-4: Les angles en ($^\circ$) du carbofuran $C_{12}H_{15}NO_3$ et le Carbuferan radical $\cdot C_{12}H_{14}NO_3$ déterminées avec HF/6-311++G (d, p)	57
Tableau III-5: les principales angles dièdre en ($^\circ$) du $C_{12}H_{15}NO_3$ et $\cdot C_{12}H_{14}NO_3$ optimisée par les deux méthodes DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd) et HF 6-311++G (d, p)	58
Tableau III-6: Distribution de charge de Millikan de la molécule Carbuferan et le radical optimisée par DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd)	60
Tableau III-7: Les fréquences en (cm^{-1}) optimisées par la méthode DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd) du Carbuferan $C_{12}H_{15}NO_3$	61
Tableau III-8: Les fréquences (cm^{-1}) en optimisées par la méthode DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd) du Carbuferan radical $\cdot C_{12}H_{14}NO_3$	61
Tableau III-9: Les valeurs expérimentales et théoriques des fréquences en (cm^{-1}) des spectres IR du $C_{12}H_{15}NO_3$ et $\cdot C_{12}H_{14}NO_3$	63
Tableau III-10: Les excitations et l'écart des énergies en (a u) et (ev) d'orbital HOMO, LUMO	67
Tableau III-11: Les longueurs d'onde en (nm) des excitations des orbitales du	68

Carbuferan	
Tableau III-12: Déplacement chimique (ppm) de carbone C ¹³ du Carbuferan.	69
Tableau III-13: Déplacement chimique (ppm) d'hydrogène H ¹ du Carbuferan.	70

Liste des abréviations

B3LYP : Becke 3 paramètres Lee-Yang-Parr

B3PW91: Becke 3 paramètres Perdew-Wang 91

BPA: Bonne Pratique Agricoles

CE: Communauté Européenne

CEE : communauté Economique Européenne

CILSS : Comité permet Inter-états de Lutte Contre la Sécheresse dans le Sahel

COV: Composé Organique Volatile

DFT: Density Functional Theory

FAO: Food and agriculture organization of the United nation.

GEA: Gradient Expansion Approximation

GGA: Generalized Gradient Approximation

GIPD: Gestion Intégré de la Production et des Déprédateurs

HAP: Hydrocarbure Aromatique Photolytique

HF: Hartree Fock

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

IR: Infra Red

LDA: Local Density Approximation

LSDA: Local Spin Density Approximation

OC: Organochlorés

OP: Organophosphorés

RMN: Résonance Magnétique Nucléaire

UV-VIS: Ultraviolet Visible

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction Générale

Introduction générale

L'environnement est l'ensemble des éléments naturel (biophysique) et culturels (humain). La planète bleue appelée terre, est une sphère très particulière.

Tous les organismes vivants qui l'habitent se trouvent à l'intérieur d'une mince couche composée d'air, d'eau, et de Terre d'environ 15 kilomètres d'épaisseur, qu'on appelle biosphère peut être divisée en trois couches: l'atmosphère (l'air), l'hydrosphère (l'eau) et la lithosphère (le sol).

Toutefois, c'est l'atmosphère qui rend la planète habitable par les êtres humains, les animaux et les plantes, s'il y a de vie sur Terre c'est grâce à l'atmosphère, malgré sa fragilité, lui sert de bouclier. ^[1]

La pollution atmosphérique consiste en gaz, liquides ou solides, présents dans l'atmosphère à des taux suffisamment élevés pour porter atteinte aux hommes et à d'autres organismes ou matières.

Bien que les polluants atmosphériques provient parfois de sources naturelles (comme lorsque la foudre provoque un feu de forêt ou quand un volcan est en éruption) les activités humaines dégagent toutes sortes de substances dans l'atmosphère et sont les principales responsables de la pollution atmosphérique.

Certaines de ces substances sont nocives quand elles précipitent (deviennent solides) et se déposent sur terre ou dans les eaux de surface, alors que d'autres sont nocives parce qu'elles changent la texture chimique de l'atmosphère.

Le fait que la pollution atmosphérique dégagée par l'homme soit concentrée dans des zones urbaines où la population est dense est probablement plus significatif, d'un point de vue sanitaire, que la contribution générale de l'homme à la pollution atmosphérique, bien qu'il existe de nombreux polluants atmosphériques différents, nous allons nous intéresser aux sept types les plus importants d'un point de vue réglementaire: matière particulaires, oxydes d'azote, oxydes de soufre, oxydes de carbone, hydrocarbures, ozone et toxiques atmosphériques. ^[2]

Les polluants atmosphériques sont souvent divisés en deux catégories, primaires et secondaires, l'impact des Composés Organiques Volatiles (COV), des composés polluants, peuvent avoir des impacts très dangereux sur l'homme et l'environnement, les COV peuvent

Introduction Générale

subir des transformations chimiques et produire de polluants secondaires, leur dégradation dans l'atmosphère est provoquée par la réaction avec les radicaux libre comme les radicaux OH.

Parmi les polluants qui provoquent l'atmosphère et leur qualité, sont les pesticides, soit lors de leur application, soit par évaporation qui menace tous les environnements. L'utilisation des pesticides et ces principales familles: les fongicides, les insecticides et les herbicides bien que nécessaire pour la protection des cultures. Malheureusement, cette utilisation excessive des pesticides affecte de manière significative sur l'atmosphère.

Ce travail de recherche a pour objectif d'étudier les processus de dégradation atmosphérique de quelque COV par la modélisation moléculaire.

Cette thèse est organisée en trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous avons présenté le contexte atmosphérique en expliquant les différentes pollutions de l'air et la chimie des Composés Organiques Volatiles dans la troposphère.

Dans le deuxième chapitre, nous avons examiné une généralité sur les pesticides et cité quelques effets toxiques sur la santé et l'environnement, à travers de ce dernier nous avons étudiés la molécule du Carbuferan ($C_{12}H_{15}NO_3$) qui est considéré comme l'un des polluants qui menace l'environnement.

Enfin, dans le dernier chapitre nous fournirons l'ensemble des concepts théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode du calcul utilisée, à savoir la méthode de Hartree-Fock (HF), et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les résultats obtenu, après l'optimisation de la molécule Carbuferan et le Carbuferan radical, par logiciel Gaussian09 et Gauss View.

CHAPITRE I
CONTEXTE
ATMOSPHERIQUE

I-1 Introduction

L'atmosphère est l'enveloppe externe gazeuse de notre planète qui protège la vie sur la terre ^[3], elle est distribuée en plusieurs couches concentriques et superposées.

Les activités humaines et la révolution industrielle produisent de très grandes quantités de gaz et de poussières rejetées dans l'atmosphère.

Certains polluants sont émis directement comme polluants primaires, et d'autre comme polluants secondaires, sont produits par des réactions chimiques dans l'atmosphère selon leur nature et leur durée de vie. D'une autre coté, ils ont des effets néfastes sur la santé humaine et notamment sur le système respiratoire ^[4], ces polluants sont CO, SO₂, les NO_x, les gaz oxydants (l'ozone troposphérique) et les composés organiques volatiles COV.

Le radical OH^{*} est le principal oxydant de l'atmosphère, cet espèce est très réactive, réagissant avec la majorité des composés émis, en particulier les COV. La photolyse de l'ozone est la principale source de la génération de OH^{*}, en effet, cette espèce contrôle la chimie diurne dans l'atmosphère de la plupart des COV. ^[5]

I-2- L'atmosphère:

est l'enveloppe externe gazeuse de notre planète qui protège la vie sur la terre. Les constituants importants sont l'azote ($\approx 78\%$) et le dioxygène ($\approx 21\%$), les pourcentages (volumiques) étant donnés par rapport à l'air sec. La vapeur d'eau est le troisième composant de l'atmosphère (0,33% en moyenne). Les gaz rares (argon, néon, hélium), chimiquement inertes, ont des concentrations entre 0,1 et 1%. Mais l'atmosphère comporte aussi une multitude d'autres espèces à l'état de traces en phases, gazeuse, liquide ou solide qui représentent en pourcentage de quelques millièmes en volume et dont la concentration présente une variabilité spatio-temporelle importante. Ce sont les composés organiques volatils (COV), les particules fines, les radicaux, etc. Actuellement, les observations atmosphériques mettent en évidence une augmentation relativement importante de certains de ces constituants présents à l'état de traces, donnée principalement par de émissions des diverses activités humaines. ^[1]

Tableau I-1 : Principales espèces gazeuse dans l'atmosphère : formule chimique, rapport de mélange, origine principale et le temps de séjours moyen dans l'atmosphère. ^[6]

Constituant	Formule	Rapport de mélange dans l'air sec	Origine	Temps de résidence dans l'atmosphère
Vapeur d'eau	H ₂ O	Variable	Processus physiques	6-15 jours
		100%		
Azote	N ₂	78,084%	Biologique	15×10 ⁶ ans
Oxygène	O ₂	20,948%	Biologique	8×10 ³ ans
Argon	Ar	0,934%	Inerte	Infini
Dioxyde de carbone	CO ₂	365 ppmv	Combustion, océan, biosphère	15-120 ans
Néon	Ne	18,18 ppmv	Inerte	Infini
Hélium	He	5,24 ppmv	Inerte	Infini
Méthane	CH ₄	1,8 ppmv	Biologique et anthropique	9 ans
Hydrogène	H ₂	550 ppbv	Biologique	10 ans
Oxyde nitreux	N ₂ O	310 ppbv	Biologique et anthropique	150ans
Monoxyde de carbone	CO	50-200 ppbv	Photochimique et anthropique	2 mois
Ozone (troposphérique)	O ₃	10-500 ppbv	Photochimique	1 à 2 mois
Ozone (stratosphérique)	O ₃	0,5-10 ppmv	Photochimique	1 à 2 mois
Composée organique volatile (COV)	C _x H _y O _z	5-20 ppbv	Biochimique et anthropique	Heures- jours
Halo carbures		3,8 ppbv	85% anthropique	Années
Dioxyde d'azote	NO ₂	0,01-100 ppbv	Photochimique	Jours
Dioxyde de soufre	SO ₂	0,01-10 ppbv	Photochimique,	2 jours

			volcanique	
Sulfate de diméthyle	CH ₃ SCH ₃	1-100 pptv	Biogénique	Jours
Radicale hydroxyle	OH	0,1-10 pptv	Photochimique	Secondes

I-3 Structure verticale de l'atmosphère

I-3-1 Couches de l'atmosphère: Le profil vertical de température définit la stratification de l'atmosphère.

On distingue ainsi:

I-3-1-1 La troposphère: pour les altitudes inférieures à 8 Km au-dessus des pôles, 18 Km au-dessus de l'équateur. La température y est décroissante jusqu'à 220 K au-dessus des pôles (190K au-dessus de l'équateur). Le gradient moyen de température est de l'ordre de -6,5K/km.

I-3-1-2 La stratosphère: jusqu'à 50 Km. La température est d'abord constante puis croît jusqu'à environ 270 K du fait de l'absorption par l'ozone (O₃) et par l'oxygène moléculaire (O₂) du rayonnement solaire ultraviolet. L'existence de cette couche d'inversion est une caractéristique essentielle de la terre.

I-3-1-3 La mésosphère: jusqu'à 85-90 Km. décroît jusqu'à 170K (le point le plus froid de l'atmosphère), du fait de la raréfaction de l'ozone et de l'oxygène.

I-3-1-4 La thermosphère: puis l'ionosphère (jusqu'à environ 150 Km). La température augmente et devient fortement dépendante de l'activité solaire. L'air devient un gaz raréfié : la densité est ainsi de l'ordre de 10¹⁹ molécule/m³ à 100 Km contre 10²⁵ molécule/m³ au niveau de la mer.

Au-delà, la force d'attraction de la terre est négligeable et dans l'exosphère (au-delà de 400 à 500 Km) l'hydrogène atomique peut s'échapper vers l'espace. ^[7]

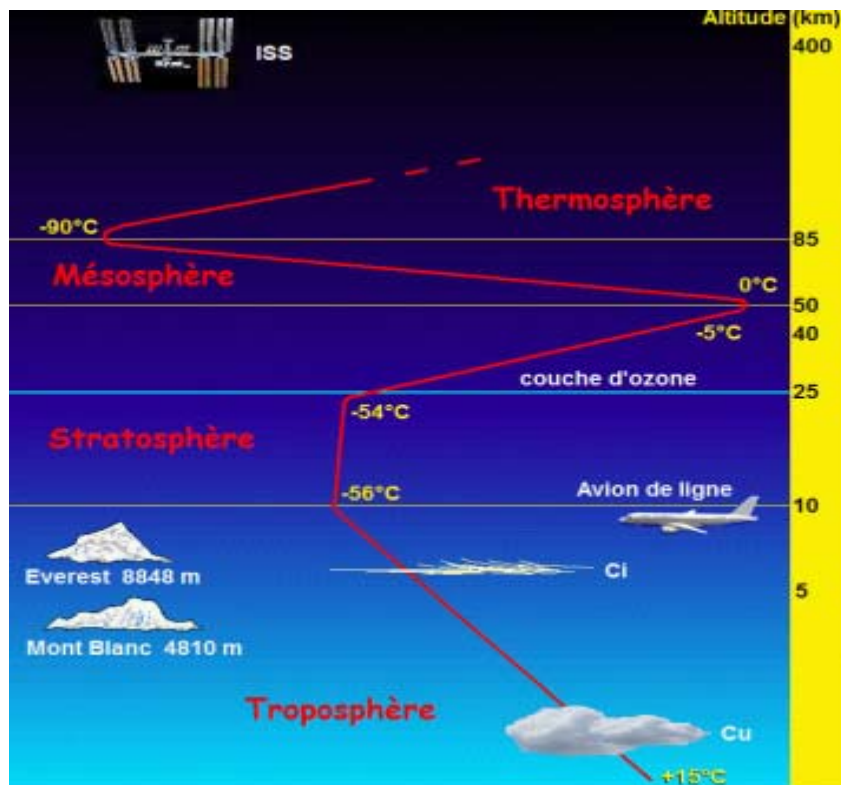


Figure I-1: Structure verticale de l'atmosphère (La troposphère, La stratosphère, La mésosphère, La thermosphère) ¹⁸¹

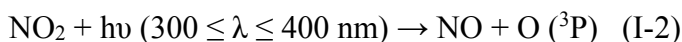
I-3-2: Les types de la troposphère

I-3-2-1 Troposphère naturelle:

L'ozone troposphérique n'est pas émis directement dans l'atmosphère. C'est un «constituant secondaire» qui est produit photo chimiquement dans les plus basses couches de l'atmosphère. Dans la troposphère naturelle (loin des sources primaires de polluants), la formation d'ozone résulte de la combinaison d'un atome d'oxygène dans l'état fondamental O (³P) avec une molécule de dioxygène O₂, en présence d'un troisième corps (M) permettant de stabiliser les produits de la réaction :



L'atome d'oxygène est produit à partir de la photodissociation du dioxyde d'azote NO₂, aux longueurs d'ondes du visible et du proche ultraviolet (inférieures à 400 nm):



La formation photochimique de l'ozone, selon les équations(1) et (2), conduit également à la production de monoxyde d'azote NO, qui réagit très rapidement avec l'ozone, pour reformer du dioxyde d'azote :

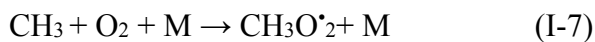
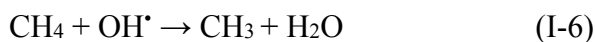
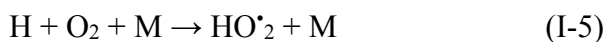


À partir de ces trois équations, un équilibre photochimique s'établit ainsi entre NO_2 , NO et O_3 , sur une échelle de temps de quelques minutes.

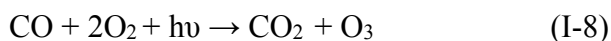
Mais l'ensemble d'équations (1), (2) et (3) ne peut pas conduire à une production nette d'ozone car il n'y a production nette d'ozone que lorsque le NO est converti en NO_2 sans perte d'ozone.

Cette conversion fait intervenir dans la troposphère naturelle les radicaux hydroperoxy HO_2^* et peroxy RO_2^* , issus de l'oxydation de monoxyde de carbone et de méthane par les radicaux OH^* qui eux-mêmes résultent de réactions photochimiques sur les composés minoritaires de l'atmosphère.

En effet, la principale voie d'oxydation du CO ou du CH_4 est sa réaction avec le radical OH^* qui conduit à la formation de HO_2^* (équation 4 et 5) et de CH_3O_2^* (équation 6 et 7).



Les radicaux HO_2^* et CH_3O_2^* permettent alors l'oxydation de NO et NO_2 et conduisent à la production d'ozone dans le cycle d'oxydation du CO et du CH_4 . Les réactions billes sont les suivantes :



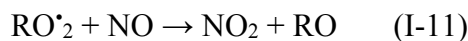
La réaction de radical OH^* avec le CO ou avec le CH_4 (équation 4 et 6) étant très lente, la production d'ozone nécessite environ 2 à 3 semaines et donc a lieu à grande échelle. Étant donné les concentrations plus importantes en CO et CH_4 dans l'hémisphère nord, ces réactions permettent aussi d'expliquer les niveaux de fond mesurés pour l'ozone troposphérique sont plus élevés que ceux que l'on observe dans l'hémisphère sud, et aussi leur augmentation au cours du siècle. ^[9]

I-3-2-2 Troposphère polluée:

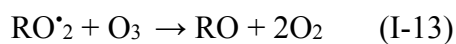
La situation est plus compliquée en atmosphère polluée de fait de la présence d'autres composés chimiques, notamment les oxydes d'azote ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) émis principalement par le trafic automobile, et les composés organiques volatiles (COV).

Les COV regroupent les hydrocarbures (alcanes, alcènes, alcynes, aromatiques) et les composés oxygénés et sont en grande partie émis par la végétation. Lorsque les concentrations en NO_x sont suffisantes, l'oxydation du CO , du CH_4 ou des COV par le radical OH^* conduit à une production d'ozone. Cette augmentation de la concentration est due à des

mécanismes d'oxydation des COV, qui viennent perturber le cycle naturel NO_xO_3 , en offrant d'autres voies d'oxydation du NO en NO_2 , que la seule réaction avec l'ozone, déplaçant l'équilibre décrit à la section précédente en faveur de la production d'ozone. Ces mécanismes d'oxydation sont induits principalement par le radical hydroxyle le jour (et dans une moindre mesure le radical NO_3^{\bullet} la nuit). Dans tous ces mécanismes il se forme un ou plusieurs radicaux HO_2^{\bullet} et RO_2^{\bullet} , qui peuvent oxyder NO en NO_2 , conduisant à la formation d'ozone par photodissociation du NO_2 :



Ces équations sont en compétition avec :



Les radicaux HO_2^{\bullet} et RO_2^{\bullet} réagissent préférentiellement avec NO lorsque les vitesses des équations (10) et (11) deviennent respectivement supérieures à celles des équations (12) et (13). Lorsque les concentrations en NO_x sont suffisantes, l'oxydation du CO, du CH_4 ou des COV par le radical OH^{\bullet} conduit donc à une production d'ozone. Le CO, CH_4 et les COV ainsi que les NO_x sont donc les principaux gaz que nous qualifieront de « précurseurs » de l'ozone. Cependant pour de trop fortes concentrations de NO, la réaction décrite par l'équation (3) l'emporte et dans ce cas NO détruit l'ozone.

L'équilibre entre l'ozone et ses principaux (les NO et les COV) permet donc de comprendre les mécanismes engendrant une production ou une destruction d'ozone. On peut distinguer trois régimes chimiques en fonction des niveaux de concentration en NO_x et en COV :

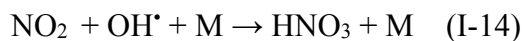
Dans le cas d'un régime limité en NO_x (faibles concentrations en NO_x), une augmentation des concentrations en NO_x entraîne une augmentation de celles en ozone qui sont peu perturbées par les variations des concentrations en COV ;

Dans le cas d'un régime saturé en NO_x ou limité en COV (niveaux élevés en NO_x et pauvres en COV), une augmentation des concentrations en NO_x entraîne une diminution de celles en ozone ;

Dans le cas d'un régime intermédiaire, la production d'ozone dépend à la fois des concentrations en NO_x et en COV. La diminution soit de NO_x soit de COV entraîne une diminution des concentrations en ozone. Il existe ainsi une proportion optimale de NO_x versus COV qui favorise une production maximale d'ozone.

En troposphère non polluée, les précurseurs de l'ozone sont issus principalement du transport longue distance depuis les régions d'émission et sont présents en faible quantité. On se trouve dans un régime limite par les NO_x, pour lequel une augmentation des émissions de NO_x va entraîner la formation de l'ozone.

En revanche, en troposphère polluée, comme c'est le cas dans une agglomération, les émissions des précurseurs de l'ozone sont beaucoup plus importantes. Les COV et les NO_x sont donc présents en grande quantité. Dans les villes très polluées, on rencontre très souvent un régime limite par les COV, essentiellement à cause de réactions de type :



Qui engendre une perte de radicaux HO_x due à la présence en grande quantité de NO_x. En s'éloignant des centres des agglomérations dans la direction des panaches de pollution, on observe un basculement d'un régime limite par les COV à un régime limite par les NO_x. Les raisons en sont une diminution des émissions par le trafic, accompagnée d'un dépôt plus rapide pour les NO_x que pour les COV et des émissions complémentaires de COV par la végétation. Dans les premières heures après l'émission, dans les panaches des grandes agglomérations, les taux de formation photochimique de l'ozone sont rapides et dès lors l'ozone sera présent en quantité plus importante dans les zones périurbaines et rurales sous le panache de pollution des villes que dans le centre des villes. ^[9]

I-4 La pollution atmosphérique

I-4-1 Les principaux polluants atmosphériques

I-4-1-1 Les matières particulaires : Sont constituées de milliers de particules différentes, solides et liquides, en suspension dans l'atmosphère. *Les matières particulaires solides* sont souvent connues sous le terme de poussières, alors que les suspensions liquides sont généralement appelées brumes. Les matières particulaires comportent divers polluants comme les particules de sol, la suie, le plomb, l'amiante, le sel de mer et des gouttelettes d'acide sulfurique. Les zones urbaines reçoivent moins la lumière solaire que les zones rurales, en partie à cause de plus grandes quantités de matières particulaires dans l'air. Les matières particulaires attaquent les métaux, érodent les bâtiments et les sculptures quand l'air est humide ainsi que les revêtements de sol et les tissus. Les matières particulaires peuvent être dangereuses pour plusieurs raisons. ^[2]

I-4-1-2 Les oxydes d'azote : sont les gaz produit lors d'interactions chimiques entre l'azote atmosphérique et l'oxygène quand une source d'énergie, comme la combustion génère des températures élevées. Connus sous l'appellation de NO_x, les oxydes d'azote sont

essentiellement de l'oxyde nitrique (NO), du dioxyde d'azote (NO₂) et de l'oxyde nitreux (N₂O). Les oxydes d'azote empêchent le développement des plantes et quand on les respire, ils aggravent les problèmes de santé comme l'asthme, maladie qui entraîne une respiration pénible et difficile à cause de la constriction des voies respiratoires. Ils sont impliqués dans la production de smog photochimique et de dépôts acides (quand le dioxyde d'azote réagit avec l'eau pour former de l'acide nitrique et de l'acide nitreux). L'acide nitreux est associé au réchauffement planétaire (l'acide nitreux emprisonne la chaleur dans l'atmosphère et est par conséquent un gaz à effet de serre).^[2]

I-4-1-3 Les oxydes de soufre : sont des gaz produits par les interactions chimiques du soufre et de l'oxygène. Le dioxyde de soufre(SO₂), gaz incolore et non inflammable, ayant une forte odeur irritante, est un oxyde de soufre majeur qui est émis comme polluant atmosphérique primaire. Un autre oxyde de soufre majeur est le trioxyde de soufre (SO₃), polluant atmosphérique secondaire qui se forme quand le dioxyde de soufre réagit avec l'oxygène de l'air. Le trioxyde de soufre à son tour entre en réaction avec l'eau pour former un autre polluant atmosphérique secondaire l'acide sulfurique. L'acide sulfurique et les sels de sulfate produits dans l'atmosphère à partir des oxydes de soufre font des dégâts sur les plantes et irritent les voies respiratoires des hommes et d'autres animaux.^[2]

I-4-1-4 Les oxydes de carbone : sont des composés gazeux comme le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO₂). Le monoxyde de carbone, gaz incolore, inodore et sans saveur, polluant atmosphérique le plus produit après le dioxyde de carbone, est un poison qui altère la capacité du sang à transporter l'oxygène. Le dioxyde de carbone, également incolore, inodore et sans saveur, est un gaz à effet de serre ; son accumulation dans l'atmosphère et associée au changement climatique de la planète.^[2]

I-4-1-5 Les hydrocarbures : sont un ensemble de composés organiques divers qui ne contiennent que de l'hydrogène et du carbone ; hydrocarbure le plus simple et le méthane (CH₄). Les petites molécules d'hydrocarbures sont gazeuses à la température d'une pièce. Le méthane est un gaz incolore, inodore et il est le composant principal de gaz naturel. (L'odeur du gaz naturel provient de composés sulfureux ajoutés délibérément pour que l'on puisse détecter indirectement la présence du gaz de méthane explosif à l'odore des composés contenant du soufre). Les hydrocarbures de taille moyenne, comme le benzène (C₆H₆), sont liquides température ambiante, bien que beaucoup soient volatiles et s'évaporent facilement. Les plus gros hydrocarbures, comme la substance cireuse de la paraffine, sont solides à température ambiante. Les nombreux et divers hydrocarbures ont plusieurs effets sur la santé humaine et animale.^[2]

I-4-1-6 L'ozone : O₃ est une forme d'oxygène considéré comme polluant dans une partie de l'atmosphère mais aussi comme composant essentiel dans une autre partie. Dans la stratosphère qui s'étend de 10 à 45 Km au-dessus de la surface de la terre, l'oxygène réagit avec les rayons UV provenant du soleil pour former de l'ozone. Malheureusement, certains polluants générés par les activités humaines entrent en réaction avec l'ozone de la stratosphère et le décomposent en oxygène moléculaire O₂. Au contraire de l'ozone stratosphère, l'ozone troposphère (couche de l'atmosphère la plus proche de la surface de la terre) est un polluant atmosphérique généré par l'homme. ^[2]

Tableau I-2 : les principaux polluants de l'air (*Environmental Protection Agency, EPA*)

Polluant	Composition	Primaire ou secondaire	Caractéristiques
Aérosols			
Poussière	Variable	Primaire	Particules solide
Plomb	Pb	Primaire	Particules solide
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Secondaire	Gouttelettes
Oxydes d'azote			
Dioxyde d'azote	NO _x		
Oxyde de soufre	NO ₂	Primaire	Gaz brun rougeâtre
Dioxyde de soufre	SO ₂	Primaire	Gaz incolore à odeur forte
Oxydes de carbone			
Monoxyde de carbone	CO	Primaire	Gaz incolore et inodore
Dioxyde de carbone	CO ₂	Primaire	Gaz incolore et inodore
Hydrocarbures			
Méthane	CH ₄	Primaire	Gaz incolore et inodore
Benzène	C ₆ H ₆	Primaire	Liquide à odeur agréable
Ozone			
Gaz bleu pâle à odeur acre			
Gaz toxiques			
Dichlore	Cl ₂	Primaire	Gaz jaune vert

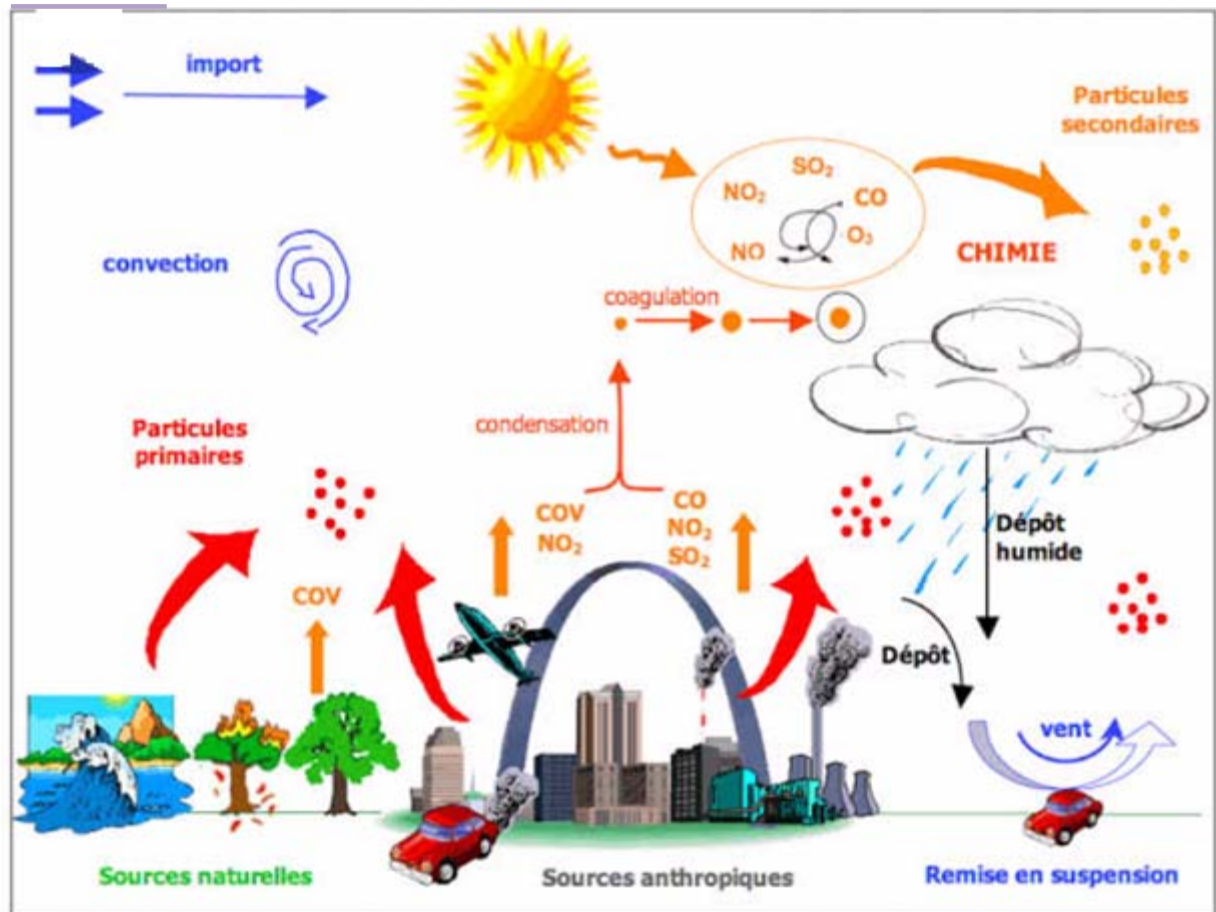


Figure I-2: Représentation schématique des principales sources de pollution dans l'air ambiant (*synthèse des connaissances des particules atmosphériques ... rapport disponible sur le site d'Airpont*)

I-4-2 Les effets de la pollution atmosphérique sur la santé humaine :

Une exposition à de faibles taux de pollutions comme l'ozone, les oxydes de soufre, les oxydes d'azote et les particules, provoque généralement une irritation des yeux et une inflammation de l'appareil respiratoire. Il est prouvé que de nombreux polluants atmosphériques détruisent le système immunitaire, augmentant ainsi la vulnérabilité aux infections. On a aussi de plus en plus de preuves que l'exposition à la pollution atmosphérique pendant des maladies respiratoires peut entraîner des maladies respiratoires chroniques comme l'emphysème et la bronchite chronique. ^[2]

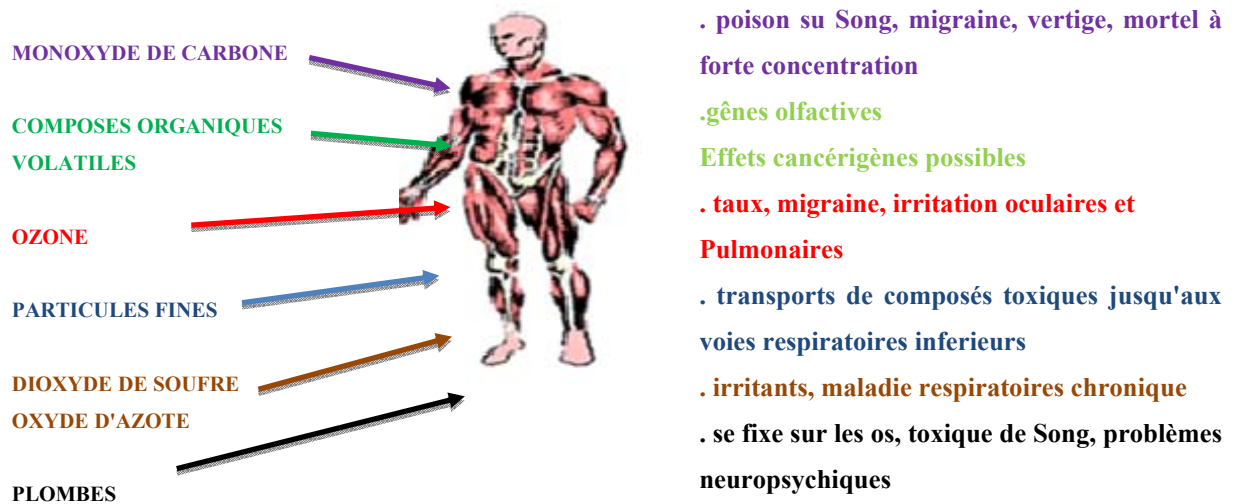


Figure I-3: Les effets de la pollution atmosphérique sur la santé humaine ^[10]

I-5 Phénomène de pollution photochimique :

La pollution photochimique est parfois appelée «smog» photochimique ; le terme «smog» résultant de l'association de «smoke» (fumée) et «fog» (brouillard) car son apparence peut se situer entre ces deux phénomènes atmosphériques. ^[11]

La pollution photochimique (photo-oxydante) est l'ensemble de phénomènes conduisant à la formation d'ozone et d'autres composés oxygénés (aldéhyde, peroxyde d'hydrogène ... etc)

- A partir de polluants primaires (NO_x, COV) ou précurseurs.
- Rayonnement ultra-violet du soleil (photochimie direct).
- Radicaux oxydants (photochimie indirect). ^[10]

Les polluants atmosphériques sont souvent divisés en deux catégories, primaires et secondaires:

I-5-1 Les polluants atmosphériques primaires sont des produits chimiques dangereux qui pénètrent directement dans l'atmosphère. Les principaux sont les oxydes de carbones, les oxydes d'azotes, les dioxydes de soufre, les matières particulaires et les hydrocarbures.

I-5-2 Les polluants atmosphériques secondaires sont des produits chimiques dangereux qui se forment à partir d'autres substances relâchées dans l'atmosphère. L'ozone et le trioxyde de soufre sont des polluants secondaires car tous deux sont formés à partir de réactions chimiques qui se produisent dans l'atmosphère. ^[2]

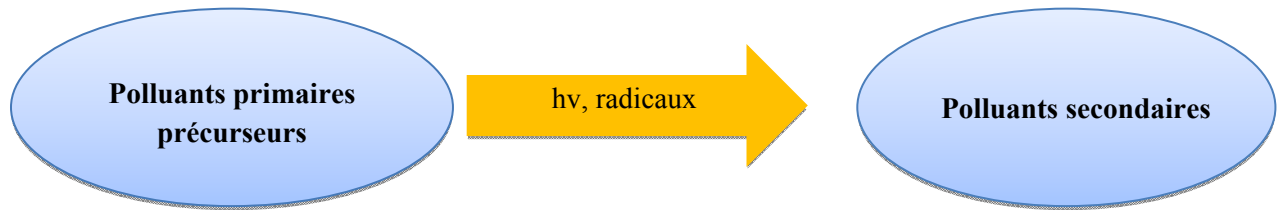


Figure I-4: Phénomène de pollution photochimique

Les polluants primaires que sont les oxydes d'azote (NO_x) et les composés organiques volatils (COV) émis principalement par la circulation automobile peuvent réagir dans l'atmosphère pour former des polluants secondaires, composants d'un mélange complexe: le brouillard ou smog photochimique qui se forme au-dessus des villes, dans certaines conditions météorologiques. De nombreuses études ont, en effet, montré que l'irradiation solaire d'un mélange de COV et d'oxydes d'azote déclenche une chaîne de réactions photochimiques complexes qui aboutit, entre autres, à la formation de composés oxydants tels que l'ozone. Indispensable dans la haute atmosphère car il filtre le rayonnement ultraviolet, l'ozone devient un polluant oxydant à faible altitude dans la troposphère. ^[12]

I-5-3 Les oxydants photochimiques:

Parmi les oxydants photochimiques, l'ozone, occupe une place particulière car, constituant naturel, indispensable dans la stratosphère, il devient indésirable à concentration élevée dans la troposphère. En l'absence de phénomène de pollution, à basse altitude, la présence d'ozone est due à un apport depuis la stratosphère ainsi qu'à une formation à partir d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote. Naturellement présents à de faibles concentrations, ces composés primaires forment à partir de réactions photochimiques de l'ozone à une concentration faible mais non négligeable puisqu'elle peut atteindre une cinquantaine de partie par billion (ppb) en moyenne en Europe. L'augmentation des teneurs de ces polluants primaires dans la troposphère peut entraîner des concentrations en ozone pouvant atteindre 500 ppb associées à la formation d'autres oxydants photochimiques. ^[12]

Les principaux oxydants photochimiques formés dans la troposphère à partir des polluants primaires ou précurseurs sont :

- l'ozone,
- Les nitrates de peroxyacyle (RCO₃NO₂),
- Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂),
- Les acides nitrique (HNO₃) et nitreux (HNO₂). ^[13]

I-6 La chimie de COV dans la troposphère :**I-6-1: Les oxydants atmosphériques:**

L'atmosphère est un milieu oxydant : le devenir d'un hydrocarbure émis est ainsi une suite de réactions d'oxydation le conduisant aux produits finaux CO_2 et H_2O .

Les trois principaux sont au premier rang OH puis O_3 et NO_x . Ces processus sont clés pour «nettoyer» l'atmosphère [7]

I-6-1-1: Sources d'oxydants dans l'atmosphère:

Les COV sont dégradés dans l'atmosphère par photolyse due au rayonnement solaire et par trois oxydants : l'ozone (O_3) et les radicaux OH et NO_3 .

I-6-2 : Réactivité chimique:

L'oxydation de composés chimiques tels que les COV peut avoir lieu plus ou moins rapidement selon les concentrations d'oxydants présentes et la réactivité d'un COV vis-à-vis de ces oxydants. Pour une réaction chimique donnée, on définit un terme pour caractériser cette réactivité :

- la durée de vie chimique (ou temps de séjours)

Dans le cas d'une réaction où la concentration de l'oxydation est constante, la durée de vie correspond à la moyenne des temps de réaction de toutes les molécules du composé présentes initialement. [11]

I-6-2-1 Temps de vie chimique d'une espèce:

Une autre notion essentielle est celle de temps de vie chimique d'une espèce qui est un indicateur de sa stabilité chimique. En reprenant le formalisme général de la cinétique chimique, il est aisé de vérifier que le terme de production pour la concentration de l'espèce X_i peut se mettre sous la forme de «production consommation»

$$d [X_i] / dt = P_i - L_i [X_i]$$

Où P_i et L_i sont respectivement les termes (positive ou nuls) de production et de consommation (qui dépendent à priori de l'ensemble des réactions). Il suffit, pour obtenir cette forme, de regrouper l'ensemble des réactions pour lesquelles X_i est respectivement réactant ou produit. Pour les réactions de consommation avec la loi d'action de masse, le taux de réaction est proportionnel à $[X_i]$.

Si les termes P_i et L_i étaient constants, on aurait un comportement exponentiel.

$$[X_i](t) = ([X_i](0) - P_i/L_i) \exp(-L_i t) + P_i/L_i$$

De temps caractéristique $1/L_i$ par extension, on définit usuellement le temps caractéristique de l'espèce X_i par: $\tau_i = 1/L_i$

Qui dépend d'une manière générale des autres concentrations. Notons qu'une notion rigoureuse fait intervenir les valeurs propres de la matrice jacobienne du terme source.

Le temps de vie va être déterminé notamment par les réactions d'oxydations, au premier rang desquelles $X_i + OH \rightarrow^{K_{OH,i}} \dots$, avec $K_{OH,i}(T)$ la constante cinétique d'oxydation par OH.

Le terme de consommation associé à cette réaction est $-K_{OH,i} [OH][X_i]$ avec: $-K_{OH,i} [OH] = L_i$.^[7]

D'où un temps caractéristique : $\tau_i = 1/K_{OH,i} [OH]$.

Le temps de vie est, logiquement, d'autant plus élevé que l'espèce est réactive et que la concentration de OH est forte.

Ce temps de vie détermine l'échelle en temps et donc, via les phénomènes transport atmosphérique, l'échelle spatiale de l'impact éventuel sur l'environnement, il dépend :

- de la réactivité propre de l'espèce : à ce titre, plus l'espèce sera «fonctionnalisée», plus elle sera réactive et son temps de vie faible;
- de la température : une augmentation de la température conduit, en général, à plus de réactivité ;
- de la capacité d'oxydation du système, essentiellement déterminée par la concentration du radical hydroxyle : cela justifie l'attention portée à l'évolution à long terme de la concentration d'OH.^[7]

Tableau I-3 : Temps de vie chimiques à 298K pour quelques COV (*j* pour jour, *h* pour heure et *min* pour minute). Les concentrations des oxydants : $[OH] = 10^6$ molécule cm^{-3} , $[O_3] = 10^{12}$ molécule cm^{-3} et $[NO^3] = 5,4 \times 10^8$ molécule cm^{-3} ^[14]

Espèce	Oxydation par OH	Oxydation par O ₃	Oxydation par NO ₃
Méthane	1837 <i>j</i>	-	-
Ethane	48 <i>j</i>	-	2690 <i>j</i>
Butane	4,8 <i>j</i>	-	391 <i>j</i>
Ethène	1,4 <i>j</i>	6,7 <i>j</i>	107 <i>j</i>
propène	10,6 <i>h</i>	1,1 <i>j</i>	2,3 <i>j</i>
Isoprène	2,8 <i>h</i>	20,2 <i>h</i>	45 <i>min</i>
-pinèneβ	3,5 <i>h</i>	17,2 <i>h</i>	12 <i>min</i>
limonène	1,6 <i>h</i>	1,3 <i>h</i>	3 <i>min</i>

I-7 Les types de pollution atmosphériques:

I-7-1 La pollution atmosphérique locale:

La première forme de pollution atmosphérique provient de sources de proximité comme les installations industrielles ou les véhicules. Les polluants les plus caractéristiques de cette échelle d'impact sont :

- les particules (PM, pour la terminologie anglaise *particulate matter*);
- les oxydes d'azote (NOx);
- le dioxyde de soufre (SO₂);
- le monoxyde de carbone (CO);
- les composés organiques volatils (COV);
- les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP);
- les métaux. ^[15]

I-7-2 La pollution atmosphérique régionale:

La seconde forme de pollution résulte de phénomènes physico-chimiques plus ou moins complexes à l'origine de la formation dans l'atmosphère de polluants dits «secondaires» à partir de polluants dits «primaires» (notamment ceux cités précédemment); un exemple important de tels polluants «secondaires» est l'ozone (O₃). Cette forme de pollution est dite «régionale» car l'échelle du territoire affectée par ces phénomènes est large (par exemple tout le Bassin parisien). ^[15]

I-7-3 La pollution atmosphérique globale:

La dernière forme de pollution concerne les substances impliquées dans les phénomènes de changements climatiques (les «gaz à effet de serre» et, en particulier, le CO₂).

La réglementation définit, pour certains indicateurs de la pollution, des concentrations de référence, pour guider l'action des pouvoirs publics.

Pour en savoir plus, consultez le dossier complet sur la pollution atmosphérique. ^[15]

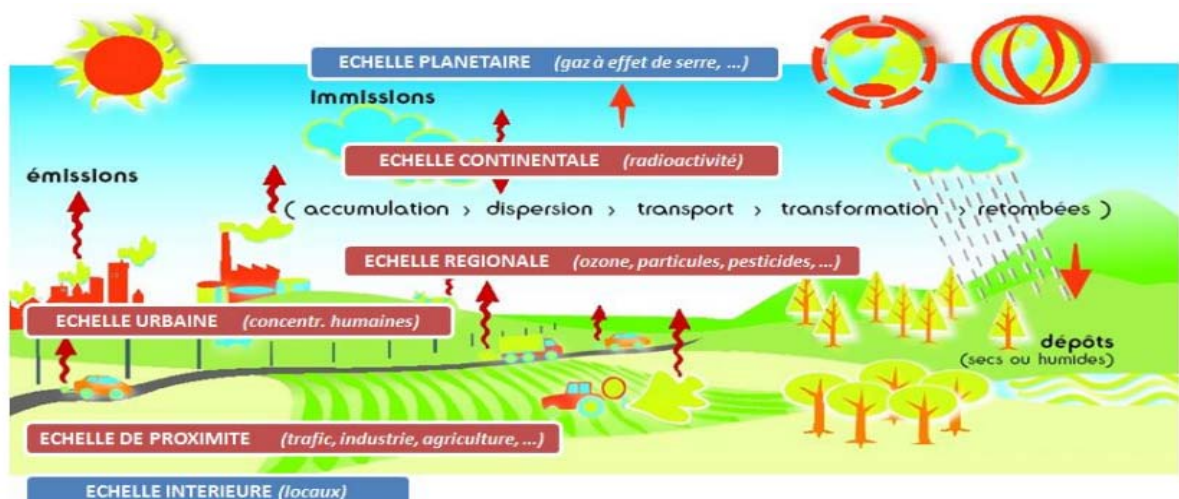


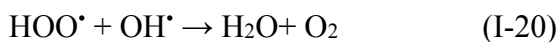
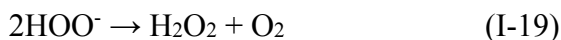
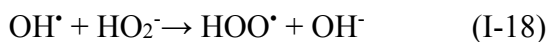
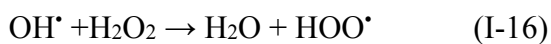
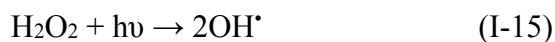
Figure I-5 les types des pollutions atmosphériques (*Air Rhône-Alpes*)

I-8 La photolyse:

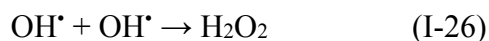
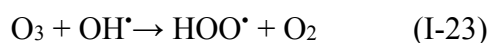
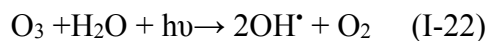
Pour le rayonnement solaire ultraviolet, l'absorption est très forte pour l'oxygène moléculaire (O_2), l'ozone (O_3), la vapeur d'eau (H_2O) et le gaz carbonique (CO_2), le rayonnement ultraviolet est particulièrement nocif pour la santé et l'activité photosynthétique de la végétation. ^[7]

I-8-1 Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/ H_2O_2):

Le procédé UV/ H_2O_2 se base sur l'absorption des photons par le peroxyde d'hydrogène provoquant son excitation électronique et la rupture de la liaison O-O formant deux radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène selon les équations: ^[15]

**I-8-2 Photolyse de l'ozone (UV/ O_3):**

Le traitement avec l'ozone (O_3) peut également être augmenté au moyen du rayonnement ultraviolet pour produire d'avantage de radicaux hydroxyles. L'ozone présente un maximum d'absorption des radiations UV à 254 nm ce qui conduit à la production de puissants oxydants pour éliminer les polluants organiques et bactériens



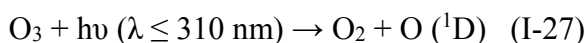
Le procédé UV/ O_3 est plus efficace qu'UV/ H_2O_2 pour la génération des radicaux hydroxyles pour des concentrations égales en oxydants et en utilisant des lampes UV à basse pression. Cette efficacité plus importante est due au coefficient d'extinction molaire à 254 nm de O_3 ($3600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) qui est largement supérieure à celui de H_2O_2 ($18.6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). ^[16]

I-9 Le radical hydroxyle (OH):

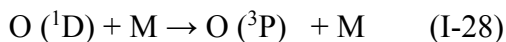
En première approximation, la capacité oxydante de l'atmosphère est donnée par le niveau de concentration de OH (de l'ordre de 10^6 molécules cm^{-3} dans la troposphère) le

radicale OH est parfois qualifié de détergent de l'atmosphère. Une majeure partie de l'oxydation a lieu dans la basse troposphère au niveau des tropiques^[7]

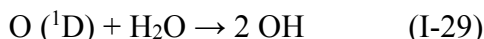
L'ozone O₃ joue un rôle décisif dans la production d'OH via sa photolyse,



L'état excité de l'oxygène atomique O (¹D) peut se stabiliser sous la forme O (³P) via



Ou produire OH via



Le point clé est que seul l'état excité O (¹D) de l'oxygène atomique arrive à réagir avec la vapeur d'eau (très stable). Cela associe directement la production d'OH à la photolyse de l'ozone.^[7]

Le bilan global de cet ensemble de trois réactions est^[7]



I-10 La chimie des composés organiques volatils:

I-10-1 chaînes d'oxydation des COV:

On décrit dans un premier temps l'oxydation d'un hydrocarbure générique(RH) avant de détailler les cas du monoxyde de carbone (CO) et du méthane (CH₄).

Ces chaînes d'oxydation sont initiées par les HO_x et catalysées par NO_x, et conduisent à une production d'ozone.

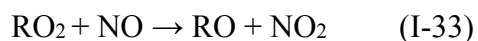
La différence avec la stratosphère (où les NO_x catalysent la destruction d'ozone) est la plus faible concentration en oxygène excité O (¹D) la troposphère (du fait des plus faibles concentrations d'ozone).^[7]

I-10-2 oxydations amorcées par OH

I-10-2-1 Oxydation d'un hydrocarbure par OH:

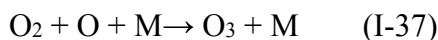
Soit RH un hydrocarbure générique. L'oxydation par OH va conduire à la formation de composés fonctionnalisés comme les radicaux peroxy (RO₂), oxy(RO) et carbonyle/aldéhyde (R'CHO avec R' une chaîne contenant moins d'atomes de carbone que la chaîne initiale).

L'oxydation de cette chaîne va être catalysée par les NO_x et contribuer à la production d'ozone. Les réactions de propagation sont:^[7]

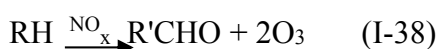




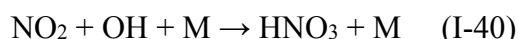
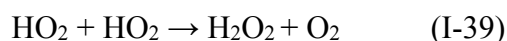
Le dioxyde d'azote ainsi formé, ici deux molécules à partir d'une molécule de RH, contribue ensuite à produire de l'ozone:



Le bilan global de ce cycle est alors :



Les réactions de terminaison sont données par la formation de H_2O_2 et HNO_3 (qui sont des puits) selon:

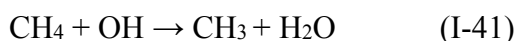


En réalité, cette chaîne peut être «amplifiée» par des réactions de branchement liées à la photolyse de $\text{R}'\text{CHO}$, comme on va le voir pour le méthane (ce qui génère trois molécules d'ozone supplémentaires)

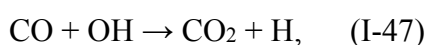
De plus, l'oxydation continue à partir de $\text{R}'\text{CHO}$.^[7]

I-10-2-2 Oxydation du méthane par OH :

De manière similaire à la chaîne générique, avec R égal à CH_3 (radical méthyle), on obtient:



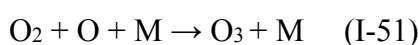
À ce niveau, le branchement est fourni par la photolyse du formaldéhyde HCHO selon



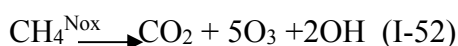
Quatre molécules de HO_2 ont été produites à ce stade à partir des réactions (I-44), (I-45), (I-46) et (I-48), et peuvent ensuite rentrer dans les réactions de production de NO_2



Le dioxyde d'azote ainsi formé et contribué ensuite à produire de l'ozone.^[7]



Le bilan global de ce cycle est alors :

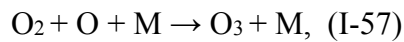


I-10-2-3 Oxydation du monoxyde de carbone par OH :

Le cas du monoxyde de carbone est comparable mais l'efficacité en production d'ozone est plus faible (CO ne contient pas d'atome d'hydrogène). Les réactions de propagation sont [7]:



HO₂ oxyde NO en NO₂, qui va être disponible pour la production d'ozone selon [7]:



De bilan global: $\text{CO} \xrightarrow{\text{Nox}} \text{CO}_2 + \text{O}_3. \quad (\text{I-58})$

RÉFÉRENCE DU CHAPITRE I

- [1]: M.Ben Medjahed, «Gisement éolien de la région côtière de Béni Saf et son impact sur l'environnement », Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, unité de recherche matériaux et énergies renouvelable URMER Tlemcen 2008.
- [2]: P.H.Raven, L.R.Berg, D.M.Hassen Zahl, Environnement, traduction de la 6^{ème} édition américaine par Marie, Pascale Colace, Anne Hancoch, Guy Lemperiese; 2008, Wiley, p 156-205
- [3]: R. Delmas, G. Mégie, V.H. Peuch, Physique et Chimie de l'atmosphère, Belin. 640, 2005.
- [4]: K. Muller, M. Pelzing, T. Gnauk, A. Kappe, U. Teichmann, G. Spindler, S. Haferkorn, Y. Jahn, H. Herrmann, Chemos, 2002, 49, p1247-1256.
- [5]: Y.F. Elshorbany, R.Kurtenbach, P. Wiesen, E. Lissi, N. Rubio, Oxydation capacity of the city of Santiago, Chile. Atmos. Chem. Phys, 2009, 9,p 2257-2273
- [6]: Compositions de l'atmosphère, Mécanismes, Fiche détaillée.p3
- [7]: Bruno Sportisse, Pollution atmosphérique des processus à la modélisation, MARSEILLE III,pp156-205.
- [8]:B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts, Chemistry of the upper and lower atmosphere, Academic Press, 2000.
- [9]:Institut de France, Académie des sciences, 10/2015, L'évolution de l'ozone atmosphérique, France-Paris p15.
- [10]: Réseau surveillance PACA, L'effet de la pollution sur la santé humaine, <http://www.atmopaca.org>.
- [11]: Ch. Seigneur, Cerea, La pollution photochimique. les polluants gazeux, Laboratoire commun école des ponts Paris Tech.
- [12]:P.L.Hanst, W.E.Wilson, R.K.Patterson, B.W.Gay and L.W.Chaney, A spectroscopic study of California smog- EPA report 650/4-75-006,1975.Thèse de soutenance le 16/12/1992, Université des Sciences et Technologies de Lille.
- [13]: A.G.Rincon, C.Pulgarin, Bactericidal action of illuminated TiO₂ on pure Escherichia coli and natural bacterial consortia: post-irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time, Applied catalysis B: Environmental 49, 2004, p99-112.
- [14]: G.P.Brasseur, J.J.Orlando, G.S.Tyndall. Atmospheric chemistry and global change. Oxford University Press, 1999.
- [15]:<https://www.futura-sciences.com/planete/questions-reponses/pollution-sont-differents-types-pollutions-atmospheriques-344/>
- [16]:H. Fujikawa, H. Ushioda, Y. Kudo, Kinetics of Escherichia coli Destruction by Microwave Irradiation, Applied and environmental microbiology 58, 1992, p 920-924.

CHAPITRE II
GÉNÉRALITÉ SUR
LES PESTICIDES

II-1 Introduction

L'impact sur l'environnement des pesticides utilisé pour l'agriculture est aujourd'hui une menace sérieuse à moyen terme pour la qualité des nappes souterraines et la qualité de l'air. En effet, la pollution environnementale causée par les pesticides et en grandes parties dépendante des phénomènes naturelles dont l'intensité relève des aléas météorologique mais aussi des techniques agricoles utilisées qui sont parfois inadaptées. Les pesticides ont des effets nocifs sur l'homme mais aussi sur les animaux et les plantes.

L'homologation des substances actives dépend à présent de l'évaluation de leurs effets sur la santé, les écosystèmes et l'environnement. Toutefois, certains aspects du comportement des pesticides dans l'environnement requièrent encore des investigations comme par exemple la détermination des effets chroniques, de même, une meilleure compréhension est nécessaire pour appréhender les mécanismes de contamination de l'environnement par les pesticides et leur devenir dans les différents compartiments (sol, air). Ceci est particulièrement vrai pour l'atmosphère qui est le milieu le moins documenté. ^[1]

II-2 Définition

Le code international de conduite pour la distribution et l'emploi des pesticides a défini les pesticides comme suit :

Les pesticides sont tout substances ou associations de substances qui est destinée à 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 nuisible durant la production ,transformation et le stockage, et le transport, ou la commercialisation des aliments, des produits agricoles, pour combattre les insectes^[2]

Le terme de pesticide dérive de "Pest", mot anglais indiquant organisme vivant (virus, bactéries, champignons, herbes, vers, mollusques, insectes, rongeurs, mammifères, oiseaux) susceptible d'être néfaste l'homme ou à son environnement. Les pesticides, dont la traduction étymologique est "tueurs de fléaux" sont des molécules ^[3] ou bien des produits phytosanitaires, produits de protection des plantes, ou produits phytopharmaceutiques sont utilisées en agriculture pour lutter contre les organismes vivants considérées comme « nuisible » ^[4]

II-3 Pourquoi utilise-t-on les pesticides ?

Le bénéfice le plus considérable de l'introduction des pesticides est le gain très important sur le rendement dans les exploitations agricoles qui ont fait appel à ces substances. ^[5]

On ne peut pas dépasser les avantages des pesticides, et parmi lesquels on peut citer :

- ✓ Protéger les végétaux ou les produits végétaux contre tous les organismes nuisibles ou à prévenir leurs actions.
- ✓ Assurer la conservation des produits végétaux, sauf si ces substances ou produits font l'objet de disposition particulière concernant les agents conservateurs.
- ✓ Détruire les végétaux indésirables ou détruire des parties des végétaux, freiner ou prévenir une croissance indésirable des végétaux.
- ✓ L'utilisation des pesticides peut aussi jouer un rôle en matière de la santé publique, soit vis-à-vis certaines insectes comme les moustiques qui représentent des vecteurs de maladies graves tel que la malaria, soit vis-à-vis certains végétaux comme

l'ambrosie, c'est une plante invasive possédant un pollen très allergisant qui provoque chez les personnes sensibles des pathologies notamment respiratoire (rhinite, trachéite) ou cutané (urticaire).^[6]



Figure II-1: L'utilisation des pesticides en agriculture.^[7]

- En agriculture: des pesticides sont utilisés pour les traitements des fruits stockés tels que : Les fruits dont la conservation doit garantir les qualités sanitaires, gustatives et organoleptiques.
- En sylviculture : lors de la production du bois pour limiter l'action des insectes et des champignons, lors d'action désherbage pour préparer le terrain forestier
- Pour contrôler la santé humaine mondiale : la lutte contre les vecteurs maladies telles que la malaria ou le typhus.^[3]

II-4 Les principes familles des pesticides

Un pesticide est une substance chimique ; souvent utilise en agriculture pour protéger la culture et lutter contre les organismes considérés comme nuisible ; tel que les insectes (insecticide) ; les maladies fongique (fongicide) et les mauvaises herbes (herbicide).^[8]

Les pesticides disponibles aujourd'hui sur le marché sont caractérisés par une grande variété de structure chimique, de groupe fonctionnelle et d'activité qui rendent leur classification relativement complexe. D'une manière générale, ils peuvent être classes en fonction de la nature chimique de la principale substance active qui les compose.^[1]

Les principales familles des pesticides utilisées en l'agriculture sont insecticides, herbicides et fongicides. ^[3]

II-4-1 Les insecticides

Des produits utilisés pour tuer les insectes et les animaux par la perturbation des processus vitaux par action chimique.

Les insecticides peuvent être des produits chimiques organiques ou inorganiques. ^[9]
Les trois plus grandes familles auxquelles appartiennent les insecticides organiques de synthèse sont:

II-4-1-1 Les organochlorés: sont des insecticides qui contiennent du carbone, de l'hydrogène et des atomes de chlore, ces sont les insecticides anciens même s'il persiste actuellement peu des substances actives encore autorisé ^[3]

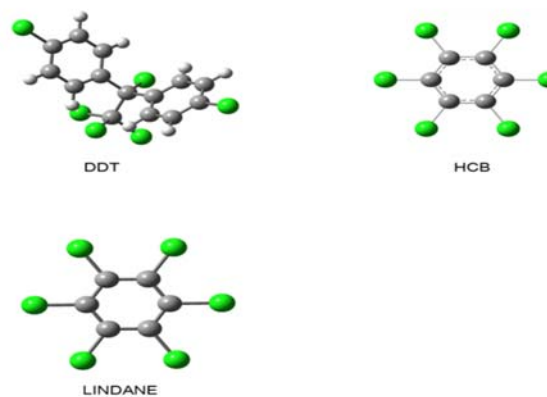


Figure II-2 : les structures des substances des organochlorés :

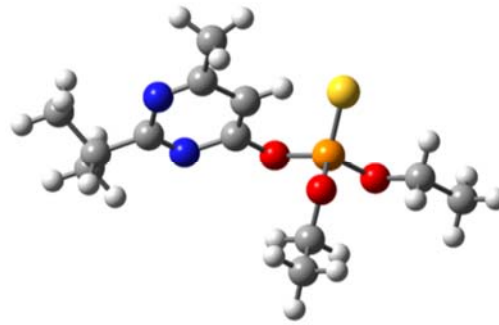
DDT :4,4'-(2,2,2-trichloroethane-1,1-diyl)bis(chlorobenzene).

HCB :hexachlorobenzene .

LINDANE : y 1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane .

II-4-1-2 Les organophosphorés : sont des composés organiques comportant au moins un atome de phosphore lié directement à un carbone. ^[10]

Les organophosphorés sont classées parmi les insecticides les plus couramment utilisée aujourd'hui telle que le Diazinone. ^[9]

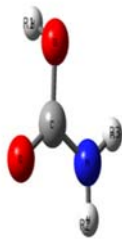


Diazinone

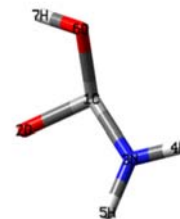
Figure II-3 : La structure chimique de Diazinone :

phosphorothioate de O, O –diéthyl-O-[4-méthyl-6-(propan-2-yl)pyrimidin-2-yl].

II-4-1-3 Les carbamate : sont des insecticides dérivés de l'acide carbamique (N-méthylcarbamique COH(O) NH_2), qui agissent en inhibant l'activité enzymatique de l'acétylcholinestérase, inhibition qui peut être réversible dans certains cas. ^[3]



Forme de Ball & Stick



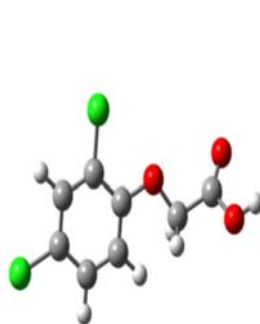
Forme de Tube

Figure II-4 : Structure générale du Carbamate.

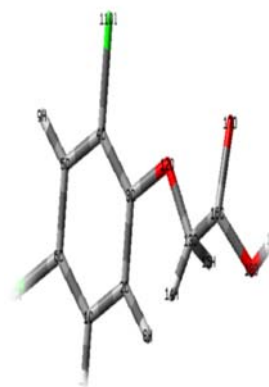
Tableau II-1 : présentation de quelques substances de la famille des carbamates ^[9]

Quelques substances de la famille	N cas	Code sandre	Molécule	Métabolites
Aldicarbe	116-06-3	1102		<ul style="list-style-type: none"> • Aldicarbe sulfoxyde • Aldicarbe sulfoné
Carbendazime	10605-21-7	1129		2-aminobenzimidazole
Carbofuran	1563-66-2			1130
Méthomyl	16752-77-5	1218		
Triallate	2303-17-5	1281		

II-4-2 Les herbicides sont appelés désherbants, ils sont affectés à lutter contre les mauvaises herbes qui tuent ou freinent la croissance des végétaux. ^[4]



Forme de Ball & Stick



Forme de tube

Figure II-5: acide 2,4-dichlorophénoxyacétique

Selon leur mode d'application on peut distinguer :

II-4-2-1 Les herbicides appliquées au niveau foliaire: herbicide pulvérisé sur les Feuilles et absorbé par celles-ci. ^[10]

II-4-2-2 Les herbicides au niveau du sol: absorbé par les racines, la pénétration s'effectue par les organes souterrains, entre la germination de l'adventice et sa levée. ^[10]

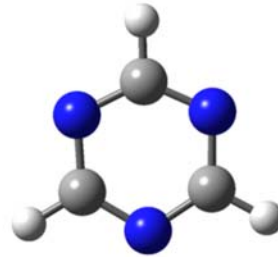


Figure II-6: Représente la structure de Triazine

II-4-3 Les fongicides : sont des produit phytosanitaire conçu exclusivement pour tuer ou limiter le développement des champignons parasites des végétaux. Les produits à usages médicaux sont dénommés des antimycosiques. ^[10]

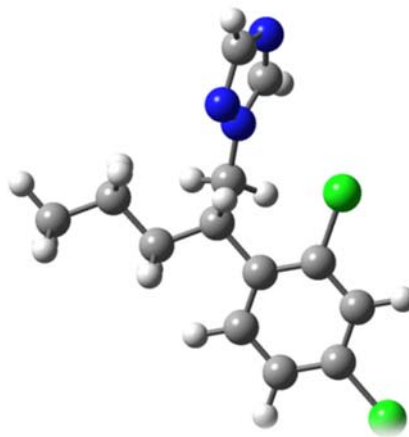


Figure II-7: Structure du fongicide chimique

On distingue deux grandes groupes des fongicides : ^[3]

II-4-3-1 Les fongicides minéraux : parmi les fongicides minéraux comme :

II-4-3-1-1 Les fongicides à bases de cuivre : ce sont les plus nombreux et plus fréquents.

Tel que : sels de cuivre (bouillie bordelaise). ^[11]

II-4-3-1-2 Les fongicides à base de soufre : la quantité des soufres employées a une importance dans l'efficacité du traitement. Tel que les produits soufrés (thio et dithiocarbamates). ^[11]

II-4-3-1-3 Les fongicides à base de permanganate de potassium : ils agissent uniquement à titre curatif sur les oïdiums qu'ils détruisent par contact. ^[3]

II-4-3-2 Les fongicides organique : Les fongicides organiques représentent un groupe important de molécules dont la structure chimique est variées sont rapidement développée, très efficace, ils possèdent un large spectre d'action.

Tableau II- 02 : ingrédients actifs détectés à une concentration supérieure à 0.5MG/L lors de prélèvements d'échantillons d'eau souterraine au Québec ^[11]

Type de pesticides	Ingrédients actifs	Utilisé
Herbicides	Atrazine Hexazinone Métolachlore métribuzine	Produit chimique qui détruit les mauvaises herbes
Insecticides	Aldicarbe Azinphos-méthyl Carbofuran imidaclopride	Produit chimique destiné à la destruction des insectes nuisibles
Fongicides	captane	Produit chimique destiné à détruire les champignons et leur contre les maladies cryptogamiques

II-5 L'effet toxique des pesticides

Les pesticides ont des risques sur la santé humaine par l'accumulation de ces derniers dans la chaîne alimentaire, et donc ils vont être consommés par l'être humain, d'une autre part ils ont un impact sur la pollution des eaux, le sol, la vie de la faune et la flore et aussi la santé des agriculteurs. [12]

II-5-1 Sur la santé:

- l'intoxication aux pesticides constitue un problème de santé publique sur le monde, la toxicité des pesticides dépend d'un certain nombre de facteurs tel que : [13]
 - ✓ La dose.
 - ✓ Le degré d'absorption.
 - ✓ La nature des effets de la matière active et de ses métabolites.[9]
- Les effets aigus sur la santé sont relativement bien caractérisés :
 - Données épidémiologiques chez les agriculteurs.
- Les effets chroniques sont moins connus et les plus étudiés sont :
 - Les cancers, notamment les leucémies et les lymphomes.
 - Les effets neurotoxiques.
 - Les effets perturbateurs endocriniens. [11]

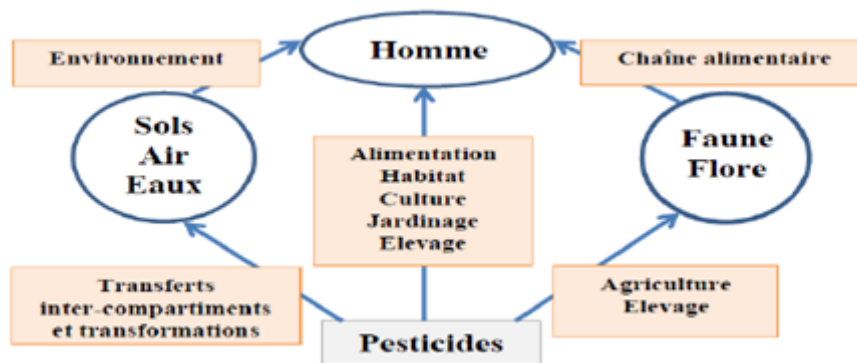


Figure II-8 : Modes d'exposition de l'homme et des milieux par les pesticides[14].

II-5-2 Sur la biodiversité :

- Les insectes à large spectre comme les carbamates, les organophosphorés et les pyréthrénoïdes peuvent le déclin de population d’insectes bénéfiques tels que les abeilles, les araignées et les coléoptères.
- Beaucoup de ces espèces jouent un rôle important dans le réseau alimentaire ou comme ennemis naturels des insectes nuisibles.^[15]
- Les herbicides peuvent provoquer des changements de végétation et d’habitat qui menacent les mammifères. ^[16]

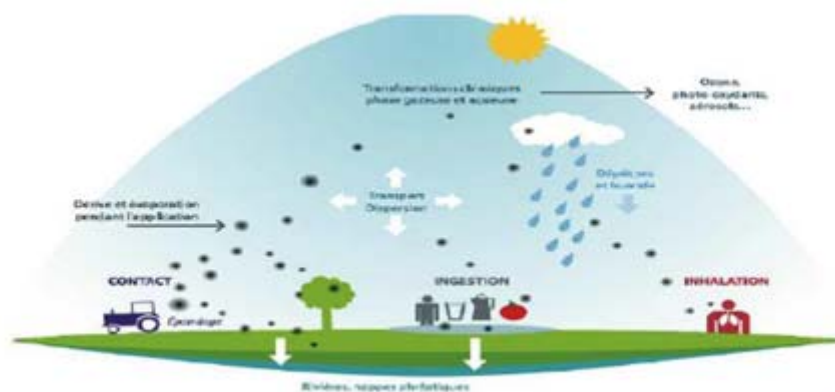


Figure II-9 : Dispersion des pesticides dans l’environnement et voies de contamination. ^[17]

Les pesticides sont des biocides destinés à tuer des ravageurs lorsque les mécanismes d’action mis en œuvre peuvent se retrouver chez les organismes non-cibles (action sur le système nerveux, sur la respiration, sur les voies métaboliques, etc.).

- Les individus concernés tout en premier lieu les opérateurs (manufacturiers, agriculteurs), puis les consommateurs exposés vis l’eau de boisson et les aliments et l’ensemble des citoyens au travers la contamination environnementale. ^[3]
- En général, l’homme absorbe les pesticides et leur produits dérivés via la nourriture, l’eau, l’air respiré ou par contact avec la peau. Les agriculteurs et les ouvriers qui préparent les mélanges et réalisent les traitements ont plus de risque que le reste de la population d’être atteints par contact de la peau ou par inhalation. Chez les agriculteurs, une espérance de

vie plutôt supérieure à la moyenne du fait d'une sous mortalité par maladies cardiovasculaires et par cancers en général. ^[18]

II-5-3 Sur l'environnement :

- Les pesticides se trouvent dans les différents milieux et pourront passer de l'un à l'autre (propriétés physicochimiques et conditions climatiques) :
 - ✓ L'air.
 - ✓ Sol.
 - ✓ Eau (mer, lacs, rivières.....).
- Dans l'environnement les pesticides sont plus ou moins persistants, par exemple les organochlorés sont difficilement dégradés dans l'environnement contrairement aux organophosphorés. ^[19]

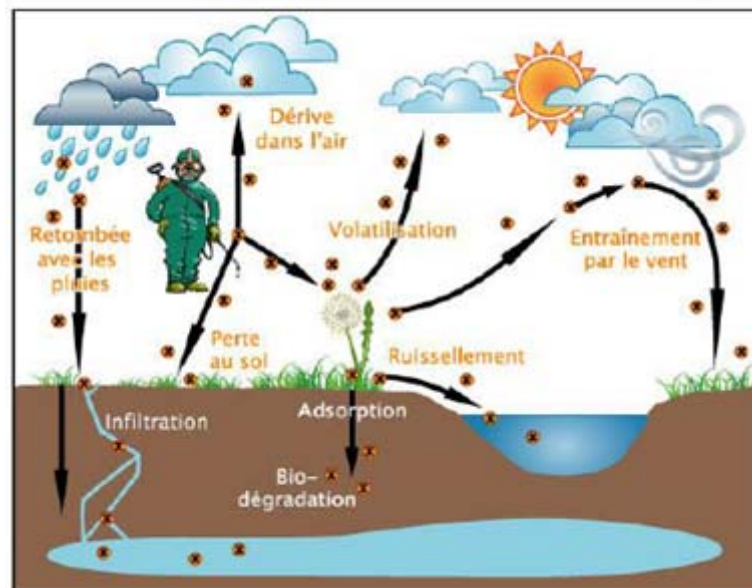


Figure II-10 : Distribution des pesticides dans l'environnement ^[19]

II-6 Catégories réglementée de l'utilisation de Carbuferan

II-6-1 Définition

Le carbuferan ($C_{12}H_{15}NO_3$) est un pesticide (insecticides, nimaticides, Acaricides) a large spectre de famille des carbamates, c'est un métabolites du carbosulfan , il a été introduit à 1965,il a été à homologué pour la premier fois en 1969 aux USA.

Il est utilisé en agriculture pour lutter contre une grande variété d'insectes défoliteurs et foreurs qui attaquent des nombreuses cultures fruitières, maraichère.

Le carbuferan est également vendu sous d'autre nom commerciaux comme carbodon, carbosip .^[19]

Le carbuferan est une substance active utilisée comme insecticides, il appartient à la grande famille des carbamates.

Du fait de sa toxicité, le carbuferan est interdit en France depuis le 13décembre 2008.^[10]

Ce nom UICPA: 2,2-dimethyl -2,3-dihydro-1-benzofuran-7-yl methylcarbamate.

Ça formule brute: $C_{12}H_{15}NO_3$, il hydrolyse à PH=7: trèsstable.

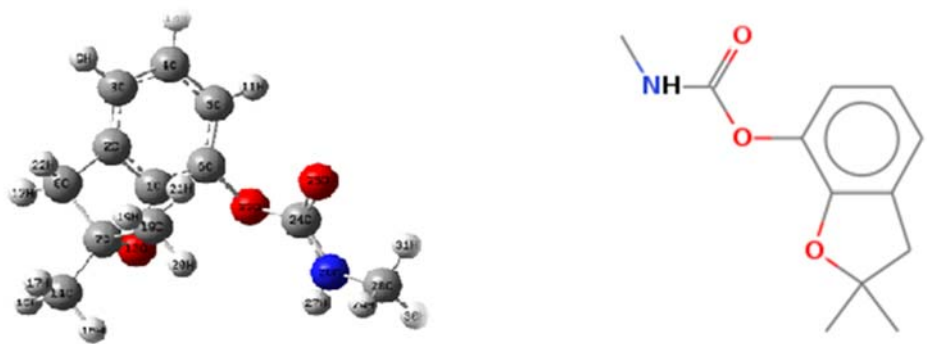


Figure II-11: la structure chimique du Carbuferan

En générale, l'hydrolyse chimique du carbuferan est plus rapide en milieu alcalin qu'en milieu acide ou neutre.^[10]

La phytotoxicologie : la demi-vie du carbuferan sur les végétaux est d'environ 4 jours en cas d'application aux racines et de plus 4 jours en cas d'application foliaire.^[10]

Le carboferan en phase vapeur se dégrade dans l'atmosphère en réagissant avec les radicaux hydroxyles d'origine photochimique, avec une demi-vie d'environ 13 heures. ^[10]

II-6-2 Propriétés physico-chimiques

Tableau II-3: Les propriétés physico-chimiques du Carbuferan^[10,20]

Couleur et texture : solide cristallin blanc	
Point de fusion :	153 °C
Point d'ébullition :	décomposition à 295 °C
Solubilité dans l'eau :	à 25 °C : 0,7 g/l
Constante de stabilité :	pas de pKa dans une plage de PH mesuré dans l'environnement
Tension de surface :	54,7 mN/m à 20 °C
Coefficient de partage : (K _{oc}) :	22 cm ³ /g à 20 °C
Pression de la vapeur :	à 33 °C : 2,7*10 ⁻³ Pa
La masse Molaire :	221,2524 g/mol
La masse Volumique :	1,2 g.cm ⁻³
Densité relative :	1,18 à 20 °C
Mobilité :	très élevée dans le sol
Dégradation	facile avec T augmenté, variété de PH et en présence du rayonnement solaires
Tdemi-vie :	26 à 110 jours dans le sol

II-6-3 La toxicité du Carbuferan

Dans l'agriculture moderne, de nombreux produits phytosanitaires sont utilisées pour protéger les cultures contre leurs ennemis, soit simultanément afin de réduire le temps de travail et donc le cout des traitements.

L'utilisation simultanée de molécules phytosanitaire conduit à changement de l'activité attendue, la synergie du carbuferan -atrazine se traduit par une plus grande toxicité du mélange vis-à-vis les organismes testés que ne le laisserait supposer la somme des effets des produit, utilisé séparément.^[21]

D'après Union européenne :

- ✓ **Toxicité sur la santé humaine** : une évaluation des risques a été effectuée sur la base de la directive 91/414/CEE a mène à la conclusion que le carbuferan ne satisfait pas aux exigences de sécurité, l'évaluation des risques pour les consommateurs, en particulier les enfants, n'a pas pu être menée à bien raison du manque d'informations concernant certains résidus.

- ✓ **Toxicité sue l'environnement:** d'après les conclusions, il n'a pas été établi que le carbuferan satisfait aux exigences de sécurité.

L'évaluation des risques environnementaux a permis d'identifier un certain nombre de préoccupation éco toxicologiques. ^[20]

- ✓ **Toxicité aigus:** le carbuferan est appartient du classe Ib très dangereux, il est extrêmement toxique par voie orale e par inhalation.

La toxicité sur la voie cutanée est faible, il est peu irritant pour les yeux et la peau, la dégradation par la chaleur peut libères des vapeurs toxique. ^[18]

- ✓ **Toxicité chronique :**

- Effets concerigènes,tératogène ou mutagène .
- Effets sur la reproduction et le développement.
- Effets sur les organismes non cibles.^[18]

II-6-4 Homologation et utilisation du Carbofuran

Dans les années 80, l'EPA et le service des poisons et de la France des Etats unis avaient déjà signalé qu'il n'y avait aucune manière sûre d'utiliser le carbofuran sans le massacre des oiseaux migrateurs. La mort de millions d'oiseaux a été constaté suite à l'ingestion des granules de carbofuran que ceux-ci confondaient avec des graines de semence .Les prédateurs de ces oiseaux empoisonnées mouraient eux aussi à leur tour après ingestion de leurs proies. C'est ainsi que la forme granulée a été interdite en 1994 par l'EPA, mais la forme liquide est demeurée sur marché.

L'analyse d'EPA a également confirmé que le carbofuran est une menace pour la santé humaine à travers la nourriture, l'eau et les boissons contaminées, et aussi l'exposition professionnelle. L'EPA a mené une longue bataille juridique contre le FMC Corporation pour maintenir l'interdiction du carbofuran.

Pour l'Union Européenne, le carbofuran est interdit par la décision 2007/416/CE à la suite de l'examen relatif à l'inscription à l'annexe I de la directive 91/414/CEE. Du fait de sa toxicité, il est interdit en France depuis le 13décembre2008) Cette substance active n'est pas autorisée dans la composition de préparations bénéficiant d'une autorisation de mise sur le marché . Les dates limites d'écoulement des stocks étaient fixées par l'avis au journal Officiel du 4 septembre 2007 au 31 août 2008 pour la distribution et au 13décembre2008 pour l'utilisation.^[18]

II-6-5 Alternative au Carbofuran

II-6-5-1 Alternative chimique :

Plusieurs molécules en alternative au carbofuran existent. C'est ainsi qu'en Inde le comité des experts sur les pesticides a recommandé, sur le riz paddy et autre culture les pesticides suivant :

Chlorantraniliprole and flubediamide et le quinalphos.

Selon Jon Tollefson et Erin Hodgson, du département d'Entomologie de l'Université d'Etat de IOWA aux états unis, pour les besoins de protection du maïs contre les vers des racines, l'alternative qui s'offre est l'ajouté dans l'applicateur des graines traitées avec un pesticide à base de neonicotinoid.^[18]

II-6-6 Gestion intégré de la production et des déprédateurs(GIPD)

L'expérience GIPD initiée par la FAO en collaboration avec les ministères de l'agriculture de plusieurs pays de Sahel permet d'obtenir des résultats dans la production agricole et la gestion des déprédateurs. Cette initiative de bonnes pratiques agricoles(BPA) permet d'améliorer la productivité agricole et de former plusieurs producteurs qui sont de potentiels facilitateurs. La GIPD repose sur les principes suivants:

- Une utilisation raisonnée et judicieuse des pesticides.
- L'acquisition de connaissance et pratiques nécessaires pour la gestion des déprédateurs.
- Le renforcement de la capacité des producteurs à la prise de décision au niveau du champ.
- La conception d'une meilleure productivité à faible coûts protège l'environnement. ^[18]

II-6-7 Evaluations des risques à la décision réglementaire

Le carbofuran présente des risques pour la santé des populations et surtout pour les organismes non-cibles de l'environnement, le rendant très difficile à manier sans risque par les utilisateurs des pays du Sahel. Ces risques ont justifié son interdiction dans le monde dont tous les pays de l'Union Européenne.

Au niveau des pays du CILSS, le comité Sahélien des pesticides a arrêté l'homologation des pesticide à base de carbofuran depuis 2006 compte tenu de :

- ✓ L'écologie fragile des pays du CILSS caractérisée déjà par un déséquilibre des écosystèmes et la disparition d'organismes utiles de l'environnement ;

- ✓ Du non-respect des mesures recommandées pour une utilisation sécurisée du carbofuran par les utilisateurs dans le contexte des pays du CILSS ;
- ✓ Du faible taux d'utilisation des équipements de protection par les producteurs ;
- ✓ L'existence d'alternatives à l'utilisation du carbofuran .

Pour porter à la connaissance du public et ce façon transparente cette décision d'interdiction des pesticides à base de carbofuran aux fins d'améliorer la santé des populations et préserver l'environnement dans les pays du CILSS, son Ministre Coordonnateur publie note d'interdiction. ^[18]

RÉFÉRENCE DU CHAPITRE II

[1]: M. ERRAMI, Devenir atmosphérique de bupirimate et transfert de ses métabolites (les diazines) dans l'atmosphère, sa dissipation dans les fruits de tomate et sa dégradation électrochimique, Université Ibn Zohr & Université Reims champagne Ardenne ,05/Novembre /2015 .

[2]: FAO, Food and agriculture organization of the United nation, report of the joint meeting of the FAO 1986, pesticide residues in Food, 39-40.

[3]: comité sécurité alimentaire d'Aprifel, PESTICIDES, RISQUES & SECURITE ALIMENTAIRE, <http://www.aprifel.com>.

[4]: Alain BLOGOWSKI, « PESTICIDES », Encyclopaedia Universalis [en ligne], consulté le 18 février 2019, <http://www.universalis.fr/encyclopedia/pesticides/>.

[5]: J. Cooper, H. Dobson (2007), the benefits of pesticides to ManKindard and the environnement, Corp protection, 1337-1348.

[6]: Joanna. Socorro , Etude de la réactivité hétérogène de pesticides adsorbés sur les particules modèles atmosphérique, cinétiques et produits de dégradation, thèse de doctorat, Marseille, 2015, p24.

[7]: Les pesticides nouveau en ligne de mire-France Assos Santé, www.France-assos-santé.org.

[8]: Ali. Mamane, effets sanitaire aigus de l'exposition aux pesticides en milieu rural –étude dans un pays de nord-thèse présente pour obtenu le garde de docteur, université de Bordoux, France 2015.

[9]: Awatef. Berrah, étude sur les pesticides, université Tabassa Algérie. 2011.

[10]: <http://www.fr.m.wikipedia.org> .

[11]: Gagne –Sylvie, Chantal gagné, L'utilisation des pesticides milieux agricole, gouvernement provincial.

[12]: LACHEUR. ELIANE, les produits phytosanitaires, distribution et application (les différentes méthodes de lutter), Edition educagri, France, 2011, p9.

[13]: Hichem. El Bakouri , développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par l'utilisation des Substances Organique Naturelle (S.O.N.),op .cit,p21.

[14]: Arbach G (2012)-Library briefing , pesticide Législation in the EU , Towardstainable.

[15]: Berny et al, fiel biologiques et écologiques dans la détermination de stratégies d'échantillonnage adaptées aux études.1997.

[16]: Batsch. Dorothee,l'impact des pesticides sur la sante humaine, thèse pour obtenir le diplôme de docteur d'Etat en Pharmacie, Faculté de pharmacie, Université Henri Poincare – Nancy 1 ; 2011, p7, 8.

[17]: JF. VIEL, CHALLIER B, PITARD A, POBEL D (1998)-brain cancer Mortality among.

[18] : Comité Sahélien des Pesticides, Annexe à la décision d'interdiction du Carbofuran, Juin 2012/Relue Novembre 2014.

[19]: Ph .Villard, Dr. Pierre –Henri Villard-institut méditerranéen de biodiversité et d'écologie, Aix-Marseille université.

[20] : Convention de Rotterdam, Application de la procédure de consentement préalable en connaissance de cause à des produits chimiques interdits ou strictement réglementés, Document d'orientation des décisions **Carbofuran**, UNEP-FAO-RC-DGD-Carbofuran.Fr .

[21] : P. A. Lardier, M. Schiavon, Toxicité du Carboferan et activité synergique de l'atrazine sur son action vis-à-vis de quelques espèces animales, Agronomie, EDP science, 1989, <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00885225>.

CHAPITRE III

Optimisation géométrique des pesticides

(C₁₂H₁₅N₃, •C₁₂H₁₄N₃)

III-1 Introduction

Les diverses opérations qui sont effectuées dans le cadre de la modélisation moléculaire impliquent la mise en œuvre de programme qui permettent de calculer les données relative à la structure et aux propriétés chimiques de la molécule (Carbuferan et leur radical conjugué) qu'on a étudié au cours de ce travail.

Parmi les différents logiciels utilisés pour la modélisation moléculaire, nous avons choisi le logiciel GAUSS VIEW 05 car il est facile à utiliser pour visualisées les différentes structures géométriques essentielles dans notre étude, aussi il est bien développé.

Les calculs sont obtenus à l'aide de logiciel Gaussian09 à partir des deux méthodes principales, DFT (Density Functional Theory) et HF (Hartree-Fock), avec la fonctionnelle B3LYP et des bases de fonction atomique 6-311++G (2d, pd), 6-311++

Dans le but de comprendre les caractéristiques de la molécule CarbuferanC₁₂H₁₅NO₃, nous avons entrainé d'optimisées et calculées les énergies et faire une étude structurale des deux molécules C₁₂H₁₅NO₃, •C₁₂H₁₄NO₃.

III-2 Méthode de Hartree-Fock

III-2-1 Principe

Hartree propose une méthode en 1927 permettant de calculer des fonctions d'ondes poly-électronique ^[1], Fock démontre que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde en 1930 ^[2]. La méthode de Hartree-Fock ^[3] permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique, par contre cette méthode a des inconvénients lors que la répulsion électronique est moyennée et la corrélation est négligée ^[4].

III-2-2 L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock est le point de départ de nombreux calculs de chimie quantique, elle est la base de presque toutes les méthodes *ab initio* (basées sur la fonction d'onde), elle liée à la complexité des systèmes poly-électroniques et à la présence de terme de répulsion coulombienne (terme de la forme $(1/r_{ij})$ qui couplent le mouvement des électrons entre eux. Afin de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde Ψ de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, une bonne approximation de celle-ci est obtenue sous la forme d'un déterminant de Slater ^[5]. Ce déterminant est constitué de fonction mono-électronique nommée spin-orbitale ϕ .

Le déterminant poly-électronique associé de n orbitales $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n\}$ sachant que deux spin-orbitales comportant la même fonction spatiale et différentes spins, donc permet de vérifier le principe de Pauli ^[6].

La fonction d'onde poly-électronique s'écrit:

$$\Psi_{\text{HF}}(1, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \dots & \phi_1(r_n) \\ \Phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_2(r_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_n(r_1) & \phi_n(r_2) & \dots & \phi_n(r_n) \end{vmatrix}$$

La différence entre les résultats obtenus en HF et ceux issus de la solution exacte de l'équation de Schrödinger est appelée énergie de corrélation, définie par:^[7]

$$E_{\text{corr}} = E_0 - E_{\text{HF}} < 0$$

III-3 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Le terme fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique exprimée en fonction de sa densité, ou DFT de l'anglais *Density Functionnal Theory*. C'est en fait une idée principale des travaux de Thomas 1927 ^[8] et Fermi 1928 ^[9].

En 1964-1965 la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes de Hohenberg, Kohn et Sham qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamentale d'un système ^[10,11]. La théorie de la fonctionnelle de la densité a une but qui donner une relation entre la densité électronique et l'énergie ^[12].

L'utilisation de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système chimique a existé depuis les premières approches de la structure électronique et a obtenu par la démonstration des théorèmes de Kohn et Sham^[11], ils ont proposés une méthode dans laquelle la fonction d'onde Ψ_{KS} décrit un système à n électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif V_{eff} . Chacun de ces électrons est décrit par une fonction d'onde mono électronique qui vérifie: ^[12]

$$-1/2 \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

III-3-1 Approximations utilisées en DFT

L'énergie d'échange-corrélation, on cite quelque exemple de ces méthodes car la théorie de la fonctionnelle de la densité a plusieurs approximations.

III-3-1-1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale ou **LDA** (*Local Density Approximation*) l'un des méthodes la plus utilisée en **DFT**, qui consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électron base de toutes les fonctionnelle d'échange-corrélation modernes. Le terme $\epsilon_{ex}(\rho(\mathbf{r}))$ est l'énergie d'échange-corrélation n par particule du gaz d'électron uniforme de la densité ^[13]. La génération de la **LDA** au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la **LSDA** (*Local Spin Density Approximation*), qui permet de décrire des systèmes placés dans un champ magnétique externe et d'accéder à la susceptibilité. ^[14]

III-3-1-2 Approximation du gradient généralisé(GGA)

L'amélioration de la **LSDA** est d'introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation, ce type d'expansion donnant ce qui l'on appelle **GGA**

(*Gradient Expansion Approximation*), ce dernier donne une mauvaise calcul et ne permet pas d'apporter d'amélioration. En revanche la **GGA** (*Generalized Gradient Approximation*) qui introduit une combinaison entre les termes locaux et donne de meilleurs résultats pour les gaps énergétiques. ^[15]

III-3-1-3 Fonctionnelles hybrides

Une fonctionnelle hybride est un élément d'une classe d'approximation à la fonctionnelle d'échange-corrélation introduite en 1993 par Axel Becke ^[16], utilisé au sein de la **DFT**, la caractéristique de ces fonctionnelles est d'avoir une partie d'échange basée sur la méthode de **HF** dépendante des orbitales, alors que la partie de corrélation est basée sur une autre approches ^[17].

La méthode fonctionnelle hybride utilise la **DFT** et **HF** pour calculer l'énergie d'échange-corrélation: $E_{ex} = 1/2(E_x^{HF} + E^{DFT_c})$ car $E_{ex} = E_x + E_c$

Où E^{DFT} indique l'énergie de corrélation obtenu par **DFT** ^[18]. L'un des fonctionnels hybrides les plus utilisées est la fonction **B3PW91** ^[19]. La fonctionnelle **B3LYP** ^[20] est obtenu par substitution dans la formule **B3PW91**.

* **B3LYP**

La fonctionnelle hybride la plus connue et la plus utilisée par les chimistes est la **B3LYP** (B3-Lee-Yang-Parr), elle est loin de mettre un point final aux problèmes liés à l'échange et à la corrélation en DFT ^[21].

III-4 Les logiciels utilisés

Afin d'établir une corrélation entre les propriétés énergétique e les propriétés physico-chimique de Carbuferan et Carbuferan radical, nous nous sommes orientés alors vers les approches de utilisant deux logiciel Gaussian 09, Gauss View5.0.

III-4-1 Logiciel Gaussian 09

Gaussian 09 est un logiciel de chimie quantique, crée par John Pople et sorti en 1970 (Gaussian 70). Il a été depuis plusieurs fois mise à jour. Le nom provient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ceci a facilité le développement de la chimie quantique.

Gaussian09 est la dernière version de la série. il fournit des capacités de pointe pour la modélisation de structure électronique.

Ce programme peut effectuer des calculs selon plusieurs méthodes, comme Hartree – Fock, les méthodes post-Hartree-Fock, ou les fonctionnelles de la DFT.

Gaussian09 est devenu rapidement un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé. ^[22]

Le logiciel Gaussian09 concerne tous les aspects de la chimie, de la pharmacochimie aux sciences des matériaux. Il permet d'étudier les propriétés physiques et chimiques des molécules. Gaussian09 exécute des calculs de structure électronique basés sur la DFT.

Le logiciel Gaussian09 nous permet de pronostiquer les énergies, structure moléculaires et fréquences de vibration de système moléculaire complexe, et d'en anticiper leurs propriétés chimiques. ^[23]

III-4-2 Logiciel GAUSS VIEW 5.0

Est une interface utilisateur graphique conçue pour vous aider à préparer une entrée pour une soumission en Gaussian09 et à examiner graphiquement le résultat produit par Gauss.

Tout d'abord, grâce à sa fonction de visualisation avancée, la vue GAUSS vous permet d'esquisser rapidement des molécules même très volumineuses, puis de les faire pivoter, les traduire et de les zoomer à l'aide de simples opérations à la souris.

GAUSS VIEW vous permet d'examiner les résultats des calculs Gaussian09 à l'aide de diverses techniques graphiques. ^[24]

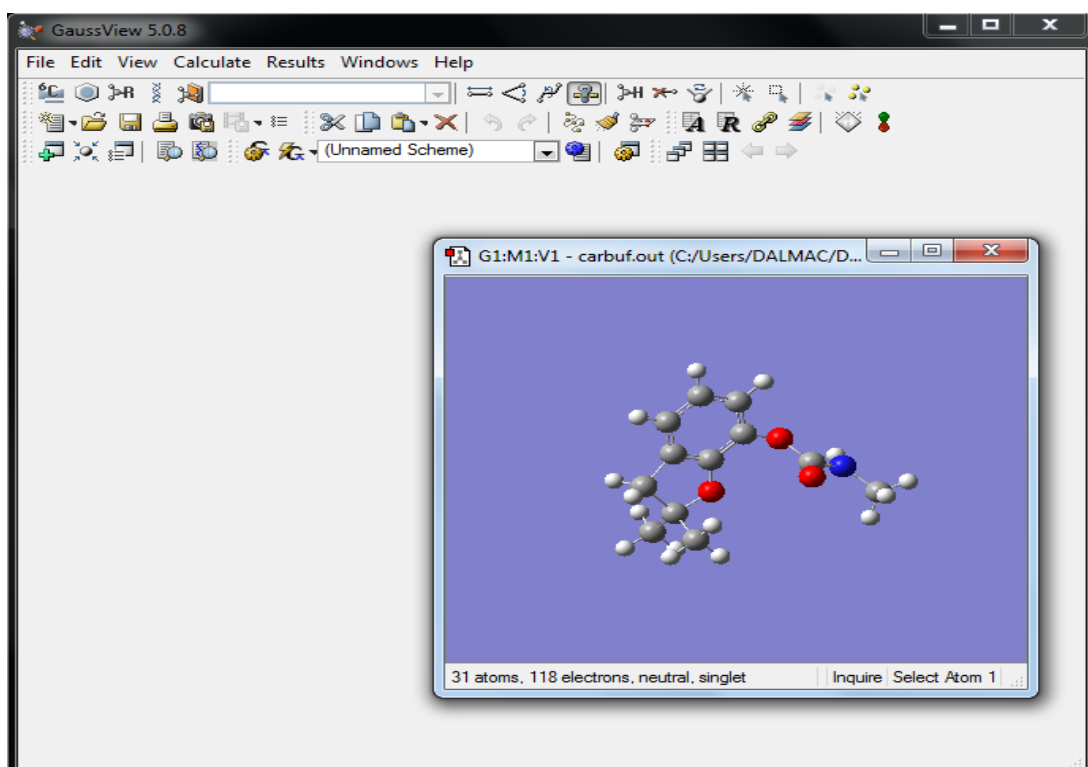


Figure III-1: Interface graphique du logiciel Gaussian 09

III-5 Optimisation de géométrie de la molécule Carbuferan

Les optimisations des géométries des différentes structures des molécules Carbuferan (C₁₂H₁₅NO₃) et le Carbuferan radical (•C₁₂H₁₄NO₃) ont été effectuées par logiciel Gaussian09^[22], nous avons utilisé les deux méthodes HF et DFT avec la fonctionnelle B3LYP et les bases 6-311++G (2d, pd), 6-311++G (p, d)

Les géométries optimisées ont été visualisées à l'aide de Gauss View^[23,24]

III-5-1 Structure du Carbuferan, Carbuferan radical

Les figures III-2, III-3, représentent les différentes structures des deux molécules •C₁₂H₁₄NO₃ et •C₁₂H₁₄NO₃ par la méthode DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd) avec un système de distribution numérique des atomes par logiciel Gauss View.

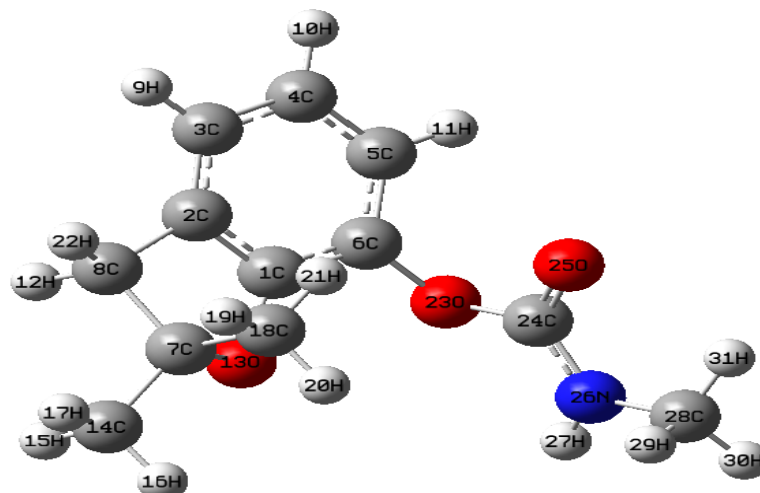


Figure III-2: La structure optimisée de la molécule carbuferan C₁₂H₁₅NO₃ déterminé avec DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd).

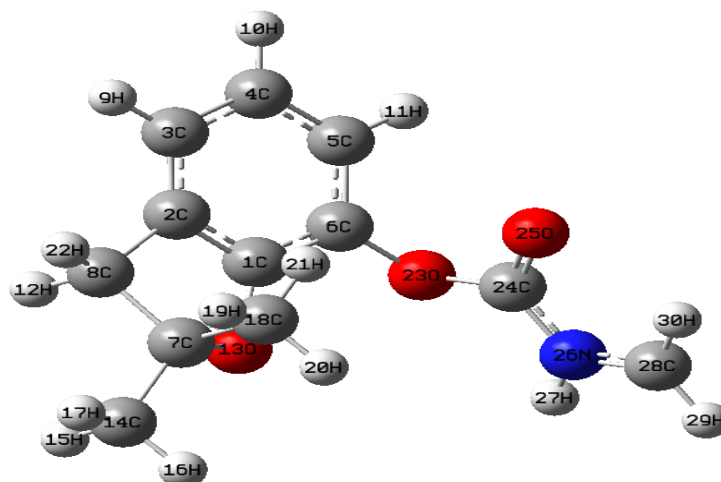


Figure III-3: La structure optimisée du carbuferan radical •C₁₂H₁₄NO₃ déterminé avec DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd).

III-6 Stabilités des formes

L'optimisation géométrique du Carbuferan (C₁₂H₁₅NO₃) et le Carbuferan radical (•C₁₂H₁₄NO₃) effectués par logiciel Gaussian09 [22] et déterminés par les deux méthodes DFT B3LYP/6-311G++ (2d, pd) et HF/ 6-311++G (d, p) montre que:

Chapitre III L'optimisation géométrique des pesticides (C₁₂H₁₅NO₃, •C₁₂H₁₄NO₃)

Le Carbuferan (C₁₂H₁₅NO₃) contient 31 atomes, 118 électrons, dans un état naturel et de spin singulier, par contre le radicale (•C₁₂H₁₄NO₃) contient 30 atomes, 117 électrons et de spin doublet.

Nous avons calculés et cités quelque propriétés de la molécule Carbuferan et le Carbuferan radicale, sont reportées dans le tableau III-1.

Les résultats d'énergies du calcul selon le tableau III-1 effectués avec les méthodes DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd) et HF/6-311++G (d, p), les valeurs d'énergies en (u a) ont montré que le carbuferan (C₁₂H₁₅NO₃) est plus stable que le carbuferan radical (•C₁₂H₁₄NO₃) avec un écart d'énergie $\Delta E = [E_{\text{Carbuferan}} (-746,90) - E_{\text{Carbuferanradical}} (-746,33)]$ de la méthode DFT et

$\Delta E = [E_{\text{Carbuferan}} (-742,43) - E_{\text{Carbuferan radical}} (-741,80)]$ de la méthode HF.

Note: 1 a u = 27,2 ev

L'absence de fréquences imaginaires nous confirme la stabilité des molécules étudiées, les valeurs du moment dipolaire sont 2,117 et 2,309 pour le C₁₂H₁₅NO₃ et •C₁₂H₁₄NO₃ en DFT et 2,150 et 2,237 pour le C₁₂H₁₅NO₃ et •C₁₂H₁₄NO₃ en HF.

Tableau III-1: Les propriétés chimiques pour le Carbuferan et le Carbuferan radical: énergie, fréquence, moment dipolaire optimisée par DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd), HF 6-311++G (d, p)

	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃		•C ₁₂ H ₁₄ NO ₃	
	DFT	HF	DFT	HF
Energie (a u)	-746,990	-742,435	-746,330	-741,808
Fréquence Imaginaire	/	/	/	/
Moment dipolaire	2,117	2,150	2,309	2,237

III-7 Etude structurale du Carbuferan et Carbuferan radical

Cette étude permet de donner des résultats sur des paramètres structuraux optimisés: Les distances interatomiques (A°), les angles entre trois atomes et les angles dièdres(en°), les tableaux III-2, III-3, III-4, III-5 représentent les résultats trouvées pour les molécules C₁₂H₁₅NO₃, •C₁₂H₁₄NO₃ optimisées par les deux méthodes HF/6-311++G (d, p) et DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd).

Tableau III-2: Les distances interatomique en (A°) du C₁₂H₁₅NO₃ et •C₁₂H₁₄NO₃ optimisée par les deux méthodes DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd) et HF 6-311++G (d, p)

Liaison	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃		•C ₁₂ H ₁₄ NO ₃	
	Valeur théorique en (A°) DFT	Valeur théorique en (A°) HF	Valeur théorique en (A°) DFT	Valeur théorique en (A°) HF
C ₁ -C ₂	1,390	1,377	1,390	1,377
C ₂ -C ₃	1,385	1,375	1,385	1,375
C ₃ -H ₉	1,083	1,074	1,083	1,074
C ₃ -C ₄	1,395	1,386	1,396	1,386
C ₄ -H ₁₀	1,082	1,073	1,082	1,073
C ₄ -C ₅	1,392	1,383	1,392	1,383
C ₅ -H ₁₁	1,082	1,073	1,082	1,073
C ₅ -C ₆	1,388	1,377	1,388	1,378
C ₆ -C ₁	1,388	1,374	1,387	1,373
C ₁ -O ₁₃	1,355	1,393	1,353	1,338
O ₁₃ -C ₇	1,478	1,442	1,479	1,443
C ₇ -C ₈	1,556	1,550	1,556	1,550
C ₈ -C ₂	1,507	1,505	1,507	1,505
C ₈ -H ₂₂	1,091	1,082	1,091	1,082
C ₈ -H ₁₂	1,094	1,085	1,094	1,085
C ₇ -C ₁₈	1,525	1,522	1,525	1,522
C ₇ -C ₁₄	1,519	1,516	1,519	1,516
C ₁₈ -H ₁₉	1,092	1,085	1,092	1,085
C ₁₈ -H ₂₀	1,090	1,083	1,090	1,083
C ₁₈ -H ₂₁	1,091	1,083	1,091	1,083
C ₁₄ -H ₁₅	1,091	1,083	1,091	1,083
C ₁₄ -H ₁₆	1,091	1,083	1,091	1,083
C ₁₄ -H ₁₇	1,092	1,084	1,092	1,084
C ₆ -O ₂₃	1,390	1,373	1,392	1,374
O ₂₃ -C ₂₄	1,380	1,341	1,376	1,341
C ₂₄ -O ₂₅	1,206	1,184	1,203	1,197
C ₂₄ -N ₂₆	1,355	1,344	1,370	1,354
N ₂₆ -H ₂₇	1,006	1,991	1,008	1,991
N ₂₆ -C ₂₈	1,450	1,445	1,376	1,389
C ₂₈ -H ₂₉	1,094	1,084	1,075	1,068
C ₂₈ -H ₃₀	1,090	1,081	1,070	1,066
C ₂₈ -H ₃₁	1,087	1,079	/	/

Chapitre III L'optimisation géométrique des pesticides (C₁₂H₁₅NO₃, •C₁₂H₁₄NO₃)

Tableau III-3: Les angles en (°) du carbofuran C₁₂H₁₅NO₃ et le Carbuferan radical •C₁₂H₁₄NO₃ déterminées avec DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd)

DFT							
C ₁₂ H ₁₅ NO ₃				•C ₁₂ H ₁₄ NO ₃			
Angle	Valeurs (en°)	Angle	Valeurs (en°)	Angle	Valeurs (en°)	Angle	Valeurs (en°)
C ₁ C ₂ C ₃	120,37	H ₂₁ C ₁₈ H ₁₉	108,63	C ₁ C ₂ C ₃	120,36	H ₂₁ C ₁₈ H ₁₉	108,62
C ₂ C ₃ C ₄	118,97	C ₁₈ C ₇ C ₁₄	113,57	C ₂ C ₃ C ₄	119,01	C ₁₈ C ₇ C ₁₄	112,25
C ₂ C ₃ H ₉	120,74	C ₇ C ₁₈ H ₂₀	110,38	C ₂ C ₃ H ₉	120,73	C ₇ C ₁₈ H ₂₀	110,38
H ₉ C ₃ C ₄	120,28	C ₇ C ₁₈ H ₂₁	110,61	H ₉ C ₃ C ₄	120,25	C ₇ C ₁₈ H ₂₁	110,64
C ₃ C ₄ H ₁₀	120,07	C ₇ C ₁₈ H ₁₉	110,35	C ₃ C ₄ H ₁₀	120,08	C ₇ C ₁₈ H ₁₉	110,31
H ₁₀ C ₄ C ₅	119,54	C ₇ C ₁₄ H ₁₆	110,66	H ₁₀ C ₄ C ₅	119,53	C ₇ C ₁₄ H ₁₆	110,65
C ₃ C ₄ C ₅	120,37	C ₇ C ₁₄ H ₁₅	111,66	C ₃ C ₄ C ₅	120,38	C ₇ C ₁₄ H ₁₅	110,68
C ₄ C ₅ H ₁₁	120,94	C ₇ C ₁₄ H ₁₇	110,18	C ₄ C ₅ H ₁₁	120,96	C ₇ C ₁₄ H ₁₇	110,16
C ₄ C ₅ C ₆	120,56	H ₁₅ C ₁₄ H ₁₇	108,50	C ₄ C ₅ C ₆	120,45	H ₁₅ C ₁₄ H ₁₇	108,49
H ₁₁ C ₅ C ₆	118,48	H ₁₇ C ₁₄ H ₁₆	108,29	H ₁₁ C ₅ C ₆	118,57	H ₁₇ C ₁₄ H ₁₆	108,29
C ₅ C ₆ C ₁	118,76	H ₁₅ C ₁₄ H ₁₆	108,45	C ₅ C ₆ C ₁	118,93	H ₁₅ C ₁₄ H ₁₆	108,46
C ₁ C ₂ C ₈	107,49	C ₁ C ₆ O ₂₃	121,11	C ₁ C ₂ C ₈	107,44	C ₁ C ₆ O ₂₃	121,06
C ₂ C ₈ H ₁₂	111,18	C ₅ C ₆ O ₂₃	120,01	C ₂ C ₈ H ₁₂	111,15	C ₅ C ₆ O ₂₃	119,89
C ₂ C ₈ H ₂₂	113,09	C ₆ O ₂₃ C ₂₄	116,99	C ₂ C ₈ H ₂₂	113,07	C ₆ O ₂₃ C ₂₄	116,98
H ₁₂ C ₈ H ₂₂	107,46	O ₂₃ C ₂₄ O ₂₅	124,50	H ₁₂ C ₈ H ₂₂	107,74	O ₂₃ C ₂₄ O ₂₅	125,69
C ₂ C ₈ C ₇	102,79	O ₂₃ C ₂₄ N ₂₆	108,97	C ₂ C ₈ C ₇	102,83	O ₂₃ C ₂₄ N ₂₆	108,25
H ₁₂ C ₈ C ₇	111,14	O ₂₅ C ₂₄ N ₂₆	126,46	H ₁₂ C ₈ C ₇	111,13	O ₂₅ C ₂₄ N ₂₆	125,77
H ₂₂ C ₈ C ₇	111,18	C ₂₄ N ₂₆ H ₂₇	116,90	H ₂₂ C ₈ C ₇	111,20	C ₂₄ N ₂₆ H ₂₇	116,47
C ₈ C ₇ O ₁₃	104,87	C ₂₄ N ₂₆ C ₂₈	121,86	C ₈ C ₇ O ₁₃	104,82	C ₂₄ N ₂₆ C ₂₈	123,55
C ₇ O ₁₃ C ₁	107,91	N ₂₆ C ₂₈ H ₂₉	112,13	C ₇ O ₁₃ C ₁	107,91	N ₂₆ C ₂₈ H ₂₉	118,00
O ₁₃ C ₇ C ₁₈	106,77	N ₂₆ C ₂₈ H ₃₀	109,68	O ₁₃ C ₇ C ₁₈	106,74	N ₂₆ C ₂₈ H ₃₀	117,95
C ₁₈ C ₇ C ₁₄	112,22	H ₂₉ C ₂₈ H ₃₀	109,00	C ₁₈ C ₇ C ₁₄	112,25	H ₂₉ C ₂₈ H ₃₀	124,04
H ₂₁ C ₁₈ H ₂₀	108,13	H ₃₁ C ₂₈ C ₃₀	108,96	H ₂₁ C ₁₈ H ₂₀	108,13	H ₃₁ C ₂₈ C ₃₀	/
H ₂₀ C ₁₈ H ₁₉	108,65	N ₂₆ C ₂₈ H ₃₁	108,52	H ₂₀ C ₁₈ H ₁₉	108,66	N ₂₆ C ₂₈ H ₃₁	/

Chapitre III L'optimisation géométrique des pesticides (C₁₂H₁₅NO₃, •C₁₂H₁₄NO₃)

Tableau III-4: Les angles en (°) du carbofuran C₁₂H₁₅NO₃ et le Carbuferan radical •C₁₂H₁₄NO₃ déterminées avec HF 6-311++G (d, p)

HF							
C ₁₂ H ₁₅ NO ₃				•C ₁₂ H ₁₄ NO ₃			
Angle	Valeurs (en°)	Angle	Valeurs (en°)	Angle	Valeurs (en°)	Angle	Valeurs (en°)
C ₁ C ₂ C ₃	120,35	H ₂₁ C ₁₈ H ₁₉	108,64	C ₁ C ₂ C ₃	120,34	H ₂₁ C ₁₈ H ₁₉	108,62
C ₂ C ₃ C ₄	118,91	C ₁₈ C ₇ C ₁₄	111,86	C ₂ C ₃ C ₄	118,95	C ₁₈ C ₇ C ₁₄	111,84
C ₂ C ₃ H ₉	120,82	C ₇ C ₁₈ H ₂₀	110,26	C ₂ C ₃ H ₉	120,81	C ₇ C ₁₈ H ₂₀	110,24
H ₉ C ₃ C ₄	120,25	C ₇ C ₁₈ H ₂₁	110,64	H ₉ C ₃ C ₄	120,22	C ₇ C ₁₈ H ₂₁	110,67
C ₃ C ₄ H ₁₀	120,13	C ₇ C ₁₈ H ₁₉	110,42	C ₃ C ₄ H ₁₀	120,14	C ₇ C ₁₈ H ₁₉	110,41
H ₁₀ C ₄ C ₅	119,55	C ₇ C ₁₄ H ₁₆	110,55	H ₁₀ C ₄ C ₅	119,56	C ₇ C ₁₄ H ₁₆	110,56
C ₃ C ₄ C ₅	120,30	C ₇ C ₁₄ H ₁₅	110,55	C ₃ C ₄ C ₅	120,29	C ₇ C ₁₄ H ₁₅	110,56
C ₄ C ₅ H ₁₁	120,77	C ₇ C ₁₄ H ₁₇	110,27	C ₄ C ₅ H ₁₁	120,76	C ₇ C ₁₄ H ₁₇	110,25
C ₄ C ₅ C ₆	120,51	H ₁₅ C ₁₄ H ₁₇	108,57	C ₄ C ₅ C ₆	120,45	H ₁₅ C ₁₄ H ₁₇	108,57
H ₁₁ C ₅ C ₆	118,71	H ₁₇ C ₁₄ H ₁₆	108,39	H ₁₁ C ₅ C ₆	118,17	H ₁₇ C ₁₄ H ₁₆	108,40
C ₅ C ₆ C ₁	118,79	H ₁₅ C ₁₄ H ₁₆	108,41	C ₅ C ₆ C ₁	118,90	H ₁₅ C ₁₄ H ₁₆	108,41
C ₁ C ₂ C ₈	107,26	C ₁ C ₆ O ₂₃	120,84	C ₁ C ₂ C ₈	107,21	C ₁ C ₆ O ₂₃	120,74
C ₂ C ₈ H ₁₂	111,14	C ₅ C ₆ O ₂₃	120,28	C ₂ C ₈ H ₁₂	111,06	C ₅ C ₆ O ₂₃	120,28
C ₂ C ₈ H ₂₂	113,20	C ₆ O ₂₃ C ₂₄	118,27	C ₂ C ₈ H ₂₂	113,24	C ₆ O ₂₃ C ₂₄	118,25
H ₁₂ C ₈ H ₂₂	107,67	O ₂₃ C ₂₄ O ₂₅	124,33	H ₁₂ C ₈ H ₂₂	107,71	O ₂₃ C ₂₄ O ₂₅	124,91
C ₂ C ₈ C ₇	102,05	O ₂₃ C ₂₄ N ₂₆	110,03	C ₂ C ₈ C ₇	120,03	O ₂₃ C ₂₄ N ₂₆	109,40
H ₁₂ C ₈ C ₇	111,36	O ₂₅ C ₂₄ N ₂₆	125,61	H ₁₂ C ₈ C ₇	111,35	O ₂₅ C ₂₄ N ₂₆	125,66
H ₂₂ C ₈ C ₇	111,42	C ₂₄ N ₂₆ H ₂₇	116,55	H ₂₂ C ₈ C ₇	111,44	C ₂₄ N ₂₆ H ₂₇	117,11
C ₈ C ₇ O ₁₃	104,93	C ₂₄ N ₂₆ C ₂₈	120,69	C ₈ C ₇ O ₁₃	104,89	C ₂₄ N ₂₆ C ₂₈	122,77
C ₇ O ₁₃ C ₁	108,77	N ₂₆ C ₂₈ H ₂₉	112,22	C ₇ O ₁₃ C ₁	108,75	N ₂₆ C ₂₈ H ₂₉	117,31
O ₁₃ C ₇ C ₁₈	107,34	N ₂₆ C ₂₈ H ₃₀	108,51	O ₁₃ C ₇ C ₁₈	107,36	N ₂₆ C ₂₈ H ₃₀	117,90
C ₁₈ C ₇ C ₁₄	111,86	H ₂₉ C ₂₈ H ₃₀	109,00	C ₁₈ C ₇ C ₁₄	111,84	H ₂₉ C ₂₈ H ₃₀	123,71
H ₂₁ C ₁₈ H ₂₀	108,09	H ₃₁ C ₂₈ C ₃₀	108,76	H ₂₁ C ₁₈ H ₂₀	108,09	H ₃₁ C ₂₈ C ₃₀	/
H ₂₀ C ₁₈ H ₁₉	108,70	N ₂₆ C ₂₈ H ₃₁	109,71	H ₂₀ C ₁₈ H ₁₉	108,71	N ₂₆ C ₂₈ H ₃₁	/

Tableau III-5: les principales angles dièdre en (°) du C₁₂H₁₅NO₃ et •C₁₂H₁₄NO₃ optimisée par les deux méthodes DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd) et HF 6-311++G (d, p)

Angle dièdre	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃		•C ₁₂ H ₁₄ NO ₃	
	DFT	HF	DFT	HF
C ₁ -C ₂ - C ₃ - C ₄	-0,064	-0,039	-0,070	-0,024
C ₁ -C ₆ - C ₅ - C ₄	0,421	0,456	0,443	0,360
C ₆ -O ₂₃ - C ₂₄ - O ₂₅	-6,979	-5,136	-7,680	-4,170
O ₂₃ -C ₂₄ - N ₂₆ - H ₂₇	-9,762	-13,350	-2,094	-3,331
C ₆ -O ₂₃ - C ₂₄ - N ₂₆	174,754	176,389	173,26	117,058
C ₁ -O ₁₃ - C ₇ - C ₁₄	137,06	138,16	137,040	138,448
O ₂₅ -C ₂₄ - N ₂₆ - C ₂₈	6,782	9,351	-0,740	1,234
C ₂₄ -N ₂₆ - C ₂₈ - H ₃₁	-28,305	-49,822	/	/
H ₂₇ -N ₂₆ - C ₂₈ - H ₃₀	47,931	33,185	-179,461	-172,108
C ₁ -O ₁₃ - C ₇ - C ₈	16,187	17,394	16,173	17,667

D'après les résultats illustrées dans les tableaux III-2, III-3, III-5 optimisées par la méthode DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd) et HF/6-311++G(d, p), on peut dire que l'étude comparative entre les méthodes de calculs sur les paramètres structuraux de la molécule C₁₂H₁₅NO₃, •C₁₂H₁₄NO₃ montre que les résultats des longueurs de liaison, les angles et les angles dièdre sont similaire entre les deux molécules avec une différence dans la zone d'abstraction de l'hydrogène (le Carbuferan radical), les valeurs en jaune dans les tableaux confirme cette différence.

III-8 Distribution de charge de Millikan du Carbuferan et du Carbuferan radical

La charge électronique (d'unité **Coulomb**) est une propriété fondamentale de la matière, intervenant dans les phénomènes électromagnétiques.

Les résultats de la distribution de charge de Millikan pour les atomes de Carbuferan (C₁₂H₁₅NO₃) et Caruferan radical (•C₁₂H₁₄NO₃), optimisée avec la méthode DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd), sont figurée dans III-4, III-5 et citée dans le tableau III-6.

La distribution de charge de Millikan des atomes(C₁₂H₁₅NO₃), (•C₁₂H₁₄NO₃) varie de [-0,978, 0,978], [-0,972, 0,972] respectivement. On remarque que les régions rouge et verte selon les figures III-4, III-5 se rapportent aux régions de la charge négative et positive respectivement et correspondent aux régions riches en électrons et en protons.

L'atome C₈ (rouge claire) est la plus électronégative dans le Carbuferan radical (-0,972) que le Carbuferan (-0,978) citée dans le tableau III-8, par contre, l'atome C₇ (verte claire) est la plus électropositive dans le Carbuferan (0,875) que le Carbuferan radical (0,872).

Les autres atomes qui portent la couleur rouge foncé et le vert foncé sont les régions moins électronégatives et électropositives qui mènent à un emplacement privilégié pour une attaque électrophile et nucléophile respectivement comme l'atome C₆, C₅ et les atomes d'hydrogènes.

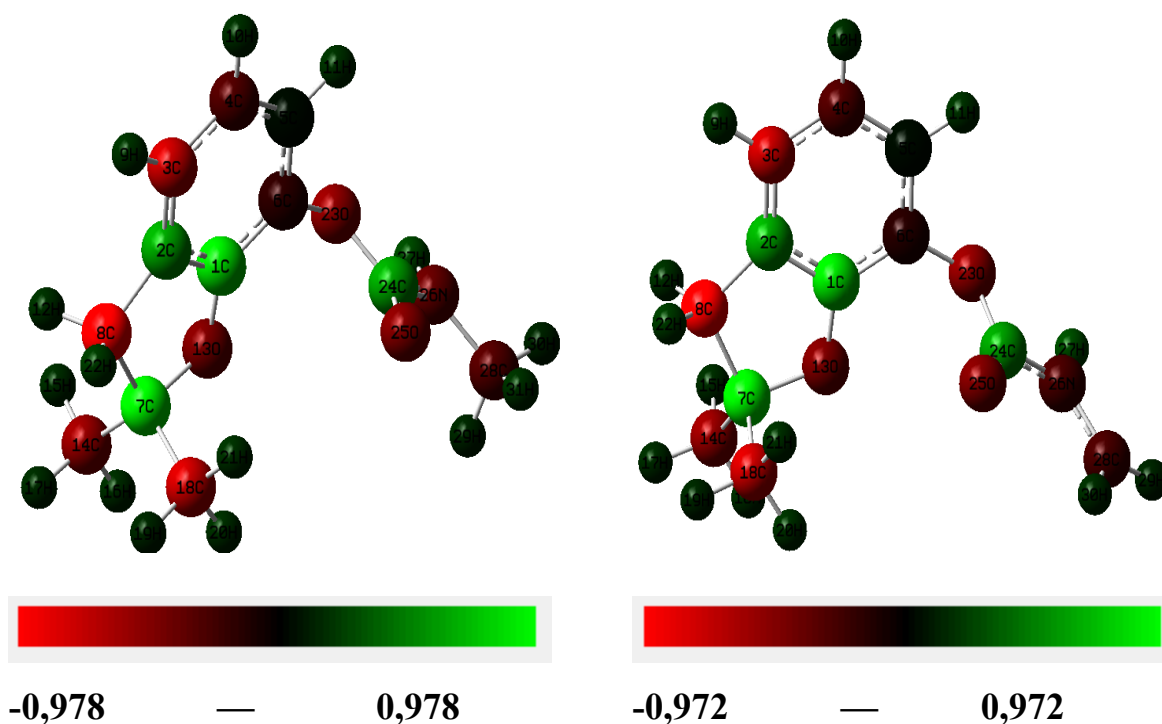


Figure III-4: La charge de Millikan de C₁₂H₁₅NO₃ optimisée par DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd)

Figure III-5: La charge de Millikan de •C₁₂H₁₄NO₃ optimisée par DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd)

Tableau III-6: Distribution de charge de Millikan de la molécule Carbuferan et le radical optimisée par DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd).

La charge de Millikan		
Atome	C₁₂H₁₅NO₃	•C₁₂H₁₄NO₃
C₁	0,777	0,754
C₂	0,548	0,555
C₃	-0,661	-0,664
C₄	-0,268	-0,268
C₅	0,041	0,043
C₆	-0,156	-0,153
C₇	0,875	0,872
C₈	-0,978	-0,972
H₉	0,168	0,169
H₁₀	0,155	0,156
H₁₁	0,164	0,165
H₁₂	0,160	0,162
O₁₃	-0,421	-0,419
C₁₄	-0,499	-0,501
H₁₅	0,154	0,153
H₁₆	0,152	0,155
H₁₇	0,146	0,146
C₁₈	-0,673	-0,674
H₁₉	0,131	0,132
H₂₀	0,158	0,162
H₂₁	0,164	0,163
H₂₂	0,195	0,196
O₂₃	-0,478	-0,482
C₂₄	0,538	0,511
O₂₅	-0,434	-0,422
N₂₆	-0,336	-0,241
H₂₇	0,239	0,251
C₂₈	-0,277	-0,241
H₂₉	0,131	0,124
H₃₀	0,119	0,147
H₃₁	0,163	/

III-9 Les fréquences et les spectres IR du C₁₂H₁₅NO₃, et •C₁₂H₁₄NO₃

Les calculs des fréquences en (cm⁻¹) sont optimisés avec la méthode DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd) par logiciel Gaussian09, reportées dans les tableaux III-7, III-8 qui ordre 87 fréquences [30,76-3640,83] du Carbuferan C₁₂H₁₅NO₃ et 84 fréquences [33,24 – 3624,81] du Carbuferan radical •C₁₂H₁₄NO₃.

Tableau III-7: Les fréquences en (cm⁻¹) optimisées par la méthode DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd) du Carbuferan C₁₂H₁₅NO₃

Fréquence (cm⁻¹)	30.76	31.99	51.35	60.97	64.83	121.22	138.42	216.69
	244.61	234.79	255,82	273,64	295,32	319,42	343,33	
	364,54	396,67	456,77	466,51	504,78	530,69	549,06	
	561,33	603,56	639,94	708,25	746,33	751,53	768,89	
	783,68	797,66	856,68	889,89	898,63	920,79	933,47	
	954,60	959,71	982,03	1018,99	1031,32	1076,98	1119,24	
	1131,08	1150,99	1159,00	1179,51	1183,15	1218,08		
	1231,15	1260,54	1269,73	1281,52	1292,14	1217,54		
	1356,83	1405,56	1421,47	1450,80	1476,47	1484,61		
	1487,74	1489,67	1495,97	1497,53	1503,08	1507,72		
	1515,52	1554,63	1636,24	1647,49	1797,65	3020,36		
	3024,14	3030,68	3036,38	3071,87	3086,91	3097,33		
	3102,76	3106,79	3112,04	3141,04	3170,47	3185,10		
	3198,46	3640,83						

Tableau III-8: Les fréquences (cm⁻¹) en optimisées par la méthode DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd) du Carbuferan radical •C₁₂H₁₄NO₃

Fréquence (cm⁻¹)	33,24	47,55	58,29	64,52	138,61	149,75	200,26	224,48
	225,63	237,61	256,49	273,21	274,83	319,08	322,24	342,64
	372,90	397,42	456,07	504,57	529,19	549,51	561,08	573,80
	603,43	642,50	697,43	734,50	744,82	754,77	782,81	794,61
	856,61	889,56	896,87	920,07	928,55	954,48	960,16	982,55
	1026,12	1034,14	1077,37	1129,62	1156,18	1179,61	1186,36	
	1221,42	1250,49	1260,72	1273,45	1281,97	1292,72	1317,21	
	1357,79	1406,40	1422,32	1457,55	1476,25	1486,47	1487,56	
	1496,20	1497,96	1507,77	1514,07	1573,36	1635,60	1647,78	
	1796,28	3027,86	3013,17	3036,87	3072,35	3098,02	3103,21	
	3107,37	3112,93	3171,43	3185,89	3199,14	3204,23	3338,27	
	3624,81							

III-9-1 Le spectre IR du Carbuferan et Carbuferan radical

La spectroscopie IR (*Infrared*) est une méthode extrêmement efficace pour déterminer la présence ou l'absence d'une grande variété de groupes fonctionnels dans une molécule. Donc est une méthode d'analyse qualitative et quantitative de nombreuses espèces moléculaires. Une façon de commencer à analyser un spectre IR consiste à commencer aux hautes fréquences et dans le spectre (typiquement 4000) et à rechercher la présence et l'absence d'absorption caractéristique au fur et à mesure que vous vous déplacez vers les plus basses fréquences [25].

Les spectres IR illustrés dans III-4, III-5 déterminés avec DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd) par logiciel Gaussian09 [22], des deux molécules $C_{12}H_{15}NO_3$ et $C_{12}H_{14}NO_3$

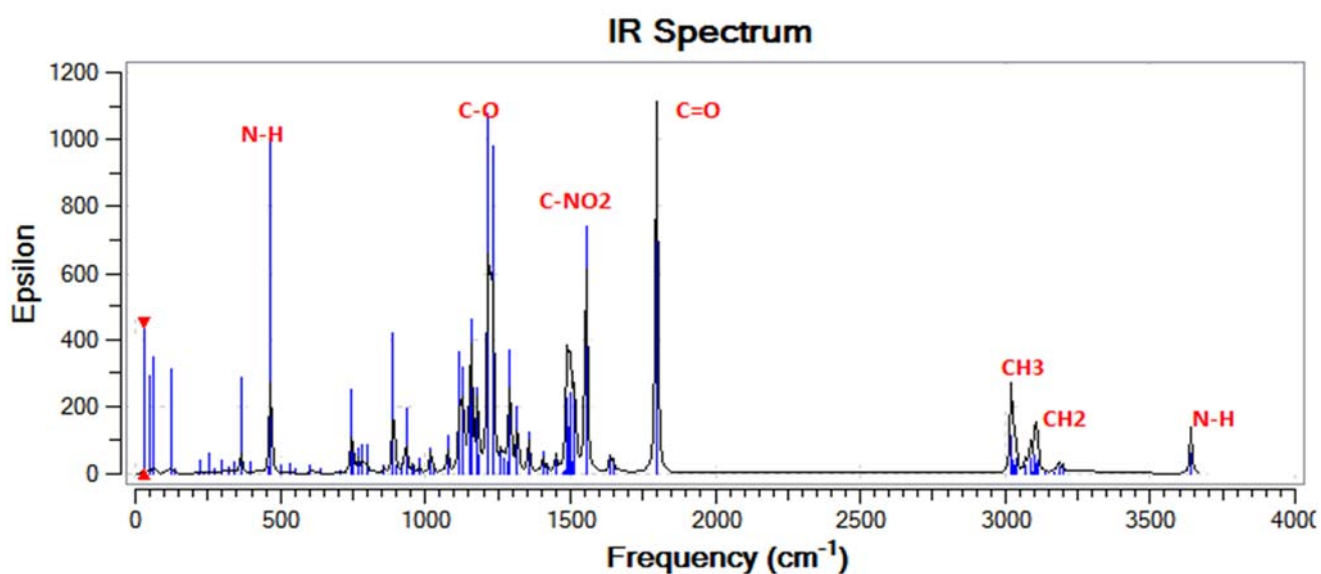


Figure III-6: Le spectre IR optimisée avec DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd) du $C_{12}H_{15}NO_3$

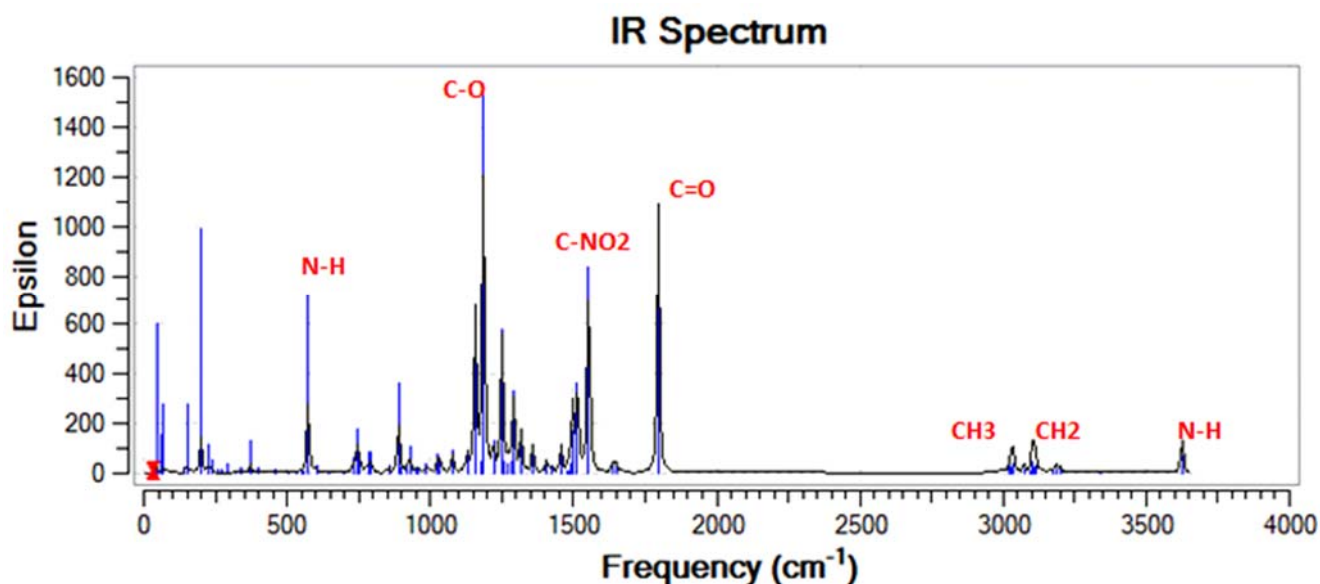


Figure III-7: Le spectre IR optimisée avec DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd) du •C₁₂H₁₄NO₃

Tableau III-9: Les valeurs expérimentales et théoriques des fréquences en (cm⁻¹) des spectres IR du C₁₂H₁₅NO₃ et •C₁₂H₁₄NO₃

Liaison	Valeur expérimentale (cm ⁻¹)	Valeur théorique (cm ⁻¹) du C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	Valeur théorique (cm ⁻¹) du •C ₁₂ H ₁₄ NO ₃
N-H	3500	3640,83	3624,81
CH ₂	3100	3112,04	3112,93
CH ₃	2900	3030,68	3031,17
C=O	1750	1797,65	1796,28
C=C	1600	1647,49	1647,78
C-NO ₂	1550	1554,63	1553,35
C-O	1200	1231,15	1186,36

Selon les résultats des fréquences présentés dans les tableaux III-7, III-8 et les figures des spectres IR illustrés dans III-6, III-7 déterminés avec DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd) les bonds de vibrations dont les fréquences sont supérieures à 3000 cm⁻¹, le tableau III-8 présente les principaux valeurs expérimentale et théorique des fréquences en cm⁻¹ des pics.

L'affectation des modes normaux théorique est visualisée et justifier à l'aide du programme de visualisation Gauss View 0.5 [23, 24].

Le spectre IR obtenu après l'optimisation du Carbuferan et le Carbuferan radical, pour identifier les différents types de liaisons présente dans les molécules. Les fréquences harmonique surestiment les valeurs expérimentales principalement à cause de l'anharmonicité et des procédures de mis à l'échelle empirique sont donc utilisés pour comparer les valeurs expérimentales et théorique.

Les vibrations stretching (antisymétrique) du N-H appariassent normalement dans la plage de 3500 cm⁻¹, la valeur nombre d'onde théorique du C₁₂H₁₅NO₃ et •C₁₂H₁₄NO₃ dans le spectre IR est 3640,81 et 3624,83 cm⁻¹ respectivement attribuer aux vibrations stretching du N-H. La vibration de CH des groupes, CH₂ (antisymétrique), CH₃ (symétrique) sont apparais dans la zone 2900-3100 cm⁻¹ expérimentales, par contre 3030,68; 3112,04 cm⁻¹ d'un C₁₂H₁₅NO₃ et 3031,17; 3112,93 cm⁻¹ d'un •C₁₂H₁₄NO₃ théoriquement. La liaison C=O stretching (symétrique) d'une valeur expérimentale 1750 cm⁻¹ apparu dans le spectre IR de valeur théorique 1797,65; 1796,28 cm⁻¹ du C₁₂H₁₅NO₃ et •C₁₂H₁₄NO₃ respectivement.

La valeur expérimentale de fréquence exprimée en cm⁻¹ du C-NO₂ est 1500, d'après les résultats théoriques et les spectres IR du C₁₂H₁₅NO₃ et •C₁₂H₁₄NO₃, on observe une approche des valeurs théoriques 1554,63 ; 1553,35 cm⁻¹ respectivement par rapport à la valeur expérimentale, on remarque une déférence de la longueur de pic présentée dans les spectres IR des figures III-6, III-7 entre le Carbuferan et le Carbuferan radical correspond le lien C-O qui se trouve dans la région 1231,15 cm⁻¹ et 1186,36 cm⁻¹ respectivement.

III-10 Etude des orbitales moléculaire

L'étude des orbitales HOMO (*the Higest Occupied Molecular Orbital*) et LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) est particulièrement important, étant donné que la théorie des orbitales moléculaires frontière indique que ces orbitales –là concerne la réactivité d'une molécule.

Pour expliquer plusieurs types de réactions et pour obtenir la position la plus réactive dans les systèmes conjugués, on utilise des orbitales moléculaires et leurs propriétés telles que l'énergie [26], HOMO et LUMO sont les orbitales les plus importants d'une molécule. Les valeurs propres d'HOMO et de LUMO et leur écart énergétique reflètent l'activité biologique de la molécule. Une molécule présentant un faible intervalle entre les orbitales frontières est

plus polarisable et est généralement associée à une réactivité chimique élevée et à une stabilité cinétique faible [27, 28]. Les électrons contenant l'orbite externe ont tendance à donner ces électrons en tant que donneurs d'électrons et donc le potentiel d'ionisation est directement lié à l'énergie d'HOMO. De l'autre LUMO est directement lié à l'affinité des électrons [29, 30].

Dans cette étude électronique et énergétique de ces orbitales, on représente la localisation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO avec leurs diagrammes d'énergies à l'aide de la méthode DFT B3LYP/6-311++ G (2d, pd), les figures III-8, III-9, III-10 et le tableau III-10 expliquent cette étude

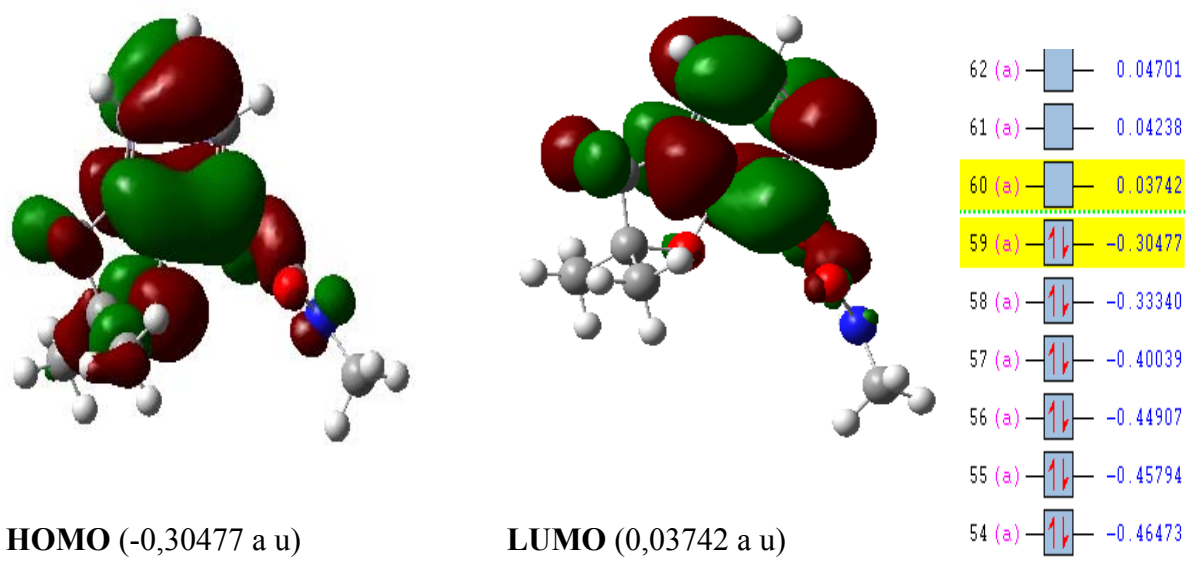
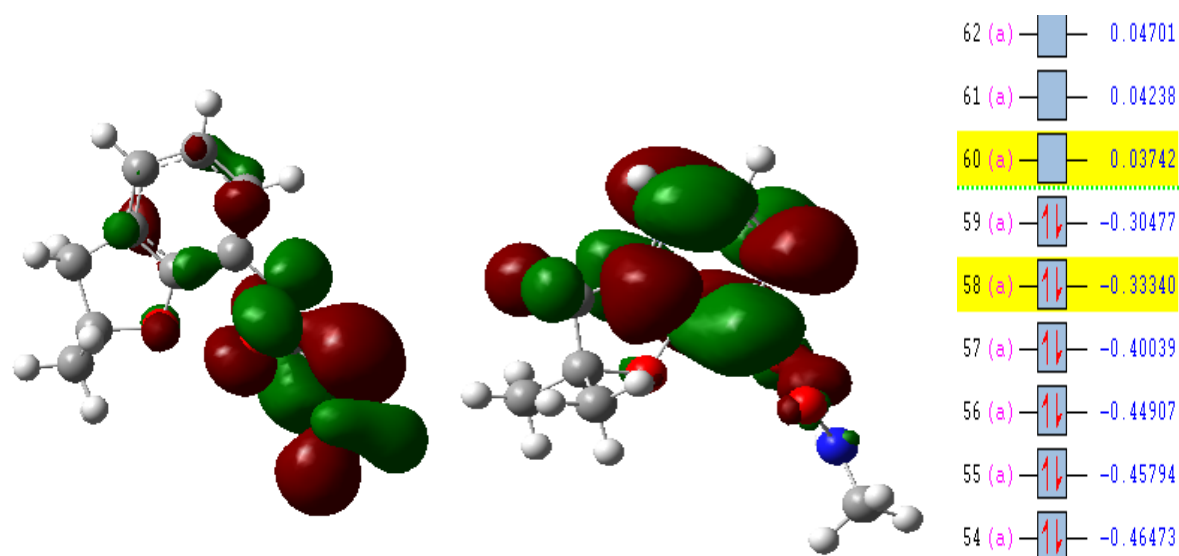


Figure III-8: La représentation graphique d'excitation d'orbitale HOMO → LUMO du C₁₂H₁₅NO₃

D'après la figure III-8 les orbitales *HOMO* d'énergie -0,30477(a u) de la molécule Carbuferan C₁₂H₁₅NO₃ se localisent sur les liaisons de cycle ainsi que sur les atomes de carbone C₁, C₂, C₈, C₁₄, l'atome d'azote N₂₆, et l'atome d'oxygène O₁₃ ceci présentent les sites électrophiles de la molécule, en revanche, les orbitales *LUMO* d'énergie 0,03742 (a u) se localisent sur les atomes de cycle benzène, alors que l'écart d'énergie $\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO} = -0,34219$ (a u) selon le tableau III-9.

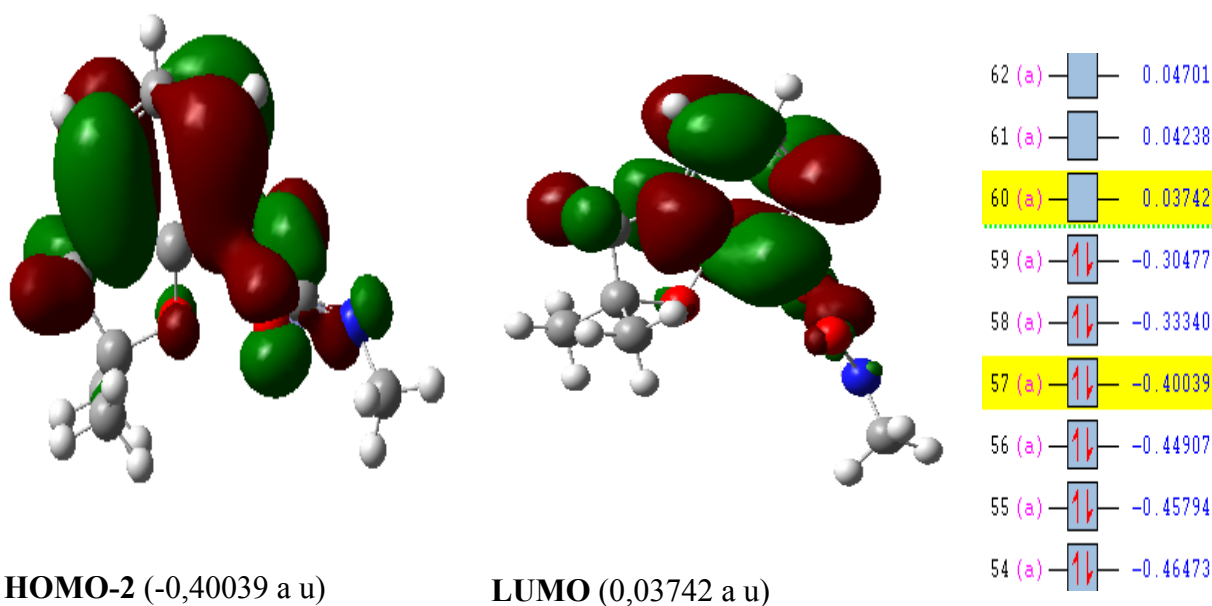


HOMO-1 (-0,33340 a u)

LUMO (0,03742 a u)

Figure III-9: la représentation graphique d'excitation d'orbitale HOMO-1 →LUMO du C₁₂H₁₅NO₃

La figure III-9 représente l'excitation $\pi \rightarrow \pi^*$ d'orbital HOMO-1 →LUMO du C₁₂H₁₅NO₃, le Gap d'énergie $\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} = -0,37082(\text{a u})$, les orbitales HOMO-1 d'énergie -0,33340 (a u) se localisent presque sur les atomes de radical dans la partie droite de la molécule, se sont les sites électrophiles, exactement sur les atomes d'oxygène O₂₃, O₂₅, les atomes de carbone C₂₄, C₂₈, l'atome d'azote N₂₆ et les atomes d'hydrogènes H₂₇, H₂₉, H₃₀, H₃₁.



HOMO-2 (-0,40039 a u)

LUMO (0,03742 a u)

Figure III-10: la représentation graphique d'excitation d'orbitales HOMO-2 et LUMO du C₁₂H₁₅NO₃

Chapitre III L'optimisation géométrique des pesticides (C₁₂H₁₅NO₃, •C₁₂H₁₄NO₃)

La troisième excitation $n \rightarrow \pi^*$ d'orbital HOMO-2 d'énergie -0,40039 (a.u.) se positionnent sur quelques atomes de cycle benzène et couvre une partie de radical et quelques atomes du deuxième cycle, ainsi que les atomes C₂, C₃, C₅, C₆ et O₁₃, O₂₃, O₂₅ et H₁₂, H₂₂, le diagramme énergétique Gap montre que $\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} = -0,44132$ (a.u.).

On peut dire que, les excitations $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ des orbitales moléculaires HOMO \rightarrow LUMO, HOMO-1 \rightarrow LUMO, HOMO-2 \rightarrow LUMO respectivement, sont variées d'une orbital à l'autre ceci est dû à la différence d'énergie et la stabilité de la molécule.

Tableau III-10: Les excitations et l'écart des énergies en (a.u.) et (eV) d'orbital HOMO, LUMO

Orbitales	HOMO \rightarrow LUMO	HOMO-1 \rightarrow LUMO	LUMO \rightarrow HOMO-2
Excitation	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
Ecart d'énergies (a.u.)	-0,34219	-0,37082	-0,44132
Ecart d'énergies (eV)	-9,30756	-10,08630	-12,00390

(1 a.u. = 27,2 eV)

III-11 Le spectre UV du Carbuferan

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région d'ultraviolet et du visible. La spectroscopie d'absorption dans l'UV est une méthode très commune dans une recherche scientifique, elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée d'unité (nm) [31]

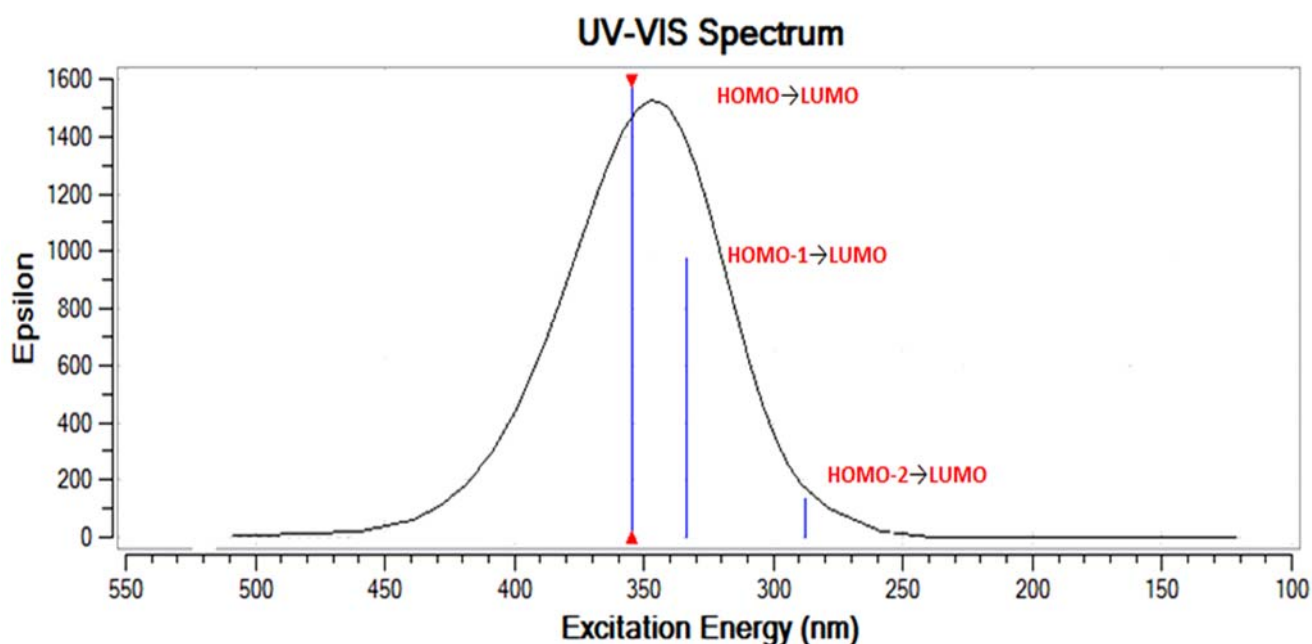


Figure III-11: Spectre UV-VIS (nm) des orbitales HOMO et LUMO du Carbuferan

Tableau III-11: Les longueurs d'onde en (nm) des excitations des orbitales du Carbuferan

Excitations	HOMO→LUMO	HOMO-1→LUMO	HOMO-2→LUMO
Langueur (nm)	354,39	333,69	287,72

Selon la figure III-11 et le tableau III-11 effectuées par logiciel Gaussian09 avec la méthode TD DFT fonctionnelle B3LYP de base 6-311++G (2d, pd), on peut dire que le spectre UV-VIS de la molécule Carbuferan expliquer les trois excitations énergétiques HOMO→LUMO, HOMO-1→LUMO, HOMO-2→LUMO, il est continu et constitué de large bonde présente un maximum absorbance auquel correspond une longueur d'onde notée $\lambda_{\max} = 340$ nm après la projection sur l'axe de longueur d'onde, par exemple : l'excitation HOMO-2→LUMO d'un faible écart d'énergie $\Delta E = -12,00390$ ev selon le tableau III-10 d'une l'longueur d'onde $\lambda = 287,72$ nm, la grande valeur de longueur d'onde $\lambda = 354,39$ nm portée par l'excitation HOMO→LUMO

III-12 Les spectres RMN de C¹³ et H¹ du Carbuferan

La résonance magnétique nucléaire RMN est un outil important pour déterminer la structure d'une molécule, RMN a une origine par rapport aux autres techniques spectroscopiques qui permet de donner des informations exactes et résultats précises sur les

Chapitre III L'optimisation géométrique des pesticides (C₁₂H₁₅NO₃, •C₁₂H₁₄NO₃)

majorités des atomes de la molécule étudiées leurs déplacements chimiques, la caractérisation des différents déplacements chimiques des H¹ et C¹³ et la pureté d'une composée sont classées comme des avantages de RMN.

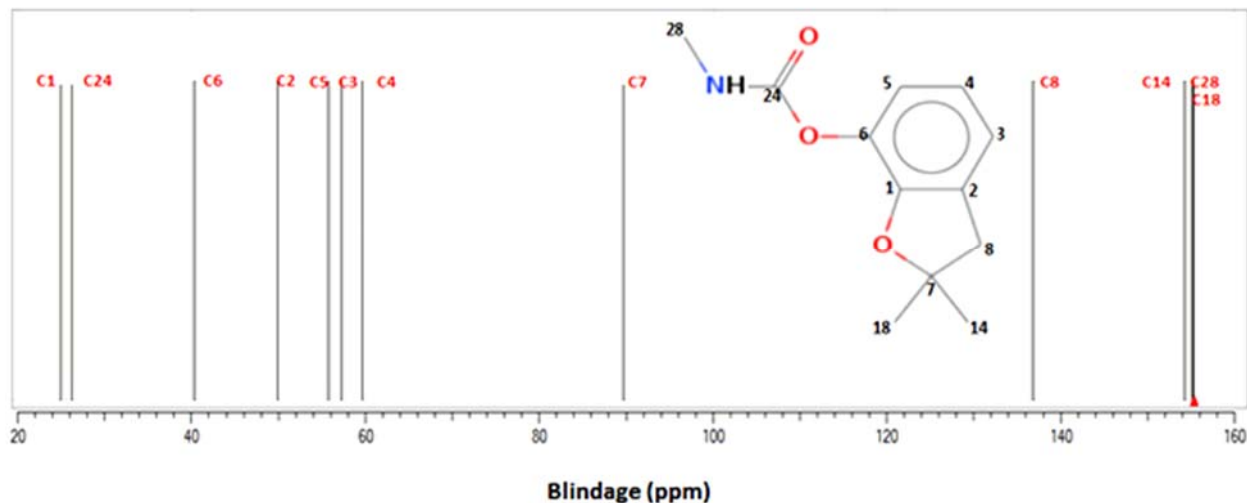


Figure III-12: Spectre RMN du carbone C¹³ de la molécule Carbuferan déterminé avec DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd).

L'observation des signaux de déplacements chimiques sur le spectre RMN C¹³ déterminées par la méthode DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd) illustrée dans la figure III-12 indique la présence de tous les atomes de carbone de la molécule C₁₂H₁₅NO₃ (la formule du Carbuferan explique la numérotation des atomes de C), le blindage de carbone C-24 ($\delta=26,17$) montre que la molécule contient la fonction **C=O**, tous les déplacements chimiques des atomes de carbone sont regroupés dans le tableau III-12 à l'aide de logiciel Gaussian09.

Tableau III-12: Déplacement chimique (ppm) de carbone C¹³ du Carbuferan.

Atomes	δ (ppm)	Atomes	δ (ppm)
C-1	24,96	C-4	59,67
C-24	26,17	C-7	89,72
C-6	40,37	C-8	136,85
C-2	49,96	C-14	154,30
C-5	55,83	C-28	155,23
C-3	57,30	C-18	155,25

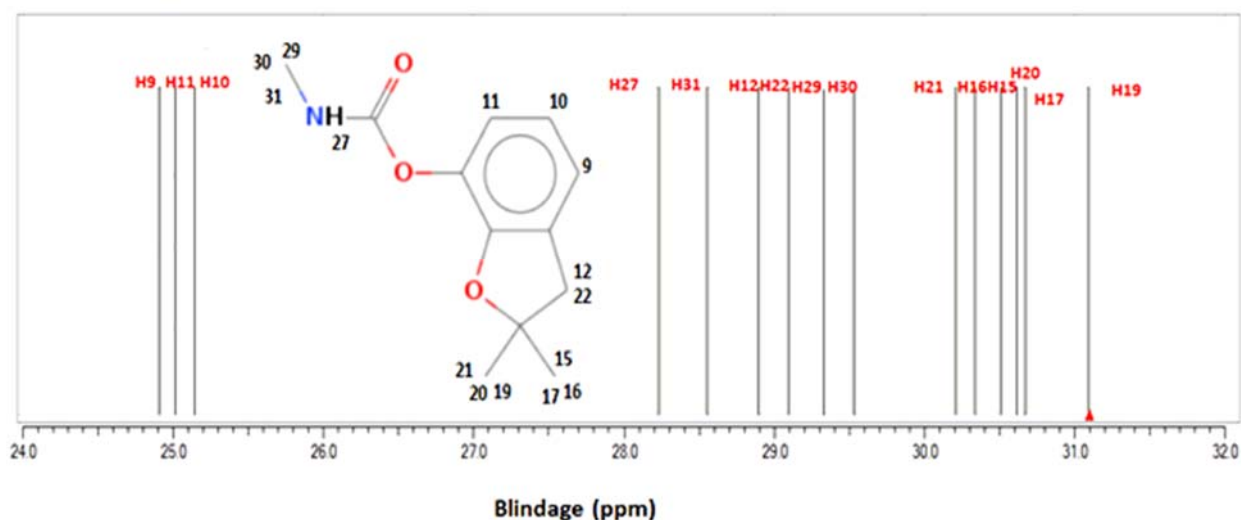


Figure III-13: Spectre RMN d'Hydrogène H¹ de la molécule Carbuferan déterminé avec DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd)

Le spectre RMN H¹ présenté dans la figure III-13 obtenu par la méthode DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd) montre la présence de tous les atomes d'hydrogène de la molécule C₁₂H₁₅NO₃ (la formule du Carbuferan indique la numérotation des atomes d'H), le signal de proton H-27 ($\delta=28,22$ ppm) nous montre qu'il excite la fonction amine **N-H**. Tous les déplacements chimiques des atomes de d'hydrogènes sont regroupés dans le tableau III-13 à l'aide de logiciel Gaussian09.

Tableau III-13: Déplacement chimique (ppm) d'hydrogène H¹ du Carbuferan.

Atome	δ (ppm)	Atome	δ (ppm)
H-9	24,90	H-30	29,52
H-11	25,01	H-21	30,21
H-10	25,14	H-16	30,33
H-27	28,22	H-15	30,50
H-31	28,55	H-20	30,61
H-12	28,89	H-17	30,67
H-22	29,09	H-19	31,09
H-29	29,32	/	

RÉFÉRENCE DU CHAPITRE III

Référence du chapitre III

- [1]: D.R. Hartree, Proc.Camb, Phil.Soc ,24(1928),89;ibid 24(1928),111
- [2]: V. Fock, Z. Physik, 61(1930), pp 126-148
- [3]: J.L. Rivail, Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, 2^{ème}éd, 1999
- [4]: C. Moller, M.S.Plesset, Phys.Rav, 46(1934), pp618-622
- [5]: J.C. Slater, Phys.Rav, 34.1293(1929)
- [6]: W.Pauli, Z.Physik, 31.765(1925)
- [7]: A.Szabo, N.S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1982
- [8]: L. H.Thomas, Proc. Cambridge, Philos. Soc, 23(1927), 542
- [9]:E.Fermi, Z.Phys, 48(1928), 73
- [10]:P.Hohenberg, W.Kohn, Phys.Rev, 136(1964), B 864
- [11]:W.Kohn, L.J.Sham, Phys.Rev, 140(1965), A 1133
- [12]: R.G. Parr, W.Yang, DensityFunctionalTheory, Oxford UniversityPress, 1989
- [13]: P.A. Dirac, Proc.Camb. Phil.Soc, 26(1930), 376
- [14]: P.J. Perdew, PhysicalReviewLetters, 55(1985), 1665-1668
- [15]: P.J.Perdew, K.Burke, M .Ernzerhof, Phys.Rev.Lett, 7(1996), 3865
- [16]: A.D. Becke, A new mixing of Hartree-Fock and local density-functionaltheories, J.Chem.Phys.Vol.98, (1993), pp1372-1377
- [17]: P.J.Perdew, Rationale for mixing exact exchangewithdensityfunctional approximations, J.Chem.Phys.Vol.105, (1996)
- [18]:A.D.Becke, densityfunctionalthermochemistry.III. The role of exact exchange, J.Chem.Phys.Vol.98, (1993)
- [19]:P.J.Perdew, Y.Wang, Accurate and simple analyticrepresentation of the electron-gas correlationenergie, Phys.Rev.B.Vol.45, (1992)

[20]: P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabrowski, Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism force fields, *J. Phys. Chem.* Vol. 98, (1994)

[21]: I. Hanukoglu, *J. Steroid Biochem. Mol.* 43, (1992), 779

[22]: Kévin Mathivon, Etude théorique de l'interaction molécule-substrat, Université Paris-Est, 2013 Français, <http://tel.archives-ouvertes.fr>.

[23]: Fadel L (2006) structure électronique de complexes inorganiques : Interprétation théorique de la structure moléculaire et des propriétés, Thèse de doctorat d'état, Université Mentouri-Constantine

[24]: logiciel Gauss View 5.0

[25]: Infrared interprétation, www2.ups.edu >IR>IRInterprétation.

[26]: N. Choudhary, S. Bee, A. Gupta, P. Tandon, comparative vibrational spectroscopic study, HOMO-LUMO and NBO analysis of N-(phenyl)-2,2-dichloroacetamide, N-(2-chlorophenyl)-2,2-dichloroacetamide and N-(4-chlorophenyl)-2,2-dichloroacetamide based on density functional theory. *Comp. Theor. Chem.* (2013) 1016:8-21

[27]: L. Sinha, O. Prasad, V. Narayan, S.R. Shukla, Raman, FT-IR Spectroscopic analysis and first-order hyperpolarizability of 3-benzoyl-5-chlorouracil by first principles, *J. Mol. Simul.* (2011) 37:153-63.

[28]: B. Kosar, C. Albayrak, Spectroscopic investigations and quantum chemical computational study of (E)-4-methoxy-2-[(p-tolylimino) methyl] phenol. *Spectrochim. Acta.* (2011) 78:160-7.

[29]: G. Gece, The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, *Corros. Sci.* (2008) 50:2981-92.

[30]: K. Fukui, Role of frontier orbitals in chemical reactions. *Science.* (1982) 218: 747-54

[31]: Spectroscopie UV-visible, <https://moodle.univ-nc.nc>>overviewlifes.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse est de faire un modèle existant dans le domaine des pesticides afin d'envisager leurs effets toxiques sur la qualité de l'air. Pour mieux connaître la pollution atmosphérique, il est nécessaire de savoir quelles sont les sources de pollution. Cette connaissance permet ensuite de prendre des mesures de réduction des émissions à la source.

Une fois émis dans l'atmosphère les pesticides et leurs familles (les insecticides, les herbicides, les fongicides) interviennent dans différentes échelles de temps, ils entrent dans l'atmosphère directement au moment du traitement et après application (volatilisation à partir du sol et des plantes), au cours de ce dernier nous avons choisi la molécule du Carbuferan ($C_{12}H_{15}NO_3$) qui se trouve dans la nature se forme liquide, nous avons présentés les propriétés physicochimie de cette molécule.

L'étude théorique du Carbuferan montre qu'il a des effets toxiques sur la santé humaine et l'environnement qui résultent à partir de l'utilisation agricoles et les traitements du sol.

L'étude de l'optimisation géométrique des molécules carbuferan et carbuferan radical a été réalisée avec la méthode de la fonctionnelle de la densité DFT de fonctionnelle B3LYP à base 6-311++G (2d, pd), à l'aide du logiciel Gaussian09, a permis de comprendre leurs arrangements structuraux et leur structures électroniques.

Ce travail offre l'utilisation de la méthode HF (Hartree-Fock) 6-311++G (2d, pd) sa permission de comparer les résultats obtenus avec la méthode DFT. La différence énergétique entre les orbitales frontières HOMO-LUMO montre la stabilité des molécules Carbuferan, Carbuferan radical,

Les calculs sont effectués à fin d'établir une analyse spectroscopique (IR, UV, RMN).

Les résultats obtenus de notre recherche considérés comme une base et une clé pour l'achèvement des autres travaux de recherches.

Résumé

Les implications de la pollution atmosphérique sur la santé humaine et l'impact sur l'environnement sont devenues de plus en plus stricts au cours des dernières années. L'une des nombreux facteurs de pollution, est de savoir l'utilisation excessive des pesticides pour les traitements du sol.

L'étude théorique de la modélisation moléculaire du Carbuferan ($C_{12}H_{15}NO_3$) et Carbuferan radical ($\bullet C_{12}H_{14}NO_3$) donne les propriétés énergétiques et structurales et enrichit la base de donnée. L'optimisation géométrique des molécules ont été effectuée en utilisant la méthode DFT B3LYP/6-311++ G (2d, pd) et la méthode HF/6-311++ G (p, d) à l'aide du logiciel Gaussian09.

Les résultats obtenus montrent que l'abstraction d'hydrogène a une influence sur la stabilité énergétique de la molécule.

Les mots clés : atmosphère, pesticides, Carbuferan, Carbuferan radical, DFT, HF, optimisation, Gaussian09, Gauss View05.

Abstract

The implications of air pollution on human health and the impact on the environment have become increasingly strict in recent years. One of the many pollution factors is the excessive use of pesticides for soil treatments.

The theoretical study of the molecular modeling of Carbuferan ($C_{12}H_{15}NO_3$) and Carbuferan radical ($\bullet C_{12}H_{14}NO_3$) gives the energetic and structural properties and enrich the database.

The geometrical optimization of the molecules was performed using the DFT method B3LYP / 6-311 ++ G (2d, pd) and the method HF / 6-311 ++ G (p, d) using Gaussian09 software.

The results obtained show that the abstraction of hydrogen has an influence on the energy stability of the molecule.

Key words: atmosphere, pesticides, Carbuferan, radical Carbuferan, DFT, HF, optimization, Gaussian09, Gauss View05.

ملخص:

أصبحت آثار تلوث الهواء على صحة الإنسان وتأثيرها على البيئة صارمة بشكل متزايد في السنوات الأخيرة.

الاستخدام المفرط للمبيدات بغرض معالجة التربة أحد العوامل المسببة للتلوث.

تعطي الدراسة النظرية للنمذجة الجزيئية لكاربوفيران ($C_{12}H_{15}NO_3$) و كاربوفيران جذري

($\bullet C_{12}H_{14}NO_3$) الخصائص الحيوية والهيكلية وإثراء قاعدة البيانات. تم إجراء التحسين الهندسي

للجزيئات باستخدام طريقة (DFT B3LYP / 6-311 ++ G (2d Pd)) ، بالإضافة إلى

HF / 6-311 ++ G (p d) ، باستخدام برنامج Gaussian09.

أظهرت النتائج المتحصل عليها أن تجريد الهيدروجين له تأثير على استقرار طاقة الجزيء.

الكلمات المفتاحية: الغلاف الجوي ، المبيدات الحشرية ، الكاربوفيران ، الكاربوفيران الجذري ، DFT ،

HF ، التحسين ، Gaussian09 ، Gauss View05