

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Chimie



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat

par :

BOUMARAF Roumaïssa

Thème :

**Investigation, analyse et traitement des polluants
organiques dans les eaux de surface**

Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie de l'eau
Intitulé de la Formation : Chimie de l'eau

Soutenue le 18 / 10 / 2023

Devant le jury :

Président :	Noura BOUKHALFA	Professeur	Université de Batna 1
Rapporteur :	Sami KHETTAF	M.C.A	Université de Batna 1
Co- Rapporteur :	Azedine FERHATI	Professeur	Université de Batna 1
Examineurs :	Bachir ZOUCOUNE	Professeur	Université d'Oum El Bouaghi
	Fatiha BENMAHDI	M.C.A	Université de Batna 1
	Salah BENSLIMANE	M.C.A	Université de Constantine 1

À mes parents...

Aucun mot ne pourrait exprimer mon respect, mon amour et ma considération, pour les sacrifices qu'ils ont consentis pour mon instruction et mon succès...

A mon père, mon précieux don du dieu, le seul homme de ma vie qui mérite toute l'appréciation, le respect et surtout la confiance.

A ma mère, mon paradis, ma seule amie qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse.

Je vous aime

Rebelle



Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier **Dieu**, notre créateur, pour m'avoir donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce travail.

Ces travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein de laboratoire LCCE Laboratoire de Chimie et Chimie de l'Environnement, groupe de Chimie des Polluants Organiques (CPO), Faculté des Sciences, Département de Chimie, Université de Batna-1.

En préambule, j'adresse ma profonde gratitude envers mon directeur de thèse, le Docteur **Sami KHETTAF** Docteur à l'université de Batna-1, pour son encadrement paternel, sa patience et sa fidélité. Je ne serais le remercier assez pour son soutien et son suivi scientifique le long des années de réalisation de ce travail. Je lui dois beaucoup pour la confiance qu'il m'a témoigné et pour les encouragements et les conseils qu'il m'a prodigués. Dr **Sami KHETTAF** m'a donné l'espoir durant des moments très difficiles, il a toujours été une source d'énergie positive. J'ai vraiment eu la chance de travailler avec une telle personne, assez humble, gentil, qualifié et expérimenté.

Mes vifs remerciements à mon co-directeur de thèse le professeur **Azedine FERHATI** enseignant à l'université de Batna-1, pour avoir co-dirigé cette thèse et pour son soutien, ses encouragements et ses conseils judicieux qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

Mes sincères remerciements vont à Madame **Nora BOUKHALFA**, Professeur au Département des sciences de la matière, Université de Batna-1, qui m'a honoré en acceptant de présider le jury de soutenance.

Je tiens à remercier également Monsieur **Bachir ZOUCOUNE**, professeur à l'université d'Oum El Bouaghi, Madame **Fatiha BENMAHDI**, Docteur à l'université de Batna-1 et Monsieur **Salah BENSLIMANE**, Docteur à l'université de Constantine-1, pour avoir participé en tant qu'examineurs au jury de thèse.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude et reconnaissance envers mes êtres chers les plus importants au monde, qui ont été mes guides et mes soutiens tout au long de mon parcours : mes parents. Sans eux, je n'aurais jamais accompli tout ce chemin.

Enfin, je suis reconnaissant envers mon appui pour avoir partagé les moments de joie. Pour avoir supporté le stress, la fatigue, la distance et mon caractère « difficile » sans une seule plainte. Ce titre de docteur, tu le mérites autant que moi. Du fond du cœur, merci ! 



Liste des abréviations

2,4-D	L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique
B3LYP	Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr
CA	Charbon Actif
CF	Coagulation-Floculation
CL50	La Concentration Létale 50
Da	Dalton
DBO ₅	Demande Biologique en Oxygène
DCE	Théorie de la double couche électrique
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DDT	Dichlorodiphényltrichloroéthane
DFT	La théorie de la fonctionnelle de la densité
DJA	Dose journalière admise
DL50	La Dose Létale 50
DM	Dynamique Moléculaire
E°	Potentiel standard d'oxydoréduction
E _a	Energie d'activation.
ECS	Electrode en calomel saturé
HF	Hartree-Fock
LCAO	Combinaisons Linéaires des Orbitales Atomiques
LMR	Limite maximale de résidus
MCPA	L'acide (4-chloro-2-méthylphénoxy) acétique
MES	Les matières en suspension
MF	Microfiltration
MM	Mécanique Moléculaire
MQ	Mécanique Quantique
NF	Nanofiltration
OA	Oxydation Anodique
·OH	Radical hydroxyle
OI	Osmose inverse
PC	Photocatalyse
PCB	Polychlobiphényles
PCM	Modèle de Continuum Polarisable
PES	Surface d'énergie potentielle
pH	Potentiel hydrogène
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
POP	Polluants Organiques Persistants
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire



SC	Seuil de Coupure
TS	Etat de transition
TST	La théorie de l'état de transition
UF	Ultrafiltration
UV	Ultraviolet



Liste des figures

Chapitre I : Etude approfondie sur les pesticides : Définition, classification et toxicité.

Figure I.1 : La répartition de l'eau sur la terre.....	09
Figure I.2 : Cycle de l'eau.....	10
Figure I.3 : Devenir des pesticides dans l'environnement.....	28
Figure I.4 : Effets de l'exposition aux pesticides sur la santé humaine.....	32

Chapitre II : Traitement des pesticides : Examen des méthodes conventionnelles et avancées

Figure II.1 : Mécanisme de la coagulation-floculation.....	45
Figure II.2 : Schéma de la structure des pores de CA.....	48
Figure II.3 : La différence entre les deux types d'adsorption.....	50
Figure II.4 : Les quatre types d'isothermes.....	52
Figure II.5 : Représentation schématique d'une séparation membranaire.....	58
Figure II.6 : Schéma récapitulatif des procédés baromembranaires en fonction de la taille des espèces retenues.....	62
Figure II.7 : Schéma de module tubulaire.....	65
Figure II.8 : Schéma de Modules à fibres creuses.....	66
Figure II.9 : Schéma de Module plan.....	66
Figure II.10 : Structure interne d'une membrane à spirale.....	67
Figure II.11 : Schéma de la filtration frontale.....	71
Figure II.12 : Schéma de la filtration tangentielle.....	72
Figure II.13 : Différentes formes de colmatage.....	73
Figure II.14 : Différents procédés d'oxydation avancée.....	75
Figure II.15 : La différence entre anion et radical hydroxyle.....	76
Figure II.16 : Schéma présentant le principe de la photocatalyse.....	81
Figure II.17 : Production électro-catalytique des radicaux hydroxyles dans le procédé électro-Fenton.....	83
Figure II.18 : Production électro-catalytique des radicaux hydroxyles dans le procédé d'oxydation anodique.....	85

Chapitre III : Modélisation Moléculaire

Figure III.1 : Les déformations en mécanique moléculaire.....	99
--	----

Chapitre IV : Matériels et Méthodes

Figure IV.1 : Structure moléculaire 2D et 3D de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique.....	134
Figure IV.2 : L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique.....	134
Figure IV.3 : Spectrophotomètre UV-Visible.....	135
Figure IV.4 : Cuves en quartz.....	135
Figure IV.5 : Conductimètre.....	136
Figure IV.6 : pH mètre.....	136
Figure IV.7 : Jar test.....	137
Figure IV.8 : Centrifugeuse.....	137
Figure IV.9 : Voltalab.....	138
Figure IV.10 : Membrane d'Osmose Inverse.....	139
Figure IV.11 : Membrane de Nanofiltration.....	140
Figure IV.12 : Membrane d'Ultrafiltration.....	141
Figure IV.13 : La lampe UV.....	142
Figure IV.14 : Micropipette.....	142
Figure IV.15 : Schéma du montage d'adsorption sur CA.....	143
Figure IV.16 : Montage de charbon actif.....	143
Figure IV.17 : Schéma du montage de filtration par OI.....	144
Figure IV.18 : Montage de filtration par OI.....	144
Figure IV.19 : Schéma du montage de filtration par NF.....	145
Figure IV.20 : Montage de filtration par NF.....	145
Figure IV.21 : Schéma du montage de filtration par UF.....	146
Figure IV.22 : Montage de filtration par UF.....	146
Figure IV.23 : Schéma du montage de photocatalyse.....	147
Figure IV.24 : Montage de photocatalyse « système en batch ».....	147
Figure IV.25 : Montage de photocatalyse « système continu ».....	148
Figure IV.26 : Schéma du montage d'oxydation anodique.....	148
Figure IV.27 : Montage d'oxydation anodique.....	149
Figure IV.28 : Domaine du rayonnement UV-Vis en fonction de la longueur d'onde.....	150
Figure IV.29 : Schéma illustre la méthode de la mesure de débit.....	153

Chapitre V : Résultats et Discussion

Figure V.1 : Courbe d'étalonnage de 2,4-D à différentes concentrations (2,5 à 20 mg/L).....	164
Figure V.2 : Effet de la concentration de coagulant sur le rendement d'élimination de 2,4-D par CF165	

Figure V.3: Effet de la dose de flocculant sur le rendement d'élimination de 2,4-D par CF.....	165
Figure V.4: Effet de temps de décantation sur le rendement d'élimination de 2,4-D par CF.....	166
Figure V.5: Effet de pH initial de la solution sur le rendement d'élimination de 2,4-D par CF.....	166
Figure V.6: Répartition des espèces d'aluminium en fonction du pH tracé par le logiciel Hydra – Medusa.....	167
Figure V.7 : Effet de la dose de CA sur le rendement d'élimination de 2,4-D par adsorption.....	170
Figure V.8 : Effet de temps de contact sur le rendement d'élimination de 2,4-D par adsorption...	171
Figure V.9 : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'élimination de 2,4-D par adsorption..	172
Figure V.10 : Effet de pH initial de la solution sur le rendement d'élimination de 2,4-D par adsorption.....	173
Figure V.11 : Répartition des espèces de 2,4-D en fonction du pH tracé par le logiciel Hydra – Medusa.....	174
Figure V.12: Isotherme d'adsorption de 2,4-D sur CA.....	175
Figure V.13: Linéarisation du modèle de Langmuir pour l'adsorption de 2,4-D sur CA.....	175
Figure V.14: Linéarisation du modèle de Freundlich pour l'adsorption de 2,4-D sur CA.....	176
Figure V.15: Linéarisation du modèle de Temkin pour l'adsorption de 2,4-D sur CA.....	176
Figure V.16 : Effet de temps de contact et la concentration initiale sur l'adsorption de 2,4-D sur le CA.....	179
Figure V.17 : Application de modèle cinétique de pseudo-premier-ordre pour l'adsorption de 2,4-D sur CA.....	179
Figure V.18: Application de modèle cinétique de pseudo-second-ordre pour l'adsorption de 2,4-D sur CA.....	180
Figure V.19 : Effet de la température sur le rendement d'élimination de 2,4-D par Adsorption.....	182
Figure V.20 : Représentation de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption de 2,4-D sur CA.....	182
Figure V.21 : Efficacité d'élimination de 2,4-D par adsorption sur CA après plusieurs cycles de régénération.....	184
Figure V.22 : Effet de débit de recirculation sur le rendement d'élimination du 2,4-D par OI.....	186
Figure V.23 : Effet de pH initial sur le rendement d'élimination de 2,4-D par OI.....	187
Figure V.24 : Effet de la concentration initial de 2,4-D sur son rendement d'élimination par OI.....	188
Figure V.25 : Effet de la présence de sels mono et divalents (NaCl et MgSO ₄) sur le rendement d'élimination de 2,4-D par OI.....	189
Figure V.26 : Effet de débit de recirculation sur le rendement d'élimination du 2,4-D par NF.....	190
Figure V.27 : Effet de pH initial de la solution sur le rendement d'élimination de 2,4-D par NF...	191
Figure V.28 : Effet de la concentration initial de 2,4-D sur son rendement d'élimination par NF.....	192
Figure V.29 : Effet de la présence de sels mono et divalents (NaCl et MgSO ₄) sur le rendement d'élimination de 2,4-D par NF.....	193
Figure V.30 : Rendement d'élimination de 2,4-D par NF en fonction de temps.....	194
Figure V.31 : Efficacité d'élimination de 2,4-D par NF après plusieurs cycles de régénération.....	195

Figure V.32 : Effet temps de contact sur le rendement d'élimination de 2,4-D par photocatalyse....	196
Figure V.33 : Effet de la dose de catalyser (TiO ₂) sur le rendement d'élimination de 2,4-D par photocatalyse.....	198
Figure V.34 : Effet de pH initial sur le rendement d'élimination de 2,4-D par photocatalyse.....	199
Figure V.35 : Effet de la présence de sel (NaCl) sur le rendement d'élimination de 2,4-D par photocatalyse.....	200
Figure V.36 : Effet de la présence de sel mono et divalents (NaCl et MgSO ₄) sur le rendement d'élimination de 2,4-D par photocatalyse.....	201
Figure V.37 : Effet de la température sur le rendement d'élimination de 2,4-D par photocatalyse...	202
Figure V.38 : Application de modèle cinétique de pseudo-premier-ordre pour la dégradation du 2,4-D par photocatalyse à différentes températures.....	203
Figure V.39 : Représentation de l'équation d'Arrhenius pour la dégradation de 2,4-D par photocatalyse.....	203
Figure V.40 : Effet de la température sur le rendement de la dégradation de 2,4-D par photocatalyse.....	205
Figure V.41 : Représentation de l'équation de Van't Hoff pour la dégradation de 2,4-D par photocatalyse.....	205
Figure V.42 : Effet de temps de contact sur le rendement d'élimination de 2,4-D par oxydation anodique.....	207
Figure V.43 : Effet de la densité de courant sur le rendement d'élimination de 2,4-D par oxydation anodique.....	208
Figure V.44 : Effet de la concentration de l'électrolyte support (Na ₂ SO ₄) sur le rendement d'élimination de 2,4-D par oxydation anodique.....	210
Figure V.45 : Effet de pH initial sur le rendement d'élimination de 2,4-D par oxydation anodique.....	211
Figure V.46 : Application de modèle cinétique de pseudo-premier-ordre pour la dégradation du 2,4-D par oxydation anodique.....	212
Figure V.47 : Efficacité d'élimination de 2,4-D des milieux aqueux dans les conditions optimales et avec une concentration initiale de 2,4-D égale à 50 mg/l en utilisant : Coagulation-Floculation (CF), Adsorption sur Charbon Actif (CA), Osmose Inverse (OI), Nanofiltration (NF), Photocatalyse (PC) et Oxydation Anodique (OA).....	213
Figure V.48 : Les différentes voies d'abstraction d'hydrogène possible lors de la réaction du 2,4-D avec le radical [•] OH.....	216
Figure V.49 : Profil énergétique de la dégradation du 2,4-D par le radical [•] OH : calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311G ⁺⁺ (d,p), A : état gazeux, B : état solvaté (PCM).....	217
Figure V.50 : Profil énergétique de la dégradation du 2,4-D par le radical [•] OH : calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311G ⁺⁺ (3df,2p), A : état gazeux, B : état solvaté (PCM).....	218
Figure V.51 : Profil énergétique de la dégradation du 2,4-D par le radical [•] OH : calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311G ⁺⁺ (2d,pd), A : état gazeux, B : état solvaté (PCM).....	219

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude approfondie sur les pesticides : Définition, classification et toxicité.

Tableau I.1 : Caractéristiques de qualité d'une eau minérale naturelle et d'une eau de source Arrêté du 26 juillet 2000 (JO n° 51/00).....	14
Tableau I.2 : Historique des pesticides.....	20
Tableau I.3 : Classification des pesticides en fonction de leur cible.....	22
Tableau I.4 : Classement de quelques familles chimiques de pesticides.....	25
Tableau I.5 : Propriétés physico-chimiques de 2,4-D.....	34
Tableau I.6 : Critères déterminant les différentes catégories de toxicité aiguë des pesticides.....	37

Chapitre II : Traitement des pesticides : Examen des méthodes conventionnelles et avancées

Tableau II.1 : Différences entre adsorption chimique et adsorption physique.....	50
Tableau II.2 : Signification du facteur de séparation R_L	54
Tableau II.3 : Spécificité des 4 procédés baromembranaires.....	59
Tableau II.4 : Caractéristiques des principaux types de membranes organiques.....	63
Tableau II.5 : Avantages et inconvénients des différents modules membranaires.....	67
Tableau II.6 : Avantages et inconvénients des POA.....	74
Tableau II.7 : Comparaison des procédés d'oxydation avancée.....	86

Chapitre IV : Matériels et Méthodes

Tableau IV.1 : Réactifs et produits chimiques.....	133
Tableau IV.2 : Caractéristiques de 2,4-D.....	134
Tableau IV.3 : Caractéristiques de CA utilisé.....	138
Tableau IV.4 : Caractéristiques de la membrane d'osmose inverse.....	139
Tableau IV.5 : Caractéristiques de la membrane de nanofiltration.....	140
Tableau IV.6 : Caractéristiques de la membrane d'ultrafiltration.....	141
Tableau IV.7 : Propriétés physico-chimiques de TiO_2	155

Chapitre V : Résultats et Discussion

Tableau V.1 : Paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption de 2,4-D sur CA.....	177
Table V.2 : Comparison of 2,4-D adsorption onto various adsorbents.....	178
Tableau V.3 : Paramètres cinétiques de l'élimination de 2,4-D sur CA.....	180
Tableau V.4 : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de 2,4-D sur CA.....	183

Tableau V.5 : Effet de débit de recirculation sur le rendement d'élimination du 2,4-D par OI.....	186
Tableau V.6 : Effet de débit de recirculation sur le rendement d'élimination du 2,4-D par NF.....	190
Tableau V.7 : Comparaison de l'efficacité de la dégradation photocatalytique du 2,4-D en utilisant divers catalyseurs.....	198
Tableau V.8 : Paramètres cinétiques de modèle pseudo-premier-ordre pour la dégradation du 2,4-D par photocatalyse à différentes températures.....	204
Tableau V.9 : Les paramètres thermodynamiques de la dégradation de 2,4-D par photocatalyse....	206
Tableau V.10 : Valeurs thermochimiques pour les différentes voies d'abstraction d'hydrogène possibles lors de la réaction du 2,4-D avec le radical $\cdot\text{OH}$, calculées à 1,0 atm.....	220
Tableau V.11 : Les constantes cinétiques et l'énergie d'activation pour la dégradation du 2,4-D par le radical $\cdot\text{OH}$, calculées à trois niveaux à l'état gazeux et solvaté, à une pression de 1,0 atm et à différentes températures.....	222
Tableau V.12 : Pourcentage de participation de chaque voie de réaction (t %) dans la réaction globale de dégradation du 2,4-D par le radical $\cdot\text{OH}$, calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311G++(3df,2p) à l'état gazeux, à une température de 298 K et une pression de 1,0 atm.....	224
Tableau V.13 : Pourcentage de participation de chaque voie de réaction (t %) dans la réaction globale de dégradation du 2,4-D par le radical $\cdot\text{OH}$, calculées à trois niveaux à l'état gazeux et solvaté, à une température de 298 K et une pression de 1,0 atm.....	224

Table des matières

Introduction générale.....01

Partie 1 : Synthèse bibliographique

<i>Chapitre I : Etude approfondie sur les pesticides : Définition, classification et toxicité.</i>
--

I.1. INTRODUCTION.....	08
I.2. Notions hydrologiques.....	08
I.2.1. Définition et rareté de l'eau.....	08
I.2.2. Le cycle de l'eau.....	09
I.2.3. Ressources hydriques naturelles.....	10
I.2.4. Utilisation de l'eau.....	12
I.2.5. La qualité de l'eau.....	12
I.2.5.1 Impacts anthropiques sur la qualité de l'eau.....	12
I.2.5.2. Paramètres de la qualité de l'eau.....	13
I.3. La pollution.....	15
I.3.1. Définition de la pollution.....	15
I.3.2. Types de pollution.....	16
I.3.2.1. Pollution physique.....	16
I.3.2.2. Pollution chimique.....	16
I.3.2.3. Pollution microbiologique.....	16
I.3.3. Pollution de l'eau.....	16
I.3.3.1. L'origine de la pollution dans les cours d'eau.....	17
I.3.3.2. Les substances polluantes des milieux aquatiques.....	17
I.3.3.3. La pollution par les pesticides.....	17
I.4. Les pesticides.....	18
I.4.1. Définition des pesticides.....	18
I.4.2. Historique des pesticides.....	18
I.4.3. Classification des pesticides.....	20
I.4.3.1. Selon la cible visée.....	20
I.4.3.2. Selon la nature chimique.....	21
I.4.4. Rôle et importance des pesticides.....	25
I.4.5. Devenir des pesticides dans l'environnement.....	26
I.4.6. La toxicité des pesticides.....	27
I.4.6.1. Toxicité aiguë.....	27
I.4.6.2. Toxicité chronique.....	28
I.4.7. Impact des pesticides sur l'environnement et la santé humaine.....	28
I.4.8. Les résidus des pesticides et indices toxicologiques.....	30
I.4.8.1. Limite maximale de résidus (LMR).....	31
I.4.8.2. Dose journalière admise (DJA).....	31
I.5. Pesticide étudié dans ce travail.....	32
I.5.1. Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D).....	32
I.5.1.1. Définition de 2,4-D.....	32
I.5.1.2. Propriétés de 2,4-D.....	32

I.5.1.3. Utilisation de 2,4-D.....	33
I.5.1.4. Impact de 2,4-D sur l'environnement et l'être humain.....	34
I.5.1.5. La toxicité du 2,4-D.....	35
I.6. CONCLUSION.....	36
Références bibliographiques.....	37

<i>Chapitre II : Traitement des pesticides : Examen des méthodes conventionnelles et avancées</i>

II.1. INTRODUCTION.....	42
II.2. Traitement des pesticides.....	42
II.2.1. Le processus de coagulation-floculation.....	42
II.2.1.1. Mécanisme de la coagulation-floculation.....	43
II.2.1.2. Facteurs influencent la coagulation et la floculation.....	43
II.2.2. Adsorption sur charbon actif.....	44
II.2.2.1. Définition du charbon actif (CA).....	44
II.2.2.2. Fabrication du charbon actif.....	44
II.2.2.3. Propriétés physico-chimiques du charbon actif.....	45
II.2.2.4. Définition de l'adsorption.....	47
II.2.2.5. Mode d'adsorption.....	48
II.2.2.6. Les étapes de l'adsorption.....	49
II.2.2.7. Isothermes d'adsorption.....	49
II.2.2.7.1. Modélisation des isothermes.....	50
1) Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	51
2) Isotherme d'adsorption de Freundlich.....	52
3) Isotherme d'adsorption de Temkin.....	52
II.2.2.8. Cinétique d'adsorption.....	53
II.2.2.8.1. Modèles cinétiques d'adsorption.....	53
1) Modèle de pseudo-premier ordre.....	53
2) Modèle de pseudo-second ordre.....	54
II.2.2.9. Thermodynamique d'adsorption.....	55
II.2.3. Les techniques membranaires.....	56
II.2.3.1. Définition de la membrane.....	56
II.2.3.2. Procédés baromembranaires.....	57
II.2.3.3. La nature chimique de matériau.....	60
II.2.3.4. Modules membranaires.....	61
II.2.3.5. Caractéristiques des membranes.....	65
II.2.3.6. Modes de filtration.....	68
II.2.3.7. Colmatage des membranes.....	70
II.2.3.8. Nettoyage des membranes.....	71
II.3. Dégradation des pesticides par les procédés d'oxydation avancée.....	71
II.3.1. Radicaux hydroxyles.....	73
II.3.1.1. Description et caractéristiques de radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$	73
II.3.1.2. Réactivité des radicaux hydroxyles.....	74
II.3.2. Les différents procédés d'oxydation avancée.....	75
II.3.2.1. Procédés photochimique homogène.....	75
II.3.2.2. Procédés photochimiques hétérogène.....	76

II.3.2.3. Procédés électrochimiques.....	80
II.3.3. Avantages et inconvénients.....	83
II.4. CONCLUSION.....	85
Références bibliographiques.....	86

Chapitre III : Modélisation Moléculaire

III.1. INTRODUCTION.....	92
III.2. Modélisation Moléculaire.....	92
III.3. Méthodes de la modélisation moléculaire.....	95
III.3.1. La mécanique moléculaire (MM).....	95
III.3.2. La dynamique moléculaire (DM).....	98
III.3.3. La mécanique quantique (MQ).....	100
III.3.3.1. L'équation de Schrödinger.....	100
III.3.3.2. Méthodes classiques de chimie quantique.....	103
1) Méthodes Ab initio.....	103
2) Les méthodes semi empiriques.....	106
3) Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	107
III.4. Les modèles théoriques de la solvation.....	111
III.4.1. Le modèle explicite.....	111
III.4.2. Le modèle implicite.....	111
III.5. Calculs de la modélisation moléculaire.....	112
III.5.1. Optimisation de la géométrie.....	112
III.5.2. La fréquence de vibration.....	113
III.5.3. Énergie électrique (E).....	113
III.5.4. Analyse conformationnelle.....	113
III.6. Les paramètres calculés.....	114
III.6.1. Surfaces d'énergie potentielle.....	114
III.6.2. Paramètres thermodynamiques.....	114
III.6.3. Paramètres cinétiques.....	117
III.6.4. Etude spectroscopique.....	119
III.7. Programme utilisé.....	119
III.7.1. Gaussian.....	119
III.7.2. Gaussian 16.....	120
III.7.3. GaussView 6.....	120
III.8. CONCLUSION.....	121
Références bibliographiques.....	122

Partie 2 : Etude expérimentale

Chapitre IV : Matériels et Méthodes

IV.1. INTRODUCTION.....	128
IV.2. Produits chimiques utilisés.....	128
IV.3. Pesticide utilisé.....	128
IV.4. Instruments utilisés.....	130

IV.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible.....	130
IV.4.2. Conductimètre.....	130
IV.4.3. pH mètre.....	131
IV.4.4. Jar test.....	131
IV.4.5. Centrifugeuse.....	132
IV.4.6. Voltalab.....	132
IV.5. Charbon actif utilisé.....	133
IV.6. Membranes utilisées.....	134
IV.6.1. Membrane d’Osmose Inverse (OI).....	134
IV.6.2. Membrane de Nanofiltration (NF).....	135
IV.6.3. Membrane d’Ultrafiltration (UF).....	136
IV.7. La lampe UV utilisée.....	136
IV.8. Micropipette.....	137
IV.9. Pilotes et montages.....	137
IV.9.1. Pilote d’adsorption sur charbon actif.....	138
IV.9.2. Pilote d’osmose inverse.....	139
IV.9.3. Pilote de Nanofiltration.....	140
IV.9.4. Pilote d’Ultrafiltration.....	141
IV.9.5. Pilote de photocatalyse.....	142
IV.9.6. Pilote d’oxydation anodique.....	143
IV.10. Méthode d’analyse de pesticide.....	144
IV.11. La courbe d’étalonnage.....	145
IV.12. Techniques de traitement appliquées pour éliminer le 2,4-D.....	145
IV.12.1. Coagulation-Floculation (CF).....	145
IV.12.2. Charbon actif (CA).....	146
IV.12.3. Procédés membranaires.....	148
IV.12.4. Procédés d’oxydation avancée.....	149
IV.12.4.1. Dégradation de 2,4-D par photocatalyse.....	149
IV.12.4.2. Dégradation de 2,4-D par oxydation anodique.....	152
IV.13. Calcul théorique.....	153
IV.14. CONCLUSION.....	154
Références bibliographiques.....	155

Chapitre V : Résultats et Discussion

V.1. INTRODUCTION.....	157
V.2. Elimination du 2,4-D par des techniques classiques.....	159
V.2.1. Elimination du 2,4-D par Coagulation-Floculation (CF).....	159
V.2.2. Elimination du 2,4-D par Carbon Actif (CA).....	164
V.2.2.1. Effet de la dose initial de CA sur l’élimination de 2,4-D par adsorption sur CA.....	164
V.2.2.2. Effet de temps de contact sur l’élimination de 2,4-D par adsorption sur CA.....	166
V.2.2.3. Effet de la vitesse d'agitation sur l’élimination de 2,4-D par adsorption sur CA.....	167
V.2.2.4. Effet de pH initial de la solution sur l’élimination de 2,4-D par adsorption sur CA....	168
V.2.2.5. Modélisation de l’isotherme d’adsorption de 2,4-D sur CA.....	169
V.2.2.6. Modélisation de la cinétique d’adsorption de 2,4-D sur CA.....	173
V.2.2.7. Etude thermodynamique de l’adsorption de 2,4-D sur CA.....	176

V.2.2.8. Etude de la régénération de CA.....	178
V.3. Elimination du 2,4-D par des techniques sophistiquées.....	180
V.3.1. Elimination du 2,4-D par les techniques membranaires.....	180
V.3.1.1. Elimination du 2,4-D par osmose inverse (OI).....	180
V.3.1.1.1. Effet de débit de recirculation sur l'élimination du 2,4-D par OI.....	180
V.3.1.1.2. Effet de de pH initial sur l'élimination du 2,4-D par OI.....	181
V.3.1.1.3. Effet de la concentration initiale du 2,4-D sur son élimination par OI.....	182
V.3.1.1.4. Effet de la présence de sels mono et bivalents sur d'élimination de 2,4-D par OI.....	183
V.3.1.2. Elimination du 2,4-D par Nanofiltration (NF).....	185
V.3.1.2.1. Effet de débit de recirculation sur l'élimination du 2,4-D par NF.....	185
V.3.1.2.2. Effet de pH initial sur l'élimination du 2,4-D par NF.....	186
V.3.1.2.3. Effet de la concentration initiale du 2,4-D sur son élimination par NF.....	187
V.3.1.2.4. Effet de la présence de sels mono et divalents sur d'élimination de 2,4-D par NF.....	188
V.3.1.2.5. Etude de la régénération de la membrane de NF.....	189
V.3.1.3. Elimination du 2,4-D par Ultrafiltration (UF).....	190
V.3.2. Elimination du 2,4-D par les procédés d'oxydation avancées.....	191
V.3.2.1. Elimination du 2,4-D par photocatalyse.....	191
V.3.2.1.1. Effet de temps de contact sur l'élimination de 2,4-D par photocatalyse.....	191
V.3.2.1.2. Effet de la dose de catalyser sur l'élimination de 2,4-D par photocatalyse.....	192
V.3.2.1.3. Effet de pH initial sur l'élimination de 2,4-D par photocatalyse.....	194
V.3.2.1.4. Effet de la présence des sels sur l'élimination de 2,4-D par photocatalyse.....	195
V.3.2.1.5. Modélisation de la cinétique de dégradation du 2,4-D par photocatalyse.....	197
V.3.2.1.6. Etude thermodynamique de la dégradation de 2,4-D par photocatalyse.....	199
V.3.2.2. Elimination du 2,4-D par oxydation anodique.....	201
V.3.2.2.1. Effet de temps de contact sur l'élimination de 2,4-D par oxydation anodique...	202
V.3.2.2.2. Effet de la densité de courant sur l'élimination du 2,4-D par oxydation anodique.....	203
V.3.2.2.3. Effet de la concentration de l'électrolyte support sur l'élimination de 2,4-D par oxydation anodique.....	204
V.3.2.2.4. Effet de pH initial de la solution sur l'élimination de 2,4-D par oxydation anodique.....	205
V.3.2.2.5. Modélisation de cinétique de dégradation du 2,4-D par oxydation anodique....	206
V.4. Comparaison entre l'efficacité d'élimination de 2,4-D de milieux aqueux par tous les techniques étudiées.....	208
V.5. Conclusion sur la partie expérimentale.....	209
V.6. Calcul théorique.....	210
V.6.1. Calcul des paramètres thermodynamiques.....	210
V.6.2. Calcul des constantes cinétiques.....	216
V.7. Conclusion sur la partie de l'étude théorique.....	220
Références bibliographiques.....	221
Conclusion générale	226
Annexe	230



Introduction générale



Introduction générale

Depuis plusieurs décennies, la production d'eau potable représente l'un des défis majeurs auxquels l'humanité est confrontée en raison de la rareté et de la détérioration de la qualité des sources d'eau utilisées pour l'approvisionnement en eau potable [1, 2]. En effet, la croissance démographique est l'un des facteurs clés, qu'ils soient directs ou indirects, qui contribuent à la détérioration de la qualité des sources d'eau. Ce phénomène se manifeste par une utilisation massive des produits phytosanitaires dans le but d'accroître les rendements de production afin de garantir l'abondance et la qualité des produits, répondant ainsi à la forte demande des consommateurs. Par conséquent, ces pratiques ont entraîné la contamination de l'environnement et l'émergence de nouveaux polluants toxiques et persistants, notamment dans les eaux de surface [3, 4]. À l'heure actuelle, la quantité de produits phytosanitaires utilisés dans le monde s'élève à environ 3,5 millions de tonnes par an [5].

Parmi les produits phytosanitaires employés, les herbicides se distinguent comme étant parmi les composés les plus utilisés [6]. Souvent appelés désherbants, ces composés chimiques agissent comme régulateurs de croissance des plantes dans des applications agricoles et non agricoles. Ils sont classés en deux catégories : sélectifs ou non sélectifs. Les herbicides sélectifs ont pour principal objectif de contrôler certaines espèces de mauvaises herbes sans nuire à la culture souhaitée. En revanche, les herbicides non sélectifs sont utilisés pour débarrasser de grandes zones ou des espaces fortement envahis, tels que les sites industriels et de construction, les voies ferrées, etc., car ils détruisent ou endommagent toutes les plantes avec lesquelles ils entrent en contact [7].

L'un des herbicides les plus utilisés, l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (également connu sous le nom de 2,4-D) est un herbicide sélectif de la formule chimique $C_8H_6Cl_2O_3$, il appartient à la famille des composés d'acide phénoxyacétique [8]. Il est caractérisé par sa haute solubilité dans l'eau (900 mg/L) et sa faible tendance à se combiner avec la matière organique. Il est très répandu et l'un des herbicides les plus employés pour lutter contre les mauvaises herbes, étant donné son coût économique et sa grande sélectivité [9]. Cependant, son utilisation intensive, a conduit à sa présence dans l'environnement, ce qui peut entraîner des problèmes tels que l'altération de l'odeur et du goût de l'eau potable, ce qui peut avoir un impact sur la santé humaine. Pour ces raisons, l'Organisation mondiale de la santé a établi une concentration maximale admissible de 2,4-D dans l'eau potable à 0,03 mg/L, et sa présence à une concentration supérieure à celle recommandée est

considérée comme un composé chimique potentiellement cancérigène pour les humains et l'environnement. Ainsi, il est impératif de l'éliminer complètement ou de réduire sa présence à la limite autorisée afin de préserver la qualité des eaux et de protéger la santé des consommateurs [10].

Diverses techniques sont utilisées pour éliminer le 2,4-D des milieux aqueux, notamment les procédés de traitement conventionnel tels que la coagulation-floculation, l'adsorption sur charbon actif, l'utilisation de résines échangeuses d'ions, etc. [11-13]. En outre, des techniques plus sophistiquées sont également employées, telles que la nanofiltration et les procédés d'oxydation avancés.

Parmi les techniques conventionnelles précédemment mentionnées, l'adsorption sur CA est la plus couramment utilisée en raison de sa simplicité d'emploi, de son coût modique et de sa grande efficacité d'élimination [14]. Cependant, malgré les nombreux avantages du CA pour éliminer le 2,4-D, plusieurs problèmes inévitables subsistent, tels que la durée prolongée nécessaire pour atteindre l'équilibre et la diminution de sa capacité d'adsorption après chaque cycle de régénération. Face à ces inconvénients, la technologie des membranes et les procédés d'oxydation avancée pourraient être considérés comme des alternatives plus efficaces. En effet, elles requièrent moins de temps et de main-d'œuvre, présentent une durée de vie plus longue et conservent une efficacité d'élimination élevée même après plusieurs cycles de régénération, ce qui les rend plus avantageuses [15].

L'une des techniques de traitement par membrane les plus couramment utilisées : la nanofiltration, elle présente plusieurs avantages. Elle est notamment capable d'éliminer efficacement une large gamme de polluants organiques et inorganiques tels que les colorants, les composés pharmaceutiques, les métaux lourds et les nitrates [16]. D'autre part, la photocatalyse et l'oxydation anodique, qui font partie des procédés d'oxydation avancée les plus utilisés, permettent d'éliminer les polluants organiques présents dans les milieux aquatiques. Ces méthodes sont particulièrement appréciées en raison de leur caractère écoénergétique, de leur capacité à décomposer un large spectre de polluants organiques avec l'absence d'additifs chimiques, réduisant ainsi les risques de contamination secondaire [17].

Compte tenu de tous les éléments mentionnés précédemment, ce travail explore à la fois une approche expérimentale et théorique dans le contexte de l'étude de l'élimination d'un pesticide largement répandu, l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D). La partie expérimentale de cette recherche a impliqué l'utilisation des techniques de traitement conventionnelles couramment employées dans la plupart des stations de production d'eau potable des barrages algériens, telles que l'adsorption sur charbon actif (Synthétisé à partir des noyaux d'*Elaeagnus angustifolia*, il s'agit de la première application de ce type de matériaux) et la coagulation-floculation, afin d'évaluer leur efficacité vis-à-vis de ce polluant. En outre, nous avons également étudié l'application de techniques de traitement avancées, utilisées mondialement, telles que la nanofiltration, l'osmose inverse et les procédés d'oxydation avancée représentés par la photocatalyse et l'oxydation anodique. Notre objectif est de suivre l'évolution internationale, de maîtriser les techniques de traitement modernes et d'anticiper la remise en question des approches de traitement classiques pour l'élimination de ce polluant. De plus, notre étude vise à identifier la technique la plus appropriée pour éliminer ce pesticide des milieux aqueux.

Quant à la partie théorique, elle a été conduite par des calculs de chimie quantique à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP et les bases 6-311G++(d,p), 6-311G++(3df,2p) et 6-311G++(2d,pd), qui est à ce jour représente la première recherche scientifique menée sur l'étude théorique de la thermodynamique et de la cinétique de la réaction de dégradation du 2,4-D par les radicaux $\cdot\text{OH}$ en état gazeux et solvaté, impliquant le mécanisme d'abstraction d'hydrogène. Le but est de mieux comprendre le processus de traitement en appliquant les procédés d'oxydation avancée et d'identifier les mécanismes réactionnels associés à l'élimination de ce pesticide.

Afin de présenter ces travaux de manière structurée, nous avons organisé ce document de la manière suivante :

- **Le premier chapitre** est dédié à une étude approfondie sur les pesticides, abordant leur définition, classification et toxicité.
- **Le deuxième chapitre** est réservé à une revue bibliographique sur techniques employées pour le traitement des pesticides.
- **Le troisième chapitre** est consacré à la présentation d'un examen approfondi sur la modélisation moléculaire et ses diverses applications.
- **Le quatrième chapitre** décrit les produits et les méthodes utilisés, couvrant les différentes techniques de traitement conventionnelles et sophistiquées employées, ainsi que les méthodes de calcul théoriques.
- **Le cinquième chapitre** rassemble les résultats de la partie expérimentale et de l'étude théorique.
- **Enfin**, une conclusion générale synthétisant les principaux résultats obtenus dans cette thèse est dressée, accompagnée de perspectives pour de futures recherches.

Références 1

1. Boumaraf, R., et al., *Removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions by nanofiltration and activated carbon*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2022: p. 1-16.
2. Boumaraf, R., et al., *Removal of the neutral dissolved organic matter from surface waters by activated carbon*. Arabian Journal of Geosciences, 2022. **15**(2): p. 1-10.
3. Khettaf, S., et al., *Removal of the neutral dissolved organic matter (NDOM) from surface water by coagulation/flocculation and nanofiltration*. Analytical Letters, 2021. **54**(17): p. 2713-2726.
4. Khettaf, S., et al., *Optimization of coagulation–flocculation process in the treatment of surface water for a maximum dissolved organic matter removal using RSM approach*. Water Supply, 2021. **21**(6): p. 3042-3056.
5. Ates, N., et al., *Removal of pesticides from secondary treated urban wastewater by reverse osmosis*. Environmental Science and Pollution Research, 2022: p. 1-14.
6. Taheri, E., et al., *High surface area acid-treated biochar from pomegranate husk for 2, 4-dichlorophenol adsorption from aqueous solution*. Chemosphere, 2022. **295**: p. 133850.
7. Akpan, U. and B. Hameed, *Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by Ca–Ce–W–TiO₂ composite photocatalyst*. Chemical Engineering Journal, 2011. **173**(2): p. 369-375.
8. Zandsalimi, Y., et al., *Photocatalytic removal of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution using tungsten oxide doped zinc oxide nanoparticles immobilised on glass beads*. Environmental Technology, 2022. **43**(5): p. 631-645.
9. Weetall, H.H. and K.R. Rogers, *A simple assay for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid using coated test-strips*. Analytical letters, 2002. **35**(8): p. 1341-1348.
10. WHO, *2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D), Guidelines for Drinking-Water Quality, second ed.*, Geneva. 2003.
11. Zhang, X., et al., *Investigation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption onto MIEX resin: optimization using response surface methodology*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014. **45**(4): p. 1835-1841.
12. Thuy, P.T., et al., *To what extent are pesticides removed from surface water during coagulation–flocculation?* Water and Environment Journal, 2008. **22**(3): p. 217-223.
13. Aswani, M.T., et al., *Ultrasound–acid modified Merremia vitifolia biomass for the biosorption of herbicide 2, 4-D from aqueous solution*. Water Science and Technology, 2020. **82**(3): p. 468-480.
14. Alves Pimenta, J.A., et al., *Adsorbent selection for pesticides removal from drinking water*. Environmental Technology, 2022. **43**(11): p. 1672-1683.
15. Weng, R., et al., *Preparation of cellulose nanofiltration membranes and their removal of typical pollutants from drinking water*. Water Supply, 2021. **21**(8): p. 4355-4368.
16. Yadav, S., et al., *Advanced membrane technology for the removal of pesticides from water and wastewater*, in *Pesticides Remediation Technologies from Water and Wastewater*. 2022, Elsevier. p. 143-156.
17. Zhang, Y., et al., *Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by a novel photoelectrocatalysis/photoelectro-Fenton process using Blue-TiO₂ nanotube arrays as the anode*. Chemosphere, 2021. **266**: p. 129063.



Partie 1 : Synthèse bibliographique





Chapitre I

Etude approfondie sur les pesticides : Définition, classification et toxicité.



I.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons explorer en profondeur le sujet des pesticides. Nous allons d'abord définir quelques notions de base sur l'eau, la rareté et sa qualité. En suit, nous allons définir ce qu'est un pesticide et sa fonction dans l'agriculture. Nous continuerons en examinant le regroupement des pesticides selon de leur composition chimique et de leur mode d'action. Enfin, nous aborderons la question de la toxicité des pesticides, en examinant les effets potentiels sur l'environnement. Cette étude approfondie sur les pesticides est cruciale pour comprendre les bénéfices et les désavantages associés à leur emploi dans l'agriculture et pour évaluer les alternatives potentielles pour protéger les cultures tout en préservant la santé humaine.

I.2. Notions hydrologiques

I.2.1. Définition et rareté de l'eau

L'eau est considérée comme potable lorsqu'elle peut être consommée sans risque pour la santé. Et pour cela, l'eau doit répondre à des critères précis tels que des paramètres organoleptiques, physico-chimiques et microbiologiques avec l'absence de substances indésirables et toxiques. Il est important de souligner que les limites recommandées pour chaque paramètre peuvent varier d'un pays à l'autre [1].

Bien que l'eau soit considérée comme l'un des éléments les plus disponibles sur notre planète, il est crucial de noter que moins de 1% de cette ressource est réellement disponible pour répondre de manière fiable aux besoins humains. Principalement, l'eau existe sous forme liquide, bien qu'elle il peut également exister sous forme de glace ou de vapeur. Malheureusement, l'eau douce accessible est présent en quantité limitée car 99% de la quantité totale d'eau est représenté par (97% des eaux d'océans), et 2% sous forme glaciers. Le reste de la quantité (soit 1%) se situe dans les nappes phréatiques, et seule une petite fraction se trouve dans les rivières, les lacs, l'humidité et dans le sol [2].

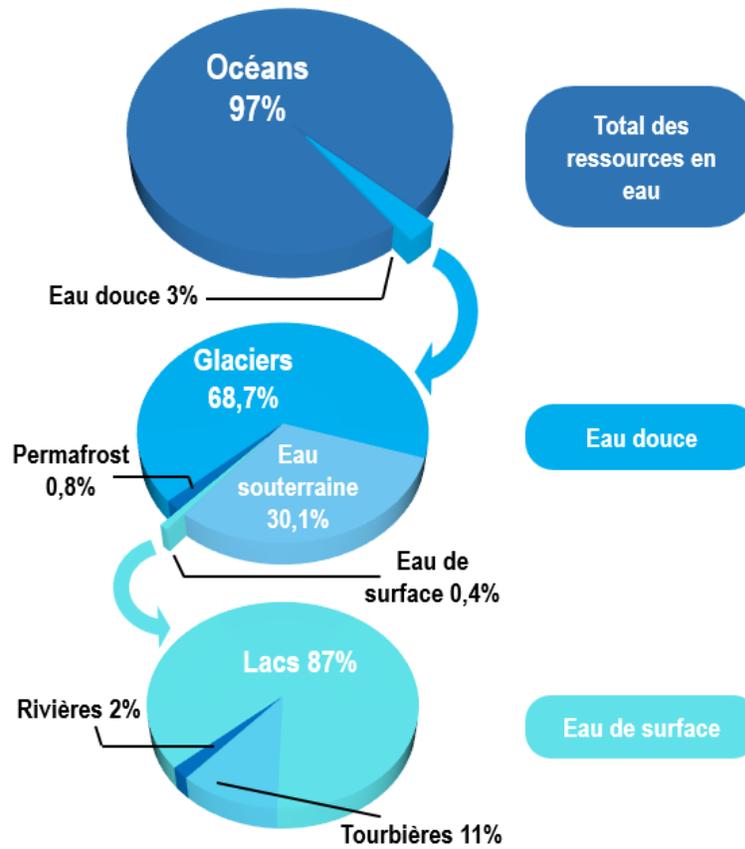


Figure I.1 : La répartition de l'eau sur la terre.

I.2.2. Le cycle de l'eau

L'eau constitue une ressource inestimable sur notre planète, se déplaçant constamment à travers le cycle hydrologique, aussi appelé cycle naturel d'eau. Ce cycle décrit le mouvement perpétuel de l'eau entre ses trois états (liquide, solide et gazeux), au-dessus et en dessous de la surface terrestre. Le volume global d'eau, présent sous ses trois formes, est considéré comme fini, indiquant que la masse totale de l'eau sur notre planète ne varie pas de manière significative.

Le cycle hydrologique débute avec l'évaporation des molécules d'eau à partir des océans, des lacs, des rivières, etc., sous l'influence du rayonnement solaire. La vapeur d'eau s'élève dans l'atmosphère, où l'eau est transformée par refroidissement naturel puis se condense pour former des nuages. Ces derniers reviennent sur terre sous forme de pluie ou de neige tombant sur les continents. Les précipitations sont alors absorbées par les plantes, infiltrées dans la terre pour constituer les eaux souterraines, ou ruissellent à travers les cours d'eau et finalement dans les océans [3].

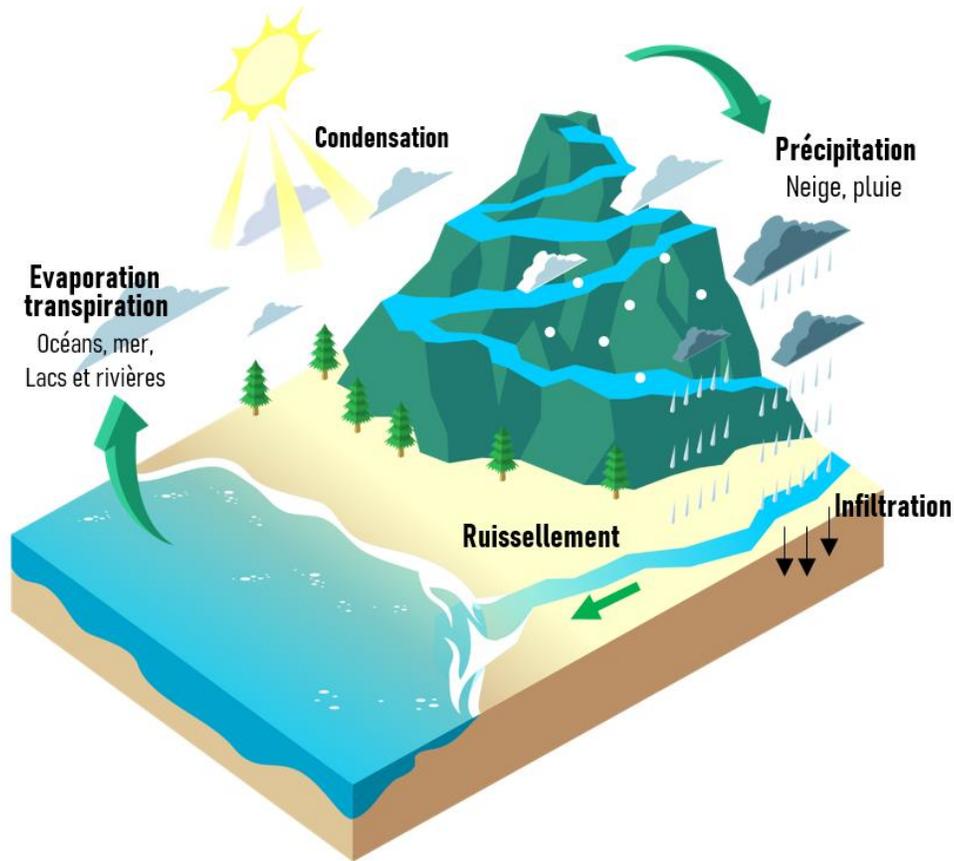


Figure I.2 : Cycle hydrologique de l'eau.

I.2.3. Ressources hydriques naturelles

Les ressources en eau naturelles englobent divers stocks accessibles, y compris les eaux souterraines, les eaux de surface retenues ou circulant dans les barrages, lacs et rivières, ainsi que les eaux marines. Ces différentes origines d'eau possèdent des caractéristiques uniques, et leur utilisation dépend de ses usages spécifiques et de la disponibilité en eau.

I.2.3.1. Les eaux naturelles

Les réservoirs naturels d'eau comprennent principalement les eaux de surface, y compris, les lacs, les réservoirs de barrages, les étangs, et les océans, etc. ainsi que les eaux souterraines. Cependant, l'eau prélevée dans ces milieux naturels ne peut être utilisée directement pour la consommation humaine en raison de sa qualité qui peut être altérée par des polluants. Donc, avant d'être distribuée au public, l'eau doit subir un traitement réglementaire de qualité à chaque étape du réseau. Les types d'eau destinés à l'usage quotidienne par l'homme comprennent, l'eau de

bouteille, l'eau du robinet, (qui peut être de source, minérale naturelle ou traitée), ainsi que l'eau provenant de puits privés [4]. Toutes les eaux pour la consommation humaine ne contiennent pas les mêmes substances minérales en raison de différences dans leur origine ou leur traitement.

1) Les eaux souterraines

Elles représentent une partie précieuse en matière d'eau potable, car elles sont stockées dans les couches de sol et les formations rocheuses souterraines et sont souvent protégées de la contamination. Elles sont en relation avec les autres formes d'eau, notamment, les rivières, les zones humides et les lacs, ainsi que les eaux marines dans les zones côtières. Cette interaction peut conduire à des conséquences sur la qualité et la quantité de ces eaux, en fonction des processus naturels et des activités humaines [5]. Il est donc important de surveiller et de gérer les eaux souterraines pour préserver cette ressource précieuse. Les eaux souterraines sont généralement préférées comme source d'eau potable, car elles sont plus protégées contre la pollution par rapport aux eaux de surface [6].

En effet la quantité et la nature des sels présents dans les eaux souterraines dépendent de la nature géologique du terrain. Cela implique un effet direct sur la qualité des eaux de surface, mais aussi sur la vie dans les écosystèmes aquatiques et terrestres associés. Il est important de noter que, les eaux usées de l'industrie, sont fréquemment rejetées directement dans les eaux de surface et autres cours d'eau, contribuent malheureusement fortement à la détérioration de la qualité des eaux souterraines [7].

2) Les eaux de surface

Ce sont les eaux présentes à la surface du sol, qu'elles coulent ou stagnent comme les rivières, les lacs, les étangs, les barrages, etc. Elles peuvent provenir de nappes souterraines, qui émergent en tant que sources, ou des eaux de ruissellement. Leur composition chimique varie en fonction des terrains traversés au cours de leur parcours, et peut être influencée par des activités humaines comme l'agriculture, l'industrie ou l'urbanisation [8]. Ces eaux peuvent fréquemment abriter des systèmes microbiens en raison des déchets rejetés en leur sein et leur grande surface de contact avec l'environnement extérieur. Par conséquent, ces eaux ne sont généralement pas potables sans traitement préalable [9].

3) Les eaux de mers et océans

Les mers définies comme les plus grandes étendues d'eau disponibles sur la planète. Ils couvrant environ 71% de sa surface. Elles représentent une immense réserve d'eau, contenant environ 97,4% d'eau sur Terre. La quantité en sel de l'eau de mer change en fonction des régions et des conditions environnementales, notamment l'apport en eau douce d'origine des précipitations et des cours d'eau. En général, plus il y a d'eau douce, plus la concentration en sel est faible [10].

I.2.4. Utilisation de l'eau

Avec le temps, l'eau demeure vitale pour diverses utilisations, telles que la consommation humaine, l'aquaculture, l'agriculture, industrie, dans les centrales énergétiques qui utilisent des combustibles fossiles ou l'énergie nucléaire, la production d'électricité et des activités de loisirs comme la natation [11]. Ces activités peuvent être classées en trois catégories :

- Usage domestique.
- Usage agricole.
- Usage industriel.

I.2.5. La qualité de l'eau

La qualité de l'eau est un terme qui fait référence aux propriétés physiques, chimiques et biologiques de l'eau. C'est une tâche qui permet d'évaluer la nature de l'eau naturelle, les effets des activités humaines et les utilisations prévues, notamment celles qui peuvent cause des effets néfastes sur la santé des consommateurs et les écosystèmes aquatiques. En plus la qualité de l'eau dépend de plusieurs facteurs tels que la géologie et les écosystèmes locaux, etc. [12].

I.2.5.1 Impacts anthropiques sur la qualité de l'eau

Les activités humaines ont un effet très remarquable sur la qualité de l'eau. Les rejets industriels et les déchets domestiques polluent les eaux de surface et la nappe phréatique avec diverses polluants chimiques, telles que les métaux lourds, les produit pharmaceutiques et les antibiotiques, etc. De même, les activités agricoles, comme l'utilisation de fertilisants et produits phytosanitaires, peuvent participer à la contamination et la pollution des eaux. Les conséquences anthropiques sur l'eau ont des répercussions direct sur la santé de l'homme, la vie aquatique et la biodiversité en

général [13]. Il est donc crucial d'adopter une gestion sévère des ressources en eau afin de minimiser ces impacts et protéger les ressources en l'eau.

I.2.5.1.1. Impacts de l'agriculture sur la qualité de l'eau

Les activités agricoles et les eaux usées municipales sont les deux principaux contaminants de l'eau. Cependant, la pollution issue de ces deux sources eaux usées est considérée comme une source ponctuelle, provenant d'un point précis. Ces sources sont relativement faciles à surveiller et à réguler car elles sont aisément identifiables. À l'opposé, la pollution agricole est perçue comme une source non ponctuelle, se répandant de manière diffuse à travers le paysage. Elle est souvent occasionnelle et liée à des événements saisonniers ou à des précipitations importantes. En effet, la pollution est transportée à travers les eaux de surface puis se diffuse sur les eaux souterraines vers les eaux réceptrices. Par conséquent, ces sources sont difficiles à quantifier et à contrôler [14].

I.2.5.2. Paramètres de la qualité de l'eau

Pour que l'eau puisse être considérée comme potable et de bonne qualité, elle doit répondre à des normes rigoureuses en termes de caractéristiques physico-chimiques et bactériologiques [15]. Cette eau peut ensuite être consommée sans risque de causer des maladies ou d'autres problèmes de santé.

I.2.5.2.1. Les principaux indicateurs physiques de la qualité de l'eau

- Température (T)
- La conductivité électrique
- La turbidité
- Couleur, odeur et goût
- Potentiel d'hydrogène (pH)
- Les matières en suspension (MES)

I.2.5.2.2. Les principaux indicateurs chimiques de la qualité de l'eau

- Calcium
- Magnésium
- Sodium
- Potassium
- Chlorures
- Sulfates

- Les bicarbonates
- Nitrates et Nitrites
- Ammonium
- Orthophosphates
- La DCO
- La DBO₅

Tableau I.1 : Arrêté du 26 juillet 2000 (JO n° 51/00).les caractéristiques de qualité d'une eau potable

Paramètres	Teneur	Unité
<i>Paramètres organoleptiques</i>		
Odeur	Doit être accessible	
Couleur	25	Mg/l
Turbidité	5	NTU
<i>Paramètres physico-chimiques</i>		
Température	25	°C
pH	6.5 – 8.5	-
Conductivité	1800	µS.cm-1
Résidu sec (110 °C)	2000	ppm
Oxygène dissous (O ₂) _{dis}	30	ppm
Magnésium	150	ppm
Calcium	75 – 200	ppm
Potassium	12	ppm
Chlorures	200 – 500	ppm
Carbonates – bicarbonates	-	-
Sulfates	200 – 400	ppm
<i>SUBSTANCES INDESIRABLES</i>		
Nitrates	50	ppm
MO (permanganate)	3.5	ppm
Phosphates	0.5	ppm

Nitrites	0.1	ppm
Aluminium	0.2	mg/l
Bore	0.3	ppm
Ammonium	0.05 – 0.5	ppm
Cuivre	0.05 – 1.5	ppm
Manganèse	0.5	ppm
Zinc	1 – 5	ppm
Fer	0.3	ppm
Fluorures	-	ppm
Argent -	-	-
Phénols	-	-
Azote Kjeldahl	2	ppm

SUBSTANCES TOXIQUES

Cadmium	0.01	ppm
Mercure	0.001	ppm
Cyanure	0.05	ppm
Chrome	0.05	ppm
Sélénium	0.01	ppm
Nickel	0.02	ppm
Antimoine	0.005	ppm
Plomb	0.05	ppm

I.3. La pollution

I.3.1. Définition de la pollution

Le terme "pollution" désigne toute modification défavorable du milieu naturel. La pollution résulte dans la majorité des cas des activités humaines. Les effets de la pollution peuvent se manifester

par une influence sur la composition physico-chimique de l'environnement naturel et des écosystèmes [16].

I.3.2. Types de pollution

On distingue Trois grandes familles de pollution :

I.3.2.1. Pollution physique

Les rejets domestiques et industriels entraînent différents éléments solides qui contribuent à l'altération la qualité de l'eau :

- Pollution solide
- Pollution thermique
- Pollution radioactive

I.3.2.2. Pollution chimique

Cette pollution résulte de l'introduction de polluants organiques et inorganiques liés aux activités humaines. Elle englobe des substances telles que des solvants, des métaux comme le zinc, le plomb, le cadmium, des hydrocarbures aromatiques, des polyphénols, des produits phytosanitaires, des sels et d'autres composés similaires [17].

I.3.2.3. Pollution microbiologique

La pollution microbiologique peut avoir plusieurs origines telles que les rejets domestiques, l'agriculture et l'industrie. Dans ce cas, l'eau peut alors être contaminée par des micro-organismes pathogènes toxiques, qui peuvent affecter directement la santé humaine et nuire à l'environnement en général.

I.3.3. Pollution de l'eau

Avec l'avancée de l'industrialisation, la pollution de l'eau est passé d'un enjeu régional à un problème mondial. Les activités humaines telles que l'industrie, l'agriculture et les ménages sont responsables de la pollution de grandes quantités d'eau. Les industries utilisent des quantités importantes d'eau, mais la grande partie de celle-ci retourne à l'environnement sous forme d'eau polluée par les déchets, des produits chimiques toxique et des métaux lourds [18]. Les principaux polluants d'origine chimiques de l'eau sont ; les produits chimiques utilisés dans l'industrie mais

aussi en agriculture et dans les effluents d'origine domestique, les nutriments et les métaux lourds [19].

I.3.3.1. L'origine de la pollution dans les cours d'eau

Les origines de la pollution des cours d'eau sont variées et incluent des sources naturelles et anthropogéniques. Parmi les principales sources de pollution : - Les eaux usées domestiques, qui contiennent des contaminants tels que les détergents et les matières fécales. - L'agriculture, où les engrais et les pesticides peuvent être transportés par les eaux de pluie et se retrouver dans les cours d'eau. - L'industrie, où les eaux usées peuvent contenir des produits chimiques, des métaux lourds et d'autres polluants nocifs. En effet, le secteur agriculture est souvent considéré comme la source principale de la pollution des eaux de surface, particulièrement en raison de l'usage intensif des pesticides [16].

I.3.3.2. Les substances polluantes des milieux aquatiques

L'eau non traitée peut contenir différents types de contaminants, tels que des microorganismes (comme des virus et des bactéries), des contaminants inorganiques (comme des sels et des métaux), des polluants chimiques organiques issus des activités industrielles et de l'usage de produits pétroliers, de pesticides, ainsi que des contaminants radioactifs. En effet, parmi les polluants mentionnés précédemment, les pesticides constituent une grande partie [16].

I.3.3.3. La pollution par les pesticides

La présence des pesticides est considérée très dangereuse en raison de leur haute toxicité, de leur durabilité à long terme et de leur faible capacité à se biodégrader. De plus, vu de leur grande durée de vie dans l'eau, ils sont classés comme des polluants organiques persistants (POP). En outre, malgré que les pesticides soient peu solubles dans l'eau, leur grande solubilité dans les lipides conduit à leur bioaccumulation dans les tissus graisseux. De plus, leur semi-volatilité leur confère la capacité de se présenter sous forme de vapeur ou de se lier à des particules dans l'atmosphère, facilitant ainsi leur transport sur de grandes distances [20].

I.4. Les pesticides

I.4.1. Définition des pesticides

Le mot "pesticide", qui provient du vocabulaire anglais, désigne toutes les espèces chimiques employé pour contrôler ou éliminer les organismes vivants qui peuvent être nuisibles pour l'être humaine ou son environnement [21]. Ces éléments nuisibles peuvent menacer ou perturber la production, le stockage, de produits d'origine végétale au bien animale [22]. Les pesticides sont également connus sous les noms de produits phytosanitaires, produits agro-pharmaceutiques, ou bien mêmes produits antiparasitaires à usage agricole. Ils sont très employés pour [23] :

- Augmenter les l'efficacité de production ;
- Contrôler l'agriculture en générale ;
- Préserver les alimentaires ;
- Lutter contre les diverses maladies ;
- Protéger des types spéciaux des plantes, etc.

Généralement, un produit pesticide est une préparation qui contient dans la majorité des cas plusieurs substances, qui sont responsables de l'effet du pesticide, ainsi que d'autres espèces non actives comme des solvants, des tensioactifs et des agents antimousses. Ces adjuvants sont ajoutés pour augmenter l'efficacité des pesticides et faciliter leur utilisation. Ces adjuvants sont généralement composés de deux types de molécules :

- Un ou plusieurs ingrédients actifs, donnent au produit l'effet préféré.
- Un ou plusieurs additifs qui offrent plus activité et facilité d'utilisation.

Selon la définition fournie par la FAO, les pesticides comprennent toute molécule ou mélange de molécules conçus pour repousser, détruire les nuisibles y compris les vecteurs de maladies animales et humaines, ainsi que les espèces végétales ou animales indésirables qui provoquent des dommages ou qui sont autrement nuisibles durant le processus de production ou de stockage des aliments [24].

I.4.2. Historique des pesticides

Deux périodes clés décrivent l'historique des produits phytosanitaires [21] :

➤ Avant 1950

L'utilisation de produits à base d'arsenic. Ils sont employés pour tuer les insectes nuisibles des arbres des fruitiers, ainsi que contre un ravageur notoire de la pomme de terre. Parallèlement aux insecticides, il était une expansion significative des insecticides d'origine naturelle et autres synthétisé. Ces composés sont principalement des composés organochlorés [25].

➤ Après 1950

L'utilisation des pesticides a significativement augmenté durant la période deuxième du XXe siècle. Plusieurs éléments ont influencé de manière significative cette progression, tels que [21]:

- Une productivité accrue.
- La préservation des denrées alimentaires.

La découverte de plusieurs substances, appartenant aux familles carbamates, organophosphorés, et des pyréthrinoïdes. [25].

À partir les années 1960, l'usage des produit phytosanitaires a grimpé en flèche en Amérique du Sud et en Asie. Bien que 65% des pesticides mondiaux soient employé dans les pays modernes, leur usage dans le pays moins développé connaît une augmentation constante.

Tableau I.2 : Historique des pesticides.

Année	HERBICIDES	FONGICIDES	INSECTICIDES
Avant 1900	Sulfate de cuivre Sulfate de fer	Soufre Sels de cuivre	Nicotine
1900-1920	Acide sulfurique		Sels d'arsenic
1940-1950	Phytohormones		Organo-chlorés Organo-phosphorés
1950-1960	Triazines, Urées substituées, Carbamates	Dithiocarbamates phtalimides	Carbamates
1960-1970	Dipyridyles, Toludines	Benzimidazoles	
1970-1980	Amino-phosphanates Propionates	<u>Trizoles</u> <u>Dicarboximides</u> Amides, Phosphites	Pyréthroïdes Benzoyl-urées
1990-2000		<u>Phénylpyrroles</u> <u>Strobilurines</u>	

I.4.3. Classification des pesticides

La classification des pesticides est complexe en raison de la grande diversité de leurs structures, de leurs groupements fonctionnels et de leurs activités spécifiques. Plus de 900 substances actives sont regroupées sous le terme de produits phytosanitaires, et figurent par de plus de 8800 type commercialisé. En effet, deux systèmes de classification sont généralement utilisés à l'échelle mondiale [26] :

- Selon le type de nuisibles à combattre (les organismes-cibles qu'ils visent) ;
- Le second selon la nature chimique de pesticide.

I.4.3.1. Selon la cible visée

Il se base sur le type d'organismes nuisibles que l'on souhaite contrôler. Il y a principalement trois grandes catégories des pesticides en fonction des cibles : les insecticides, les herbicides herbes et les fongicides [26].

1) Herbicides

Les herbicides, qui sont les produits les plus utilisés à l'échelle mondiale, sont conçus pour tuer les mauvaises herbes des cultures [27]. Les herbicides agissent sur les plantes de diverses manières :

- Ils perturbent un hormone appelée 'auxine', qui est l'hormone principale influençant l'augmentation de la taille des cellules.
- Ils perturbent le processus de la photosynthèse.
- Ils inhibent la division cellulaire.
- Ils empêchent la synthèse de cellulose.
- Ils inhibent la synthèse des acides aminés.

2) Insecticides

Les insecticides sont des espèces chimiques employés pour tuer, repousser ou inhiber la croissance des insectes considérés comme nuisibles pour les cultures, les animaux domestiques, l'homme ou son environnement. Ils agissent en perturbant le système nerveux ou le métabolisme des insectes, aussi ils perturber la respiration cellulaire, ce qui entraîne leur mort ou leur incapacité à se reproduire. Les insecticides sont souvent employés en agriculture pour préserver les cultures des ravageurs et des maladies, mais peuvent aussi être utilisés dans divers applications y a compris la

santé publique, pour tuer les vecteurs de maladies telles que les moustiques porteurs de la malaria [27].

3) Fongicides

Les fongicides sont des composés chimiques qui aident à contrôler les champignons mais aussi employé contre les maladies cryptogamiques qui peuvent affecter l'agriculture, comme le mildiou de la vigne, le mildiou de la pomme de terre, et les rouilles des céréales. Les fongicides peuvent agir de différentes manières sur les plantes :

- Ils perturbent la biosynthèse des acides aminés ou des protéines,
- Ils perturbent le métabolisme des glucides,
- Ils inhibent la respiration.

Tableau I.3 : Classification des pesticides en fonction de cible.

Pesticide	Cibles
Insecticides	Insectes
Fongicides	Champignons
Herbicides	Mauvaises herbes
Acaricides	Acarides et l'araignée rouge
Corvicides	Oiseaux ravageurs
Nématocides	Nématodes
Rodenticides	Rongeurs
Molluscicides	Limaces

I.4.3.2. Selon la nature chimique

Les pesticides peuvent être classés selon leur nature chimique en plusieurs catégories, parmi lesquelles :

1) Organochlorés

Sont des molécules organiques synthétisés par chloration d'hydrocarbures aromatiques. Ils ont été largement utilisés dans les années 1950 jusqu'à 1970 [28]. Les pesticides organochlorés ont une toxicité aiguë pour plusieurs animaux et plantes autres que les insectes sélectionnés, comme le phytoplancton. Leur demi-vie, qui est souvent supérieure à 10 ans, conduit à leur accumulation

durable dans une grande partie de la biomasse de végétation. À des doses très faible, ces substances perturbent le système nerveux, l'appareil hépatique, la régulation hormonale et la reproduction de nombreuses espèces, y compris l'animal. À long terme, la plupart de ces molécules se sont révélées être cancérigènes. D'autres organochlorés à utilisation industriel, tels que le chlorure de vinyle, les polychlorobiphényles (PCB) et les dioxines, polluant l'environnement en tant que déchets ou de manière accidentelle [29].

2) Organophosphorés

Sont des esters obtenus par la réaction de nombreux alcools avec l'acide orthophosphorique ou l'acide thiophosphorique. Ils ont été développés en remplacement des pesticides organochlorés en raison de leur rémanence plus faible (environ 2 jours dans l'eau) et de leur sélectivité élevée envers les insectes. Très peu solubles dans la phase aqueuse et facilement à biodégradable. Toutefois, ils ne sont pas persistants et agissent en inhibant de manière irréversible l'acétylcholinestérase au niveau des terminaisons nerveuses [30].

3) Carbamates

Les carbamates sont des dérivés de l'acide carbamique, du tiocarbamique et du ditiocarbamique, possédant des propriétés herbicides, nématicides et insecticides similaires à celles des organophosphorés, en inhibant l'acétylcholinestérase. Leur matière première de synthèse est l'isocyanate de méthyle, qui est très toxique.

Les carbamates sont aussi des anticholinestérasiques, mais leur action est réversible. De plus, leur demi-vie est varié de quelques jours à plusieurs mois, voire plusieurs années dans la nappe phréatique [29, 31].

4) Pyréthroïdes

Sont des insecticides de synthèse, les pyréthrines naturels et les pyréthroides synthétiques, attaquent de mode similaire le système nerveux des insectes en produisant hyper excitation et la paralysie [32].

Les pyréthrinoïdes agissent sur le système nerveux en inhibant la conduction du Na⁺ et du K⁺ dans les cellules nerveuses bloquant ainsi la transmission de l'influx. Ce sont des

insecticides ayant un haut niveau d'activité contre une grande variété d'insectes. Ils agissent rapidement à tous les stades de croissance et particulièrement contre les larves. Ces pesticides sont plus stables à la lumière et détiennent une activité insecticide plus élevée d'environ dix fois comparativement aux pesticides organophosphorés ou aux carbamates.

Les pyréthrinoïdes sont considérés comme très toxiques pour les invertébrés aquatiques et pour la plupart des poissons, Leur rémanence est de l'ordre du mois et ils sont peu toxiques pour les homéothermes [29].

5) Les Dérivés de l'urée

Les urées substituées sont principalement utilisées comme herbicides, tels que le diuron, le monuron et le linuron. Ils agissent en perturbant la photosynthèse des plantes ciblées. Leur persistance dans l'environnement est modérée, avec une demi-vie allant d'un à trois mois. Ces pesticides sont très solubles dans l'eau et présentent une toxicité élevée pour les plantes aquatiques, les algues et les phanérogames marines [33].

6) Triazines

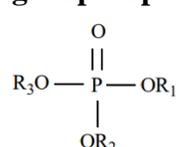
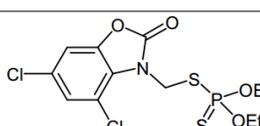
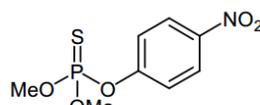
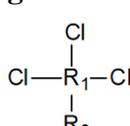
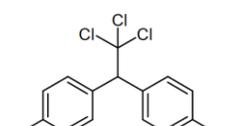
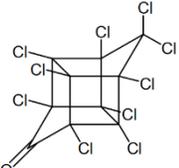
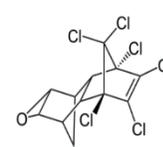
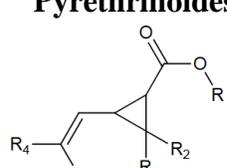
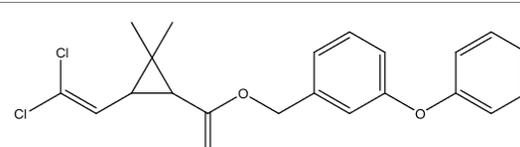
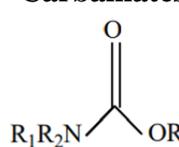
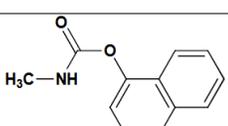
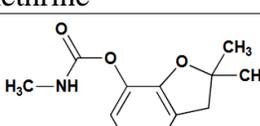
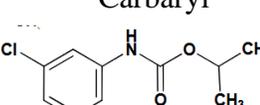
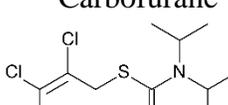
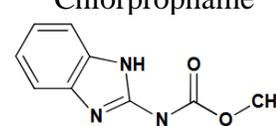
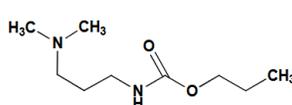
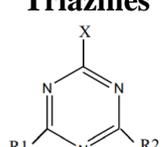
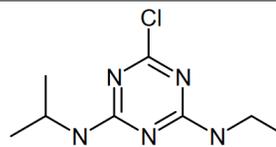
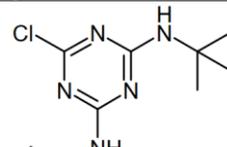
Sont des molécules possédant un noyau hexagonal insaturé constitué par trois atomes de carbone et trois d'azote. Ce sont également des molécules à effet herbicide telles que l'atrazine, le simazine, le prometryne et le terbutryne. Ces produits sont théoriquement peu toxiques pour les animaux homéothermes. Néanmoins, l'atrazine peut se dégrader en nitrosamine, puissant cancérigène. Pour ce qui concerne les flores et les faunes aquatiques, des effets toxiques ont été constatés à partir de concentrations de 10 à 20 $\mu\text{g.l}^{-1}$ d'atrazine dans l'eau. La demi-vie de ces molécules peut atteindre un an dans les sols et plus de trente ans dans les eaux douces. Ce dernier facteur devrait remettre en cause l'opportunité de l'emploi des triazines [29].

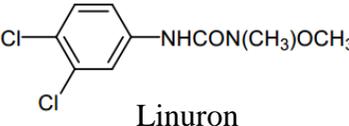
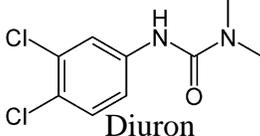
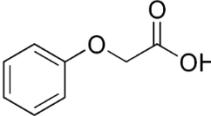
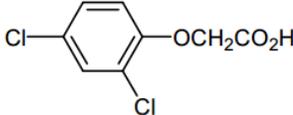
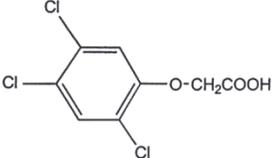
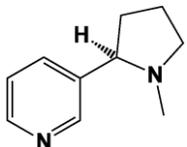
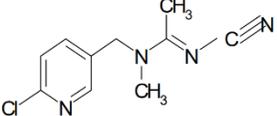
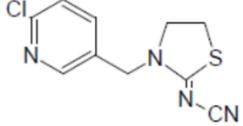
7) Les phénoxyacides

Sont une famille de pesticides herbicides qui agissent en interférant avec la croissance et le développement des mauvaises herbes. Ils sont souvent utilisés pour lutter contre les plantes à feuilles larges, telles que les pissenlits et les chardons, dans les cultures de céréales, de maïs et de soja. Les phénoxyacides les plus couramment utilisés comprennent l'acide 2,4-D et l'acide MCPA.

Cependant, leur utilisation peut avoir des effets négatifs sur l'environnement, notamment la contamination des eaux souterraines et la réduction de la biodiversité végétale [29].

Tableau I.4 : Classement de quelques familles chimiques de pesticides [29, 31, 33-35].

Famille chimique	Exemples des pesticides		Classement selon la cible		
Organophosphorés		 Phosalone	 Parathion	Insecticides	
Organochlorés		 DDT	 Chlordécone	 Diéldrine	Insecticides
Pyréthrinoïdes		 Permethrine		Insecticides	
Carbamates		 Carbaryl	 Carbofurane	Insecticides	
		 Chlorprophame	 Triallate	Herbicides	
		 Carbendazim	 Propamocarb	Fongicides	
Triazines		 Atrazine	 Terbutylazine	Herbicides	

<p>Urées</p> $\text{R}_2\text{R}_1\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}_3\text{R}_4$	 <p>Linuron</p>	 <p>Diuron</p>	Herbicides
<p>Phénoxyacides</p> 	 <p>Acide 2,4dichlorophénoxyacétique</p>	 <p>Acide 2,4,5-Trichlorophénoxyacétique</p>	Herbicides
<p>Néonicotinoïdes</p> 	 <p>Acétamipride</p>	 <p>Thiaclopride</p>	Insecticides

I.4.4. Rôle et importance des pesticides

Malgré tous les risques liés aux pesticides, leurs avantages pour le développement de l'agriculture sont indéniables. Il est possible de citer notamment [27] :

- Protéger les végétaux ou les produits végétaux contre tous les organismes nuisibles ou à prévenir leurs actions.
- Exercer une action sur les processus vitaux des végétaux, pour autant qu'il ne s'agisse pas de substances nutritives (par exemple, les régulateurs de croissance).
- Assurer la conservation des produits végétaux, sauf si ces substances ou produits font l'objet de dispositions particulières concernant les agents conservateurs.
- Détruire les végétaux indésirables ou détruire des parties de 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 certains 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) [36].

I.4.5. Devenir des pesticides dans l'environnement

Malgré un souci croissant de protection de l'environnement lors de l'utilisation des produits phytosanitaires, il y a toujours une proportion significative de ces substances n'atteint pas leur cible prévue. En conséquence, une grande partie de la substance active appliquée peut se retrouver, à court ou à long terme, dans l'environnement, principalement sous forme de gouttelettes dans l'air ou sur le sol, suite à la dérive des pulvérisateurs [37].

Ils peuvent alors être soumis à différents processus (Figure I.3) :

- La photo-dégradation.
- La dégradation par le phénomène d'hydrolyse aqueuse ou de biodégradation grâce aux micro-organismes présents dans le sol.
- La rétention dans le sol jusqu'à la formation de résidus liés (adsorption) (par exemple l'accumulation des fongicides à base de cuivre dans les sols).
- Le transport vers d'autres compartiments environnementaux par des processus physicochimiques (volatilisation) ou via un vecteur, l'eau par lixiviation ou ruissellement ou les particules de sol (désorption).

La rétention et la dégradation des pesticides dans les sols sont deux phénomènes fondamentaux conditionnant leur devenir dans l'environnement [38].

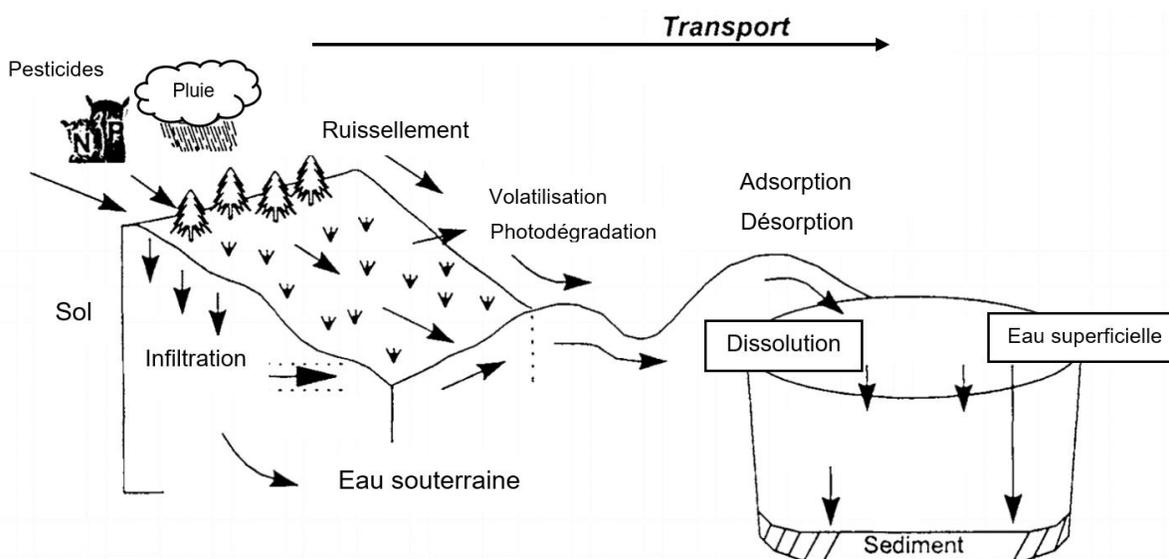


Figure I.3 : Devenir des pesticides dans l'environnement.

I.4.6. La toxicité des pesticides

Les pesticides ont des effets néfastes sur l'homme, sur les animaux et l'environnement en générale. En effet entre 15 à 20% pesticides sont considérées cancérigènes. Cette toxicité des pesticides dépend de plusieurs facteurs, notamment la forme de la formulation (solide, liquide ou gazeuse), les méthodes d'application (pulvérisation, dispersion, etc.), leur persistance et leur mobilité dans les systèmes, ainsi que leur capacité à former des combinaisons toxiques avec d'autres produits chimiques. Il est également important de prendre en compte d'autres propriétés des pesticides, telles que leur volatilité, leur capacité d'accumulation, leur dégradation et leur potentiel catalytique [39]. Cependant, le mode de pénétration est le facteur principal qui conditionne la toxicité de ces produits. Ils peuvent pénétrer l'organisme par voie digestive, respiratoire ou cutanée.

L'Organisation mondiale de la santé (OMS) a classé les pesticides en fonction de leur potentiel de toxicité en quatre catégories : « extrêmement toxiques », « très toxiques », « modérément toxiques » et « légèrement toxiques ». Cette classification est établie en fonction de la concentration à laquelle les effets néfastes des pesticides ont été observés sur les animaux en laboratoire [40].

L'utilisation des pesticides a indéniablement contribué aux progrès de l'agriculture, mais elle représente également un danger croissant pour la santé des populations. Bien que nous disposions aujourd'hui de connaissances plus avancées sur les effets à court terme (toxicité aiguë), les risques à long terme (toxicité chronique) demeurent encore difficiles à évaluer avec précision.

I.4.6.1. Toxicité aiguë

La toxicité aiguë des pesticides est causée par une exposition brève à une dose importante de ces produits chimiques, ce qui peut entraîner des effets immédiats ou rapprochés tels que la manipulation des produits non dilués. Elle résulte d'une mauvaise utilisation, d'un usage accidentel des pesticides (comme des accidents domestiques) ou d'une intoxication volontaire, qui est souvent extrêmement grave. Les pesticides organophosphorés et les carbamates sont les principaux responsables des cas d'empoisonnement par les pesticides. Les signes ou symptômes les plus fréquemment rapportés lors d'une intoxication aiguë aux pesticides comprennent l'irritation cutanée ou oculaire, les maux de tête (céphalées), les nausées, les vomissements, les étourdissements, la fatigue et la perte d'appétit [41].

Auparavant, des essais de toxicité étaient réalisés sur l'animal afin de déterminer la toxicité aiguë d'un produit : il s'agissait de la toxicité induite par l'administration unique et massive d'un produit à l'animal, pour déterminer la **Dose Létale 50 (DL50)** ou de **Concentration Létale 50 (CL50)**, par inhalation. La **DL50** est définie comme étant la dose de produit administrée en une seule fois par ingestion, inhalation, ou voie cutanée, entraînant la mort de 50% de la population animale testée. Elle s'exprime en mg de matière active par kg d'animal, et en mg/L d'air pour la **CL50**. Plus ce chiffre est petit, plus la substance est toxique [27].

I.4.6.2. Toxicité chronique

La toxicité chronique des pesticides résulte d'une exposition prolongée à de faibles doses de ces substances sur plusieurs jours, mois ou années, elle induite aussi par une exposition prolongée à de petites quantités des substances incriminées et à leur accumulation dans l'organisme, ce qui peut finalement dépasser le seuil de concentration toxique. Les signes d'une intoxication chronique sont souvent difficiles à reconnaître et leur délai d'apparition peut être relativement long [42].

Des études épidémiologiques ont aussi soulevé la possibilité de problèmes de santé liés à l'utilisation de pesticides, notamment des problèmes hépatiques, rénaux, immunologiques, cardiovasculaires, endocriniens, respiratoires, hématologiques, oculaires et gastro-intestinaux, ainsi que des modifications comportementales. Ces effets sont généralement observés après une exposition prolongée sur plusieurs mois ou années. Des études ont également établi un lien entre l'utilisation de pesticides et l'apparition de certaines formes de cancer, notamment la leucémie, le cancer du sein, du système nerveux et du poumon [43].

I.4.7. Impact des pesticides sur l'environnement et la santé humaine

En vérité, les pesticides présentent des avantages en termes de protection des cultures et d'augmentation de la production agricole. Cependant, leur utilisation comporte également des risques pour la santé humaine, car ils s'accumulent dans la chaîne alimentaire et peuvent être consommés par les êtres humains. Par ailleurs, les pesticides ont un impact négatif sur la pollution des eaux et des sols, ainsi que sur la vie de la faune et de la flore. En outre, les agriculteurs qui manipulent et utilisent ces produits sont également exposés à des risques pour leur santé [38].

I.4.7.1. Effets sur l'environnement

L'utilisation massive de produits phytosanitaires en agriculture a entraîné une contamination de l'environnement. Ces substances peuvent quitter le site d'application et se propager sur de longues distances, ce qui contribue à leur dispersion dans l'environnement. En effet environ 80 à 90% des pesticides appliqués peuvent se volatiliser en quelques minutes le jour de leur application [44]. Il est estimé que chaque année, environ 2,5 millions de tonnes de pesticides sont utilisées dans le monde pour protéger les cultures [37]. Cependant, selon la plupart des chercheurs, moins de 0,3% de ces pesticides entrent effectivement en contact avec leur cible (tels que les ravageurs et les insectes). Cela signifie que près de 99,7% des produits chimiques déversés sont dispersés ailleurs dans l'environnement [45].

On s'accorde très généralement sur le fait que l'impact environnemental d'un pesticide dépend du degré d'exposition (résultant de sa dispersion et de sa concentration dans l'environnement) et de ses caractéristiques toxicologiques [46]. De ce fait, les pesticides posent de graves problèmes environnementaux, probablement en raison des modes d'application et des effets directs sur les organismes cibles et non ciblés. Ils sont généralement omniprésents, hydrophobes, persistants et résistants à la dégradation.

Les sols et les ressources en eau sont également affectés par la pollution due aux pesticides. Ces produits peuvent causer des dommages importants à la faune aquatique, entraînant notamment des mortalités massives de poissons [47].

I.4.7.2. Effets sur la santé humaine

Les pesticides peuvent causer des effets nocifs sur la santé humaine, dont la gravité dépend du type de pesticide, de la durée et de l'intensité de l'exposition. Ces produits chimiques peuvent pénétrer dans l'organisme par contact cutané, ingestion ou inhalation. Les effets indésirables peuvent se manifester par des symptômes locaux tels que des irritations de la peau, des muqueuses, des réactions allergiques cutanées ou oculaires, des vomissements, une toux ou une gêne respiratoire. Dans les cas d'effets systémiques, ils peuvent toucher un ou plusieurs organes ou systèmes tels que le foie, les reins ou le système nerveux central. L'intoxication massive par un pesticide peut avoir des conséquences graves, parfois mortelles [41]. Les formulations liquides sont généralement plus

dangereuses que les produits à l'état solide, car il est plus difficile pour un solide de traverser la peau ou la muqueuse [48].

Les effets des pesticides sur la santé humaine sont très variables, de nature aiguë et chronique. L'intoxication aiguë peut se manifester immédiatement ou peu de temps après une exposition unique ou de courte durée à un pesticide, et les symptômes peuvent être plus graves [49] : crampes abdominales, des maux de tête, diarrhée, vertiges, nervosité, transpiration excessive, difficulté d'attention, trouble de vision, difficultés respiratoires, convulsions, coma, cécité et très rarement la mort [50]. De plus, une exposition prolongée à des quantités forte de pesticides peut entraîner des maladies chroniques et des effets à long terme qui endommagent plusieurs organes du corps. Parmi les personnes susceptibles d'être endommagés par les pesticides, on trouve les agriculteurs et les ouvriers qui préparent les mélanges [51].

Dhananjayan et al, ont résumé les résultats décrivant l'association entre l'exposition professionnelle aux pesticides et les effets connexes sur la santé des agriculteurs et des travailleurs agricoles exerçant régulièrement des activités agricoles. Les effets néfastes sur la santé humaine sont décrits au-dessous (Figure I.4) [52] :

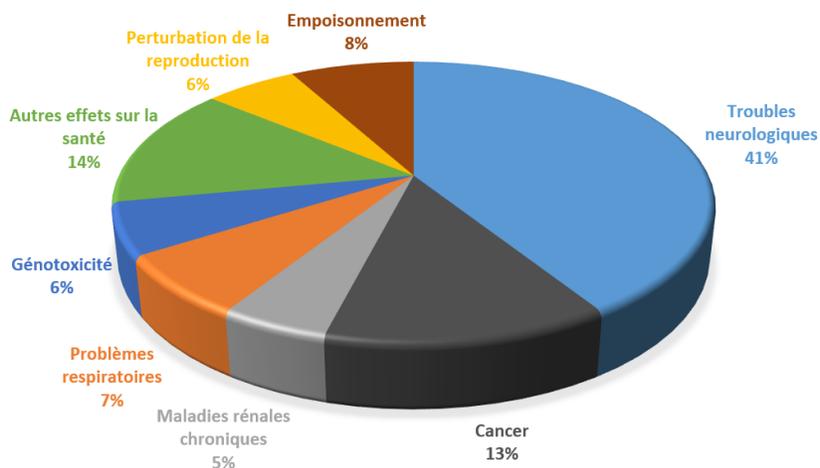


Figure I.4 : Effets de l'exposition aux pesticides sur la santé humaine [52].

I.4.8. Les résidus des pesticides et indices toxicologiques

Un résidu de pesticide est une petite quantité de substance active de pesticide qui reste sur ou dans un produit agricole ou alimentaire après l'application du pesticide. Les résidus de pesticides peuvent être présents sur les cultures, les fruits, les légumes, les céréales et les produits animaux

(comme la viande, le lait et les œufs) et peuvent être transmis à l'homme par la consommation de ces produits.

La présence de ces résidus dans les aliments et l'environnement est une préoccupation constante pour les scientifiques et les organisations de santé publique à travers le monde. Ces résidus peuvent être toxiques et avoir des effets nocifs sur la santé humaine, d'où l'importance de leur surveillance régulière. Cette surveillance est un outil crucial pour garantir la conformité avec la réglementation et assurer le respect des Bonnes Pratiques Agricoles afin de minimiser la présence de résidus de pesticides dans les denrées alimentaires et l'environnement [53].

Le terme « résidu toxique » désigne tout résidu qui peut avoir une incidence sur la santé humaine ou animale en dépassant la dose résiduelle autorisée. Il n'y a pas de composé en soi qui soit toxique, mais plutôt des doses qui peuvent l'être. Afin de détecter, d'identifier et de mesurer les résidus contaminant les matrices de différentes natures, de nombreuses méthodes sophistiquées ont été développées [54, 55].

I.4.8.1. Limite maximale de résidus (LMR)

Elle symbolise la quantité de résidus admissible du point de vue toxicologique. Elle est prévue pour une utilisation dans le commerce international. Par conséquent, il s'agit de la concentration maximale légale de résidus de pesticides permettant que les produits alimentaires soient encore commercialisables. Elle est exprimée en milligramme de résidus par kilogramme de produit alimentaire [38].

I.4.8.2. Dose journalière admise (DJA)

C'est la quantité d'une substance qui peut être ingérée chaque jour tout au long d'une vie sans entraîner de risque ou d'effet secondaire notable. Elle est calculée en divisant la dose sans effet (DSE) de l'animal le plus sensible par un facteur de 100. La DSE est déduite à partir d'études toxicologiques à long terme sur les animaux. Elle est exprimée en milligrammes (ou microgrammes) de résidus par kilogramme de poids corporel. Ce facteur de sécurité peut être augmenté si la substance a un effet toxique irréversible (500 pour les substances néphrotoxiques, 5000 pour les substances cancérigènes) [56].

I.5. Pesticide étudié dans ce travail

I.5.1. Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D)

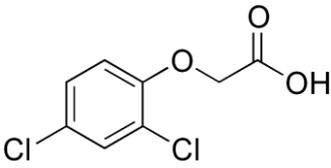
I.5.1.1. Définition de 2,4-D

L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (noté aussi 2,4-D) est un herbicide de type phénoxyacides, largement employé dans les jardins, les champs agricoles et les graminées non cultivées, il appartient à une classe plus large d'herbicides connus sous le nom d'herbicides phénoxyles, qui ont assuré le contrôle des mauvaises herbes à feuilles larges. Il est absorbé par les feuilles des plantes et transmis aux racines, entraînant la mort de la plante. Le 2,4-D a été synthétisé pour la première fois en 1941, commercialisé aux États-Unis en 1944, et est produit dans le monde entier depuis les années 1950 [57, 58]. L'Organisation mondiale de la santé considère le 2,4-D comme un composé modérément toxique (classe II) et peut avoir des effets nocifs sur la santé humaine, tels que des irritations de la peau et des yeux, des nausées, des vomissements et des maux de tête [26, 59]. Ce composé a une solubilité relativement élevée dans l'eau facilite sa migration vers les cours d'eau naturels, où elle peut durer plusieurs semaines en raison de sa longue durée de vie moyenne [60]. Bien qu'il puisse être minéralisé dans les eaux douces pour des concentrations inférieures à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, il n'est presque pas décomposé à des concentrations supérieures à 1mg.L^{-1} [61, 62].

I.5.1.2. Propriétés de 2,4-D

L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique est un herbicide systémique sélectif, qui agit en interférant avec la croissance des plantes en régulant leur croissance et leur développement. Il est soluble dans l'eau et a une demi-vie relativement courte dans le sol. L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique peut être appliqué sous forme de liquide ou de poudre. Il est principalement utilisé pour contrôler les mauvaises herbes dans les cultures de céréales, les pâturages, les parcs, les jardins, les terrains de golf et les voies ferrées. Le 2,4-D est un désherbant de formule brute $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$ présenté comme des cristaux incolores ou poudre blanche sans odeur. Le tableau I.5 regroupe quelques propriétés physico-chimiques de 2,4-D.

Tableau I.5 : Propriétés physico-chimiques de 2,4-D.

Propriétés	
Nom commun	2,4-dichlorophénoxyacétique
Formule chimique	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
Structure chimique	
Type de pesticide	Herbicide
Groupe	Phénoxyacides
Masse	221,04 g/mol
Solubilité dans l'eau	311 mg/L
La masse volumique	1.416 g/cm ³ à 25 °C
Point de fusion	140-142 °C
pKa	2,81

I.5.1.3. Utilisation de 2,4-D

L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique est largement utilisé dans l'agriculture pour tuer les herbes mauvaises dans plusieurs types de cultures, notamment les cultures de céréales, de fruits, de légumes, de canne à sucre, de coton, de maïs et des vignobles. Il est également utilisé dans les pâturages pour lutter contre les mauvaises herbes. Il est également utilisé comme régulateur de croissance pour stimuler la croissance des racines et des fruits dans les cultures de fruits et légumes, ainsi que dans la production de plantes ornementales [57].

En dehors de l'agriculture, le 2,4-D est également utilisé pour contrôler les mauvaises herbes dans les zones non agricoles telles que les terrains de sport, les parcs, les jardins et les zones industrielles.

Le 2,4-D est également utilisé dans la recherche scientifique comme outil pour étudier la régulation de la croissance des plantes et pour identifier les voies de signalisation moléculaire impliquées dans le développement des plantes.

Il est important de noter que l'utilisation de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique est réglementée dans de nombreux pays et que des précautions doivent être prises pour minimiser l'exposition des travailleurs et des consommateurs aux résidus de pesticides.

I.5.1.4. Impact de 2,4-D sur l'environnement et l'être humain

Le 2,4-D est facilement soluble dans l'eau et peut se disperser dans les eaux de surface. De plus, il peut être transporté dans l'atmosphère pendant l'application aérienne ou par volatilisation et être redéposé par les courants d'air et les précipitations. Lorsque les herbicides pénètrent dans les sources d'eau, des processus naturels tels que la dégradation par la lumière UV ou la biodégradation par les micro-organismes peuvent entraîner la dégradation des composés. La persistance des composés varie selon plusieurs facteurs dans les environnements aquatiques, tels que la quantité de matières organiques, le niveau de micro-organismes, le niveau d'oxygène, la température, etc. La demi-vie du 2,4-D peut être aussi courte que 4 à 10 jours, cependant, le 2,4-D et/ou ses produits de dégradation naturels peuvent persister pendant plusieurs semaines. Même si des processus de dégradation naturelle ont lieu, des niveaux mesurables d'herbicides sont souvent détectés [63, 64].

L'exposition humaine au 2,4-D est plus susceptible de se produire chez les travailleurs qui pulvérisent l'herbicide et chez ceux qui vivent à proximité des sites de pulvérisation en raison de la dérive associée au processus d'application. La majeure partie du 2,4-D est pulvérisée par voie aérienne, ce qui rend la propagation de l'herbicide inévitable. Bien que les risques de toxicité du 2,4-D ne soient pas complètement connus, L'OMS recommande une limite maximale de résidus (LMR) de 0,03 mg/L pour le 2,4-D dans l'eau potable. Cette limite est basée sur une évaluation de la toxicité du 2,4-D et vise à protéger la santé humaine contre les effets nocifs potentiels de l'exposition à cette substance chimique via l'eau potable. Il est important de noter que les réglementations et les normes relatives aux pesticides peuvent varier selon les pays et les régions [64].

I.5.1.5. La toxicité du 2,4-D

I.5.1.5.1. Effets à court terme (aigus)

Les tests de toxicité aiguë du 2,4-D révèlent un niveau de toxicité variant de faible à modéré pour les voies d'exposition orale, cutanée ou par inhalation (catégorie III ou IV). Le tableau I.6 montre les différentes catégories de toxicité aiguë des pesticides selon la classification de l'US EPA. Les formes acides et salines du 2,4-D sont de forts irritants pour les yeux (catégorie I), tandis que les formes ester provoquent peu d'irritation oculaire (catégorie III ou IV). De nombreux signes cliniques ou symptômes ont été rapportés suite à des expositions significatives au 2,4-D [65]. L'inhalation de 2,4-D peut provoquer une sensation de brûlure dans la gorge et la poitrine, de la faiblesse, une perte d'appétit, une perte de poids, une sudation excessive, une diminution des mictions, des vertiges, une perte de coordination, des hémorragies gastro-intestinales et des effets sur le système nerveux. Les symptômes observés lors d'une exposition cutanée, selon la dose reçue, peuvent comprendre des nausées, des vomissements, de la diarrhée, des maux de tête, des vertiges, une faiblesse, une perte de réflexes musculaires, une sensation de douleur et de brûlure et des picotements aux extrémités. L'ingestion peut causer les mêmes effets, et en fonction du niveau d'exposition, peut également entraîner des brûlures douloureuses de la langue, de la gorge et de l'estomac, une température corporelle anormale, de la léthargie, une paralysie, une congestion des organes internes, des lésions cérébrales, un œdème pulmonaire, des convulsions, une perte de réflexes, de l'hypotonie et le coma [66].

Tableau I.6 : Critères déterminant les différentes catégories de toxicité aiguë des pesticides.

Indicateurs de toxicité aiguë	Catégories de toxicité			
	I	II	III	IV
DL₅₀ orale (mg/kg)	≤50	50-500	500-5000	> 5000
DL₅₀ cutanée (mg/kg)	≤200	200-2000	2000-20000	> 20000
CL₅₀ inhalation (mg/L)	≤0,2	0,2-2	2,0-20	> 20
Irritation cutanée	Sévèrement à extrêmement	Modérément	Légèrement	Très peu ou pas
Irritation oculaire	Sévèrement à extrêmement	Modérément	Légèrement	Très peu ou pas

I.5.1.5.2. Effets à long terme (chroniques)

L'exposition au 2,4-D à des dosages parfois au-dessus ou équivalents à la saturation de la clairance rénale a entraîné des changements pathologiques chez les rats, affectant les reins, la thyroïde, les testicules, les ovaires, l'utérus, les glandes surrénales, le thymus, la moelle osseuse, les poumons et les yeux. Ces effets ont été observés même à la dose minimale entraînant un effet dans plusieurs études. Chez les chiens, l'exposition au 2,4-D a entraîné une diminution du poids du cerveau, des lésions histopathologiques aux reins et au foie, ainsi qu'une altération de certains paramètres chimiques cliniques. Dans toutes les espèces, le rein était l'organe cible principal des effets toxiques.

I.6. CONCLUSION

L'utilisation des pesticides a connu une croissance rapide à travers le monde, en particulier dans les pays développés, où ils sont largement utilisés pour protéger et améliorer les cultures maraîchères. Bien que les pesticides offrent des avantages en termes de volume et de qualité de la production agricole, leurs inconvénients l'emportent sur leurs avantages car ils sont à l'origine de plusieurs problèmes de santé chez les êtres humains et peuvent perturber l'équilibre environnemental. En effet, l'utilisation intensive des pesticides peut avoir des effets néfastes sur la santé de l'homme, en provoquant des maladies telles que le cancer, des troubles de la reproduction et des maladies du système nerveux. De plus, ces produits chimiques peuvent également causer des dommages à la faune et la flore, perturbant ainsi l'écosystème naturel. La contamination de l'eau par les pesticides représente une menace majeure pour l'humanité, la faune aquatique et l'environnement en général, car l'eau est une ressource vitale que l'on ne peut ni remplacer ni traiter facilement. Les pesticides sont omniprésents dans notre vie, présents dans l'air, le sol, l'eau, les produits agricoles et les animaux aquatiques, renforçant ainsi les risques pour la santé humaine. Il est donc crucial de trouver des alternatives aux pesticides pour protéger les cultures sans mettre en danger la santé humaine et l'environnement.

Références

1. Gadgil, A.J.A.r.o.e. and t. environment, *Drinking water in developing countries*. 1998. **23**(1): p. 253-286.
2. Gleick, P.H., *Water in crisis*. Vol. 100. 1993: New York: Oxford University Press.
3. Ducharne, A., *Le cycle de l'eau: modélisation de l'hydrologie continentale, étude de ses interactions avec le climat*. 1997, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
4. Rabiet, M., *Contamination de la ressource en eau par les eaux usées dans un bassin versant Méditerranéen-Apport des éléments majeurs, traces et terres rares*. 2006, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc.
5. Kaid Rassou, K., *Etude des interactions entre les eaux souterraines et les eaux de surface dans le bassin côtier d'Oualidia*. 2009, These doctorat es science Univ. Marrakech.
6. Guergazi, S. and S. Achour, *Caractéristiques physico-chimiques des eaux d'alimentation de la ville de Biskra. Pratique de la chloration*. Larhyss Journal, 2005. **4**: p. 119-127.
7. Abdelbaki, C. and F.B. Hacène, *Etude du phénomène de dégradation des eaux souterraines du groupement urbain de Tlemcen*. Journal of Renewable Energies, 2007. **10**(2): p. 257–263-257–263.
8. Bohy, M., *Caractérisation de sources de pollution composées d'un mélange de solvants chlorés en aquifère alluvial: Expérimentations en laboratoire et sur site contrôlé associées à la simulation numérique*. 2003, Strasbourg 1.
9. BOEGLIN, J.C., *Propriétés des eaux naturelles*. 2001: Ed. Techniques Ingénieur.
10. Dinnat, E.P., *De la détermination de la salinité de surface des océans à partir de mesures radiométriques hyperfréquences en bande L*. 2003, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
11. Johnson, D.L., et al., *Meanings of environmental terms*. Journal of environmental quality, 1997. **26**(3): p. 581-589.
12. Bhatia, R. and M. Falkenmark. *Water resource policies and the urban poor: innovative approaches and policy imperatives*. in *Dublin Conference on Water and Environment*. 1992.
13. Griffith, J.A., et al., *Interrelationships among landscapes, NDVI, and stream water quality in the US Central Plains*. Ecological Applications, 2002. **12**(6): p. 1702-1718.
14. Carpenter, S.R., et al., *Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen*. Ecological applications, 1998. **8**(3): p. 559-568.
15. Khettaf, S., *Evaluation physico-chimique de l'eau d'un barrage et proposition d'un traitement adapté pour une eau de haute qualité*. 2018, Université Batna 1.
16. Zgheib, S., *Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire*. 2009, Ecole des Ponts ParisTech.
17. Yang, M. and S.A. Sañudo-Wilhelmy, *Cadmium and manganese distributions in the Hudson River estuary: interannual and seasonal variability*. Earth and Planetary Science Letters, 1998. **160**(3-4): p. 403-418.

18. Gupta, D. *The importance of water resources for urban socio-economic development*. in *International Conference on Water and the Environment*. 1992.
19. Rogers, P., *Comprehensive water resources management: a concept paper*. Vol. 879. 1992: World Bank Publications.
20. Ritter, W.J.J.o.E.S. and H.P. B, *Pesticide contamination of ground water in the United States-A review*. 1990. **25**(1): p. 1-29.
21. Calvet, R., *Les pesticides dans le sol: conséquences agronomiques et environnementales*. 2005: France agricole éditions.
22. Kesraoui-Abdessalem, A., *Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée*. 2008, Université Paris-Est; Université de Tunis El-Manar. Faculté des Sciences de
23. El Bakouri, H., *Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par utilisation des Substances Organiques Naturelles (SON)*. Doctorat en sciences techniques, Université de TANGER, 2006.
24. Organization, W.H., *Draft: principes directeurs pour la gestion des pesticides utilisés en santé publique: rapport d'une consultation interrégionale de l'OMS, Chiang Mai (Thaïlande), 25-28 février 2003*. 2003, Organisation mondiale de la Santé.
25. Boland, J., et al., *Les pesticides: composition, utilisation et risques*. Agrodok, 2004.
26. Organization, W.H., *The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2019*. 2020: World Health Organization.
27. Batsch, D., *L'impact des pesticides sur la santé humaine*. 2011, UHP-Université Henri Poincaré.
28. Edwards, C. and A.R. Thompson, *Pesticides and the soil fauna*. Residue reviews, 1973: p. 1-79.
29. Baldi, I., et al., *Pesticides: effets sur la santé*. 2013, Institut national de la santé et de la recherche médicale (INSERM).
30. Tron, I., O. Piquet, and S. Cohuet, *Effet chroniques des pesticides sur la santé: état actuel des connaissances: Rapport de l'observatoire Régional de la Santé de Bretagne*. 2001.
31. Kaufman, D.D., *Degradation of carbamate herbicides in soil*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1967. **15**(4): p. 582-591.
32. Regnault-Roger, C., G. Fabres, and B. Philogène, *Enjeux phytosanitaires pour l'agriculture et l'environnement*. 2005: Tec & Doc.
33. Al Ashi, A., *Implantation des échantillonneurs passifs pour le suivi des pesticides dans les milieux aquatiques libanais*. 2015, Université de Bordeaux.
34. Ratelle, M., *Étude de la cinétique des pesticides pyréthrinoides en conditions contrôlées et en milieu de travail dans un objectif de biosurveillance*. 2015.
35. El Arfaoui Benaomar, A., *Etude des processus d'adsorption et de désorption de produits phytosanitaires dans des sols calcaires*. 2010, Reims.

36. Socorro, J., *Étude de la réactivité hétérogène de pesticides adsorbés sur des particules modèles atmosphériques: cinétiques et produits de dégradation*. 2015, Aix-Marseille.
37. Pimentel, D., *Amounts of pesticides reaching target pests: environmental impacts and ethics*. Journal of Agricultural and environmental Ethics, 1995. **8**(1): p. 17-29.
38. Merhi, M., *Etude de l'impact de l'exposition à des mélanges de pesticides à faibles doses: caractérisation des effets sur des lignées cellulaires humaines et sur le système hématopoïétique murin*. 2008.
39. Shelton, J.F., et al., *Neurodevelopmental disorders and prenatal residential proximity to agricultural pesticides: the CHARGE study*. Environmental health perspectives, 2014. **122**(10): p. 1103-1109.
40. mondiale de la Santé, A., *Rapport du Directeur général sur l'activité de l'OMS en 1990*. 1991, Organisation mondiale de la Santé.
41. Cherin, P., et al., *Toxicité aiguë des pesticides chez l'homme*. Médecine & Longévité, 2012. **4**(2): p. 68-74.
42. Kouzayha, A., *Développement des méthodes analytiques pour la détection et la quantification de traces des HAP et de pesticides dans l'eau. Application à l'évaluation de la qualité des eaux libanaises*. 2011, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
43. Weichenthal, S., C. Moase, and P. Chan, *A review of pesticide exposure and cancer incidence in the Agricultural Health Study cohort*. Environmental health perspectives, 2010. **118**(8): p. 1117-1125.
44. Mahmood, I., et al., *Effects of pesticides on environment*, in *Plant, soil and microbes*. 2016, Springer. p. 253-269.
45. Samih, M. and A.O.T. Ahami, *Effects of Nettle on Locomotor Activity and Anxiety Behavior in Male Wistar Rats After Pesticide Intoxication*. Pakistan Journal of Biological Sciences: PJBS, 2019. **22**(4): p. 196-200.
46. Emans, H., M. Beek, and J. Linders, *Evaluation system for pesticides (ESPE). 1. Agricultural pesticides*. RIVM Rapport 679101004, 1992.
47. Taiwo, A.M., *A review of environmental and health effects of organochlorine pesticide residues in Africa*. Chemosphere, 2019. **220**: p. 1126-1140.
48. MacFarlane, E., et al., *Dermal exposure associated with occupational end use of pesticides and the role of protective measures*. Safety and health at work, 2013. **4**(3): p. 136-141.
49. Aardema, H., et al., *Organophosphorus pesticide poisoning: cases and developments*. Neth J Med, 2008. **66**(4): p. 149-53.
50. Bagheri, A., et al., *Pesticide handling practices, health risks, and determinants of safety behavior among Iranian apple farmers*. Human and ecological risk assessment: an international journal, 2018. **24**(8): p. 2209-2223.
51. Organization, W.H., *Public health impact of pesticides used in agriculture*. 1990: World Health Organization.

52. Dhananjayan, V. and B. Ravichandran, *Occupational health risk of farmers exposed to pesticides in agricultural activities*. Current Opinion in Environmental Science & Health, 2018. **4**: p. 31-37.
53. Baril, A., M. Whiteside, and C. Boutin, *Analysis of a database of pesticide residues on plants for wildlife risk assessment*. Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal, 2005. **24**(2): p. 360-371.
54. Juhasz, A.L. and R. Naidu, *Extraction and recovery of organochlorine pesticides from fungal mycelia*. Journal of microbiological methods, 2000. **39**(2): p. 149-158.
55. Young, M.S., et al., *Application of a mixed-mode solid-phase extraction and cleanup procedure for LC/MS determination of thiabendazole and carbendazim in apple juice*. Journal of AOAC International, 2001. **84**(5): p. 1608-1614.
56. Derache, R., *Toxicologie et sécurité des aliments*. 1986.
57. Islam, F., et al., *Potential impact of the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems*. 2018. **111**: p. 332-351.
58. Garabrant, D.H. and M.A. Philbert, *Review of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) epidemiology and toxicology*. Critical reviews in toxicology, 2002. **32**(4): p. 233-257.
59. Kidd, H. and D.R. James, *The agrochemicals handbook*. 1991.
60. Conte, L.O., et al., *Photo-Fenton degradation of the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in laboratory and solar pilot-plant reactors*. Industrial & engineering chemistry research, 2012. **51**(11): p. 4181-4191.
61. Hoover, D., et al., *Anomalies in mineralization of low concentrations of organic compounds in lake water and sewage*. Applied and environmental microbiology, 1986. **51**(2): p. 226-232.
62. Fontmorin, J.-M., et al., *Electrochemical oxidation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid: analysis of by-products and improvement of the biodegradability*. Chemical engineering journal, 2012. **195**: p. 208-217.
63. Ramwell, C.T., A.I.J. Heather, and A.J.J.P.M.S.f.P.S. Shepherd, *Herbicide loss following application to a roadside*. 2002. **58**(7): p. 695-701.
64. Peller, J., O. Wiest, and P.V.J.T.J.o.P.C.A. Kamat, *Hydroxyl radical's role in the remediation of a common herbicide, 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D)*. 2004. **108**(50): p. 10925-10933.
65. Bradberry, S.M., A.T. Proudfoot, and J.A.J.T.r. Vale, *Poisoning due to chlorophenoxy herbicides*. 2004. **23**(2): p. 65-73.
66. Seuge, J., R. Bluzat, and F.J.E.P. Rodriguez-Ruiz, *Effets d'un mélange herbicide (2, 4-D ET 2, 4, 5-T): toxicite aigue sur 4 especes d'invertebres liminiques; toxicite chronique chez le mollusque pulmone Lymnea*. 1978. **16**(2): p. 87-104.



Chapitre II

Traitement des pesticides : Examen des méthodes conventionnelles et avancées



II.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous explorerons en détail les diverses méthodes de traitement employées pour éliminer les pesticides des milieux aqueux. Nous étudierons les techniques conventionnelles telles que la coagulation-floculation et l'adsorption sur charbon actif, ainsi que les approches plus avancées, notamment les procédés membranaires et les procédés d'oxydation avancée. Nous évaluerons les avantages et les inconvénients de chaque méthode en termes d'efficacité, de coût et d'impact environnemental en nous basant sur les découvertes et études publiées dans la littérature scientifique. Cette analyse nous permettra de mieux comprendre les différentes options disponibles pour le traitement des pesticides et d'en déterminer les meilleures stratégies pour une gestion durable de ces substances.

II.2. Traitement des pesticides

Le traitement des pesticides peut être réalisé en utilisant divers procédés, y compris :

II.2.1. Le processus de Coagulation/Floculation

La coagulation-floculation est une méthode de purification de l'eau qui consiste l'usage de espèces chimiques afin de regrouper et agglomérer les matières en suspension présentes dans l'eau, formant ainsi des floes [1]. L'objectif de cette méthode est de favoriser le traitement des matières en suspension, les matières organiques et les colloïdes en les regroupant en amas appelés floes dont la séparation s'effectue en suit par décantation, flottation et/ou filtration. Le processus de coagulation-floculation est fréquemment employé pour le traitement de l'eau destiné à la consommation humaine, des eaux usées et dans d'autres applications industrielles où la purification de l'eau est nécessaire [2].

- 1) **La coagulation** : est un processus qui consiste initialement, la neutralisation des charges négatives des matières en suspension à l'aide des réactifs chimiques appelés coagulants. Ensuite, par l'effet d'agitation et grâce au mouvement, les particules se rassemblent pour former de petits flocons.
- 2) **La floculation** : c'est le deuxième processus et consiste à la formation de flocons de taille plus grande à travers l'agglomération des colloïdes neutralisés. Ce processus est réalisé par l'ajoute de flocculants de floculation. Contrairement à la coagulation, la floculation nécessite une agitation lente.

II.2.1.1. Mécanisme de la coagulation-floculation

Le processus de CF s'effectue généralement en quatre mécanismes qui fonctionnent individuellement ou en synergie dont [3] :

- *Minimisation de l'épaisseur de la couche ionique* : Les particules se déplacent dans le milieu en augmentant l'intensité de la force ionique dans la solution.
- *Neutralisation des charges ioniques* : Malaxer par l'addition d'un réactif chimique capable d'éliminer l'anti-colloïde.
- *Pontage intermoléculaire* : Réalisé avec des polymères de haut poids moléculaire.
- *Piégeage de particules* : La formation de polymères d'hydroxyde inorganique de grande taille

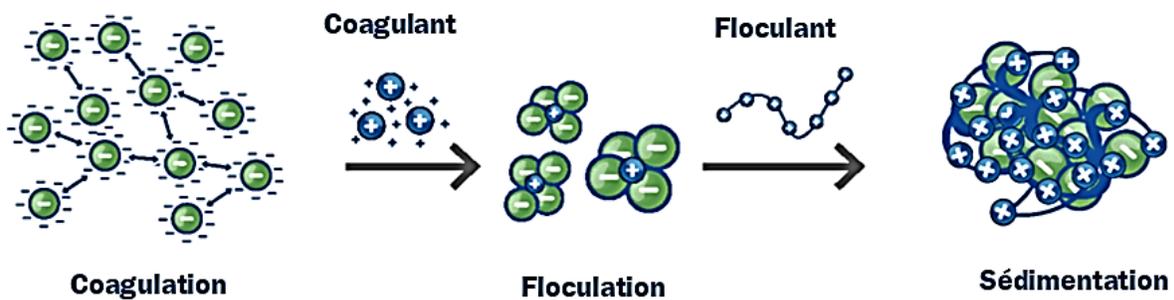


Figure II.1 : Mécanisme de la coagulation-floculation.

II.2.1.2. Facteurs influencent la coagulation et la floculation

Les paramètres qu'ils peuvent optimiser la coagulation-floculation sont :

- Le pH ;
- La dose du coagulant ;
- La dose du floculant ;
- La vitesse d'agitation ;
- Les conditions de mélange ;
- La température ;
- La présence des sels dissous.

II.2.2. Adsorption sur charbon actif

L'adsorption sur le charbon Actif (CA) est une méthode très efficace pour éliminer les polluants d'origine organiques et minéraux, en transférant les substances polluantes (adsorbats) de la phase liquide ou gaz vers la phase solide (adsorbant) [4].

II.2.2.1. Définition du charbon actif (CA)

Le charbon actif, (CA), est un matériau à base de carbone qui se présente sous la forme des grains mais aussi sous la forme poudre. Sa structure est constituée des pores irréguliers. Ces espaces, donnent au charbon actif une surface active significative. C'est cette caractéristique qui lui permet d'absorber une grande variété de substances. Toutefois, la distribution aléatoire de la taille des pores peut réduire la sélectivité du matériau. Tandis que, le carbone est l'élément dominant du CA, celui-ci peut aussi contenir des quantités variables en hydrogène, oxygène et des traces d'hétéroatomes comme le chlore, le soufre, etc. [5].

II.2.2.2. Fabrication du charbon actif

Le CA peut être synthétisé à partir de divers matériaux, y compris le bois, la paille, le charbon, etc. Cependant, au cours des dernières années, l'usage de précurseurs végétaux, en particulier les sous-produits de la biomasse (comme les coques de noix de coco, les noyaux de cerises et d'olives, les déchets de thé, les noyaux d'abricots et de pêches, etc.), et les déchets des industries agroalimentaires pour la synthèse de charbon actif est en augmentation en raison de leurs nombreux avantages. Parmi ces avantages, on compte la simplicité du processus de synthèse, la grande réactivité, les coûts réduits, l'impact environnemental minime et la disponibilité des précurseurs. Actuellement, l'usage du CA est principalement dû à sa grande surface spécifique et son faible coût. Les propriétés d'adsorption dépendent de la nature du précurseur, des conditions opérationnelles de préparation et, plus particulièrement, de l'étape d'activation [6, 7].

1) La carbonisation

La pyrolyse de matériaux carbonés sous atmosphère inerte entraîne l'émission de matières volatiles et mène à la formation d'un coke solide avec un taux de carbone élevé, en raison de l'élimination d'hydrogène et de composés oxygénés pendant la carbonisation. Ce processus se déroule sous une atmosphère contrôlée à des températures de 600-700°C sur une durée de 6 à 8 heures. Il produit

des matériaux appelés carbonisats, qui possèdent une structure poreuse limitée pouvant être ensuite développée durant le processus d'activation [8].

2) L'activation

Habituellement, deux approches sont employées pour la préparation du CA : l'activation chimique ou bien physique.

➤ La méthode d'activation chimique

Les matières carbonées brutes sont combinées avec divers produits chimiques, comme le chlorure de calcium, l'acide sulfurique, le chlorure de zinc, etc. Ces composés favorisent la déshydratation et ensuite la réorganisation structurale à des températures plus basses. La carbonisation et l'activation sont réalisées en une seule étape (à une température de 400-600°C) sur une période de 5 à 24 heures, ce qui offre un rendement amélioré. Bien que plus récente que la méthode physique, cette technique est spécialement utilisée pour le charbon actif à base de bois. Cette méthode permet de préparer un matériau carboné avec un large spectre de pores [9].

➤ La méthode d'activation physique

Il est un effectué en deux étapes :

Pyrolyse : Consiste à soumettre le matériau de synthèse à une température élevée (entre 400 et 500 °C) sous une atmosphère inerte. Le but de cette étape est d'éliminer les composés organiques. En suit l'activation : C'est la seconde étape, qui implique une température d'activation allant de 800 à 1100 °C, sous une atmosphère contrôlée, en présence de dioxyde de carbone, d'azote et/ou de vapeur d'eau, pendant une durée de 24 à 72 heures. Le but de cette opération est de créer et de développer la porosité du matériau afin d'obtenir une très grande surface active (entre 500 et 3000 m²/g) [9].

II.2.2.3. Propriétés physico-chimiques du charbon actif

Le charbon actif peut caractériser par de nombreux paramètres dont :

II.2.2.3.1. Le volume poreux et la taille des pores

Les tailles de pores sont classifiées en trois catégories : les mésopores avec un diamètre compris entre 2 et 50 nm, les micropores qui ont un diamètre inférieur à 2 nm, et enfin les macropores qui ont un diamètre supérieur à 50 nm. L'adsorption d'azote à 77 K permet de mesurer le volume poreux ainsi que la répartition des tailles. Le volume poreux total des charbons actifs varie généralement entre 0,5 et 1 cm³.g⁻¹, ce qui représente 50 à 70% en volume.

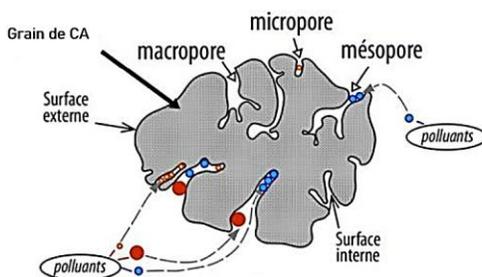


Figure II.2 : Schéma de la structure des pores de CA.

II.2.2.3.2. La surface spécifique

Elle correspond à la superficie des pores du matériau. Étant donné l'importance du volume poreux, la surface développée par ces pores est extrêmement large, allant de 500 à 1500 m².g⁻¹. Il est à noter que ce sont principalement les micro et mésopores qui contribuent à l'expansion de cette surface. Pour calculer la surface spécifique, on mesure la quantité d'un gaz inerte qui s'adsorbe à basse température sur cette surface, avec une hypothèse que la surface de l'adsorbant recouverte par une monocouche moléculaire. En connaissant le diamètre de gaz adsorbé ainsi que sa superficie, on peut déduire la superficie totale d'adsorption active.

II.2.2.3.3. La structure

Des analyses réalisées utilisant une microscopie électronique ont donné la première fois images de la structure atomique d'un CA. Ces analyses ont clairement révélé la structure des cycles carbonés. Par conséquent, la structure de CA peut être comparée à un assemblage aléatoire de feuillets formés de cycles aromatiques polycycliques hexagonaux et pentagonaux, semblable à du papier froissé [10].

II.2.2.3.4. Les fonctions de surface

Tandis que le carbone est le composant principal du CA. Ce dernier peut aussi contenir diverses tenures en hydrogène et oxygène, notamment sous forme de groupes carboxyliques, anhydrides carboxyliques, phénoliques, carbonyles et lactones. Ces groupements fonctionnels, présentent à la surface, rendent le CA hydrophile et contribuent à son potentiel électrocinétique. En outre, ils donnent au charbon actif le caractère acido-basique. La grande surface spécifique du charbon actif fait de lui un matériau aux propriétés physiques remarquables.

II.2.2.4. Définition de l'adsorption

C'est le processus qui se produit lorsqu'une espèce (appelé adsorbat) interagit avec la surface d'un matériau (adsorbant). Cette interaction a lieu à l'interface solide/liquide ou solide/gaz, et conduit à la transformation de la phase d'adsorbat ou la modification de la surface de l'adsorbant. L'adsorption s'effectue à travers des processus de diffusion et d'interactions entre la surface de l'adsorbant et adsorbat. Les matériaux présentant une grande surface d'adsorption et une densité forte en groupes fonctionnels sur leur surface sont particulièrement favorables à l'adsorption. [1].

II.2.2.5. Mode d'adsorption

On distingue souvent deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

- **La physisorption, ou adsorption physique**, s'appuie sur des interactions moléculaires, comme les liaisons de Van der Waals ou les forces électrostatiques, qui sont réversibles. Cette interaction requiert une faible énergie (moins de 40 kJ.mol⁻¹), ce qui la rend légèrement exothermique. En outre, la physisorption n'est pas particulièrement sélective [9].
- **La chimisorption, ou adsorption chimique**, repose sur des forces covalentes qui sont généralement irréversibles. Cette interaction requiert des sites réactifs spécifiques, comme les fonctions de surface du charbon actif, ce qui rend la chimisorption spécifique. De plus, la chimisorption libère plus de chaleur que l'adsorption physique, avec une énergie de 40 à 200 kJ/mol [9].

La figure II.3 et le tableau II.1 représentent la différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique :

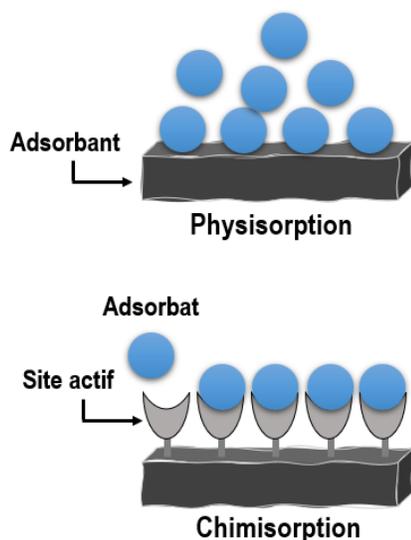


Figure II.3 : La différence entre les deux types d'adsorption.

Tableau II.1 : Différences entre adsorption physique et chimique

Type d'adsorption	Adsorption physique	Adsorption chimique
Nature des interactions	Liaisons faibles (forces de Van der Waals)	Liaisons fortes (grande affinité adsorbant / adsorbât)
Caractère de la surface	Plus au moins homogène	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique
Caractéristique du phénomène	Non Spécifique	Spécifique
Quantité adsorbée	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)
Chaleur d'adsorption	De 100 à 1000 kJ / mol	Ne dépasse pas 50 kJ / mol
Vitesse d'adsorption	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation
Réversibilité du phénomène	Très marquée	Limitée
Mobilité des espèces adsorbées	Très grande	Limitée
Influence de l'élévation de la température	Diminue avec l'augmentation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface

II.2.2.6. Les étapes de l'adsorption

Généralement, l'adsorption s'effectue en plusieurs étapes [9] :

- Diffusion de l'adsorbat vers la couche limite.
- Transfert à travers la couche limite (diffusion externe).
- Diffusion dans le volume poreux.
- Adsorption en surface.
- Diffusion de l'adsorbat en surface.
- Conduction thermique dans la particule d'adsorbant due à corrélation de la réaction.
- Conduction thermique dans la couche limite puis dans le fluide.

II.2.2.7. Isothermes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont souvent étudiés en considérant leur comportement isotherme. L'isotherme représente par une courbe qui exprime la relation entre la masse à l'équilibre de l'espèce à adsorber par gramme de masse du matériau adsorbent et la concentration de l'adsorbat restant en solution. Chaque point de l'isotherme est obtenu expérimentalement en utilisant la formule suivante [11] :

$$qe = \frac{(Co - Ce)V}{m} \quad (II.1)$$

Où :

Ce : La concentration de l'espèce à l'équilibre dans la solution (mg. L⁻¹).

qe : La quantité d'espèce adsorbée par masse d'adsorbant (mg. g⁻¹).

m : La masse initiale d'adsorbant (g).

C0 : La concentration initiale de l'espèce en solution (mg. L⁻¹).

V : Le volume de solution introduit au départ (L).

Les isothermes sont classées en quatre types :

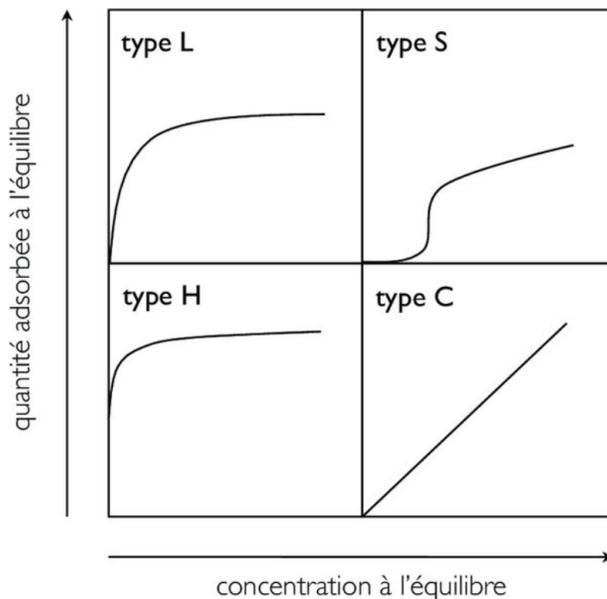


Figure II.4 : Les quatre types d'isothermes.

Les courbes de types S : Se produit lorsque les molécules du soluté ne se lient au solide qu'à travers un seul groupe fonctionnel.

Les isothermes de type C : Se manifeste lorsqu'il y a une compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites accessibles sur l'adsorbant.

Les isothermes de type L : Ce phénomène est observé lorsque l'adsorption du solvant est minimale et que les molécules de l'adsorbant sont disposées à plat.

Les courbes de type H : Se produit lorsqu'il y a chimisorption du soluté, ce qui indique une forte interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant.

II.2.2.7.1. Modélisation des isothermes

De nombreux chercheurs ont élaboré des approches théoriques ou empiriques pour décrire précisément la répartition de l'adsorbant entre l'adsorbant et la solution. Ces modèles sont fondés sur des hypothèses qui postulent que l'adsorption est un processus de rétention des molécules sur les pores par l'occupation des volumes [9].

1) Isotherme d'adsorption de Langmuir

Pour l'adsorption sur des surfaces homogènes, le modèle de Langmuir est la plus adéquat. Il est basé sur les propositions suivantes [12] :

- ✓ Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées
- ✓ Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du support,
- ✓ La surface du solide est uniforme,
- ✓ Chaque site a la capacité d'adsorber une unique molécule, de ce fait, seule une monocouche de molécules peut être adsorbée,
- ✓ Chacun de ces sites à la même affinité pour les impuretés en solution (une énergie d'adsorption constante),

Il est représenté par la formule suivante :

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.2})$$

Avec : **C_e** : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l). **q_e** : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g). **q_m** : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g). **K_L** : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{(K_L \cdot q_m)} \quad (\text{II.3})$$

De plus, **R_L**, calculé par l'équation (II.4). c'est parementer qui peut être utilisé pour exprimer l'équilibre adimensionnel.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{II.4})$$

Où : **C₀** : la concentration initiale de l'adsorbat.

Tel que si :

Tableau II.2 : Signification du facteur de séparation R_L .

Valeur de R_L	Type de l'adsorption
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irréversible

2) Isotherme d'adsorption de Freundlich

Freundlich a introduit une isotherme qui a prouvé son efficacité pour expliquer l'adsorption des gaz. Ce modèle est utile pour évaluer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant et est employé dans le contexte de l'adsorption multicouche. Cette isotherme est pertinente pour des adsorbants dotés d'un volume significatif de macropores ou de mésopores. Elle s'appuie sur l'équation empirique suivante [13] :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{II.5})$$

Où :

K_F et n : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminés expérimentalement. q_e : quantité du produit adsorbé à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g), C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l), ,

La forme linéaire de l'équation est la suivante :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (\text{II.6})$$

Où :

L'ordonnée à l'origine de la droite est égale au terme $\text{Log } K_F$, et la pente est égale à n .

3) Isotherme d'adsorption de Temkin

L'isotherme de Temkin prend en compte que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des espèces de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement, cette diminution est due à la diminution des interactions adsorbant/adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une

distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme suivante [12] :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_t}\right) \text{Ln}(K_t \cdot C_e) \quad (\text{II.7})$$

Où sous la forme :

$$q_e = B \text{Ln}K_t + B \text{Ln}C_e \quad (\text{II.8})$$

Avec :

$B = \frac{RT}{b_t}$: la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption (J/mol), K_t : la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale (L/mg), T : température (K), C_e : concentration à l'équilibre (mg/L), R : constante des gaz parfaits (8.314 J/mol K).

II.2.2.8. Cinétique d'adsorption

La cinétique de l'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide-solide où se situent toutes les résistances au transfert de matière. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. L'étude de la cinétique fournit des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Elle permet également de déduire de nombreux paramètres y a compris la quantité maximale adsorbée à l'équilibre et la constante de vitesse [14].

II.2.2.8.1. Modèles cinétiques d'adsorption

Il existe de nombreux modèles mathématiques pour décrire la cinétique de l'adsorption au fil du temps. La plupart d'entre eux sont basés sur des schémas réactionnels de premier ordre ou de second ordre par rapport à la quantité de soluté fixée. Ces modèles ont été choisis pour leur simplicité et leur applicabilité à différents systèmes d'adsorption, notamment pour l'adsorption de composés organiques ou inorganiques sur des adsorbants naturels ou synthétiques. Ces modèles mathématiques permettent de déterminer des paramètres cinétiques tels que la constante de vitesse et la quantité maximale d'adsorption à l'équilibre [15].

1) Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle de Lagergren, également connu sous le nom de modèle pseudo-premier ordre, a été développé pour l'adsorption en phase liquide. Il est utilisé dans de nombreux systèmes liquide-

solide. Selon ce modèle, il est supposé que la vitesse de sorption à un moment donné t est proportionnelle à la différence entre la quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et la quantité (q_t) adsorbée à ce moment précis. Ce modèle est seulement applicable durant les premières minutes du phénomène d'adsorption et suggère que l'adsorption est réversible [15, 16].

Ce modèle s'exprime selon la forme différentielle suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.9})$$

Où :

q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg.g^{-1}), t : le temps de contact (min), k_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites : ($q_t=0$ à $t=0$, et $q_t = q$ à $t = t$), donne :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{II.10})$$

L'équation II.10 peut être écrite sous forme linéaire :

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln} q_e - k_1 \cdot t \quad (\text{II.11})$$

Où :

k_1 est la Pente de la droite $\text{Ln}(q_e - q_t)$ versus t , et $\text{Ln} q_e$ est l'ordonnée à l'origine.

2) Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle pseudo-second ordre est fréquemment appliqué pour décrire avec succès la cinétique du processus d'adsorption de nombreux polluants sur l'adsorbant. Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en considérant à la fois le cas d'une fixation rapide des espèces à adsorbés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation plus lente sur les sites à faible énergie. La vitesse de réaction de pseudo-second ordre dépend de la quantité de soluté adsorbé à la surface de l'adsorbant et de la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre. Ce modèle est décrit par la formule suivante [17] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.12})$$

Avec :

k_2 : constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g/mol/min).

L'intégration de l'équation entre les instants initiaux (à $t=0$, $q_t = 0$) et finaux, on obtient la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{II.13})$$

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/k_2 \cdot q_e^2$. Ces valeurs obtenues permettent de déterminer de la constante de vitesse apparente k_2 de plus la capacité de l'adsorption qui caractérisée le matériau à la saturation q_e .

Il existe d'autres modèles de cinétique, mais nous avons développé ici que les deux modèles utilisés dans notre travail de recherche.

II.2.2.9. Thermodynamique d'adsorption

Le processus d'adsorption est spontané, ce qui signifie que l'énergie de Gibbs (également appelée enthalpie libre) doit être $\Delta G < 0$. De plus, lors de l'adsorption, la variation d'entropie de la molécule ΔS doit forcément être < 0 car un composé à l'état condensé est plus organisé qu'en solution aqueuse. L'entropie de l'adsorbant (le solide) restant constante, l'entropie du système adsorbat-adsorbant est $\Delta S_T < 0$. Cela signifie que la variation d'enthalpie qui accompagne la réaction d'adsorption $\Delta H_{ads} = \Delta G + T \cdot \Delta S_T < 0$, ce qui indique que le phénomène est exothermique.

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) peuvent être estimée à partir de l'équation (II.14) de Van't Hoff [18]:

$$\ln k_{eq} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (\text{II.14})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln k_{eq} \quad (\text{II.15})$$

Où :

R : est la constante des gaz parfaits [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$];

T : est la température absolue [K];

k_{eq} : est la constante d'équilibre d'adsorption : $k_{eq} = \frac{q_{em}}{C_e}$

Avec :

q_{em} : est la quantité de polluant adsorbée par unité masse de CA.

C_e : est la concentration de polluant reste dans la solution à l'équilibre.

Remarque

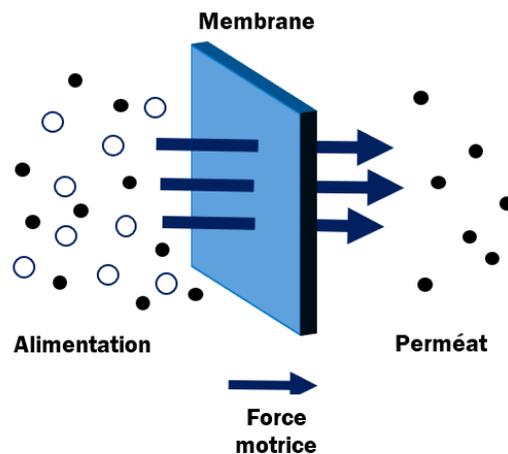
Pour la photocatalyse, q_{em} représente la quantité de polluant dégradé par unité de masse de catalyseur.

II.2.3. Les techniques membranaires

Les techniques de séparation par membranes sont couramment utilisées dans diverses opérations industrielles. Leur champ d'application est vaste et englobe des secteurs tels que l'agroalimentaire, la pharmacie, le traitement des eaux et des déchets, la chimie et les biotechnologies.

II.2.3.1. Définition de la membrane

En termes simples, une membrane est définie comme une barrière semi-perméable. Elle permet l'arrêt ou le passage contrôlé de certaines substances, qu'elles soient dissoutes ou non, en réponse à une force motrice de transfert. Cette force peut être un gradient de potentiel électrique (comme dans l'électrodialyse), un gradient de concentration (comme la dialyse) ou un gradient de pression (comme dans l'osmose inverse, la nanofiltration, l'ultrafiltration et la microfiltration). Les critères qui déterminent le passage ou non de particules, molécules ou ions sont basés sur leur taille et leur forme (stérique), leur nature chimique, ou leur charge électrique [19].



ΔC : diff. de concentration, ΔP : diff. de pression, ΔE : diff. de potentiel

Figure II.5 : Représentation schématique d'une séparation membranaire.

II.2.3.2. Procédés baromembranaires

Les techniques de filtration baro-membranaires reposent sur l'utilisation d'un gradient de pression comme force motrice. On identifie quatre catégories principales de ces processus. Ce qui les différencie principalement, c'est la dimension des pores dans les membranes et leur aptitude à retenir diverses substances. Habituellement, les fabricants de membranes indiquent leur capacité de rétention grâce à la mesure du seuil de coupure, qui est souvent exprimé en Dalton (1 Da équivaut à 1 g.mol⁻¹). Le seuil de coupure est la masse molaire du plus petit composé qui sera capturé par la membrane avec une efficacité d'au moins 90%. De ce fait, cela dépend grandement de la dimension des pores de la membrane. Les techniques baro-membranaires englobent la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI) [20].

Tableau II.3 : Spécificité des 4 procédés baromembranaires [21].

Procédé de séparation	Taille de pores	Pression appliquée	Nature des plus petites espèces retenues	Type de membrane
Osmose inverse	Membrane dense	30 – 100 bar	Ions monovalents	Dense
Nanofiltration	0.5 – 10 nm	5 – 30 bar	Ions et petites molécules	Poreuse
Ultrafiltration	10 – 100 nm	1 – 10 bar	Macromolécules	Poreuse
Microfiltration	0.1- 10 µm	0.01 – 2 bar	Microorganismes, colloïdes, particules solides	Poreuse

II.2.3.2.1. Microfiltration (MF)

La microfiltration (MF) constitue l'une des premières applications industrielles des procédés de séparation baro-membranaires solide-liquide. Elle met en œuvre des membranes avec des pores de grande taille, dont la dimension varie entre 0,1 et 10 µm. La MF est capable de filtrer efficacement les éléments de taille micrométrique, comme les particules en suspension, les pathogènes de plus de 100 nm, les grosses bactéries, les protéines et les cellules de levure, en se basant sur le principe de l'exclusion stérique. La microfiltration opère à des pressions transmembranaires relativement faibles. Ce procédé de séparation est largement utilisé dans l'industrie, notamment dans des secteurs variés comme par exemple [22] :

- Purification des eaux ;
- Séparation des émulsions eau/huile ;
- Elimination des bactéries.

II.2.3.2.2. Ultrafiltration (UF)

Les membranes d'ultrafiltration offrent une capacité de rétention similaire à celle des membranes de microfiltration, mais elles ont aussi la capacité de retenir des particules fines, des matières colloïdales, des bactéries, des virus et d'autres pathogènes. Ces membranes utilisent des structures mésoporeuses ou macroporeuses avec des tailles de pore allant de 10 à 100 nm. En règle générale, l'ultrafiltration requiert une différence de pression transmembranaire légèrement supérieure à celle de la microfiltration, soit entre 1 et 10 bars [23]. Cette méthode de séparation est utilisée à la fois en laboratoire et dans l'industrie pour purifier et concentrer des solutions de macromolécules (103-106 Da), en particulier les protéines. Les applications commerciales de l'ultrafiltration sont variées et se retrouvent dans divers domaines tels que [24] :

- Récupération des protéines, polysaccharides, et autres ;
- Traitement des eaux usées des bains de peinture ;
- Traitement des bains de dégraissage.

II.2.3.2.3. Nanofiltration (NF)

La nanofiltration est une procédée de séparation baro-membranaire qui permet de retenir les sels ionisés multivalents (tels que Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , etc.), les composés organiques de faible masse molaire (comme le glucose, le fructose, etc.), et, dans une certaine mesure, les sels monovalents. Les pores des membranes de nanofiltration ont généralement une taille d'environ 1 nm, ce qui correspond à un seuil de coupure (MWCO) de l'ordre de 100 à 5 000 Da. Les membranes de nanofiltration ont généralement des taux de rejet élevés, dépassant souvent 50 % et pouvant atteindre 99% dans certains cas pour les sels inorganiques multivalents et les petites molécules organiques, avec des pressions appliquées entre 5 et 30 bars. Ce procédé est largement utilisé dans divers secteurs industriels, y compris [25, 26] :

- L'adoucissement,
- La déminéralisation sélective de l'eau,
- Le traitement des eaux usées, en particulier l'élimination spécifique de polluants tels que les pesticides
- La concentration des composés organiques à faible masse molaire,

II.2.3.2.4. Osmose inverse (OI)

L'osmose inverse est la seule technique baro-membranaire qui utilise des membranes denses. Son principe repose sur le passage du solvant à travers la membrane sous une pression très élevée. Le solvant se déplace de la zone de faible concentration en soluté vers celle de concentration élevée, ce qui contribue à équilibrer la concentration en soluté de part et d'autre de la membrane (c'est le phénomène d'osmose utilisé en osmose directe). En osmose inverse, une pression est appliquée sur la zone concentrée en soluté afin d'inverser le sens de l'écoulement du solvant. Lorsque la pression appliquée dépasse la pression osmotique, l'eau d'alimentation traverse la membrane, le soluté étant retenu par la membrane, ce qui permet d'obtenir de l'eau purifiée.

L'osmose inverse est utilisée dans diverses industries, notamment pour le dessalement de l'eau, afin de produire de l'eau potable, agricole et industrielle en éliminant les sels de l'eau d'alimentation. Elle est également utilisée pour concentrer des solutions organiques, comme les jus de fruits [22].

Un schéma qui résume les diverses caractéristiques des différents processus baromembranaires est illustré dans la figure II.6. Cette illustration propose également une classification de ces processus en fonction de la taille décroissante des pores et des solutés les plus petits retenus par les membranes de chaque processus.

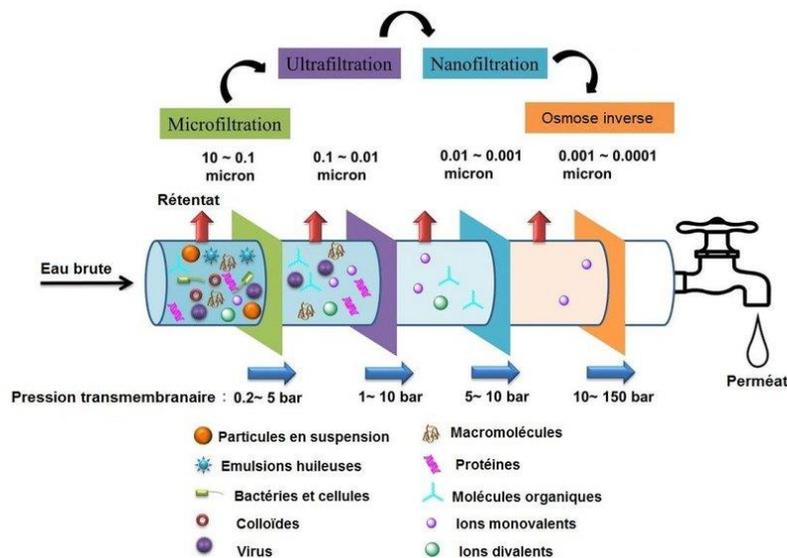


Figure II.6 : Schéma récapitulatif des procédés baromembranaires en fonction de la taille des espèces retenues.

II.2.3.3. La nature chimique de matériau

Les matériaux employés pour les membranes doivent avoir des caractéristiques chimiques, thermiques et mécaniques qui s'harmonisent avec le processus concerné et les fluides mis en jeu. En outre, leur fabrication doit être aisée et permettre la création de membranes fines, robustes, perméables et sélectives. Habituellement, on distingue deux grandes classes de membranes : celles qui sont à base de polymères organiques et celles qui sont inorganiques.

II.2.3.3.1. Membranes organiques

Les membranes organiques peuvent être à base de polymères naturels (acétate de cellulose, acéto-butyrate de cellulose, cellulose régénérée, nitrate de cellulose) ou à base de polymères synthétiques (polyamide aromatique, polycarbonate, polystyrène, polyacrylonitrile, polysulfone, poly-fluorure de vinylidène (PVDF), etc.). Ces membranes présentent des avantages et inconvénients récapitulés dans le tableau II.4 [27].

Tableau II.4 : Caractéristiques des principaux types de membranes organiques.

Matériau organique	pH limite	T_{max} tolérée (°C)	Avantages	Inconvénients
Acétate de cellulose	2.5-7	50	Perméabilité élevée. Sélectivité élevée. Mise œuvre assez aisée. Bon niveau de résistance au colmatage. Jusqu'à 98 % d'élimination du NaCl.	Sensible à la température. Sensible au pH. Sensible au chlore. Sensible au compactage. Sensible aux microorganismes : doit être régulièrement désinfecté (rétro lavage avec Cl ₂ ou ClO ₂).
Acryliques	-	-	Bonne stabilité thermique et chimique. Stockage à sec possible.	Faible résistance mécanique. Pores de diamètres assez élevés.
Polysulfone	1-13	79	Bonne stabilité thermique et au pH. Résistance au chlore.	Sensible au compactage. Adsorptions.
Polyether-sulfone	1-14	40	Bonne tenue au pH et stabilité thermique.	Sensible à la pression, adsorption des protéines.
Polyamide	4-11	46	Bonne stabilité chimique, thermique et mécanique. Forte élimination du sel.	Grande sensibilité au chlore. Faible perméabilité. Phénomènes d'adsorption.

II.2.3.3.2. Membranes inorganiques

Les membranes inorganiques sont majoritairement constituées par les membranes céramiques, mais aussi par les membranes métalliques et celles basées sur le carbone. Les membranes céramiques sont généralement formées d'une mince couche de filtration composée d'oxydes métalliques (comme l'oxyde de zirconium ZrO_2 , l'oxyde de titane TiO_2 , l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 et l'oxyde de silicium SiO_2) déposée sur un support macroporeux en alumine ou en carbone. Ce support est constitué d'une ou plusieurs couches destinées à fournir le soutien mécanique nécessaire pour les couches filtrantes. Les membranes minérales ont des avantages tels que la résistance à des températures et des pressions élevées, la résistance à l'attaque chimique et aux solvants organiques. De plus, elles peuvent être stérilisées à la vapeur et résistent à tous les niveaux de pH, ce qui permet l'utilisation de cycles de nettoyage et de désinfection rigoureux pour maintenir l'hygiène du système. Ces propriétés sont cruciales dans certains domaines, tels que les industries agroalimentaires [27].

II.2.3.3.3. Membranes composites

Les membranes composites ont fait leur apparition dans les années 1990 et se distinguent des membranes classiques par leur structure asymétrique, caractérisée par une peau très fine par rapport aux autres couches différenciées par leur nature chimique ou physique. Leur développement a pour objectif d'augmenter la perméabilité des membranes tout en réduisant l'épaisseur de la couche active sélective, qui peut atteindre de 10 à 100 nm. Les autres couches, quant à elles, présentent une porosité croissante pour garantir la résistance mécanique de la couche active. Les membranes composites se présentent principalement sous forme de membranes planes ou tubulaires utilisées pour la NF ou l'OI [27, 28].

II.2.3.4. Modules membranaires

Un module de filtration se compose d'un ensemble de membranes doté d'une entrée d'alimentation commune et de sorties communes pour le perméat et le concentré. Son rôle principal est de garantir la stabilité des membranes et de maintenir une séparation efficace entre l'alimentation et le perméat, afin d'éviter toute contamination. Les modules doivent également être capables de résister au gradient de pression et l'écoulement doit être optimisé pour minimiser les risques de colmatage. Étant donné que les membranes sont très peu perméables, de grandes surfaces de membrane sont

nécessaires, ce qui a conduit les fournisseurs à développer différents types de configurations de modules. Les modules industriels contiennent généralement de 10 à 100 m² de membrane. Quatre grands types de modules ont été développés selon la géométrie des membranes :

- Les modules tubulaires ;
- Les modules fibres creuses ;
- Les modules plans ;
- Les modules spirales.

II.2.3.4.1. Module tubulaire

Un module tubulaire comprend plusieurs tubes qui peuvent être agencés en série ou en parallèle. L'eau à traiter circule à l'intérieur de ces tubes et le produit filtré, ou perméat, est collecté à l'extérieur des tubes. Les tubes forment des canaux d'écoulement tangentiel. C'est le seul type de module qui peut être nettoyé mécaniquement, par exemple avec un système utilisant des balles de mousse qui raclent les parois des tubes. L'écoulement à l'intérieur des tubes est de nature turbulente. Ces modules peuvent être monocanal ou multicanaux et sont souvent constitués de matériaux minéraux. Pour les membranes tubulaires multicanaux, les tubes sont regroupés en parallèle au sein d'un même module. Le perméat est récupéré à l'extérieur des tubes, dans l'enveloppe du module. Bien que ces systèmes soient moins susceptibles de se colmater, ils ont tendance à être coûteux et peuvent être volumineux [27].

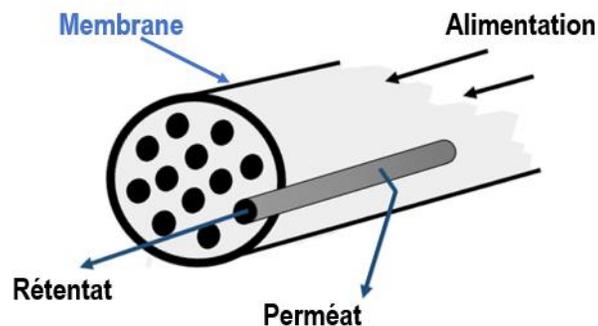


Figure II.7 : Schéma de module tubulaire.

II.2.3.4.2. Module fibres creuses

Les modules à fibres creuses peuvent comporter des dizaines de milliers de fibres creuses cylindriques, produites par un processus de filage. Leur diamètre externe varie entre 500 et 2000 micromètres, tandis que leur diamètre interne se situe entre 350 et 1000 micromètres. La couche active de la membrane peut se situer soit à l'intérieur, soit à l'extérieur des fibres. Dans le premier cas (schéma a), l'eau à traiter circule à l'intérieur des fibres et le perméat est recueilli à l'extérieur de celles-ci. Dans le deuxième cas (schéma b et c), l'eau à traiter circule à l'extérieur et le perméat est collecté à l'intérieur. Dans cette dernière configuration, il est possible d'immerger les fibres creuses dans une cuve contenant l'eau à traiter et d'appliquer une dépression à l'intérieur de celles-ci. L'eau est alors libre de circuler à l'extérieur des fibres, et ces dernières peuvent être maintenues en mouvement par un système d'agitation pour minimiser leur colmatage [23, 29].

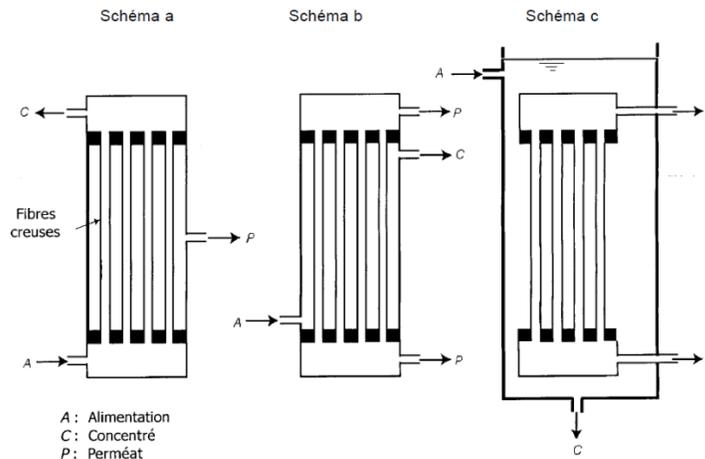


Figure II.8 : Schéma de Modules à fibres creuses.

II.2.3.4.3. Module plan

Les modules plans représentent les configurations de modules de filtration les plus anciennes et les plus simples. Ils consistent en un empilement de membranes, séparées par des cadres intercalaires qui facilitent la circulation des fluides. Inspirée des filtres-presses, cette configuration comprend une pile de membranes disposées en feuilles. Les surfaces de filtration varient de 100 à 400 mètres carrés par mètre cube d'espace occupé par le module. Cependant, puisque la couche sélective est déposée sur un support, la membrane ne résiste pas mécaniquement lorsqu'une pression est appliquée en sens inverse. Par conséquent, le nettoyage par contre-courant n'est pas possible et la membrane finit par se dégrader [27].

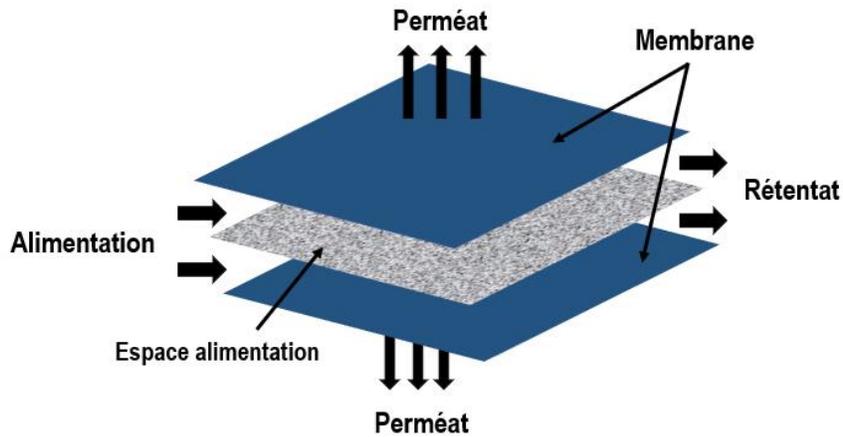


Figure II.9 : Schéma de Module plan.

II.2.3.4.4. Module spiral

Les modules enroulés en spirale sont constitués de membranes planes étroitement enroulées autour d'un tube collecteur de perméat. D'un côté, les membranes sont séparées par une grille en plastique (un espaceur grossier) qui permet l'écoulement tangentiel de l'eau à traiter. De l'autre côté, elles sont séparées par une grille plus fine qui facilite la collecte et l'acheminement du perméat vers le tube collecteur. Cette configuration est principalement utilisée dans le dessalement de l'eau. Bien que ces modules soient compacts (offrant environ 900 mètres carrés de surface de filtration par mètre cube), un prétraitement est nécessaire en cas de traitement d'eaux turbides pour éviter l'encrassement. Seules des membranes organiques, suffisamment flexibles pour être enroulées, sont utilisées dans cette configuration [27].

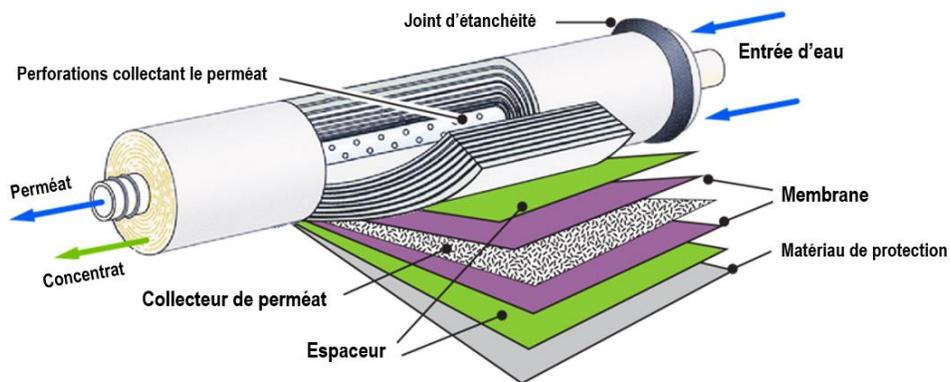


Figure II.10 : Structure interne d'une membrane à spirale.

Tableau II.5 : Avantages et inconvénients des différents modules membranaires [30].

Module	Avantages	Inconvénients
Tubulaire	<ul style="list-style-type: none"> - Très peu d'exigences de pré-traitement - Nettoyage in situ facilité - Accepte des fluides chargés en grosses particules 	<ul style="list-style-type: none"> - Consommation énergétique élevée - Compacité limitée - Coûts d'installation relativement importants
Fibre creuse	<ul style="list-style-type: none"> - Compacité élevée - Faible consommation énergétique - Faible coût d'investissement - Possibilité de rétro lavage 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensibilité au colmatage - Pré-traitement nécessaire en mode interne/externe - Inapplicable hors traitement de l'eau
Plan	<ul style="list-style-type: none"> - Facile à nettoyer - Possibilité de récupérer le perméat produit par chaque élément membranaire 	<ul style="list-style-type: none"> - Système plus souple et plus modulable - Compacité très faible - Nettoyage in situ assez difficile - Coût énergétique pouvant être important
Spiral	<ul style="list-style-type: none"> - Compacité - Faible coût d'investissement - Capacité de filtration élevée 	<ul style="list-style-type: none"> - Prétraitement nécessaire - Nettoyage in situ très difficile - Sensibilité au colmatage à cause de la présence d'espaceur

II.2.3.5. Caractéristiques des membranes

Les propriétés des membranes sont déterminées par leur usage et doivent répondre à trois types d'exigences : une séparation efficace, un flux élevé et une résistance robuste. En général, les membranes utilisées pour la production d'eau potable ont les caractéristiques principales suivantes:

II.2.3.5.1. La sélectivité d'une membrane

La sélectivité d'une membrane vis-à-vis d'une substance spécifique est influencée par la nature et la structure de la membrane, ainsi que par l'environnement chimique dans lequel elle se trouve et les propriétés de la substance à séparer. En règle générale, la sélectivité d'une membrane est quantifiée par son taux de rejet (ou taux de rétention) de l'espèce qu'elle est supposée retenir, qu'il s'agisse d'un sel, d'une macromolécule ou d'une particule :

$$TR = 1 - \frac{C_p}{C_o} \quad (II.16)$$

- C_p : concentration de la même espèce dans le perméat.

- C_o : concentration de l'espèce à retenir dans la solution ;

Il existe deux valeurs extrêmes du taux de rejet (TR) :

- TR=100% signifie que le soluté est entièrement retenu par la membrane.
- TR=0% signifie que le soluté n'est pas du tout retenu par la membrane.

Une autre caractéristique fréquemment utilisée est le seuil de coupure (SC). Le SC d'une membrane correspond à la masse molaire du plus petit composé modèle qui est retenu à 90% par la membrane. Ainsi, plus le SC d'une membrane est bas, plus cette membrane est capable de retenir de petites molécules ou colloïdes. Le SC est mesuré en daltons (Da) ou en kilodaltons (kDa), sachant que 1 Da équivaut à 1 gramme par mole [19].

II.2.3.5.2. La perméabilité d'une membrane

La perméabilité est communément définie comme le rapport entre le flux de perméat à travers une membrane et la différence de pression transmembranaire effective qui favorise ce flux :

$$A = \frac{J_p}{\Delta P_m} \quad (\text{II.17})$$

D'où :

- A : La perméabilité (L/h/m²/bar)
- J_p : Le flux de perméat. (L/h/m²).
- ΔP_m : La différence de pression transmembranaire.

Le flux de perméat est le rapport entre le débit volumétrique de perméat et la surface de la membrane :

$$J_p = \frac{Q_p}{S} \quad (\text{II.18})$$

- Q_p : Débit de perméat (L/h).
- S : la surface (m²).

Si on remplace l'équation de flux de perméat dans la première équation on obtient :

$$A = \frac{Q_p}{S \Delta P_m} \quad (\text{II.19})$$

La perméabilité d'une membrane est une mesure utile pour évaluer son état, notamment pour déterminer l'effet de son colmatage. Comme avec tout autre milieu filtrant, la perméabilité de la membrane augmente avec la température de l'eau. Ceci s'explique par le fait que la viscosité de l'eau diminue avec l'augmentation de sa température, nécessitant ainsi une moindre force motrice pour obtenir le même débit de perméat à travers la membrane [19].

II.2.3.5.3. La résistance d'une membrane

La résistance hydraulique d'une membrane peut être définie comme la difficulté qu'un fluide éprouve à traverser cette membrane. Cette résistance peut être mesurée par l'inverse de la perméabilité de la membrane. En d'autres termes, une membrane présentant une résistance hydraulique élevée sera moins perméable au fluide [19].

II.2.3.5.4. La porosité d'une membrane

La porosité volumique d'une membrane est définie comme le ratio du volume des pores par rapport au volume total de la membrane. Cette propriété a un impact significatif sur les densités de flux de matière à travers la membrane. L'évaluation de cette caractéristique de la membrane peut être effectuée soit pendant le développement du matériau, soit avant son utilisation régulière dans un processus [19].

On distingue deux principales catégories de membranes :

- Membranes denses
- Membranes poreuses

II.2.3.5.5. La durée de vie des membranes

La durée de vie des membranes utilisées dans les installations de filtration membranaire a une influence significative sur les coûts associés. Cependant, il est difficile d'établir une durée de vie précise car elle dépend du matériau de la membrane ainsi que des conditions d'utilisation. En pratique, la durée de vie est grandement influencée par l'usage qui en est fait. Les membranes peuvent être endommagées par des colmatages importants, la filtration de substances abrasives (comme des cristaux de tartre) et le nombre de nettoyages chimiques effectués, ce qui peut affecter leurs performances et leur résistance au fil du temps.

II.2.3.5.6. La charge de la surface

La charge de surface d'une membrane de filtration correspond à la charge électrique présente à sa surface. Cette charge est engendrée par la présence d'ions, qui peuvent être soit positifs (cationiques) soit négatifs (anioniques). La charge de surface de la membrane est une caractéristique essentielle qui impacte son comportement lorsqu'elle est utilisée pour la filtration. En effet, la sélectivité de la membrane envers un mélange de solutés chargés tels que les ions ou les polyélectrolytes ne dépend pas uniquement d'un effet de tamisage en fonction de la taille de l'espèce à retenir. Elle dépend également des effets des charges électriques engendrées par la nature chimique du matériau membranaire.

La charge de surface d'une membrane peut avoir différentes origines, telles que le caractère acide ou basique des groupements de surface ou les propriétés amphotères des sites de surface. L'adsorption d'espèces chargées telles que les ions, les polyélectrolytes ou les tensioactifs ioniques peut également contribuer à la charge superficielle. Par conséquent, il est important de noter que la charge de surface d'une membrane peut être modifiée en fonction de l'environnement dans lequel elle est utilisée. Par exemple, si le pH de la solution filtrée est modifié, la charge de surface de la membrane peut également changer, ce qui peut affecter son efficacité de filtration [19].

II.2.3.6. Modes de filtration

Il existe deux grands types de mise en œuvre des membranes : l'écoulement frontal et l'écoulement tangentiel.

II.2.3.6.1. Écoulement frontal

Ce mode de filtration consiste à amener la solution à filtrer perpendiculairement à la membrane grâce à l'application du gradient de pression. Les molécules retenues se concentrent au niveau de la surface membranaire ce qui provoque une diminution du flux et conduit à un colmatage avec le temps, c'est l'inconvénient principale de ce type de filtration. Cette technique est utilisée en traitement de l'eau pour sa potabilisation, mais aussi dans le secteur médical pour enlever toute trace de virus ou de bactérie d'une eau de type « eau du réseau » qui est faiblement colmatante.

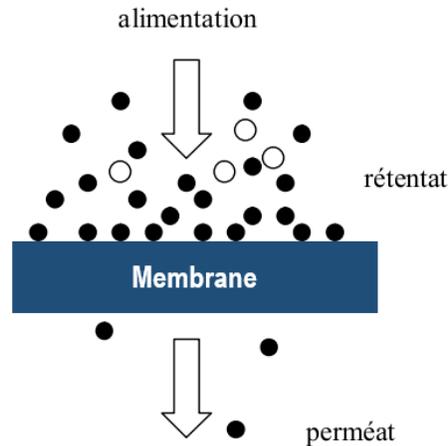


Figure II.11 : Schéma de la filtration frontale.

II.2.3.6.2. Écoulement tangentiel

Dans cette configuration, la substance à filtrer se déplace en parallèle à la membrane. Le processus de filtration se déroule en continu, minimisant l'accumulation de particules sur la membrane par rapport à la filtration perpendiculaire. Actuellement, la majorité des techniques de filtration industrielle font appel à la filtration tangentielle, qui sera le point central de notre étude expérimentale. Malgré une consommation d'énergie plus élevée, la filtration tangentielle offre l'avantage de limiter l'encrassement de la membrane, en raison du cisaillement induit par le mouvement parallèle du liquide sur la surface de la membrane.

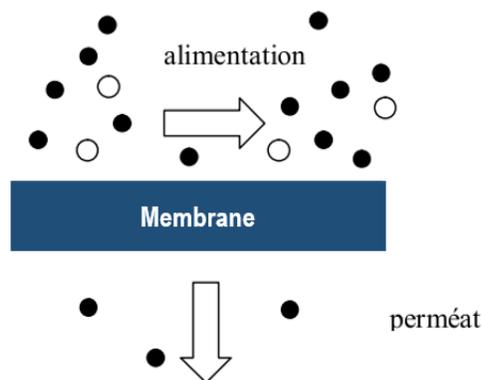


Figure II.12 : Schéma de la filtration tangentielle.

II.2.3.7. Colmatage des membranes

L'utilisation de membranes est généralement accompagnée d'un défi important : l'encrassement ou le colmatage. Ce phénomène est causé par la formation d'un dépôt sur la surface de la membrane, composé généralement de carbonate de calcium, sulfate de calcium, silice, bactéries ou virus, et déchets biologiques. Le colmatage modifie les propriétés de filtration d'une membrane, à l'exception de la compaction et des modifications chimiques. Des phénomènes physiques, chimiques et biologiques peuvent se produire à l'interface entre la membrane et le soluté, pouvant conduire à une obstruction parfois irréversible des pores. Ces phénomènes affectent la perméabilité et la sélectivité de la membrane. Les trois principales formes de colmatage qui entravent la productivité des membranes sont [31] :

- Dépôt de matière à la surface de la membrane.
- Obstruction des pores à l'intérieure de la membrane.
- Adsorption des molécules sur la surface membranaire.

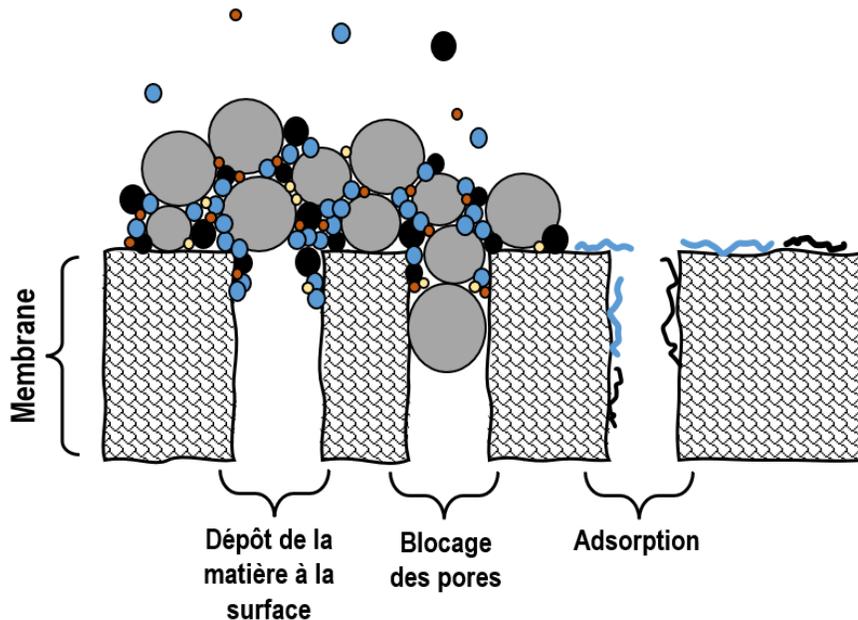


Figure II.13 : Différentes formes de colmatage.

II.2.3.8. Nettoyage des membranes

Pour éviter les problèmes de colmatage lors du processus de filtration, différentes méthodes physiques peuvent être utilisées, telles que l'application d'un champ électrique, l'ajout de promoteurs de turbulence, la création d'écoulements particuliers ou de tourbillons, etc. Des méthodes chimiques, comme la modification de la composition ionique ou de la charge, peuvent également être employées. Toutefois, une étape de régénération périodique des membranes est souvent nécessaire pour maintenir leur efficacité et leur durée de vie [31].

Une régénération type en industrie pour des colmatages d'origine organique se décompose ainsi :

- Rinçage (pousse à l'eau),
- Nettoyage chimique alcalin,
- Rinçage,
- Nettoyage chimique acide,
- Rinçage.

II.3. Dégradation des pesticides par les procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des méthodes de traitement de l'eau qui utilisent des radicaux fortement réactifs, en particulier les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$). Les POA sont généralement employées pour traiter de manière oxydante les polluants d'origine organique présents dans l'eau en petites molécules, ou conduisent à la minéralisation totale [32]. L'objectif de ces procédés est de traiter les eaux (de surface et usées), mais aussi, le traitement des polluants organiques volatils et le contrôle des odeurs. De plus, les POA permettent également la désinfection ou la stérilisation des bactéries, virus et autres microorganismes.

Ces procédés peuvent être appliqués en combinaison avec d'autres techniques physique, chimiques, etc. [33, 34]. Les POA présentent plusieurs avantages inconvénients tels que (tableau II.6)

Tableau II.6 : Avantages et inconvénients des POA.

Avantages	Inconvénients
- Efficacité de traitement.	-Non adapté au traitement de grands volumes.
-Minéralisation des polluants.	-Consommation d'énergie importante.
-Capacité à traiter des molécules organiques de composition très variables.	-Problème économique :coûts d'investissement et de fonctionnement/ de maintenance relativement élevés.
-Production catalytique de l'entité oxydante ($\cdot\text{OH}$).	-L'élimination du peroxyde résiduel peut devoir être envisagée.
-Efficacité pour éliminer un large éventail de polluants organiques.	-La production de sous-produits toxiques tels que les nitrates.
-Capacité à être utilisés en combinaison avec d'autres procédés.	-Besoin des technologies supplémentaires pour traiter les sous-produits toxiques.

Il existe plusieurs POA y a compris :

1. Ozonation (i.e., O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$),
2. La photolyse de H_2O_2 (i.e., photochimie assistée, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$),
3. Irradiation sous vide et sonochimie (ultrasons),
4. Fenton (i.e., $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$),
5. L'oxydation anodique.
6. La photocatalyse.

En raison de la durée de vie très courte des radicaux hydroxyles, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions : chimiques, photochimiques, biologiques ou électrochimiques. La figure II.14 montre la classification des techniques de génération des radicaux hydroxyle [35].

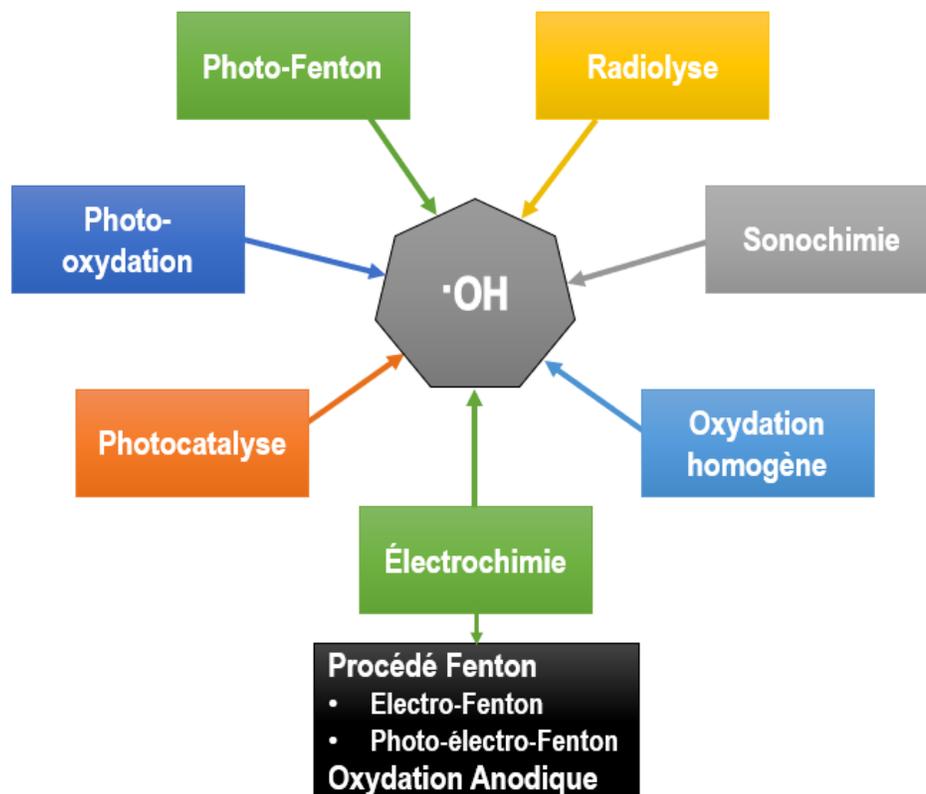


Figure II.14 : Différents procédés d'oxydation avancée.

II.3.1. Radicaux hydroxyles

II.3.1.1. Description et caractéristiques de radical hydroxyle

Le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) est un espèce chimique formé d'un atome d'hydrogène et d'oxygène, possédant un électron célibataire sur son orbital externe (Fig II.15). Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente. Cela le donne un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques, inorganiques et bactériens [36].

En milieu basique fort, les radicaux $\cdot\text{OH}$ présentent sous la conjuguée ($\text{O}^{\cdot-}$) [36] et réagissant plus lentement. Par contre dans le milieu acide, la forme acide qui est majoritaire et qui réagit plus rapide.

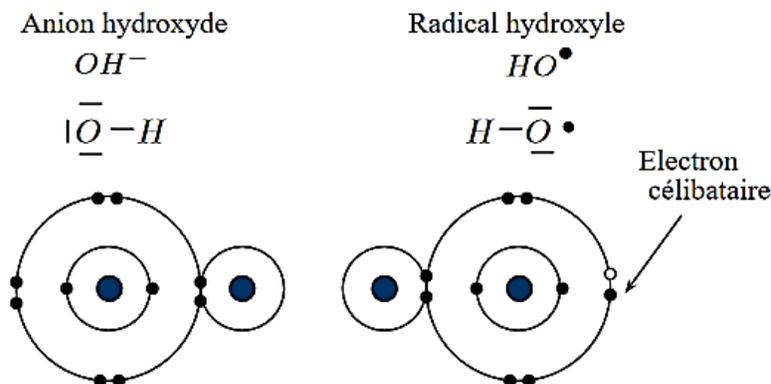
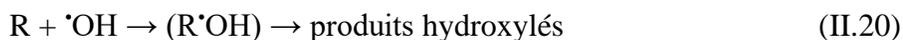


Figure II.15 : La différence entre anion et radical hydroxyle.

II.3.1.2. Réactivité des radicaux hydroxyles

En présence de substrats organiques en milieu aqueux, les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène [37]. Les équations (II.20) et (II.21) ont été proposées par [38] pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction :

- **1^{er} cas : Addition électrophile :** Les réactions d'addition électrophile se produisent lorsque les radicaux hydroxyles réagissent avec des composés organiques insaturés, tels que les alcènes et les alcynes. Les radicaux hydroxyles se lient à la double ou à la triple liaison, créant ainsi un nouveau radical. Ce radical peut ensuite réagir avec d'autres radicaux ou molécules, entraînant une cascade de réactions d'oxydation.



- **2^{eme} cas : Abstraction d'hydrogène :** Les réactions d'abstraction d'hydrogène se produisent lorsque les radicaux hydroxyles arrachent un atome d'hydrogène d'une molécule organique, formant ainsi de l'eau et un radical organique. Ce radical organique peut réagir avec d'autres radicaux ou molécules, entraînant également une cascade de réactions d'oxydation.



II.3.2. Les différents procédés d'oxydation avancée

Il est possible de dégrader les micropolluants organiques grâce à différents procédés photochimiques qui requièrent une source de rayonnement artificielle, telle que des lampes à haute pression de mercure ou à arc xénon, ou une exposition aux rayonnements solaires [39]. La photochimie directe nécessite une durée de traitement prolongée et une quantité d'énergie importante, et il est rare d'obtenir une dégradation complète des polluants. Toutefois, le rendement de dégradation des polluants organiques peut être considérablement amélioré en ayant recours à la photocatalyse homogène ou hétérogène [40]. Les procédés homogènes, tels que la photolyse de H₂O₂, le photo-Fenton, etc., se déroulent en milieu homogène, alors que les procédés hétérogènes font appel à des semi-conducteurs tels que TiO₂, ZnO, etc. en tant que catalyseurs [32].

II.3.2.1. Procédés photochimique homogène

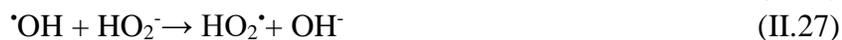
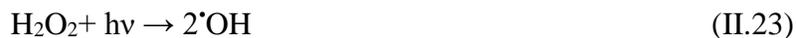
II.3.2.1.1. Photolyse

Le processus est effectué en irradiant la solution de polluants par UV avec une plage de longueurs d'onde inférieures à 280 nm. Il implique la rupture homolytique de la liaison O-H et la génération du radical hydroxyle [39].



II.3.2.1.2. Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂)

Il se base sur la radiation du peroxyde d'hydrogène, par une source d'UV. Cela conduit à la rupture de la liaison O-O et la formation de 2 radicaux hydroxyles. Ensuite, ces derniers, réagissent dans d'autres réactions secondaires selon les équations [41, 42] :



La réaction globale, en absence d'un composé organique est la suivante :



II.3.2.1.3. Procédés Fenton (H₂O₂/Fe)

À la fin du 19^{ème} siècle, Fenton a découvert que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide. Des recherches ultérieures ont montré que la combinaison de H₂O₂ et de Fe²⁺, appelée "réactif de Fenton", était un oxydant efficace pour une grande variété de substrats organiques, notamment des alcools, des éthers, des colorants, des phénols, des pesticides et des composés aromatiques polycycliques [43]. Le traitement des eaux par le procédé Fenton implique l'ajout d'une quantité importante de Fe²⁺ et H₂O₂. Cependant, l'ajout massif de ces réactifs peut devenir un facteur limitant, car l'ion ferreux et le peroxyde d'hydrogène agissent comme des pièges pour les radicaux [•]OH [33, 44].

II.3.2.1.4. Procédés photo-Fenton (Fe/UV)

Le processus photo-Fenton est une synergie entre la réaction Fenton et la photochimie, où la lumière UV sert à déclencher le mécanisme d'oxydation. Ce procédé consiste à introduire une quantité spécifique de fer catalyseur (Fe²⁺ ou Fe³⁺) et de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) dans de l'eau qui contient des contaminants organiques. La lumière UV est ensuite appliquée pour stimuler la réaction d'oxydation, ce qui conduit à la production de radicaux hydroxyles ([•]OH). Les réactions mentionnées comme II.31, II.32 et II.33 conduisent à une production plus importante de ces radicaux hydroxyles [45, 46] :



II.3.2.2. Procédés photochimiques hétérogène

II.3.2.2.1. Photocatalyse hétérogène (TiO₂/UV)

1) Définition de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est un processus chimique qui utilise des catalyseurs pour accélérer une réaction chimique à la surface d'un matériau en réponse à l'absorption de la lumière. En d'autres termes, la photocatalyse hétérogène implique l'utilisation d'un matériau catalytique pour accélérer une réaction chimique en réponse à l'exposition à la lumière.

La dépollution photo-catalytique est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie de l'environnement, qui utilise les semi-conducteurs comme TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO ... etc. pour induire une photo-génération de charges positives et négatives qui migrent à la surface du photo-catalyseur. Ces charges réagissent ensuite avec le milieu environnant pour former des espèces oxydantes et réductrices [47, 48]. La combinaison de l'énergie solaire et de la catalyse hétérogène permet d'obtenir la minéralisation complète des polluants toxiques présents dans l'eau. Ce processus peut se décomposer en 5 phases indépendantes [49] :

- 1) Transfert des molécules ou des réactifs disponibles dans la phase fluide vers la surface du catalyseur.
- 2) Adsorption d'au moins d'un réactif sur la surface du catalyseur.
- 3) Réactions sur la phase adsorbée.
- 4) Désorption des molécules produites.
- 5) Dispersion de ces produits vers la phase fluide.

L'oxyde de titane TiO_2 est le photocatalyseur le plus couramment employé pour la décomposition des micro-polluants organiques par le biais de la photocatalyse. En tant que semi-conducteur, il absorbe la lumière à une longueur d'onde inférieure à 385 nm. Il est reconnu pour sa grande stabilité, son efficacité élevée et son coût raisonnable. La première phase de ce processus photocatalytique consiste en l'absorption des radiations UV, qui génère des paires d'électrons-trous chargées positivement [49, 50].



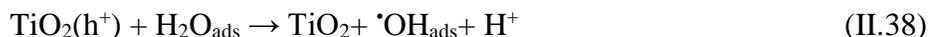
Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction du métal peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire $\text{O}_2^{\cdot-}$ [51] :



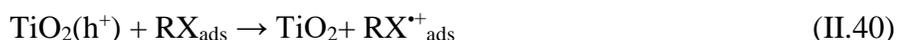
L'ion superoxyde $\text{O}_2^{\cdot-}$ peut réagir avec H_2O pour donner $\cdot\text{OH}$, OH^- et O_2 comme il est montré sur les réactions suivantes [50] :



D'autre part les h^+ (trous positifs) sont capables d'oxyder H_2O ou OH^- adsorbé, en radical $\cdot OH$ selon les réactions suivantes [50] :



Ces réactions jouent un rôle crucial dans le processus d'oxydation dégradative, étant donné la forte concentration de H_2O et OH^- adsorbés sur les surfaces des particules. Il est également possible d'observer une oxydation directe via le transfert d'électrons du substrat adsorbé sur la surface, conformément à la réaction suivante :



La photocatalyse à l'aide de TiO_2 peut être effectuée en utilisant la lumière solaire comme source d'énergie. L'emploi de supports catalytiques adsorbants (comme le charbon actif) pour l'oxyde de titane a permis d'accélérer le processus de minéralisation de certains micropolluants organiques.

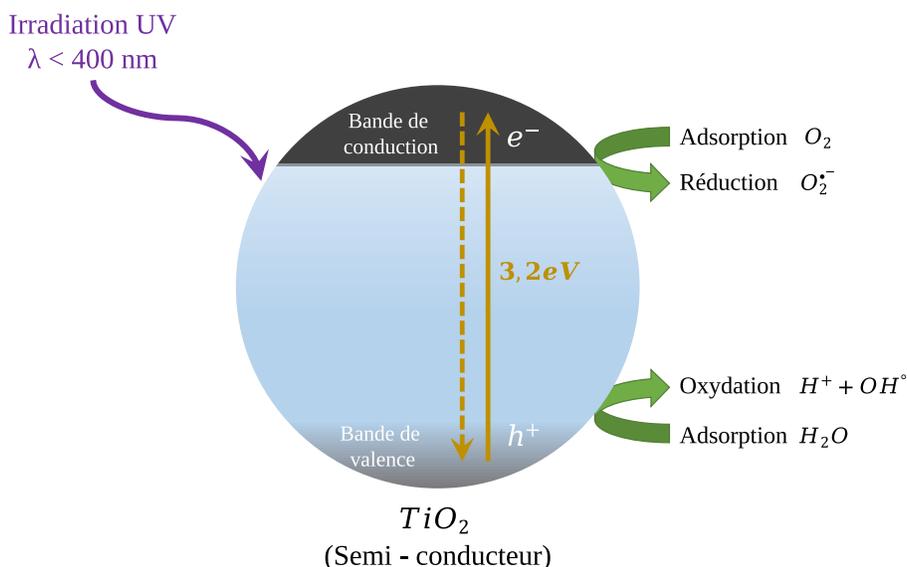


Figure II.16 : Schéma présentant le principe de la photocatalyse.

2) Facteurs influençant la photocatalyse

L'efficacité du traitement photocatalyse est influencée par divers paramètres expérimentaux tels que :

- Effet de la surface du catalyseur,
- Effet du pH,
- Effet de la concentration en catalyseur,
- Effet de la concentration initiale du polluant,
- Effet du flux lumineux,
- Effet d'ions en solution,

3) Cinétique de la dégradation

Il est reconnu que l'adsorption d'un polluant organique sur la surface du photocatalyseur constitue, dans la plupart des cas, la première étape essentielle à toute réaction catalytique en phase hétérogène. Son rôle est primordial dans la dynamique de dégradation. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire de surpasser ce phénomène et de concentrer l'étude sur la dégradation attribuable uniquement au catalyseur.

La dégradation des polluants organiques peut être décrite par un modèle de pseudo-premier ordre, où la relation entre la concentration et le temps est démontrée par les équations suivantes [52] :

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app}C \quad (\text{II.41})$$

$$\text{Ln} \frac{C_0}{C_t} = k_{app}t \quad (\text{II.42})$$

Où :

k_{app} : la constante de réaction,

C_0 : la concentration initiale du polluant,

C_t : la concentration du polluant au temps t .

D'autre part, l'équation (II.43) d'Arrhenius [53] permet d'accéder à l'énergie d'activation de l'adsorption E_a qui permet de conclure sur la nature physique ou chimique du processus, sachant que lorsque $E_a < 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ il s'agit de physisorption et lorsque $E_a > 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ c'est de la chimisorption.

$$\ln K_{exp} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{II.43})$$

Avec :

A : facteur d'Arrhenius,

K_{exp} : constante cinétique d'adsorption,

E_a : énergie d'activation.

4) Thermodynamique de la photodégradation

Pour les processus de physisorption et de chimisorption, la nature spontanée de l'adsorption de polluants organiques sur la surface du catalyseur nécessite que l'énergie de Gibbs (ou enthalpie libre) soit $\Delta G < 0$. De plus, durant l'adsorption, le changement d'entropie de la molécule ΔS , est forcément < 0 car un composé en état condensé est plus ordonné qu'en solution aqueuse. L'entropie de l'adsorbant (TiO_2) restant constante, l'entropie du système adsorbant-adsorbat est $\Delta S_T < 0$. Il en résulte donc que le changement d'enthalpie accompagnant la réaction d'adsorption, ΔH_{ads} , équivaut à $\Delta G + T \cdot \Delta S_T < 0$, indiquant que le phénomène est exothermique. Ces constantes peuvent être calculées grâce à l'équation de Van't Hoff (II.14) (voir page 57).

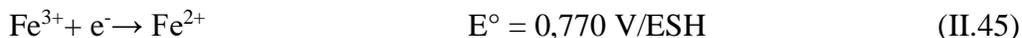
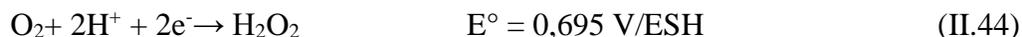
II.3.2.3. Procédés électrochimiques

Les procédés électrochimiques sont considérés comme des techniques d'oxydation avancée pour éliminer les polluants organiques dans l'eau en produisant des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) directement dans le milieu réactionnel par voie électrochimique. Ces procédés peuvent être classés en deux groupes principaux : l'oxydation anodique directe et l'électro-Fenton indirect [54, 55].

II.3.2.3.1. Electro-Fenton

Le procédé électro-Fenton utilise l'énergie électrique pour générer sur place les réactifs ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) nécessaires à la production de radicaux hydroxyles. Ce procédé repose sur l'activité des radicaux hydroxyles, des espèces extrêmement oxydantes et très réactives, qui sont produites à travers le réactif de Fenton, généré par voie électrochimique [56]. Le peroxyde d'hydrogène est produit par la réduction bi-électronique de l'oxygène dissous dans la solution sur une cathode appropriée : nappe de mercure, graphite modifié, feutre de carbone, ou cathode à diffusion d'oxygène. Il est couramment appliqué avec une anode de Pt, mais d'autres matériaux d'anode telles que le PbO_2 , le diamant dopé au bore, ou le fer peuvent être utilisés dans une cellule divisée (3 électrodes) ou non divisée (2 électrodes). L'oxygène est fourni à la solution par barbotage de

l'air comprimé. Quant aux ions ferreux, ils sont générés par la réduction simultanée des ions ferriques [57, 58] :



Une fois le réactif de Fenton produit in situ, la réaction classique de Fenton a lieu dans le milieu homogène pour générer des radicaux ($\cdot\text{OH}$) suivant la réaction de Fenton [59, 60] :

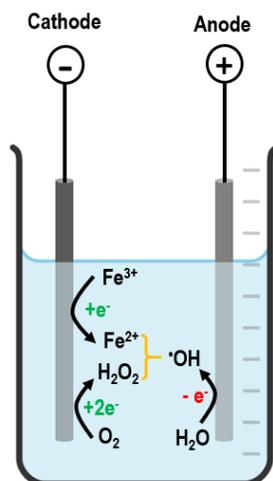


Figure II.17 : Production électro-catalytique des radicaux hydroxyles dans le procédé électro-Fenton.

II.3.2.3.2. Oxydation Anodique

1) Définition

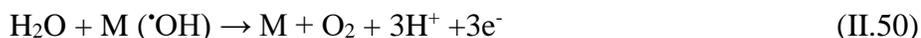
L'oxydation anodique est une méthode électrochimique classique utilisée pour la destruction des polluants organiques. Cette technique repose sur la production du radical hydroxyle adsorbé ($\cdot\text{OH}$) sur la surface de l'électrode en oxydant l'eau sur une électrode avec une surtension d'oxygène élevée, selon la réaction suivante [61, 62] :



L'oxydation anodique des polluants organiques s'effectue généralement dans le compartiment anodique d'une cellule de division ou d'une cellule non divisée, en utilisant une anode telle que le Pt, PbO₂, SnO₂, le diamant dopé au bore (BDD), les anodes dimensionnellement stables (DSA) basées sur RuO₂ ou IrO₂, ou l'oxyde métallique mixte Ti/RuO₂-IrO₂. Le choix du matériau de

l'électrode est crucial pour les applications de dépollution. Par conséquent, l'efficacité de la minéralisation électrochimique dépend fortement à la fois de la nature des électrodes (surtout de l'anode) et des conditions d'électrolyse [63-66].

L'oxydation se déroule en deux étapes : les radicaux hydroxyles sont générés par décharge anodique de l'eau sur des sites actifs de l'électrode (**M**) et réagissent ensuite sur les produits organiques **R** adsorbés. La matière organique oxydée **RO** obtenue peut être oxydée davantage par les radicaux hydroxyles continuellement renouvelés dans le milieu [67].



La plupart des polluants aromatiques sont rapidement dégradés par l'oxydation anodique mais la minéralisation complète nécessite généralement des durées de traitement longues en raison de la génération des acides carboxyliques qui sont difficilement oxydables par les $\cdot\text{OH}$ [67].

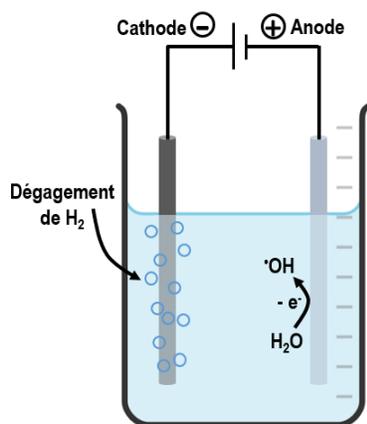


Figure II.18 : Production électro-catalytique des radicaux hydroxyles dans le procédé d'oxydation anodique.

2) Paramètres expérimentaux affectant la dégradation

Le procédé d'oxydation anodique fait intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation. Parmi ces paramètres, on trouve :

- Effet des électrodes
- Effet de pH
- Effet de catalyseur

- Effet du courant d'électrolyse
- Effet de la température
- Effet de la nature de l'acide utilisé pour régler le pH
- Effet de l'électrolyte

Il existe d'autres procédés d'oxydation avancée tels que :

1. Procédés d'ozonation avancée : Ce sont des procédés qui utilisent l'ozone pour produire des radicaux hydroxyles et oxyder les polluants. Parmi ces procédés, on peut citer l'ozonation simple, la photolyse de l'ozone, la peroxonation et l'ozonation catalytique.
2. Sonolyse : C'est un procédé qui utilise des ondes sonores de haute fréquence pour produire des cavités dans l'eau, ce qui génère des radicaux hydroxyles par la décomposition des espèces chimiques présentes dans les cavités.
3. Radiolyse : C'est un procédé qui utilise des rayonnements ionisants tels que les rayons gamma ou les rayons X pour produire des radicaux hydroxyles et oxyder les polluants.
4. Oxydation par plasma : C'est un procédé qui utilise des décharges électriques pour produire des espèces chimiques actives telles que des radicaux hydroxyles et des ions ozone qui oxydent les polluants.
5. Procédés d'oxydation avancée basés sur la catalyse : Ce sont des procédés qui utilisent des catalyseurs tels que le charbon actif, les zéolithes ou les nanomatériaux pour produire des radicaux hydroxyles qui oxydent les polluants.

Chacun de ces procédés d'oxydation avancée présente des avantages et des limites en fonction des polluants à traiter, des conditions opératoires et des coûts.

II.3.3. Avantages et inconvénients

Le tableau II.7 regroupe les avantages et les inconvénients de quelques procédés d'oxydation avancée :

Tableau II.7 : Comparaison des procédés d'oxydation avancée.

Procédé	Avantages	Inconvénients	Ref
Photocatalyse	<ul style="list-style-type: none"> -Simplicité de fonctionnement. -Peut fonctionner à la lumière visible. -Actif sur un large spectre de molécules. - Dégradation efficace des polluants organiques. 	<ul style="list-style-type: none"> -Turbidité de la solution (limite l'efficacité quand elle est trop élevée). -Dépendance au pH. -Potentiel dissolution du catalyseur si pH trop acide. -Dépendance à la forme de la molécule (préférentiellement ionique). -Meilleure dégradation à forte concentration initiale de polluant (sélectivité). 	[68, 69]
UV/H₂O₂	<ul style="list-style-type: none"> -Le H₂O₂ est un oxydant commercialement accessible. -Stable à la température ambiante et peut être stocké dans le milieu d'utilisation. -Infiniment soluble dans l'eau, ne nécessite pas une séparation du milieu réactionnel. 	<ul style="list-style-type: none"> -Faible coefficient d'absorption de H₂O₂ en UV. -Le système UV/H₂O₂ est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique. 	[70, 71]
Fenton	<ul style="list-style-type: none"> -Utilisation sur de larges volumes. -Simplicité d'utilisation. -Pas d'influence de la turbidité. -Régénération du fer possible. -Réutilisation. 	<ul style="list-style-type: none"> -pH dépendant (réaction ayant lieu dans un domaine de pH restreint : entre 3 et 5). -Limite le traitement de certains composés basiques par exemple. -Nécessite l'ajout de Fer et de H₂O₂. -Effet inhibiteur si trop de H₂O₂ ou Fe²⁺. -Nécessite une étape de récupération du catalyseur (fer). 	[72-74]
Photo-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> -Augmentation des radicaux [•]OH par la photo-réduction du Fe³⁺ (à partir le complexe ferrique Fe(OH)²⁺). -Une production in situ d'ions ferreux qui catalysent la réaction de Fenton. -Minéralisation efficace de polluants organiques aromatiques. - Une génération supplémentaire des radicaux [•]OH. 	<ul style="list-style-type: none"> -Coté des coûts, consommation d'énergie (fournir des rayonnements UV par utilisation d'une lampe UV dont la durée de vie et l'énergie électrique consommée est à prendre en compte). -Ajustement de pH avant et après traitement. -Consommation des réactifs chimiques. 	[75]

Electro-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> -Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (Fe³⁺, Fe²⁺ par ex). -Simple d'utilisation. -Minéralisation efficace de polluants organiques aromatiques. 	<ul style="list-style-type: none"> -Efficacité de courant diminuant au cours du traitement. -Évolution de la réaction parasite de production de H₂ pour des courants trop forts. -Précipitation de Fe³⁺ pour des pH trop élevés. 	[74]
Ozonation catalytique	<ul style="list-style-type: none"> -S'appuie sur un procédé existant à l'échelle industrielle (générateur d'ozone). 	<ul style="list-style-type: none"> -Solubilité limitée de l'ozone dans l'eau (1 g.L⁻¹ à 0°C). -Sensible à la température. -Sensible au pH, à pH 7 et au-dessus, la réaction de décomposition de l'ozone est rapide. À pH acide elle est faible. -Ozonation catalytique intéressante pour eaux acides. 	[76-78]
O₃/UV	<ul style="list-style-type: none"> -Oxydant puissant. -Production relativement simple. -Formation de H₂O₂. 	<ul style="list-style-type: none"> -Traitement très onéreux. -Réactions limitées par le transfert de masse d'O₃. -Dégradation plus lente que les radicaux 'OH. -Efficacité et durée de vie de la lampe limitée. -Faible pénétration des UV dans l'eau trouble. -Sous-produits d'oxydation inconnus. -Minéralisation incomplète. 	[79]

II.4. CONCLUSION

Au cours de ce chapitre, nous avons examiné diverses méthodes de traitement des pesticides dans l'eau, allant des techniques conventionnelles telles que la coagulation-floculation et l'adsorption sur charbon actif, aux méthodes plus avancées comme les procédés membranaires et les procédés d'oxydation avancée (POA). Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients en termes d'efficacité, de coût et d'impact environnemental.

En conclusion, le choix de la méthode de traitement la plus appropriée dépendra des conditions locales, du type de pesticide à éliminer et des ressources disponibles. Il est important de considérer les avantages et les inconvénients de chaque méthode pour prendre une décision éclairée qui permettra d'atteindre les objectifs de qualité de l'eau tout en minimisant les coûts et les impacts environnementaux. Ainsi, la combinaison de différentes approches et l'innovation continue dans le développement de nouvelles technologies sont essentielles pour assurer un approvisionnement durable en eau potable de qualité et protéger l'environnement contre les effets néfastes des pesticides.

Références

1. Adamczyk, Z.J.A.i.c. and i. science, *Particle adsorption and deposition: role of electrostatic interactions*. 2003. **100**: p. 267-347.
2. Assaad, E., *Étude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition*. 2006, Université du Québec à Montréal.
3. Bottero, J.-Y. and B.J.S.G. Lartiges, bulletins et mémoires, *Séparation liquide/solide par coagulation-floculation: les coagulants-floculants, mécanismes d'agrégation, structure et densité des floccs./Liquid/solid separation by coagulation-flocculation, coagulants-flocculants, floccs structure and density*. 1993. **46**(1): p. 163-174.
4. Khettaf, S., et al., *Integrated ion exchange mixed bed with reverse osmosis and nanofiltration for isolation of neutral dissolved organic matter from natural waters*. Water and Environment Journal, 2016. **30**(3-4): p. 261-270.
5. Kania, N., *Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau*. 2010, Artois.
6. Benmahdi, F., et al., *Synthesis and characterization of microporous granular activated carbon from Silver berry seeds using ZnCl₂ activation*. 2021. **29**(9): p. 657-669.
7. Foo, K., B.J.R. Hameed, and S.E. Reviews, *Utilization of biodiesel waste as a renewable resource for activated carbon: application to environmental problems*. 2009. **13**(9): p. 2495-2504.
8. Guedidi, H., *Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents: molécules pharmaceutiques et liquides ioniques*. 2015, Université de Tunis El Manar.
9. Bansal, R.C. and M. Goyal, *Activated carbon adsorption*. 2005: CRC press.
10. Harris, P.J.J.C.r.i.s.s. and m. sciences, *New perspectives on the structure of graphitic carbons*. 2005. **30**(4): p. 235-253.
11. Benhamed, I., *Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique*. 2015.
12. Hena, S.J.J.o.h.M., *Removal of chromium hexavalent ion from aqueous solutions using biopolymer chitosan coated with poly 3-methyl thiophene polymer*. 2010. **181**(1-3): p. 474-479.
13. Wu, P., et al., *Adsorption of Cu (II), Cd (II) and Cr (III) ions from aqueous solutions on humic acid modified Ca-montmorillonite*. 2011. **164**(3-4): p. 215-219.
14. Demirbas, E., et al., *Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes*. 2004. **30**(4): p. 533-539.
15. Ho, Y.S. and G.J.W.r. McKay, *The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat*. 2000. **34**(3): p. 735-742.

16. de Oliveira Penalver, T.F., *Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse*. 2011, Université d'Orléans.
17. Ho, Y.-S. and G.J.P.b. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*. 1999. **34**(5): p. 451-465.
18. Ghosh, D. and K.G.J.A.c.s. Bhattacharyya, *Adsorption of methylene blue on kaolinite*. 2002. **20**(6): p. 295-300.
19. Khettaf, S., *Evaluation physico-chimique de l'eau d'un barrage et proposition d'un traitement adapté pour une eau de haute qualité*. 2018, Université Batna 1.
20. AIMAR, P.J.T.d.l.i.T.d.l.e., *Filtration membranaire (OI, NF, UF): Mise en œuvre et performances*. 2006. **2**(W4110).
21. Said, A., *Synthèse de membranes minérales de nanofiltration par formation de films minces de zéolithes sur un support tubulaire en alumine: étude de l'évolution des propriétés de surface et des caractéristiques de filtration en milieu aqueux*. 2015, Université de Haute Alsace-Mulhouse; Université libanaise.
22. Marcucci, M., et al., *Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies*. 2001. **138**(1-3): p. 75-82.
23. Remize, P.-J., *Etude des rétrolavages assistés par l'air et contrôle du colmatage résiduel. Application à la production d'eau potable en filtration frontale*. 2006, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.
24. Seyhi, B., et al., *État actuel des connaissances des procédés de bioréacteur à membrane pour le traitement et la réutilisation des eaux usées industrielles et urbaines*. 2011. **24**(3): p. 283-310.
25. Sójka-Ledakowicz, J., et al., *Membrane filtration of textile dyehouse wastewater for technological water reuse*. 1998. **119**(1-3): p. 1-9.
26. Voigt, I., et al., *Integrated cleaning of coloured waste water by ceramic NF membranes*. 2001. **25**(1-3): p. 509-512.
27. REMIGY, J.-C. and S. DESCLAUX, *Filtration membranaire (OI, NF, UF)-Présentation des membranes et modules*. 2007.
28. Lancel, G., *Synthèse et caractérisation de membranes hybrides pour la conduction des ions lithium, et application dans les batteries lithium-air à électrolyte aqueux*. 2016, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
29. Bouhabila, E.H., R.B. Aïm, and H.J.D. Buisson, *Microfiltration of activated sludge using submerged membrane with air bubbling (application to wastewater treatment)*. 1998. **118**(1-3): p. 315-322.
30. Lanteri, Y., *Transport à travers des membranes de nanofiltration: Caractérisation des propriétés électriques et diélectriques*. 2009, Thèse, Besançon.
31. Nguyen Thi, H., *Etude des mécanismes de consolidation et d'abrasion du dépôt à l'interface membrane/suspension dans le cas d'une filtration tangentielle de milieux complexes*. 2012, Nantes.

32. Legrini, O., E. Oliveros, and A.J.C.r. Braun, *Photochemical processes for water treatment*. 1993. **93**(2): p. 671-698.
33. Oturan, M.J.J.o.A.E., *An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: application to herbicide 2, 4-D*. 2000. **30**(4): p. 475-482.
34. Silva, D.d.N., et al., *Remediation of polluted soils contaminated with Linear Alkyl Benzenes using Fenton's reagent*. 2005. **48**: p. 257-265.
35. Zaviska, F., et al., *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires*. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2009. **22**(4): p. 535-564.
36. Buxton, G.V., et al., *Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot OH/\cdot O^-$ in aqueous solution*. 1988. **17**(2): p. 513-886.
37. Doré, M., *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. 1989: Technique et Documentation-Lavoisier.
38. Striolo, P., *Oxydation d'effluents organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène à haute température: procédé WPO*. 1992, Toulouse, INSA.
39. Wan, H.B., et al., *Comparative study on the quantum yields of direct photolysis of organophosphorus pesticides in aqueous solution*. 1994. **42**(11): p. 2625-2630.
40. Kochany, J., R.J.J.o.A. Maguire, and F. Chemistry, *Sunlight photodegradation of metolachlor in water*. 1994. **42**(2): p. 406-412.
41. Nicole, I., et al., *Utilisation du rayonnement ultraviolet dans le traitement des eaux: mesure du flux photonique par actinometrie chimique au peroxyde d'hydrogene*. 1990. **24**(2): p. 157-168.
42. Baxendale, J. and J.J.T.o.t.F.S. Wilson, *The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities*. 1957. **53**: p. 344-356.
43. Benitez, F., et al., *The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions*. 2001. **35**(5): p. 1338-1343.
44. De Heredia, J.B., et al., *Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent*. 2001. **45**(1): p. 85-90.
45. Lam, F.L. and X.J.C.C. Hu, *A high performance bimetallic catalyst for photo-Fenton oxidation of Orange II over a wide pH range*. 2007. **8**(12): p. 2125-2129.
46. Ravichandran, L., et al., *Photo-Fenton defluoridation of pentafluorobenzoic acid with UV-C light*. 2007. **188**(2-3): p. 392-398.
47. Herrmann, J.M., et al., *Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl: Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods*. 1999. **54**(2-3): p. 353-367.
48. Konstantinou, I.K. and T.A.J.A.C.B.E. Albanis, *Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways*. 2003. **42**(4): p. 319-335.

49. Trillas, M., et al., *Photocatalyzed Degradation of Phenol, 2, 4-Dichlorophenol, Phenoxyacetic Acid and 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid over Supported TiO₂ in a Flow System*. 1996. **67**(3): p. 237-242.
50. Hoffmann, M.R., et al., *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*. 1995. **95**(1): p. 69-96.
51. Vinodgopal, K., et al., *Electrochemically assisted photocatalysis. 2. The role of oxygen and reaction intermediates in the degradation of 4-chlorophenol on immobilized TiO₂ particulate films*. 1994. **98**(27): p. 6797-6803.
52. Boppella, R., et al., *Viable method for the synthesis of biphasic TiO₂ nanocrystals with tunable phase composition and enabled visible-light photocatalytic performance*. 2012. **4**(3): p. 1239-1246.
53. Arrhenius, S., *On the reaction velocity of the inversion of cane sugar by acids*, in *Selected readings in chemical kinetics*. 1967, Elsevier. p. 31-35.
54. Kesraoui-Abdessalem, A., *Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée*. 2008, Université Paris-Est; Université de Tunis El-Manar. Faculté des Sciences de
55. Boye, B., M.M. Dieng, and E.J.J.o.E.C. Brillas, *Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid*. 2003. **557**: p. 135-146.
56. Dirany, A., et al., *Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water*. 2010. **81**(5): p. 594-602.
57. Qiang, Z., J.-H. Chang, and C.-P.J.W.R. Huang, *Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes*. 2003. **37**(6): p. 1308-1319.
58. Fleszar, B. and A.J.E.A. Sobkowiak, *Hydroxylation of benzene and phenol during electroreduction of oxygen*. 1983. **28**(10): p. 1315-1318.
59. Hammami, S., et al., *Oxidative degradation of direct orange 61 by electro-Fenton process using a carbon felt electrode: application of the experimental design methodology*. 2007. **610**(1): p. 75-84.
60. Brillas, E. and J.J.C. Casado, *Aniline degradation by Electro-Fenton® and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment*. 2002. **47**(3): p. 241-248.
61. Brillas, E., et al., *Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes*. 2010. **79**(6): p. 605-612.
62. Sirés, I., et al., *Electrochemical degradation of clofibric acid in water by anodic oxidation: comparative study with platinum and boron-doped diamond electrodes*. 2006. **52**(1): p. 75-85.
63. Bonfatti, F., et al., *Electrochemical incineration of glucose as a model organic substrate. II. Role of active chlorine mediation*. 2000. **147**(2): p. 592.
64. Rodgers, J.D., et al., *Electrochemical oxidation of chlorinated phenols*. 1999. **33**(9): p. 1453-1457.

65. Polcaro, A., et al., *On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment*. 1999. **29**(2): p. 147-151.
66. Feng, L., et al., *Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review*. 2013. **228**: p. 944-964.
67. Marselli, B., et al., *Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes*. 2003. **150**(3): p. D79.
68. Lin, X., et al., *Preparation and enhanced visible light photocatalytic activity of N-doped titanate nanotubes by loaded with Ag for the degradation of X-3B*. 2011. **13**(7): p. 1424-1428.
69. Pouretedal, H., et al., *Aromatic compounds photodegradation catalyzed by ZnS and CdS nanoparticles*. 2012. **44**(1-3): p. 92-99.
70. Ambuludi, S.L., *Étude des propriétés physiques et du comportement mécanique des Basaltes: étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique*. 2012, Université Paris-Est.
71. Cédât, B., *Evaluation du procédé UV/H₂O₂ pour la désinfection et l'élimination des micropolluants en vue d'une réutilisation des eaux usées traitées en petites stations d'épuration*. 2016, Université de Lyon.
72. Pera-Titus, M., et al., *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review*. 2004. **47**(4): p. 219-256.
73. Neyens, E. and J.J.J.o.H.m. Baeyens, *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*. 2003. **98**(1-3): p. 33-50.
74. Brillas, E., I. Sirés, and M.A.J.C.r. Oturan, *Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry*. 2009. **109**(12): p. 6570-6631.
75. Pignatello, J.J. and Y.J.W.R. Sun, *Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction*. 1995. **29**(8): p. 1837-1844.
76. Hoigne, J. and H.J.W.r. Bader, *The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions*. 1976. **10**(5): p. 377-386.
77. Alvarez, P., et al., *Preparation and structural characterization of Co/Al₂O₃ catalysts for the ozonation of pyruvic acid*. 2007. **72**(3-4): p. 322-330.
78. Azrague, K., et al., *Degradation of pCBA by catalytic ozonation in natural water*. 2009. **59**(6): p. 1209-1217.
79. Gumuchian, D., *Développement et étude d'un procédé d'oxydation avancée de traitement de l'eau pour composés organiques résistants par couplage plasma/catalyse*. 2014, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.



Chapitre III
Modélisation Moléculaire



III.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons la définition et les principes fondamentaux de la modélisation moléculaire. Nous décrivons ensuite les différentes méthodes utilisées dans ce domaine, telles que la mécanique moléculaire (MM), la dynamique moléculaire (DM) et la mécanique quantique (MQ), ainsi que leurs principes respectifs. Nous abordons également les aspects de la mécanique quantique, tels que l'équation de Schrödinger et les différentes approximations et méthodes classiques de chimie quantique, y compris les méthodes Ab initio, la méthode de Hartree-Fock et les méthodes post Hartree-Fock, comme la configuration interaction (CI), les méthodes de couplage de clusters (CC) et la théorie de perturbation Møller-Plesset (MP).

De plus, les méthodes semi-empiriques et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont également discutées. Ensuite, nous examinons les modèles théoriques de solvation, y compris les modèles explicites et implicites, ainsi que le modèle de solvation en cavité polaire (PCM). Ce chapitre décrit également les calculs de modélisation moléculaire, tels que l'optimisation de la géométrie, la fréquence de vibration, l'énergie électronique et l'analyse conformationnelle. De plus, les paramètres calculés, tels que les paramètres thermodynamiques, les paramètres cinétiques et les propriétés spectrales, sont également abordés en détail.

Enfin, ce chapitre met en lumière les logiciels fréquemment utilisés pour la modélisation moléculaire, notamment Gaussian, Gaussian 16 et GaussView 6

III.2. Modélisation Moléculaire

a) Définition

La modélisation moléculaire est une technique qui permet de représenter les propriétés et les réactions chimiques, tout en manipulant les modèles de structures en deux ou trois dimensions. Elle utilise des méthodes de calcul théoriques telles que la mécanique moléculaire, la dynamique moléculaire, la mécanique quantique ab-initio ou semi-empirique... pour déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes d'une molécule et évaluer les propriétés physico-chimiques de cette dernière. La modélisation moléculaire associée à une représentation infographique des stéréochimies permet d'interpréter des phénomènes physico-chimiques, de proposer de nouvelles expériences et d'analyser les résultats d'une manière

plus critique que les expériences classiques. Cependant, ces deux approches, théorique et expérimentale, sont complémentaires et l'utilisation de l'une peut être bénéfique pour la validation et la précision de l'autre [4, 5].

b) Principe

D'après les principes de la mécanique classique, la modélisation moléculaire permettant de représenter et calculer l'énergie potentielle d'un système à l'échelle atomique. Avec la possibilité d'effectuer ce calcul à pour différentes conformations. Ainsi elle permet de caractériser les différents points de la surface d'énergie potentielle de système étudié. Cette approche de calcul peut être également utilisée pour la description de systèmes de grande taille, comprenant plus d'un millier d'atomes où l'énergie potentielle est déterminée par la somme de plusieurs termes selon la relation suivante [6-8] :

$$E_{potentielle} = E_{liée} + E_{non\ liée} \quad (III.1)$$

Avec :

$$E_{liée} = E_{liaison} + E_{angle} + E_{dièdre} \quad (III.2)$$

et :

$$E_{non\ liée} = E_{électrostatique} + E_{vdW} \quad (III.3)$$

Les énergies "liée" peuvent être définie comme les contributions des plusieurs parties de la molécule ou le système y a compris les liaisons, les angles et angles dièdres. En effet les atomes sont considérés sous la forme d'une sphère indéformable, caractérisent par une charge et un rayon de van der Waals. D'autre part les liaisons et les angles, sont représentés par des potentiels harmoniques. De plus les angles dièdres sont modélisés par une fonction sinusoïdale, qui facilite la collection de tous les états pouvant être échantillonnés par une torsion de ce type d'angle.

$$E_{liaison} = k(x - x_{eq})^2 \quad (III.4)$$

$$E_{angle} = k(\theta - \theta_{eq})^2 \quad (III.5)$$

$$E_{dièdre} = \frac{V_n}{2} (1 + \cos[i\varphi - \gamma]) \quad (III.6)$$

E_{angle} , E_{liaison} , et $E_{\text{dièdre}}$ sont les énergies de déformations des liaisons, angles et de la rotation de l'angle dièdre sélectionnée. x_{eq} et θ_{eq} sont respectivement la distance et l'angle à l'équilibre impliquant les atomes considérés. k_c est la constante de force du potentiel, plus celle-ci est élevée, plus la liaison (ou l'angle) que représente ce potentiel sera forte, impliquant une augmentation drastique de l'énergie en cas d'éloignement de la valeur d'équilibre, ϕ_c est la valeur de l'angle dièdre tandis que γ est la phase de l'angle.

Pour bien comprendre l'ensemble de la physique du système, la prise en compte de termes d'énergie "non liée" est essentielle afin d'illustrer les interactions entre atomes éloignés. C'est des forces représentent les interaction électrostatique et Van der Waals.

$$E_{\text{électrostatique}} = \sum_{j>i}^i \frac{q_i q_j}{\epsilon d_{ij}} \quad (\text{III.7})$$

$E_{\text{électrostatique}}$ est calculée comme le potentiel de Coulomb.

Dans la formule suivant, i et j sont deux atomes de charge respective q_i et q_j , séparés par d_{ij} comme une distance [9].

$$E_{\text{vdW}} = \sum_{j>i} \left(\frac{\sigma_{ij}}{d_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{d_{ij}} \right)^6 \quad (\text{III.8})$$

Cette formule mise en compte les force d'interactions entre les atomes séparés de trois liaisons aux minimums, mais aussi les interactions entre les atomes non liés. Il prendre en compte également les interactions faibles dipôles-dipôles permanents dipôles induits-dipôles induits (Keesom), (London), dipôles-dipôles induits (Debye), ils sont attractifs et représentés par le terme en puissance six, ainsi que les termes répulsifs entre atomes décrits par le terme en puissance douze. σ_{ij} est la distance à l'équilibre entre les atomes i et j .

III.3. Méthodes de la modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire utilise des méthodes théoriques de calcul, notamment la mécanique moléculaire, la dynamique moléculaire et la mécanique quantique, pour déterminer la configuration atomique et les propriétés physicochimiques d'une molécule. En d'autres termes, elle permet d'étudier la structure et le comportement des molécules en utilisant des outils mathématiques et informatiques.

III.3.1. La mécanique moléculaire (MM)

a) Définition

La mécanique moléculaire est une méthode empirique qui a été introduite en 1930, mais qui a connu un véritable essor à partir des années 60 grâce à l'accès plus facile et plus performant aux ordinateurs. Elle est également connue sous le nom de mécanique newtonienne et repose sur la mécanique classique. Elle utilise un "champ de force" pour obtenir des résultats sur la géométrie et l'énergie des molécules. Cette méthode permet aussi de modéliser le comportement des molécules en se basant sur des principes physiques connus et en utilisant des outils informatiques [10].

b) Principe de la mécanique moléculaire

La MM est basée sur l'approximation de Born-Oppenheimer selon laquelle les électrons sont beaucoup plus rapides que les noyaux et ces derniers sont donc implicitement traités. Elle utilise les lois de la physique classique pour la prédiction des structures et de leurs propriétés, comme l'énergie. Au même titre que les méthodes de mécanique quantique est un outil puissant utilisé pour mieux comprendre les petits systèmes moléculaires et pour répondre à certaines questions concernant la structure électronique de molécules. D'autre part, la mécanique moléculaire décrit les molécules en fonction de leurs noyaux et non pas de leurs électrons, elle définit une fonction purement empirique prenant pour variable, les positions des noyaux et impliquant de manière implicite la présence des électrons [11].

La mécanique moléculaire (figure III.1) considère une molécule comme une série de masses (les atomes) reliés entre eux par des ressorts (liaisons chimiques). En fonction des interactions entre les masses, des déformations structurelles peuvent avoir lieu. Plus particulièrement, pour l'ensemble des méthodes, la fonction d'énergie est généralement décrite en termes internes reliés

directement aux liaisons covalentes des atomes (interactions liantes) et en termes externes traduisant les interactions entre atomes non liés de manière covalente (interactions non liantes) [12].

De nos jours, la MM est souvent utilisée pour interpréter les données obtenues par résonance magnétique nucléaire (RMN). L'un des principaux avantages de cette méthode par rapport aux autres est la rapidité des calculs, qui est rendue possible par une simplification des équations du champ de force. Cette simplification permet également de traiter des systèmes moléculaires très grands. Cependant, la MM ne prend pas en compte la structure électronique des molécules, ce qui limite sa capacité à étudier des systèmes dans lesquels les effets électroniques sont prédominants. Par conséquent, la validité des résultats, notamment les énergies calculées, dépend essentiellement de la qualité de la paramétrisation des constantes internes au champ de force utilisé [13].

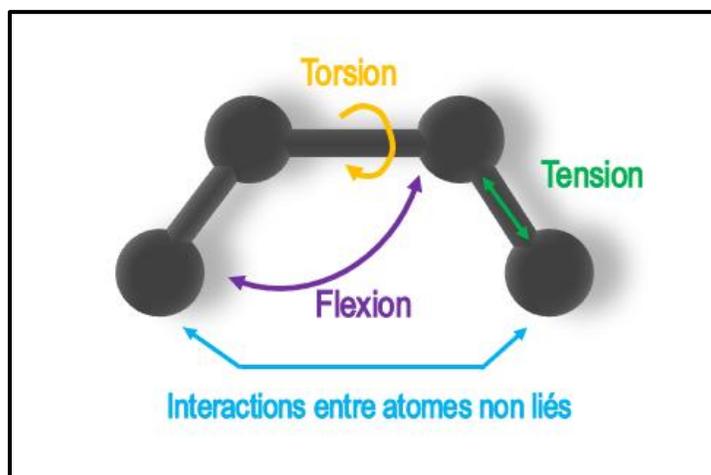


Figure III.1 : Les déformations en mécanique moléculaire.

c) **Champ de force**

Le champ de force est défini comme la combinaison d'une équation décrivant l'énergie stérique d'un système moléculaire et des paramètres correspondant aux différences par rapport à une structure de référence.

Cependant, l'équation d'énergie de la molécule est exprimée sous la forme suivante [12] :

$$E_{Totale} = E_{stretch} + E_{bend} + E_{torsion} + E_{vdW} + E_{\text{électrostatique}} + \dots \quad (\text{III.9})$$

Les interactions intramoléculaires ne dépendent que des coordonnées internes des molécules c'est-à-dire des liaisons, des angles de valence, et de torsions ($E_{\text{atomes-liés}}$).

Les interactions intermoléculaires prennent en compte les interactions qui n'interagissent pas par des termes de liaison, d'angle de valence et d'angle de torsion. Le potentiel non liant s'exprime en trois termes : un terme de Van der Walls, terme d'énergie électrostatique et un terme des liaisons hydrogène ($E_{\text{atomes-non-liés}}$) [14].

Il existe plusieurs types de champ de force, qui sont plus ou moins adaptés aux différents problèmes étudiés. Ci-dessous, les principaux champs de forces utilisés :

- **AMBER** : Assisted Model Building and Energy Refinement (Logiciel : UCSFChimera) : Champ de forces spécialisé dans l'alignement et la minimisation énergétique des molécules biologiques (protéines, ADN, ARN, etc.) [15].
- **CHARMM** : (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics) : Champ de forces spécialisé dans le traitement des molécules biologiques (protéines, ADN, ARN) [16].
- **MM2, MM3 et MM4** : Allinger Molecular Mechanics : Champ de forces spécialisé dans le traitement (Alignement) des petites molécules organiques [13].
- **MMFF94** : (Merck Molecular Force Field) Champ de forces spécialisé dans le traitement des petites molécules organiques [17].
- **UFF** : (united force field) Champ de forces adapté aux molécules organométalliques (Logiciel : Cerius) [18].
- **SPASIBA** : (Spectroscopic Potentiel Algorithm for Simulating Biomolecular conformational Adaptability) Il combine le champ de force spectroscopique modifié de Urey-Bradly-Shimanouchi et le champ de force AMBER. Il permet de trouver les structures, les énergies de conformation et les fréquences vibrationnelle au minimum énergétique d'une molécule [19].

III.3.2. La dynamique moléculaire (DM)

a) Définition

La dynamique moléculaire (DM) est une méthode de calcul qui prend en compte les interactions entre les atomes et les molécules au cours d'une certaine période de temps et à une certaine température. Elle permet d'évaluer les propriétés d'équilibre et de transport des assemblages moléculaires ainsi que leurs propriétés thermodynamiques, structurales et dynamiques. Pour ce faire, la DM résout les équations classiques du mouvement d'un système moléculaire (liquide, gaz ou solide) afin d'obtenir l'évolution temporelle du système. Cette méthode permet ainsi d'étudier la dynamique des molécules individuelles ainsi que des ensembles de molécules, et de prédire les propriétés physiques de ces systèmes [20].

b) Principe de la dynamique moléculaire

La DM jouer un rôle clé (prédiction) sur plusieurs phénomènes (interaction ligand-récepteur, formation de structures biologiques complexes, etc..). Elle en conformité avec la loi de Boltzmann, ce qui stipule que, les états de hauts niveaux énergétiques sont difficilement échantillonnés. Cette supposition signifie que les changements de conformation (le transfert d'un puits de potentiel à un autre) sont rarement remarqués [21].

Chaque particule (atome de la molécule) est considérée comme une masse ponctuelle dont le mouvement est déterminé par l'ensemble des forces exercées sur elle par les autres atomes en fonction du temps (échelle de temps : $1 \text{ fs} = 1 \times 10^{-15} \text{ s}$). La molécule est donc décrite comme une entité dynamique dont les atomes changent de position spatiale dans le temps. Par exemple, les mouvements atomiques du système moléculaire correspondent aux vibrations autour du minimum ou au passage d'un minimum à un autre minimum d'énergie.

L'application de la seconde loi de Newton, permet la simulation de comportement dynamique de déplacement des atomes. Ce loi aussi a relie la somme des forces appliquées sur le système à son accélération [22].

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} \quad (\text{III.10})$$

Avec :

\vec{F}_i : Vecteur force agissante sur l'atome i.

m_i : Masse de l'atome i.

\vec{a}_i : Vecteur accélération de l'atome i.

\vec{r}_i : La position de l'atome i.

Les vitesses sont appliquées de façon aléatoire sur les atomes (sphères) selon la température choisie pour l'expérience. L'utilisation de la DM, permet d'étudier la flexibilité ou la rigidité des biomolécules, mesurer les interactions intermoléculaires entre la protéine et les ligands ou d'autres biomolécules, calculer l'énergie libre ou bien étudier l'effet du solvant sur la structure des biomolécules. Parmi les algorithmes intégrateurs les plus souvent implémentés dans les logiciels se trouvent les algorithmes de Verlet et de Verlet-Leapfrog. Par exemple, l'algorithme Velocity-Verlet intègre les équations du mouvement et les positions ; les vitesses des particules sont alors données par [23] :

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + v_i(t)\delta t + \frac{F_i(t)}{2m_i}(\delta t)^2 \quad (\text{III.11})$$

$$v_i(t + \delta t) = v_i(t) + \frac{F_i(t) + F_i(t + \delta t)}{2m_i}\delta t \quad (\text{III.12})$$

Une simulation de dynamique moléculaire se réalise généralement en quatre étapes :

- 1- Une étape de minimisation de la structure initiale destinée à éliminer les contacts stériques.
- 2- Une étape dite de thermalisation au cours de laquelle les vitesses des atomes sont augmentées progressivement afin d'atteindre la température finale choisie.
- 3- Une étape d'équilibration pendant laquelle les vitesses ne sont plus modifiées. L'énergie cinétique se répartit sur toute la molécule afin d'atteindre son état d'équilibre.
- 4- Enfin, pendant la dernière étape, appelée dynamique productive, les coordonnées et les vitesses sont sauvegardées pour une analyse de la dynamique.

Deux points importants doivent être pris en compte ; La température d'une molécule ou agitation thermique correspond en réalité à l'énergie cinétique des atomes de la molécule puisque :

$$E_{\text{cinétique}} = \frac{1}{2} \sum m_i v_i^2 = \frac{3}{2} N K_b T \quad (\text{III.13})$$

Où :

v_i^2 : Valeur de la moyenne carrée de la vitesse.

N : Nombre d'atomes du système.

K_b : Constante de Boltzmann.

T : Température absolue.

III.3.3. La mécanique quantique (MQ)

a) Définition

La mécanique quantique (MQ) est une théorie physique qui s'est développée à partir de la théorie du quanta, proposée par Planck et de son application à la théorie atomique par Bohr et Sommerfeld, ainsi que des interprétations d'Einstein. Cette théorie permet d'expliquer la quantification de certaines grandeurs physiques, telles que l'énergie et le moment cinétique, ainsi que l'existence du principe d'exclusion de Pauli.

b) Principe de la mécanique quantique

Les méthodes de calcul basées sur la mécanique quantique impliquent la résolution de l'équation de Schrödinger pour décrire le comportement des électrons d'une molécule. Elles sont particulièrement adaptées pour calculer les charges et les potentiels électrostatiques, ainsi que pour étudier les mécanismes réactionnels et la polarisabilité des molécules. Cependant, leur complexité augmente rapidement avec le nombre d'électrons, ce qui peut entraîner des temps de calcul élevés et limiter leur utilisation aux petites molécules ou nécessiter des approximations [24].

III.3.3.1. L'équation de Schrödinger

La chimie quantique repose essentiellement sur les méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger, qui décrit le mouvement des électrons et des noyaux d'un système moléculaire. Cette équation dans le cas stationnaire indépendante du temps s'écrit [25] :

$$\hat{H}\Psi = E \Psi \quad (\text{III.14})$$

Où :

- \hat{H} est représenté l'opérateur hamiltonien du système qui est non relativiste,
- Ψ est la fonction d'onde du système,
- E est l'énergie totale du système.

Pour un système d'atomes à n électrons l'hamiltonien dans le repère de centre de masse du système s'écrit sous la forme suivante :

$$H = T_n + T_e + V(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{III.15})$$

T_n : est l'énergie cinétique des noyaux.

T_e : l'énergie cinétique des électrons.

$V(\vec{r}, \vec{R})$: Le potentiel d'interactions électrostatiques où \vec{r} représentent la position des électrons et \vec{R} la position des noyaux.

Le potentiel V s'écrit comme la somme de trois termes :

$$V = V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (\text{III.16})$$

V_{ee} , V_{en} et V_{nn} sont les interactions électron-électron, électron-noyau, et noyau noyau.

L'hamiltonien exact d'un système comportant N noyaux et n e électrons, où les noyaux sont désignés par A et B et les électrons par k et l , s'écrit :

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{K=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B \neq A}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} - \sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} \quad (\text{III.17})$$

Où :

∇_i^2 : est l'opérateur d'énergie cinétique correspondant à l'électron i ;

∇_A^2 : est l'opérateur d'énergie cinétique correspondant au noyau A ;

Avec : $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$;

m_e : est la masse de l'électron et e sa charge ;

M_A : est la masse du noyau A ;

Z_A et Z_B : sont les numéros atomiques de noyaux A et B respectivement ;

ϵ_0 : est la constante de permittivité de vide ;

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$; où : h est la constante de Plank ;

r_{iA} : est la distance entre l'électron i et le noyau A ;

r_{ij} : est la distance entre les deux électrons i et j ;

R_{AB} : est la distance entre les deux noyaux A et B.

Les méthodes de calcul de la chimie quantique permettent de calculer l'énergie totale de ce système mais la résolution exacte de cet Hamiltonien est impossible sauf pour des systèmes mono-électronique. Donc, il faut ajouter des approximations nécessaires telles que l'approximation de Born- Oppenheimer et l'approximation orbitale.

III.3.3.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer, introduite en 1927, permet de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en séparant la partie électronique de la partie nucléaire de la fonction d'onde. Cette approximation repose sur le fait que les électrons étant beaucoup plus légers que les noyaux (la masse d'un proton est égale à 1836 fois celle de l'électron), ils se déplacent bien plus rapidement et peuvent donc réagir instantanément à toute variation de la position des noyaux. Cette séparation de l'équation de Schrödinger en deux parties distinctes, une partie nucléaire et une partie électronique, facilite grandement la résolution numérique de l'équation et permet d'obtenir des résultats assez précis pour la plupart des applications courantes en chimie et en physique [11].

La fonction d'onde électronique $\Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})$ dépend alors explicitement des coordonnées \vec{r} et paramétriquement des coordonnées \vec{R} . La fonction d'onde totale se réduira au produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{III.18})$$

Où : $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction d'onde totale à n électrons et N noyaux.

R et r sont respectivement les positions des noyaux et les électrons.

III.3.3.1.2. Approximation orbitale

Cette approximation introduite par Hartree en 1928 consiste à considérer que la fonction d'onde du système peut être représentée comme le produit de fonctions d'onde mono-électroniques (ou orbitales) non corrélées, chacune dépendante des coordonnées spatiales et de spin d'un seul électron [26, 27]. La fonction d'onde électronique Ψ_e est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système. Si 2n est le nombre d'électrons, Ψ est une fonction à $(2n) \times 3$ variables que l'on note communément $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$.

$$\Psi(1,2, \dots 2n) = \prod_{i=1}^{2n} \phi_i(i) \quad (\text{III.19})$$

Où : L'indice i désigne l'orbital i .

III.3.3.1.3. Approximation de LCAO-MO

La méthode LCAO (Linear Combinaison of Atomic Orbitals) a été proposée par Mulliken en 1941. Elle montre que chaque orbitale moléculaire peut se développer en une combinaison linéaire d'orbitale atomique (OA) [28].

$$\Psi_{OM} = \sum C_i \Psi_i = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 + \dots + C_i \Psi_i \quad (\text{III.20})$$

Avec :

C_i : Coefficient traduisant la contribution des différentes orbitales atomiques dans la formation de l'orbitale moléculaire).

En général, la combinaison des orbitales atomiques obéit aux critères suivants :

- Seules les orbitales atomiques de symétrie comparable et dont les énergies sont voisines peuvent se combiner.
- Le nombre d'orbitales moléculaires formées est le même que celui des orbitales atomiques combinées.
- Chaque orbitale moléculaire se caractérise par une énergie bien définie.

III.3.3.2. Méthodes classiques de chimie quantique

1) Méthodes Ab initio

Les méthodes ab-initio sont des méthodes de calcul quantique qui utilisent une base arbitraire pour étendre les orbitales moléculaires. Elles permettent de calculer toutes les intégrales nécessaires à partir de cette base sans faire appel à des paramètres empiriques ou semi-empiriques. Ces méthodes prennent en compte tous les électrons de la molécule et visent une solution rigoureuse de l'Hamiltonien [29].

La théorie de ces méthodes est basée sur les considérations suivantes :

- Les interactions électroniques sont traitées de manière explicite et quantique ;

- Les interactions des noyaux sont calculées de manière classique (énergie d'interaction coulombienne).

1.1) La méthode de Hartree-Fock

C'est une approche d'approximation de champ moyen qui considère les électrons comme des particules indépendantes, ce qui est appelé le principe du champ auto-cohérent. Dans cette méthode, chaque électron est représenté par une spin-orbitale, qui doit respecter le principe d'antisymétrie dû au caractère indiscernable des électrons en tant que fermions. Ainsi, la fonction d'onde de l'état fondamental de la molécule est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater [30] :

$$\Psi(1, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1 a(1) \phi_1 \beta(1) & \dots & \phi_n a(1) \phi_n \beta(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1 a(n) \phi_1 \beta(n) & \dots & \phi_n a(n) \phi_n \beta(n) \end{vmatrix} \quad (\text{III.21})$$

Avec :

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$: c'est un facteur de normalisation.

Par construction, le déterminant de Slater respecte la propriété d'antisymétrie de la fonction d'onde à condition que tous les spin-orbitales occupées soient différentes. Dans le cas contraire, le déterminant s'annule, il s'en suit donc que dans un déterminant, deux spin-orbitales ne peuvent pas être égales et doivent donc différer par au moins un nombre quantique, c'est le principe de Pauli.

Une solution exacte des équations HF, avec l'obtention des orbitales atomiques, est possible pour les atomes comprenant un noyau et un électron. Des développements supplémentaires sont nécessaires pour résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes poly-électroniques. La méthode de Roothaan est basée sur la méthode LCAO ("linear combination of atomic orbitals") qui décrit les orbitales moléculaires en termes de combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Les orbitales atomiques utilisées pour représenter les orbitales moléculaires constituent ce qui est appelé les "bases" du système ; plus ces bases sont étendues plus les orbitales moléculaires seront proches de celles obtenues en résolvant directement les équations HF, avec la limite HF pour des bases de dimensions infinies [31].

1.2) La méthode post Hartree-Fock

Les méthodes courantes pour la mise en compte de la corrélation électronique sont les approches post-HF, telles que l'interaction de configuration (CI), le couplage de cluster (CC) et la théorie des perturbations à plusieurs corps (MP2, MP4, ...), ainsi que les méthodes dérivées de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Bien que la méthode Hartree-Fock avec une base de fonctions suffisamment grande puisse récupérer jusqu'à 99% de l'énergie, les 1% restants sont souvent cruciaux pour décrire les phénomènes chimiques tels que la formation de liaisons. L'énergie de corrélation électronique correspond à la différence d'énergie entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie Hartree-Fock [32, 33].

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (\text{III.22})$$

1.2.1) Méthode CI (Configurations-Interaction)

L'interaction de configuration (CI) est une méthode qui permet de développer la fonction d'onde sous forme d'une somme de déterminants de Slater, qui représentent les excitations électroniques. Cette méthode sert de base à d'autres approches post-HF plus complexes. En utilisant la CI, on peut calculer des états électroniques excités et corriger les erreurs d'énergie dues à l'approximation Hartree-Fock. Les méthodes les plus courantes basées sur la CI sont la Configuration Interaction Simple (CIS), la Configuration Interaction Double (CID) et la Configuration Interaction de taille complète (CISD). Ces méthodes peuvent être très coûteuses en termes de durée de calcul et nécessitent souvent des machines informatiques puissantes [34].

1.2.2) La méthode Coupled-Cluster (CC)

La théorie du cluster couplé (CC) est souvent désignée comme la méthode Post-HF la plus précise pour le calcul des effets de corrélation électronique dynamique. Cette théorie est aujourd'hui largement reconnue par la communauté de la chimie quantique comme étant l'une des formulations microscopiques les plus puissantes et les plus précises du problème quantique à plusieurs électrons qui sous-tend leur analyse [35].

1.2.3) La théorie de perturbation Møller-Plesset

Une première méthode post-HF pour prendre en compte la corrélation électronique est la théorie des perturbations de Møller-Plesset. Elle est basée sur la théorie des perturbations de Rayleigh-

Schrödinger qui consiste à développer en série de Taylor l'énergie du système [30]. L'opérateur hamiltonien du système \mathbf{H} est décrit comme la somme d'un hamiltonien de référence $\mathbf{H}^{(0)}$ et d'un opérateur de perturbation \mathbf{V} .

$$H = H^{(0)} + V \quad (\text{III.23})$$

Dans la théorie des perturbations de Møller-Plesset à l'ordre n (MP n), l'opérateur hamiltonien de référence est donné par la relation :

$$H^{(0)} = \sum_i^N h(i) \quad (\text{III.24})$$

Où : N est le nombre de fonctions de base et $h(i)$ est l'hamiltonien mono-électronique.

2) Les méthodes semi empiriques

Les méthodes semi-empiriques sont une alternative plus rapide et moins coûteuse aux calculs ab initio en chimie quantique. Elles sont particulièrement utiles pour traiter des systèmes contenant un grand nombre d'atomes, pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines. Ces méthodes s'appuient sur le formalisme de la méthode Hartree-Fock, mais elles estiment les termes énergétiques les plus difficiles à calculer à partir de données expérimentales. Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées avec des méthodes semi-empiriques comprennent la géométrie moléculaire, les spectres de vibration, les spectres d'absorption UV, les moments dipolaires, les spectres électroniques, ainsi que les orbitales HOMO et LUMO, qui sont responsables de la réactivité chimique.

Les termes énergétiques les plus difficile à calculer sont estimés à partir des données expérimentales. Selon la nature des approximations utilisées, on distingue plusieurs variantes [36]:

- **CNDO** : (Complete Neglect of Differential Overlap) 1^{ère} méthode semi empirique, elle a été proposée par Pople, Segal et Santry en 1965. Méthode présentant certains défauts entre autres : elle ne tient pas compte de la règle de Hund [37].
- **INDO** : (Intermediate Neglect of Differential Overlap) Proposée par Pople, Beveridge et Dobosh en 1967. Elle permet de distinguer entre les états singulets et les états triplets d'un système en conservant les intégrales d'échange [38].

- **MINDO/3** : Proposée par Bingham, Dewar et Lo en 1975. Paramétrisation effectuée en se référant aux résultats expérimentaux et non pas aux résultats ab-initio, de plus l'algorithme d'optimisation utilisé est très efficace (Davidon-Fletcher-Powell). Cependant, elle surestime la chaleur de la formation des systèmes insaturés [39].
- **MNDO** : (Modified Neglect of Diatomic Overlap) Proposée par Dewar et Thiel en 1977. Méthode basée sur l'approximation NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) qui consiste à négliger le recouvrement différentiel entre les orbitales atomiques sur des atomes différents [40].
- **AM 1** : (Austin Model 1) Proposée par Dewar en 1985. Il a tenté de corriger les défauts de MNDO [41].
- **PM 3** : (Parametric Method 3) Proposée par Stewart en 1989. Présente beaucoup de points en commun avec AM1. PM3 et AM1 généralement sont les méthodes les plus rigoureuses dans le logiciel HyperChem, PM3 a été paramétrée pour beaucoup des éléments principaux des groupes et quelques métaux de transition. PM3 est différent d'AM1 seulement dans les valeurs des paramètres [42].
- **SAM 1** : (Semi-ab-initio Model 1) La méthode la plus récente proposée par Dewar en 1993. Elle inclut la corrélation électronique [43].

3) Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [44] et Fermi [45]. La DFT a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions.

L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en leitmotif depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham [46, 47].

3.1) Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité a pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme variable de base. Ainsi le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(r)$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension $3n$ de la fonction d'onde Ψ . La théorie de DFT contrairement à la théorie de H-F ainsi qu'aux méthodes post H-F, ne s'implique pas sur la fonction d'onde, mais sur un notable physique qui permet la définition complète de l'Hamiltonien. En effet, l'Hamiltonien dépend du numéro atomique des noyaux, de la position, et du nombre total des électrons. Toutes ces paramètres peuvent être déterminés à partir la densité électronique. $\rho(r)$, est une fonction positive qui dépend de trois variables seulement [47].

$$N = \int \rho(r) d(r) \quad (\text{III.25})$$

Dans le premier théorème, ils ont montré qu'il existe une relation exacte entre la densité électronique et le potentiel externe d'un système physique donné ; le potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ est également obtenu à partir $\rho(r)$ et l'unicité de ce dernier est démontré par l'absurde. Ainsi, la densité électronique détermine le potentiel extérieur, celui-ci définit l'Hamiltonien, qui détermine, à son tour, la fonction d'onde. Si l'on considère, donc, que la fonction d'onde est une fonction de la densité électronique, on peut ainsi écrire l'énergie totale du système d'après la formule suivante [48] :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) \cdot V_{\text{ext}}(r) \cdot dr \quad (\text{III.26})$$

Avec :

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{III.27})$$

Dans le second théorème (principe variationnel), ils ont prouvé l'existence d'une fonctionnelle universelle $E[\rho(r)]$ exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique, valable pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$. L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité correspondante est la densité exacte de l'état fondamental. Donc l'énergie totale du système qui est une fonction de la densité électronique prend la forme suivante:

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int \rho(r) \cdot V_{\text{ext}}(r) \cdot dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{III.28})$$

Où : $T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique d'un système de particules sans interaction et possédant la même densité que le système réel. L'énergie d'attraction électron-noyau et le terme répulsif bi-électronique électron-électron sont les deux termes suivants respectivement. Tandis que EXC, représente l'énergie d'échange-corrélation. Il caractérise les contributions d'échange et de corrélation (directement pris en compte en DFT, contrairement aux méthodes HF). Cependant, ce dernier terme est inconnu, et il convient de l'approximer pour permet de résoudre l'équation de Kohn-Sham.

3.2) Les fonctions hybrides

L'approche hybride de DFT/Hartree-Fock traite l'échange électronique de façon exacte contrairement à la DFT aux niveaux LDA et GGA traite l'échange de façon approchée. La fonctionnelles hybrides est base sur la connexion adiabatique, introduite par Kohn et Sham, stipule l'insertion d'un paramètre λ compris entre 0 et 1 permettant de varier le système entre un système fictif à particules non interagissant ($\lambda = 0$) et un système réel à particules interagissant ($\lambda = 1$). Le terme d'échange pour des électrons non interagissant représente à l'échange H-F. En mise en compte la relation adiabatique, l'énergie d'échange et corrélation s'écrit comme suit [53] :

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_c^{DFT} + aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{DFT}[\rho(r)] \quad (\text{III.29})$$

Parmi les fonctionnelles hybrides, on peut citer les fonctionnelles B3LYP, M06 et PBE0, ou les fonctionnelles à séparation de portée comme CAM-B3LYP ou LC- ω PBE dans lesquelles on introduit une proportion variable d'échange Hartree-Fock en fonction de la distance interélectronique.

La fonctionnelle B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr), l'une des plus citées dans la littérature. Où la B représente Becke, qui a travaillé sur la partie d'échange, le LYP représente Lee, Yang et Parr, qu'ils ont développé la partie corrélation du fonctionnelle, et le 3 décrit la façon particulière par laquelle les résultats sont mélangés. L'énergie totale d'échange corrélation de B3LYP peut être représentée par l'équation suivante :

$$E_x^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LDA} + aE_{xc} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{LDA} \quad (\text{III.30})$$

Avec : $a = 0,2$, $b = 0,72$ et $c = 0,81$.

Les paramètres a, b et c sont des quantités semi empiriques déterminées par un lissage des chaleurs de formation d'un ensemble standard de molécules. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis sur un grand nombre de systèmes.

3.3) Les bases fonctionnelles

Un ensemble de base est une collection de fonctions mathématiques utilisées pour construire la fonction d'onde moléculaire. Ces fonctions sont souvent appelées fonctions de base et sont généralement des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Le choix de l'ensemble de base est crucial car il doit être suffisamment grand pour représenter le système avec précision, tout en restant fini ou parfois suffisamment petit pour que les temps de calcul soient raisonnables. Il existe différents types d'ensembles de base, tels que les ensembles de base de Slater, les ensembles de base de Gauss et les ensembles de base hybrides. Chacun a ses avantages et inconvénients, en fonction du type de calcul à effectuer et des propriétés moléculaires à étudier.

L'orbitale originale de type slater (STO) (qui est la forme typique d'une orbitale atomique obtenue à partir de la solution d'atomes d'hydrogène), comme le montre l'équation (III.31), a une forme mathématique dont les solutions analytiques des intégrales ne sont pas disponibles. Par conséquent, l'évaluation d'intégrales impliquant des STO est assez coûteuse [54].

$$v_{abc}^{STO}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\zeta r} \quad (\text{III.31})$$

Pour contourner le problème, un STO est souvent exprimé sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales de type gaussien (GTO), formant ainsi une fonction gaussienne contractée, beaucoup moins chère à calculer.

$$v_{abc}^{GTO}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\zeta r^2} \quad (\text{III.32})$$

Certains des ensembles de base les plus populaires qui ont également été utilisés dans les travaux suivants incluent :

- **Pople Base** : Pople a introduit le concept d'un ensemble de base de valence divisé. Ici, le noyau est représenté par une seule fonction gaussienne contractée tandis que les orbitales de valence (où toute la chimie a lieu) sont représentées par des combinaisons linéaires de

plusieurs fonctions gaussiennes contractées. Il existe plusieurs ensembles de base Pople (3-21G, 6-31G, 6-311G). 6-311G(d,p) est une base triple split valence où les trois nombres suivant le trait d'union indiquent qu'il s'agit d'un ensemble de base triple zêta qui décrit la couche de valence des atomes par 3 gaussiennes contractées, chacune composée respectivement de 3, 1 et 1 gaussiennes primitives. Le (d,p) indique qu'un ensemble de fonctions de polarisation 5d a été ajouté pour chaque élément de la 2e rangée et qu'un ensemble de fonctions de polarisation 3p a été ajouté à chaque atome d'hydrogène. Cela signifierait qu'un atome de carbone se verra attribuer 18 fonctions mathématiques pour représenter ses orbitales atomiques [55].

III.4. Les modèles théoriques de la solvation

La solvation est un phénomène physico-chimique qui se produit lors de la dissolution d'un soluté chimique dans un solvant. Dans les études de modélisation moléculaire, il est important de bien représenter le solvant autour des solutés, notamment dans les édifices biomoléculaires où l'eau joue un rôle clé dans leur structure. Pour cela, deux stratégies principales sont utilisées : les modèles explicites et les modèles implicites.

III.4.1. Le modèle explicite

Les modèles explicites représentent le solvant de manière microscopique, en incluant explicitement les molécules de solvant dans la simulation. Cela permet de prendre en compte les interactions moléculaires entre les solutés et le solvant avec une grande précision, mais cela nécessite un temps de calcul important en raison du grand nombre de degrés de liberté. Ces modèles sont généralement traités par l'utilisation de méthodes basées sur la dynamique moléculaire (DM) [56, 57].

III.4.2. Le modèle implicite

Parfois connu sous le nom de solvation continuum, il a été développé à partir des travaux de Born, Onsager, et Kirkwood. Dans ce modèle, le solvant est décrit comme un milieu continu polarisable en raison de la présence du soluté, placé dans une cavité de géométrie et de taille définies selon le modèle. Parmi les différentes approches existantes (à savoir PCM - Polarizable Continuum Model, IPCM - Isodensity Polarizable Continuum Model, SCIPCM - Self-Consistent Isodensity Polarizable Continuum Model, ...) [58, 59].

- **Le modèle PCM** (Polarizable Continuum Model) est une méthode de calcul de la structure et des propriétés de molécules en solution. Il s'agit d'un modèle théorique qui approxime l'environnement de solvation de la molécule en considérant la solution comme un continuum polarisable. Il permet de décrire les effets de solvation de manière implicite, c'est-à-dire sans avoir besoin de modéliser explicitement les molécules de solvant individuelles. Il utilise une fonction diélectrique continue pour représenter l'environnement de solvation, et inclut les effets de polarisation induite par la molécule soluté sur le solvant.

Le modèle PCM est couramment utilisé en chimie computationnelle pour étudier les propriétés de solvation des molécules, telles que les énergies libres de solvation, les coefficients de partage soluté-solvant, et les propriétés spectroscopiques en solution. Il est également utilisé dans le cadre de calculs de chimie quantique pour prendre en compte les effets de solvation sur la géométrie moléculaire et les énergies d'interaction entre molécules.

III.5. Calculs de la modélisation moléculaire

III.5.1. Optimisation de la géométrie

Lors d'une simulation informatique, la première étape importante est l'optimisation de la géométrie. Cette étape est essentielle car elle permet d'atteindre un minimum d'énergie global ou local, ce qui est nécessaire pour le calcul des dérivées [60]. Le processus consiste généralement à fournir une structure de « conjecture » de départ (plus la conjecture est précise, plus l'optimisation est efficace) à un algorithme qui modifie ensuite systématiquement la géométrie jusqu'à ce qu'un point stationnaire soit trouvé.

La densité électronique est clairement dépendante de la position des noyaux dans la molécule, ce qui implique que les propriétés électroniques varient en fonction de la géométrie de la molécule. Ainsi, il est recommandé d'estimer ces propriétés pour des géométries très proches des géométries expérimentales, et ces géométries doivent avoir des énergies minimales. Il existe deux principales méthodes d'optimisation de la géométrie : la détermination de la géométrie à l'équilibre à une température de zéro absolu ($T = 0\text{K}$), correspondant à une position fixe des atomes, et la détermination d'un état de transition [61].

III.5.2. La fréquence de vibration

Les fréquences sont des grandeurs physiques qui permettent de caractériser le point stationnaire comme un minimum, un état de transition, etc. Elles sont également utilisées pour prédire le spectre IR, qui est une technique spectroscopique importante pour l'identification des molécules. Le calcul des fréquences permet d'accéder à l'énergie totale du système à 0 K (somme de l'énergie potentielle et de l'énergie de vibration de point zéro).

Le calcul de fréquences doit être effectué sur la structure optimisée de la molécule. Pour ce faire, la méthode la plus simple consiste à utiliser la fonction d'optimisation + fréquence intégrée, qui peut être activée en utilisant le mot clé "Opt-Freq". Cette méthode permet d'optimiser la géométrie de la molécule tout en calculant les fréquences vibratoires correspondantes.

III.5.3. Énergie électrique (E)

L'énergie potentielle d'une molécule est le résultat des interactions électriques entre les atomes qui la composent. Comme ces interactions dépendent de la distance entre les atomes, il est logique que l'énergie potentielle d'une molécule varie en fonction de sa géométrie. Cette énergie potentielle est généralement mesurée en unité d'énergie électrique, comme l'électronvolt (eV).

III.5.4. Analyse conformationnelle

L'analyse conformationnelle peut fournir des informations structurales sous forme de profil énergétique en fonction d'un angle dièdre, par exemple. La recherche multi-conformère consiste à trouver un ensemble de conformères, qui peut être obtenu à l'aide de deux types de méthodes : stochastiques ou déterministes. Les méthodes stochastiques incluent la dynamique brownienne ou le Monte Carlo Métropolis [62]. Les méthodes déterministes incluent les méthodes de déformations spatiales séquentielles et les méthodes de déformations spatiales temporelles, également appelées dynamique moléculaire (DM).

III.6. Les paramètres calculés

III.6.1. Surfaces d'énergie potentielle

Le concept d'une surface d'énergie potentielle (Potential Energy Surface (PES)), découle d'une suggestion faite par le chimiste français René Marcelin en définissant l'état d'un système par sa distance et coordonnées d'impulsion et qu'une réaction peut être considérée comme le parcours d'un point sur une telle surface. Chaque structure peut être représentée par le vecteur :

$$X = x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2 \dots x_N, y_N, z_N \quad (\text{III.33})$$

Où :

N est le nombre d'atomes dans la molécule.

Le PES complet d'une molécule polyatomique peut être difficile à visualiser car il implique un grand nombre de dimensions. Par conséquent, il est conventionnel de prendre des tranches à travers le PES impliquant une seule coordonnée (par exemple, une liaison particulière) ou deux coordonnées (par exemple, une liaison et un angle) pour obtenir respectivement la courbe ou la surface d'énergie potentielle de dimension réduite pertinente.

D'un point de vue computationnel, de nombreux problèmes chimiques peuvent être réduits à une compréhension du PES. Comprendre le PES d'une molécule nous aide à déterminer la relation entre l'énergie potentielle et la géométrie 3D d'une molécule [1].

III.6.2. Paramètres thermodynamiques

La science de la thermodynamique a vu le jour à la fin du 17ème siècle, dans un contexte où la construction de machines était devenue indispensable à l'industrie naissante. Aujourd'hui, grâce à la modélisation moléculaire, il est possible de calculer les grandeurs thermochimiques telles que l'enthalpie, l'enthalpie libre de Gibbs, l'entropie, etc., à une température de 25°C et une pression de 1 atm en utilisant les formules de la thermodynamique statistique.

III.6.2.1. L'énergie totale

L'énergie totale d'une molécule est donnée l'équation suivante [63] :

$$E_{tot} = E_{tr} + E_{rot} + E_{vib} + E_{ele} + E_{nuc} \quad (\text{III.34})$$

Avec :

E_{tr} : énergie translationnelle.

E_{rot} : énergie de rotation.

E_{vib} : énergie vibratoire.

E_{ele} : énergie électronique.

E_{nuc} : énergie de répulsion nucléaire.

III.6.2.2. Énergie interne U

L'énergie interne d'un système thermodynamique est définie comme l'énergie totale contenue dans le système. Elle correspond à la somme de l'énergie cinétique de chaque particule qui le compose et de toutes les énergies potentielles d'interaction entre ces particules. Cette énergie est nécessaire pour créer ou préparer le système dans un état interne donné.

En gaussien, la correction thermique de l'énergie interne est calculée comme la somme des énergies translationnelle, rotationnelle, vibrationnelle et électronique :

$$\Delta U_{corr}(tot) = \Delta U_{corr}(tr) + \Delta U_{corr}(vib) + \Delta U_{corr}(rot) + \Delta U_{corr}(ele) \quad (III.35)$$

III.6.2.3. Enthalpie

La fonction enthalpie représente l'énergie totale d'un système thermodynamique, qui inclut l'énergie interne (U) du système et le travail nécessaire pour contrebalancer la pression extérieure et occuper son volume. En chimie, l'enthalpie (H) est souvent utilisée pour évaluer l'énergie thermique associée à une réaction, que ce soit pour déterminer si la réaction dégage ou absorbe de la chaleur. La thermodynamique fournit ainsi un cadre théorique pour comprendre les réactions chimiques sous l'angle énergétique.

Pour calculer les enthalpies de réaction $\Delta_r H^\circ$, la méthode habituelle consiste à calculer la différence entre l'enthalpie standard de formation des produits et l'enthalpie standard de formation des réactifs. La réaction de $\Delta_r H^\circ$ (à T = 298 K) est définie par [63] :

$$\Delta_r H^\circ(298K) = \sum \Delta_f H^\circ_{prod}(298K) - \sum \Delta_f H^\circ_{réact}(298K) \quad (III.36)$$

L'enthalpie de formation à T = 298 K est défini par la somme des deux termes suivants :

$$\Delta_f H^\circ = H_0 + \Delta H_{corr} \quad (III.37)$$

Avec :

$$H_0 = U_0 + K_B T \text{ et } T = 0K \quad (\text{III.38})$$

$$\Delta H_{corr} = \Delta U_{corr} + K_B T \quad (\text{III.39})$$

$\Delta_f H^\circ$: est l'enthalpie de réaction standard.

$\Delta_f H^\circ$: est l'enthalpies de formation standard.

ΔH_{corr} : est la correction thermique de l'enthalpie.

ΔU_{corr} : est la correction thermique de l'énergie interne.

III.6.2.4. L'enthalpie libre de Gibbs

L'enthalpie libre de Gibbs d'une substance quelconque peut s'écrire en fonction de son enthalpie et de son entropie selon :

$$G = H - TS \quad (\text{III.40})$$

L'énergie libre de Gibbs à $T = 298K$ est calculée comme suit [63] :

$$\Delta_r G^\circ(298K) = \sum \Delta_f G^\circ_{prod}(298K) - \sum \Delta_f G^\circ_{réact}(298K) \quad (\text{III.41})$$

Avec :

$$\Delta_f G^\circ = G_0 + \Delta G_{corr} \quad (\text{III.42})$$

$$G_0 = U_0 + K_B T - TS_0 \text{ et } T = 0K \quad (\text{III.43})$$

$$\Delta G_{corr} = \Delta H_{corr} - TS_{tot} \quad (\text{III.44})$$

ΔG_{corr} : est la correction thermique de l'enthalpie libre de Gibbs.

III.6.2.5. L'entropie

L'entropie caractérise le désordre microscopique d'un système, donné par l'équation :

$$\Delta S = \frac{(\Delta H - \Delta G)}{T} \quad (\text{III.45})$$

L'entropie totale est donnée par la somme des quatre mouvements (translation, vibration, rotation et électrique) [63] :

$$S_{tot} = S_t + S_r + S_v + S_e \quad (\text{III.46})$$

III.6.3. Paramètres cinétiques

III.6.3.1. Théorie de l'état de transition

La théorie de l'état de transition est considérée comme la théorie la plus fructueuse pour comprendre la dynamique des réactions chimiques. Elle énonce que la réaction chimique s'effectue d'un état minimum d'énergie vers un autre état minimum en passant par un intermédiaire appelé état de transition situé sur la surface d'énergie potentielle (SEP).

Les constantes élémentaires obtenues à partir de la théorie de la transition étatique (TST) sont ajustées de deux manières :

- Empiriquement, en prenant en considération les enthalpies de réaction isodémiques dans le calcul des énergies d'activation (E_a).
- Théoriquement, en prenant en compte l'effet tunnel (une caractéristique des particules quantiques) pour les réactions impliquant un atome d'hydrogène.

Cette section a pour but de rappeler en bref la théorie de l'état de transition en chimie. En effet, cette théorie est une pierre angulaire de la compréhension de la dynamique des réactions chimiques. Elle permet de décrire comment les réactifs se transforment en produits, en passant par un état de transition. Pour en savoir davantage sur cette théorie, il est possible de se référer à des sources plus détaillées.

Pour un processus chimique élémentaire du type :



La vitesse instantanée de réaction peut être formulée comme suit :

$$V = k[A][B] \quad (\text{III.48})$$

On note que : k est la constante de vitesse, et $[X]$ la concentration de l'espèce X .

La réaction chimique suit un chemin le long d'une coordonnée de réaction, qui est généralement négative du côté des réactifs, positive du côté des produits et nulle pour l'état de transition. Le point d'état de transition est le point d'énergie maximale sur la surface d'énergie potentielle, tandis que le chemin de réaction suit le chemin d'énergie minimale possible. Dans le cas

multidimensionnel, le point d'état de transition est le premier point selle sur la surface d'énergie potentielle, qui correspond à un maximum le long de la coordonnée de réaction et à un minimum le long de toutes les autres coordonnées. Les réactions se produisent sur la surface d'énergie potentielle sans changement d'état électronique, ce qui permet d'examiner deux types de réactions élémentaires : la réaction unimoléculaire ($\mathbf{A} \leftrightarrow \mathbf{B}$) et la réaction bimoléculaire ($\mathbf{A} + \mathbf{B} \leftrightarrow \mathbf{C}$).

La probabilité d'apercevoir une molécule dans un état quantique donné est relative à une distribution de Boltzmann : $\exp\left(\frac{\Delta E}{K_B T}\right)$

En prenant en compte que les molécules à l'état de transition sont en équilibre avec les réactifs, la constante de vitesse macroscopique peut s'écrire par :

$$k = \frac{K_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{III.49})$$

Avec :

ΔS^\ddagger : est l'entropie d'activation déterminée par réactif ($S_{TS} - S_{\text{réactif}}$).

ΔH^\ddagger : est l'enthalpie d'activation déterminée par ($H_{TS} - H_{\text{réactif}}$).

III.6.3.2. Constantes de vitesse : loi d'Arrhenius

La loi d'Arrhenius en cinétique chimique permet de décrire comment la vitesse d'une réaction chimique élémentaire varie en fonction de la température. Elle a été énoncée par Svante August Arrhenius [64] et est exprimée mathématiquement par l'équation :

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (\text{III.50})$$

Où :

\mathbf{k} est la constante cinétique, \mathbf{T} est la température en kelvins, \mathbf{A} est le facteur de pré-exponentiel d'Arrhenius (ou facteur de fréquence), \mathbf{E}_a est l'énergie d'activation et \mathbf{R} est la constante des gaz parfaits.

Cette loi empirique de la cinétique chimique permet de comprendre comment la température affecte la vitesse des réactions chimiques et est largement utilisée pour prédire les vitesses de réaction à différentes températures et pour optimiser les conditions de réaction.

III.6.4. Etude spectroscopique

III.6.4.1. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV)

En modélisation moléculaire, la spectroscopie UV est une technique qui consiste à calculer l'absorption de rayonnements dans les domaines de longueur d'onde de 200 nm à 400 nm pour l'ultraviolet et de 400 nm à 800 nm pour le visible, afin de déterminer les propriétés électroniques et structurales de molécules. Cette méthode permet d'obtenir des informations sur les transitions électroniques et les niveaux d'énergie des molécules étudiées, ainsi que sur leur géométrie et leur stabilité [65].

III.6.4.2. Spectroscopie Infra-Rouge (IR)

En modélisation moléculaire, la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transform Infrared Red spectroscopy) repose sur le calcul de l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Cette technique permet d'identifier les fonctions chimiques présentes dans le matériau à partir de la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. En effet, les vibrations moléculaires génèrent des changements dans les moments dipolaires qui sont responsables de l'absorption de rayonnements infrarouges. Les niveaux d'énergie moléculaires vibrationnels sont séparés par des énergies qui tombent dans le domaine infrarouge du spectre électromagnétique. Le rayonnement électromagnétique infrarouge est divisé en trois domaines : le proche infrarouge (le plus énergétique) qui s'étend de 14000 à 4000 cm^{-1} ; l'infrarouge moyen qui va de 4000 à 400 cm^{-1} et enfin l'infrarouge lointain, qui couvre le domaine spectral de 400 à 10 cm^{-1} [66].

III.7. Programme utilisé

III.7.1. Gaussian

Gaussian est un logiciel de chimie numérique qui a été créé en 1970 par John Pople. Son nom provient de l'utilisation d'orbitales gaussiennes, qui permettent d'accélérer les calculs par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Cette innovation a considérablement facilité le développement de la chimie numérique, en particulier des méthodes ab initio telles que Hartree-Fock. Les droits du logiciel ont été détenus initialement par l'université Carnegie-Mellon, puis par la société Gaussian, Inc.

Gaussian est principalement utilisé pour modéliser des molécules et des réactions, en se basant sur les lois de la mécanique quantique. Il permet de prédire de nombreuses propriétés électroniques et moléculaires, telles que les énergies, la structure, les paramètres géométriques, les fréquences, les charges atomiques et les symétries des vibrations moléculaires. Le logiciel peut être utilisé pour étudier une grande variété de conditions, y compris les espèces stables ainsi que les composés difficiles ou impossibles à observer expérimentalement, tels que les intermédiaires à courte durée de vie ou les états de transition. Il permet également d'étudier la réactivité et l'effet du solvant, ainsi que de prédire les spectres IR et Raman.

Gaussian peut utiliser différentes méthodes de calcul, telles que les méthodes semi-empiriques (AM1, PM3, ...), les méthodes ab initio (Hartree-Fock) et les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec différentes bases et fonctionnelles [67, 68].

III.7.2. Gaussian 16

Gaussian 16 est la version la plus récente de la série de programmes de structure électronique de Gaussian, largement utilisée par les chimistes, les biochimistes, les physiciens et d'autres scientifiques dans le monde entier. Ce logiciel utilise les lois fondamentales de la mécanique quantique pour prédire les énergies, les structures moléculaires, les fréquences de vibration et les propriétés moléculaires des molécules et des réactions dans une grande variété d'environnements chimiques.

Les modèles de Gaussian 16 peuvent être appliqués à des espèces et des composés qui sont difficiles ou impossibles à observer expérimentalement, tels que les intermédiaires de courte durée et les structures de transition. En d'autres termes, Gaussian 16 permet l'étude de molécules et de réactions qui sont souvent inaccessibles par d'autres moyens.

III.7.3. GaussView 6

GaussView est une interface graphique qui offre une expérience utilisateur conviviale pour faciliter l'utilisation de Gaussian et la visualisation des résultats. Cette interface permet de construire rapidement et efficacement des systèmes moléculaires à l'aide de la fonction de

construction de molécules. GaussView permet également de lancer et de gérer les calculs Gaussian et de visualiser les résultats obtenus de manière claire et intuitive.

GaussView comprend un excellent constructeur de molécules, permettant une construction rapide, même pour des grosses molécules :

- ✓ Construction de molécules par atomes, cycle, groupe et acide aminé.
- ✓ Importation de molécules d'autres sources, en les ouvrant tout simplement.
- ✓ Vous pouvez également ajouter automatiquement des hydrogènes aux structures provenant de fichiers PDB, avec une excellente fiabilité.
- ✓ Rotation en 3 dimensions même pour de très grosses molécules.

III.8. CONCLUSION

La modélisation moléculaire fait appel à des méthodes de calcul théoriques, telles que la mécanique moléculaire, la dynamique moléculaire et la mécanique quantique, pour déterminer la géométrie, la configuration des atomes d'une molécule, ainsi que les propriétés physico-chimiques associées. En combinant ces calculs avec des représentations graphiques des structures moléculaires, la modélisation moléculaire permet d'expliquer des phénomènes physico-chimiques, de concevoir de nouvelles expériences et d'analyser les résultats de manière plus approfondie que les méthodes expérimentales traditionnelles.

En somme, la modélisation moléculaire est une approche théorique qui facilite la compréhension des propriétés moléculaires et leur interprétation d'une manière visuelle et critique. Elle joue un rôle essentiel dans les domaines de la chimie, de la biologie, de la physique et des sciences des matériaux, offrant de nouvelles perspectives pour l'élucidation des mécanismes réactionnels, la découverte de médicaments et la conception de matériaux avancés. Grâce aux avancées technologiques et aux développements logiciels, la modélisation moléculaire continuera d'évoluer, permettant aux chercheurs de relever les défis scientifiques et technologiques du 21^e siècle.

Références

1. Young, D., *Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems*. 2004: John Wiley & Sons.
2. Kollman, P.A.J.A.o.C.R., *Advances and continuing challenges in achieving realistic and predictive simulations of the properties of organic and biological molecules*. 1996. **29**(10): p. 461-469.
3. Hofer, T.S. and S.P.J.F.i.C. De Visser, *Quantum mechanical/molecular mechanical approaches for the investigation of chemical systems—recent developments and advanced applications*. 2018. **6**: p. 357.
4. Van Gunsteren, W.F. and H.J.J.A.C.I.E.i.E. Berendsen, *Computer simulation of molecular dynamics: methodology, applications, and perspectives in chemistry*. 1990. **29**(9): p. 992-1023.
5. Santos, C.B.R.d., et al., *Molecular modeling: origin, fundamental concepts and applications using structure-activity relationship and quantitative structure-activity relationship*. 2014. **2**(2): p. 91-115.
6. Duan, Y., et al., *A point-charge force field for molecular mechanics simulations of proteins based on condensed-phase quantum mechanical calculations*. 2003. **24**(16): p. 1999-2012.
7. Lee, M.C., Y.J.P.S. Duan, Function,, and Bioinformatics, *Distinguish protein decoys by using a scoring function based on a new AMBER force field, short molecular dynamics simulations, and the generalized born solvent model*. 2004. **55**(3): p. 620-634.
8. Pearlman, D.A., et al., *AMBER, a package of computer programs for applying molecular mechanics, normal mode analysis, molecular dynamics and free energy calculations to simulate the structural and energetic properties of molecules*. 1995. **91**(1-3): p. 1-41.
9. Toukmaji, A.Y. and J.A.J.C.p.c. Board Jr, *Ewald summation techniques in perspective: a survey*. 1996. **95**(2-3): p. 73-92.
10. Hinchliffe, A., *Molecular modelling for beginners*. 2003: John Wiley & Sons.
11. Born, M. and W. Heisenberg, *Zur quantentheorie der molekeln*, in *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*. 1985, Springer. p. 216-246.
12. Lipkowitz, K.J.J.o.c.e., *Abuses of molecular mechanics: pitfalls to avoid*. 1995. **72**(12): p. 1070.
13. Allinger, N.L., X. Zhou, and J.J.J.o.M.S.T. Bergsma, *Molecular mechanics parameters*. 1994. **312**(1): p. 69-83.
14. Weiner, S.J., et al., *A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins*. 1984. **106**(3): p. 765-784.
15. Weiner, S.J., et al., *An all atom force field for simulations of proteins and nucleic acids*. 1986. **7**(2): p. 230-252.
16. Brooks, B.R., et al., *CHARMM: a program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations*. 1983. **4**(2): p. 187-217.
17. Cook, M.J., et al., *Development of an all-atom force field for the simulation of liquid crystal molecules in condensed phases (LCFF)*. 2001. **357**(1): p. 149-165.

18. Rappé, A.K., et al., *UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations*. 1992. **114**(25): p. 10024-10035.
19. Tristram, F., V. Durier, and G.J.J.o.M.S.T. Vergoten, *The structures and vibrational frequencies of a series of aliphatic alcohols as obtained using the spectroscopic potential SPASIBA*. 1996. **378**(3): p. 249-256.
20. Phillips, J.C., et al., *Scalable molecular dynamics with NAMD*. 2005. **26**(16): p. 1781-1802.
21. Tirado-Rives, J. and W.L.J.J.o.t.A.C.S. Jorgensen, *Molecular dynamics of proteins with the OPLS potential functions. Simulation of the third domain of silver pheasant ovomucoid in water*. 1990. **112**(7): p. 2773-2781.
22. Poger, D., *Structure, dynamique moléculaire et sélectivité de métallochaperones à cuivre et à mercure*. 2005, Université Joseph-Fourier-Grenoble I.
23. Karplus, M. and G.A.J.N. Petsko, *Molecular dynamics simulations in biology*. 1990. **347**(6294): p. 631-639.
24. Schrödinger, E.J.P.r., *An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules*. 1926. **28**(6): p. 1049.
25. Schrödinger, E.J.A.d.p., *Quantisierung als eigenwertproblem*. 1926. **385**(13): p. 437-490.
26. Hartree, D.R. *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1928. Cambridge university press.
27. Pople, J.A. and D.L.J.C. Beveridge, NY, *Molecular orbital theory*. 1970.
28. Mulliken, R.S., C.A. Rieke, and W.G.J.J.o.t.A.C.S. Brown, *Hyperconjugation*. 1941. **63**(1): p. 41-56.
29. Pokluda, J., et al., *Ab initio calculations of mechanical properties: Methods and applications*. 2015. **73**: p. 127-158.
30. Møller, C. and M.S.J.P.r. Plesset, *Note on an approximation treatment for many-electron systems*. 1934. **46**(7): p. 618.
31. Fock, V.J.Z.f.P., *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*. 1930. **61**(1): p. 126-148.
32. Benedikt, U., K.-H. Böhm, and A.A.J.T.J.o.C.P. Auer, *Tensor decomposition in post-Hartree-Fock methods. II. CCD implementation*. 2013. **139**(22): p. 224101.
33. Becke, A.D.J.T.J.o.c.p., *Real-space post-Hartree-Fock correlation models*. 2005. **122**(6): p. 064101.
34. Dzuba, V., et al., *Combining configuration interaction with perturbation theory for atoms with a large number of valence electrons*. 2017. **95**(1): p. 012503.
35. Bishop, R.J.T.c.a., *An overview of coupled cluster theory and its applications in physics*. 1991. **80**(2): p. 95-148.
36. Stewart, J.J.J.J.o.c.-a.m.d., *MOPAC: a semiempirical molecular orbital program*. 1990. **4**(1): p. 1-103.
37. Pople, J.A. and G.A.J.T.J.o.C.P. Segal, *Approximate self-consistent molecular orbital theory. III. CNDO results for AB₂ and AB₃ systems*. 1966. **44**(9): p. 3289-3296.

38. Pople, J., D. Beveridge, and P.J.T.J.o.C.P. Dobosh, *Approximate self-consistent molecular-orbital theory. V. Intermediate neglect of differential overlap*. 1967. **47**(6): p. 2026-2033.
39. Bingham, R.C., M.J. Dewar, and D.H.J.J.o.t.A.C.S. Lo, *Ground states of molecules. XXV. MINDO/3. Improved version of the MINDO semiempirical SCF-MO method*. 1975. **97**(6): p. 1285-1293.
40. Dewar, M.J. and W.J.J.o.t.A.C.S. Thiel, *Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters*. 1977. **99**(15): p. 4899-4907.
41. Dewar, M.J., et al., *Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model*. 1985. **107**(13): p. 3902-3909.
42. Stewart, J.J.J.J.o.c.c., *Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications*. 1989. **10**(2): p. 221-264.
43. Dewar, M.J., C. Jie, and J.J.T. Yu, *SAM1; the first of a new series of general purpose quantum mechanical molecular models*. 1993. **49**(23): p. 5003-5038.
44. Thomas, L.H. *The calculation of atomic fields*. in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. 1927. Cambridge University Press.
45. Fermi, E.J.Z.f.P., *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente*. 1928. **48**(1): p. 73-79.
46. Hohenberg, P. and W.J.P.r. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. 1964. **136**(3B): p. B864.
47. Kohn, W. and L.J.J.P.r. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. 1965. **140**(4A): p. A1133.
48. Perdew, J.P. and K. Schmidt. *Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy*. in *AIP Conference Proceedings*. 2001. American Institute of Physics.
49. Jackson, K. and M.R.J.P.R.B. Pederson, *Accurate forces in a local-orbital approach to the local-density approximation*. 1990. **42**(6): p. 3276.
50. Perdew, J.P., K. Burke, and M.J.P.r.l. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. 1996. **77**(18): p. 3865.
51. Tsuneda, T., *Density functional theory in quantum chemistry*. 2014.
52. Peverati, R. and D.G.J.T.J.o.P.C.L. Truhlar, *Improving the accuracy of hybrid meta-GGA density functionals by range separation*. 2011. **2**(21): p. 2810-2817.
53. Becke, A.D.J.T.J.o.c.p., *A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories*. 1993. **98**(2): p. 1372-1377.
54. Nagy, B. and F.J.R.i.C.C. Jensen, *Basis sets in quantum chemistry*. 2017. **30**: p. 93-149.
55. Frisch, M.J., J.A. Pople, and J.S.J.T.J.o.c.p. Binkley, *Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets*. 1984. **80**(7): p. 3265-3269.
56. Jorgensen, W.L., et al., *Comparison of simple potential functions for simulating liquid water*. 1983. **79**(2): p. 926-935.

57. Berendsen, H.J., et al., *Molecular dynamics with coupling to an external bath*. 1984. **81**(8): p. 3684-3690.
58. Pascual-Ahuir, J., et al., *Electrostatic interaction of a solute with a continuum. Improved description of the cavity and of the surface cavity bound charge distribution*. 1987. **8**(6): p. 778-787.
59. Roux, B. and T.J.B.c. Simonson, *Implicit solvent models*. 1999. **78**(1-2): p. 1-20.
60. Winkler, B.J.Z.f.K.-C.M., *An introduction to "computational crystallography"*. 1999. **214**(9): p. 506-527.
61. Lewars, E.G., *The concept of the potential energy surface*, in *Computational Chemistry*. 2016, Springer. p. 9-49.
62. Dambal, A. and E.S.J.T.J.o.c.p. Shaqfeh, *The conformational dynamics of λ -DNA in the anti-Brownian electrokinetic trap: Brownian dynamics and Monte Carlo simulation*. 2009. **131**(22): p. 224905.
63. Ochterski, J.W.J.G.I., *Thermochemistry in gaussian*. 2000. **1**: p. 1-19.
64. Arrhenius, S., *On the reaction velocity of the inversion of cane sugar by acids*, in *Selected readings in chemical kinetics*. 1967, Elsevier. p. 31-35.
65. Meyer, R., C. Denier, and G.J.B.U.P. Biasini, *Spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet*. 1996. **784**: p. 895-908.
66. Smith, B.C., *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. 2011: CRC press.
67. Rasmussen, C.E. *Gaussian processes in machine learning*. in *Summer school on machine learning*. 2003. Springer.
68. Pople, J.A.J.R.o.M.P., *Nobel lecture: Quantum chemical models*. 1999. **71**(5): p. 1267.



Partie 2 : Etude expérimentale





Chapitre IV
Matériels et Méthodes



IV.1. INTRODUCTION

Ce chapitre présente en détail les différents produits chimiques, équipements et méthodes expérimentales que nous avons employés pour éliminer le pesticide choisi. De plus, il décrit les approches de calcul théoriques adoptées pour conforter les conclusions expérimentales obtenues.

IV.2. Produits chimiques utilisés

Les réactifs et les solvants que nous avons utilisés dans cette étude sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau IV.1 : Réactifs et produits chimiques.

Produits chimiques	Fournisseur	Formule chimique	Pureté
Acide chlorhydrique	SIGMA- ALDRICH	HCl	37 %
Soude	SIGMA- ALDRICH	NaOH	99 %
Sulfate d'aluminium	MERCK	Al ₂ (SO ₄) ₃	99 %
CHT- CV Flocculant	CHT groupe	/	/
Chlorure de sodium	SIGMA- ALDRICH	NaCl	99.5 %
Chlorure de calcium	SIGMA- ALDRICH	MgCl ₂	99 %
Sulfate de magnésium	SIGMA- ALDRICH	MgSO ₄	99 %
Dioxyde de titane	SIGMA- ALDRICH	TiO ₂	99 %

IV.3. Pesticide utilisé

Le pesticide sélectionné pour notre étude est l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D). Nous avons choisi cet herbicide en raison de son usage intensif dans l'agriculture, notamment pour la protection des cultures telles que vergers de fruits (pommés, poires, cerises, etc.), légumineuses (pois, haricots, lentilles), pommes de terre, le riz, le café, le maïs et bien d'autres.

Les principales caractéristiques du 2,4-D sont présentées dans le tableau suivant (Tab IV.2) :

Tableau IV.2 : Caractéristiques de 2,4-D.

L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique	
La formule chimique	$C_8H_6Cl_2O_3$
La masse molaire	221.04
La pureté	99 %
Le fournisseur	SIGMA- ALDRICH

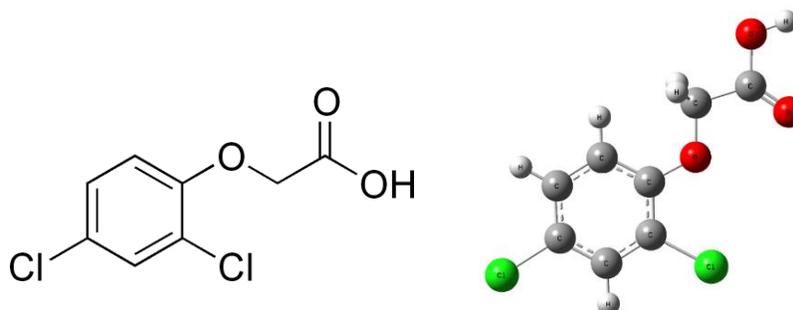


Figure IV.1 : Structure moléculaire 2D et 3D de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique.



Figure IV.2 : L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique.

IV.4. Instruments utilisés

Les analyses et mesures des différents paramètres ont été réalisées à l'aide des appareils suivants :

IV.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible

Toutes les mesures d'absorbance UV ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de la marque Thermo Scientific™ (modèle Evolution 220), en utilisant des cuvettes en quartz.



Figure IV.3 : Spectrophotomètre UV-Visible.



Figure IV.4 : Cuves en quartz.

IV.4.2. Conductimètre

La mesure de la conductivité a été réalisée à l'aide d'un conductimètre de la marque HANNA Instruments, modèle EC 215.



Figure IV.5 : Conductimètre.

IV.4.3. pH mètre

La mesure du pH a été effectuée à l'aide d'un pH-mètre de marque WTW, modèle inoLab pH 720, équipé d'une électrode WTW pH-electrode SenTix 21.



Figure IV.6 : pH mètre.

IV.4.4. Jar test

Les essais de coagulation-floculation ont été effectués à l'aide d'un Jar-test de la marque Stuart, modèle SW5.



Figure IV.7 : Jar test.

IV.4.5. Centrifugeuse

Après chaque expérience et avant de procéder à l'analyse, les échantillons à analyser ont été passés dans une centrifugeuse HETTICH, modèle Rotofix 32.



Figure IV.8 : Centrifugeuse.

IV.4.6. Voltalab

Les essais d'oxydation anodique ont été réalisés à l'aide d'un Voltalab PGP201, piloté par un ordinateur équipé du logiciel Voltmaster 04.



Figure IV.9 : Voltalab.

IV.5. Charbon actif utilisé

Le charbon actif (CA) utilisé dans cette étude a été synthétisé à partir des graines d'*Elaeagnus angustifolia*. Il s'agit de la première application de ce matériau pour éliminer le 2,4-D.

IV.5.1. Synthèse de charbon actif

La procédure de synthétisé de CA en utilisant des graines d'*Elaeagnus angustifolia* comme précurseur, a été effectué en suivant le protocole détaillé dans cette étude [1]. Immédiatement après la fin du processus de synthèse, le CA produit a été soigneusement lavé à l'eau bidistillée pour éliminer les fines particules attachées. Ensuite, il a été séché dans un four à 105 °C pendant 48 heures. Puis, il a été refroidi dans un dessiccateur et stocké jusqu'à utilisation. Le tableau IV.3 résume les caractéristiques de CA utilisé [2].

Tableau IV.3 : Caractéristiques de CA utilisé.

Caractéristiques		
BET	(m ² .g ⁻¹)	1109
Adsorption d'iode	(mg.g ⁻¹)	892.31
Volume poreux total	(cm ³ .g ⁻¹)	0.588
Teneur en cendres	%	5.1
Humidité	%	2.95
pH de charge nulle (pHpzc)	/	4.79

IV.6. Membranes utilisées

Les membranes que nous avons utilisées dans cette étude sont les suivantes :

IV.6.1. Membrane d’Osmose Inverse (OI)

Tableau IV.4 : Caractéristiques de la membrane d’osmose inverse.

Caractéristiques	
Marque de la membrane	TW30-1812-50 Filmtec/Dow Chemical (USA).
Composition de la membrane	Polyamide
Module	Spirale
Pression opératoire maximale (bar)	35
Turbidité d’alimentation maximale (NTU)	1
Température opératoire maximale (°C)	45
Gamme de pH, fonctionnement continu	2-11
Rejet de sel (SO_4^{2-}) (%)	100
Seuil de coupure (Dalton)	30-150



Figure IV.10 : Membrane d’Osmose Inverse.

IV.6.2. Membrane de Nanofiltration (NF)

Tableau IV.5 : Caractéristiques de la membrane de nanofiltration.

Caractéristiques	
Marque de la membrane	NF33-1812-50-Dow/Filmtec Chemical (USA).
Composition de la membrane	Couche mince de polyamide
Module	Spirale
Pression opératoire maximale (bar)	10
Débit d'alimentation maximal (L.min ⁻¹)	7.6
Turbidité d'alimentation maximale (NTU)	1
Température opératoire maximale (°C)	45
Gamme de pH, fonctionnement continu	2–11
Concentration de chlore libre (ppm)	<0.1
Rejet de sel (SO ₄ ²⁻) (%)	98
Seuil de coupure (Dalton)	200–400
Porosité (nm)	0.8



Figure IV.11 : Membrane de Nanofiltration.

IV.6.3. Membrane d'Ultrafiltration (UF)

Tableau IV.6 : Caractéristiques de la membrane d'ultrafiltration.

Caractéristiques	
Marque de la membrane	TS-FC-A001
Composition de la membrane	Polyacrylonitrile
Module	Fibre creuse
Pression opératoire maximale (bar)	8
Turbidité d'alimentation maximale (NTU)	1
Seuil de coupure (μm)	0.01



Figure IV.12 : Membrane d'Ultrafiltration.

IV.7. La lampe UV utilisée

La source UV que nous avons utilisée dans cette étude, (Fig IV.13), est une lampe UV de modèle UVC-D287T5 avec une puissance électrique de 14 W. Sa principale émission dans le spectre ultraviolet se trouve à une longueur d'onde de 254 nm.



Figure IV.13 : La lampe UV.

IV.8. Micropipette

Les échantillons ont été préparés à l'aide de micropipettes de la marque Accumax PRO, avec des capacités de 0,5-5 ml et 5-50 μ l.

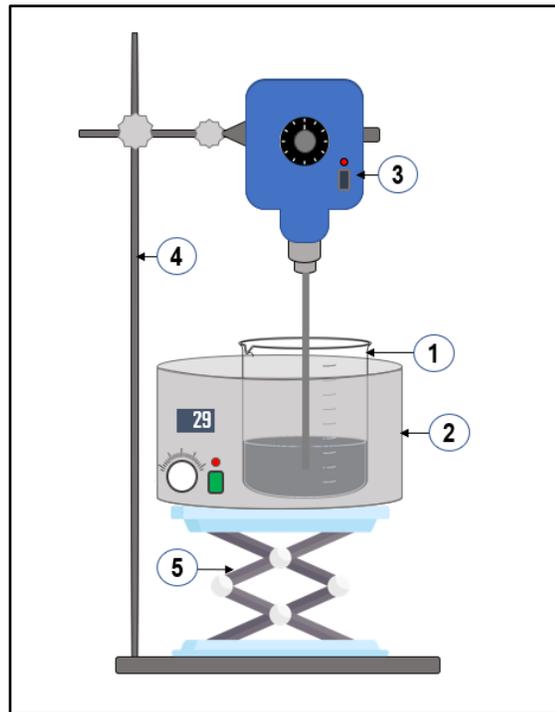


Figure IV.14 : Micropipette.

IV.9. Pilotes et montages

Les pilotes et les montages utilisés dans cette étude sont présentés ci-dessous [3] :

IV.9.1. Pilote d'adsorption sur charbon actif



- 1- Erlenmeyer contient le CA et la solution à traiter du 2,4-D.
- 2- Bain de chauffage.
- 3- Agitateur mécanique.
- 4- Support.
- 5- Cric à ciseaux.

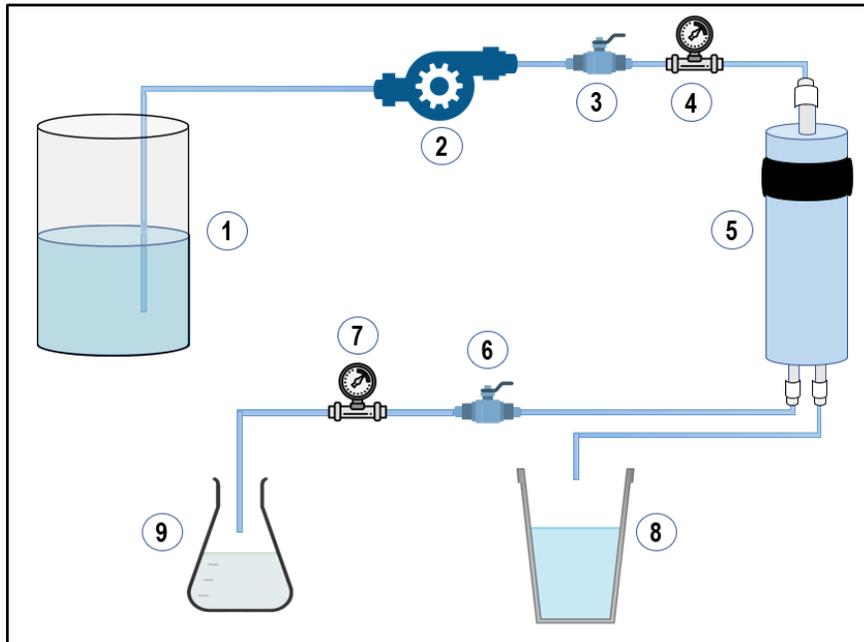
Figure IV.15 : Schéma du montage d'adsorption sur CA.



- 1- Agitateur mécanique.
- 2- Erlenmeyer contient le CA et la solution à traiter du 2,4-D.
- 3- Bain de chauffage automatique.

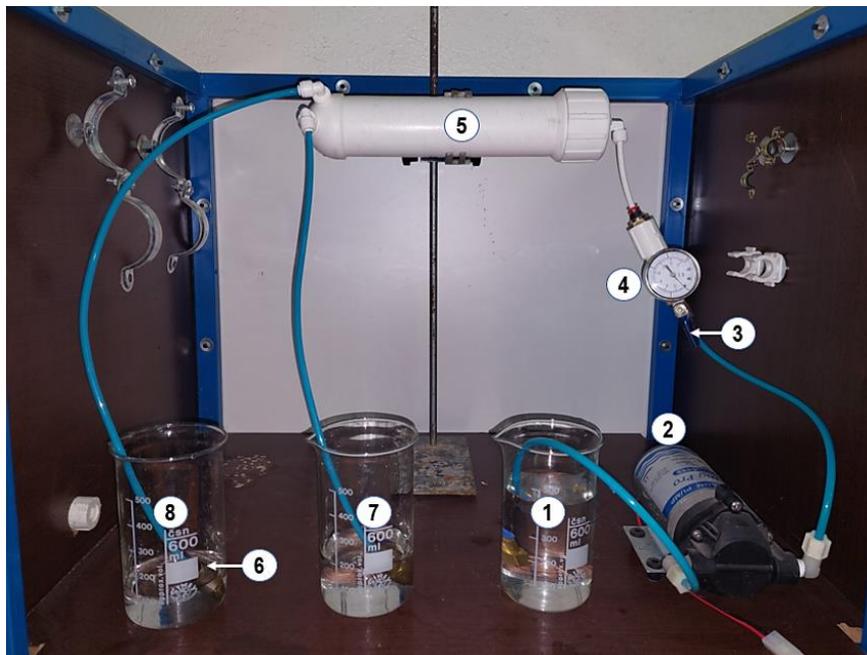
Figure IV.16 : Montage de charbon actif.

IV.9.2. Pilote d'osmose inverse



- 1- Réservoir de l'eau à traiter.
- 2- Pompe tangentielle.
- 3- Vanne qui contrôle le débit de l'eau à traiter.
- 4- Manomètre entrée.
- 5- Module de d'Osmose Inverse.
- 6- Vanne qui contrôle le débit de l'eau recirculée.
- 7- Manomètre sortie.
- 8- Réservoir de l'eau traitée.
- 9- Réservoir de l'eau recirculée

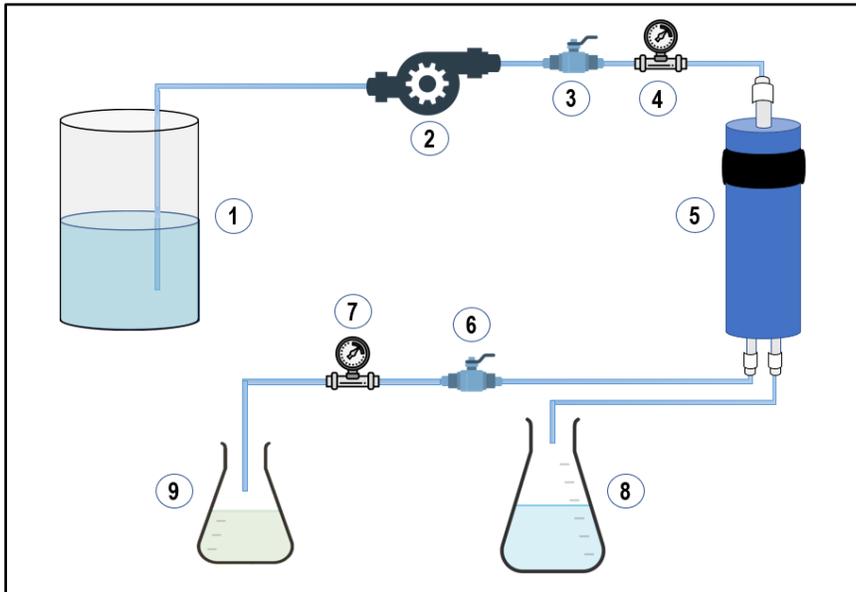
Figure IV.17 : Schéma du montage de filtration par OI.



- 1- Réservoir de l'eau à traiter.
- 2- Pompe tangentielle.
- 3- Vanne qui contrôle le débit de l'eau à traiter.
- 4- Manomètre.
- 5- Module de d'Osmose Inverse.
- 6- Vanne qui contrôle le débit de l'eau recirculée.
- 7- Réservoir de l'eau traitée.
- 8- Réservoir de l'eau recirculée.

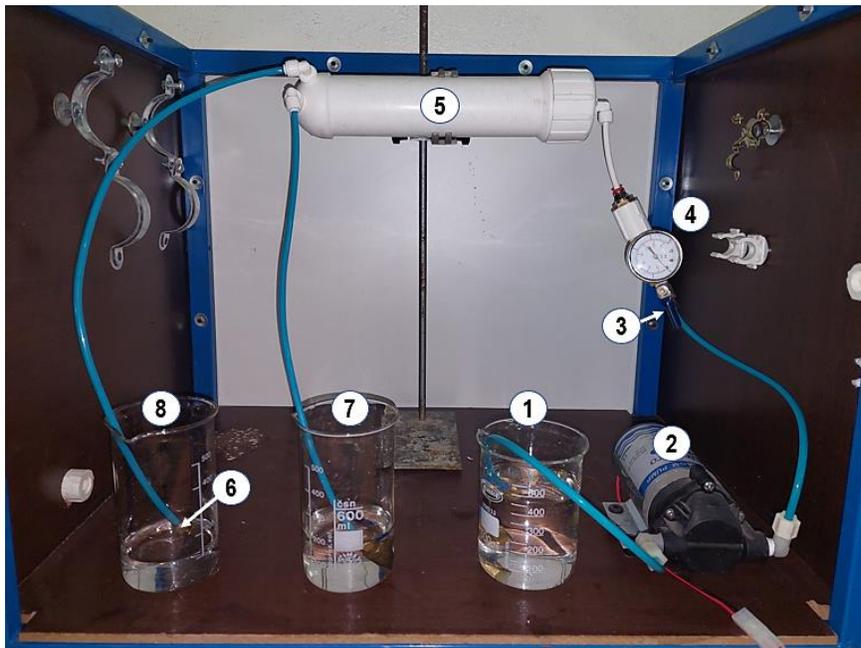
Figure IV.18 : Montage de filtration par OI.

IV.9.3. Pilote de Nanofiltration



- 1- Réservoir de l'eau à traiter.
- 2- Pompe tangentielle.
- 3- Vanne qui contrôle le débit de l'eau à traiter.
- 4- Manomètre entrée.
- 5- Module de Nanofiltration.
- 6- Vanne qui contrôle le débit de l'eau recirculée.
- 7- Manomètre sortie.
- 8- Réservoir de l'eau traitée.
- 9- Réservoir de l'eau recirculée.

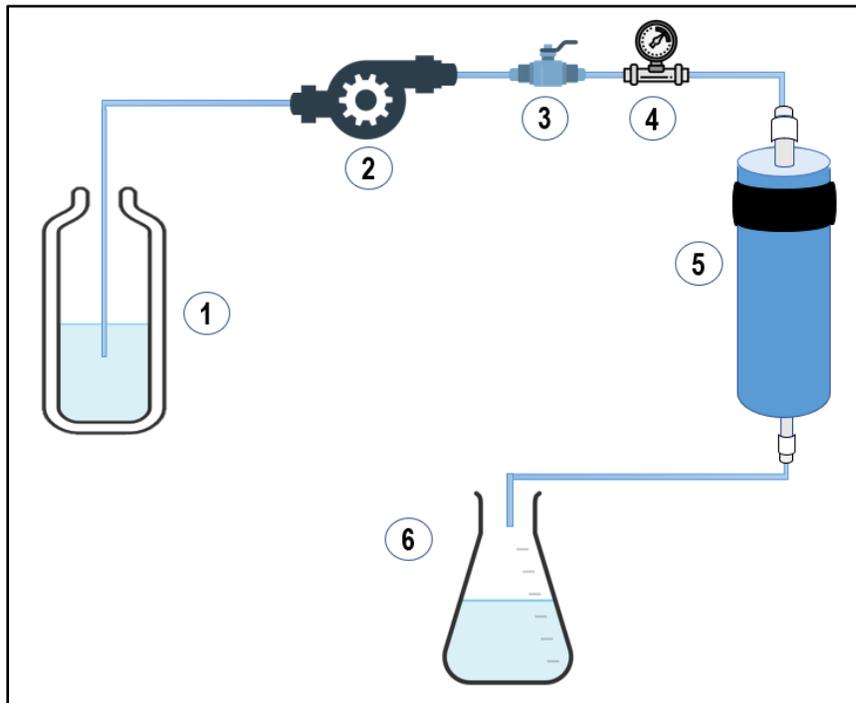
Figure IV.19 : Schéma du montage de filtration par NF.



- 1- Réservoir de l'eau à traiter.
- 2- Pompe tangentielle.
- 3- Vanne qui contrôle le débit de l'eau à traiter.
- 4- Manomètre entrée.
- 5- Module de Nanofiltration.
- 6- Vanne qui contrôle le débit de l'eau recirculée.
- 7- Réservoir de l'eau traitée.
- 8- Réservoir de l'eau recirculée.

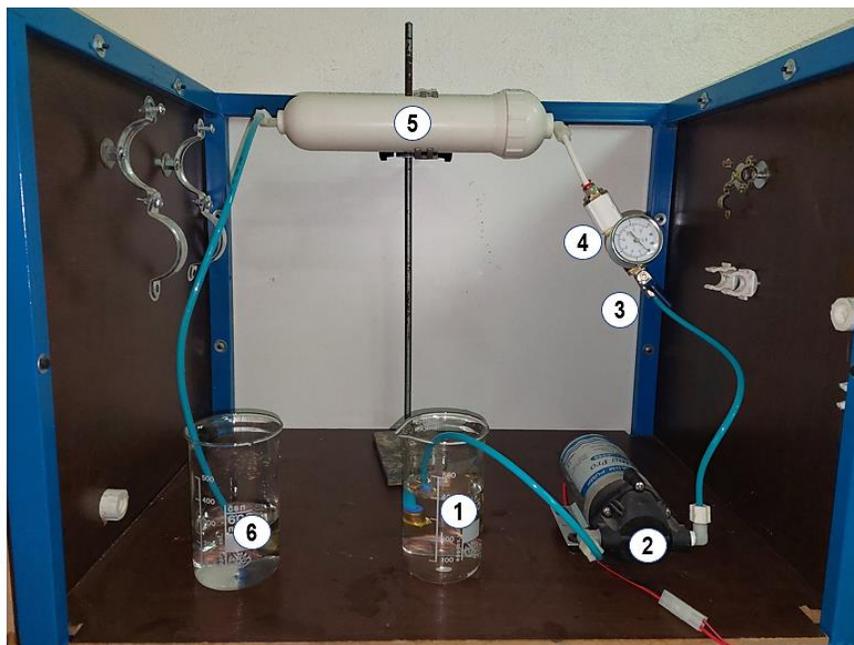
Figure IV.20 : Montage de filtration par NF.

IV.9.4. Pilote d'Ultrafiltration



- 1- Réservoir de l'eau à traiter.
- 2- Pompe tangentielle.
- 3- Vanne qui contrôle le débit de l'eau à traiter.
- 4- Manomètre entrée.
- 5- Module d'Ultrafiltration.
- 6- Réservoir de l'eau traitée.

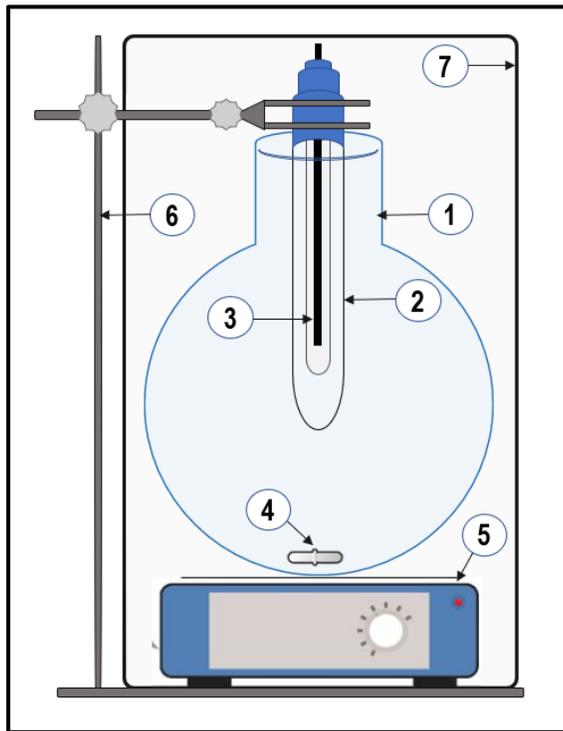
Figure IV.21 : Schéma du montage de filtration par UF.



- 1- Réservoir de l'eau à traiter.
- 2- Pompe tangentielle.
- 3- Vanne qui contrôle le débit de l'eau à traiter.
- 4- Manomètre.
- 5- Module d'Ultrafiltration.
- 6- Réservoir de l'eau traitée.

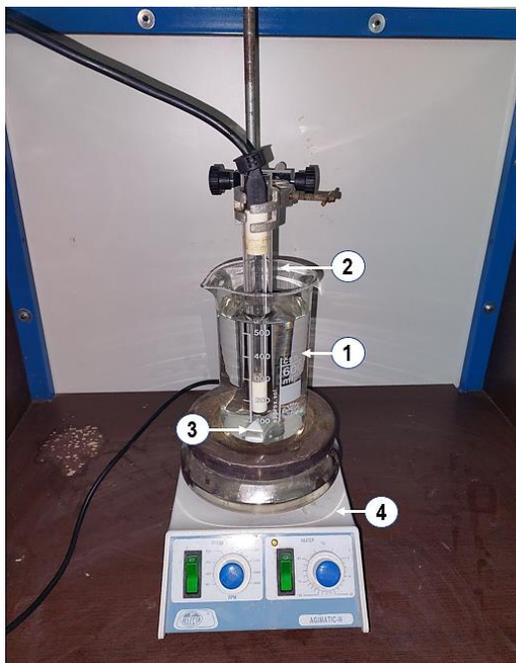
Figure IV.22 : Montage de filtration par UF.

IV.9.5. Pilote de photocatalyse



- 1- Réservoir.
- 2- Tube en quartz.
- 3- Lampe UV à 254 nm.
- 4- Barreau magnétique.
- 5- Agitateur magnétique.
- 6- Support.
- 7- Système de protection anti UV.

Figure IV.23 : Schéma du montage de photocatalyse.



- 1- Réservoir.
- 2- Lampe UV à 254 nm.
- 3- Barreau magnétique.
- 4- Agitateur magnétique.

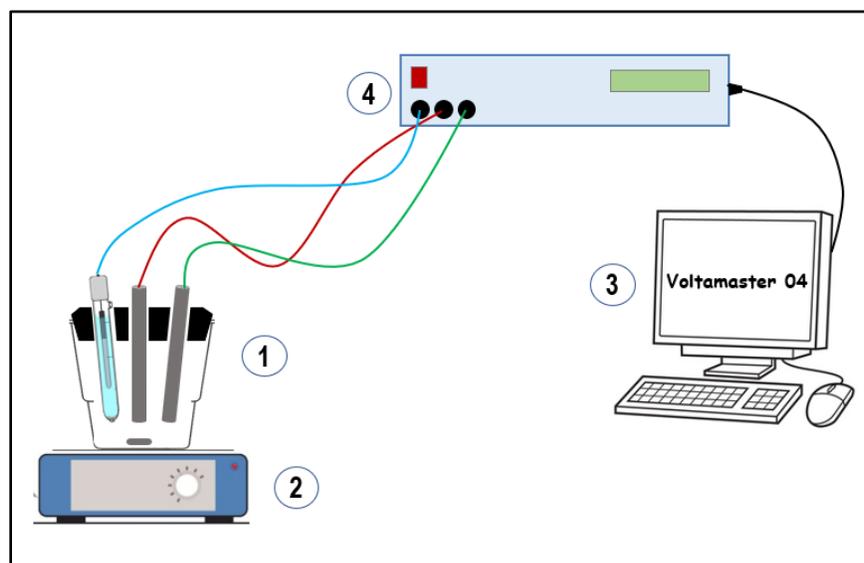
Figure IV.24 : Montage de photocatalyse « système en batch ».



- 1- Réservoir.
- 2- Module de la lampe UV.
- 3- Pompe tangentielle.

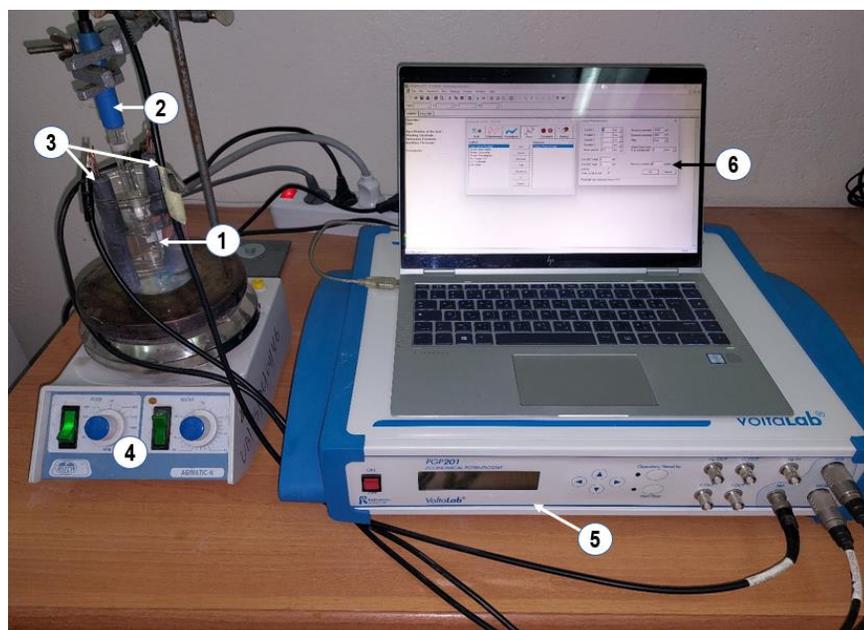
Figure IV.25 : Montage de photocatalyse « système continu ».

IV.9.6. Pilote d'oxydation anodique



- 1- Cellule à 3 électrodes.
- 2- Agitateur magnétique.
- 3- Logiciel Voltmaster 04.
- 4- Voltalab.

Figure IV.26 : Schéma du montage d'oxydation anodique.



- 1- Cellule à 3 électrodes.
 - 2- Electrode de référence
 - 3- Electrodes en Plomb.
 - 4- Agitateur magnétique.
 - 5- Voltalab.
 - 6- Logiciel Voltamaster
- 04.

Figure IV.27 : Montage d'oxydation anodique.

IV.10. Méthode d'analyse de pesticide

La concentration de 2,4-D a été mesurée par spectrophotométrie selon le protocole décrit par [4].

IV.10.1. Spectroscopie UV-Visible

La technique d'analyse par spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une méthode d'analyse qualitative et quantitative très répandue ces dernières années, grâce à sa simplicité d'utilisation et sa facilité de mise en œuvre. Cette technique offre une grande précision et fiabilité dans l'analyse de nombreux types de composés, ce qui en fait un outil précieux pour les chercheurs et les professionnels de nombreux domaines scientifiques et industriels. [5].

IV.10.1.1. Principe

En spectroscopie UV-visible, l'absorption d'un photon d'énergie correspondante au domaine UV-visible (figure IV.28) fait passer une molécule d'un état fondamental à un état électronique excité. Les orbitales moléculaires mises en jeu sont de différents types : σ (association d'orbitale atomique **s** ou **p** ayant leurs axes de symétrie colinéaires), π (association d'orbitale atomique **p** se recouvrant latéralement) et **n** (paire d'électrons non liants localisés sur des hétéroatomes) [5].

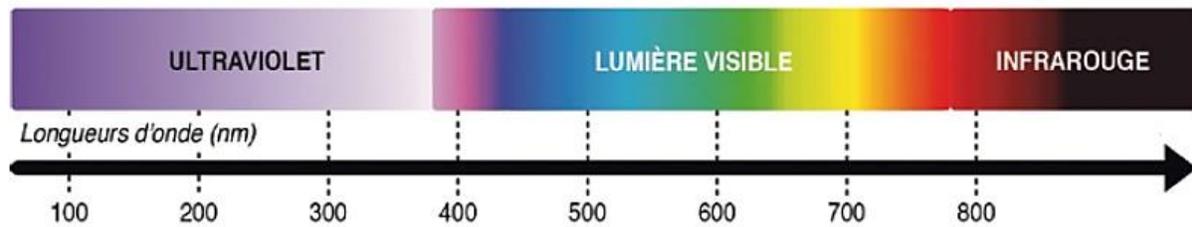


Figure IV.28 : Domaine du rayonnement UV-Vis en fonction de la longueur d'onde.

IV.10.1.2. Choix de la longueur d'onde

Afin de déterminer la longueur d'onde à laquelle le 2,4-D présente une absorption maximale, nous avons effectué un balayage dans le domaine de l'UV (de 200 à 400 nm). Nous avons ainsi identifié que la longueur d'onde d'absorption maximale du 2,4-D est de 229 nm.

IV.11. La courbe d'étalonnage

Pour réaliser la courbe d'étalonnage, des étalons de 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5 et 20 mg L⁻¹ de 2,4-D ont été préparés en diluant une solution étalon d'une concentration de 100 mg L⁻¹. Toutes les dilutions ont été effectuées en utilisant de l'eau bidistillée. Immédiatement après la préparation, les étalons ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Thermo Scientific™, Evolution 220) à la longueur d'onde maximale d'absorption de 2,4-D, qui est de 229 nm avec une cuvette en quartz. L'étalonnage de l'appareil a été fait avec de l'eau bidistillée comme blanc [6].

IV.12. Techniques de traitement appliquées pour éliminer le 2,4-D

L'étude de l'élimination de 2,4-D a été effectuée en appliquant les techniques décrites ci-dessous :

IV.12.1. Coagulation-Floculation (CF)

Les expériences de CF ont été réalisées selon la procédure standard de jarre test [7], en utilisant un Jar-test de la marque Stuart, modèle SW5, équipé de six béciers. Chaque bécier contenait 150 mL d'eau à traiter. Le traitement a été effectué en trois étapes, en utilisant le sulfate d'aluminium Al₂(SO₄)₃ comme coagulant et le CHT-Floculant CV comme floculant. D'abord, le coagulant a été ajouté à l'eau sous agitation rapide à 150 tr/min pendant 3 min, puis le floculant a été ajouté sous agitation lente à 30 tr/min pendant 15 min. Finalement, les échantillons ont été laissés à se décanter pendant 30 min.

Plusieurs paramètres qui peuvent influencer la procédure d'élimination de 2,4-D par CF ont été étudiés, tels que la dose de coagulant, la dose de floculant et le pH initial de la solution.

IV.12.1.1. Détermination de la concentration optimale de coagulant

Pour déterminer la dose optimale de coagulant, nous avons effectué un balayage de concentration de ce coagulant, compris entre 25 et 150 mg/L, avec une dose de floculant fixée à 50 mg/L.

IV.12.1.2. Détermination de la dose optimale de floculant

Pour déterminer la dose optimale de floculant (le CHT-CV Floculant), nous avons réalisé plusieurs expériences en fixant la dose de coagulant (la dose optimale déterminée auparavant) et en faisant varier la concentration de floculant entre 25 et 150 mg/L.

IV.12.1.3. Détermination du temps de décantation optimal

Cette étude a été menée en faisant varier la plage de temps de décantation entre 15 et 90 minutes, tout en utilisant une concentration de coagulant et une dose de floculant optimisées.

IV.12.1.4. Détermination de pH optimal

Afin de déterminer le pH optimal, nous avons utilisé une concentration de coagulant et une dose de floculant optimisées, puis nous avons varié le pH dans un intervalle de 4 à 10 en utilisant HCl et NaOH (0.01 M) pour ajuster le pH.

IV.12.2. Charbon actif (CA)

Afin de collecter le maximum d'informations possible sur le processus d'élimination de 2,4-D par adsorption sur CA, plusieurs paramètres tels que la dose optimale de l'adsorbant, le temps de contact, la vitesse d'agitation, le pH initial, ont été optimisés afin d'étudier les isothermes (Langmuir, Freundlich et Temkin) et la cinétique (pseudo 1er et 2ème ordre) d'adsorption du 2,4-D sur le CA utilisé.

IV.12.2.1. Détermination de la dose optimale de CA

Pour déterminer la dose optimale de CA permettant une élimination maximale du 2,4-D, plusieurs expériences de traitement ont été effectuées dans des béchers de 100 ml contenant 50 ml d'échantillon à une concentration de 50 mg/L, avec une dose de CA variant de 0,2 à 0,8 g/L.

IV.12.2.2. Détermination du temps de contact optimal

Pour étudier l'influence du temps de contact sur le rendement d'élimination du 2,4-D par adsorption, nous avons effectué plusieurs essais en faisant varier le temps de contact entre 0 et 240 minutes, avec une concentration initiale de 2,4-D égale à 50 mg/L, en fixant la dose de CA (dose optimale déterminée auparavant).

IV.12.2.3. Détermination de la vitesse d'agitation optimale

Afin de déterminer la vitesse d'agitation optimale d'adsorption, nous avons maintenu la dose optimale de CA à 0,5 g/L et la concentration de 2,4-D à 50 mg/L, tout en variant la vitesse d'agitation entre 200 et 500 tr/min. Les essais d'adsorption ont été effectués avec un temps de contact optimal.

IV.12.2.4. Détermination du pH optimal d'adsorption

Dans le but de déterminer le pH optimal qui permet une meilleure élimination du 2,4-D par adsorption sur charbon actif, plusieurs expériences ont été réalisées en maintenant la concentration initiale de l'échantillon à 50 mg/L et en faisant varier le pH initial dans une plage allant de 4 à 10.

IV.12.2.5. Etude de l'isotherme

La modélisation de l'isotherme d'adsorption est cruciale pour comprendre le mécanisme d'adsorption, l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat, le type d'adsorption et d'autres paramètres importants. Dans cette étude, nous avons examiné les modèles les plus couramment utilisés, tels que les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin

A cet effet, nous avons ajouté une dose optimale de charbon actif (0,5 g/L) dans une série de béchers puis nous avons varié la concentration initiale de l'échantillon, allant de 20 mg/L à 80 mg/L. Les expériences d'adsorption ont été effectuées sous des conditions optimales déterminés auparavant.

IV.12.2.6. Etude de la cinétique d'adsorption

L'analyse de la cinétique d'adsorption du 2,4-D sur le CA a été effectuée en examinant cinq concentrations initiales différentes (20, 40, 50, 60 et 80 mg/L). Toutes les expériences ont été

réalisées dans les conditions optimales avec un temps de contact de 90 minutes. Des échantillons ont été prélevés à intervalles réguliers prédéfinis et soumis à une analyse immédiate.

IV.12.2.7. Etude de la thermodynamique

Afin de déterminer les paramètres thermodynamiques telles que l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), le changement d'entropie (ΔS°), et la variation d'enthalpie (ΔH°), l'effet de la température sur l'efficacité d'élimination du 2,4-D a été examiné dans une plage de températures allant de 293 à 323 K, en utilisant une concentration de 2,4-D de 50 mg/L. Toutes les expériences ont été menées dans des conditions optimales.

IV.12.3. Procédés membranaires

Dans cette étude, l'élimination du 2,4-D a été réalisée à l'aide de membranes d'Osmose Inverse (OI), de Nanofiltration (NF) et d'Ultrafiltration (UF). Plusieurs paramètres, tels que le débit de recirculation, le pH initial, la concentration initiale du 2,4-D et la présence de sels monovalents et divalents, ont été examinés. Toutes les expériences ont été menées à une pression transmembranaire constante de 6 bars.

Mesure manuelle du débit

Le débit a été mesuré selon les étapes suivantes :

1. Lancer le chronomètre et recueillir l'eau pendant une minute dans un récipient ;
2. Mesurer le volume d'eau recueilli, qui représente le débit de l'eau traitée.

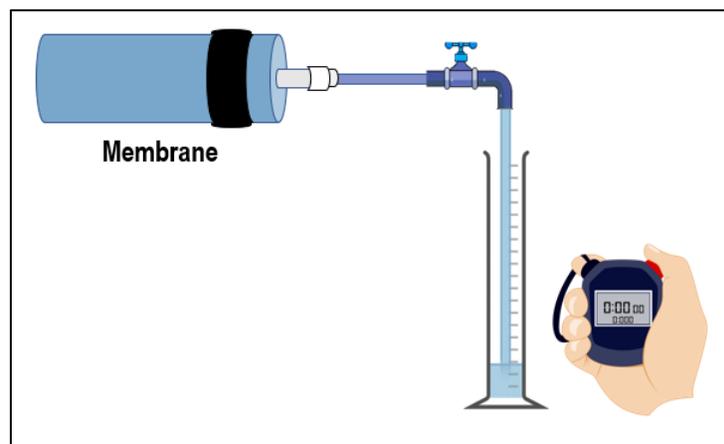


Figure IV.29 : Schéma illustre la méthode de la mesure de débit.

IV.12.3.1. Détermination de débit de recirculation optimal

Afin de déterminer le débit de recirculation optimal pour l'élimination du 2,4-D lors du traitement membranaire, trois débits de recirculation (500, 750 et 1000 ml/min) ont été examinés. Le traitement a été effectué sur une solution ayant une concentration initiale de 2,4-D de 50 mg/L.

IV.12.3.2. Etude de l'influence de pH initial

L'influence du pH initial sur l'élimination du 2,4-D par les procédés membranaires a été étudiée dans un intervalle de pH allant de 4 à 10, avec une concentration initiale de l'échantillon égale à 50 mg/L. Des solutions d'HCl et de NaOH de concentration égale à 0,01 M ont été utilisées pour ajuster le pH.

IV.12.3.3. Etude de l'influence de la concentration initiale de 2,4-D

Afin de vérifier si les membranes d'OI et de NF étaient capables d'éliminer le 2,4-D avec une efficacité constante sur une large plage de concentrations, une gamme allant de 10 à 100 mg/L a été examinée.

IV.12.3.4. Etude de l'influence de la présence de sels monovalents et bivalents

Afin de déterminer l'impact de la présence de sels dans la solution à traiter sur l'efficacité d'élimination du 2,4-D, plusieurs expériences ont été menées en faisant varier la concentration initiale des sels (NaCl et MgSO₄) de 250 à 2000 mg/L, tout en maintenant la concentration initiale de 2,4-D constante à 50 mg/L.

IV.12.4. Procédés d'oxydation avancée

Les deux procédés d'oxydation avancée que nous avons appliqués dans notre étude pour dégrader le 2,4-D étaient la photocatalyse et l'oxydation anodique.

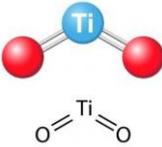
IV.12.4.1. Dégradation de 2,4-D par photocatalyse

Dans cette étude, une solution contenant une concentration initiale de 50 mg/L de 2,4-D a été placée dans un ballon à fond plat à l'abri de la lumière. Ensuite, une quantité de catalyseur (du dioxyde de titane dans notre cas) a été ajoutée, puis la solution a été irradiée sous agitation pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre. Enfin, des échantillons ont été prélevés et centrifugés avant l'analyse.

➤ **Dioxyde de titane (TiO₂)**

Le dioxyde de titane est un produit non toxique et peu coûteux, utilisé dans des domaines très variés tels que la peinture, les matières plastiques, l'imprimerie, les fibres textiles, les papiers, les produits pharmaceutiques, etc. Très apprécié pour sa couleur blanche intense, sa capacité à diffuser la lumière et sa résistance aux UV [8].

Tableau IV.7 : Propriétés physico-chimiques de TiO₂

Propriétés physico-chimiques	
Nom commun	Dioxyde de titane
Formule chimique	TiO ₂
Structure chimique	
Etat physique	Poudre cristalline incolore à blanche
La masse molaire	79.87 g.mol ⁻¹
Solubilité	Insoluble
Diamètre	10-40 nm
Anatase	85%
Rutile	15%
Pureté	99%

Dans le but d'optimiser le procédé de traitement du 2,4-D par photocatalyse, différents paramètres susceptibles d'influencer cette processus, tels que le temps de contact, la dose de catalyseur, le pH, la concentration initiale de 2,4-D, ainsi que la présence de sels monovalents et divalents, ont été étudiés.

IV.12.4.1.1. Effet du temps de contact

Afin d'identifier le temps de contact optimal pour la dégradation du 2,4-D par photocatalyse, plusieurs expériences ont été menées en faisant varier le temps de contact entre 0 et 180 minutes. Les essais ont été réalisés avec une concentration initiale de 2,4-D égale à 50 mg/L et une concentration fixe de catalyseur TiO₂ de 125 mg/L.

IV.12.4.1.2. Effet de la dose de catalyseur

Dans les processus photocatalytiques, la dose de catalyseur utilisée est un paramètre crucial qui peut influencer considérablement le taux de dégradation des polluants. Ainsi, pour déterminer la dose optimale, plusieurs expériences ont été menées en ajoutant une quantité de catalyseur (TiO_2) allant de zéro à 175 mg/L. Les essais ont été réalisés avec une concentration initiale de 2,4-D égale à 50 mg/L, avec le temps de contact optimal déterminé auparavant.

IV.12.4.1.3. Effet de pH initial

Pour étudier l'influence du pH initial sur la photodégradation du 2,4-D, le pH initial a été ajusté dans une plage allant de 4 à 10 en utilisant soit une solution d'HCl, soit une solution de NaOH. Les expériences ont été réalisées avec une concentration initiale de 2,4-D égale à 50 mg/L, dans les conditions optimales déterminées précédemment.

IV.12.4.1.4. Effet de la présence des sels mono et bivalents

Afin d'étudier l'influence de la présence de sels mon et bivalents sur l'efficacité d'élimination de 2,4-D par photocatalyse, différentes concentrations de sels (NaCl , MgSO_4) allant de 0 à 2 g/L ont été examinées. Tous les essais ont été menés avec une concentration initiale de 2,4-D égale à 50 mg/L, dans les conditions optimales déterminées précédemment.

IV.12.4.1.5. Etude de la cinétique de dégradation de 2,4-D

Afin d'analyser la cinétique et de déterminer l'énergie d'activation de la dégradation du 2,4-D par photocatalyse, l'efficacité d'élimination de 2,4-D a été suivie au fil du temps. Tous les essais ont été effectués avec une concentration initiale de 2,4-D égale à 50 mg/L, dans les conditions optimales déterminées précédemment, à trois températures différentes (293 K, 303 K et 313 K), avec un temps de contact de 90 min.

IV.12.4.1.6. Etude de la thermodynamique de dégradation de 2,4-D

Afin d'appliquer l'équation de Van't Hoff pour déterminer les paramètres thermodynamiques tels que la variation de l'enthalpie standard (ΔH°), la variation de l'entropie standard (ΔS°) et la variation d'énergie libre de Gibbs (ΔG°), des essais de dégradation du 2,4-D ont été effectués avec une concentration initiale de 50 mg/L, dans les conditions optimales déterminées précédemment, à trois températures différentes (293 K, 303 K et 313 K) et avec un temps de contact de 90 min.

IV.12.4.2. Dégradation de 2,4-D par oxydation anodique

La dégradation du 2,4-D par oxydation anodique a été réalisée en utilisant un Voltalab, modèle PGP201, connecté à un ordinateur et contrôlé par un logiciel (Voltmaster 04). Une cellule électrochimique à trois électrodes a été employée, comprenant deux électrodes en dioxyde de plomb et une électrode de référence en calomel saturé ECS. Les expériences de traitement ont été conduites à température ambiante, avec une concentration initiale de 2,4-D de 50 mg/L, sur un volume de 150 ml, en utilisant le Na_2SO_4 comme électrolyte support.

Afin d'optimiser le processus de dégradation de 2,4-D, nous avons examiné divers paramètres, tels que le temps de contact, la densité du courant, la concentration de l'électrolyte support, le pH initial et la concentration initiale de 2,4-D. De plus, nous avons étudié la cinétique de la dégradation du 2,4-D afin de mieux comprendre le processus de dégradation.

IV.12.4.2.1. Effet du temps de contact

L'étude de l'effet du temps de contact sur l'efficacité de la dégradation du 2,4-D par oxydation anodique a été réalisée avec une durée de contact maximale de 180 minutes. Le traitement a été mené en utilisant une concentration initiale de 2,4-D de 50 mg/L et en appliquant une densité de courant fixée à 12.5 mA/cm².

IV.12.4.2.2. Effet de la densité de courant

Dans le but de déterminer la densité de courant optimale pour obtenir la meilleure dégradation du 2,4-D par oxydation anodique, la densité de courant a été ajustée dans une plage allant de 2,5 à 15 mA/cm², en maintenant un temps de contact de 150 minutes.

IV.12.4.2.3. Effet de la concentration de l'électrolyte support

Afin d'établir la concentration optimale de l'électrolyte support, diverses expériences ont été effectuées en ajustant la concentration initiale entre 0,01 et 0,1 mol/L. Toutes les expériences ont été menées en maintenant une concentration initiale de 2,4-D de 50 mg/L, une densité de courant de 12,5 mA/cm² et un temps de contact de 150 minutes.

IV.12.4.2.4. Effet de pH

L'effet de la variation du pH initial sur la dégradation du 2,4-D par oxydation anodique a été étudié sur une plage de pH allant de 4 à 10. Les expériences ont été réalisées en maintenant les conditions suivantes : une concentration initiale de 2,4-D de 50 mg/L, une densité de courant de 12,5 mA/cm² et un temps de contact de 150 minutes. Le pH de la solution a été ajusté à l'aide de solutions de HCl et de NaOH.

IV.12.4.2.5. Etude de la cinétique de dégradation de 2,4-D

Pour étudier la cinétique de la dégradation du 2,4-D par oxydation anodique, le rendement d'élimination de 2,4-D a été suivi au fil du temps pendant une durée de contact de 180 minutes. La dégradation a été réalisée en appliquant les conditions optimales déterminées précédemment.

IV.13. Calcul théorique

Dans le but de comprendre le processus de dégradation de 2,4-D par les radicaux $\cdot\text{OH}$ et d'identifier la position la plus favorable pour l'abstraction d'hydrogène, afin d'établir le mécanisme réactionnel, nous avons mené une étude théorique de la thermodynamique et de la cinétique de la réaction de dégradation de 2,4-D par les radicaux atmosphériques $\cdot\text{OH}$ en utilisant la technique de modélisation moléculaire basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à plusieurs niveaux de calcul, tels que DFT/B3LYP-6-311++G(d,p), DFT/B3LYP-6-311++G(3df,2p) et B3LYP/6-311G++(2d,pd) à l'état gazeux et solvato, en utilisant le modèle de solvation (modèle de continuum polarisable, PCM) [9, 10].

Afin de déterminer les paramètres thermodynamique et cinétique théoriquement, nous avons réalisé le calcul en deux étapes. Tout d'abord, nous avons dessiné la molécule de 2,4-D à l'aide de l'interface "GaussView 6.0". Ensuite, nous avons effectué une optimisation de la géométrie moléculaire, suivie d'un calcul de fréquence en utilisant le logiciel "Gaussian 16" [11, 12].

IV.14. CONCLUSION

En résumé, ce chapitre a présenté les différentes méthodes utilisées pour étudier le traitement du pesticide 2,4-D, incluant des techniques conventionnelles telles que la coagulation-floculation et l'adsorption sur charbon actif, ainsi que des techniques modernes telles que la filtration membranaire et l'oxydation avancée. Il a également expliqué la méthodologie des calculs théoriques effectués pour comprendre la dégradation de ce polluant par les radicaux hydroxyle (OH^\bullet) et identifier le mécanisme réactionnel.

Les résultats obtenus seront présentés dans le chapitre suivant

Références

1. Benmahdi, F., et al., *Synthesis and characterization of microporous granular activated carbon from Silver berry seeds using ZnCl₂ activation*. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2021. **29**(9): p. 657-669.
2. Benmahdi, F., S. Khettaf, and M. Kolli, *Efficient removal of Cr(VI) from aqueous solution using activated carbon synthesized from silver berry seeds: modeling and optimization using central composite design*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2022.
3. Khettaf, S., *Evaluation physico-chimique de l'eau d'un barrage et proposition d'un traitement adapté pour une eau de haute qualité*. 2018, Université Batna 1.
4. Yamil, L.d.O., et al., *High-performance removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide in water using activated carbon derived from Queen palm fruit endocarp (Syagrus romanzoffiana)*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(1): p. 104911.
5. Rouessac, F., A. Rouessac, and D. Cruch??, *Analyse chimique*. 2004: Dunod.
6. Boumaraf, R., et al., *Removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions by nanofiltration and activated carbon*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2022: p. 1-16.
7. Khettaf, S., et al., *Optimization of coagulation–flocculation process in the treatment of surface water for a maximum dissolved organic matter removal using RSM approach*. 2021. **21**(6): p. 3042-3056.
8. Amiri, F., et al., *Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions by Ag₃PO₄/TiO₂ nanoparticles under visible light: kinetic and thermodynamic studies*. Water Science and Technology, 2021. **83**(12): p. 3110-3122.
9. Rouichi, S., et al., *Atmospheric reaction of Cl with 4-hydroxy-2-pentanone (4H2P): A theoretical study*. The Journal of Physical Chemistry A, 2018. **122**(8): p. 2135-2143.
10. Samai, S., et al., *N, N-dimethylformamide (DMF), and N, N-dimethylacetamide (DMA) reactions with NO₃, OH and Cl: A theoretical study of the kinetics and mechanisms*. Arabian Journal of Chemistry, 2019. **12**(8): p. 4957-4970.
11. Samai, S., *Etude cinétique et thermochimique des réactions impliquant des radicaux OH, Cl, NO₃, O₃ et HO₂ avec une série d'amides volatiles par modélisation moléculaire*. 2017, UB1.
12. Rouichi, S., *Etude cinétique et thermochimique des réactions impliquant des radicaux atmosphériques OH, Cl, NO₃, O₃ et HO₂ avec une série de dicétones et d'hydroxycétones C₅ par modélisation moléculaire*. 2019, UB1.



Chapitre V

Résultats et Discussion



V.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons à la fois les résultats expérimentaux et théoriques obtenus dans le cadre de l'étude de l'élimination d'un pesticide largement utilisé, l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D). La partie pratique de ce travail de recherche consiste en l'application des techniques de traitement conventionnelles actuellement employées dans la majorité des stations de production d'eau potable des barrages algériens, telles que l'adsorption et la coagulation-floculation, afin de vérifier leur faisabilité vis-à-vis de ce polluant.

Par ailleurs, nous avons également étudié l'application de techniques de traitement sophistiquées, appliquées à l'échelle mondiale, telles que la nanofiltration, l'osmose inverse et les procédés d'oxydation avancée représentés par la photocatalyse et l'oxydation anodique. Notre objectif était de suivre le rythme du développement mondial, de maîtriser les techniques de traitement modernes et d'anticiper la remise en question des techniques de traitement classique pour l'élimination de ce polluant.

De plus, notre étude vise à déterminer la technique la plus adéquate pour éliminer ce pesticide des milieux aqueux.

Quant à la partie théorique, elle a été menée par un calcul de chimie quantique à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP et les bases 6-311G++(d,p), 6-311G++(3df,2p) et 6-311G++(2d,pd). L'objectif est de modéliser le procédé de traitement en appliquant les procédés d'oxydation avancée (attaque par les radicaux $\bullet\text{OH}$) pour analyser la cinétique de dégradation et comprendre le mécanisme réactionnel lié à l'élimination de ce pesticide.

Les résultats obtenus seront présentés comme suit :

V.2. Elimination de 2,4-D par des techniques classiques

V.2.1. Elimination du 2,4-D par Coagulation-Floculation (CF)

Effet de la concentration de coagulant

Effet de la dose de floculant

Effet du temps de décantation

- Effet du pH initial**
- V.2.2. Elimination du 2,4-D par Carbon Actif (CA)**
 - Effet de la dose initial de CA**
 - Effet du temps de contact**
 - Effet de la vitesse d'agitation**
 - Effet du pH initial**
 - Modélisation de l'isotherme d'adsorption**
 - Modélisation de la cinétique d'adsorption**
 - Etude thermodynamique**
 - Etude de la régénération de CA**
- V.3. Elimination de 2,4-D par des techniques sophistiquées**
 - V.3.1. Elimination de 2,4-D par osmose inverse (OI)**
 - Effet du débit de recirculation**
 - Effet du pH initial**
 - Effet de la concentration initiale de 2,4-D**
 - Effet de la présence de sels mono et divalents**
 - V.3.2. Elimination de 2,4-D par Nanofiltration (NF)**
 - Effet du débit de recirculation**
 - Effet du pH initial**
 - Effet de la concentration initiale de 2,4-D**
 - Effet de la présence de sels mono et divalents**
 - Etude de la régénération de la membrane de NF**
 - V.3.3. Elimination de 2,4-D par Ultrafiltration (UF)**
 - V.3.4. Elimination de 2,4-D par photocatalyse**
 - Effet de la dose de catalyser**
 - Effet du temps de contact**
 - Effet de la présence des sels**
 - Effet du pH initial**
 - V.3.5. Elimination de 2,4-D par oxydation anodique**
 - Effet de la densité de courant**
 - Effet du temps de contact**
 - Effet de la concentration de l'électrolyte support**
 - Effet du pH initial**
- V.4. Calcul théorique**
 - V.4.1. Calcul des paramètres thermodynamiques**
 - V.4.2. Calcul des constantes cinétiques**

V.2. Elimination du 2,4-D par des techniques classiques

Dans cette section, nous présenterons les résultats du traitement de 2,4-D en appliquant deux techniques conventionnelles qui sont représentées par, la coagulation-floculation (CF) et l'adsorption sur charbon actif synthétisé à partir des noyaux d'Elaeagnus angustifolia (CA).

V.2.1. Elimination du 2,4-D par Coagulation-Floculation (CF)

L'objectif principal derrière l'application de cette technique est d'étudier l'efficacité de l'élimination du 2,4-D par CF en utilisant le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$ comme coagulant. L'intérêt s'est porté plus particulièrement à la simulation du cas réel dans lesquels la majorité des stations de traitement dans les barrages algériens utilisent la CF comme processus principal afin d'éliminer la turbidité et les matières organiques particulières et dissoutes, dont la pollution par les pesticides est évidemment une partie. Les résultats obtenus sont présentés par les figures V.2 et V.3, V.4 et V.5.

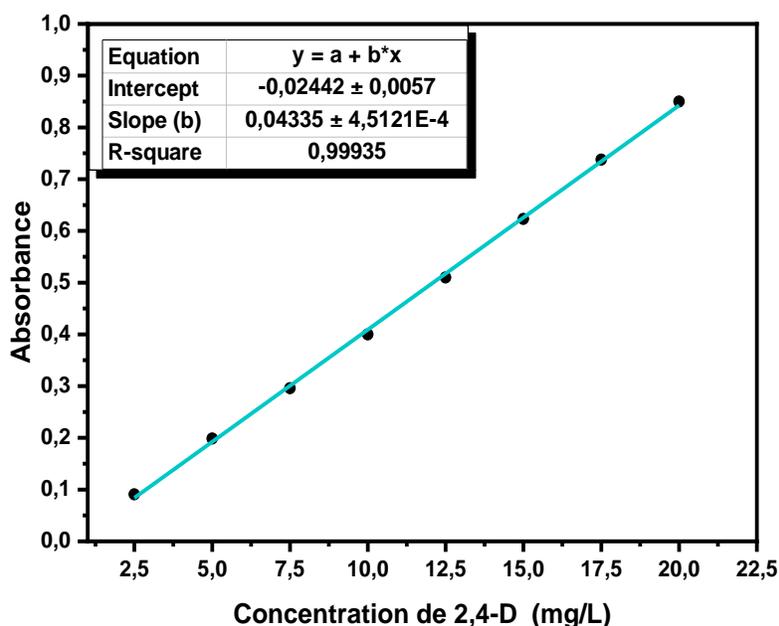


Figure V.1: Courbe d'étalonnage de 2,4-D à différentes concentrations (2,5 à 20 mg/L).

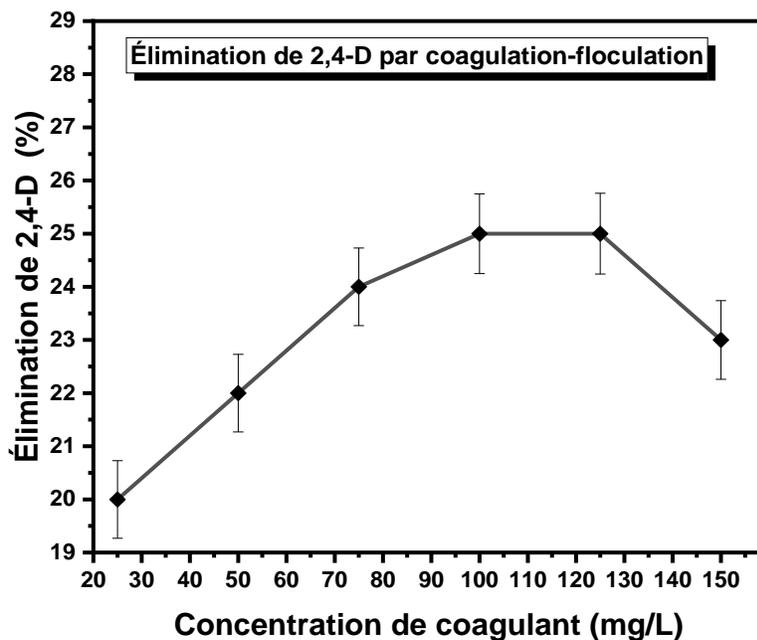


Figure V.2: Effet de la concentration de coagulant sur le rendement d'élimination de 2,4-D par CF.

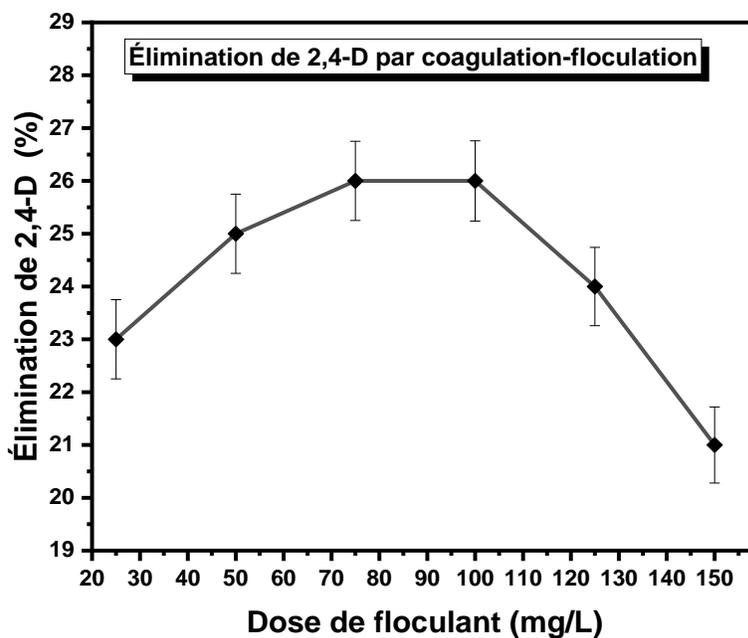


Figure V.3: Effet de la dose de flocculant sur le rendement d'élimination de 2,4-D par CF.

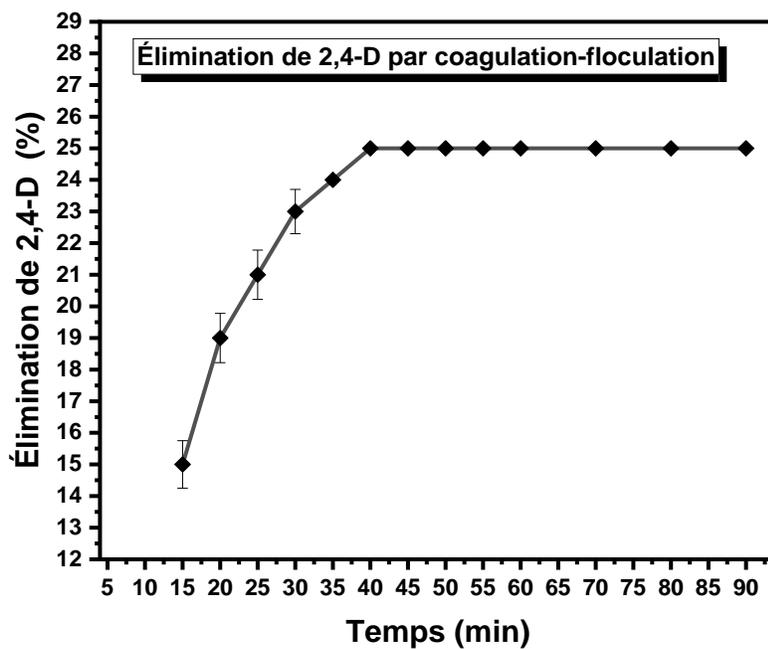


Figure V.4: Effet de temps de décantation sur le rendement d'élimination de 2,4-D par CF.

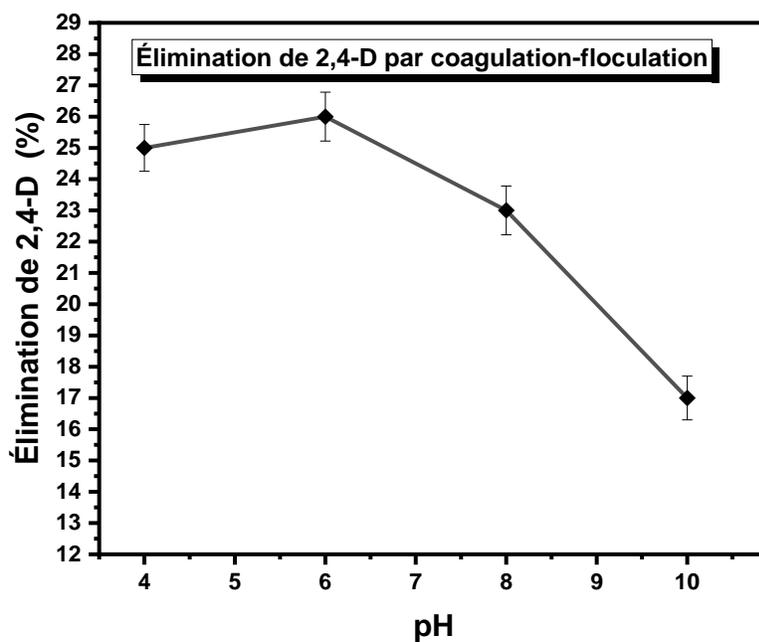


Figure V.5: Effet de pH initial de la solution sur le rendement d'élimination de 2,4-D par CF.

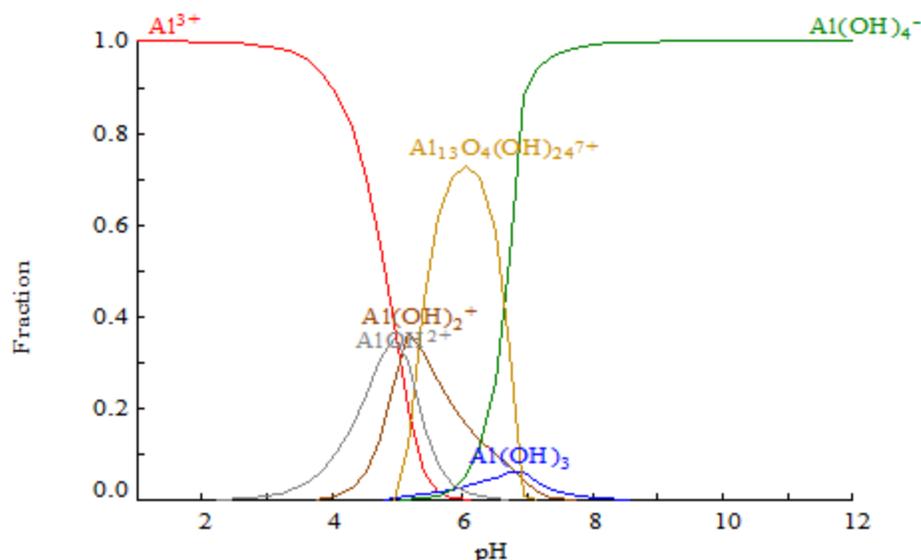


Figure V.6: Répartition des espèces d'aluminium en fonction du pH tracé par le logiciel Hydra – Medusa.

Dans une première étape nous avons tracé la courbe d'étalonnage (Fig V.1) à différentes concentrations entre 2.5 et 20 mg/L où nous avons obtenus une droite avec un coefficient de corrélation égal 0.999 ce qui confirme la bonne corrélation entre les absorbances et les concentrations de 2,4-D étudiées. D'après cette courbe (Fig V.1) on a obtenu l'équation suivante :

$$C = \frac{A + 0.02442}{0.04335} \quad (V.1)$$

Cette (Eq V.1) a été utilisée pour déterminer la concentration de 2,4-D dans les eaux traitées tout au long du reste de l'étude.

La CF a été améliorée en ajustant plusieurs paramètres essentiels dont la concentration du coagulant (Fig V.2), la dose du flocculant (Fig V.3) le temps de décantation (Fig V.4) et le pH initial (Fig V.5). L'utilisation du sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$ comme coagulant (parmi plusieurs coagulant susceptible d'être utilisé comme le sulfate ferrique, chlorure ferrique ou des polymères, etc.) car il est considéré comme est le coagulant le plus utilisé dans toutes les stations de traitement algériennes [1] du fait de son efficacité et de son faible coût et en outre, il nécessite moins de temps de décantation et ne génère aucune coloration de l'eau traitée [2]. Comme première remarque, les résultats obtenus (Fig V.2) indiquent que l'élimination de 2,4-D par CF à donner de faibles rendements d'élimination avec une efficacité maximale d'élimination qui ne dépasse pas le 25%. Néanmoins, l'augmentation de la concentration de coagulant conduit à une légère augmentation

du rendement d'élimination de 20 % avec une concentration de 25 mg/L à un rendement de 25% pour une concentration égale 100 mg/L. Au-delà de cette concentration le rendement d'élimination a baissé de nouveau [2, 3]. D'après ces remarques la concentration de 100 mg/L a été choisie pour le reste de cette étude. D'autre part l'optimisation de la floculation utilisant un flocculant nommé CHT-Flocculant CV a révélé que l'augmentation de la dose de flocculant de 25 à 75 mg/L augmente aussi légèrement le rendement d'élimination de 2,4-D de 23 à 26%. Cependant, l'efficacité d'élimination du 2,4-D par CF reste toujours faible et l'efficacité d'élimination maximale été 26 % [4]. Cette étape a été suivie par l'optimisation du temps de décantation (Fig V.4) où il a été trouvé que 90 min sont considérées largement suffisamment pour la décantation totale des floccs formés du processus de floculation. Immédiatement, après la détermination des optimales (la concentration de coagulant, la dose de flocculant, le temps de décantation), le pH optimal a été déterminé en variant le pH initial de la solution à traiter dans une gamme entre 4 et 10. Les résultats obtenus (Fig V.5) montrent que la coagulation atteint son efficacité maximale d'efficacité à une valeur de pH situé entre 6 et 7. Au-delà de cette valeur de pH, l'efficacité d'élimination a diminué de nouveau. Cela peut s'expliquer comme suit : En milieu acide, de nombreuses formes chargées positivement se forment résultant de l'hydrolyse du sulfate d'aluminium dont, Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_3(OH)_4^{5+}$ et $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$. Ces espèces contribuent directement à l'élimination des matières organiques dissoutes chargées en se liant à leurs sites anioniques, entraînant une neutralisation et une diminution de la solubilité. La figure V.6, illustre la répartition des espèces d'aluminium en fonction du pH. Pour un pH supérieur à 7 (milieu basique), l'efficacité d'élimination diminue. Cette tendance pourrait être attribuée à la formation d'hydro-complexes d'aluminium [5]. Des résultats similaires ont été rapportés par [6]. Ils ont constaté qu'en utilisant le traitement par coagulation-floculation avec l'aluminium (Al^{3+}) comme coagulant à 0,1 mmol/L, et dans des conditions optimales, on peut éliminer la tétracycline de milieu aqueuse avec une efficacité comprise entre 4 et 28%.

En conclusion partielle de cette partie, l'élimination du 2,4-D par la CF a échoué, ce qui indique clairement que le processus de CF est totalement inefficace pour l'élimination du 2,4-D des milieux aqueux.

V.2.2. Elimination du 2,4-D par Charbon Actif (CA)

Dans cette partie, nous présenterons les résultats d'une étude approfondie et complète (Isotherme, cinétique et thermodynamique) de l'élimination de du 2,4-D par adsorption sur charbon actif synthétisé à partir des noyaux d'*Elaeagnus angustifolia* (CA). Ce procédé a été appliqué pour un but principal, c'est de vérifier la faisabilité d'éliminer ce pesticide des milieux aqueux par adsorption sur CA, qui, du fait de sa facilité d'utilisation, de son faible coût et de sa grande efficacité d'élimination, est la technique la plus couramment utilisée dans toutes les stations de production d'eau potable algériennes pour éliminer les matières organiques dissoutes en général et les pesticides en particulier [7, 8]. A cet effet, plusieurs expériences d'adsorption de 2,4-D sur CA ont été réalisées afin de déterminer les conditions opératoires optimales permettant son élimination maximale. Les paramètres optimisés sont la dose de CA (0,2 à 0,8 g/L), le temps de contact (0 à 240 min), la vitesse d'agitation (200, 300, 400 et 500 tr/min) et le pH initial (4 à 10). Les résultats obtenus sont présentés par les figures V.7, V.8, V.9 et V.10. Le processus d'adsorption a été modélisé en examinant les isothermes et la cinétique (Fig V.12, V.13, V.14, V.15, V.16, V.17 et V.18) et (tableaux V.1, V.2 et V.3). De plus, une étude thermodynamique a été menée pour mieux comprendre le phénomène d'adsorption (Fig V.19 et V.20) et (tableau V.4).

V.2.2.1. Effet de la dose initial de CA sur l'élimination de 2,4-D par adsorption sur CA

Afin d'identifier la dose optimale de CA permettant l'élimination maximale du 2,4-D, plusieurs essais d'adsorption ont été réalisés avec une dose initiale de CA variée de 0,2 à 0,8 g/L et une concentration initiale en 2,4-D égale à 50 mg/L comme illustrée dans la figure V.7.

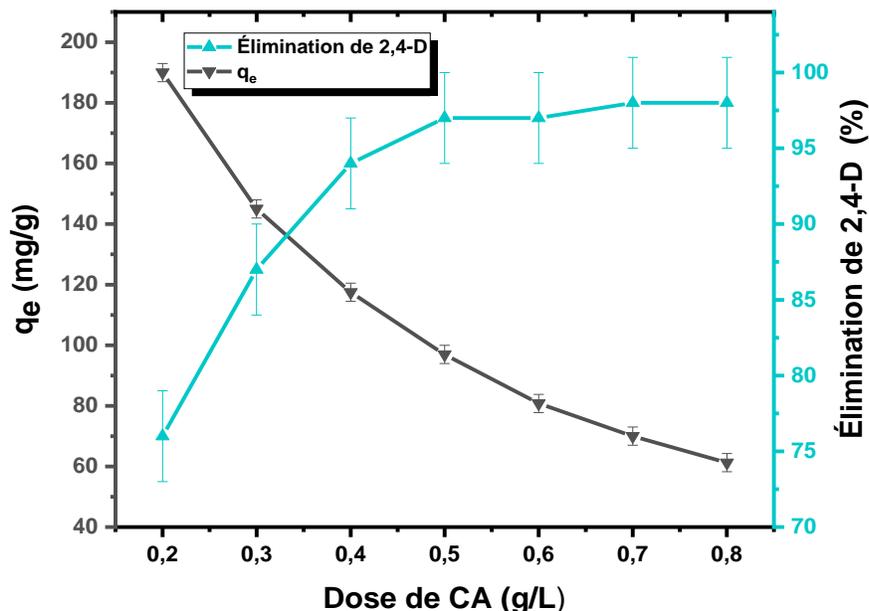


Figure V.7 : Effet de la dose de CA sur le rendement d'élimination de 2,4-D par adsorption.
 ([2,4-D] = 50 mg/L, vitesse d'agitation = 300 tr/min, temps de contact = 180 min).

D'après la figure V.7, il est observé que le rendement d'adsorption de 2,4-D sur le CA augmente significativement avec l'augmentation de la dose de CA utilisée [9, 10], ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de la surface d'adsorption active participant au processus d'adsorption [11, 12]. Il a également été remarqué qu'au-dessus d'une dose de 0,5 g/L de CA, l'amélioration de l'efficacité d'élimination est notée très faible. Cependant, la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la dose d'adsorbant peut s'expliquer par le fait qu'il existe un maximum de capacité d'adsorption appelée point de saturation qui est atteint à une dose donnée d'adsorbant. Une fois ce point atteint, il n'y aura plus d'augmentation du rendement d'efficacité d'adsorption.

La capacité d'adsorption est calculée avec la relation (Eq V.2), la masse de l'adsorbant est inversement proportionnelle à la capacité d'adsorption, cela signifie que lorsque la masse augmente, la capacité d'adsorption doit diminuer et vice versa [13]. Des résultats similaires peuvent être observés dans des travaux publiés par [14], où le colorant rouge Astrazon à une concentration initiale de 84.40 mg/L a été éliminé avec une efficacité d'élimination de 98.2 % utilisant *Scenedesmus obliquus* chimiquement activé comme adsorbant à une dose optimale de 3 g/L. Sur

la base du résultat obtenu (Fig V.7), la dose de 0.5 g/L de CA a été choisie comme dose optimale pour les expériences ultérieures.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (V.2)$$

V.2.2.2. Effet du temps de contact sur l'élimination de 2,4-D par adsorption sur CA

L'étude de l'efficacité d'adsorption en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour établir l'équilibre d'adsorption. Pour cela, une expérience d'adsorption du 2,4-D avec une concentration initiale égale à 50 mg/L a été réalisée. Au cours de cette expérience, le rendement d'élimination du 2,4-D a été évalué au fil du temps jusqu'à ce qu'une efficacité d'élimination constante soit atteinte.

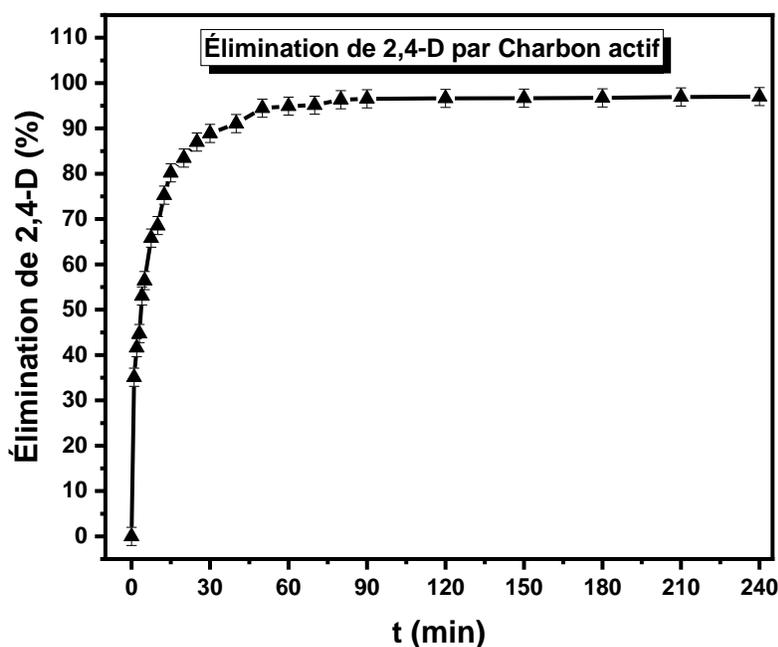


Figure V.8 : Effet de temps de contact sur le rendement d'élimination de 2,4-D par adsorption.

([2,4-D] = 50 mg/L, vitesse d'agitation = 300 tr/min).

Il a été noté sur la figure V.8 que l'efficacité d'élimination du 2,4-D s'améliore significativement avec le temps jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur constante qui caractérise l'état d'équilibre entre le CA et le 2,4-D. Ainsi, le temps d'équilibre retenu pour le reste de l'étude est de 90 minutes car l'efficacité d'élimination est presque constante au-delà de cette durée. Des résultats similaires ont

été rapportés par [15], ils ont montré que le 2,4-D à une concentration initiale de 110,5 mg/L a été éliminé avec succès avec une efficacité d'élimination de 98 % dans un intervalle de temps de contact de 90 à 120 min en utilisant des matériaux carbonés comme adsorbant à une dose de 2 g/L.

V.2.2.3. Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination de 2,4-D par adsorption sur CA

Pour déterminer la vitesse d'agitation optimale, permettant l'élimination maximale du 2,4-D par adsorption sur CA, quatre vitesses d'agitation (200, 300, 400 et 500 tr/min) ont été testées (Fig V.9).

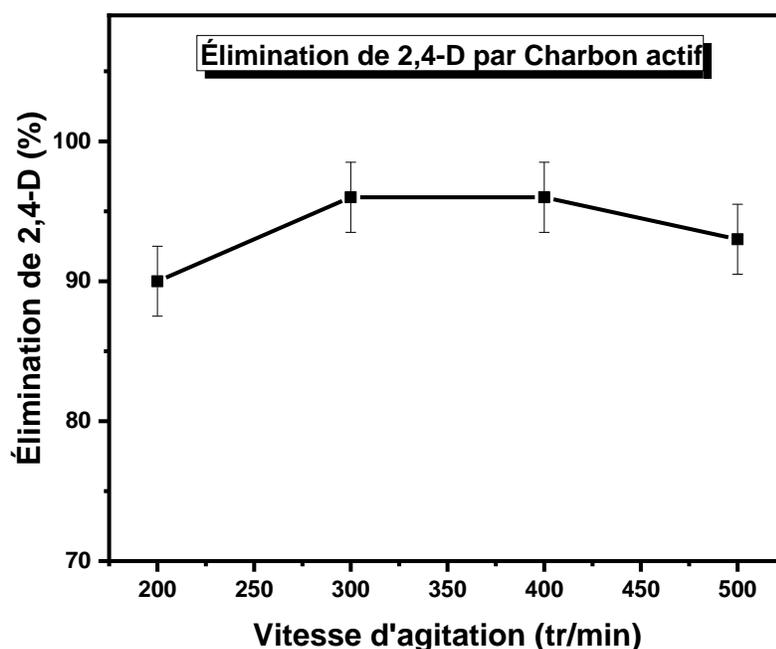


Figure V.9 : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'élimination de 2,4-D par adsorption.

([2,4-D] = 50 mg/L, temps de contact = 90 min).

On remarque (Fig V.9) que le rendement d'adsorption de 2,4-D croît de 90 à 96 % en augmentant la vitesse d'agitation de 200 à 300 tr/min. Ceci peut s'expliquer par le fait que cette augmentation de la vitesse d'agitation a conduit à une augmentation de la dispersion des particules de CA dans la solution qui à son tour conduit à une augmentation de la possibilité de contact entre l'adsorbant et les espèces à éliminer. De plus, pour une vitesse d'agitation élevée (supérieure à 400 tr/min), le rendement d'élimination de 2,4-D chute de nouveau. L'explication de ce résultat est que, à des vitesses d'agitation élevées, de grands tourbillons se forment dans la solution, entraînant le rejet

d'une partie de l'adsorbant (CA) vers les parois internes du flacon, entraînant une diminution de la surface de contact active entre l'adsorbant et l'adsorbé [16]. La vitesse d'agitation de 300 tr/min a été sélectionnée pour le reste de l'étude.

V.2.2.4. Effet de pH initial de la solution sur l'élimination de 2,4-D par adsorption sur CA

Afin d'étudier l'effet du pH initial sur l'efficacité d'élimination du 2,4-D par adsorption sur CA, plusieurs expériences d'adsorption de 2,4-D sur CA ont été menées dans une gamme de pH de 4 à 10, avec une concentration initiale de 2,4-D égale à 50 mg/L. La figure V.10 représente les résultats obtenus.

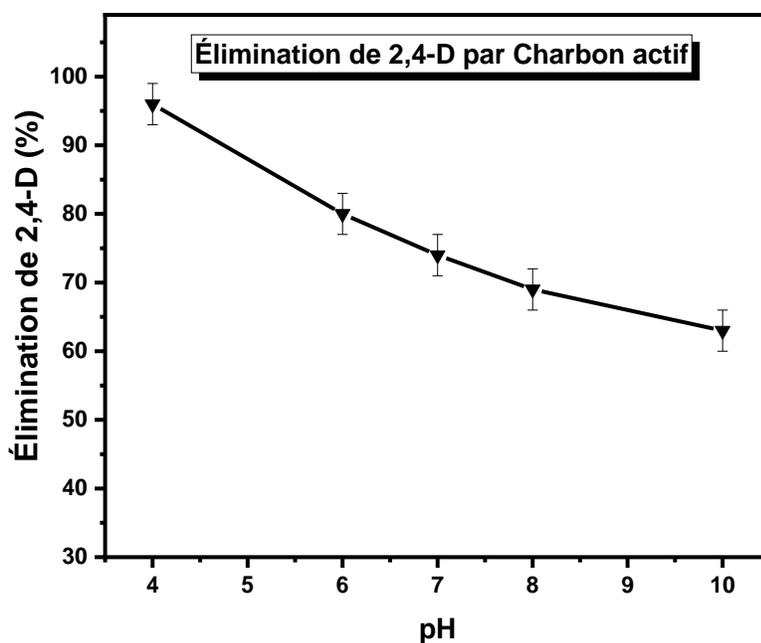


Figure V.10 : Effet du pH initial de la solution sur le rendement d'élimination de 2,4-D par adsorption.

([2,4-D] = 50 mg/L, vitesse d'agitation = 300 tr/min, temps de contact = 90 min).

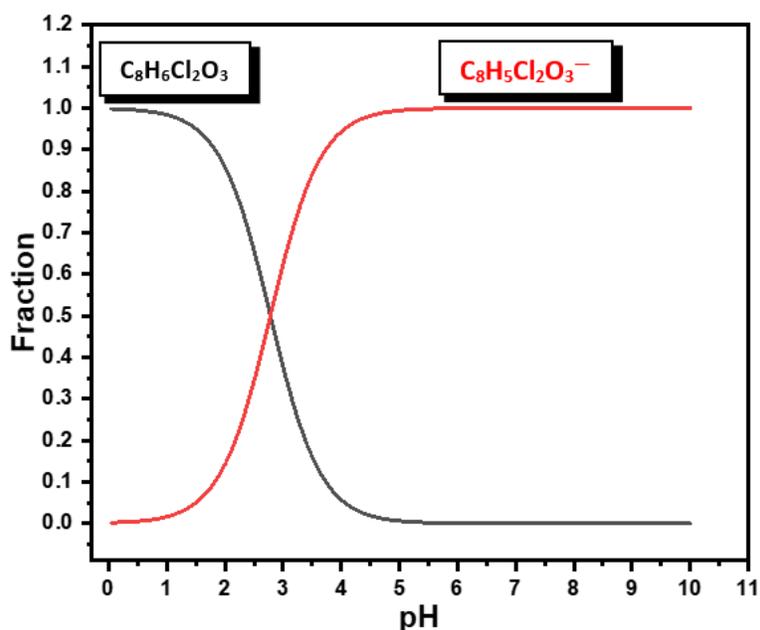


Figure V.11 : Répartition des espèces de 2,4-D en fonction du pH tracé par le logiciel Hydra – Medusa.

Les résultats obtenus (Fig V.11) révèlent clairement que l'augmentation de la valeur du pH conduit à une diminution significative de l'efficacité d'élimination de 2,4-D par CA. Ceci peut s'expliquer par le fait que le 2,4-D est présent dans la solution sous la forme négative à des valeurs de pH supérieures à la valeur de sa constante d'acidité ($pka=2,7$) [17] comme montrer dans la figure V.11. En même temps, le CA porte une charge de surface négative à des valeurs de pH supérieures à son point de pH de charge nulle ($pHpzc = 4,79$) par conséquent, à des valeurs de pH supérieures à 4,79, l'adsorbant et l'adsorbat sont tous les deux chargés négativement, ce qui entraîne une répulsion entre eux, qui se manifeste clairement par un diminution considérable de l'efficacité d'élimination [18]. Une tendance similaire a été rapportée par [9, 19].

V.2.2.5. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de 2,4-D sur CA

La modélisation des isothermes l'adsorption fournit plusieurs données importantes, y a compris, la capacité maximale de fixation des polluants, le mécanisme d'adsorption, l'affinité adsorbant-adsorbat, le type d'adsorption, etc. [20, 21]. Dans cette étude, les modèles les plus largement utilisés (Langmuir, Freundlich et Temkin) ont été appliqués, (Fig V.13, V.14 et V.15).

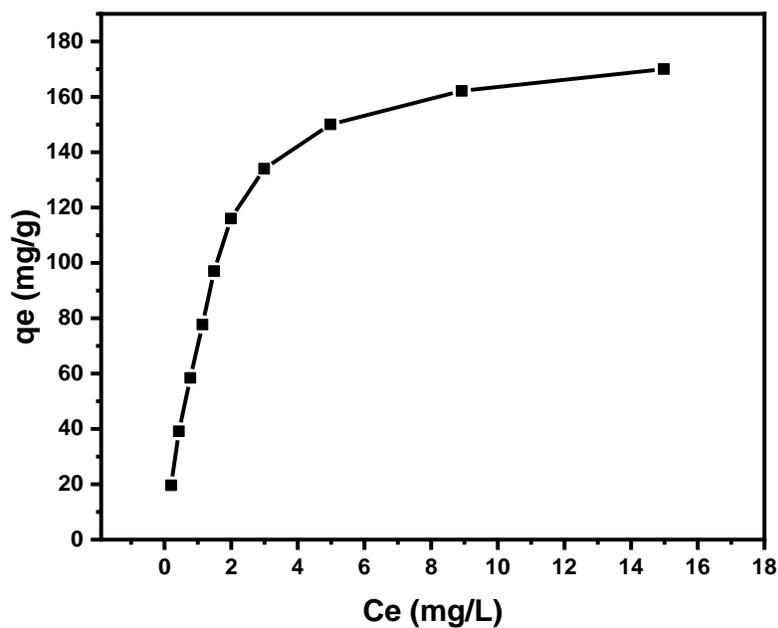


Figure V.12: Isotherme d'adsorption de 2,4-D sur CA.
(Vitesse d'agitation = 300 tr/min, temps de contact = 90 min).

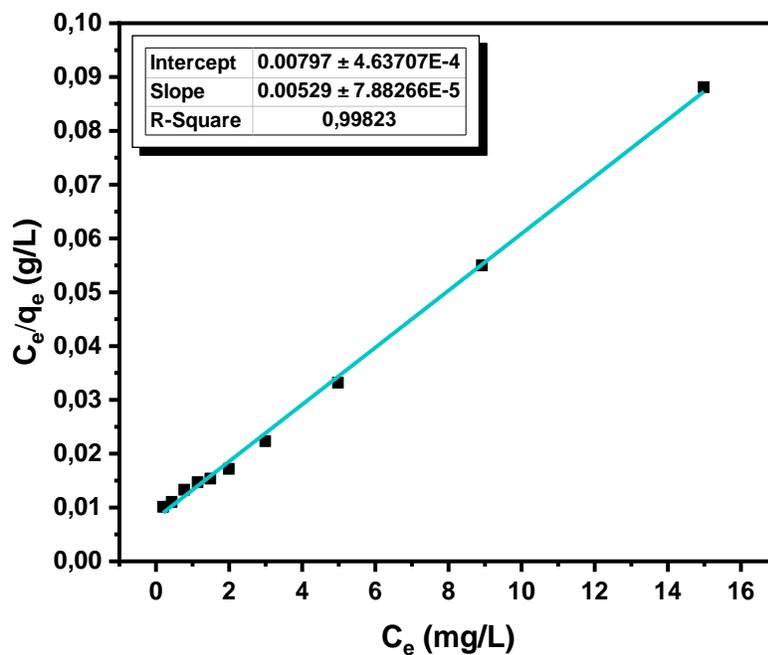


Figure V.13: Linéarisation du modèle de Langmuir pour l'adsorption de 2,4-D sur CA.

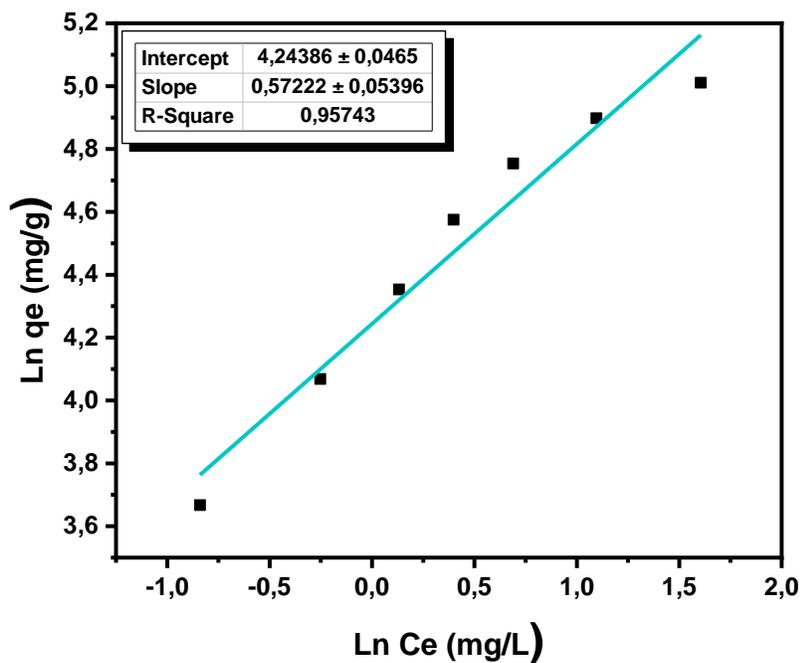


Figure V.14: Linéarisation du modèle de Freundlich pour l'adsorption de 2,4-D sur CA.

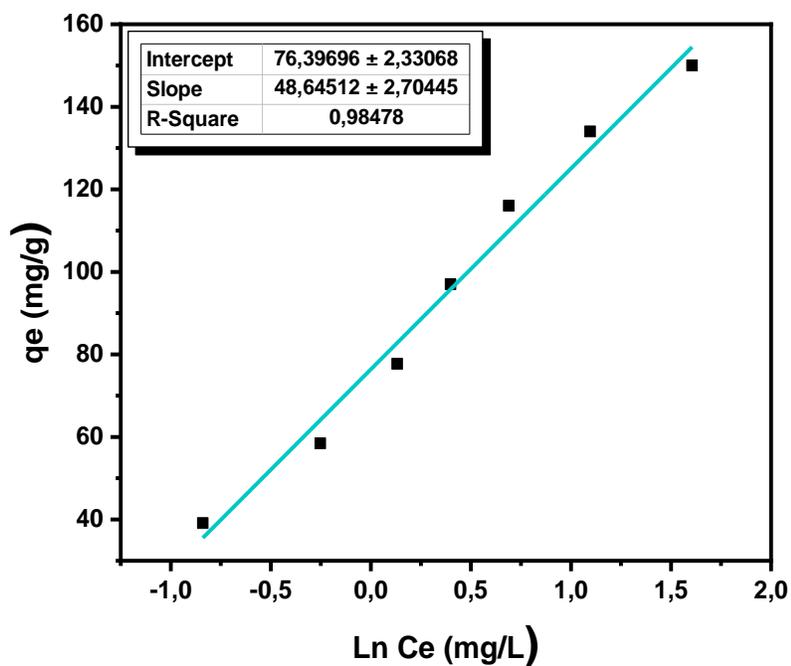


Figure V.15: Linéarisation du modèle de Temkin pour l'adsorption de 2,4-D sur CA.

Tableau V.1: Paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption de 2,4-D sur CA.

Modèle	Paramètres	Valeur
Langmuir	q_m (mg.g ⁻¹)	189.0359
	K_L (L.mg ⁻¹)	0.663739
	R^2	0.99823
Freundlich	K_F (mg.g ⁻¹)(L.mg ⁻¹) ^{1/n}	69.676283
	n_F	1.747579
	R^2	0.95743
Temkin	A (L.mg ⁻¹)	4.809032
	B (J.mol ⁻¹)	48.64512
	R^2	0.98478

La figure V.12 montre l'isotherme d'adsorption à l'équilibre du 2,4-D sur le CA réalisé dans les conditions opératoires optimales (dosage CA = 0,5 g/L, vitesse d'agitation = 300 tr/min, temps d'équilibre = 90 min) à température ambiante. Les données d'équilibre d'adsorption obtenues ont été ajustées par l'application des modèles linéaires de Langmuir, Freundlich et Temkin (Fig V.13, V.14 et V.15) afin de collecter autant d'informations que possible sur le processus d'adsorption pour mieux comprendre le phénomène d'adsorption de 2,4-D sur le CA utilisé. De plus, les paramètres de chaque modèle appliqué ont été calculés et présentés dans le tableau V.1.

Il ressort clairement d'après les valeurs de R^2 (Tab V.1) que le processus d'adsorption obéit bien avec le modèle linéaire de Langmuir ($R^2 = 0,998$). On peut également conclure en se basant sur la valeur du facteur de séparation (R_L), qui est égale à 0,029 (inférieur à 1), que l'adsorption de 2,4-D sur le CA utilisé est favorable avec une forte affinité. D'autres chercheurs ont rapporté des résultats similaires [22]. En revanche, la capacité maximale d'adsorption monocouche (q_m) de 2,4-D sur le CA utilisé dans ce travail a été égale à 189,0359 mg/g, ce qui est comparable à ceux rapportés dans la littérature utilisant le CA issu de différents précurseurs (Tab V.2), la valeur obtenue pourrait être considéré comme la capacité d'adsorption la plus élevée par rapport à celles rapportées dans la même gamme de concentration (moins de 80 mg/L).

Table V.2 : Comparaison de l'adsorption du 2,4-D sur différents adsorbants.

Adsorbent	Concentration initiale de 2,4-D (mg/L)	Dose de CA (g/L)	qm (mg/g)	Référence
Charbon actif commerciale	50–225	0.5	181	[23]
Charbon actif à base de (Switchgrass, Panicumvirgatum)	25–300	1	134	[24]
CB-C Charbon noire	110	2	68.6	[15]
Charbon actif à base de Balles de blé (Fagopyrum esculentum)	50	0.95	161	[25]
Charbon actif à base de (Feuilles de palmier)	50–300	1.5	45	[26]
Charbon actif à base de (Glycidyl methacrylate)	100	1	99	[27]
Charbon actif à base de (Noyaux de Elaeagnus angustifolia)	20–80	0.5	189	Ce travail

V.2.2.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption de 2,4-D sur CA

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de calculer certains paramètres cinétiques qui caractérisent le processus d'adsorption, tels que le modèle d'adsorption le plus adéquat, la quantité maximale adsorbée à l'équilibre, mais aussi les constantes cinétiques (k_1 et k_2) [28]. Les deux modèles appliqués dans cette étude sont les deux modèles les plus utilisés (modèles de pseudo-premier-ordre et pseudo-second-ordre).

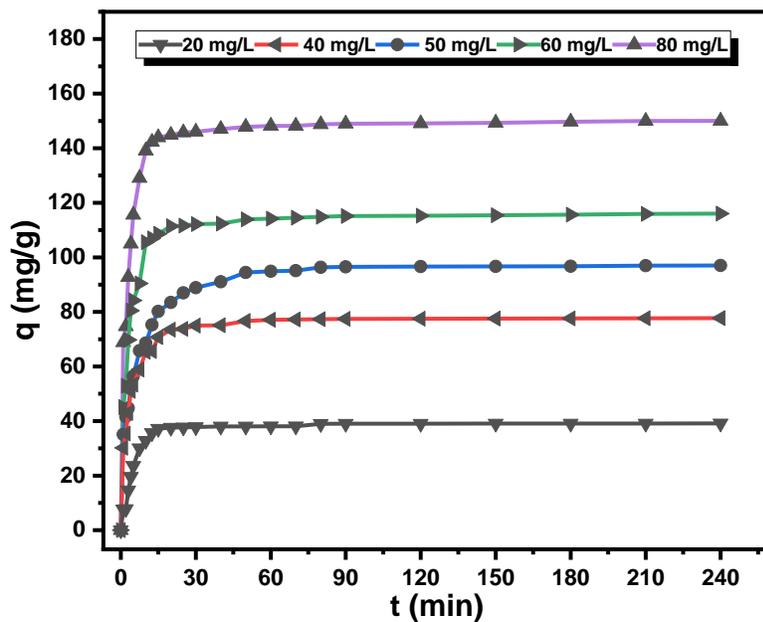


Figure V.16 : Effet du temps de contact et la concentration initiale sur l'adsorption de 2,4-D sur le CA.

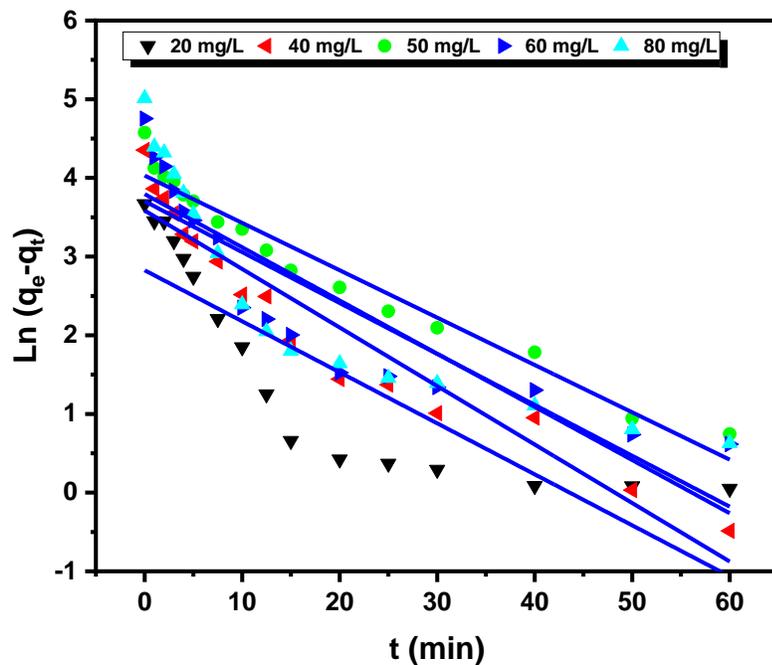


Figure V.17 : Application du modèle cinétique de pseudo-premier-ordre pour l'adsorption de 2,4-D sur CA.

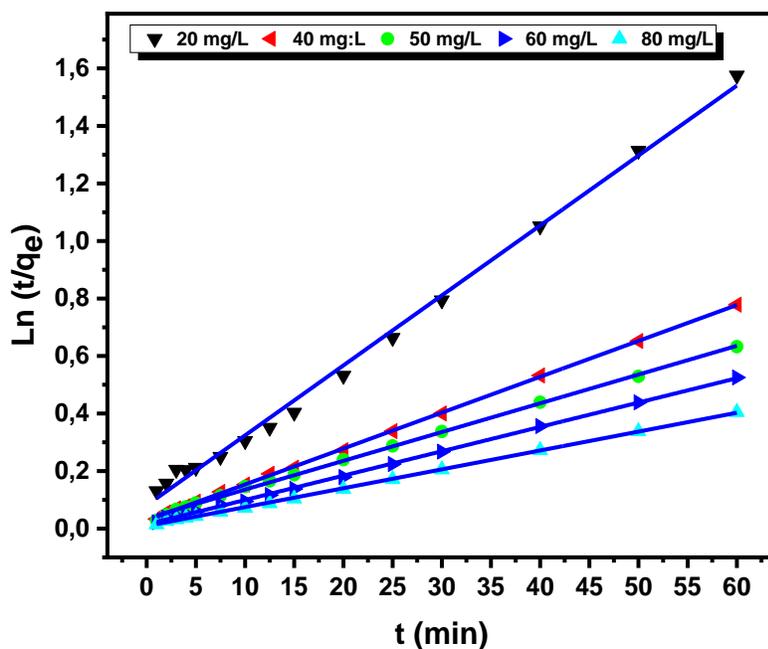


Figure V.18: Application du modèle cinétique de pseudo-second-ordre pour l'adsorption de 2,4-D sur CA.

Tableau V.3 : Paramètres cinétiques de l'élimination de 2,4-D sur CA.

C_0 (mg/L)	Cinétique Pseudo-premier-ordre				Cinétique Pseudo-second-ordre		
	q_e exp (mg/g)	q_e cal (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e cal (mg.g)	k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	R^2
20	39.13652	16.883	0.06484	0.76644	41.118	0.00730486	0.99578
40	77.71798	36.090	0.07435	0.92696	80.128	0.00540053	0.99968
50	97.02031	56.278	0.06019	0.96114	100	0.0027952	0.99876
60	116.01539	40.604	0.0647	0.7959	116.063	0.0050024	0.99951
80	150.03904	44.447	0.0676	0.76644	152.439	0.00470827	0.99957

Afin d'évaluer la performance de CA utilisé dans ce travail, l'étude cinétique a été réalisée à température ambiante, pendant un temps de contact de 240 min, avec les conditions opératoires optimales pour les concentrations initiales en 2,4-D de 20, 40, 50, 60 et 80 mg/L. D'après les données d'équilibre représenté par la figure V.16, il ressort clairement que la capacité d'adsorption

est passée de 39 à 150 mg/g lorsque la concentration initiale en 2,4-D passe d'une concentration faible (20 mg/L) à des concentrations élevées (jusqu'à 80 mg/L). Ceci est en accord avec les travaux effectués par [29] où ils ont utilisé du charbon actif, préparé à partir du fruit du palmier royal (*Syagrus romanzoffiana*), pour éliminer le 2,4-D des milieux aqueux. Il a été constaté que la quantité adsorbée augmente à mesure que la concentration initiale de l'adsorbat augmente. Il apparaît aussi clairement pour toutes les concentrations initiales étudiées que, les cinétiques d'adsorption de 2,4-D sur le CA utilisé ont un comportement similaire, caractérisé par une forte affinité entre le 2,4-D et le CA pendant les 10 premières minutes, puis il est progressivement réduit jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint dans une durée de contact d'environ 90 min. Ceci est intuitif car les sites actifs sur la surface du CA sont disponibles en début de traitement puis ils se réduisent avec le temps jusqu'à la saturation de CA [26]. Il a également été observé que la concentration initiale de 2,4-D n'a aucun effet sur le temps d'équilibre. Des tendances similaires ont été reporté par [23]. D'autre part l'application des modèles de cinétique de pseudo-premier et deuxième ordre sur les données expérimentales obtenues ont donné les résultats présentés par les figures V.17 et V.18. De plus, les paramètres de chaque modèle cinétique appliqué ont été calculés et donnés dans le tableau V.3. Il apparaît clairement d'après les valeurs du coefficient de corrélation très proches de 1 ($R^2 > 0,99$) pour toutes les concentrations initiales étudiées, que le modèle cinétique de pseudo-second-ordre est le modèle le plus adéquat. Des résultats similaires ont été publiés par [15]. De plus, Il a également été constaté que les valeurs de (q_e cal) déterminées théoriquement pour toutes les concentrations étudiées à partir du modèle cinétique du pseudo-second-ordre sont toutes très proches de celles déterminées expérimentalement. Ces résultats sont en conformité avec les travaux rapportés par [11].

V.2.2.7. Etude thermodynamique de l'adsorption de 2,4-D sur CA

Afin de recueillir plus d'informations sur le processus d'adsorption de 2,4-D pour mieux comprendre son comportement vis-à-vis le CA utilisé, l'étude thermodynamique peut fournir plus des informations importantes, telles que l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), le changement d'entropie (ΔS°), et la variation d'enthalpie (ΔH°) [30]. A cet effet l'étude thermodynamique de l'adsorption de 2,4-D sur les CA utilisé a été effectuée sur une gamme de température de 293 à 323 °C. Les figures V.19 et V.20 et le tableau V.4 montrent les résultats obtenus.

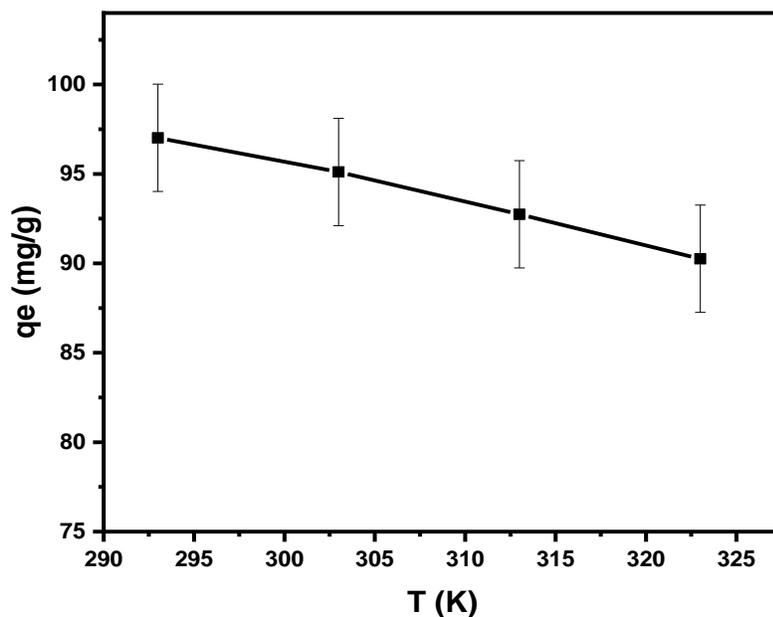


Figure V.19 : Effet de la température sur le rendement d'élimination de 2,4-D par adsorption.

([2,4-D] = 50 mg/L, vitesse d'agitation = 300 tr/min, temps de contact = 90 min).

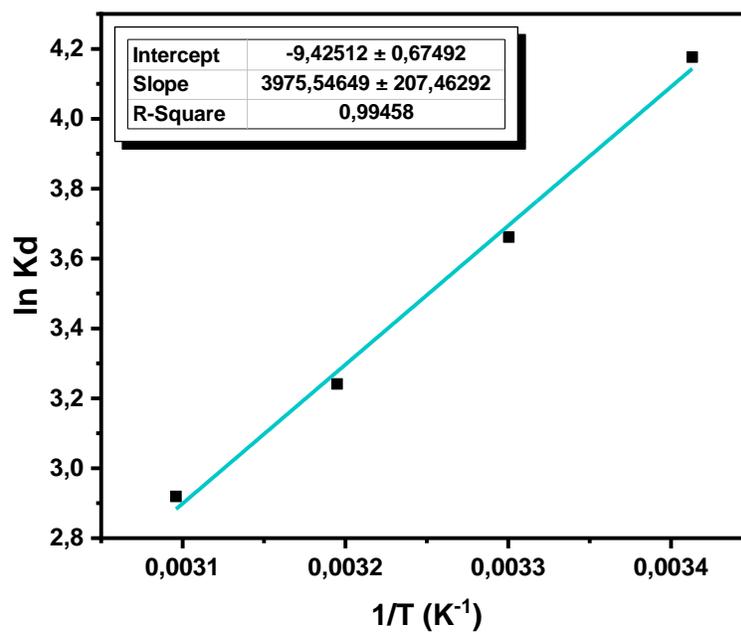


Figure V.20 : Représentation de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption de 2,4-D sur CA.

Tableau V.4 : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de 2,4-D sur CA.

T(K)	ln K _d	ΔG° (kJ. Mol ⁻¹)	ΔH° (kJ. Mol ⁻¹)	ΔS° (kJ. Mol ⁻¹ K ⁻¹)
293	4.1762483	-10.173349	- 33.052693	- 0.07836044
303	3.6614471	-9.2237050		
313	3.2410708	-8.4341802		
323	2.9194189	-7.8398718		

Les valeurs négatives de ΔG° confirment la faisabilité et la spontanéité du procédé d'adsorption de 2,4-D sur le CA utilisé. Ce résultat est en accord avec les résultats rapportés par [31]. D'autre part, l'augmentation de la température conduit à une augmentation des valeurs de ΔG° , indiquant que les températures élevées ne sont pas favorables au processus d'adsorption, ce qui se manifeste par une diminution de la capacité d'absorption du 2,4-D sur le CA de 96 à 90 % lorsque la température passe de 293 à 323 °C. Cela peut s'expliquer par le fait que les augmentations de température affaiblissent les forces d'adsorption entre les sites actifs de l'adsorbant (CA) et les espèces adsorbées (2,4-D). Des résultats similaires sont rapportés par [32]. De plus, une valeur négative de ΔH° indique que le processus d'adsorption est exothermique, tandis qu'une valeur négative de ΔS° indique une diminution du désordre à l'interface solide-liquide au cours du processus d'adsorption. Ces résultats sont conformes aux travaux publiés par [33, 34].

V.2.2.8. Etude de la régénération de CA

Cette étude est pour vérifier l'efficacité de ce CA utilisé après régénération. Pour cela, directement après le traitement, le CA utilisé a été collecté et régénéré à l'aide de NaOH (1 M), puis soigneusement lavé avec de l'eau bidistillée, ensuite, l'étude de réutilisation a été effectuée trois fois dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.21.

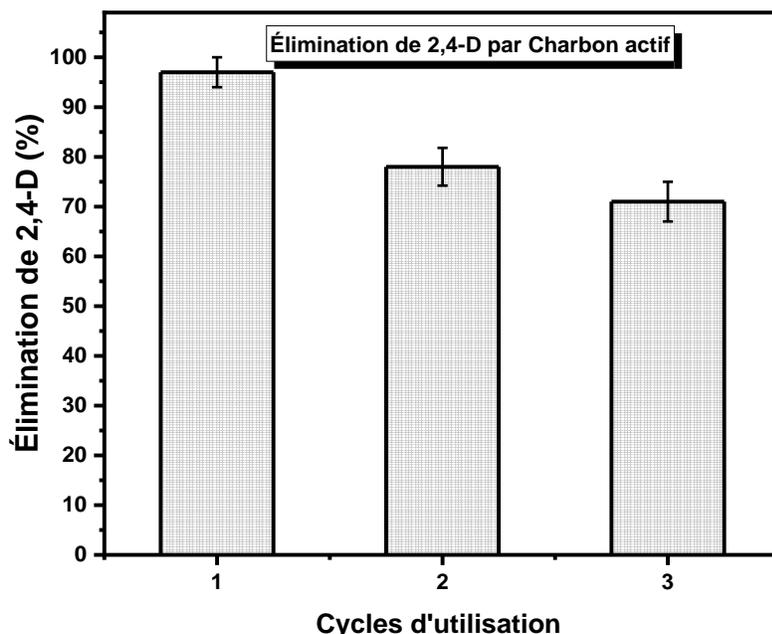


Figure V.21 : Efficacité d'élimination de 2,4-D par adsorption sur CA après plusieurs cycles de régénération.

D'après les résultats obtenus (Fig V.21), on constate clairement que le NaOH est un très bon éluant pour désorber le 2,4-D de l'adsorbant (CA) [35]. Par ailleurs, il est constaté qu'après 3 cycles de régénération, le CA utilisé perd 30 % de sa capacité d'adsorption, ce qui s'explique par le fait que lors du processus de désorption certaines molécules de 2,4-D n'ont pu être désorbées. Des résultats similaires ont été publiés par [25], où l'étude de régénération de CA synthétisé à partir de Balles de blé utilisé pour éliminer le 2,4-D de milieu aqueux a été réalisée en utilisant le NaOH (0,5 M) comme éluant, et il a été constaté qu'après 5 cycles de régénération, l'adsorbant a perdu 15% de sa capacité d'adsorption. De plus, les résultats publiés par [36] ont rapporté que la capacité d'adsorption d'un CA synthétisé à partir du graphène magnétique en utilisant le NaOH comme éluant a diminué de 51% après 4 cycles lors de l'élimination du 2,4-D. Cependant, cette étude de régénération du CA utilisé dans ce travail indique la durabilité et l'utilisation prometteuse de ce matériau.

En conclusion partielle de cette partie, on peut considérer que l'élimination du 2,4-D de milieux aqueux par adsorption sur charbon actif synthétisé à partir des noyaux d'Elaeagnus

angustifolia a été très efficace avec un rendement d'élimination de 96% dans les conditions opératoires optimales.

V.3. Elimination du 2,4-D par des techniques sophistiquées

Dans cette partie, nous présenterons les résultats obtenus lors de l'étude de l'élimination du 2,4-D par l'application de plusieurs techniques modernes. Ces techniques sont représentées par trois procédés membranaires, à savoir : l'osmose inverse (OI), la nanofiltration (NF) et l'ultrafiltration (UF), ainsi que deux procédés d'oxydation avancés, la photocatalyse et l'oxydation anodique (OA). L'objectif principal de cette étude est de maîtriser et contrôler les nouvelles technologies de traitement des eaux potables et usées, ce qui est devenu une nécessité pour pallier les défaillances des systèmes de traitement classiques face à l'apparition de nouveaux polluants.

V.3.1. Elimination du 2,4-D par les techniques membranaires

Cette partie est consacrée à présenter les résultats obtenus lors de l'étude de l'élimination du 2,4-D par les trois techniques membranaires les plus utilisées ; l'OI, la NF et l'UF.

V.3.1.1. Elimination du 2,4-D par osmose inverse (OI)

En tant que technique utilisée principalement pour le dessalement des eaux de mer, la membrane d'osmose inverse peut également être utilisée pour l'élimination d'une large gamme de polluants organiques, y compris les pesticides [37]. À cette fin, l'élimination du 2,4-D à l'aide d'une lab-scal pilote occupée par une membrane d'osmose inverse a été utilisée pour éliminer le 2,4-D des milieux aqueux. Les paramètres examinés dans cette étude sont : le débit de recirculation, le pH initial de la solution, la concentration initiale en 2,4-D, la présence des sels mon et bivalents.

V.3.1.1.1. Effet du débit de recirculation sur l'élimination du 2,4-D par OI

Afin d'étudier l'influence du débit de recirculation sur le rendement de traitement de 2,4-D par la membrane d'OI. L'efficacité de la membrane d'OI à éliminer le 2,4-D a été examinée sur trois débits de recirculation différents (500, 750 et 1000 ml/min). La figure V.22 présente les résultats obtenus.

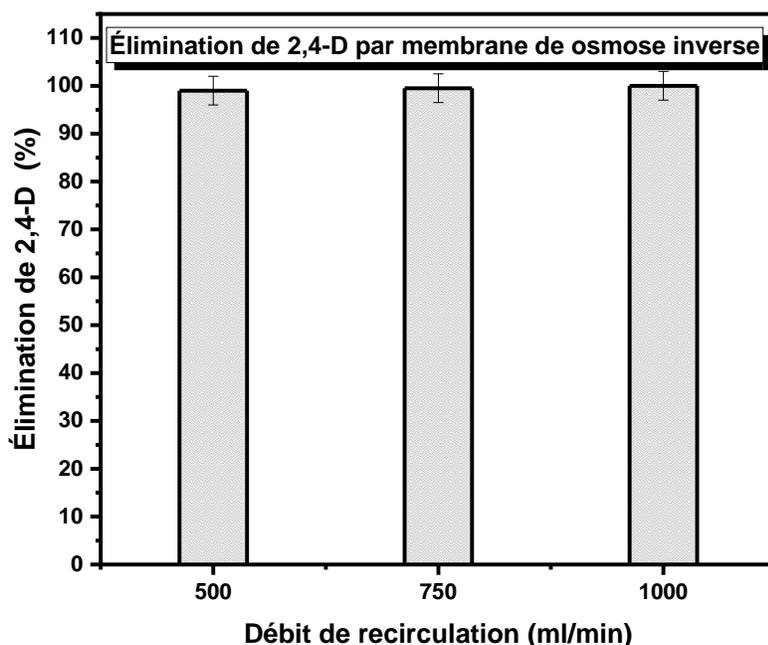


Figure V.22 : Effet du débit de recirculation sur le rendement d'élimination du 2,4-D par OI.

Tableau V.5 : Effet du débit de recirculation sur le rendement d'élimination du 2,4-D par OI.

Débit de recirculation (ml/min)	500	750	1000
Débit de perméat (ml/min)	150	70	25

Comme résultat attendu (Fig V.22), le traitement de 2,4-D par la membrane d'OI a été très réussi et la membrane a pu éliminer le 2,4-D complètement. De plus, il a été noté que la variation du débit de recirculation n'a aucun effet sur l'efficacité d'élimination de 2,4-D par OI et la membrane reste toujours très efficace. De similaires résultats ont été publiés par [38]. Sur la base des résultats obtenus, la valeur de 500 ml/min a été choisie comme débit de recirculation optimal, car elle donne le débit de perméat le plus élevé (Tab V.5).

V.3.1.1.2. Effet de de pH initial sur l'élimination du 2,4-D par OI

En se basant sur le mécanisme de rétention des espèces par la membrane d'OI qui est entièrement solubilité diffusion. Intuitivement, le 2,4-D est complètement éliminé sous sa forme chargée mais il est possible de s'échapper sous sa forme neutre par hydratation. Pour confirmer cette hypothèse,

l'élimination du 2,4-D a été réalisée dans une gamme de pH entre 4 et 10. La figure V.23 montre les résultats obtenus.

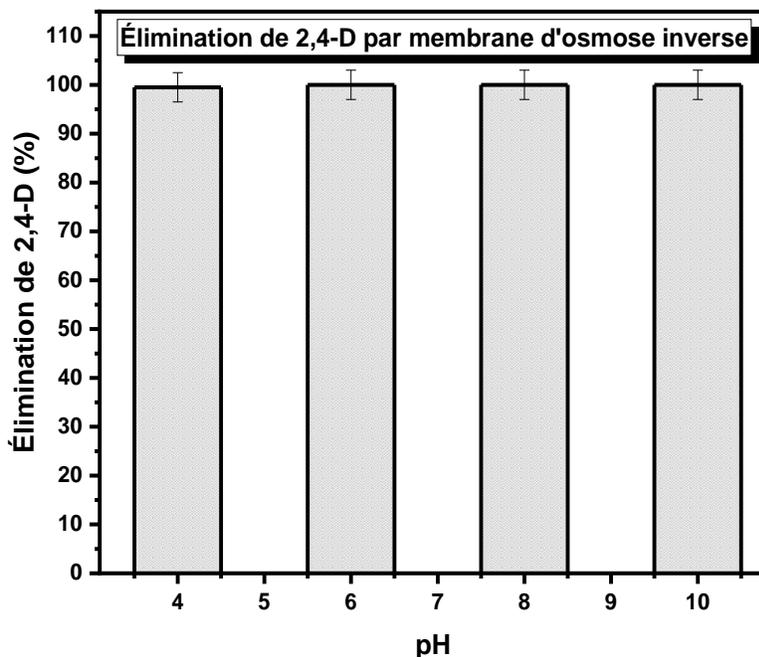


Figure V.23 : Effet du pH initial sur le rendement d'élimination de 2,4-D par OI.

La gamme de pH examinée a été choisie sur la base que la valeur du pH des eaux surfaces pouvaient être extrême (pH = 4 ou 10) en cas d'une pollution éventuelle grave. A partir des résultats obtenus (Fig V.23), comme prévu, il a été constaté que la variation de pH n'avait aucun effet sur le rendement d'élimination de 2,4-D quel que soit sa forme chargée ou neutre (la charge de la molécule de 2,4-D est définie en fonction de la valeur du pH). Ce résultat confirme que le 2,4-D ne peut pas fuir à travers la membrane d'OI par hydratation. Des résultats similaires ont été publiés par [39].

V.3.1.1.3. Effet de la concentration initiale du 2,4-D sur son élimination par OI

Cette étude vise à confirmer que la membrane d'OI est capable d'éliminer le 2,4-D avec la même efficacité d'élimination pour une gamme de concentration initiale variant entre 10 et 100 mg/L. La figure V.24 montre les résultats obtenus.

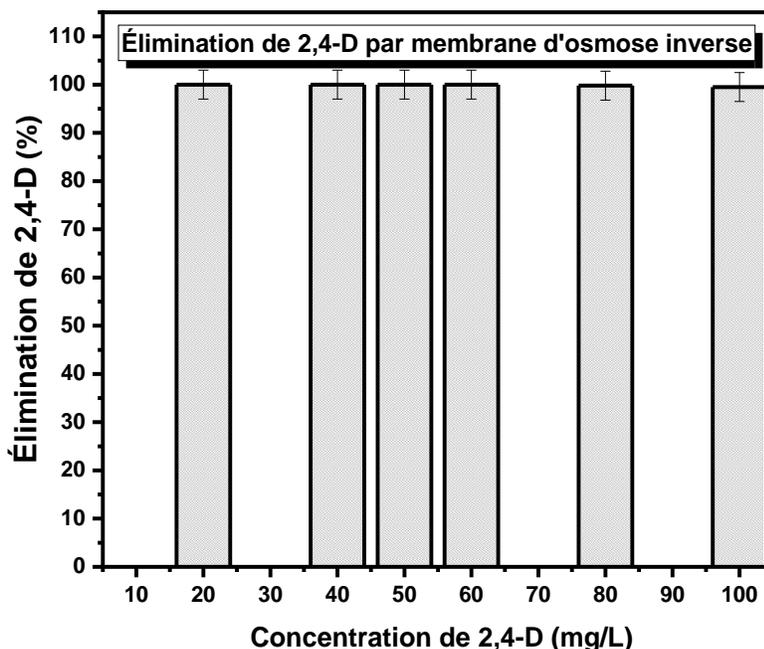


Figure V.24 : Effet de la concentration initiale de 2,4-D sur son rendement d'élimination par OI.

Les résultats obtenus (Fig V.24), confirment que la membrane OI est pratiquement capable d'éliminer complètement le 2,4-D. Sur la base de ces résultats, la membrane d'OI peut être considérée comme une technique de traitement très efficace pour éliminer les polluants organiques même à de très faibles concentrations (de l'ordre de quelques milligrammes dans un litre). Comme résultat très important, la membrane d'OI peut être utilisée comme technique de concentration à des fins d'analyse ou de valorisation d'espèces organiques à très faible concentration dans les milieux aquatiques. Des travaux publiés par [40, 41] confirment les résultats obtenus.

V.3.1.1.4. Effet de la présence de sels mono et bivalents sur d'élimination de 2,4-D par OI

Afin de simuler le cas réel où le 2,4-D est toujours présent dans les milieux aquatiques avec les sels minéraux, l'efficacité d'élimination de 2,4-D en présence des sels mono et bivalents (NaCl et MgSO₄) à différentes concentrations a été examinée. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.25.

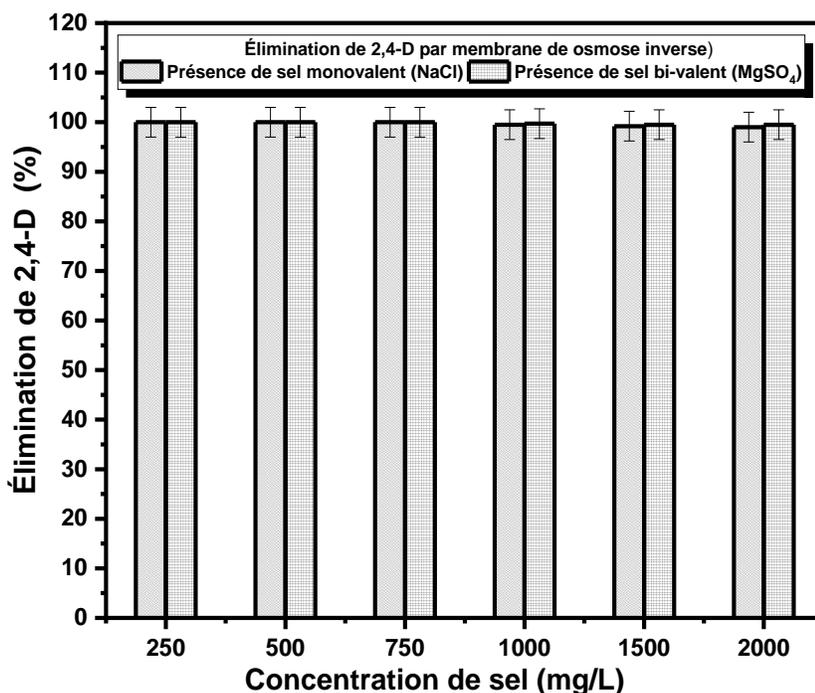


Figure V.25 : Effet de la présence de sels mono et bivalents (NaCl et MgSO₄) sur le rendement d'élimination de 2,4-D par OI.

D'après les résultats présentés dans la figure V.25, il ressort clairement que la membrane d'osmose inverse est capable d'éliminer complètement le 2,4-D des milieux aqueux en présence des sels (mono et bivalents) à des concentrations inférieures à 750 mg/L, ce qui correspond à la quantité de sels dans les eaux douces (barrages, rivières, eaux souterraines, etc.). Cependant, l'efficacité d'élimination du 2,4-D est réduite très légèrement en présence de fortes concentrations en NaCl. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'à des concentrations élevées, les molécules de NaCl ne peuvent pas être retenues complètement par la membrane d'OI, ce qui entraîne une fuite des molécules de 2,4-D [42].

En conclusion partielle de cette partie, il est constaté que la membrane d'osmose inverse est capable à éliminer pratiquement complètement le 2,4-D des milieux aqueux. Sur la base de ce résultat, l'OI peut être utilisé comme traitement d'affinage dans le but d'éliminer le 2,4-D complètement.

V.3.1.2. Élimination du 2,4-D par Nanofiltration (NF)

Dans le but de vérifier le succès de l'élimination de 2,4-D en utilisant la membrane de NF, l'influence de plusieurs paramètres y a compris l'effet du débit de recirculation, la concentration initiale en 2,4-D, la présence des sels mono et divalents et le pH initial ont été examinés comme indiqué ci-dessous.

V.3.1.2.1. Effet du débit de recirculation sur l'élimination du 2,4-D par NF

Afin d'identifier le débit de recirculation optimal pour l'élimination du 2,4-D par NF, trois débits de recirculation (500, 750 et 1000 ml/min) ont été testés avec une concentration initiale en 2,4-D égale à 50 mg/L et sous une pression transmembranaire égale à 6 bars. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.6 et la figure V.26.

Tableau V.6 : Effet du débit de recirculation sur le rendement d'élimination du 2,4-D par NF.

Débit de la recirculation (ml/min)	500	750	1000
Débit du perméat (ml/min)	160	85	30

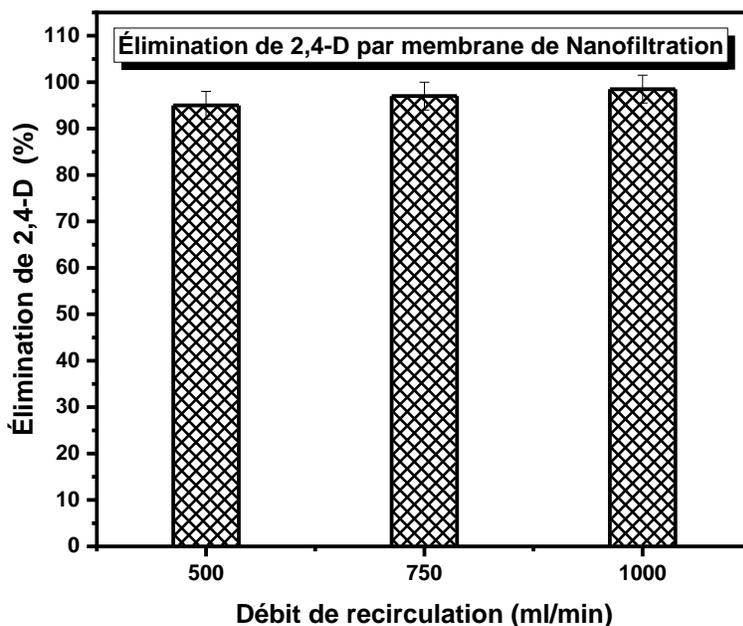


Figure V.26 : Effet du débit de recirculation sur le rendement d'élimination du 2,4-D par NF.

La figure V.26 montre que, quel que soit le taux de recirculation appliqué, la membrane NF est très efficace et l'efficacité d'élimination du 2,4-D est supérieure à 95 %. Cependant, une légère

augmentation de l'efficacité d'élimination de 2,4-D (de 98 à 98,5 %) a été observée en appliquant un débit de recirculation de 1000 au lieu de 750 ml/min. Ceci s'explique par le fait que l'augmentation du débit de recirculation minimise la pression appliquée à la solution à traiter, résultant en moins de pression appliquée aux molécules de 2,4-D et donc une plus grande efficacité d'élimination [41]. En effet, l'augmentation du débit de recirculation améliore légèrement l'efficacité d'élimination de 2,4-D mais entraîne corrélativement une diminution significative du débit d'eau traitée (de 85 à 30 ml/min). Pour cela, le débit de recirculation de 750 ml/min a été sélectionné pour la suite de cette étude.

V.3.1.2.2. Effet du pH initial sur l'élimination du 2,4-D par NF

Pour s'assurer que la membrane NF est capable d'éliminer le 2,4-D sur une large plage de pH. L'élimination du 2,4-D des milieux aqueux a été réalisée avec la variation du pH initial de la solution de 4 à 10. Les résultats obtenus sont tracés sur la figure V.27.

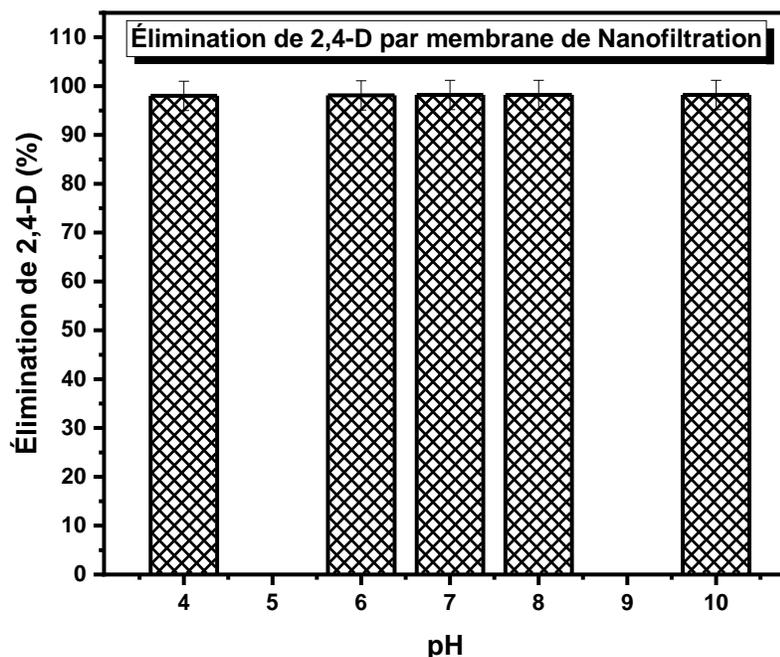


Figure V.27 : Effet du pH initial de la solution sur le rendement d'élimination de 2,4-D par NF.

Il ressort clairement des résultats présentés sur la figure V.27 que la membrane de NF est presque capable d'éliminer complètement le 2,4-D là où l'efficacité d'élimination de 2,4-D est supérieure à 98 % quelle que soit la valeur du pH appliqué. Ceci indique que le pH initial de la solution à traiter n'a aucun effet sur la capacité de la membrane de NF à éliminer le 2,4-D. Cela peut s'expliquer par le fait que le mécanisme d'élimination dans ce cas-là est basé sur le tamisage (les molécules de 2,4-D sont plus grosses que la taille des pores de la membrane de NF) [43].

V.3.1.2.3. Effet de la concentration initiale du 2,4-D sur son élimination par NF

Afin de vérifier que la membrane NF est capable d'éliminer le 2,4-D avec le même rendement d'élimination sur une large plage de concentration, l'efficacité de la membrane de NF a été examinée dans une gamme de concentration initiale variant entre 10 et 100 mg/L. La figure V.28 montre les résultats obtenus.

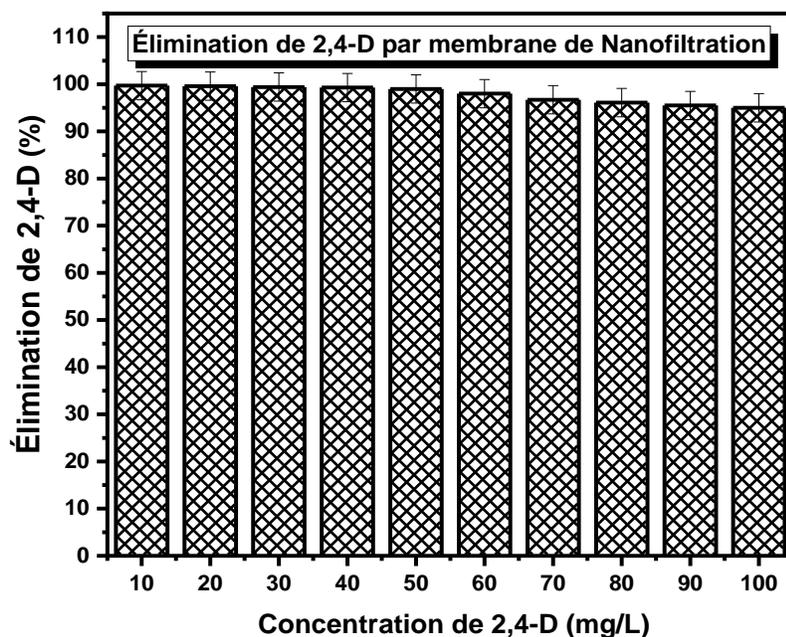


Figure V.28 : Effet de la concentration initial de 2,4-D sur son rendement d'élimination par NF.

Il est montré clairement d'après les résultats obtenus (Fig V.28) que la membrane de NF peut éliminer le 2,4-D avec une très grande efficacité (> 95%) quelle que soit la concentration initiale de la solution à traiter dans la gamme de concentration testée. Cependant, on observe qu'à des

concentrations élevées (plus de 90 mg/L) le rendement d'élimination de 2,4-D par NF diminue légèrement. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'à des concentrations élevées, la quantité de molécules de 2,4-D piégées dans les pores de la membrane est élevée, augmentant la possibilité que les molécules de 2,4-D traversent la membrane NF. Des résultats similaires ont été publiés par [44, 45].

V.3.1.2.4. Effet de la présence de sels mono et bivalents sur l'élimination de 2,4-D par NF

Sur la base que le mécanisme de rétention dans la membrane de NF est une combinaison de divers mécanismes dont, l'exclusion stérique, le tamisage et la solubilité diffusion [46, 47]. La présence de sels dans la solution à traiter peut donc affecter l'efficacité d'élimination de 2,4-D par la membrane de NF. Pour confirmer cette hypothèse, plusieurs expériences avec la variation de la concentration initiale et le type de sels (NaCl et MgSO₄) ont été réalisées. Toutes les expériences ont été effectuées avec une concentration initiale en 2,4-D égale à 50 mg/L, un débit de recirculation de 750 ml/min et sous une pression transmembranaire de 6 bars. La figure V.29 présente les résultats obtenus.

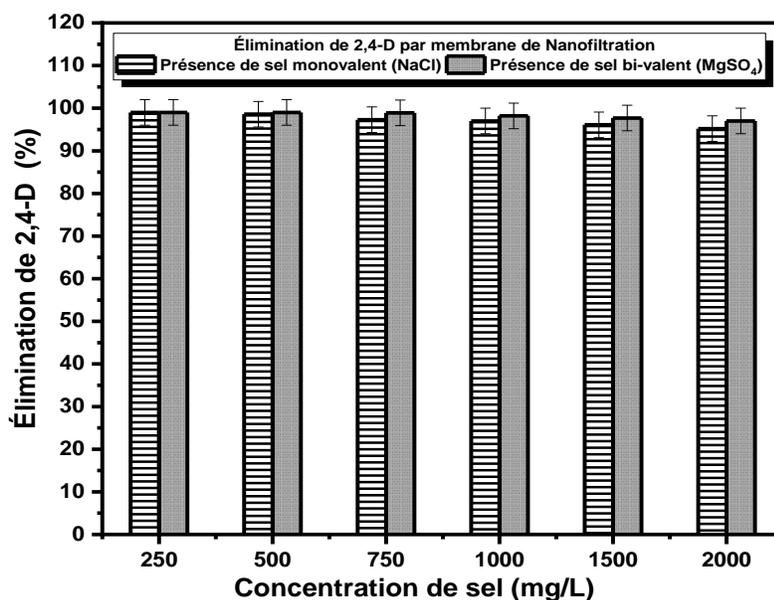


Figure V.29 : Effet de la présence de sels mono et bivalents (NaCl et MgSO₄) sur le rendement d'élimination de 2,4-D par NF.

La figure V.29 révèle une efficacité d'élimination de 2,4-D supérieure à 95 % sur toute la gamme de concentration en sels examinée. Ce résultat confirme que la présence des sels mono et bivalents dans la solution de 2,4-D à traiter n'a pratiquement aucun effet sur la capacité de la membrane de NF à éliminer le 2,4-D. Cependant, une très légère différence d'efficacité d'élimination de 2,4-D a été observée lorsque le NaCl était présent versus $MgSO_4$ ce qui pourrait s'expliquer par le fait que les molécules de 2,4-D ont fui avec les ions du NaCl qui sont moins retenus par la membrane NF [41, 48, 49].

V.3.1.2.5. Etude de la régénération de la membrane de NF

Cette étude est pour vérifier l'efficacité de la membrane de NF après régénération. Pour cela, immédiatement après le traitement, la membrane de NF utilisée a été régénérée à l'aide du NaOH (0.1 M) puis soigneusement rincé avec de l'eau bidistillée, ensuite, l'étude de la réutilisation a été effectuée trois fois dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.30.

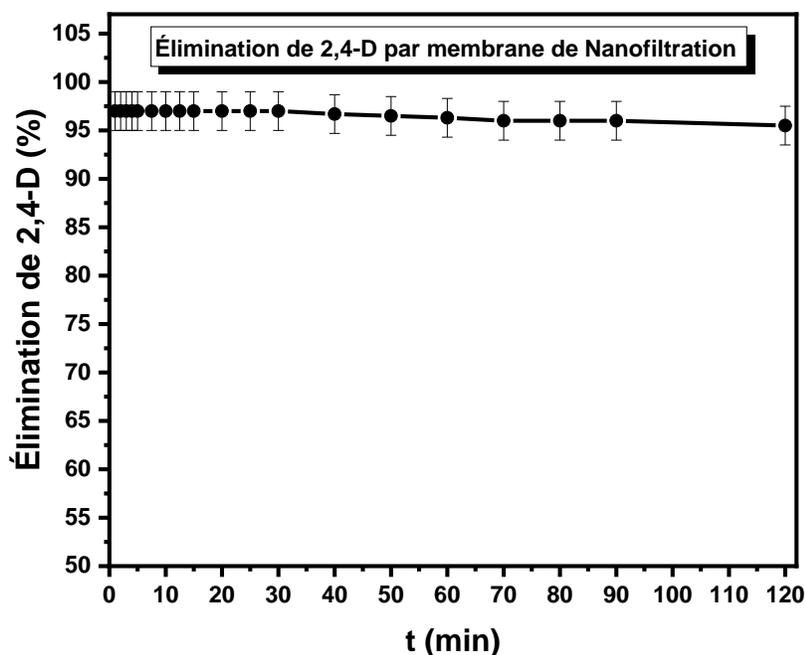


Figure V.30 : Rendement d'élimination de 2,4-D par NF en fonction de temps.

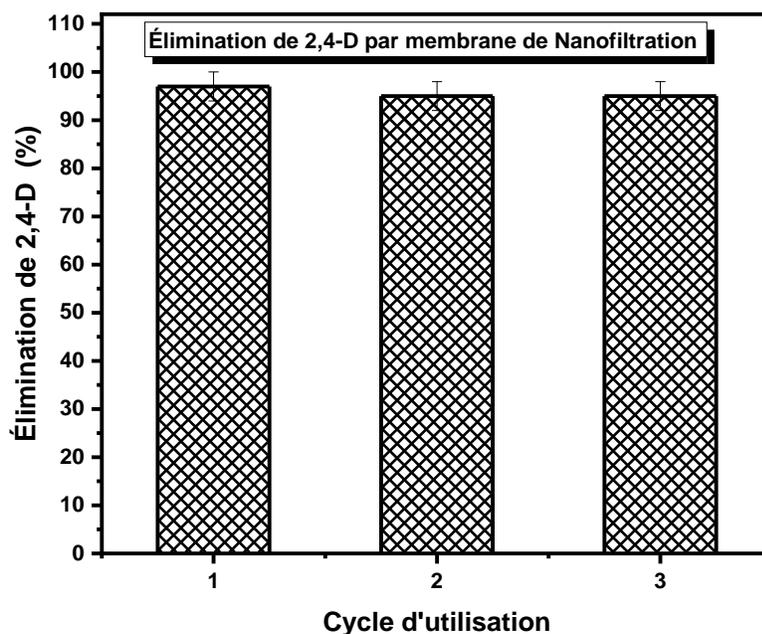


Figure V.31 : Efficacité d'élimination de 2,4-D par NF après plusieurs cycles de régénération.

La figure V.30 montre la performance à long terme (environ 120 min). La membrane de NF s'est avérée très efficace tout au long de la période de traitement avec un rendement d'élimination de plus de 96 %. De plus, comme résultat prévu, après trois cycles de régénération (Fig V.31), la membrane de NF utilisée a présenté une efficacité d'élimination de plus de 95 %, indiquant une application prometteuse de cette technique. Il est constaté aussi d'après les résultats obtenus (Fig V.30 et V.31) que la membrane de NF peut avoir une longue durée de vie.

En conclusion partielle de cette partie, on peut considérer que l'élimination du 2,4-D de milieux aqueux par la membrane de Nanofiltration a été très efficace avec un rendement d'élimination de 97 % dans les conditions opératoires optimales. Sur la base de ce résultat, la NF peut être considérée comme une technique de traitement durable.

V.3.1.3. Élimination du 2,4-D par Ultrafiltration (UF)

Malgré les deux principaux avantages de la membrane d'ultrafiltration (UF) qui sont sa grande perméabilité à l'eau et la nécessité d'une très faible pression transmembranaire, les résultats préliminaires de l'élimination du 2,4-D par UF étaient conformes aux attentes, avec un rendement

d'élimination du 2,4-D ne dépassant pas 10 %. Pour cette raison, l'étude de l'élimination du 2,4-D par UF n'a pas été approfondie.

V.3.2. Elimination du 2,4-D par les procédés d'oxydation avancés

Dans cette partie, l'étude de la dégradation du 2,4-D par l'application de deux procédés d'oxydation avancés a été menée, la photocatalyse et l'oxydation anodique. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

V.3.2.1. Elimination du 2,4-D par photocatalyse

L'utilisation de la photocatalyse dans cette étude pour dégrader le 2,4-D était un choix stratégique en raison de sa nature éco énergétique, de sa capacité à décomposer un large spectre de polluants organiques et de l'absence d'additifs chimiques, ce qui réduit la probabilité des risques de contamination secondaire. L'optimisation de ce procédé a été réalisée en étudiant l'influence des paramètres opératoires présentés ci-dessous.

V.3.2.1.1. Effet du temps de contact sur l'élimination de 2,4-D par photocatalyse

Afin de déterminer le temps de contact optimal qui permet une élimination maximale du 2,4-D par photocatalyse, le rendement d'élimination du 2,4-D a été suivi pendant un temps de contact de 180 minutes. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.32.

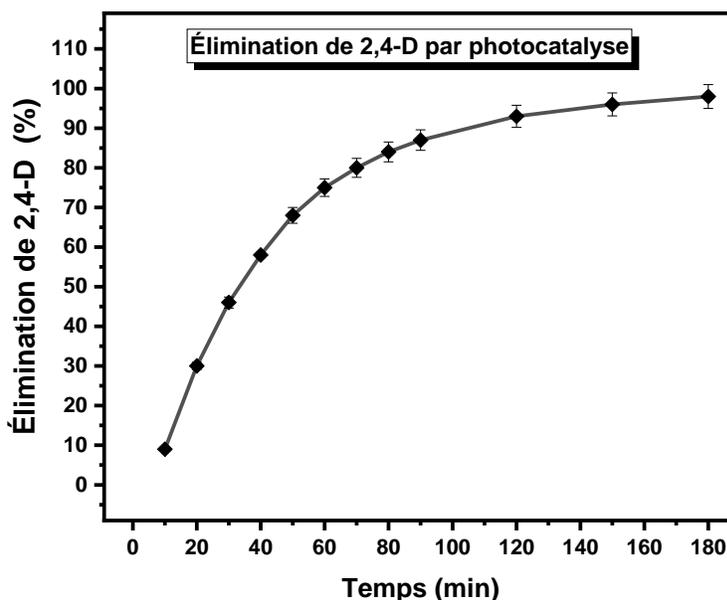


Figure V.32 : Effet temps de contact sur le rendement d'élimination de 2,4-D par photocatalyse.

([TiO₂] = 125 mg/L, vitesse d'agitation 300 tr/min).

D'après les résultats obtenus (Fig V.32), il est montré que le rendement d'élimination du 2,4-D croît avec l'augmentation du temps de contact. Cette augmentation est plus rapide dans les premières étapes du processus, puis le rendement augmente de manière plus modérée avec le temps. Il a été noté qu'entre 0 et 60 minutes, le rendement d'élimination augmente rapidement, passant de 0% à 75%. Puis entre 60 et 90 minutes, l'augmentation du rendement se poursuit mais à un rythme moins soutenu, atteignant 87 % à 90 minutes. Ensuite, Au-delà de 90 minutes, l'augmentation du rendement ralentit considérablement et atteint un plateau proche de 98% à 180 minutes. Ces résultats suggèrent qu'un temps de contact plus long permet d'améliorer le rendement d'élimination, mais l'efficacité de l'élimination diminue progressivement avec le temps. À partir d'un temps de contact de 90 minutes, l'augmentation du rendement d'élimination est très faible. Par conséquent, un temps de contact optimal doit être considéré pour maximiser l'efficacité de la dégradation et minimiser la consommation de ressources. Étant donné que l'objectif de cette étude est d'optimiser les paramètres opératoires pour atteindre une élimination maximale possible du 2,4-D, un temps de contact de 150 minutes a été sélectionné pour le reste de l'étude. Des résultats similaires ont été publiés par [50].

V.3.2.1.2. Effet de la dose de catalyseur sur l'élimination de 2,4-D par photocatalyse

L'étude de l'influence de la dose de catalyseur sur le rendement d'élimination du 2,4-D par photocatalyse a été réalisée en examinant une gamme de doses en TiO_2 allant de zéro à 175 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.33.

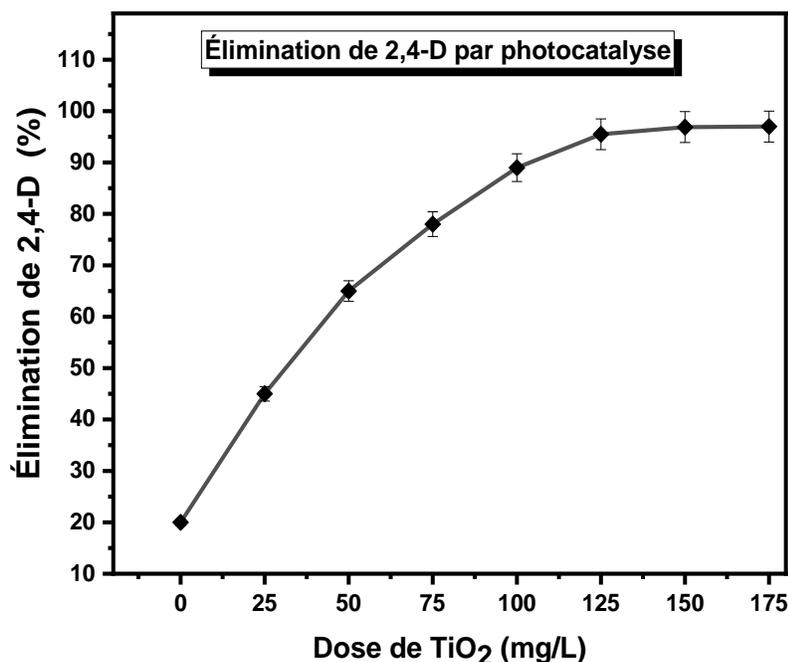


Figure V.33 : Effet de la dose de catalyseur (TiO₂) sur le rendement d'élimination de 2,4-D par photocatalyse.

(Temps de contact = 150 min, vitesse d'agitation 300 tr/min).

D'après les résultats obtenus, il est observé que l'efficacité d'élimination du 2,4-D augmente avec l'augmentation de la dose de TiO₂ jusqu'à atteindre un plateau à environ 125 mg/L. Au-delà de cette dose, le rendement d'élimination ne change pas significativement, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que la réaction est saturée en catalyseur [51, 52]. Des tendances similaires ont été rapportées dans de nombreuses études (Tab V.7).

Tableau V.7 : Comparaison de l'efficacité de la dégradation photocatalytique du 2,4-D en utilisant divers catalyseurs.

Source de lumière.	Catalyseur (Dose et type)	Temps (min)	[2,4-D] mg/L	Efficacité (%)	Référence
11 W, UV lamp	[Graphene/TiO ₂] = 800 mg/L	900	50	100	[53]
11 W, UV lamp	[Hydrothermal TiO ₂] = 200 mg/L	120	50	96	[54]
16 W, UV lamp	[TiO ₂ /chitosan beads] = 100 mg/L	120	50	92	[55]
14 W, UV lamp	[TiO ₂] = 125 mg/L	150	50	97	Ce travail

V.3.2.1.3. Effet du pH initial sur l'élimination de 2,4-D par photocatalyse

L'effet du pH initial sur l'efficacité de l'élimination du 2,4-D par photocatalyse a été examiné sur une gamme de pH entre 4 et 10 afin de mieux comprendre comment les variations de pH influent la dégradation du 2,4-D, mais aussi pour déterminer la valeur optimale du pH qui donne la meilleure efficacité d'élimination. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.34.

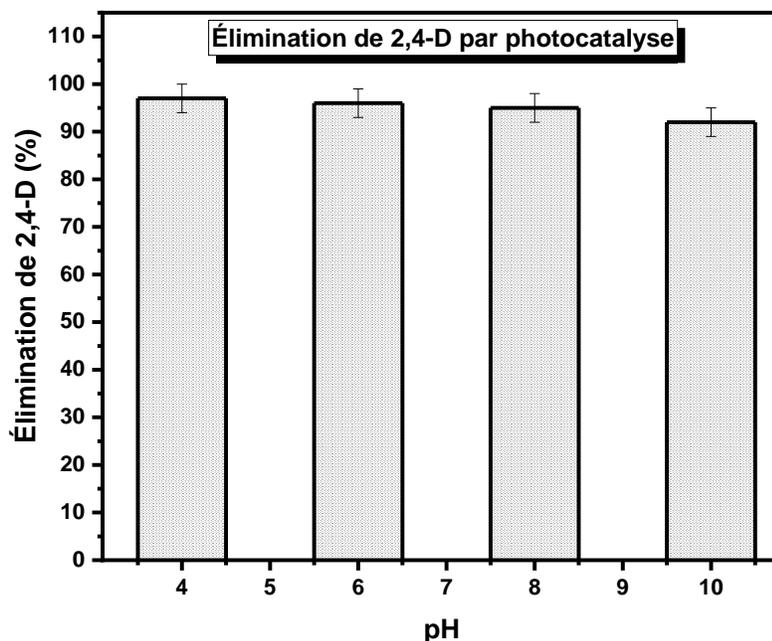


Figure V.34 : Effet de pH initial sur le rendement d'élimination de 2,4-D par photocatalyse.

([TiO₂] = 125 mg/L, temps de contact = 150 min, vitesse d'agitation 300 tr/min).

Les résultats présentés (Fig V.34) démontrent que le pH initial n'a presque aucun effet sur le rendement d'élimination de 2,4-D par photocatalyse. Cependant, à des valeurs de pH élevées, l'efficacité de dégradation du 2,4-D par photocatalyse est plus faible (à pH=10 le rendement est de 92 %). Cela pourrait être expliqué par le fait que, à des valeurs de pH faibles, la surface du TiO₂ est chargée positivement, ce qui favorise l'adsorption des molécules de 2,4-D chargées négativement sur la surface du catalyseur. Par contre, à des valeurs de pH élevées, la surface du TiO₂ devient chargée négativement [56, 57], entraînant une répulsion électrostatique entre la surface du catalyseur et les molécules de 2,4-D (spéciation du 2,4-D à des valeurs de pH élevé, le 2,4-D est principalement présent sous sa forme négative). Cela réduit l'adsorption du 2,4-D sur le

TiO₂, entraînant une efficacité de dégradation plus faible. Des résultats similaires ont été publiés par [52].

V.3.2.1.4. Effet de la présence des sels sur l'élimination de 2,4-D par photocatalyse

Afin de simuler les conditions réelles, où les sels sont généralement présents dans les milieux aquatiques, et pour mieux comprendre l'impact de la présence des sels monovalents sur la dégradation du 2,4-D par photocatalyse, plusieurs expériences ont été menées avec des concentrations de sel (NaCl) variant de 0 à 2 g/L. Ensuite, une expérience en présence de MgSO₄ a été réalisée pour étudier l'influence des sels bivalents. Les résultats de ces expériences sont illustrés dans les figures V.35 et V.36.

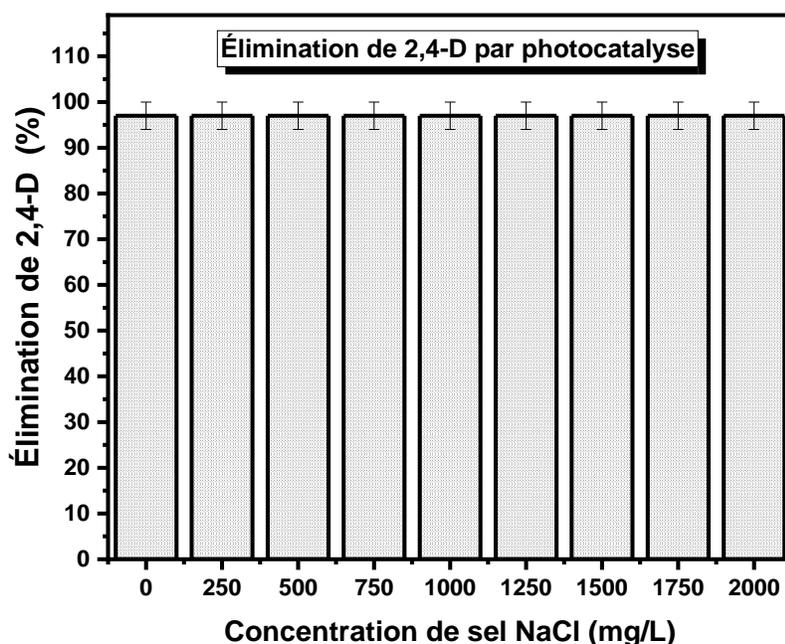


Figure V.35 : Effet de la présence de sel (NaCl) sur le rendement d'élimination de 2,4-D par photocatalyse.

([TiO₂] = 125 mg/L, temps de contact = 150 min, vitesse d'agitation 300 tr/min).

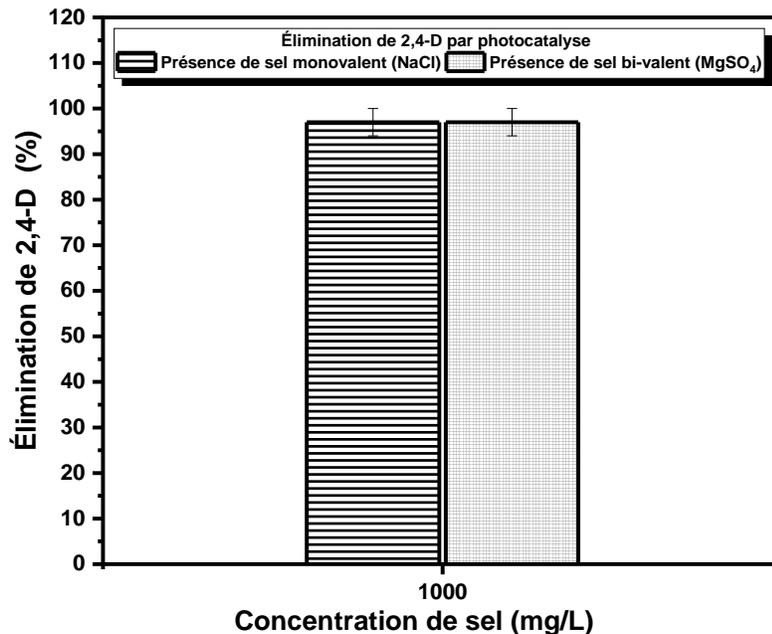


Figure V.36 : Effet de la présence des sels mono et divalents (NaCl et MgSO₄) sur le rendement d'élimination de 2,4-D par photocatalyse.
 ([TiO₂] = 125 mg/L, temps de contact = 150 min, vitesse d'agitation 300 tr/min).

En se basant sur l'hypothèse selon laquelle les effets possibles de la présence des sels mono- et bivalents sur le rendement de la dégradation du 2,4-D par photocatalyse pourraient inclure une adsorption compétitive, les ions des sels pourraient se fixer sur la surface du catalyseur (TiO₂), entrant en compétition avec les molécules de 2,4-D pour les sites d'adsorption, ce qui pourrait diminuer l'efficacité de la photocatalyse. De plus, ces ions pourraient influencer la vitesse de réaction en modifiant la force ionique du milieu réactionnel, affectant ainsi la constante de vitesse de réaction [55, 58]. D'après les résultats obtenus dans les figures V.35 et V.36, il semble que la présence des sels mono- et bivalents n'ait pas d'effet significatif sur le rendement de la dégradation du 2,4-D par photocatalyse. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les sels testés dans cette étude n'interagissent pas de manière significative avec le TiO₂, les molécules de 2,4-D ou les espèces réactives générées ([•]OH) ou bien, les concentrations des sels examinés pourraient être trop faibles (concentrations similaires à celles des sels dans les eaux douces) pour provoquer un effet notable sur le rendement de la dégradation.

V.3.2.1.5. Modélisation de la cinétique de dégradation du 2,4-D par photocatalyse

Dans cette partie, l'étude de la cinétique de la dégradation du 2,4-D à l'aide d'un système photocatalytique a été menée afin de mieux comprendre le processus de dégradation. Pour cela, la dégradation du 2,4-D à différentes températures (293, 303 et 313 K) a été suivie en mesurant la concentration résiduelle de 2,4-D toutes les 10 minutes pendant une durée d'exposition de 90 minutes. Ensuite, le modèle cinétique le plus couramment utilisé à savoir, le modèle pseudo-premier-ordre ainsi que l'équation d'Arrhenius, ont été appliqués. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures V.37, V.38 et V.39, ainsi que dans le tableau V.8.

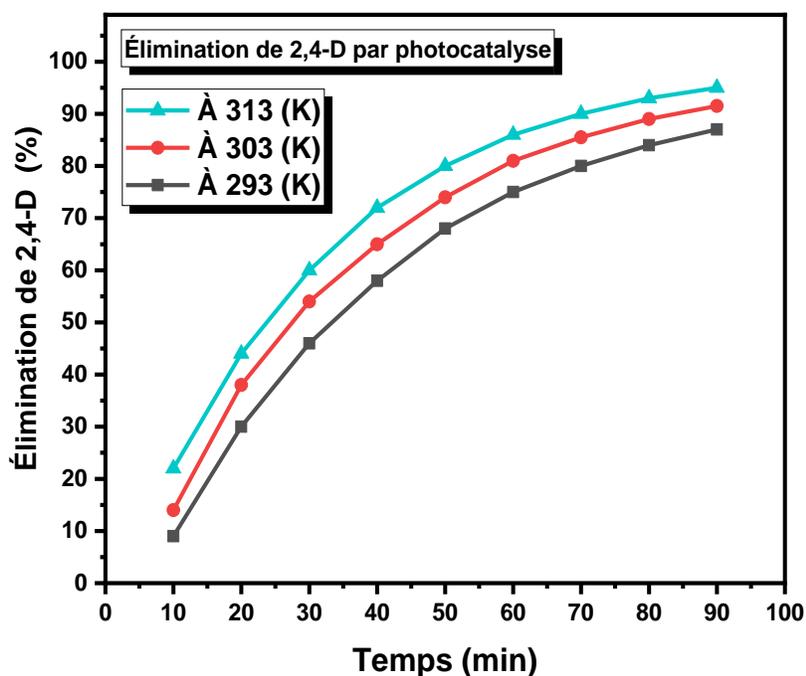


Figure V.37 : Effet de la température sur le rendement d'élimination de 2,4-D par photocatalyse.

($[\text{TiO}_2]$ = 125 mg/L, temps de contact = 90 min, vitesse d'agitation 300 tr/min).

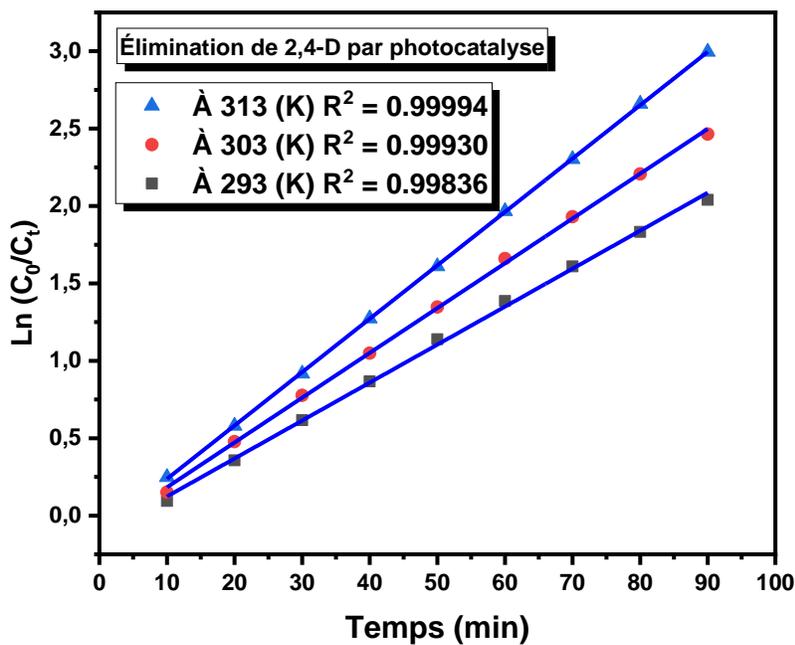


Figure V.38 : Application du modèle cinétique de pseudo-premier-ordre pour la dégradation du 2,4-D par photocatalyse à différentes températures.

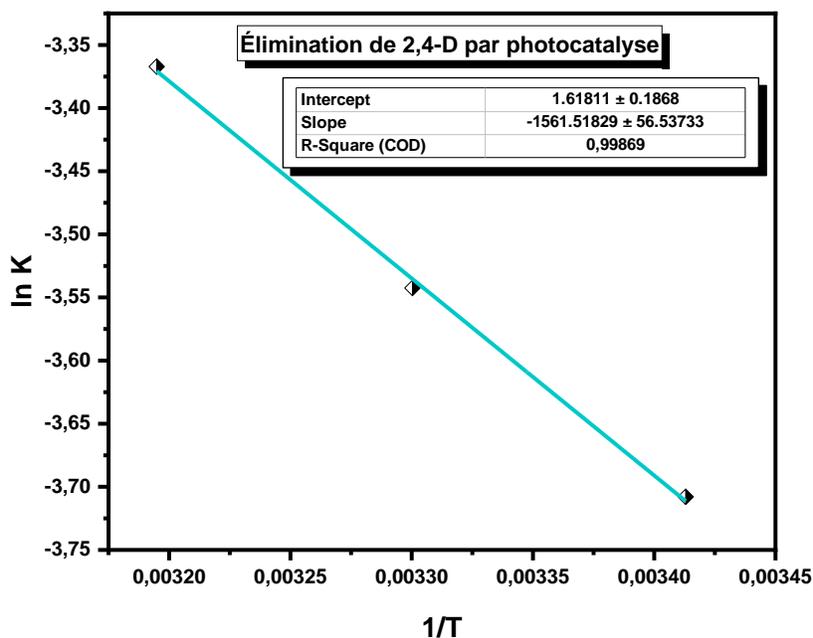


Figure V.39 : Représentation de l'équation d'Arrhenius pour la dégradation de 2,4-D par photocatalyse.

Tableau V.8 : Paramètres cinétiques de modèle pseudo-premier-ordre pour la dégradation du 2,4-D par photocatalyse à différentes températures.

Modèle	R ²			k (min ⁻¹)		
	293 (k)	303 (k)	313 (k)	293 (k)	303 (k)	313 (k)
PS1	0.99836	0.9993	0.99994	0.02453 ± 3.7618E-4	0.02894 ± 2.88877E-4	0.03449 ± 9.73776E-5

D'après les valeurs élevées de R² obtenues pour les trois températures testées (tableau V.8), il est démontré que le modèle pseudo-premier-ordre convient pour décrire la dégradation photocatalytique du 2,4-D. Cela signifie que la vitesse de dégradation est directement proportionnelle à la concentration de 2,4-D. Il apparaît également que l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la constante de vitesse (k). Cela implique que la dégradation du 2,4-D par photocatalyse est plus efficace à des températures élevées. De plus, les valeurs de la constante de vitesse indiquent que la réaction de dégradation du 2,4-D est relativement lente. Ceci est en accord avec les résultats présentés dans la figure 9, où le temps nécessaire pour dégrader le 2,4-D était de 180 minutes. Des résultats similaires ont été publiés par [57], ils ont obtenu des valeurs de constante de vitesse k de 0.0266 min⁻¹, 0.0334 min⁻¹ et 0.0334 min⁻¹ pour les températures 293, 303 et 313 K respectivement, pour la dégradation du 2,4-D par photocatalyse en appliquant le modèle cinétique pseudo-premier-ordre. En ce qui concerne l'énergie d'activation (E_a) avec une valeur de 12,983 kJ/mol, qui est inférieure à 40 kJ/mol, elle est généralement considérée comme faible, ce qui signifie que la réaction de dégradation du 2,4-D se produit facilement dans les conditions étudiées[59]. Des résultats similaires ont été publiés par [60].

V.3.2.1.6. Etude thermodynamique de la dégradation de 2,4-D par photocatalyse

Afin de recueillir plus d'informations sur le processus de dégradation du 2,4-D par photocatalyse, l'étude thermodynamique peut fournir des informations importantes, telles que l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), la variation d'enthalpie (ΔH°) et le changement d'entropie (ΔS°) [61]. À cet effet, l'étude thermodynamique de la dégradation du 2,4-D par photocatalyse a été menée, puis l'équation de Van't Hoff (voir chapitre 2) a été appliquée sur une gamme de températures entre 293 et 313 K. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.40 et V.41 ainsi que le tableau V.9.

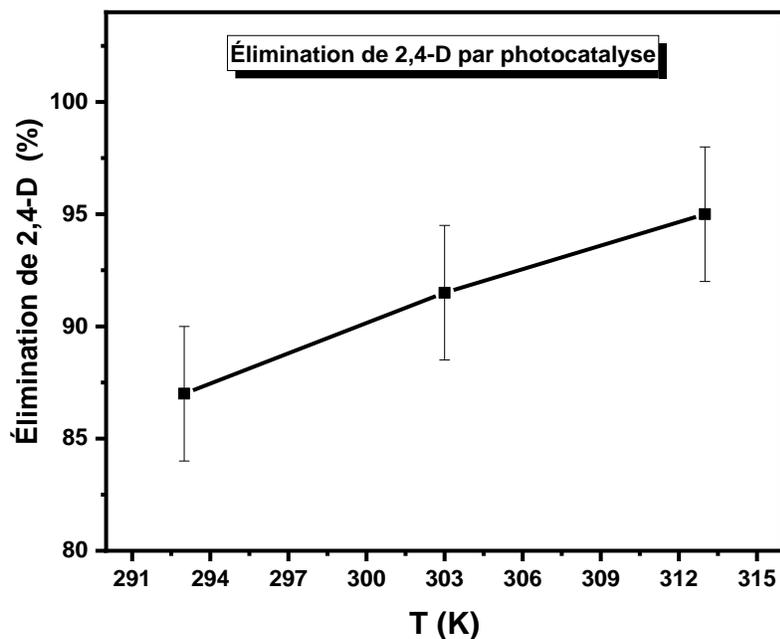


Figure V.40 : Effet de la température sur le rendement de la dégradation de 2,4-D par photocatalyse.

([2,4-D] = 50 mg/L, vitesse d'agitation = 300 tr/min, temps de contact = 90 min).

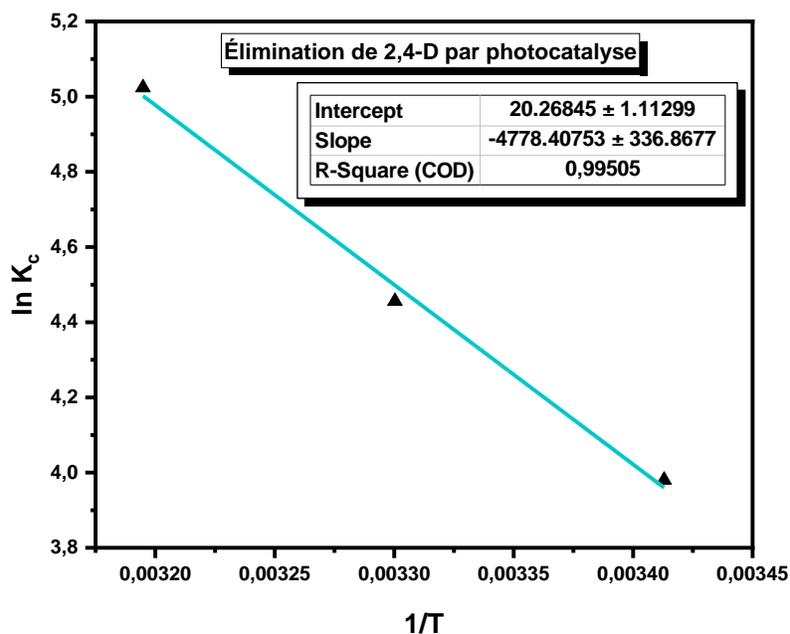


Figure V.41 : Représentation de l'équation de Van't Hoff pour la dégradation de 2,4-D par photocatalyse.

Tableau V.9 : Les paramètres thermodynamiques de la dégradation de 2,4-D par photocatalyse.

T(K)	ln K _c	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J./mol.K)
293	3.980400303	-9.696802630	39.72989078	168.52127
303	4.455714350	-11.22520173		
313	5.023880521	-13.07428130		

D'après les résultats obtenus (Tab V.9), il est montré que pour les trois températures examinées, les valeurs de ΔG° sont négatives, ce qui indique que la réaction est spontanée dans les conditions expérimentales appliquées. De plus, la magnitude de ΔG° diminue lorsque la température augmente, ce qui indique que la réaction de la dégradation de 2,4-D par photocatalyse devient plus favorable à des températures plus élevées en raison de l'augmentation de l'énergie cinétique des molécules, ce qui augmente la fréquence des collisions réussies et conduit à une vitesse de réaction plus élevée [62]. La valeur positive de ($\Delta H^\circ = 39.729$ kJ/mol) indique que la réaction est endothermique, ce qui signifie que de la chaleur est absorbée pendant la réaction. Cela implique que la réaction nécessite une entrée d'énergie pour avancer et que les réactifs ont une énergie plus élevée que les produits. En ce qui concerne la valeur positive de ΔS° ($\Delta S^\circ = 168.521$ J/mol.K), pour la réaction de dégradation de 2,4-D par photocatalyse, elle indique une augmentation de l'entropie du système pendant la réaction. Cette augmentation peut être due à plusieurs facteurs, dont la formation de produits à partir de réactifs, qui augmente le nombre de particules dans le système et donc contribue à l'augmentation de l'entropie. En outre, la rupture des liaisons chimiques et la recombinaison des molécules de 2,4-D pour former des produits différents peuvent également augmenter le désordre des molécules impliquées dans la réaction, contribuant ainsi à l'augmentation de l'entropie [61]. Des résultats similaires ont été publiés par [63].

En conclusion partielle de cette partie, on constate que l'application de la photocatalyse peut être considérée comme une technique éco énergétique très efficace avec un rendement d'élimination de 97% pour l'élimination du 2,4-D des milieux aqueux.

V.3.2.2. Elimination du 2,4-D par oxydation anodique

Afin de vérifier la faisabilité de l'élimination du 2,4-D des milieux aqueux par l'application d'un procédé d'oxydation anodique à l'aide des électrodes en dioxyde de plomb, plusieurs paramètres opératoires ont été examinés en utilisant une paire d'électrodes fabriquée à partir d'une batterie défectueuse et hors d'usage.

V.3.2.2.1. Effet du temps de contact sur l'élimination de 2,4-D par oxydation anodique

Afin d'identifier la durée de contact optimale pour une élimination maximale du 2,4-D par oxydation anodique, l'efficacité de l'élimination du 2,4-D a été suivie sur un temps de contact de 180 minutes. Les résultats sont illustrés sur la figure V.42.

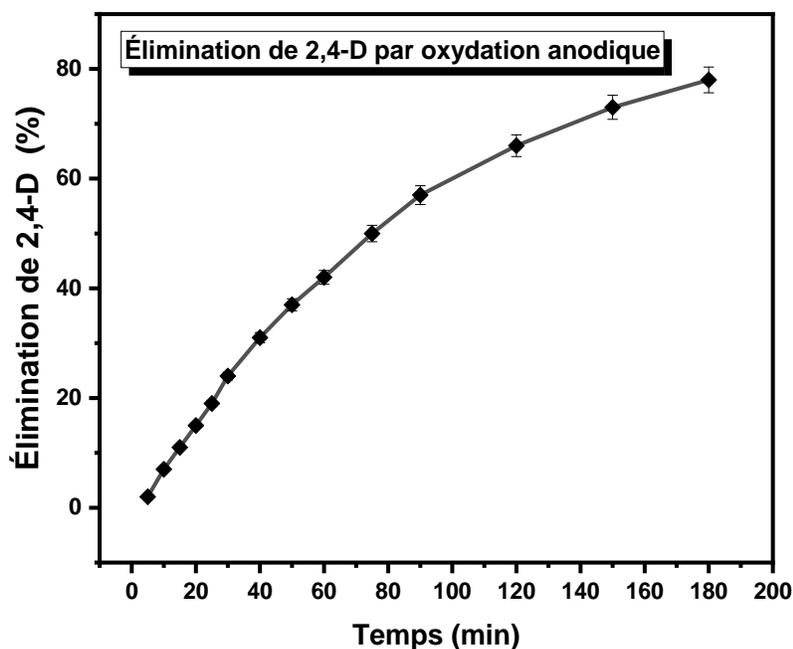


Figure V.42 : Effet du temps de contact sur le rendement d'élimination de 2,4-D par oxydation anodique.

(Densité de courant = 12.5 mA/cm², vitesse d'agitation 300 tr/min, [Na₂SO₄] = 0,075 mol/L).

D'après les résultats obtenus (Fig V.42), il apparaît que le rendement de dégradation du 2,4-D par OA augmente progressivement pour atteindre 78 % après 180 minutes. Cependant, il est noté que la vitesse d'élimination semble diminuer légèrement avec le temps, comme le montrent les écarts plus faibles entre les pourcentages aux temps plus longs. Ces résultats suggèrent qu'un temps de contact plus long permet d'améliorer le rendement d'élimination, mais l'efficacité de l'élimination diminue progressivement avec le temps. À partir d'un temps de contact de 150 minutes, l'augmentation du rendement d'élimination est faible. Par conséquent, un temps de contact optimal doit être considéré pour maximiser le rendement de la dégradation et minimiser la consommation d'énergie. Pour cette raison, 150 minutes ont été sélectionnées pour le reste de l'étude. Des résultats similaires ont été publiés par [64].

V.3.2.2.2. Effet de la densité de courant sur l'élimination du 2,4-D par oxydation anodique

Dans cette partie, l'impact de la densité de courant sur l'élimination du 2,4-D par oxydation anodique a été étudié, dans le but de comprendre son influence sur l'efficacité de la dégradation et d'identifier la plage optimale pour un traitement efficace. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.43.

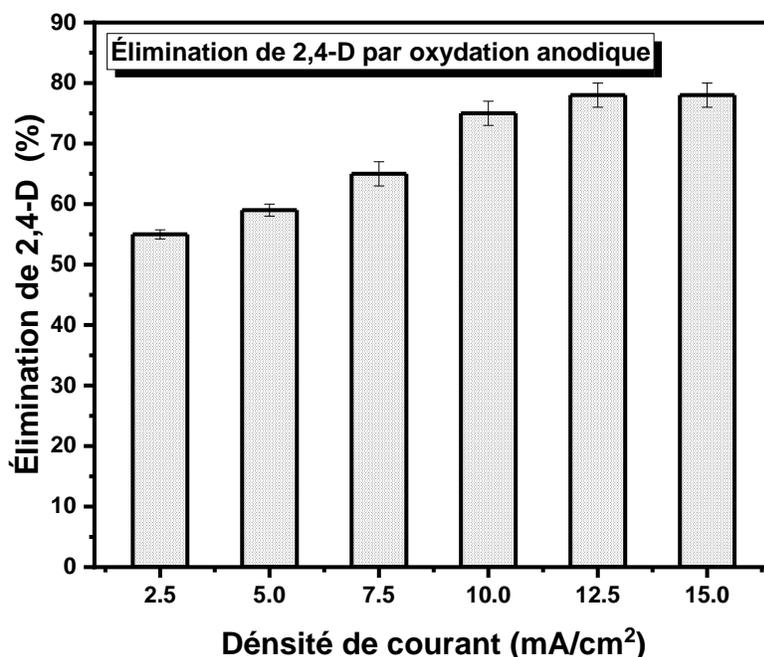


Figure V.43 : Effet de la densité de courant sur le rendement d'élimination de 2,4-D par oxydation anodique.

(Temps de contact = 150 min, vitesse d'agitation 300 tr/min, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,075 \text{ mol/L}$).

À partir des données obtenues (Fig V.43), il est observé que lorsque la densité de courant appliquée augmente, l'efficacité d'élimination du 2,4-D par OA augmente également. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la densité de courant peut avoir un impact sur la vitesse de réaction et l'efficacité de la dégradation de telle sorte que plus la densité de courant, plus d'électrons sont transférés à l'anode et donc plus des espèces réactive radicalaires ($\cdot\text{OH}$) sont générées à la surface de l'anode, ce qui entraîne une plus grande dégradation des molécules de 2,4-D [65]. Cependant, l'augmentation de l'efficacité d'élimination n'est pas linéaire et tend à atteindre un plateau après un certain point. Dans ce cas, l'efficacité d'élimination s'améliore de manière significative lorsque la densité de courant augmente de 2,5 A/cm² à 10 mA/cm², montrant une augmentation de

l'efficacité de 55 % à 75 %. Lorsque la densité de courant continue d'augmenter de 10 mA/cm² à 12.5 mA/cm², l'efficacité d'élimination ne montre qu'une légère amélioration, passant de 75 % à 78 %. Ceci peut être expliqué par la limitation de vitesse de transfert de masse du 2,4-D vers la surface de l'électrode qui ne suit pas le rythme de la réaction de production des radicaux [•]OH [66]. Cela suggère qu'il existe une plage de densité de courant optimale où l'efficacité d'élimination du 2,4-D par OA augmente de manière significative. Au-delà de cette plage, il n'y aura pas d'amélioration supplémentaire de l'efficacité d'élimination, ce qui indique que des densités de courant plus élevées n'apportent pas de bénéfices significatifs. Par conséquent, il est important de prendre en compte les compromis entre la consommation d'énergie et l'efficacité d'élimination lors de l'optimisation du processus. Dans ce travail, la valeur de densité de courant choisie pour la suite de l'étude est de 12.5 mA/cm². Ce choix a été pris en raison de l'objectif de l'étude, qui vise à identifier les paramètres opérationnels optimaux pour parvenir à une élimination maximale du 2,4-D. des résultats similaires sont présentés par [67].

V.3.2.2.3. Effet de la concentration de l'électrolyte support sur l'élimination de 2,4-D par oxydation anodique

Afin d'établir l'effet de la concentration de l'électrolyte support sur l'élimination du 2,4-D par oxydation anodique, le rendement d'élimination du 2,4-D a été évalué en faisant varier la concentration initiale en (Na₂SO₄) de 0,01 à 0.1 mol/L. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.44.

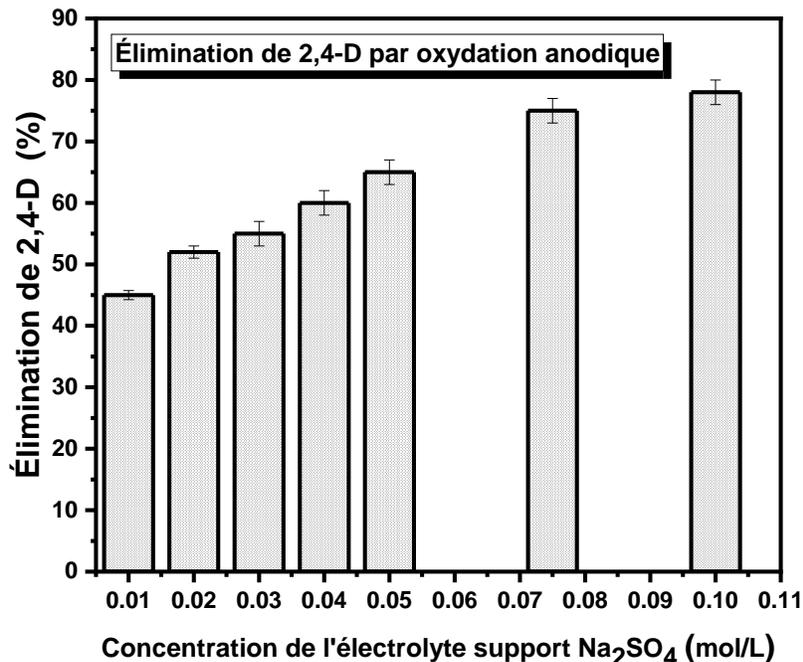


Figure V.44 : Effet de la concentration de l'électrolyte support (Na₂SO₄) sur le rendement d'élimination de 2,4-D par oxydation anodique.

(Densité de courant = 12.5 mA/cm², vitesse d'agitation 300 tr/min, temps de contact = 150 min).

D'après les résultats obtenus (Fig V.44), on constate clairement que le rendement d'élimination du 2,4-D s'améliore à mesure que la concentration de l'électrolyte support augmente. Il a été noté qu'une augmentation du rendement d'élimination du 2,4-D de 45 % à presque 80 % lorsque la concentration de Na₂SO₄ passe de 0,01 mol/L à 0,1 mol/L. Cela suggère que l'augmentation de la concentration de l'électrolyte support a un impact positif sur l'élimination du 2,4-D par oxydation anodique (OA). Cette amélioration pourrait s'expliquer par le fait que l'augmentation de la concentration de l'électrolyte support améliore la conductivité de la solution, ce qui facilite le passage du courant électrique et, par conséquent, l'oxydation anodique du 2,4-D [68]. Des résultats similaires sont présentés par [69].

V.3.2.2.4. Effet du pH initial de la solution sur l'élimination de 2,4-D par oxydation anodique

L'influence du pH initial sur l'efficacité d'élimination du 2,4-D par oxydation anodique a été étudiée en testant une gamme de pH de 4 à 10. Cette étude vise à comprendre l'effet de la variation de pH sur le rendement de la dégradation du 2,4-D mais aussi pour identifier le pH optimal qui

donne la meilleure efficacité d'élimination. Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure V.45.

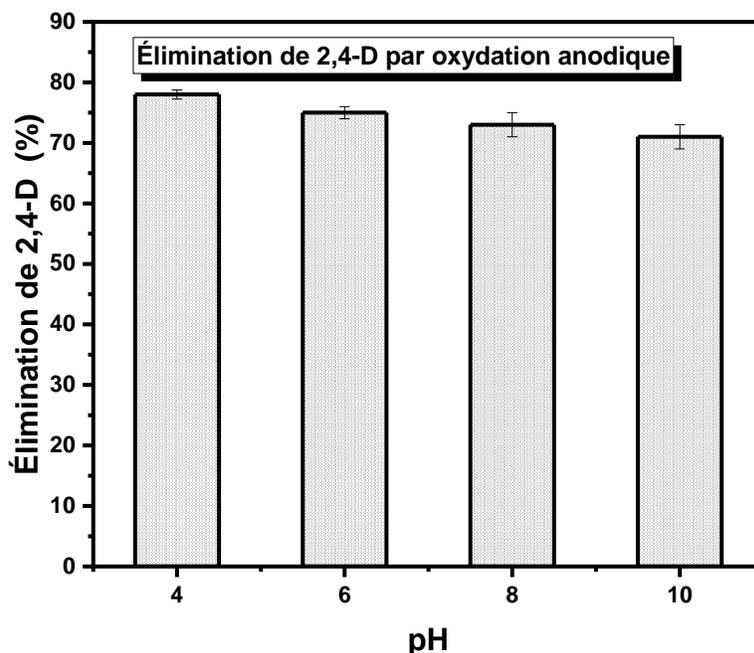


Figure V.45 : Effet de pH initial sur le rendement d'élimination de 2,4-D par oxydation anodique.

(Densité de courant = 12.5 mA/cm², vitesse d'agitation 300 tr/min, temps de contacte = 150 min, [Na₂SO₄] = 0,075 mol/L).

D'après les résultats présentés sur la figure V.45, il est clairement noté que, le rendement d'élimination de 2,4-D par OA diminue légèrement avec l'augmentation du pH (à pH=10 le rendement égale 71 %). Cette tendance pourrait être expliquée par le fait qu'à des valeurs de pH élevé, les interactions entre le 2,4-D où la forme ionisée est prédominée et l'anode sont probablement moins favorable. Des résultats similaires ont été publiés par [64].

V.3.2.2.5. Modélisation de cinétique de dégradation du 2,4-D par oxydation anodique

Afin de mieux comprendre le processus de dégradation du 2,4-D par oxydation anodique, l'étude cinétique peut apporter des informations supplémentaires. Pour ce faire, des essais de dégradation à l'aide d'un système électrochimique ont été réalisés, et la concentration résiduelle de 2,4-D a été mesurée régulièrement au fil du temps pendant une durée de traitement de 180 minutes. Ensuite,

le modèle le plus couramment utilisé, à savoir le modèle pseudo-premier-ordre, a été appliqué. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.46.

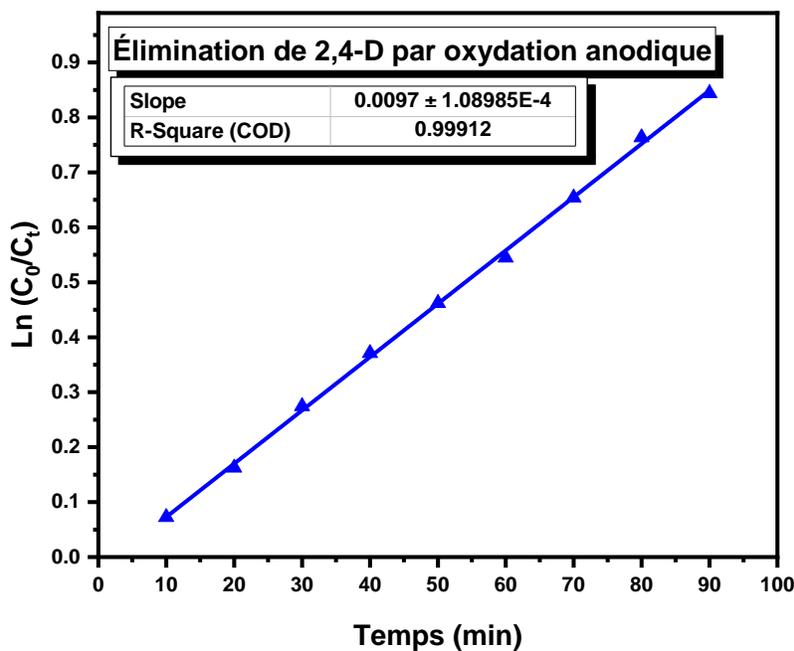


Figure V.46 : Application de modèle cinétique de pseudo-premier-ordre pour la dégradation du 2,4-D par oxydation anodique.

D'après le coefficient de corrélation ($R^2 = 0,999$), il est établi que le modèle pseudo-premier-ordre est bien adapté pour représenter la dégradation du 2,4-D par oxydation anodique. Cela implique que la vitesse de dégradation est proportionnelle à la concentration du 2,4-D. En outre, la valeur de la constante de vitesse ($k = 0,0097 \pm 1,08985E-4 \text{ min}^{-1}$) montre que la réaction de dégradation du 2,4-D est assez lente. Ceci concorde avec les résultats présentés dans la figure V.42, où 180 minutes étaient nécessaires pour dégrader presque complètement le 2,4-D. Des résultats similaires ont été rapportés par [70], où une constante de vitesse k de 0.0295 min^{-1} a été obtenue pour la dégradation du 2,4-D par oxydation anodique en utilisant des électrodes en TiO_2 nanotube en appliquant le modèle cinétique pseudo-premier-ordre.

En conclusion partielle de cette section, on constate que l'application de l'oxydation anodique en utilisant des électrodes fabriquées à partir d'une batterie défectueuse et hors d'usage peut être considérée comme une technique très efficace avec un rendement d'élimination de 78 %

pour l'élimination du 2,4-D des milieux aqueux. De plus, cette méthode offre l'avantage supplémentaire de valoriser les déchets de plomb des batteries, ce qui la rend potentiellement intéressante d'un point de vue environnemental et économique.

V.4. Comparaison entre l'efficacité d'élimination de 2,4-D de milieux aqueux par toutes les techniques étudiées

Dans cette étude et afin de déterminer quelle technique de traitement est la plus adéquate pour éliminer le 2,4-D des milieux aqueux, plusieurs techniques de traitement ont été appliquées. Parmi celles-ci figurent la coagulation-floculation, l'adsorption sur charbon actif, les traitements membranaires incluant l'osmose inverse et la nanofiltration, ainsi que les procédés d'oxydation avancée représentés par la photocatalyse et l'oxydation anodique. Par la suite, le rendement des efficacités de toutes les techniques appliquées a été représenté sur une seule courbe (Fig V.47). Toutes les expériences ont été menées dans les conditions optimales et avec une concentration initiale de 2,4-D égale à 50 mg/L.

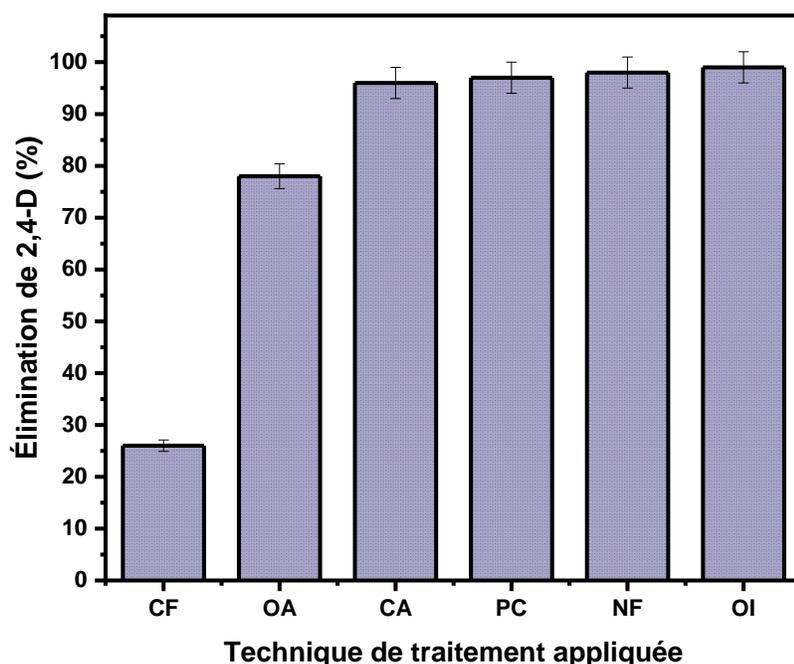


Figure V.47 : Efficacité d'élimination de 2,4-D des milieux aqueux dans les conditions optimales et avec une concentration initiale de 2,4-D égale à 50 mg/l en utilisant : Coagulation-Floculation (CF), Adsorption sur Charbon Actif (CA), Osmose Inverse (OI), Nanofiltration (NF), Photocatalyse (PC) et Oxydation Anodique (OA).

D'après les résultats présentés sur la figure V.47, il est montré que parmi toutes les techniques appliquées pour éliminer le 2,4-D des milieux aqueux, l'Osmose Inverse (OI), la Nanofiltration (NF), l'adsorption sur Charbon Actif (CA) et la Photocatalyse (PC) ont démontré des efficacités d'élimination constamment élevées, allant de 96% à 99%. Cela indique que ces techniques, dans les conditions optimisées, sont très efficaces pour éliminer le 2,4-D des milieux aqueux et pourraient être des options fiables pour des applications pratiques dans les processus de traitement de l'eau. Cependant, lors de l'examen de chaque technique individuellement, certains problèmes deviennent apparents. Dans le cas de l'Osmose Inverse, elle élimine tous les composants de l'eau, ce qui pourrait nécessiter une reminéralisation lors de la production d'eau potable. Quant à l'adsorption sur Charbon Actif (CA), le temps de traitement est relativement long (90 min) et un traitement complémentaire est souvent nécessaire pour récupérer le charbon actif utilisé. De plus, le processus de régénération peut entraîner la perte de capacité du charbon après plusieurs cycles de régénération. En ce qui concerne la photocatalyse, en plus du temps de traitement relativement élevé (150 min), deux problèmes majeurs sont à noter : l'élimination du catalyseur après le traitement et le problème des sources UV (les lampes) qui nécessitent un grand nombre de lampes pour produire un grand volume d'eau traitée. Par ailleurs, il apparaît que la Nanofiltration est la technique la plus adaptée pour plusieurs raisons. Tout d'abord, elle est simple à mettre en œuvre et nécessite moins de main-d'œuvre. De plus, elle offre un traitement rapide, ne requiert qu'un espace réduit et permet une régénération facile et rapide. Surtout, elle reste très efficace même après plusieurs cycles de régénération. Enfin, l'eau traitée par nanofiltration est de haute qualité et ne nécessite pas de traitement supplémentaire.

V.5. Conclusion sur la partie expérimentale

Nous rappelons que l'objectif principal de cette partie (l'étude expérimentale) était l'élimination d'un pesticide largement utilisé, l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D), en appliquant les techniques de traitement conventionnelles actuellement employées dans la majorité des stations de production d'eau potable des barrages algériens, telles que l'adsorption et la coagulation-floculation, afin de vérifier leur faisabilité vis-à-vis de ce polluant. De plus, l'étude visait à vérifier la possibilité d'éliminer ce polluant en appliquant des techniques de traitement sophistiquées utilisées à l'échelle mondiale, telles que la nanofiltration, l'osmose inverse et les procédés d'oxydation avancée, représentés par la photocatalyse et l'oxydation anodique. Les résultats

obtenus ont montré que l'élimination du 2,4-D par nanofiltration est la meilleure méthode à appliquer en termes de facilité, rapidité, efficacité et durabilité. Cependant, le facteur de prix reste à définir, en fonction de l'utilisation prévue de l'eau traitée.

V.6. Calcul théorique

À ce jour, cette recherche représente la première étude scientifique menée sur l'étude théorique de la thermodynamique et de la cinétique de la réaction de dégradation d'un pesticide couramment utilisé, l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D), par les radicaux atmosphériques $\cdot\text{OH}$. Pour cette raison et afin de mieux comprendre le processus de dégradation et d'identifier la position la plus favorable pour l'abstraction d'hydrogène, permettant ainsi d'établir le mécanisme réactionnel, la technique de modélisation moléculaire basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à plusieurs niveaux de calcul, tels que : DFT/B3LYP-6-311++G(d,p), DFT/B3LYP-6-311++G(3df,2p) et B3LYP/6-311G++(2d,pd) a été mené aussi bien dans les états gazeux et solvatés, en utilisant le modèle de solvatation (modèle de continuum polarisable, PCM). Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

V.6.1. Calcul des paramètres thermodynamiques

L'étude thermodynamique de la réaction de dégradation du 2,4-D, en utilisant la DFT à plusieurs niveaux, a permis d'obtenir des informations clés sur les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs (ΔG) et l'enthalpie (ΔH). Ces paramètres fournissent des indications précieuses sur la faisabilité et la spontanéité de la réaction étudiée, ainsi que sur les variations d'énergie impliquées dans le processus de dégradation. Ces informations sont essentielles pour comprendre le mécanisme de dégradation et pour prédire les produits formés, ainsi que pour évaluer l'impact des facteurs environnementaux. Pour cela, des calculs ont été réalisés, suivies d'une analyse du mécanisme impliqué dans le processus d'abstraction H en compétition avec le processus d'addition [60].

L'abstraction d'hydrogène peut se produire sur le 2,4-D aux positions 1 à 5, comme illustré dans la figure V.48. Ce mécanisme implique cinq voies concurrentes qui nécessitent la formation de complexes, puis la création de structures de transition, conduisant finalement à la formation de nouveaux radicaux atmosphériques primaires (solvatés). Dans ce contexte l'approche suivies consiste à modéliser les structures des complexes avant l'états de transitions, les états de transitions, les complexes après états de transitions et en fin les structures des radicaux formés : résultats de ce mécanisme.

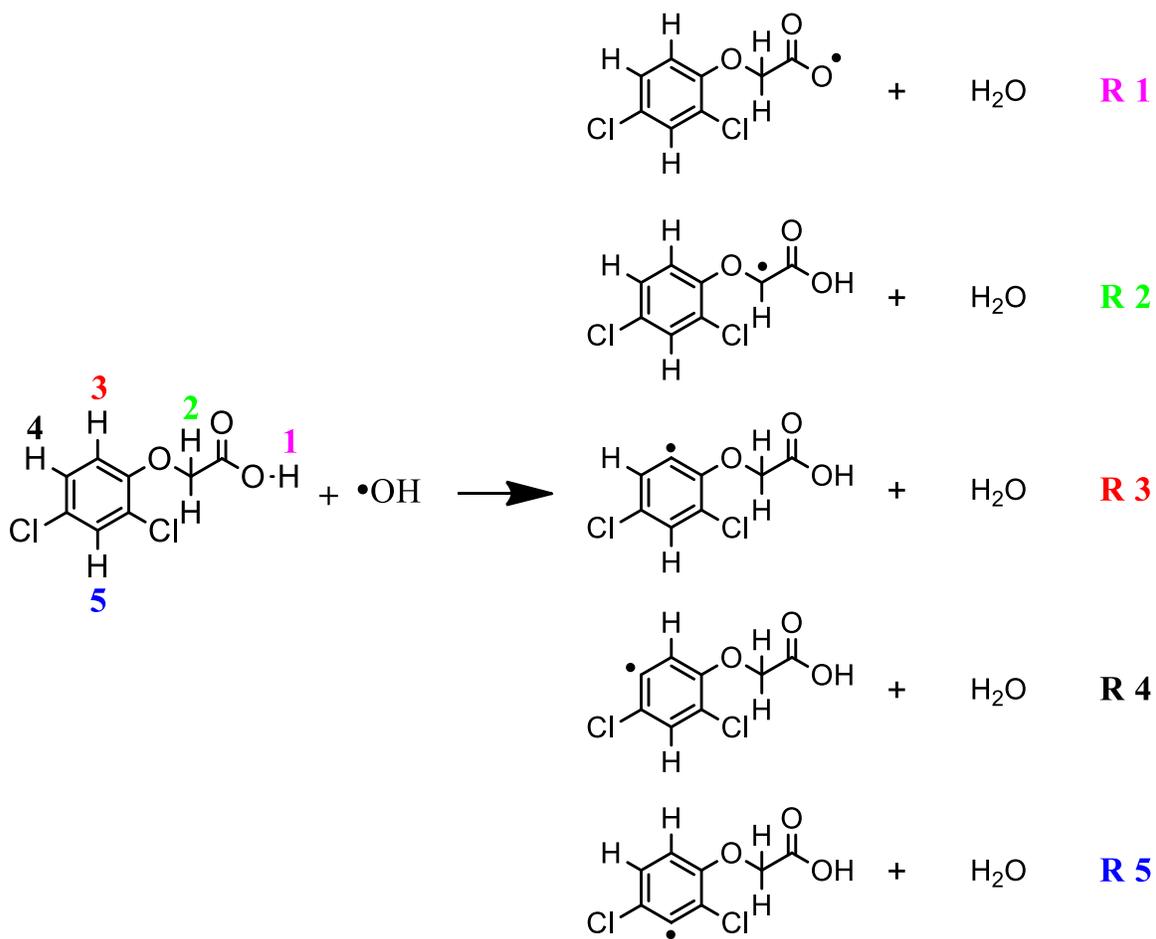


Figure V.48 : Les différentes voies d'abstraction d'hydrogène possible lors de la réaction du 2,4-D avec le radical $\bullet\text{OH}$.

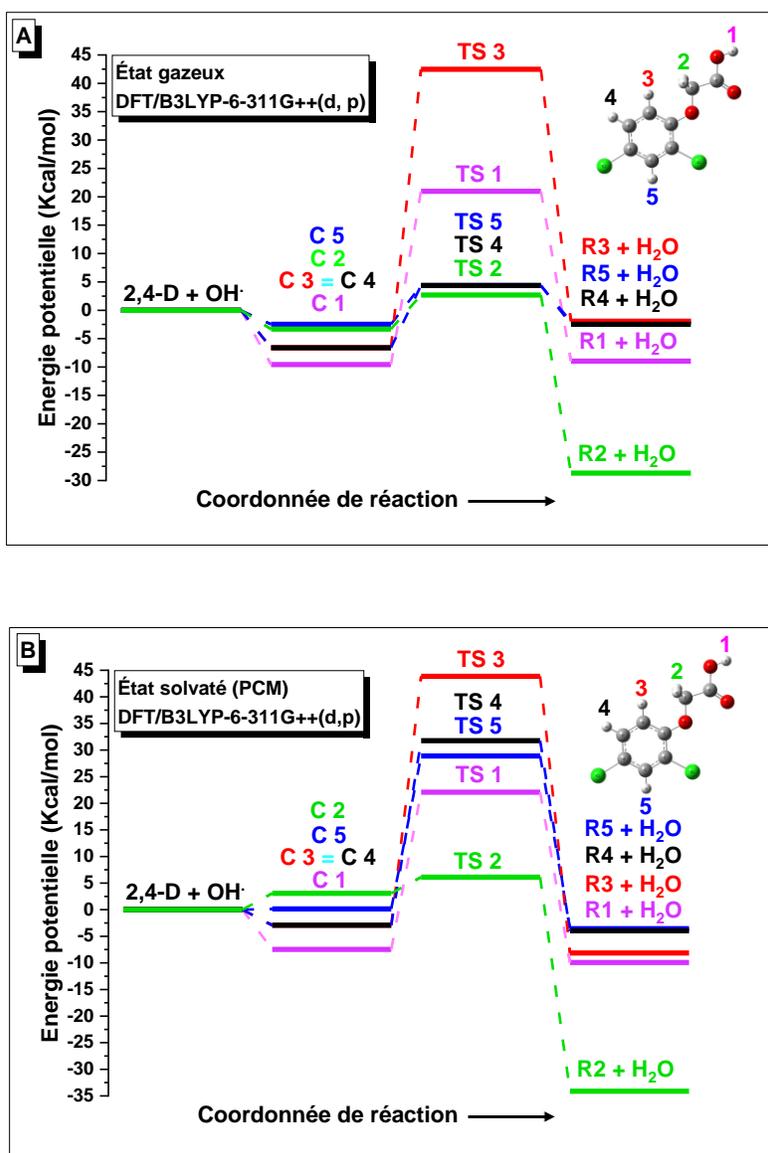


Figure V.49 : Profil énergétique de la dégradation du 2,4-D par le radical OH^\bullet : calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311G++(d,p), A : état gazeux, B : état solvaté (PCM).

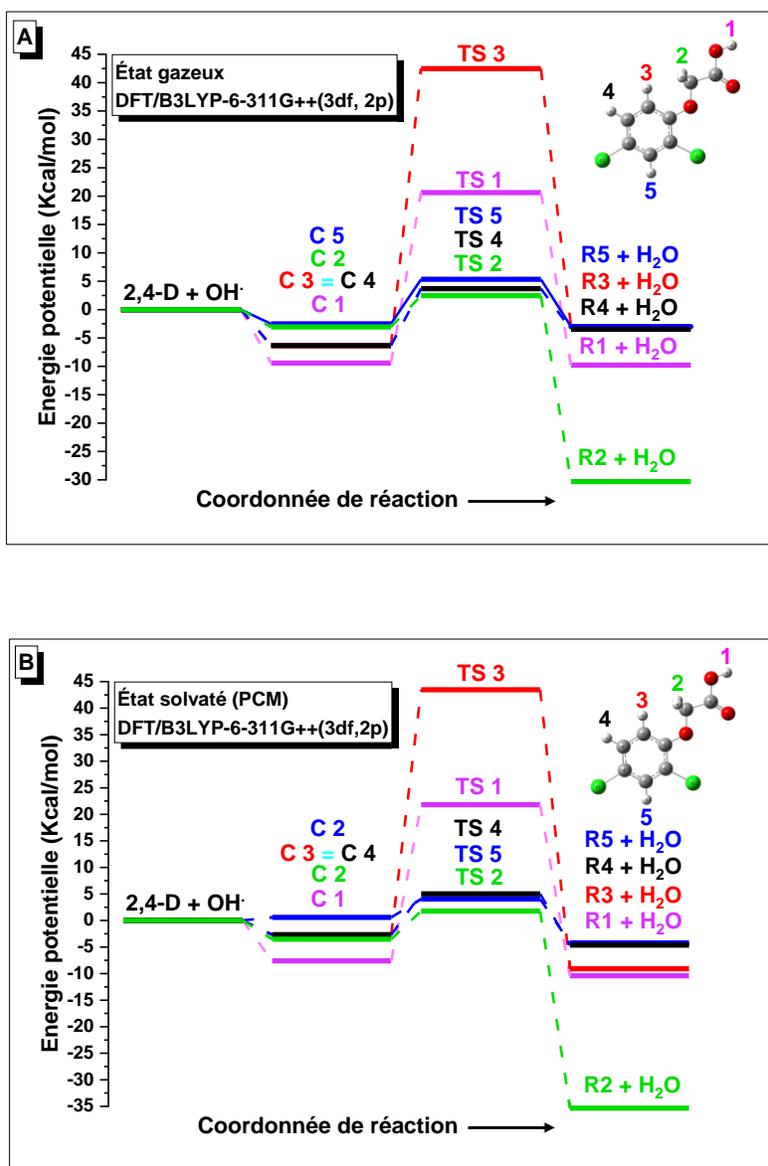


Figure V.50 : Profil énergétique de la dégradation du 2,4-D par le radical OH^\cdot : calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311G++(3df,2p), A : état gazeux, B : état solvatoé (PCM).

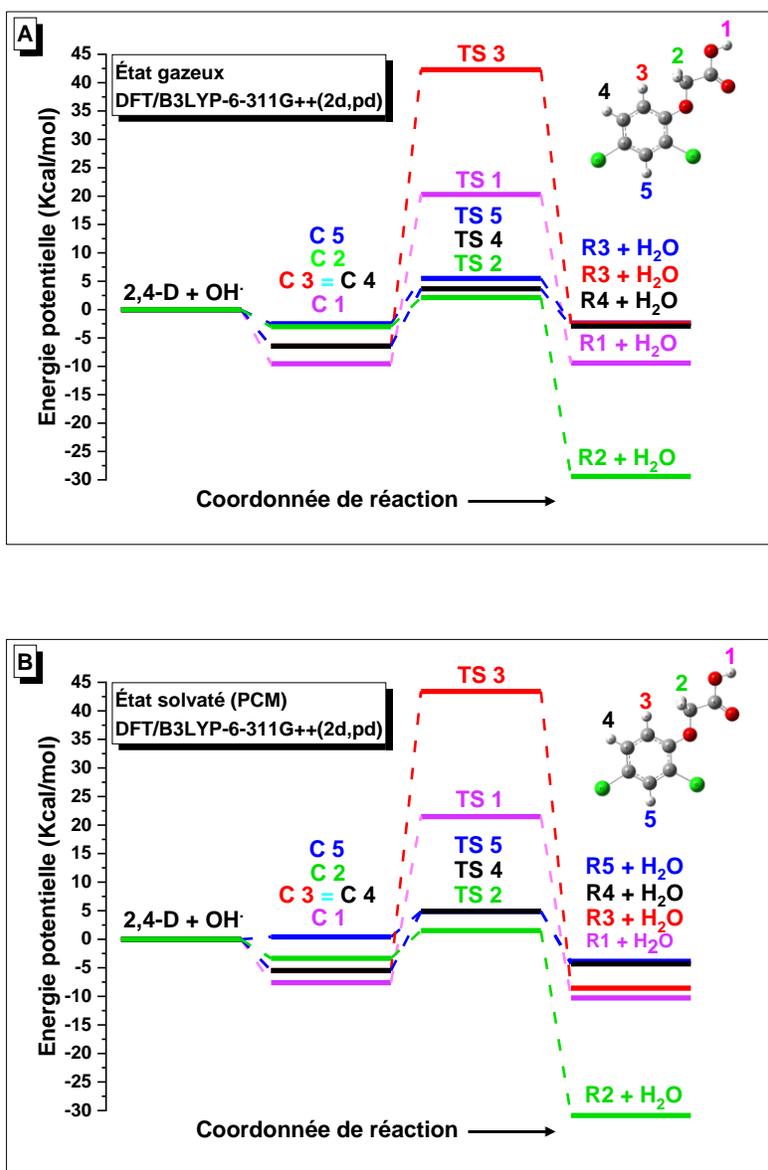


Figure V.51 : Profil énergétique de la dégradation du 2,4-D par le radical OH^\cdot : calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311G++(2d,pd), A : état gazeux, B : état solvato (PCM).

Tableau V.10 : Valeurs thermochimiques pour les différentes voies d'abstraction d'hydrogène possibles lors de la réaction du 2,4-D avec le radical $\cdot\text{OH}$, calculées à 1,0 atm.

DFT/B3LYP-6-311G++(d,p)				
	ΔG_r (kcal/mol)		ΔH_r (Kcal/mol)	
Voie de réaction	État gazeux	État solvaté	État gazeux	État solvaté
R 1	-10.641145	-11.2253475	-9.4081075	-10.3104525
R 2	-29.56529	-34.5168925	-28.6221575	-33.913865
R 3	-3.3062975	-8.74986	-1.720605	-7.802335
R 4	-3.4192475	-4.8210825	-2.2571175	-3.7957475
R 5	-2.927915	-4.544355	-1.662875	-3.261745
DFT/B3LYP-6-311G++(3df,2p)				
R 1	-11.4048125	-11.6715	-10.186835	-10.75033
R 2	-31.08886	-35.77503	-30.196555	-35.1770225
R 3	-4.26449	-9.6917375	-2.73088	-8.710955
R 4	-4.393755	-5.6619325	-3.234135	-4.47533
R 5	-3.889245	-5.2208	-2.62797	-3.9300325
DFT/B3LYP-6-311G++(2d,pd)				
R 1	-11.0446275	-11.52843	-9.8297875	-10.621065
R 2	-30.26558	-31.9014725	-29.3036225	-30.7694625
R 3	-3.823985	-9.3077075	-2.2910025	-8.2823725
R 4	-3.899285	-5.2854325	-2.732135	-4.1973475
R 5	-3.3527325	-4.8750475	-2.0688675	-3.608125

La première observation révèle que les profils énergétiques (Fig V.49, V.50 et V.51), qu'ils soient dans les états gazeux ou solvatés, présentent une tendance similaire. De plus, il est bien clairement constaté une réduction des barrières énergétiques dans l'état solvaté par rapport à l'état gazeux. Cette constatation démontre que la solvatation contribue à l'abaissement de l'énergie. Sur la base de ces observations, le profil énergétique de la dégradation du 2,4-D par le radical $\cdot\text{OH}$ (Calculé au niveau DFT/B3LYP-6-311G++(3df,2p) en état solvaté) a été choisi comme exemple pour discuter les résultats obtenus.

En partant du principe que les états de transition représentent le point le plus haut de la barrière énergétique entre les réactifs et les produits, une énergie d'état de transition plus faible suggère généralement qu'une réaction est plus facile à réaliser, car moins d'énergie est nécessaire pour franchir la barrière énergétique [71]. Dans cette perspective, en examinant le profil énergétique (Fig V.50) et en analysant les valeurs des états de transition (TS) pour chaque position d'abstraction d'hydrogène (Fig V.50), on constate clairement que $\text{TS1} = 20.6216325$ (Kcal) et $\text{TS3} = 42.47181$

(Kcal) sont très élevés, alors que $TS_2 = 2.4529975$, $TS_4 = 3.693565$ et $TS_5 = 5.342635$ sont relativement faibles. Cela signifie que la barrière énergétique est la plus basse pour ces positions d'abstraction d'hydrogène, ce qui laisse penser que ces réactions sont plus favorables.

Par ailleurs, pour l'énergie libre de Gibbs (ΔG) qui est un paramètre utilisé pour évaluer la spontanéité d'une réaction. Une valeur de ΔG négative indique que la réaction est spontanée, tandis qu'une valeur positive signifie que la réaction n'est pas spontanée dans les conditions données [72]. D'après les valeurs de ΔG pour les différentes voies d'abstraction H du 2,4-D présentées dans le tableau V.10, il est noté que tous les voies sont spontanées, résultats en accord avec ceux obtenus expérimentalement (Tab V.9). De plus il est constaté que la voie 2 est la plus probable et la moins énergivore. Ceci permet de conclure que le mécanisme de dégradation suivra principalement cette voie par rapport aux autres réactions en raison de sa consommation d'énergie la plus faible ($\Delta G = -35.77503$ Kcal/mol).

L'enthalpie (ΔH) qui est également un paramètre thermodynamique très important, qui renseigne sur la quantité de chaleur échangée au cours d'une réaction. Elle aide non seulement à mieux comprendre les transformations énergétiques impliquées, mais aussi à évaluer la stabilité des intermédiaires réactionnels. Une réaction exothermique a une enthalpie négative, signifiant qu'elle libère de la chaleur, tandis qu'une réaction endothermique a une enthalpie positive, impliquant un apport de chaleur. Ainsi, en examinant les données de l'enthalpie pour toutes les réactions de dégradation du 2,4-D par le radical $\cdot\text{OH}$ présentées dans le tableau V.10, Il ressort clairement que l'ensemble des voies de dégradation du 2,4-D présentent un caractère exothermique avec une stabilité plus élevée pour le produit de la voie 2 ($\Delta H = -35.1770225$ Kcal/mol). À ce jour, aucune étude théorique, cinétique ou thermodynamique n'a été réalisée sur la réaction de dégradation du 2,4-D par le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$, impliquant un processus d'abstraction de l'hydrogène.

V.6.2. Calcul des constantes cinétiques

En plus des paramètres thermodynamiques, l'étude de la cinétique des réactions de dégradation du 2,4-D est également cruciale pour comprendre le processus de dégradation et les facteurs influençant la vitesse des réactions. Elle permet notamment de déterminer les constantes de vitesse (k), des paramètres qui fournissent des informations sur la rapidité des réactions et permettent de comparer la vitesse des différentes voies de dégradation. Une constante de vitesse plus élevée indique une réaction plus rapide, tandis qu'une constante de vitesse plus faible suggère une réaction

plus lente. La connaissance des constantes de vitesse pour les réactions de dégradation du 2,4-D aide à identifier les voies prédominantes de dégradation et à prédire les produits majoritaires formés dans les conditions environnementales données.

Par ailleurs, les énergies d'activation (E_a) constituent un autre paramètre cinétique important, qui renseigne sur la barrière énergétique que les réactifs doivent franchir pour que la réaction ait lieu. Une énergie d'activation plus faible indique une réaction plus facile à se produire, tandis qu'une énergie d'activation plus élevée suggère une réaction moins favorable. En déterminant les énergies d'activation pour les différentes voies de dégradation du 2,4-D, il est possible d'identifier les voies les plus favorables et le taux de contribution à la réaction, de comprendre l'impact des facteurs environnementaux. Les résultats obtenus à partir de cette approche sont présentés dans le tableau V.11.

Tableau V.11 : Les constantes cinétiques et l'énergie d'activation pour la dégradation du 2,4-D par le radical $\cdot\text{OH}$, calculées à trois niveaux à l'état gazeux et solvaté, à une pression de 1,0 atm et à différentes températures.

DFT/B3LYP-6-311G++(d,p) à l'état gazeux					
T (K)	283	298	303	313	323
K (cm³/molécule.s)	1.31E-12	1.78E-12	1.96E-12	2.37E-12	2.84E-12
t = (jours)	7.82	5.75	5.22	4.32	3.61
Ea (KJ/mol)	13.95				
DFT/B3LYP-6-311G++(d,p) à l'état solvaté					
T (K)	283	298	303	313	323
K (cm³/molécule.s)	7.77481E-11	7.79507E-11	7.81466E-11	7.82413E-11	7.85036E-11
t = (min)	26.80	26.73	26.66	26.54	26.63
Ea (KJ/mol)	0.17				
DFT/B3LYP-6-311G++(3df,2p) à l'état gazeux					
T (K)	283	298	303	313	323
K (cm³/molécule.s)	0.953902E-12	1.30319E-12	1.44286E-12	1.76351E-12	2.14733E-12
t = (jours)	10.74	7.86	7.10	5.81	4.77
Ea (KJ/mol)	14.65				
DFT/B3LYP-6-311G++(3df,2p) à l'état solvaté					
T (K)	283	298	303	313	323
K (cm³/molécule.s)	8.34869E-08	8.65003E-08	8.75529E-08	8.97207E-08	9.19714E-08
t = (s)	1.50	1.45	1.43	1.39	1.36
Ea (KJ/mol)	1.75				

DFT/B3LYP-6-311G++(2d,pd) à l'état gazeux					
T (K)	283	298	303	313	323
K (cm³/molécule.s)	2.61872E-12	3.33378E-12	3.60596E-12	4.20927E-12	4.90186E-12
t = (jours)	3.91	3.07	2.84	2.43	2.09
Ea (KJ/mol)	11.31				
DFT/B3LYP-6-311G++(2d,pd) à l'état solvato					
T (K)	283	298	303	313	323
K (cm³/molécule.s)	3.84751E-08	4.3497E-08	4.52374E-08	4.88161E-08	5.25227E-08
t = (s)	3.25	2.87	2.76	2.56	2.38
Ea (KJ/mol)	5.62				

Avec une concentration de $1.13\text{E}+06$ (molécule/cm³) [60] et $8.00\text{E}+06$ (molécule/cm³) [73] des radicaux $\cdot\text{OH}$ à l'état gazeux et solvato respectivement (Tab V.11), il apparaît clairement que le temps de demi-réaction pour la dégradation du 2,4-D par le radical $\cdot\text{OH}$ est relativement court. De plus, il a été observé que la vitesse de la réaction augmente avec la température. Résultats en conformité avec ceux obtenus expérimentalement (Tab V.9). Ceci pourrait être expliquer par le fait que à des températures plus élevées, les molécules ont plus d'énergie d'agitation, ce qui augmente la probabilité de collisions réussies entre les molécules de 2,4-D et les radicaux $\cdot\text{OH}$, conduisant à une réaction plus rapide. De plus il est noté que les constantes cinétiques sont plus élevées et les énergies d'activation sont plus faibles à l'état solvato par rapport à l'état gazeux. Cela suggère que la dégradation du 2,4-D par le radical $\cdot\text{OH}$ est plus rapide et nécessite moins d'énergie pour se produire à l'état solvato. En outre, en analysant le pourcentage de participation de chaque voie dans la réaction globale de dégradation du 2,4-D par le radical $\cdot\text{OH}$, il est observé que, malgré les énergies des états de transition des positions quatre et cinq soient très proches de celle de la position deux, la constante cinétique est le critère déterminant pour identifier la position d'abstraction d'hydrogène la plus favorable [74, 75]. Ainsi, il est constaté que la position deux est la plus susceptible de se produire par rapport aux autres positions d'abstraction d'hydrogène étudiées, avec un pourcentage supérieur à 60%, car elle présente la constante cinétique la plus élevée (Tab V.12).

Tableau V.12 : Pourcentage de participation de chaque voie de réaction (τ %) dans la réaction globale de dégradation du 2,4-D par le radical $\cdot\text{OH}$, calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311G++(3df,2p) à l'état gazeux, à une température de 298 K et une pression de 1,0 atm.

Voie de réaction	R 1	R 2	R 3	R 4	R 5
K (cm³/molécule.s)	1.10E-29	7.98E-13	4.94E-43	2.66E-13	2.39E-13
τ (%)	0	61.2550968	0	20.4281346	18.3167686

D'autre part, il a été également observé que la dégradation du 2,4-D à l'état gazeux suit pratiquement la même tendance pour les autres niveaux de calcul. En revanche, à l'état solvato, la dégradation du 2,4-D suivait presque exclusivement la voie deux, représentant près de 100 % de la réaction (Tab V.13).

Tableau V.13 : Pourcentage de participation de chaque voie de réaction (τ %) dans la réaction globale de dégradation du 2,4-D par le radical $\cdot\text{OH}$, calculées à trois niveaux à l'état gazeux et solvato, à une température de 298 K et une pression de 1,0 atm.

DFT/B3LYP-6-311G++(d,p)		
Voie de réaction	État gazeux	État solvato
R 1	0	0
R 2	86.0849299	100
R 3	0	0
R 4	06.710008	0
R 5	07.2050621	0
DFT/B3LYP-6-311G++(3df,2p)		
R 1	0	0
R 2	61.2550968	99.9737473
R 3	0	0
R 4	20.4281346	0.0256279
R 5	18.3167686	0.00059737
DFT/B3LYP-6-311G++(2d,pd)		
R 1	0	0
R 2	80.0338704	99.9942644
R 3	0	0
R 4	10.8958235	0.00567832
R 5	09.0703061	0.00005.72716

Afin de valider et d'apporter de la pertinence aux résultats obtenus dans ce travail, nous avons procédé à une comparaison avec les travaux de recherche et les résultats présentés dans la littérature. Malheureusement, les seules informations concernent la dégradation du 2,4-D par le radical $\cdot\text{OH}$ trouvées dans la littérature, impliquant un mécanisme d'addition (d'hydrolyse) [60].

La première étude a exploré la dégradation du 2,4-D en impliquant un mécanisme d'addition réalisée à la fois expérimentalement et théoriquement, en utilisant les niveaux de calcul DFT6-DFT/B3LYP-6-311G(d,p) et DFT6-DFT/B3LYP-6-311G(3df,2p). Les résultats expérimentaux obtenus montrent que cette réaction suit une cinétique d'ordre un, dépendante de la température, avec une valeur de $k \approx 6.71 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ à 291,5 K. En comparant cette valeur avec celle obtenue dans notre étude, $k = 8.65003\text{E-}08 \text{ s}^{-1}$ à 298 K, calculée au niveau DFT/B3LYP-6-311G++(3df,2p) à l'état solvato, on constate qu'elle est légèrement inférieure. De plus, les résultats théoriques obtenus après modélisation donnent une valeur d'énergie d'activation de 21,2 kcal/mol, supérieure à celle obtenue dans notre travail (14,65 kcal/mol). Suite à l'analyse et à la comparaison des résultats des deux études, il semble que la dégradation du 2,4-D par le mécanisme d'abstraction d'hydrogène soit probablement plus rapide que par le mécanisme d'addition dans les conditions données.

V.7. Conclusion sur la partie de l'étude théorique

Il convient de rappeler que l'objectif principal de cette partie (l'étude théorique) était d'examiner la thermodynamique et la cinétique de la réaction de dégradation d'un pesticide largement utilisé, l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D), par les radicaux $\cdot\text{OH}$, impliquant un mécanisme d'abstraction. Pour cette raison et afin de déterminer la position la plus favorable à l'abstraction d'hydrogène et établir le mécanisme réactionnel, la technique de modélisation moléculaire basée sur la théorie DFT à plusieurs niveaux de calcul, tels que DFT/B3LYP-6-311++G(d,p), DFT/B3LYP-6-311++G(3df,2p) et B3LYP/6-311G++(2d,pd), a été menée dans les états gazeux et solvatés, en utilisant le modèle de solvation PCM.

Les résultats obtenus ont révélé que, du point de vue thermodynamique, la réaction de dégradation du 2,4-D par le radical $\cdot\text{OH}$ présente une tendance similaire pour tous les niveaux de calcul examinés, montrant que la réaction est spontanée et exothermique et suit principalement la voie deux. D'un point de vue cinétique, il est noté que, les constantes cinétiques sont plus élevées et les énergies d'activation sont plus faibles à l'état solvato par rapport à l'état gazeux. Ces observations suggèrent que la dégradation du 2,4-D par le radical $\cdot\text{OH}$ est plus rapide et nécessite moins d'énergie pour se produire à l'état solvato. De plus, les valeurs des constantes cinétiques obtenues indiquent que la dégradation du 2,4-D par le radical $\cdot\text{OH}$ est une réaction relativement rapide.

Références

- [1] Khettaf, S., *Evaluation physico-chimique de l'eau d'un barrage et proposition d'un traitement adapté pour une eau de haute qualité*. 2018, Université Batna 1.
- [2] Di Bella, G., M. Giustra, and G. Freni, *Optimisation of coagulation/flocculation for pre-treatment of high strength and saline wastewater: performance analysis with different coagulant doses*. Chemical Engineering Journal, 2014. **254**: p. 283-292.
- [3] Guida, M., et al., *Optimization of alum-coagulation/flocculation for COD and TSS removal from five municipal wastewater*. Desalination, 2007. **211**(1-3): p. 113-127.
- [4] Khettaf, S., et al., *Optimization of coagulation–flocculation process in the treatment of surface water for a maximum dissolved organic matter removal using RSM approach*. Water Supply, 2021. **21**(6): p. 3042-3056.
- [5] Pinotti, A. and N. Zaritzky, *Effect of aluminum sulfate and cationic polyelectrolytes on the destabilization of emulsified wastes*. Waste Management, 2001. **21**(6): p. 535-542.
- [6] Lu, S., et al., *Removal characteristics and mechanism of microplastics and tetracycline composite pollutants by coagulation process*. Science of the Total Environment, 2021. **786**: p. 147508.
- [7] Cosgrove, S., B. Jefferson, and P. Jarvis, *Pesticide removal from drinking water sources by adsorption: a review*. Environmental Technology Reviews, 2019. **8**(1): p. 1-24.
- [8] Mojiri, A., et al., *Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods*. Chemosphere, 2020. **253**: p. 126646.
- [9] Zhang, M., et al., *Study on optimal adsorption conditions of norfloxacin in water based on response surface methodology*. Water Supply, 2022. **22**(4): p. 3661-3672.
- [10] Baytar, O., A.A. Ceyhan, and Ö. Şahin, *Production of activated carbon from *Elaeagnus angustifolia* seeds using H_3PO_4 activator and methylene blue and malachite green adsorption*. International Journal of Phytoremediation, 2021. **23**(7): p. 693-703.
- [11] Yang, X., et al., *In-situ kinetic and thermodynamic study of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption on molecularly imprinted polymer based solid-phase microextraction coatings*. Sensors and Actuators A: Physical, 2020. **313**: p. 112190.
- [12] Ahmadijokani, F., et al., *Efficient removal of heavy metal ions from aqueous media by unmodified and modified nanodiamonds*. Journal of Environmental Management, 2022. **316**: p. 115214.
- [13] Al-Qaim, F.F., *Adsorption of Malachite Green (MG) on low cost–adsorbent from aqueous solution*. Journal of Babylon University/Pure and Applied Sciences, 2011. **1**(19): p. 48-56.
- [14] Cengiz Sahin, S. and S. Aksu, *Adsorption of dyes from aqueous textile by-products on activated carbon from *Scenedesmus obliquus**. Analytical Letters, 2017. **50**(11): p. 1812-1830.
- [15] Kuśmierk, K., M. Szala, and A. Świątkowski, *Adsorption of 2, 4-dichlorophenol and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions on carbonaceous materials obtained by combustion synthesis*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016. **63**: p. 371-378.
- [16] Ding, L., et al., *Adsorptive removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) from aqueous solutions using MIEX resin*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. **51**(34): p. 11226-11235.
- [17] Tu, M., C. Hurd, and J. Randall, *Weed control methods handbook, the nature conservancy*. Bull. Environ. Contam. Toxicol, 2001. **7**(1).

- [18] Aswani, M.T., et al., *Ultrasound–acid modified Merremia vitifolia biomass for the biosorption of herbicide 2, 4-D from aqueous solution*. Water Science and Technology, 2020. **82**(3): p. 468-480.
- [19] Njoku, V., M. Asif, and B. Hameed, *2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid adsorption onto coconut shell-activated carbon: isotherm and kinetic modeling*. Desalination and water treatment, 2015. **55**(1): p. 132-141.
- [20] Cocco, N.M., et al., *Mass transfer models for the adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and atrazine herbicides from agricultural wastewaters*. Chemical Engineering Communications, 2022: p. 1-12.
- [21] Brito, G.M., et al., *High-performance of activated biocarbon based on agricultural biomass waste applied for 2, 4-D herbicide removing from water: adsorption, kinetic and thermodynamic assessments*. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2020. **55**(9): p. 767-782.
- [22] Tavengwa, N.T., L. Chimuka, and L. Tichagwa, *Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of humic acid onto cellulose and powdered activated carbon*. Desalination and Water Treatment, 2016. **57**(36): p. 16843-16854.
- [23] Salman, J. and B. Hameed, *Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon*. Desalination, 2010. **256**(1-3): p. 129-135.
- [24] Essandoh, M., et al., *Phenoxy herbicide removal from aqueous solutions using fast pyrolysis switchgrass biochar*. Chemosphere, 2017. **174**: p. 49-57.
- [25] Franco, D., et al., *Transforming agricultural waste into adsorbent: application of Fagopyrum esculentum wheat husks treated with H₂SO₄ to adsorption of the 2, 4-D herbicide*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(6): p. 106872.
- [26] Salman, J., V. Njoku, and B. Hameed, *Batch and fixed-bed adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon*. Chemical Engineering Journal, 2011. **174**(1): p. 33-40.
- [27] Şahin, S. and S. Emik, *Fast and highly efficient removal of 2, 4-D using amino-functionalized poly (glycidyl methacrylate) adsorbent: optimization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*. Journal of Molecular Liquids, 2018. **260**: p. 195-202.
- [28] Manea, Y.K., et al., *In-grown flower like Al-Li/Th-LDH@ CNT nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of MG dye and selective adsorption of Cr (VI)*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022. **10**(1): p. 106848.
- [29] Yamil, L.d.O., et al., *High-performance removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide in water using activated carbon derived from Queen palm fruit endocarp (Syagrus romanzoffiana)*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(1): p. 104911.
- [30] Kavci, E., *Malachite green adsorption onto modified pine cone: Isotherms, kinetics and thermodynamics mechanism*. Chemical Engineering Communications, 2021. **208**(3): p. 318-327.
- [31] Aksu, Z. and E. Kabasakal, *Adsorption characteristics of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) from aqueous solution on powdered activated carbon*. Journal of Environmental Science and Health Part B, 2005. **40**(4): p. 545-570.
- [32] Calisto, J.S., et al., *Adsorption kinetic and thermodynamic studies of the 2, 4-dichlorophenoxyacetate (2, 4-D) by the [Co–Al–Cl] layered double hydroxide*. Heliyon, 2019. **5**(12): p. e02553.

- [33] Georjin, J., et al., *Transforming shrub waste into a high-efficiency adsorbent: application of Physalis peruvian chalice treated with strong acid to remove the 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(1): p. 104574.
- [34] Marcu, C., et al., *Adsorption Isotherms and Thermodynamics for Chromium (VI) Using an Anion Exchange Resin*. Analytical Letters, 2021. **54**(11): p. 1783-1793.
- [35] Benmahdi, F., S. Khettaf, and M. Kolli, *Efficient removal of Cr (VI) from aqueous solution using activated carbon synthesized from silver berry seeds: modeling and optimization using central composite design*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2022: p. 1-15.
- [36] Liu, W., et al., *Adsorption of 2, 4-D on magnetic graphene and mechanism study*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016. **509**: p. 367-375.
- [37] Chian, E.S., W.N. Bruce, and H.H. Fang, *Removal of pesticides by reverse osmosis*. Environmental Science & Technology, 1975. **9**(1): p. 52-59.
- [38] Koprivnjak, J., E. Perdue, and P. Pfromm, *Coupling reverse osmosis with electrodialysis to isolate natural organic matter from fresh waters*. Water Research, 2006. **40**(18): p. 3385-3392.
- [39] Oo, M.H. and L. Song, *Effect of pH and ionic strength on boron removal by RO membranes*. Desalination, 2009. **246**(1-3): p. 605-612.
- [40] Edwards, V.H. and P.F. Schubert, *Removal of 2, 4-D and Other Persistent Organic Molecules From Water Supplies by Reverse Osmosis*. Journal-American Water Works Association, 1974. **66**(10): p. 610-616.
- [41] Khettaf, S., et al., *Integrated ion exchange mixed bed with reverse osmosis and nanofiltration for isolation of neutral dissolved organic matter from natural waters*. Water and Environment Journal, 2016. **30**(3-4): p. 261-270.
- [42] Zhang, J., et al., *Removal of herbicide 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (MCPA) from saline industrial wastewater by reverse osmosis and nanofiltration*. Desalination, 2020. **496**: p. 114691.
- [43] Wang, X.-L., et al., *The electrostatic and steric-hindrance model for the transport of charged solutes through nanofiltration membranes*. Journal of membrane science, 1997. **135**(1): p. 19-32.
- [44] Boussahel, R., et al., *Removal of pesticide residues in water using the nanofiltration process*. Desalination, 2000. **132**(1-3): p. 205-209.
- [45] Zhang, Y., et al., *Removal of pesticides by nanofiltration: effect of the water matrix*. Separation and Purification Technology, 2004. **38**(2): p. 163-172.
- [46] Sanches, S., et al., *Nanofiltration of hormones and pesticides in different real drinking water sources*. Separation and Purification Technology, 2012. **94**: p. 44-53.
- [47] Ghaemi, N., et al., *Fabrication of cellulose acetate/sodium dodecyl sulfate nanofiltration membrane: characterization and performance in rejection of pesticides*. Desalination, 2012. **290**: p. 99-106.
- [48] Zhang, Y., et al., *Removal of bisphenol A by a nanofiltration membrane in view of drinking water production*. Water research, 2006. **40**(20): p. 3793-3799.
- [49] Toure, H. and A. Anwar Sadmani, *Nanofiltration of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonic acid as a function of water matrix properties*. Water Supply, 2019. **19**(8): p. 2199-2205.

- [50] Zandsalimi, Y., et al., *Photocatalytic removal of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution using tungsten oxide doped zinc oxide nanoparticles immobilised on glass beads*. Environmental Technology, 2022. **43**(5): p. 631-645.
- [51] Gaya, U.I. and A.H. Abdullah, *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems*. Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews, 2008. **9**(1): p. 1-12.
- [52] Singh, H. and M. Muneer, *Photodegradation of a herbicide derivative, 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid in aqueous suspensions of titanium dioxide*. Research on chemical intermediates, 2004. **30**(4-5): p. 317-329.
- [53] Huang, D., et al., *Preparation of graphene/TiO₂ composite nanomaterials and its photocatalytic performance for the degradation of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid*. Journal of Nanomaterials, 2016. **2016**.
- [54] Sandeep, S., et al., *Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid-A comparative study in hydrothermal TiO₂ and commercial TiO₂*. Applied Surface Science, 2018. **449**: p. 371-379.
- [55] Balakrishnan, A., S. Appunni, and K. Gopalram, *Immobilized TiO₂/chitosan beads for photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid*. International Journal of Biological Macromolecules, 2020. **161**: p. 282-291.
- [56] Alikhani, N., et al., *Photocatalytic degradation and adsorption of herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution using TiO₂/BiOBr/Bi₂S₃ nanostructure stabilized on the activated carbon under visible light*. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2021. **15**: p. 100415.
- [57] Amiri, F., et al., *Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions by Ag₃PO₄/TiO₂ nanoparticles under visible light: kinetic and thermodynamic studies*. Water Science and Technology, 2021. **83**(12): p. 3110-3122.
- [58] Zaghloul, E.E., et al., *Removing 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) from polluted water using zinc ferrite nanoparticles*. Egyptian Journal of Chemistry, 2020. **63**(4): p. 1411-1428.
- [59] Gharbani, P., A. Mehrizad, and S.A. Mosavi, *Optimization, kinetics and thermodynamics studies for photocatalytic degradation of Methylene Blue using cadmium selenide nanoparticles*. npj Clean Water, 2022. **5**(1): p. 34.
- [60] Romero, J.M., et al., *Hydrolysis reaction of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. A kinetic and computational study*. Chemical Physics Letters, 2015. **639**: p. 57-62.
- [61] Kırbıyık, Ç., A.E. Pütün, and E. Pütün, *Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of the adsorption of Fe (III) metal ions and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid onto biomass-based activated carbon by ZnCl₂ activation*. Surfaces and Interfaces, 2017. **8**: p. 182-192.
- [62] Quyen, N.D.V., et al., *Highly effective photocatalyst of TiO₂ nanoparticles dispersed on carbon nanotubes for methylene blue degradation in aqueous solution*. Vietnam Journal of Chemistry, 2021. **59**(2): p. 167-178.
- [63] Nejati, K., S. Davary, and M. Saati, *Study of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) removal by Cu-Fe-layered double hydroxide from aqueous solution*. Applied Surface Science, 2013. **280**: p. 67-73.
- [64] Dargahi, A., et al., *Electrodegradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide from aqueous solution using three-dimensional electrode reactor with G/β-PbO₂ anode*:

- Taguchi optimization and degradation mechanism determination*. RSC advances, 2018. **8**(69): p. 39256-39268.
- [65] Jaafarzadeh, N., F. Ghanbari, and A. Zahedi, *Coupling electrooxidation and Oxone for degradation of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) from aqueous solutions*. Journal of water process engineering, 2018. **22**: p. 203-209.
- [66] García, O., et al., *Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by electro-oxidation and electro-Fenton/BDD processes using a pre-pilot plant*. Electrocatalysis, 2013. **4**: p. 224-234.
- [67] Cai, J., et al., *Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by anodic oxidation and electro-Fenton using BDD anode: Influencing factors and mechanism*. Separation and Purification Technology, 2020. **230**: p. 115867.
- [68] Malpass, G.R.P., et al., *Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes*. Journal of hazardous materials, 2006. **137**(1): p. 565-572.
- [69] Rabaaoui, N., et al., *Anodic oxidation of o-nitrophenol on BDD electrode: variable effects and mechanisms of degradation*. Journal of hazardous materials, 2013. **250**: p. 447-453.
- [70] Xu, X., et al., *Photoelectrochemical degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid using electrochemically self-doped Blue TiO₂ nanotube arrays with formic acid as electrolyte*. Journal of hazardous materials, 2020. **382**: p. 121096.
- [71] Samai, S., *Etude cinétique et thermochimique des réactions impliquant des radicaux OH, Cl, NO₃, O₃ et HO₂ avec une série d'amides volatiles par modélisation moléculaire*. 2017, UB1.
- [72] Rouichi, S., et al., *Atmospheric reaction of Cl with 4-hydroxy-2-pentanone (4H2P): A theoretical study*. The Journal of Physical Chemistry A, 2018. **122**(8): p. 2135-2143.
- [73] Smith, S., et al., *Concentrations of OH and HO₂ radicals during NAMBLEX: measurements and steady state analysis*. Atmospheric Chemistry and Physics, 2006. **6**(5): p. 1435-1453.
- [74] Rouichi, S., *Etude cinétique et thermochimique des réactions impliquant des radicaux atmosphériques OH, Cl, NO₃, O₃ et HO₂ avec une série de dicétones et d'hydroxycétones C₅ par modélisation moléculaire*. 2019, UB1.
- [75] Samai, S., et al., *N, N-dimethylformamide (DMF), and N, N-dimethylacetamide (DMA) reactions with NO₃, OH and Cl: A theoretical study of the kinetics and mechanisms*. Arabian Journal of Chemistry, 2019. **12**(8): p. 4957-4970.



Conclusion générale



Conclusion générale

Nous rappelons que cette thèse de doctorat a été consacrée à l'étude de l'élimination d'un pesticide largement utilisé, l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D). La partie pratique du travail a consisté à appliquer les techniques des techniques de traitement conventionnelles employées dans la majorité des stations de production d'eau potable des barrages algériens, telles que l'adsorption sur charbon actif synthétisé à partir des noyaux d'*Elaeagnus angustifolia* (ce qui constitue une première application de ce type de matériau) et la coagulation-floculation. L'objectif était de vérifier la faisabilité de ces techniques pour l'élimination de ce polluant.

Par ailleurs, nous avons également étudié l'application de techniques de traitement sophistiquées et largement répandues, telles que la nanofiltration, l'osmose inverse et les procédés d'oxydation avancée (photocatalyse et oxydation anodique). Notre but était de suivre les développements mondiaux, de maîtriser les techniques de traitement modernes et d'anticiper les défis futurs liés aux techniques de traitement classiques pour l'élimination de ce pesticide. De plus, notre étude a visé à déterminer la technique la plus adéquate pour éliminer ce pesticide des milieux aqueux.

La partie théorique a été menée en utilisant des calculs de chimie quantique basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la fonctionnelle hybride B3LYP avec différentes bases. L'objectif a été de modéliser le traitement en appliquant les procédés d'oxydation avancée (dégradation par les radicaux $\cdot\text{OH}$) pour analyser la cinétique de dégradation et comprendre le mécanisme réactionnel lié à l'élimination de ce pesticide. De plus, l'analyse du mécanisme de dégradation de ce pesticide a impliqué le processus d'abstraction d'hydrogène. Cette recherche constitue une première étude scientifique menée sur ce type de sujet.

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- ✎ L'échec de l'élimination du 2,4-D par coagulation-floculation démontre clairement l'inadaptation de cette méthode au traitement du 2,4-D dans les milieux aqueux.
- ✎ L'élimination du 2,4-D dans les milieux aqueux par adsorption sur charbon actif synthétisé à partir de noyaux d'*Elaeagnus angustifolia* s'est avérée très efficace, atteignant un rendement d'élimination de 96% dans des conditions opératoires optimales.

- ✎ La membrane d'osmose inverse est capable d'éliminer intégralement le 2,4-D des milieux aqueux et peut être utilisée comme traitement de finition afin d'éliminer totalement ce polluant.
- ✎ L'élimination du 2,4-D dans les milieux aqueux à l'aide d'une membrane de nanofiltration s'est révélée très efficace, atteignant un rendement d'élimination de 97% dans des conditions opératoires optimales. Au vu de ce résultat, la nanofiltration peut être considérée comme une méthode de traitement durable.
- ✎ L'élimination du 2,4-D de milieux aqueux à l'aide de la membrane d'ultrafiltration s'est révélée être très faible, avec un rendement d'élimination ne dépassant pas 10 %. Ceci confirme que l'ultrafiltration est totalement inefficace pour éliminer le 2,4-D.
- ✎ L'utilisation de la photocatalyse est perçue comme une méthode écoénergétique très performante, capable d'éliminer jusqu'à 97% du 2,4-D contenu dans les milieux aqueux.
- ✎ L'utilisation de l'oxydation anodique avec des électrodes fabriquées à partir de batteries défectueuses et hors d'usage s'avère être une technique très efficace, offrant un rendement d'élimination de 78% pour éliminer le 2,4-D des milieux aqueux. De plus, cette méthode présente l'avantage supplémentaire de valoriser les déchets de plomb issus des batteries, la rendant ainsi potentiellement attrayante d'un point de vue environnemental et économique.
- ✎ Les calculs DFT ont permis d'élucider les mécanismes réactionnels et la cinétique de dégradation de ce pesticide lors de l'application des procédés d'oxydation avancée.
- ✎ D'après les calculs théoriques, la dégradation du 2,4-D par le radical $\cdot\text{OH}$ présente les caractéristiques suivantes :
 - ✓ Elle est spontanée, exothermique et suit principalement la voie deux.
 - ✓ Les constantes cinétiques sont plus élevées et les énergies d'activation plus faibles à l'état solvaté qu'à l'état gazeux.
 - ✓ La réaction de dégradation est plus rapide et nécessite moins d'énergie à l'état solvaté.
 - ✓ La dégradation du 2,4-D par le radical $\cdot\text{OH}$ est considérée comme une réaction relativement rapide.
 - ✓ Les résultats théoriques sont en accord avec les observations expérimentales.

En conclusion, cette thèse a permis d'apporter des connaissances précieuses sur les techniques de traitement de l'eau pour éliminer le pesticide 2,4-D, contribuant ainsi à l'amélioration de la qualité de l'eau potable et à la protection de la santé publique et de l'environnement.

Ce travail de recherche pourrait ouvrir de larges perspectives aussi bien pratiques que fondamentales :

- ✎ Amélioration des techniques existantes : Les résultats de cette thèse pourraient encourager la poursuite de l'amélioration des techniques de traitement, qu'elles soient conventionnelles ou sophistiquées, en optimisant les paramètres opératoires, en développant des matériaux adsorbants plus performants et en ajustant les conditions de réaction pour les procédés d'oxydation avancée ;
- ✎ Étude d'autres polluants : Les méthodes et les approches développées au cours de cette recherche pourraient être appliquées à d'autres polluants présents dans les milieux aqueux, tels que les polluants organiques volatils, les métaux lourds, les composés pharmaceutiques, etc. ;
- ✎ Approfondir la recherche sur les procédés d'oxydation avancée, tels que la photocatalyse et l'oxydation anodique, pour optimiser leur efficacité et leur applicabilité à grande échelle dans le traitement de l'eau ;
- ✎ Intégration de techniques de traitement multiples : Les travaux futurs pourraient se concentrer sur l'intégration de différentes techniques de traitement pour obtenir des systèmes de traitement d'eau plus efficaces, durables et économiques. Les combinaisons de procédés pourraient inclure des techniques conventionnelles, des procédés d'oxydation avancée, ainsi que des méthodes de séparation membranaire ;
- ✎ Modélisation et simulation : Les travaux futurs pourraient également étendre l'utilisation des méthodes de chimie quantique pour modéliser et simuler les mécanismes réactionnels et la cinétique de dégradation d'autres polluants, aidant ainsi à la conception de procédés de traitement plus efficaces ;
- ✎ Évaluation des impacts environnementaux et sanitaires : Les études futures pourraient inclure une évaluation plus approfondie des impacts environnementaux et sanitaires des techniques de traitement de l'eau, en examinant les produits de dégradation, les sous-produits potentiellement nocifs et les risques associés à leur présence dans les milieux aqueux.



Annexe



Tableau 01 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule 2,4-D calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311G++ (d, p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1454.734902 (ua)			ESCF = -1454.744839 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-0.2475250	0.0877720	-0.6331820	-0.2430540	0.1003840	-0.5974830
2	C	0.6094680	1.0708030	-0.1230570	0.6445660	1.0750730	-0.1248750
3	C	1.9225050	0.7663470	0.2244650	1.9575060	0.7518890	0.2045860
4	C	2.3786140	-0.5348240	0.0474270	2.3788000	-0.5637860	0.0484430
5	C	1.5508040	-1.5266760	-0.4687540	1.5229010	-1.5505110	-0.4289560
6	C	0.2399250	-1.2069170	-0.8057800	0.2127410	-1.2082010	-0.7494080
7	H	2.5745600	1.5351440	0.6153270	2.6329760	1.5143930	0.5669520
8	H	1.9239370	-2.5333090	-0.6036760	1.8688570	-2.5684870	-0.5494220
9	H	-0.4356600	-1.9548080	-1.1996790	-0.4795230	-1.9530430	-1.1194040
10	C	-2.5247640	0.4875220	-0.0575990	-2.5090540	0.5016890	0.0277050
11	H	-2.1530480	0.9352910	0.8695340	-2.0954920	0.8439800	0.9799430
12	H	-3.3051850	1.1442670	-0.4479350	-3.2555160	1.2313970	-0.2926090
13	O	-1.5214680	0.3983180	-1.0504500	-1.5192210	0.4368300	-0.9898640
14	C	-3.1540780	-0.8610330	0.2656510	-3.2118510	-0.8319150	0.2395270
15	O	-2.8475730	-1.9250230	-0.1997970	-3.0126260	-1.8450310	-0.3830420
16	O	-4.1428250	-0.6964880	1.1752370	-4.1172590	-0.7208840	1.2271180
17	H	-4.5251820	-1.5686140	1.3562040	-4.5702870	-1.5726280	1.3361670
18	Cl	0.0448830	2.7193580	0.0659650	0.1129970	2.7378770	0.0397200
19	Cl	4.0354590	-0.9234990	0.4819930	4.0385620	-0.9796810	0.4618940

Tableau 02 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule 2,4-D calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1454.783817 (ua)			ESCF = -1454.792970 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-0.2428010	0.0808520	-0.6401810	-0.2378990	0.0869560	-0.6130390
2	C	0.6044300	1.0651880	-0.1240590	0.6326140	1.0667270	-0.1272700
3	C	1.9141790	0.7651620	0.2276540	1.9425730	0.7541200	0.2115080
4	C	2.3790910	-0.5292550	0.0499990	2.3811080	-0.5518940	0.0516230
5	C	1.5599630	-1.5206890	-0.4727980	1.5418140	-1.5414030	-0.4405270
6	C	0.2522810	-1.2072350	-0.8126960	0.2342790	-1.2116890	-0.7684460
7	H	2.5588720	1.5347570	0.6235590	2.6049150	1.5202020	0.5844110
8	H	1.9377450	-2.5231050	-0.6090570	1.8992970	-2.5526280	-0.5649840
9	H	-0.4150700	-1.9571010	-1.2113260	-0.4442020	-1.9609220	-1.1490170
10	C	-2.5162660	0.4854630	-0.0714180	-2.5009450	0.4972630	-0.0024820
11	H	-2.1453070	0.9432900	0.8485610	-2.0920330	0.8686510	0.9384010
12	H	-3.2943660	1.1388110	-0.4671770	-3.2489430	1.2139810	-0.3419400
13	O	-1.5147500	0.3820160	-1.0583260	-1.5122530	0.4058860	-1.0119770
14	C	-3.1486650	-0.8555260	0.2702620	-3.1999420	-0.8293260	0.2510770
15	O	-2.8478760	-1.9235600	-0.1823030	-2.9999370	-1.8588850	-0.3378980
16	O	-4.1320100	-0.6778440	1.1786410	-4.1036190	-0.6900280	1.2325730
17	H	-4.5154730	-1.5459370	1.3697200	-4.5542350	-1.5377560	1.3671900
18	Cl	0.0360910	2.6991290	0.0640790	0.0887140	2.7118130	0.0387620
19	Cl	4.0237560	-0.9073280	0.4877470	4.0289370	-0.9489800	0.4747490

Tableau 03 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule 2,4-D calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1454.755731 (ua)			ESCF = -1454.765079 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-0.2450430	0.0837570	-0.6384650	-0.2411440	0.0933000	-0.6096180
2	C	0.6052650	1.0662660	-0.1249830	0.6346750	1.0693540	-0.1272520
3	C	1.9151390	0.7655130	0.2254980	1.9443870	0.7532720	0.2089780
4	C	2.3757640	-0.5305030	0.0477230	2.3758200	-0.5551890	0.0488080
5	C	1.5546040	-1.5217000	-0.4721340	1.5318820	-1.5426330	-0.4393880
6	C	0.2459200	-1.2065440	-0.8110360	0.2237530	-1.2086070	-0.7652400
7	H	2.5625360	1.5347470	0.6201460	2.6113030	1.5175530	0.5800290
8	H	1.9312330	-2.5258340	-0.6076330	1.8856510	-2.5563970	-0.5632300
9	H	-0.4248310	-1.9557490	-1.2079890	-0.4599360	-1.9558660	-1.1431640
10	C	-2.5179870	0.4848950	-0.0639950	-2.5032520	0.4977970	0.0088850
11	H	-2.1433770	0.9372290	0.8581730	-2.0902590	0.8596310	0.9526300
12	H	-3.2984890	1.1398920	-0.4547850	-3.2542110	1.2168460	-0.3219180
13	O	-1.5188970	0.3888170	-1.0583760	-1.5171940	0.4197150	-1.0087400
14	C	-3.1472560	-0.8590650	0.2690910	-3.1977640	-0.8331590	0.2480870
15	O	-2.8448930	-1.9248680	-0.1921900	-2.9968690	-1.8557030	-0.3562420
16	O	-4.1318140	-0.6905120	1.1817320	-4.0994860	-0.7105520	1.2370480
17	H	-4.5125150	-1.5641380	1.3652580	-4.5467090	-1.5645750	1.3602760
18	Cl	0.0355210	2.7109740	0.0660110	0.0926250	2.7264040	0.0419350
19	Cl	4.0310580	-0.9138770	0.4861840	4.0339870	-0.9610910	0.4709640

Tableau 04 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule 2,4-DH1 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1454.084526 (ua)			ESCF = -1454.100333 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	0.2417010	-0.2852650	0.8915940	0.1210420	-0.1161280	0.1118140
2	C	-0.2538810	0.8588640	0.2656520	-0.7425570	0.9759790	-0.0237930
3	C	-1.5598020	0.8813290	-0.2132710	-2.1181690	0.7831530	-0.0678000
4	C	-2.3617270	-0.2417990	-0.0453040	-2.6190420	-0.5113970	0.0266260
5	C	-1.8865370	-1.3796430	0.5985040	-1.7755170	-1.6069820	0.1724460
6	C	-0.5790210	-1.3907820	1.0693330	-0.4002450	-1.4028810	0.2205840
7	H	-1.9406170	1.7660640	-0.7042540	-2.7806290	1.6303080	-0.1785880
8	H	-2.5255020	-2.2430160	0.7265770	-2.1796850	-2.6063430	0.2602490
9	H	-0.1770050	-2.2617610	1.5713600	0.2625710	-2.2460630	0.3662000
10	C	2.6426670	-0.3234330	0.7564290	2.3619860	-0.7277750	-0.2911610
11	H	3.5199500	-0.1131840	1.3491910	2.0333980	-1.5321080	-0.9335300
12	O	1.5058860	-0.3075330	1.4732130	1.4716730	0.1512910	0.1883750
13	C	2.7307230	-0.7041400	-0.6287640	3.7432850	-0.4857750	0.0273480
14	O	1.8134590	-1.0614120	-1.3460480	4.1701560	0.4160460	0.7322460
15	O	4.0227970	-0.6228430	-1.0650810	4.5470100	-1.4085480	-0.5649700
16	H	4.0180160	-0.8934950	-1.9942960	5.4622980	-1.2082340	-0.3172160
17	Cl	0.7454920	2.2805980	0.0842900	-0.0971780	2.5951840	-0.1483450
18	Cl	-4.0088280	-0.2106620	-0.6496020	-4.3577260	-0.7573630	-0.0339320

Tableau 05 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule 2,4-DH1 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1454.134379 (ua)			ESCF = -1454.149390 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	0.2393210	-0.2868910	0.8878780	0.1198610	-0.1164640	0.1001990
2	C	-0.2547780	0.8570280	0.2667590	-0.7423790	0.9744670	-0.0264200
3	C	-1.5579180	0.8781110	-0.2112610	-2.1147950	0.7801190	-0.0646560
4	C	-2.3597070	-0.2418430	-0.0479150	-2.6163670	-0.5107960	0.0262690
5	C	-1.8835820	-1.3786190	0.5908240	-1.7726990	-1.6036510	0.1632880
6	C	-0.5795830	-1.3903170	1.0606270	-0.4010090	-1.4002810	0.2053820
7	H	-1.9381180	1.7626590	-0.6987430	-2.7764630	1.6262830	-0.1681140
8	H	-2.5207790	-2.2411110	0.7161690	-2.1757860	-2.6014200	0.2485830
9	H	-0.1788860	-2.2617780	1.5586470	0.2605190	-2.2430410	0.3431540
10	C	2.6361530	-0.3267880	0.7581410	2.3596060	-0.7335160	-0.2826270
11	H	3.5109740	-0.1237030	1.3537860	2.0365230	-1.5573130	-0.8992450
12	O	1.5000790	-0.3102830	1.4672300	1.4665750	0.1503700	0.1693410
13	C	2.7289590	-0.6945750	-0.6273930	3.7378250	-0.4798810	0.0298410
14	O	1.8133890	-1.0386150	-1.3489880	4.1592470	0.4414100	0.7079380
15	O	4.0196310	-0.6193020	-1.0588160	4.5450640	-1.4131880	-0.5322690
16	H	4.0148050	-0.8813790	-1.9891660	5.4573920	-1.2012660	-0.2885850
17	Cl	0.7375780	2.2681050	0.0898130	-0.1042010	2.5832810	-0.1449160
18	Cl	-3.9944010	-0.2096180	-0.6475810	-4.3422430	-0.7545730	-0.0258790

Tableau 06 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule 2,4-DH1 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1454.105438 (ua)			ESCF = -1454.114537 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	0.2438910	-0.2666270	0.8907400	0.2499510	-0.2133780	0.8839330
2	C	-0.2579490	0.8661240	0.2564730	-0.2835020	0.8955650	0.2342050
3	C	-1.5618650	0.8767250	-0.2197520	-1.5901520	0.8683290	-0.2341180
4	C	-2.3556080	-0.2468360	-0.0421270	-2.3506720	-0.2742940	-0.0312360
5	C	-1.8732550	-1.3743520	0.6080590	-1.8384580	-1.3797720	0.6336850
6	C	-0.5676140	-1.3740300	1.0763370	-0.5299470	-1.3388690	1.0952880
7	H	-1.9478990	1.7539880	-0.7175510	-2.0017710	1.7273600	-0.7432390
8	H	-2.5061580	-2.2397910	0.7432820	-2.4468360	-2.2587800	0.7915680
9	H	-0.1607500	-2.2383620	1.5838910	-0.1025900	-2.1830780	1.6194940
10	C	2.6406100	-0.3108120	0.7575080	2.6530690	-0.3076310	0.7667490
11	H	3.5188620	-0.0910040	1.3437420	3.5323520	-0.1240310	1.3638100
12	O	1.5065960	-0.2729740	1.4738080	1.5153640	-0.1664810	1.4610410
13	C	2.7278210	-0.7131070	-0.6188960	2.7484660	-0.7276890	-0.6021550
14	O	1.8086520	-1.0752950	-1.3301590	1.8232100	-1.0167620	-1.3468830
15	O	4.0196470	-0.6501550	-1.0573770	4.0506290	-0.7733140	-0.9968820
16	H	4.0087750	-0.9370350	-1.9829920	4.0657070	-1.0651920	-1.9220970
17	Cl	0.7336840	2.2887550	0.0599400	0.6801630	2.3343820	0.0037040
18	Cl	-4.0024000	-0.2301030	-0.6429170	-4.0044580	-0.3095230	-0.6228720

Tableau 07 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule 2,4-DH2 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1454.053039 (ua)			ESCF = -1454.061808 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-0.2914860	0.0653080	-0.5906330	-0.2776200	0.0470780	-0.5645990
2	C	0.5722560	1.0620320	-0.1209510	0.5913760	1.0522000	-0.1229710
3	C	1.8934400	0.7667840	0.2016950	1.9163680	0.7638820	0.1894070
4	C	2.3501300	-0.5365650	0.0400270	2.3677550	-0.5430650	0.0436900
5	C	1.5135370	-1.5409190	-0.4371380	1.5290680	-1.5569840	-0.4074120
6	C	0.1946300	-1.2306710	-0.7500650	0.2059770	-1.2511500	-0.7089920
7	H	2.5520360	1.5447910	0.5622750	2.5789770	1.5477090	0.5292670
8	H	1.8858790	-2.5492320	-0.5603220	1.8973960	-2.5678780	-0.5196380
9	H	-0.4820510	-1.9902710	-1.1211820	-0.4706640	-2.0198490	-1.0605700
10	C	-2.5514400	0.5135510	0.0374950	-2.5323810	0.5162820	0.0912320
11	H	-2.1329990	0.9206290	0.9627370	-2.0847320	0.8491920	1.0306610
12	H	-3.3060440	1.2149060	-0.3269230	-3.2443470	1.2775750	-0.2344650
13	O	-1.5794270	0.3614080	-0.9838650	-1.5721150	0.3375170	-0.9440150
14	C	-3.2373720	-0.7998700	0.3431610	-3.2884160	-0.7667230	0.3322830
15	O	-2.9951770	-1.8737740	-0.2622040	-3.1032200	-1.8244630	-0.3247220
16	O	-4.1184410	-0.9285870	1.2255540	-4.1847450	-0.9019390	1.2003740
17	Cl	0.0062130	2.7112860	0.0443180	0.0249700	2.7043830	0.0153420
18	Cl	4.0152790	-0.9119390	0.4442700	4.0415740	-0.9129000	0.4367650

Tableau 08 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule 2,4-DH2 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1454.101655 (ua)			ESCF = -1454.109631 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-0.2865260	0.0617850	-0.5945820	-0.2741400	0.0426780	-0.5716780
2	C	0.5714340	1.0582270	-0.1222750	0.5870320	1.0479890	-0.1240370
3	C	1.8892760	0.7643440	0.2025480	1.9086010	0.7623930	0.1922610
4	C	2.3502670	-0.5340950	0.0420880	2.3667490	-0.5384900	0.0457250
5	C	1.5180970	-1.5368700	-0.4374100	1.5348810	-1.5511760	-0.4117140
6	C	0.2025380	-1.2297300	-0.7511660	0.2154100	-1.2497670	-0.7161300
7	H	2.5436860	1.5419640	0.5655240	2.5653140	1.5463540	0.5368920
8	H	1.8917630	-2.5424540	-0.5601670	1.9068110	-2.5583130	-0.5254620
9	H	-0.4696240	-1.9900290	-1.1231340	-0.4549920	-2.0190450	-1.0722210
10	C	-2.5412890	0.5127160	0.0305130	-2.5245130	0.5156670	0.0748150
11	H	-2.1215240	0.9197430	0.9526230	-2.0800060	0.8615450	1.0086570
12	H	-3.2914050	1.2169080	-0.3322260	-3.2364400	1.2710830	-0.2585570
13	O	-1.5721310	0.3527480	-0.9861230	-1.5653610	0.3258860	-0.9524980
14	C	-3.2344260	-0.7923920	0.3430590	-3.2799760	-0.7614120	0.3348080
15	O	-2.9989800	-1.8721600	-0.2473850	-3.0975750	-1.8288150	-0.3004430
16	O	-4.1187170	-0.9078060	1.2203180	-4.1756410	-0.8810060	1.2015260
17	Cl	0.0055510	2.6941070	0.0428480	0.0193270	2.6860720	0.0158680
18	Cl	4.0032430	-0.9030650	0.4469320	4.0279470	-0.9000380	0.4416450

Tableau 09 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule 2,4-DH2 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1454.073587 (ua)			ESCF = -1454.081724 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-0.2891560	0.0636510	-0.5934680	-0.2771940	0.0464150	-0.5702290
2	C	0.5710480	1.0588020	-0.1234800	0.5870800	1.0494890	-0.1248020
3	C	1.8890720	0.7650710	0.2004360	1.9085890	0.7627360	0.1902190
4	C	2.3467850	-0.5346490	0.0400110	2.3622360	-0.5398400	0.0433510
5	C	1.5134570	-1.5376360	-0.4368690	1.5280710	-1.5517940	-0.4112670
6	C	0.1968690	-1.2296660	-0.7501830	0.2077110	-1.2483960	-0.7148080
7	H	2.5455080	1.5427760	0.5622930	2.5681200	1.5460160	0.5338160
8	H	1.8866330	-2.5447000	-0.5587290	1.8982310	-2.5608320	-0.5242550
9	H	-0.4777120	-1.9898850	-1.1209250	-0.4658850	-2.0170230	-1.0692860
10	C	-2.5428750	0.5117640	0.0383560	-2.5265190	0.5149690	0.0844290
11	H	-2.1183130	0.9138670	0.9613400	-2.0771880	0.8543460	1.0192160
12	H	-3.2956010	1.2169530	-0.3197480	-3.2420190	1.2711320	-0.2425140
13	O	-1.5768810	0.3577490	-0.9868860	-1.5705280	0.3345460	-0.9524340
14	C	-3.2320120	-0.7969110	0.3439780	-3.2764540	-0.7669630	0.3352310
15	O	-2.9986970	-1.8711730	-0.2624730	-3.0940650	-1.8269610	-0.3172340
16	O	-4.1095910	-0.9236770	1.2288760	-4.1661770	-0.9008880	1.2087850
17	Cl	0.0026280	2.7050810	0.0440640	0.0178760	2.6984530	0.0179390
18	Cl	4.0104150	-0.9077150	0.4457560	4.0341110	-0.9070950	0.4395520

Tableau 10 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule 2,4-DH3 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1454.041991 (ua)			ESCF = -1454.051663 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-0.2328430	0.0935560	-0.6342910	-0.2290880	0.1050610	-0.5987490
2	C	0.6090070	1.0955750	-0.1118840	0.6442050	1.0996350	-0.1150620
3	C	1.8882080	0.7356590	0.2113500	1.9211970	0.7197020	0.1918980
4	C	2.4238420	-0.5136320	0.0558410	2.4245770	-0.5452280	0.0566690
5	C	1.5930480	-1.5053110	-0.4748750	1.5648160	-1.5319090	-0.4339150
6	C	0.2784870	-1.1934980	-0.8118710	0.2511790	-1.1967670	-0.7546250
7	H	1.9756260	-2.5092300	-0.6149770	1.9200080	-2.5476080	-0.5590690
8	H	-0.3858470	-1.9480010	-1.2114790	-0.4301380	-1.9484690	-1.1301140
9	C	-2.5136860	0.4811820	-0.0639550	-2.4996670	0.4968140	0.0191170
10	H	-2.1468040	0.9387260	0.8600720	-2.0924260	0.8532310	0.9686700
11	H	-3.2972740	1.1287850	-0.4624610	-3.2499610	1.2161740	-0.3142550
12	O	-1.5058770	0.3910960	-1.0544390	-1.5034610	0.4286790	-0.9946850
13	C	-3.1302900	-0.8714880	0.2662230	-3.1880900	-0.8425180	0.2407290
14	O	-2.8088320	-1.9346710	-0.1905500	-2.9676320	-1.8603660	-0.3664680
15	O	-4.1244770	-0.7105560	1.1696060	-4.1050280	-0.7297340	1.2166750
16	H	-4.4986680	-1.5850240	1.3565140	-4.5480530	-1.5857460	1.3335870
17	Cl	0.0573950	2.7447490	0.0880460	0.1286690	2.7637350	0.0601980
18	Cl	4.0821230	-0.8579520	0.5034930	4.0874950	-0.9122610	0.4821920

Tableau 11 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule 2,4-DH3 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1454.090863 (ua)			ESCF = -1454.099784 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-0.2275150	0.0872410	-0.6396490	-0.2224310	0.0902970	-0.6117680
2	C	0.6039830	1.0916140	-0.1124210	0.6322060	1.0917990	-0.1166450
3	C	1.8795200	0.7325750	0.2123940	1.9065310	0.7197900	0.1964600
4	C	2.4257030	-0.5085240	0.0588370	2.4299600	-0.5330300	0.0605460
5	C	1.6008770	-1.4981720	-0.4774620	1.5848680	-1.5216340	-0.4435420
6	C	0.2893100	-1.1938390	-0.8173620	0.2732160	-1.2016340	-0.7712010
7	H	1.9872040	-2.4984050	-0.6188770	1.9514740	-2.5307740	-0.5723100
8	H	-0.3669620	-1.9501370	-1.2211070	-0.3938630	-1.9581710	-1.1562080
9	C	-2.5049150	0.4789810	-0.0759890	-2.4905370	0.4914100	-0.0086840
10	H	-2.1388790	0.9444770	0.8418940	-2.0870520	0.8726830	0.9303980
11	H	-3.2858860	1.1243040	-0.4785810	-3.2397220	1.2010740	-0.3590460
12	O	-1.4987670	0.3763540	-1.0603650	-1.4953930	0.3957990	-1.0139940
13	C	-3.1257100	-0.8663040	0.2698190	-3.1799140	-0.8388690	0.2511110
14	O	-2.8105310	-1.9329960	-0.1757500	-2.9588890	-1.8730670	-0.3216980
15	O	-4.1150290	-0.6931530	1.1717980	-4.0983190	-0.6964270	1.2176680
16	H	-4.4910270	-1.5636210	1.3670530	-4.5410860	-1.5472920	1.3587450
17	Cl	0.0489880	2.7258810	0.0865050	0.1038530	2.7378640	0.0583800
18	Cl	4.0711680	-0.8435100	0.5085040	-0.2224310	0.0902970	-0.6117680

Tableau12 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule 2,4-DH3 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1454.062348 (ua)			ESCF = -1454.071488 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-0.2302120	0.0890460	-0.6392590	-0.2266720	0.0971720	-0.6094230
2	C	0.6049870	1.0904530	-0.1138590	0.6351830	1.0930320	-0.1172780
3	C	1.8813250	0.7347930	0.2118020	1.9096140	0.7206450	0.1951130
4	C	2.4210170	-0.5089970	0.0561790	2.4221680	-0.5366000	0.0572290
5	C	1.5972550	-1.5004540	-0.4778390	1.5743540	-1.5245380	-0.4428610
6	C	0.2848450	-1.1934690	-0.8166570	0.2625560	-1.1978890	-0.7683120
7	H	1.9834620	-2.5018290	-0.6183290	1.9371700	-2.5361510	-0.5707120
8	H	-0.3744460	-1.9493860	-1.2193020	-0.4102550	-1.9522320	-1.1509420
9	C	-2.5068910	0.4785690	-0.0706030	-2.4931680	0.4927780	0.0021540
10	H	-2.1372250	0.9408920	0.8483170	-2.0855240	0.8656480	0.9437370
11	H	-3.2902800	1.1244760	-0.4699230	-3.2460870	1.2039310	-0.3400160
12	O	-1.5030900	0.3809330	-1.0623260	-1.5009640	0.4105110	-1.0118130
13	C	-3.1239740	-0.8691450	0.2696350	-3.1764470	-0.8424750	0.2486210
14	O	-2.8064270	-1.9344430	-0.1822020	-2.9542100	-1.8695860	-0.3399700
15	O	-4.1146720	-0.7036870	1.1753200	-4.0922770	-0.7171860	1.2234580
16	H	-4.4873650	-1.5794220	1.3651380	-4.5308890	-1.5747840	1.3533970
17	Cl	0.0473090	2.7358370	0.0881240	0.1088020	2.7517450	0.0615400
18	Cl	4.0779410	-0.8477150	0.5078390	4.0835310	-0.8934550	0.4913830

Tableau 13 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule 2,4-DH4 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1454.042709 (ua)			ESCF = -1454.052295 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-0.2369100	0.0792750	-0.6270020	-0.2334570	0.0983110	-0.5776750
2	C	0.6458350	1.0445240	-0.1184710	0.6877480	1.0523690	-0.1182360
3	C	1.9597140	0.7269450	0.2197810	2.0018910	0.7116300	0.1949290
4	C	2.4098590	-0.5822710	0.0398580	2.4092040	-0.6146510	0.0414150
5	C	1.5223300	-1.4957850	-0.4654910	1.4864160	-1.5185390	-0.4143390
6	C	0.2230210	-1.2345690	-0.8089870	0.1860380	-1.2323390	-0.7343170
7	H	2.6236940	1.4895320	0.6063030	2.6952130	1.4658260	0.5444800
8	H	-0.4610270	-1.9803760	-1.1946880	-0.5212480	-1.9713810	-1.0899410
9	C	-2.5058570	0.4926490	-0.0295800	-2.4924520	0.5027970	0.0724190
10	H	-2.1223270	0.9031500	0.9097940	-2.0704200	0.7877490	1.0397680
11	H	-3.2738830	1.1759870	-0.3976680	-3.2213220	1.2637940	-0.2124900
12	O	-1.5050660	0.4173090	-1.0284350	-1.5019020	0.4677360	-0.9485570
13	C	-3.1566430	-0.8554670	0.2490330	-3.2205160	-0.8259840	0.2157560
14	O	-2.8624160	-1.9077680	-0.2496800	-3.0188650	-1.8174150	-0.4402330
15	O	-4.1455190	-0.7050900	1.1595760	-4.1469280	-0.7383030	1.1848050
16	H	-4.5409370	-1.5766760	1.3135530	-4.6121680	-1.5876440	1.2545580
17	Cl	0.1027870	2.6991060	0.0819810	0.1867350	2.7232210	0.0533380
18	Cl	4.0566470	-1.0225790	0.4448520	4.0557520	-1.0935770	0.4181800

Tableau 14 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule 2,4-DH4 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1454.091595 (ua)			ESCF = -1454.100431 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-0.2324230	0.0732220	-0.6354350	-0.2292770	0.0879740	-0.5942880
2	C	0.6396640	1.0399830	-0.1193630	0.6759080	1.0461560	-0.1202560
3	C	1.9497640	0.7245350	0.2228880	1.9863790	0.7116760	0.2012840
4	C	2.4108880	-0.5773270	0.0419940	2.4108200	-0.6054170	0.0434450
5	C	1.5292680	-1.4872910	-0.4715770	1.4993050	-1.5081650	-0.4275140
6	C	0.2337720	-1.2345280	-0.8192060	0.2026180	-1.2345620	-0.7557080
7	H	2.6062710	1.4879060	0.6155790	2.6681120	1.4686410	0.5619480
8	H	-0.4418810	-1.9820890	-1.2101370	-0.4926600	-1.9770870	-1.1209020
9	C	-2.4974410	0.4911100	-0.0442130	-2.4838360	0.5016790	0.0442730
10	H	-2.1150140	0.9131510	0.8880090	-2.0649910	0.8151050	1.0017510
11	H	-3.2645970	1.1696220	-0.4178940	-3.2159540	1.2503140	-0.2579290
12	O	-1.4989860	0.4026750	-1.0378260	-1.4961500	0.4432830	-0.9711520
13	C	-3.1490560	-0.8508190	0.2541310	-3.2064610	-0.8236500	0.2267900
14	O	-2.8607750	-1.9071140	-0.2328110	-3.0118870	-1.8269790	-0.4077000
15	O	-4.1304900	-0.6886900	1.1662730	-4.1200030	-0.7163460	1.2018920
16	H	-4.5259750	-1.5569010	1.3308490	-4.5832710	-1.5630010	1.2941500
17	Cl	0.0934290	2.6797120	0.0816750	0.1650740	2.6997770	0.0553800
18	Cl	4.0451940	-1.0067690	0.4508660	4.0455350	-1.0672950	0.4286500

Tableau 15 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule 2,4-DH4 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1454.063214 (ua)			ESCF = -1454.072242 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-0.2345780	0.0757060	-0.6331040	-0.2317780	0.0914360	-0.5923380
2	C	0.6414100	1.0401550	-0.1205190	0.6769460	1.0467250	-0.1206980
3	C	1.9520530	0.7260500	0.2210100	1.9877890	0.7131130	0.2002680
4	C	2.4065300	-0.5780130	0.0399120	2.4055540	-0.6058670	0.0414960
5	C	1.5257980	-1.4908670	-0.4698830	1.4950460	-1.5109280	-0.4268210
6	C	0.2291430	-1.2337150	-0.8152170	0.1975260	-1.2325410	-0.7531430
7	H	2.6113860	1.4889710	0.6118160	2.6722490	1.4691630	0.5598850
8	H	-0.4502880	-1.9807410	-1.2041240	-0.5012890	-1.9741830	-1.1170790
9	C	-2.4988430	0.4903150	-0.0364180	-2.4858480	0.5005060	0.0514950
10	H	-2.1121440	0.9057880	0.8978910	-2.0631860	0.8078710	1.0101510
11	H	-3.2673840	1.1716210	-0.4047800	-3.2202440	1.2503940	-0.2452990
12	O	-1.5027780	0.4085500	-1.0373610	-1.5003140	0.4507310	-0.9709900
13	C	-3.1492060	-0.8536040	0.2525550	-3.2048630	-0.8273010	0.2250240
14	O	-2.8607360	-1.9075220	-0.2436120	-3.0075350	-1.8269280	-0.4177490
15	O	-4.1316520	-0.6999470	1.1687900	-4.1198540	-0.7306260	1.2034010
16	H	-4.5256180	-1.5730470	1.3252530	-4.5801780	-1.5825040	1.2877820
17	Cl	0.0932100	2.6908810	0.0826660	0.1645850	2.7116330	0.0571570
18	Cl	4.0521740	-1.0130800	0.4491810	4.0514180	-1.0743990	0.4272880

Tableau 16 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule 2,4-DH5 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1454.041839 (ua)			ESCF = -1454.058936 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	0.5979560	1.0881150	-0.1112860	0.3382760	0.3293000	-0.3798790
2	C	1.9058260	0.7392090	0.2225930	-0.7514960	1.1515700	-0.0404540
3	C	2.3398280	-0.5671930	0.0177440	-2.0298780	0.6273690	0.1279080
4	C	1.4899030	-1.5417300	-0.5183810	-2.2442650	-0.7382530	-0.0400780
5	C	0.2234800	-1.1177390	-0.8204180	-1.1956600	-1.6003680	-0.3766520
6	C	2.5755550	1.4826170	0.6312630	0.0278580	-1.0053230	-0.5270190
7	H	1.8264030	-2.5583380	-0.6787440	-2.8479690	1.2843040	0.3879970
8	H	-2.5731590	0.4716000	-0.0606520	-1.3522090	-2.6637570	-0.5083450
9	C	-2.2381720	0.9287110	0.8765460	2.6297110	0.0062800	-0.8821030
10	H	-3.3975580	1.0749570	-0.4454120	2.3312330	-0.7187490	-1.6451850
11	H	-1.5618030	0.4873090	-1.0510340	3.4217420	0.6308480	-1.2968960
12	O	-3.0965540	-0.9277310	0.2312790	1.5651600	0.8821550	-0.5480620
13	C	-2.6971400	-1.9538050	-0.2461930	3.1794580	-0.7262660	0.3335980
14	O	-4.1065810	-0.8576330	1.1307260	2.8073740	-0.5776790	1.4702230
15	O	-4.4181190	-1.7607260	1.2947870	4.1628380	-1.5596760	-0.0403230
16	H	0.0710920	2.7428140	0.1343220	4.5164920	-2.0049200	0.7467620
17	Cl	3.9893030	-0.9962750	0.4405110	-0.4915100	2.8723320	0.1765200
18	Cl	0.5979560	1.0881150	-0.1112860	-3.8659180	-1.3871540	0.1746000

Tableau 17 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule 2,4-DH5 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1454.090890 (ua)			ESCF = -1454.107524 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-0.2893630	0.1323030	-0.6582130	0.3337760	0.3242150	-0.3858950
2	C	0.5901510	1.0794170	-0.1121020	-0.7499440	1.1480550	-0.0415870
3	C	1.8953420	0.7391550	0.2283080	-2.0253360	0.6257400	0.1300910
4	C	2.3442860	-0.5581440	0.0204480	-2.2459920	-0.7353950	-0.0381720
5	C	1.5079270	-1.5338820	-0.5271780	-1.2017310	-1.5964980	-0.3791350
6	C	0.2435980	-1.1200430	-0.8331870	0.0187960	-1.0057730	-0.5333560
7	H	2.5537760	1.4851040	0.6453350	-2.8392410	1.2831820	0.3938090
8	H	1.8542220	-2.5443840	-0.6910580	-1.3618460	-2.6571510	-0.5116200
9	C	-2.5642830	0.4681810	-0.0815610	2.6199060	-0.0029750	-0.8844450
10	H	-2.2307840	0.9417220	0.8454460	2.3200200	-0.7387030	-1.6338050
11	H	-3.3858150	1.0660240	-0.4760260	3.4083600	0.6136130	-1.3127650
12	O	-1.5537600	0.4613820	-1.0665880	1.5583370	0.8712410	-0.5573600
13	C	-3.0919970	-0.9218930	0.2384960	3.1775250	-0.7194250	0.3349820
14	O	-2.7002330	-1.9556760	-0.2215360	2.8027160	-0.5673030	1.4674180
15	O	-4.0952190	-0.8323580	1.1391760	4.1685580	-1.5425110	-0.0297960
16	H	-4.4087900	-1.7304640	1.3186840	4.5239130	-1.9788350	0.7597960
17	Cl	0.0528860	2.7173790	0.1331440	-0.4878980	2.8551650	0.1764700
18	Cl	3.9822390	-0.9712220	0.4491580	-3.8562250	-1.3752340	0.1792700

Tableau 18 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule 2,4-DH5 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1454.062518 (ua)			ESCF = -1454.079006 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-0.2913300	0.1338510	-0.6567170	0.3357950	0.3264260	-0.3822210
2	C	0.5900540	1.0799150	-0.1133740	-0.7499430	1.1480920	-0.0411800
3	C	1.8956240	0.7403340	0.2262080	-2.0257190	0.6262450	0.1283920
4	C	2.3411600	-0.5582150	0.0185300	-2.2425270	-0.7356890	-0.0392070
5	C	1.5041210	-1.5347580	-0.5261840	-1.1974390	-1.5967340	-0.3769190
6	C	0.2383470	-1.1207570	-0.8317670	0.0243350	-1.0053750	-0.5290950
7	H	2.5560830	1.4865730	0.6419500	-2.8417800	1.2834840	0.3897400
8	H	1.8496820	-2.5469430	-0.6889240	-1.3560640	-2.6588850	-0.5085770
9	C	-2.5659380	0.4666210	-0.0752760	2.6228970	-0.0011610	-0.8836660
10	H	-2.2289000	0.9369380	0.8529950	2.3208670	-0.7319480	-1.6381810
11	H	-3.3898980	1.0649310	-0.4665300	3.4137050	0.6175790	-1.3070060
12	O	-1.5578160	0.4654160	-1.0671240	1.5622450	0.8775650	-0.5517150
13	C	-3.0900180	-0.9256000	0.2383350	3.1767300	-0.7241570	0.3329280
14	O	-2.6952670	-1.9576560	-0.2273820	2.8019460	-0.5738380	1.4673710
15	O	-4.0965900	-0.8436250	1.1399650	4.1662090	-1.5524340	-0.0342760
16	H	-4.4069550	-1.7465960	1.3135090	4.5188400	-1.9920620	0.7577100
17	Cl	0.0501080	2.7285230	0.1344280	-0.4875710	2.8668560	0.1766070
18	Cl	3.9902010	-0.9753660	0.4482070	-3.8632250	-1.3818200	0.1763980

Tableau 19 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule OH calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -75.762412 (ua)			ESCF = -75.767642 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	O	0.0000000	0.0000000	0.1084240	0.0000000	0.0000000	0.1085450
2	H	0.0000000	0.0000000	-0.8673940	0.0000000	0.0000000	-0.8683620

Tableau 20 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule OH calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -75.765639 (ua)			ESCF = -75.770251 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	O	0.0000000	0.0000000	0.1082220	0.0000000	0.0000000	0.1083460
2	H	0.0000000	0.0000000	-0.8657770	0.0000000	0.0000000	-0.8667670

Tableau 21 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule OH calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -75.763916 (ua)			ESCF = -75.768928 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	O	0.0000000	0.0000000	0.1085320	0.0000000	0.0000000	0.1086530
2	H	0.0000000	0.0000000	-0.8682530	0.0000000	0.0000000	-0.8692220

Tableau 22 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour le système Complexe-1 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.512571 (ua)			ESCF = -1530.524356 (ua)		
		X	X	X	X	Y	Z
1	C	-2.9747550	-2.9747550	-2.9747550	-2.9747550	-0.0722980	-0.2272820
2	O	-2.6895020	-2.6895020	-2.6895020	-2.6895020	-0.3491620	0.9205930
3	O	-4.0779550	-4.0779550	-4.0779550	-4.0779550	-0.4749580	-0.8387910
4	H	-4.5706200	-4.5706200	-4.5706200	-4.5706200	-1.0195570	-0.1710750
5	C	-2.1134710	-2.1134710	-2.1134710	-2.1134710	0.7937850	-1.1414730
6	H	-2.7107150	-2.7107150	-2.7107150	-2.7107150	1.6610120	-1.4301620
7	H	-1.8880090	-1.8880090	-1.8880090	-1.8880090	0.2309390	-2.0540780
8	C	0.1465700	0.1465700	0.1465700	0.1465700	0.5150960	-0.3893350
9	C	1.2993680	1.2993680	1.2993680	1.2993680	1.1373690	0.1159730
10	C	0.2111840	0.2111840	0.2111840	0.2111840	-0.8382780	-0.7212380
11	C	2.4821020	2.4821020	2.4821020	2.4821020	0.4289860	0.2784670
12	C	1.3948350	1.3948350	1.3948350	1.3948350	-1.5570130	-0.5654000
13	H	-0.6623440	-0.6623440	-0.6623440	-0.6623440	-1.3586850	-1.0897040
14	C	2.5211790	2.5211790	2.5211790	2.5211790	-0.9184890	-0.0670890
15	O	-0.9602680	-0.9602680	-0.9602680	-0.9602680	1.3015760	-0.5219640
16	O	-4.5148350	-4.5148350	-4.5148350	-4.5148350	-1.8211540	1.3730060
17	H	-4.4496110	-4.4496110	-4.4496110	-4.4496110	-1.3115820	2.1980620
18	H	1.4299320	1.4299320	1.4299320	1.4299320	-2.6073290	-0.8226460
19	H	3.3591710	3.3591710	3.3591710	3.3591710	0.9273270	0.6677410
20	Cl	1.2541000	1.2541000	1.2541000	1.2541000	2.8316620	0.5423300
21	Cl	4.0182890	4.0182890	4.0182890	4.0182890	-1.8144550	0.1366930

Tableau 23 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour le système Complexe-1 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.564462 (ua)			ESCF = -1530.575333 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-2.9652730	-0.0747980	-0.2259870	-2.9652730	-0.0747980	-0.2259870
2	O	-2.6792740	-0.3398140	0.9223040	-2.6792740	-0.3398140	0.9223040
3	O	-4.0636450	-0.4875710	-0.8301950	-4.0636450	-0.4875710	-0.8301950
4	H	-4.5487450	-1.0288040	-0.1515860	-4.5487450	-1.0288040	-0.1515860
5	C	-2.1074500	0.7877220	-1.1442240	-2.1074500	0.7877220	-1.1442240
6	H	-2.7071630	1.6500070	-1.4357210	-2.7071630	1.6500070	-1.4357210
7	H	-1.8868680	0.2212240	-2.0531690	-1.8868680	0.2212240	-2.0531690
8	C	0.1493520	0.5150190	-0.3973260	0.1493520	0.5150190	-0.3973260
9	C	1.2969450	1.1360500	0.1137560	1.2969450	1.1360500	0.1137560
10	C	0.2168140	-0.8343950	-0.7311210	0.2168140	-0.8343950	-0.7311210
11	C	2.4748550	0.4267880	0.2813070	2.4748550	0.4267880	0.2813070
12	C	1.3959470	-1.5519020	-0.5692250	1.3959470	-1.5519020	-0.5692250
13	H	-0.6526430	-1.3524190	-1.1062750	-0.6526430	-1.3524190	-1.1062750
14	C	2.5179180	-0.9169950	-0.0647340	2.5179180	-0.9169950	-0.0647340
15	O	-0.9550310	1.2972040	-0.5347410	-0.9550310	1.2972040	-0.5347410
16	O	-4.5122910	-1.8061360	1.3791670	-4.5122910	-1.8061360	1.3791670
17	H	-4.4866600	-1.2226760	2.1537860	-4.4866600	-1.2226760	2.1537860
18	H	1.4322520	-2.5995850	-0.8281540	1.4322520	-2.5995850	-0.8281540
19	H	3.3480540	0.9233820	0.6758190	3.3480540	0.9233820	0.6758190
20	Cl	1.2510580	2.8171250	0.5418890	1.2510580	2.8171250	0.5418890
21	Cl	4.0024160	-1.8068620	0.1450720	4.0024160	-1.8068620	0.1450720

Tableau 24 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour le système Complexe-1 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.534848 (ua)			ESCF = -1530.546080 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-2.9718360	-0.0731730	-0.2260210	-2.9718360	-0.0731730	-0.2260210
2	O	-2.6838040	-0.3536020	0.9208760	-2.6838040	-0.3536020	0.9208760
3	O	-4.0759460	-0.4733000	-0.8310290	-4.0759460	-0.4733000	-0.8310290
4	H	-4.5608940	-1.0213670	-0.1518690	-4.5608940	-1.0213670	-0.1518690
5	C	-2.1083740	0.7922230	-1.1350390	-2.1083740	0.7922230	-1.1350390
6	H	-2.7057210	1.6575540	-1.4257540	-2.7057210	1.6575540	-1.4257540
7	H	-1.8805160	0.2291460	-2.0453420	-1.8805160	0.2291460	-2.0453420
8	C	0.1479790	0.5141100	-0.3833190	0.1479790	0.5141100	-0.3833190
9	C	1.3016130	1.1348610	0.1133670	1.3016130	1.1348610	0.1133670
10	C	0.2086450	-0.8383150	-0.7091720	0.2086450	-0.8383150	-0.7091720
11	C	2.4809030	0.4263130	0.2736930	2.4809030	0.4263130	0.2736930
12	C	1.3895250	-1.5565760	-0.5550650	1.3895250	-1.5565760	-0.5550650
13	H	-0.6669550	-1.3581770	-1.0701590	-0.6669550	-1.3581770	-1.0701590
14	C	2.5167340	-0.9195330	-0.0653810	2.5167340	-0.9195330	-0.0653810
15	O	-0.9580960	1.3007280	-0.5133850	-0.9580960	1.3007280	-0.5133850
16	O	-4.5209930	-1.8076900	1.3527990	-4.5209930	-1.8076900	1.3527990
17	H	-4.4986890	-1.2586390	2.1555390	-4.4986890	-1.2586390	2.1555390
18	H	1.4220210	-2.6070830	-0.8075360	1.4220210	-2.6070830	-0.8075360
19	H	3.3596280	0.9241350	0.6567710	3.3596280	0.9241350	0.6567710
20	Cl	1.2617030	2.8295150	0.5336210	1.2617030	2.8295150	0.5336210
21	Cl	4.0118690	-1.8162270	0.1355490	4.0118690	-1.8162270	0.1355490

Tableau 25 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour le système Complexe-2 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.502587 (ua)			ESCF = -1530.507568 (ua)		
		X	X	X	X	Y	Z
1	C	2.8424890	2.8424890	2.8424890	-2.8973970	0.2850630	0.7963810
2	O	2.3319390	2.3319390	2.3319390	-2.3963120	0.4558030	1.8697700
3	O	4.0540160	4.0540160	4.0540160	-4.1447330	-0.2814160	0.6365870
4	H	4.3865180	4.3865180	4.3865180	-4.5025580	-0.4488970	1.5212900
5	C	2.3051930	2.3051930	2.3051930	-2.3170260	0.6538770	-0.5535200
6	H	2.9914360	2.9914360	2.9914360	-2.9673910	1.4184780	-1.0080850
7	H	2.3106210	2.3106210	2.3106210	-2.3382030	-0.2178670	-1.2210940
8	C	-0.0788450	-0.0788450	-0.0788450	0.0628740	0.4572750	-0.2687090
9	C	-1.2940190	-1.2940190	-1.2940190	1.2954350	1.1267360	-0.2137270
10	C	-0.1105430	-0.1105430	-0.1105430	0.0463300	-0.9282450	-0.1541220
11	C	-2.5039390	-2.5039390	-2.5039390	2.4843980	0.4296920	-0.0416010
12	C	-1.3205580	-1.3205580	-1.3205580	1.2354590	-1.6472830	0.0174180
13	H	0.8051140	0.8051140	0.8051140	-0.8874820	-1.4782720	-0.1815870
14	C	-2.5077970	-2.5077970	-2.5077970	2.4401290	-0.9640000	0.0675870
15	O	1.0533660	1.0533660	1.0533660	-1.0382610	1.2439140	-0.4606210
16	O	4.5930400	4.5930400	4.5930400	-4.1108610	-2.6110430	-1.4173510
17	H	4.6293480	4.6293480	4.6293480	-4.4601710	-1.7500400	-0.8218000
18	Cl	-1.2910560	-1.2910560	-1.2910560	1.3504480	2.8721930	-0.3685660
19	Cl	-4.0391780	-4.0391780	-4.0391780	3.9402250	-1.8546840	0.2908530
20	H	-3.4289290	-3.4289290	-3.4289290	3.4273610	0.9643920	-0.0014430
21	H	-1.3308980	-1.3308980	-1.3308980	1.2071220	-2.7221900	0.1085230

Tableau 26 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour le système Complexe-2 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.554342 (ua)			ESCF = -1530.568815 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	2.8496760	-0.1651610	0.8924820	-2.8496760	0.1651610	0.8924820
2	O	2.3393170	-0.3628350	1.9521750	-2.3393170	0.3628350	1.9521750
3	O	4.0641660	0.4425670	0.7547610	-4.0641660	-0.4425670	0.7547610
4	H	4.3951620	0.6346040	1.6448070	-4.3951620	-0.6346040	1.6448070
5	C	2.3019680	-0.5546990	-0.4725180	-2.3019680	0.5546990	-0.4725180
6	H	2.9815000	-1.2928210	-0.9009100	-2.9815000	1.2928210	-0.9009100
7	H	2.3114760	0.3134410	-1.1370940	-2.3114760	-0.3134410	-1.1370940
8	C	-0.0751560	-0.4221340	-0.2436230	0.0751560	0.4221340	-0.2436230
9	C	-1.2926010	-1.1155080	-0.2176280	1.2926010	1.1155080	-0.2176280
10	C	-0.0965970	0.9638080	-0.1228040	0.0965970	-0.9638080	-0.1228040
11	C	-2.4928360	-0.4388100	-0.0765670	2.4928360	0.4388100	-0.0765670
12	C	-1.2972090	1.6500510	0.0165840	1.2972090	-1.6500510	0.0165840
13	H	0.8215830	1.5314930	-0.1295470	-0.8215830	-1.5314930	-0.1295470
14	C	-2.4879900	0.9446930	0.0394090	2.4879900	-0.9446930	0.0394090
15	O	1.0488010	-1.1737280	-0.3991570	-1.0488010	1.1737280	-0.3991570
16	O	4.4724860	2.1148150	-1.6816560	-4.4724860	-2.1148150	-1.6816560
17	H	4.5465160	1.5989710	-0.8538630	-4.5465160	-1.5989710	-0.8538630
18	Cl	-1.3048060	-2.8437720	-0.3682360	1.3048060	2.8437720	-0.3682360
19	Cl	-4.0005600	1.7931400	0.2167030	4.0005600	-1.7931400	0.2167030
20	H	-3.4201550	-0.9907200	-0.0590220	3.4201550	0.9907200	-0.0590220
21	H	-1.2985310	2.7257890	0.1107070	1.2985310	-2.7257890	0.1107070

Tableau 27 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour le système Complexe-2 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.524450 (ua)			ESCF = -1530.539299 (ua)		
		X	X	X	X	Y	Z
1	C	2.8575630	-0.1569240	0.8892290	2.8575630	-0.1569240	0.8892290
2	O	2.3470510	-0.3515150	1.9510440	2.3470510	-0.3515150	1.9510440
3	O	4.0750180	0.4524690	0.7501130	4.0750180	0.4524690	0.7501130
4	H	4.4058980	0.6435830	1.6430070	4.4058980	0.6435830	1.6430070
5	C	2.3092760	-0.5504910	-0.4737100	2.3092760	-0.5504910	-0.4737100
6	H	2.9905090	-1.2888790	-0.9012880	2.9905090	-1.2888790	-0.9012880
7	H	2.3129240	0.3162420	-1.1414150	2.3129240	0.3162420	-1.1414150
8	C	-0.0692700	-0.4238720	-0.2395050	-0.0692700	-0.4238720	-0.2395050
9	C	-1.2862290	-1.1173910	-0.2150040	-1.2862290	-1.1173910	-0.2150040
10	C	-0.0913990	0.9627580	-0.1177390	-0.0913990	0.9627580	-0.1177390
11	C	-2.4883390	-0.4439040	-0.0748720	-2.4883390	-0.4439040	-0.0748720
12	C	-1.2942360	1.6473990	0.0206590	-1.2942360	1.6473990	0.0206590
13	H	0.8270650	1.5319550	-0.1222700	0.8270650	1.5319550	-0.1222700
14	C	-2.4834860	0.9396320	0.0415450	-2.4834860	0.9396320	0.0415450
15	O	1.0569820	-1.1777940	-0.3947990	1.0569820	-1.1777940	-0.3947990
16	O	4.4052780	2.1279470	-1.6948270	4.4052780	2.1279470	-1.6948270
17	H	4.5338510	1.6142450	-0.8693260	4.5338510	1.6142450	-0.8693260
18	Cl	-1.2960940	-2.8566330	-0.3679830	-1.2960940	-2.8566330	-0.3679830
19	Cl	-4.0071260	1.7921570	0.2184860	-4.0071260	1.7921570	0.2184860
20	H	-3.4158430	-0.9972910	-0.0587130	-3.4158430	-0.9972910	-0.0587130
21	H	-1.2975580	2.7241280	0.1155930	-1.2975580	2.7241280	0.1155930

Tableau28 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour le système Complexe-3-4 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.507847 (ua)			ESCF = -1530.517091 (ua)		
		X	X	X	X	Y	Z
1	C	-3.2453060	-3.2453060	-3.2453060	3.1913590	-0.5372440	-0.6689230
2	O	-2.7754270	-2.7754270	-2.7754270	2.7140340	-0.4219680	-1.7828510
3	O	-4.4407020	-4.4407020	-4.4407020	4.3446250	-1.2058330	-0.3952160
4	H	-4.8130330	-4.8130330	-4.8130330	4.7126010	-1.4889140	-1.2621500
5	C	-2.6082460	-2.6082460	-2.6082460	2.6119460	0.0415870	0.6294600
6	H	-3.3287220	-3.3287220	-3.3287220	3.3686670	0.6891370	1.0799000
7	H	-2.3520650	-2.3520650	-2.3520650	2.3729180	-0.7546200	1.3479490
8	C	-0.2669160	-0.2669160	-0.2669160	0.2797760	0.3185020	0.1842470
9	C	0.8307870	0.8307870	0.8307870	-0.8007730	1.2124470	-0.0090020
10	C	-0.0243700	-0.0243700	-0.0243700	0.0071960	-1.0592320	0.1951830
11	C	2.1151050	2.1151050	2.1151050	-2.0838560	0.7449340	-0.2156650
12	C	1.2761030	1.2761030	1.2761030	-1.2922340	-1.5385340	-0.0457820
13	H	-0.8479440	-0.8479440	-0.8479440	0.8223040	-1.7779310	0.2314710
14	C	2.3293670	2.3293670	2.3293670	-2.3212560	-0.6357910	-0.2366170
15	O	-1.4786560	-1.4786560	-1.4786560	1.4911950	0.8731230	0.3807320
16	O	-0.4335670	-0.4335670	-0.4335670	0.3418020	-1.2348080	2.5315910
17	H	0.4307560	0.4307560	0.4307560	0.2982840	-0.2409090	2.7322510
18	Cl	0.5715780	0.5715780	0.5715780	-0.5074090	2.9348440	0.0042620
19	Cl	3.9644910	3.9644910	3.9644910	-3.9564800	-1.2075070	-0.5083950
20	H	2.9449600	2.9449600	2.9449600	-2.8988070	1.4420750	-0.3729680
21	H	1.4405460	1.4405460	1.4405460	-1.4760530	-2.5976970	-0.0576190

Tableau 29 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour le système Complexe-3-4 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.559552 (ua)			ESCF = -1530.567478 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-3.2315680	-0.5451440	0.6001360	3.1913590	-0.5372440	-0.6689230
2	O	-2.7602520	-0.6114880	1.6996340	2.7140340	-0.4219680	-1.7828510
3	O	-4.4148780	-1.0907670	0.2522750	4.3446250	-1.2058330	-0.3952160
4	H	-4.7793040	-1.5281320	1.0353860	4.7126010	-1.4889140	-1.2621500
5	C	-2.6068990	0.1405690	-0.6022610	2.6119460	0.0415870	0.6294600
6	H	-3.3331220	0.8353450	-1.0210490	3.3686670	0.6891370	1.0799000
7	H	-2.3614140	-0.5931260	-1.3722330	2.3729180	-0.7546200	1.3479490
8	C	-0.2701690	0.3520090	-0.1208760	0.2797760	0.3185020	0.1842470
9	C	0.8223200	1.2246270	0.0286020	-0.8007730	1.2124470	-0.0090020
10	C	-0.0256060	-1.0322370	-0.1104110	0.0071960	-1.0592320	0.1951830
11	C	2.1016560	0.7331720	0.1998190	-2.0838560	0.7449340	-0.2156650
12	C	1.2701600	-1.5265500	0.0787850	-1.2922340	-1.5385340	-0.0457820
13	H	-0.8465260	-1.7273500	-0.1068920	0.8223040	-1.7779310	0.2314710
14	C	2.3191240	-0.6469810	0.2237780	-2.3212560	-0.6357910	-0.2366170
15	O	-1.4787660	0.9178270	-0.2606880	1.4911950	0.8731230	0.3807320
16	O	-0.3918090	-1.2148840	-2.4000240	0.3418020	-1.2348080	2.5315910
17	H	0.4793350	-0.8749400	-2.6538460	0.2982840	-0.2409090	2.7322510
18	Cl	0.5632230	2.9382960	0.0001020	-0.5074090	2.9348440	0.0042620
19	Cl	3.9408090	-1.2406310	0.4460040	-3.9564800	-1.2075070	-0.5083950
20	H	2.9281330	1.4183900	0.3121580	-2.8988070	1.4420750	-0.3729680
21	H	1.4358990	-2.5927810	0.1076760	-1.4760530	-2.5976970	-0.0576190

Tableau 30 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour le système Complexe-3-4 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.529898 (ua)			ESCF = -1530.542742 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-3.2367430	-0.5423640	0.5946710	-3.2367430	-0.5423640	0.5946710
2	O	-2.7621480	-0.6247250	1.6936420	-2.7621480	-0.6247250	1.6936420
3	O	-4.4298400	-1.0719050	0.2458430	-4.4298400	-1.0719050	0.2458430
4	H	-4.7946400	-1.5144900	1.0288190	-4.7946400	-1.5144900	1.0288190
5	C	-2.6064550	0.1453470	-0.6025980	-2.6064550	0.1453470	-0.6025980
6	H	-3.3306030	0.8423040	-1.0236460	-3.3306030	0.8423040	-1.0236460
7	H	-2.3525800	-0.5864850	-1.3730880	-2.3525800	-0.5864850	-1.3730880
8	C	-0.2690250	0.3568860	-0.1136710	-0.2690250	0.3568860	-0.1136710
9	C	0.8258810	1.2272890	0.0247890	0.8258810	1.2272890	0.0247890
10	C	-0.0277060	-1.0290110	-0.0946450	-0.0277060	-1.0290110	-0.0946450
11	C	2.1063020	0.7367350	0.1918610	2.1063020	0.7367350	0.1918610
12	C	1.2703190	-1.5238280	0.0902500	1.2703190	-1.5238280	0.0902500
13	H	-0.8510670	-1.7223570	-0.0710720	-0.8510670	-1.7223570	-0.0710720
14	C	2.3203810	-0.6439990	0.2229140	2.3203810	-0.6439990	0.2229140
15	O	-1.4796300	0.9266070	-0.2498280	-1.4796300	0.9266070	-0.2498280
16	O	-0.4102380	-1.2735740	-2.3692430	-0.4102380	-1.2735740	-2.3692430
17	H	0.4539580	-0.9280110	-2.6481600	0.4539580	-0.9280110	-2.6481600
18	Cl	0.5678580	2.9521570	-0.0143720	0.5678580	2.9521570	-0.0143720
19	Cl	3.9534270	-1.2424750	0.4392360	3.9534270	-1.2424750	0.4392360
20	H	2.9351700	1.4219920	0.2946530	2.9351700	1.4219920	0.2946530
21	H	1.4350290	-2.5911020	0.1250750	1.4350290	-2.5911020	0.1250750

Tableau31 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour le système Complexe-5 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.501245 (ua)			ESCF = -1530.512198 (ua)		
		X	X	X	X	Y	Z
1	C	-3.5900630	-3.5900630	-3.5900630	-3.5921010	-0.2186060	0.3411370
2	O	-3.2148380	-3.2148380	-3.2148380	-3.2139800	-0.2833830	1.4759760
3	O	-4.7816180	-4.7816180	-4.7816180	-4.7841730	-0.7008730	-0.0952850
4	H	-5.2495600	-5.2495600	-5.2495600	-5.2497670	-1.0673420	0.6771080
5	C	-2.8362570	-2.8362570	-2.8362570	-2.8419460	0.4117460	-0.8310500
6	H	-3.4252970	-3.4252970	-3.4252970	-3.4428750	1.2498920	-1.1927900
7	H	-2.7613130	-2.7613130	-2.7613130	-2.7681790	-0.3112060	-1.6492310
8	C	-0.5139590	-0.5139590	-0.5139590	-0.5180340	0.1174750	-0.3245950
9	C	0.7205960	0.7205960	0.7205960	0.7164380	0.7260870	-0.0708080
10	C	-0.5538850	-0.5538850	-0.5538850	-0.5565980	-1.2718220	-0.4252020
11	C	1.8810080	1.8810080	1.8810080	1.8780650	-0.0081290	0.0647480
12	C	0.6038200	0.6038200	0.6038200	0.6023550	-2.0328740	-0.2856850
13	H	-1.4881350	-1.4881350	-1.4881350	-1.4906570	-1.7929530	-0.5941850
14	C	1.8103060	1.8103060	1.8103060	1.8087050	-1.3917010	-0.0484020
15	O	-1.5858240	-1.5858240	-1.5858240	-1.6012330	0.9372620	-0.4706580
16	O	3.5658850	3.5658850	3.5658850	3.5999750	2.7255760	0.0364760
17	H	3.4142370	3.4142370	3.4142370	3.5562310	2.8279570	1.0805570
18	Cl	0.7940280	0.7940280	0.7940280	0.7882000	2.4807820	0.0788780
19	Cl	3.2728350	3.2728350	3.2728350	3.2728310	-2.3463410	0.1386500
20	H	2.8166370	2.8166370	2.8166370	2.8135670	0.4963870	0.2459050
21	H	0.5585270	0.5585270	0.5585270	0.5581520	-3.1099250	-0.3582580

Tableau 32 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour le système Complexe-5 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.553455 (ua)			ESCF = -1530.562241 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-3.5793100	-0.2138630	0.3311450	-3.5968980	-0.1848700	0.3696850
2	O	-3.1971290	-0.2921160	1.4617550	-3.2589000	-0.0648170	1.5206860
3	O	-4.7749910	-0.6738080	-0.0979220	-4.7513690	-0.7763170	-0.0249780
4	H	-5.2377290	-1.0473330	0.6661660	-5.2355540	-1.0190120	0.7837690
5	C	-2.8271300	0.4197240	-0.8314710	-2.8419190	0.3430560	-0.8463830
6	H	-3.4152370	1.2660900	-1.1867750	-3.4328510	1.1604380	-1.2676960
7	H	-2.7586030	-0.2961210	-1.6550120	-2.7620360	-0.4445650	-1.6175850
8	C	-0.5086670	0.1088200	-0.3278530	-0.5128570	0.0815600	-0.3474690
9	C	0.7240710	0.7129200	-0.0493810	0.7292170	0.7024210	-0.1771790
10	C	-0.5504750	-1.2768560	-0.4505120	-0.5618670	-1.3054030	-0.3383730
11	C	1.8789370	-0.0361260	0.0974670	1.8877900	-0.0180390	-0.0366790
12	C	0.6019790	-2.0401720	-0.3081500	0.5949430	-2.0616860	-0.1929080
13	H	-1.4838750	-1.7832530	-0.6438050	-1.5055200	-1.8281510	-0.4450260
14	C	1.8078890	-1.4162790	-0.0363240	1.8091370	-1.4091630	-0.0496670
15	O	-1.5769630	0.9380720	-0.4659720	-1.5856820	0.9073110	-0.5199580
16	O	3.5256160	2.8366520	0.1783820	3.5561330	2.8855120	0.3646880
17	H	3.3805160	3.2014100	-0.7109940	3.3848790	2.4289300	1.2937920
18	Cl	0.8043490	2.4442300	0.1197390	0.8030100	2.4576500	-0.1049050
19	Cl	3.2574720	-2.3682370	0.1431130	3.2817540	-2.3492900	0.1267260
20	H	2.8137440	0.4628350	0.3049170	2.8326320	0.4975980	0.0645940
21	H	0.5541990	-3.1149320	-0.4024600	0.5507220	-3.1381090	-0.1924780

Tableau 33 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour le système Complexe-5 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.523604 (ua)			ESCF = -1530.533342 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-3.5850770	-0.2222630	0.3216400	-3.5968980	-0.1848700	0.3696850
2	O	-3.2074790	-0.3119890	1.4546490	-3.2589000	-0.0648170	1.5206860
3	O	-4.7807640	-0.6803910	-0.1177780	-4.7513690	-0.7763170	-0.0249780
4	H	-5.2460360	-1.0618400	0.6438820	-5.2355540	-1.0190120	0.7837690
5	C	-2.8280990	0.4237610	-0.8300440	-2.8419190	0.3430560	-0.8463830
6	H	-3.4167030	1.2728320	-1.1808580	-3.4328510	1.1604380	-1.2676960
7	H	-2.7497860	-0.2842530	-1.6604890	-2.7620360	-0.4445650	-1.6175850
8	C	-0.5100530	0.1135160	-0.3169460	-0.5128570	0.0815600	-0.3474690
9	C	0.7234110	0.7161900	-0.0406410	0.7292170	0.7024210	-0.1771790
10	C	-0.5525710	-1.2726310	-0.4426850	-0.5618670	-1.3054030	-0.3383730
11	C	1.8799580	-0.0307390	0.1021820	1.8877900	-0.0180390	-0.0366790
12	C	0.6021340	-2.0354620	-0.3057450	0.5949430	-2.0616860	-0.1929080
13	H	-1.4874260	-1.7797200	-0.6327760	-1.5055200	-1.8281510	-0.4450260
14	C	1.8077740	-1.4105050	-0.0356970	1.8091370	-1.4091630	-0.0496670
15	O	-1.5806330	0.9460940	-0.4491190	-1.5856820	0.9073110	-0.5199580
16	O	3.5364560	2.7994250	0.1461870	3.5561330	2.8855120	0.3646880
17	H	3.3826260	3.2525060	-0.7033440	3.3848790	2.4289300	1.2937920
18	Cl	0.8017010	2.4585450	0.1356450	0.8030100	2.4576500	-0.1049050
19	Cl	3.2677510	-2.3687810	0.1376120	3.2817540	-2.3492900	0.1267260
20	H	2.8159660	0.4692920	0.3066980	2.8326320	0.4975980	0.0645940
21	H	0.5551730	-3.1111270	-0.4023670	0.5507220	-3.1381090	-0.1924780

Tableau 34 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule TS1 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.463907 (ua)			ESCF = -1530.477239 (ua)		
		X	X	X	X	Y	Z
1	C	2.9323790	2.9323790	2.9323790	2.9323790	-0.0754520	0.1553970
2	O	2.6386160	2.6386160	2.6386160	2.6386160	0.0073170	-1.0720030
3	O	3.8574500	3.8574500	3.8574500	3.8574500	-0.7472560	0.6636360
4	H	4.6590110	4.6590110	4.6590110	4.6590110	-2.3991610	-0.7383900
5	C	2.1024800	2.1024800	2.1024800	2.1024800	0.7579390	1.1554710
6	H	2.7244640	2.7244640	2.7244640	2.7244640	1.6102490	1.4348610
7	H	1.9186810	1.9186810	1.9186810	1.9186810	0.1606760	2.0520870
8	C	-0.1678880	-0.1678880	-0.1678880	-0.1678880	0.5076880	0.4395570
9	C	-1.3202850	-1.3202850	-1.3202850	-1.3202850	1.1291170	-0.0690110
10	C	-0.2187780	-0.2187780	-0.2187780	-0.2187780	-0.8562520	0.7317320
11	C	-2.4889600	-2.4889600	-2.4889600	-2.4889600	0.4086760	-0.2735570
12	C	-1.3882510	-1.3882510	-1.3882510	-1.3882510	-1.5869870	0.5307580
13	H	0.6525920	0.6525920	0.6525920	0.6525920	-1.3710240	1.1138630
14	C	-2.5141900	-2.5141900	-2.5141900	-2.5141900	-0.9494540	0.0298940
15	O	0.9247370	0.9247370	0.9247370	0.9247370	1.3018850	0.6173000
16	O	4.9920450	4.9920450	4.9920450	4.9920450	-1.5591530	-1.0941050
17	H	3.7324720	3.7324720	3.7324720	3.7324720	-0.8543630	-1.6204540
18	Cl	-3.9929210	-3.9929210	-3.9929210	-3.9929210	-1.8604420	-0.2301500
19	Cl	-1.2910840	-1.2910840	-1.2910840	-1.2910840	2.8344500	-0.4438090
20	H	-3.3661260	-3.3661260	-3.3661260	-3.3661260	0.9056290	-0.6644880
21	H	-1.4148320	-1.4148320	-1.4148320	-1.4148320	-2.6441410	0.7597610

Tableau 35 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule TS1 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.516593 (ua)			ESCF = -1530.528450 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	2.9304290	-0.0679840	0.1511960	2.9304290	-0.0679840	0.1511960
2	O	2.6421190	0.0162840	-1.0740820	2.6421190	0.0162840	-1.0740820
3	O	3.8530730	-0.7355800	0.6629000	3.8530730	-0.7355800	0.6629000
4	H	4.6304690	-2.3925080	-0.7456770	4.6304690	-2.3925080	-0.7456770
5	C	2.0944480	0.7596120	1.1493340	2.0944480	0.7596120	1.1493340
6	H	2.7134870	1.6097090	1.4345410	2.7134870	1.6097090	1.4345410
7	H	1.9107130	0.1588900	2.0408180	1.9107130	0.1588900	2.0408180
8	C	-0.1711130	0.5071130	0.4358420	-0.1711130	0.5071130	0.4358420
9	C	-1.3230400	1.1269080	-0.0683910	-1.3230400	1.1269080	-0.0683910
10	C	-0.2200350	-0.8538700	0.7258160	-0.2200350	-0.8538700	0.7258160
11	C	-2.4870000	0.4042170	-0.2712000	-2.4870000	0.4042170	-0.2712000
12	C	-1.3851590	-1.5846660	0.5259530	-1.3851590	-1.5846660	0.5259530
13	H	0.6514770	-1.3664380	1.1046630	0.6514770	-1.3664380	1.1046630
14	C	-2.5116270	-0.9513050	0.0290540	-2.5116270	-0.9513050	0.0290540
15	O	0.9195890	1.2982640	0.6106480	0.9195890	1.2982640	0.6106480
16	O	4.9949870	-1.5577940	-1.0771840	4.9949870	-1.5577940	-1.0771840
17	H	3.7405040	-0.8480980	-1.6090660	3.7405040	-0.8480980	-1.6090660
18	Cl	-3.9779880	-1.8574490	-0.2280290	-3.9779880	-1.8574490	-0.2280290
19	Cl	-1.2992550	2.8203820	-0.4403890	-1.2992550	2.8203820	-0.4403890
20	H	-3.3641210	0.8991520	-0.6591860	-3.3641210	0.8991520	-0.6591860
21	H	-1.4089560	-2.6401080	0.7531500	-1.4089560	-2.6401080	0.7531500

Tableau 36 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule TS1 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.487307 (ua)			ESCF = -1530.499762 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	2.9324280	-0.0680720	0.1527190	2.9324280	-0.0680720	0.1527190
2	O	2.6451420	0.0141150	-1.0754760	2.6451420	0.0141150	-1.0754760
3	O	3.8563180	-0.7375080	0.6658090	3.8563180	-0.7375080	0.6658090
4	H	4.6418480	-2.4008500	-0.7343590	4.6418480	-2.4008500	-0.7343590
5	C	2.0967050	0.7610700	1.1474980	2.0967050	0.7610700	1.1474980
6	H	2.7158840	1.6126680	1.4316080	2.7158840	1.6126680	1.4316080
7	H	1.9087460	0.1627580	2.0407550	1.9087460	0.1627580	2.0407550
8	C	-0.1695450	0.5077250	0.4307970	-0.1695450	0.5077250	0.4307970
9	C	-1.3243760	1.1259010	-0.0679330	-1.3243760	1.1259010	-0.0679330
10	C	-0.2146220	-0.8548450	0.7175590	-0.2146220	-0.8548450	0.7175590
11	C	-2.4891900	0.4039540	-0.2681520	-2.4891900	0.4039540	-0.2681520
12	C	-1.3810580	-1.5864020	0.5208950	-1.3810580	-1.5864020	0.5208950
13	H	0.6598820	-1.3679490	1.0917050	0.6598820	-1.3679490	1.0917050
14	C	-2.5094630	-0.9522640	0.0297810	-2.5094630	-0.9522640	0.0297810
15	O	0.9219240	1.3035290	0.6034890	0.9219240	1.3035290	0.6034890
16	O	4.9970870	-1.5619490	-1.0732900	4.9970870	-1.5619490	-1.0732900
17	H	3.7460700	-0.8484230	-1.6082030	3.7460700	-0.8484230	-1.6082030
18	Cl	-3.9856190	-1.8654030	-0.2245730	-3.9856190	-1.8654030	-0.2245730
19	Cl	-1.3031420	2.8311860	-0.4377000	-1.3031420	2.8311860	-0.4377000
20	H	-3.3692180	0.8990760	-0.6518350	-3.3692180	0.8990760	-0.6518350
21	H	-1.4033290	-2.6434910	0.7457390	-1.4033290	-2.6434910	0.7457390

Tableau37 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule TS2 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.493039 (ua)			ESCF = -1530.502703 (ua)		
		X	X	X	X	Y	Z
1	C	-3.5902590	0.0542750	-0.2896550	-3.6212560	0.0374260	-0.1210970
2	O	-3.8587130	1.1206400	0.1876420	-3.8984480	0.9398110	0.6924190
3	O	-4.4852150	-0.7839390	-0.8665730	-4.5373420	-0.7018210	-0.8062890
4	H	-5.3569320	-0.3811580	-0.7821630	-5.4280960	-0.4274990	-0.4233890
5	C	-2.2123900	-0.5867800	-0.3112840	-2.2233130	-0.5152220	-0.4280220
6	H	-2.0347030	-1.1349900	-1.2430250	-2.1191320	-0.9160840	-1.4669840
7	H	-2.2337500	-1.4441780	0.5013870	-2.0992840	-1.5232780	0.2275720
8	C	0.0702800	0.0350870	-0.0937210	0.0589680	0.0782240	-0.1806490
9	C	0.9899120	1.0864060	0.0536060	0.9966890	1.1193330	-0.0202410
10	C	0.5436640	-1.2626800	-0.2548530	0.5250120	-1.2261970	-0.3253640
11	C	2.3501370	0.8434830	0.0389650	2.3478510	0.8487680	0.0347340
12	C	1.9097100	-1.5205630	-0.2779110	1.8819260	-1.5014020	-0.2889110
13	H	-0.1550500	-2.0956040	-0.3090140	-0.1820070	-2.0495660	-0.4100170
14	C	2.8063060	-0.4677600	-0.1230710	2.7968400	-0.4696500	-0.0810370
15	O	-1.2576560	0.3666080	-0.0282000	-1.2695670	0.4254380	-0.1135610
16	O	-2.2447670	-2.4813420	1.3223580	-2.0842650	-2.6031530	0.9907760
17	H	-2.0697870	-1.8823590	2.2142070	-1.9067450	-2.0386870	1.9012890
18	H	3.0490000	1.6556990	0.1604810	3.0553210	1.6504870	0.1763900
19	H	2.2685720	-2.5350740	-0.3950240	2.2329940	-2.5237860	-0.3744420
20	Cl	0.4195720	2.7244530	0.2696490	0.4428110	2.7738500	0.1255450
21	Cl	4.5274460	-0.7860350	-0.1238340	4.5094020	-0.8257000	0.0348280

Tableau 38 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule TS2 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.545547 (ua)			ESCF = -1530.560353 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-3.5902590	0.0542750	-0.2896550	-3.5902590	0.0542750	-0.2896550
2	O	-3.8587130	1.1206400	0.1876420	-3.8587130	1.1206400	0.1876420
3	O	-4.4852150	-0.7839390	-0.8665730	-4.4852150	-0.7839390	-0.8665730
4	H	-5.3569320	-0.3811580	-0.7821630	-5.3569320	-0.3811580	-0.7821630
5	C	-2.2123900	-0.5867800	-0.3112840	-2.2123900	-0.5867800	-0.3112840
6	H	-2.0347030	-1.1349900	-1.2430250	-2.0347030	-1.1349900	-1.2430250
7	H	-2.2337500	-1.4441780	0.5013870	-2.2337500	-1.4441780	0.5013870
8	C	0.0702800	0.0350870	-0.0937210	0.0702800	0.0350870	-0.0937210
9	C	0.9899120	1.0864060	0.0536060	0.9899120	1.0864060	0.0536060
10	C	0.5436640	-1.2626800	-0.2548530	0.5436640	-1.2626800	-0.2548530
11	C	2.3501370	0.8434830	0.0389650	2.3501370	0.8434830	0.0389650
12	C	1.9097100	-1.5205630	-0.2779110	1.9097100	-1.5205630	-0.2779110
13	H	-0.1550500	-2.0956040	-0.3090140	-0.1550500	-2.0956040	-0.3090140
14	C	2.8063060	-0.4677600	-0.1230710	2.8063060	-0.4677600	-0.1230710
15	O	-1.2576560	0.3666080	-0.0282000	-1.2576560	0.3666080	-0.0282000
16	O	-2.2447670	-2.4813420	1.3223580	-2.2447670	-2.4813420	1.3223580
17	H	-2.0697870	-1.8823590	2.2142070	-2.0697870	-1.8823590	2.2142070
18	H	3.0490000	1.6556990	0.1604810	3.0490000	1.6556990	0.1604810
19	H	2.2685720	-2.5350740	-0.3950240	2.2685720	-2.5350740	-0.3950240
20	Cl	0.4195720	2.7244530	0.2696490	0.4195720	2.7244530	0.2696490
21	Cl	4.5274460	-0.7860350	-0.1238340	4.5274460	-0.7860350	-0.1238340

Tableau 39 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule TS2 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.516260 (ua)			ESCF = -1530.531551 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-3.8587130	1.1206400	0.1876420	-3.5902590	0.0542750	-0.2896550
2	O	-4.4852150	-0.7839390	-0.8665730	-3.8587130	1.1206400	0.1876420
3	O	-5.3569320	-0.3811580	-0.7821630	-4.4852150	-0.7839390	-0.8665730
4	H	-2.2123900	-0.5867800	-0.3112840	-5.3569320	-0.3811580	-0.7821630
5	C	-2.0347030	-1.1349900	-1.2430250	-2.2123900	-0.5867800	-0.3112840
6	H	-2.2337500	-1.4441780	0.5013870	-2.0347030	-1.1349900	-1.2430250
7	H	0.0702800	0.0350870	-0.0937210	-2.2337500	-1.4441780	0.5013870
8	C	0.9899120	1.0864060	0.0536060	0.0702800	0.0350870	-0.0937210
9	C	0.5436640	-1.2626800	-0.2548530	0.9899120	1.0864060	0.0536060
10	C	2.3501370	0.8434830	0.0389650	0.5436640	-1.2626800	-0.2548530
11	C	1.9097100	-1.5205630	-0.2779110	2.3501370	0.8434830	0.0389650
12	C	-0.1550500	-2.0956040	-0.3090140	1.9097100	-1.5205630	-0.2779110
13	H	2.8063060	-0.4677600	-0.1230710	-0.1550500	-2.0956040	-0.3090140
14	C	-1.2576560	0.3666080	-0.0282000	2.8063060	-0.4677600	-0.1230710
15	O	-2.2447670	-2.4813420	1.3223580	-1.2576560	0.3666080	-0.0282000
16	O	-2.0697870	-1.8823590	2.2142070	-2.2447670	-2.4813420	1.3223580
17	H	3.0490000	1.6556990	0.1604810	-2.0697870	-1.8823590	2.2142070
18	H	2.2685720	-2.5350740	-0.3950240	3.0490000	1.6556990	0.1604810
19	H	0.4195720	2.7244530	0.2696490	2.2685720	-2.5350740	-0.3950240
20	Cl	4.5274460	-0.7860350	-0.1238340	0.4195720	2.7244530	0.2696490
21	Cl	-3.8587130	1.1206400	0.1876420	4.5274460	-0.7860350	-0.1238340

Tableau 40 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule TS3 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.429622 (ua)			ESCF = -1530.461832 (ua)		
		X	X	X	X	Y	Z
1	C	-0.0258630	-0.0258630	-0.0258630	-0.0645570	-0.8116650	-0.4173290
2	C	-0.1188430	-0.1188430	-0.1188430	-0.5543720	0.5034830	-0.3734360
3	C	1.1943490	1.1943490	1.1943490	1.2746300	-1.0245370	-0.2121920
4	C	1.0400490	1.0400490	1.0400490	0.3508420	1.5436560	-0.0867940
5	O	-1.2620490	-1.2620490	-1.2620490	-1.8433660	0.8531070	-0.5939050
6	H	-1.3151080	-1.3151080	-1.3151080	-0.7198740	-1.6460640	-0.6355230
7	C	2.3253470	2.3253470	2.3253470	2.1723670	-0.0266350	0.0866110
8	C	2.2590670	2.2590670	2.2590670	1.6918950	1.2875910	0.1354100
9	C	-2.5026670	-2.5026670	-2.5026670	-2.7891460	-0.1567970	-0.9052280
10	O	-2.6590250	-2.6590250	-2.6590250	2.0259890	-3.4271520	-0.3892680
11	C	-2.9382230	-2.9382230	-2.9382230	-3.1364630	-1.1059120	0.2601170
12	H	-3.2348210	-3.2348210	-3.2348210	-3.7058870	0.3807830	-1.1803340
13	H	-2.5387790	-2.5387790	-2.5387790	-2.4798690	-0.7623710	-1.7578140
14	H	-3.2732030	-3.2732030	-3.2732030	1.2829160	-3.7877290	0.1281160
15	O	-2.3993780	-2.3993780	-2.3993780	-3.2452550	-0.2977500	1.4742390
16	O	-3.7316080	-3.7316080	-3.7316080	-3.2737940	-2.4436060	0.1001610
17	H	-2.7359080	-2.7359080	-2.7359080	-3.4833820	-0.9739910	2.1481960
18	H	3.1403230	3.1403230	3.1403230	2.3707170	2.1114970	0.3536420
19	H	1.2896560	1.2896560	1.2896560	1.7026700	-2.2534030	-0.4238410
20	Cl	0.9365110	0.9365110	0.9365110	-0.2171730	3.1911770	-0.0288440
21	Cl	3.8684900	3.8684900	3.8684900	3.8673450	-0.3559190	0.3650080

Tableau 41 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule TS3 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.481772 (ua)			ESCF = -1530.493906 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-0.0247320	-0.9850330	-0.3767150	-0.0247320	-0.9850330	-0.3767150
2	C	-0.1173170	0.4084360	-0.4234670	-0.1173170	0.4084360	-0.4234670
3	C	1.1906720	-1.5834160	-0.1153030	1.1906720	-1.5834160	-0.1153030
4	C	1.0398210	1.1980110	-0.2300610	1.0398210	1.1980110	-0.2300610
5	O	-1.2588700	1.0877100	-0.6635550	-1.2588700	1.0877100	-0.6635550
6	H	-1.3186990	-1.9080420	-0.8116810	-1.3186990	-1.9080420	-0.8116810
7	C	2.3207950	-0.7922550	0.0976690	2.3207950	-0.7922550	0.0976690
8	C	2.2541090	0.5980800	0.0354920	2.2541090	0.5980800	0.0354920
9	C	-2.4964160	0.4254400	-0.6321000	-2.4964160	0.4254400	-0.6321000
10	O	-2.6670820	-2.4543610	-1.4288860	-2.6670820	-2.4543610	-1.4288860
11	C	-2.9275560	-0.0767970	0.7399330	-2.9275560	-0.0767970	0.7399330
12	H	-3.2307110	1.1635430	-0.9569270	-3.2307110	1.1635430	-0.9569270
13	H	-2.5376620	-0.4386630	-1.3151170	-2.5376620	-0.4386630	-1.3151170
14	H	-3.2645460	-2.4334450	-0.6606520	-3.2645460	-2.4334450	-0.6606520
15	O	-2.3735920	0.6019990	1.7499390	-2.3735920	0.6019990	1.7499390
16	O	-3.7310640	-0.9613330	0.8868150	-3.7310640	-0.9613330	0.8868150
17	H	-2.7114990	0.2284240	2.5774780	-2.7114990	0.2284240	2.5774780
18	H	3.1345750	1.2008000	0.1951950	3.1345750	1.2008000	0.1951950
19	H	1.2854870	-2.6596240	-0.0946950	1.2854870	-2.6596240	-0.0946950
20	Cl	0.9405200	2.9260670	-0.2977000	0.9405200	2.9260670	-0.2977000
21	Cl	3.8507550	-1.5437080	0.4235360	3.8507550	-1.5437080	0.4235360

Tableau 42 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule TS3 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.452265 (ua)			ESCF = -1530.526188 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-0.0261020	-0.9864710	-0.3748600	-0.0510240	-0.8275640	-0.4057800
2	C	-0.1187920	0.4078350	-0.4230020	-0.5516560	0.4769820	-0.3531290
3	C	1.1913110	-1.5833740	-0.1135010	1.2953080	-1.0336100	-0.2359190
4	C	1.0381870	1.1970460	-0.2295640	0.3515640	1.5243960	-0.0741630
5	O	-1.2614430	1.0897210	-0.6659270	-1.8511840	0.8259780	-0.5454860
6	H	-1.3168060	-1.9151480	-0.8074490	-0.7041320	-1.6736530	-0.5861280
7	C	2.3202840	-0.7902410	0.0969540	2.1828040	-0.0240260	0.0441500
8	C	2.2541020	0.6002930	0.0348670	1.7005630	1.2780400	0.1223270
9	C	-2.4995640	0.4213690	-0.6346800	-2.7893840	-0.1733720	-0.8877470
10	O	-2.6636970	-2.4659100	-1.4239630	2.1753250	-3.3844160	-0.4322440
11	C	-2.9301360	-0.0778680	0.7379040	-3.2556130	-1.0632500	0.2632030
12	H	-3.2346230	1.1596770	-0.9603680	-3.6653020	0.3635770	-1.2446470
13	H	-2.5377110	-0.4429020	-1.3184100	-2.4334770	-0.8168610	-1.6851160
14	H	-3.2706150	-2.4602280	-0.6599890	2.7198530	-3.3111730	0.4121370
15	O	-2.3743950	0.6023740	1.7490420	-2.9054350	-0.6219610	1.4682540
16	O	-3.7356390	-0.9626740	0.8868960	-3.9115830	-2.0623780	0.0703090
17	H	-2.7134830	0.2259640	2.5776350	-3.2658760	-1.2325090	2.1326860
18	H	3.1348530	1.2044190	0.1938490	2.3664100	2.1033820	0.3429180
19	H	1.2874380	-2.6605470	-0.0923350	1.7107450	-2.3198340	-0.4773620
20	Cl	0.9356990	2.9361590	-0.2969050	-0.2450160	3.1618400	0.0110180
21	Cl	3.8617480	-1.5450320	0.4224330	3.8873350	-0.3451520	0.3290530

Tableau 43 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule TS4 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.490372 (ua)			ESCF = -1530.466404 (ua)		
		X	X	X	X	Y	Z
1	C	-0.0473160	-0.0473160	-0.0473160	-3.5789430	-0.3310900	0.4233680
2	C	-0.5459300	-0.5459300	-0.5459300	-3.3853330	0.2934470	1.5866680
3	C	1.3006530	1.3006530	1.3006530	-4.5109820	-1.3669550	0.1071050
4	C	0.3506330	0.3506330	0.3506330	-5.0002570	-1.4394550	0.9923050
5	O	-1.8442290	-1.8442290	-1.8442290	-2.9090880	0.0975250	-0.8999370
6	H	-0.6921720	-0.6921720	-0.6921720	-3.5996280	0.7948460	-1.4014080
7	C	2.1914650	2.1914650	2.1914650	-2.7875910	-0.7640390	-1.5744520
8	C	1.7015520	1.7015520	1.7015520	-0.5804820	0.1234140	-0.4334480
9	C	-2.7919310	-2.7919310	-2.7919310	0.5828810	0.8758360	-0.1674260
10	O	2.1018560	2.1018560	2.1018560	-0.4717320	-1.2698890	-0.4337330
11	C	-3.2635690	-3.2635690	-3.2635690	1.7787980	0.2181700	0.0008880
12	H	-3.6679780	-3.6679780	-3.6679780	0.7546670	-1.9145120	-0.2424940
13	H	-2.4470230	-2.4470230	-2.4470230	-1.3546290	-1.8840570	-0.5714500
14	H	3.0527130	3.0527130	3.0527130	1.9024140	-1.1506540	-0.0320040
15	O	-2.8930350	-2.8930350	-2.8930350	-1.7173130	0.8133400	-0.7009460
16	O	-3.9315690	-3.9315690	-3.9315690	3.7760090	1.7428250	0.3530950
17	H	-3.2494900	-3.2494900	-3.2494900	3.4856260	2.0184110	1.3048350
18	H	2.3693760	2.3693760	2.3693760	0.5031300	2.6172550	-0.0939560
19	H	1.7070460	1.7070460	1.7070460	3.4580040	-1.9360400	0.1723240
20	Cl	-0.2433630	-0.2433630	-0.2433630	2.9453570	0.9363810	0.1015630
21	Cl	3.8957170	3.8957170	3.8957170	0.8017180	-2.9967860	-0.2423200

Tableau 44 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule TS4 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.543570 (ua)			ESCF = -1530.555176 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-0.0461740	-0.8294510	-0.4273560	-0.0510240	-0.8275640	-0.4057800
2	C	-0.5421770	0.4759900	-0.3610410	-0.5516560	0.4769820	-0.3531290
3	C	1.2979720	-1.0292330	-0.2160070	1.2953080	-1.0336100	-0.2359190
4	C	0.3531080	1.5206130	-0.0770940	0.3515640	1.5243960	-0.0741630
5	O	-1.8377410	0.8174660	-0.5545040	-1.8511840	0.8259780	-0.5454860
6	H	-0.6911550	-1.6713650	-0.6325570	-0.7041320	-1.6736530	-0.5861280
7	C	2.1919150	-0.0269680	0.0608450	2.1828040	-0.0240260	0.0441500
8	C	1.7001170	1.2751780	0.1309270	1.7005630	1.2780400	0.1223270
9	C	-2.7835620	-0.1729050	-0.8879010	-2.7893840	-0.1733720	-0.8877470
10	O	2.1104850	-3.4132180	-0.3520070	2.1753250	-3.3844160	-0.4322440
11	C	-3.2663290	-1.0524930	0.2591750	-3.2556130	-1.0632500	0.2632030
12	H	-3.6552840	0.3666400	-1.2582570	-3.6653020	0.3635770	-1.2446470
13	H	-2.4350070	-0.8249160	-1.6905690	-2.4334770	-0.8168610	-1.6851160
14	H	3.0544660	-3.2758230	-0.1904210	2.7198530	-3.3111730	0.4121370
15	O	-2.9079120	-0.5995170	1.4684410	-2.9054350	-0.6219610	1.4682540
16	O	-3.9331520	-2.0335570	0.0729750	-3.9115830	-2.0623780	0.0703090
17	H	-3.2729360	-1.2087830	2.1273170	-3.2658760	-1.2325090	2.1326860
18	H	2.3677170	2.0970410	0.3458300	2.3664100	2.1033820	0.3429180
19	H	1.7104160	-2.3359820	-0.2938070	1.7107450	-2.3198340	-0.4773620
20	Cl	-0.2327470	3.1498080	0.0120490	-0.2450160	3.1618400	0.0110180
21	Cl	3.8821070	-0.3427840	0.3187710	3.8873350	-0.3451520	0.3290530

Tableau45 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unité atomique (ua) pour la molécule TS4 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.513801 (ua)			ESCF = -1530.526183 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-0.0508750	-0.8283860	-0.4183200	-3.6081200	-0.3870510	0.3654220
2	C	-0.5437840	0.4790610	-0.3540210	-3.1929110	-0.4390990	1.4876580
3	C	1.2944030	-1.0324390	-0.2099760	-4.7714550	-0.9172240	-0.0563870
4	C	0.3558610	1.5208790	-0.0750320	-5.2001040	-1.3320730	0.7101260
5	O	-1.8414100	0.8258680	-0.5447650	-2.9159020	0.3027140	-0.8130080
6	H	-0.6991440	-1.6704280	-0.6187620	-3.5540200	1.0958280	-1.1703850
7	C	2.1880870	-0.0284100	0.0600830	-2.7832010	-0.4138730	-1.6304520
8	C	1.7035810	1.2764010	0.1298860	-0.5714690	0.1826440	-0.3276610
9	C	-2.7858130	-0.1676390	-0.8869720	0.6154030	0.8899280	-0.0967120
10	O	2.1004060	-3.4183720	-0.3492470	-0.4997660	-1.2061780	-0.4305540
11	C	-3.2661310	-1.0557950	0.2536560	1.8059170	0.2001450	0.0135110
12	H	-3.6589250	0.3747860	-1.2525270	0.7129750	-1.8843410	-0.3069570
13	H	-2.4344900	-0.8125040	-1.6952630	-1.3947270	-1.7911710	-0.5741140
14	H	3.0516890	-3.2790220	-0.2198370	1.8839690	-1.1710280	-0.0808670
15	O	-2.9121840	-0.6076430	1.4687350	-1.6963350	0.9201290	-0.4536160
16	O	-3.9281760	-2.0408730	0.0605230	3.8404320	1.6538730	0.3365270
17	H	-3.2755540	-1.2266490	2.1229870	3.2986290	2.4555960	0.4138970
18	H	2.3744770	2.0976280	0.3405420	0.5807760	2.6316550	0.0243950
19	H	1.7020210	-2.3409770	-0.2829900	3.4147150	-1.9971210	0.0922750
20	Cl	-0.2310020	3.1617430	0.0121860	2.9948550	0.8596960	0.1911420
21	Cl	3.8909360	-0.3497850	0.3129940	0.7393220	-2.9635230	-0.3761050

Tableau 46 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unité atomique (ua) pour la molécule TS5 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.487448 (ua)			ESCF = -1530.466404 (ua)		
		X	X	X	X	Y	Z
1	C	-3.5963240	-3.5963240	-3.5963240	-3.5789430	-0.3310900	0.4233680
2	O	-3.1773520	-3.1773520	-3.1773520	-3.3853330	0.2934470	1.5866680
3	O	-4.7670330	-4.7670330	-4.7670330	-4.5109820	-1.3669550	0.1071050
4	H	-5.1838560	-5.1838560	-5.1838560	-5.0002570	-1.4394550	0.9923050
5	C	-2.9250170	-2.9250170	-2.9250170	-2.9090880	0.0975250	-0.8999370
6	H	-3.5854800	-3.5854800	-3.5854800	-3.5996280	0.7948460	-1.4014080
7	H	-2.8117200	-2.8117200	-2.8117200	-2.7875910	-0.7640390	-1.5744520
8	C	-0.5742040	-0.5742040	-0.5742040	-0.5804820	0.1234140	-0.4334480
9	C	0.6133930	0.6133930	0.6133930	0.5828810	0.8758360	-0.1674260
10	C	-0.4998840	-0.4998840	-0.4998840	-0.4717320	-1.2698890	-0.4337330
11	C	1.7984160	1.7984160	1.7984160	1.7787980	0.2181700	0.0008880
12	C	0.7159410	0.7159410	0.7159410	0.7546670	-1.9145120	-0.2424940
13	H	-1.3940320	-1.3940320	-1.3940320	-1.3546290	-1.8840570	-0.5714500
14	C	1.8878490	1.8878490	1.8878490	1.9024140	-1.1506540	-0.0320040
15	O	-1.7099930	-1.7099930	-1.7099930	-1.7173130	0.8133400	-0.7009460
16	O	3.8535320	3.8535320	3.8535320	3.7760090	1.7428250	0.3530950
17	H	3.3957280	3.3957280	3.3957280	3.4856260	2.0184110	1.3048350
18	Cl	0.5644870	0.5644870	0.5644870	0.5031300	2.6172550	-0.0939560
19	Cl	3.4204050	3.4204050	3.4204050	3.4580040	-1.9360400	0.1723240
20	H	2.9679300	2.9679300	2.9679300	2.9453570	0.9363810	0.1015630
21	H	0.7540250	0.7540250	0.7540250	0.8017180	-2.9967860	-0.2423200

Tableau 47 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unité atomique (ua) pour la molécule TS5 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.540942 (ua)			ESCF = -1530.556736 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-3.5906770	-0.3806080	0.3783430	-3.5906770	-0.3806080	0.3783430
2	O	-3.1707290	-0.4166050	1.4976840	-3.1707290	-0.4166050	1.4976840
3	O	-4.7622290	-0.9276510	-0.0107230	-4.7622290	-0.9276510	-0.0107230
4	H	-5.1768510	-1.3234780	0.7696670	-5.1768510	-1.3234780	0.7696670
5	C	-2.9164750	0.2861220	-0.8130060	-2.9164750	0.2861220	-0.8130060
6	H	-3.5759900	1.0754500	-1.1734500	-3.5759900	1.0754500	-1.1734500
7	H	-2.8044070	-0.4391800	-1.6232270	-2.8044070	-0.4391800	-1.6232270
8	C	-0.5705620	0.1778050	-0.3514550	-0.5705620	0.1778050	-0.3514550
9	C	0.6142600	0.8990220	-0.1186770	0.6142600	0.8990220	-0.1186770
10	C	-0.4979000	-1.2103110	-0.4419280	-0.4979000	-1.2103110	-0.4419280
11	C	1.7921920	0.2055240	0.0059280	1.7921920	0.2055240	0.0059280
12	C	0.7137410	-1.8769010	-0.3122370	0.7137410	-1.8769010	-0.3122370
13	H	-1.3907740	-1.7953820	-0.5992620	-1.3907740	-1.7953820	-0.5992620
14	C	1.8856880	-1.1655010	-0.0841340	1.8856880	-1.1655010	-0.0841340
15	O	-1.7039830	0.9111920	-0.4828690	-1.7039830	0.9111920	-0.4828690
16	O	3.8447450	1.6214000	0.4120970	3.8447450	1.6214000	0.4120970
17	H	3.3883690	2.4746220	0.4437340	3.3883690	2.4746220	0.4437340
18	Cl	0.5708390	2.6288420	-0.0006820	0.5708390	2.6288420	-0.0006820
19	Cl	3.4060440	-1.9848560	0.0847810	3.4060440	-1.9848560	0.0847810
20	H	2.9587510	0.8979020	0.2260420	2.9587510	0.8979020	0.2260420
21	H	0.7498520	-2.9552890	-0.3797130	0.7498520	-2.9552890	-0.3797130

Tableau 48 : Les coordonnées cartésiennes optimisées en Angstrom (Å) et l'énergie ESCF en unités atomiques (ua) pour la molécule TS5 calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd).

N°	Atom	Gaz			Solvaté		
		ESCF = -1530.510872 (ua)			ESCF = -1530.526183 (ua)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	-3.5974780	-0.3845010	0.3704400	-3.6081200	-0.3870510	0.3654220
2	O	-3.1801760	-0.4335420	1.4920350	-3.1929110	-0.4390990	1.4876580
3	O	-4.7721310	-0.9248050	-0.0275200	-4.7714550	-0.9172240	-0.0563870
4	H	-5.1897140	-1.3269040	0.7510540	-5.2001040	-1.3320730	0.7101260
5	C	-2.9168480	0.2910030	-0.8113860	-2.9159020	0.3027140	-0.8130080
6	H	-3.5748790	1.0836510	-1.1699550	-3.5540200	1.0958280	-1.1703850
7	H	-2.7964040	-0.4281950	-1.6269000	-2.7832010	-0.4138730	-1.6304520
8	C	-0.5716070	0.1801240	-0.3401650	-0.5714690	0.1826440	-0.3276610
9	C	0.6163900	0.8969350	-0.1136480	0.6154030	0.8899280	-0.0967120
10	C	-0.5014440	-1.2090600	-0.4289700	-0.4997660	-1.2061780	-0.4305540
11	C	1.7964410	0.2063160	0.0064010	1.8059170	0.2001450	0.0135110
12	C	0.7108750	-1.8780250	-0.3056390	0.7129750	-1.8843410	-0.3069570
13	H	-1.3972450	-1.7936140	-0.5790420	-1.3947270	-1.7911710	-0.5741140
14	C	1.8829880	-1.1651850	-0.0839550	1.8839690	-1.1710280	-0.0808670
15	O	-1.7059960	0.9183210	-0.4662150	-1.6963350	0.9201290	-0.4536160
16	O	3.8529770	1.6190600	0.4011370	3.8404320	1.6538730	0.3365270
17	H	3.3945160	2.4735330	0.4456060	3.2986290	2.4555960	0.4138970
18	Cl	0.5736820	2.6390570	0.0022280	0.5807760	2.6316550	0.0243950
19	Cl	3.4132610	-1.9922390	0.0787790	3.4147150	-1.9971210	0.0922750
20	H	2.9663540	0.8951600	0.2197010	2.9948550	0.8596960	0.1911420
21	H	0.7460440	-2.9574400	-0.3715560	0.7393220	-2.9635230	-0.3761050

Tableau 49 : Fréquences vibrationnelles en cm^{-1} pour la molécule 2,4-D

	DFT/B3LYP-6-311++G (d, p)		DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)		DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	
	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté
1	34.24	23.74	34.26	28.06	34.77	26.84
2	38.75	36.56	38.29	33.84	38.40	35.00
3	66.67	59.65	65.33	57.51	66.73	59.37
4	98.95	95.01	99.10	96.14	99.41	96.02
5	167.29	164.19	168.16	165.60	167.95	165.21
6	170.96	170.48	173.38	172.73	172.57	171.96
7	205.11	205.27	205.94	206.03	204.67	204.58
8	224.44	222.04	226.74	225.30	226.50	224.98
9	304.65	307.11	305.75	308.86	304.28	306.99
10	331.47	332.70	333.37	334.25	332.90	333.83
11	396.75	395.33	398.68	397.63	396.86	395.48
12	412.57	412.73	414.02	414.16	414.10	414.01
13	452.88	451.78	455.26	453.98	455.93	454.54
14	488.53	486.02	492.36	489.94	491.06	487.04
15	508.58	503.26	513.65	509.58	513.65	509.39
16	518.78	519.31	523.01	522.71	519.77	519.75
17	587.67	587.33	593.17	592.40	596.06	594.80
18	633.71	619.64	635.51	624.93	633.67	620.15
19	646.05	634.55	650.21	636.12	647.49	635.65
20	658.87	656.73	659.96	658.48	659.92	657.84
21	717.51	715.22	720.14	718.16	719.50	716.76
22	739.16	741.43	748.79	749.13	756.22	755.71
23	841.87	836.92	844.22	840.62	844.32	839.62
24	849.27	847.52	851.97	854.81	852.50	854.14
25	854.25	857.23	859.14	856.80	857.00	856.02
26	878.37	880.94	901.25	903.07	899.74	900.45
27	973.67	974.12	987.25	986.86	979.98	980.20
28	1035.23	1034.73	1037.14	1037.56	1038.74	1038.29
29	1063.48	1055.31	1058.42	1055.94	1066.88	1057.75
30	1086.20	1073.52	1089.82	1076.70	1086.06	1075.47
31	1108.40	1101.38	1108.43	1103.19	1110.02	1102.82
32	1145.38	1142.12	1144.69	1140.76	1141.27	1137.26
33	1157.37	1153.46	1159.77	1156.41	1157.92	1154.12
34	1248.04	1239.92	1251.15	1243.67	1248.47	1240.25
35	1274.05	1272.05	1278.61	1276.99	1277.56	1275.56
36	1293.73	1294.26	1291.65	1291.78	1288.70	1288.52
37	1304.96	1304.74	1306.18	1307.01	1305.13	1305.96
38	1315.16	1317.87	1318.04	1320.76	1316.95	1319.41
39	1407.21	1406.36	1408.74	1409.15	1408.71	1408.39
40	1411.74	1411.38	1413.76	1413.58	1413.13	1412.73
41	1462.35	1456.01	1465.56	1460.51	1462.12	1456.57
42	1501.87	1495.72	1505.87	1500.24	1505.38	1499.42
43	1597.20	1596.88	1594.67	1594.76	1595.44	1595.08
44	1619.28	1613.72	1617.95	1612.91	1616.61	1611.12
45	1832.73	1791.01	1834.76	1794.08	1823.98	1782.71
46	3045.79	3057.56	3040.17	3051.28	3048.02	3059.10
47	3100.26	3108.11	3090.68	3098.93	3099.63	3108.02
48	3201.43	3203.29	3197.99	3199.73	3204.72	3206.72
49	3214.38	3214.88	3210.79	3211.32	3217.83	3218.06
50	3216.07	3216.07	3212.23	3212.58	3219.19	3219.83
51	3756.76	3736.55	3758.30	3739.79	3749.36	3730.89

Tableau 50 : Fréquences vibrationnelles en cm^{-1} pour la molécule 2,4-DH1

	DFT/B3LYP-6-311++G (d, p)		DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)		DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	
	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté
1	32.29	36.91	32.24	39.28	30.90	15.20
2	46.53	43.82	47.44	44.54	47.10	43.89
3	54.93	65.06	55.49	66.40	55.43	55.63
4	130.57	138.83	131.24	138.88	131.64	132.59
5	173.21	170.15	176.33	172.36	175.03	174.35
6	184.31	176.73	186.02	178.39	183.68	180.08
7	197.59	200.63	198.80	203.39	197.00	195.33
8	244.92	227.32	246.46	228.62	245.64	244.94
9	278.18	264.23	280.90	266.08	278.80	277.06
10	331.82	340.50	334.70	344.15	333.35	332.39
11	396.61	392.33	398.46	393.92	396.76	394.79
12	410.36	415.00	411.76	415.65	411.86	413.09
13	452.14	454.33	456.08	455.51	457.11	458.33
14	485.95	462.24	492.17	463.77	488.14	466.73
15	494.05	476.16	501.77	486.00	497.65	498.57
16	523.26	549.06	529.27	554.21	526.37	519.69
17	575.24	582.20	580.90	583.83	584.20	583.82
18	599.33	585.57	604.07	594.75	600.18	611.98
19	645.73	619.06	646.60	621.96	647.41	642.83
20	681.16	671.57	681.90	672.00	689.01	688.76
21	708.92	721.14	710.39	712.32	710.72	706.55
22	716.80	725.60	723.48	726.83	720.48	717.77
23	740.33	759.25	742.97	760.87	751.50	753.90
24	833.80	827.22	838.62	833.57	838.45	834.21
25	841.38	861.75	846.29	859.81	845.31	847.08
26	878.91	887.85	897.72	902.31	899.31	900.05
27	957.65	963.63	963.66	973.55	958.92	965.68
28	964.07	989.57	972.86	990.97	966.69	974.89
29	1065.35	1065.94	1048.05	1054.73	1070.51	1065.72
30	1104.46	1101.11	1105.78	1102.64	1103.21	1084.28
31	1113.51	1110.38	1112.65	1111.17	1114.20	1106.08
32	1158.22	1165.32	1160.67	1167.96	1159.16	1156.88
33	1190.01	1209.53	1193.04	1212.54	1190.78	1187.71
34	1270.03	1276.62	1275.53	1282.32	1274.02	1274.99
35	1301.93	1285.80	1302.12	1290.93	1298.96	1298.04
36	1305.92	1311.05	1307.85	1311.79	1306.59	1300.11
37	1325.59	1314.15	1332.08	1316.44	1327.09	1329.55
38	1410.71	1412.42	1412.94	1415.05	1412.64	1409.93
39	1490.22	1492.15	1496.82	1498.19	1494.60	1494.19
40	1498.02	1497.71	1502.53	1503.95	1502.82	1499.26
41	1608.63	1606.33	1605.34	1603.68	1606.53	1604.86
42	1619.82	1613.48	1618.17	1611.72	1617.57	1611.42
43	1725.26	1696.37	1726.88	1698.32	1715.93	1688.43
44	3196.58	3200.58	3191.58	3197.07	3199.22	3203.39
45	3212.04	3214.60	3208.51	3211.36	3214.96	3217.68
46	3216.28	3218.52	3211.89	3214.46	3220.46	3220.58
47	3240.77	3224.03	3234.35	3221.20	3241.01	3243.35
48	3779.31	3761.77	3781.22	3764.93	3770.54	3754.35

Tableau 51 : Fréquences vibrationnelles en cm^{-1} pour la molécule 2,4-DH2

	DFT/B3LYP-6-311++G (d, p)		DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)		DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	
	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté
1	33.61	34.66	33.98	36.65	34.40	36.82
2	39.33	38.56	38.56	38.19	38.83	38.48
3	59.02	56.15	58.62	56.14	59.86	57.51
4	94.64	94.39	95.25	95.84	95.12	95.31
5	153.28	150.17	154.20	151.13	154.10	151.00
6	170.25	170.27	172.74	172.53	171.94	171.74
7	200.10	199.30	200.98	200.27	199.68	198.89
8	218.35	217.05	220.33	219.15	220.52	219.35
9	285.75	285.56	287.60	287.21	286.43	286.14
10	334.06	332.48	336.22	334.70	335.82	334.16
11	397.74	396.37	399.42	398.41	397.75	396.38
12	413.50	413.92	415.47	415.69	415.67	415.79
13	456.30	453.99	459.29	456.71	459.94	457.05
14	498.34	496.53	502.04	500.37	503.09	501.27
15	510.20	509.17	514.62	513.17	514.22	512.17
16	517.29	516.46	522.43	521.95	520.42	519.87
17	584.51	582.36	590.19	587.46	592.59	589.25
18	624.85	618.63	626.06	620.30	627.19	621.71
19	657.94	655.81	658.81	657.26	659.65	657.47
20	717.13	714.98	719.93	717.84	719.89	717.06
21	735.41	734.85	743.82	742.27	751.54	749.06
22	840.06	834.85	844.67	839.68	844.32	838.46
23	848.41	845.01	856.60	854.00	854.61	851.78
24	868.40	869.32	868.40	868.58	869.13	869.31
25	880.70	882.36	903.42	904.21	902.22	901.71
26	968.77	969.45	984.08	984.65	975.55	976.76
27	1025.03	1024.50	1028.16	1027.89	1029.96	1029.18
28	1054.03	1043.59	1050.71	1045.53	1055.86	1044.87
29	1079.07	1071.07	1080.57	1071.76	1080.54	1074.03
30	1110.23	1103.06	1109.58	1104.54	1111.94	1104.66
31	1120.46	1127.80	1131.29	1138.46	1122.83	1129.04
32	1158.46	1154.91	1160.72	1158.14	1158.97	1155.80
33	1239.72	1232.92	1243.07	1236.93	1240.32	1233.45
34	1273.21	1272.55	1277.87	1277.84	1276.77	1276.29
35	1291.27	1293.14	1290.57	1291.34	1288.12	1288.68
36	1305.93	1307.47	1305.89	1307.42	1303.61	1305.39
37	1367.34	1372.78	1371.33	1376.05	1369.00	1373.17
38	1409.54	1407.36	1412.03	1410.53	1411.55	1409.55
39	1455.09	1443.19	1458.78	1447.81	1454.63	1443.30
40	1500.40	1493.89	1504.41	1498.65	1504.02	1497.93
41	1569.22	1566.41	1574.34	1571.39	1567.53	1564.02
42	1597.82	1597.32	1595.20	1594.91	1596.03	1595.39
43	1618.56	1612.63	1617.16	1611.98	1615.87	1610.21
44	3050.20	3064.49	3044.72	3058.57	3052.48	3066.14
45	3100.25	3114.82	3091.87	3106.55	3101.16	3115.83
46	3196.82	3198.61	3192.72	3194.25	3199.96	3201.73
47	3210.66	3212.47	3207.72	3209.46	3213.48	3215.33
48	3215.13	3216.53	3211.66	3212.92	3219.15	3220.44

Tableau 52 : Fréquences vibrationnelles en cm^{-1} pour la molécule 2,4-DH3

	DFT/B3LYP-6-311++G (d, p)		DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)		DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	
	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté
1	34.17	23.80	33.93	28.08	34.42	28.58
2	38.19	35.35	37.85	32.70	37.88	33.57
3	65.58	58.36	64.46	55.87	65.64	57.78
4	96.24	92.84	96.53	93.61	96.67	93.67
5	160.70	157.36	161.61	159.14	161.11	158.44
6	165.31	164.54	167.91	166.99	166.25	165.41
7	193.66	194.01	194.49	194.75	193.34	193.53
8	220.82	217.83	223.22	220.73	222.63	220.25
9	298.54	300.46	299.57	302.55	297.95	300.94
10	322.20	323.07	324.25	324.52	323.26	323.86
11	390.21	389.29	392.85	391.99	389.55	388.67
12	403.37	403.38	405.63	405.35	404.82	404.76
13	466.96	465.48	469.25	468.02	468.44	467.21
14	489.86	487.28	494.23	490.53	493.14	488.97
15	504.26	498.65	508.56	503.13	507.36	502.48
16	515.84	515.93	520.32	519.84	516.52	516.29
17	582.51	581.60	587.69	585.85	588.77	587.18
18	633.54	620.87	635.59	624.52	633.24	620.76
19	645.22	633.09	649.80	634.69	646.50	634.02
20	658.75	656.26	660.54	658.20	659.80	657.43
21	713.20	711.78	718.97	717.02	715.81	713.82
22	730.55	731.92	741.66	740.46	745.15	744.60
23	826.34	820.85	829.48	823.18	828.66	823.23
24	834.50	832.60	845.50	843.15	840.69	838.71
25	853.45	857.06	851.10	854.73	851.89	855.62
26	962.27	963.11	977.41	977.27	969.14	970.00
27	1026.14	1022.33	1030.40	1025.48	1030.25	1026.69
28	1047.74	1043.82	1051.84	1047.70	1050.91	1046.47
29	1085.09	1070.09	1090.26	1075.93	1084.77	1071.09
30	1138.36	1132.32	1139.29	1133.57	1136.83	1131.13
31	1149.16	1144.87	1148.70	1143.39	1146.11	1140.70
32	1157.43	1154.33	1161.78	1158.87	1157.02	1154.23
33	1253.64	1246.26	1254.89	1248.08	1252.33	1245.25
34	1280.73	1279.02	1280.16	1278.00	1276.99	1274.83
35	1302.02	1303.03	1303.36	1305.27	1302.65	1304.67
36	1313.04	1316.47	1316.41	1319.37	1315.30	1318.29
37	1375.02	1372.96	1374.61	1372.84	1374.66	1372.71
38	1409.62	1410.93	1410.57	1412.67	1410.30	1412.13
39	1453.98	1447.62	1456.75	1450.96	1454.07	1448.13
40	1479.26	1473.17	1481.94	1476.56	1479.14	1473.47
41	1538.72	1537.38	1537.77	1536.31	1538.15	1536.78
42	1625.05	1621.61	1623.92	1620.71	1620.50	1617.14
43	1833.29	1791.58	1835.22	1794.60	1824.42	1783.32
44	3048.31	3060.30	3042.34	3053.87	3050.73	3061.67
45	3103.45	3112.01	3093.60	3102.82	3102.98	3111.79
46	3187.59	3191.05	3182.33	3185.55	3190.75	3193.79
47	3216.90	3216.34	3213.55	3213.26	3219.26	3218.91
48	3756.38	3736.21	3758.06	3739.19	3749.58	3729.80

Tableau 53 : Fréquences vibrationnelles en cm^{-1} pour la molécule 2,4-DH4

	DFT/B3LYP-6-311++G (d, p)		DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)		DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	
	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté
1	33.86	25.33	33.75	23.87	34.48	26.74
2	38.91	40.32	38.53	37.24	38.54	38.64
3	67.92	64.69	66.51	61.08	67.82	63.08
4	98.48	94.72	98.76	94.79	98.92	95.03
5	167.03	165.13	167.80	165.55	167.55	165.62
6	172.59	170.98	175.20	173.87	174.33	173.00
7	199.14	199.46	199.80	199.92	198.56	198.62
8	222.29	219.23	224.87	221.69	224.31	221.59
9	303.07	306.08	304.16	306.66	302.70	305.62
10	328.22	329.32	330.69	331.66	329.47	330.49
11	392.36	391.12	394.45	393.29	392.93	391.85
12	406.58	406.66	408.09	408.07	408.00	407.93
13	443.36	442.47	445.67	444.75	445.63	444.62
14	487.21	486.08	490.84	489.39	489.67	487.43
15	507.94	502.40	512.37	507.47	511.59	506.31
16	522.51	523.95	526.82	527.40	523.26	524.23
17	595.28	594.34	601.57	599.45	603.72	601.95
18	629.94	620.03	632.92	623.90	631.65	619.68
19	644.88	632.07	649.72	634.49	647.16	634.68
20	649.93	647.26	651.90	649.35	649.94	647.66
21	703.14	703.11	710.58	708.74	711.86	709.96
22	722.47	721.54	725.94	725.02	725.91	725.12
23	826.73	822.14	828.87	823.73	829.20	824.86
24	853.65	857.38	851.30	855.05	852.10	855.91
25	860.80	862.20	882.79	881.65	882.20	881.71
26	889.95	888.25	902.37	902.02	896.41	895.60
27	1029.67	1026.87	1031.00	1026.54	1033.45	1030.76
28	1048.47	1044.56	1049.51	1046.54	1051.26	1046.92
29	1080.08	1066.18	1084.73	1071.18	1079.66	1066.80
30	1111.28	1103.85	1114.89	1107.65	1112.72	1105.70
31	1146.74	1143.05	1145.72	1142.05	1142.48	1138.39
32	1218.40	1212.81	1222.47	1217.16	1220.09	1214.41
33	1242.87	1238.17	1246.79	1242.80	1244.06	1239.77
34	1267.74	1266.06	1265.44	1263.71	1262.78	1261.29
35	1300.45	1299.74	1301.82	1302.73	1301.66	1302.06
36	1309.89	1313.80	1312.98	1316.62	1312.35	1315.70
37	1364.67	1362.69	1364.37	1362.29	1362.29	1360.23
38	1408.98	1410.22	1409.87	1411.66	1409.88	1411.20
39	1439.77	1433.17	1442.85	1436.43	1441.46	1434.96
40	1472.38	1465.44	1475.24	1468.92	1472.00	1465.50
41	1540.67	1538.19	1539.11	1536.69	1539.38	1537.02
42	1614.83	1612.84	1612.84	1610.70	1609.72	1607.69
43	1832.80	1790.64	1834.73	1793.49	1823.92	1782.30
44	3047.14	3058.89	3041.29	3051.98	3049.43	3060.10
45	3102.91	3111.86	3093.04	3101.79	3102.13	3111.09
46	3197.16	3196.55	3193.55	3194.45	3199.69	3199.70
47	3200.32	3202.09	3195.59	3196.27	3203.98	3205.59
48	3755.93	3737.11	3757.68	3739.92	3748.65	3730.84

Tableau 54 : Fréquences vibrationnelles en cm^{-1} pour la molécule 2,4-DH5

	DFT/B3LYP-6-311++G (d, p)		DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)		DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	
	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté
1	23.62	32.09	24.12	31.67	25.30	31.34
2	37.87	40.11	37.96	40.70	38.10	40.55
3	52.07	49.67	52.02	49.72	53.15	49.11
4	95.43	109.94	95.97	110.68	95.95	110.47
5	160.79	164.78	162.23	166.05	162.02	165.18
6	170.64	172.40	173.00	174.71	172.16	173.95
7	202.26	189.54	203.25	190.43	201.77	188.67
8	219.33	254.57	222.28	256.70	222.05	255.99
9	299.71	283.58	301.06	284.08	299.54	283.36
10	326.94	336.46	329.20	340.25	327.87	337.80
11	394.96	382.89	398.09	385.02	395.09	382.70
12	408.48	404.58	410.60	406.72	409.45	404.70
13	462.23	443.53	465.92	445.79	464.57	443.48
14	489.01	460.19	493.70	465.78	492.30	464.93
15	504.43	499.05	509.52	500.62	508.17	496.84
16	521.24	559.46	525.29	564.75	521.20	567.94
17	579.11	574.46	585.24	576.86	587.16	574.44
18	630.29	625.40	634.17	629.24	630.98	624.44
19	643.57	646.16	649.59	649.98	645.90	647.50
20	647.32	673.38	649.99	674.39	647.64	672.90
21	711.95	695.25	716.91	707.93	713.67	712.68
22	741.55	717.85	757.70	722.24	758.04	718.78
23	832.41	828.41	837.02	833.38	834.43	830.54
24	843.53	838.98	852.39	857.27	852.50	851.32
25	854.59	860.96	861.01	859.56	854.88	859.84
26	874.10	881.16	898.20	903.45	893.81	898.84
27	1021.08	1020.56	1030.31	1029.46	1025.81	1026.11
28	1041.55	1033.44	1047.23	1037.12	1044.75	1035.13
29	1082.50	1084.06	1087.15	1089.47	1081.39	1083.82
30	1107.72	1106.78	1112.26	1111.40	1108.28	1107.61
31	1143.89	1146.06	1143.22	1145.39	1139.67	1141.30
32	1189.58	1200.51	1195.36	1206.45	1193.14	1204.54
33	1248.38	1260.07	1252.03	1263.67	1247.85	1259.97
34	1276.67	1286.21	1274.31	1284.83	1271.01	1281.01
35	1300.47	1302.96	1302.05	1303.72	1301.33	1302.25
36	1312.54	1321.80	1316.13	1326.13	1314.73	1324.29
37	1382.69	1387.84	1387.14	1392.08	1385.17	1390.18
38	1409.45	1413.92	1410.60	1415.46	1410.22	1414.21
39	1445.69	1442.61	1450.44	1446.48	1447.13	1442.57
40	1470.04	1466.87	1473.52	1471.13	1469.88	1466.98
41	1531.93	1539.74	1529.01	1536.36	1528.98	1537.02
42	1622.73	1625.47	1622.85	1624.83	1617.98	1620.10
43	1835.19	1792.18	1837.15	1794.41	1826.51	1783.62
44	3041.18	3050.33	3035.79	3043.08	3044.08	3050.99
45	3104.28	3118.57	3094.40	3110.16	3103.20	3118.08
46	3192.47	3193.29	3190.25	3190.75	3195.21	3195.80
47	3219.09	3219.11	3215.66	3215.44	3222.75	3222.48
48	3756.75	3736.77	3758.26	3740.05	3749.59	3730.73

Tableau 55 : Fréquences vibrationnelles en cm^{-1} pour la molécule OH

	DFT/B3LYP-6-311++G (d, p)		DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)		DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	
	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté
1	3708.14	3698.76	3719.57	3707.52	3708.20	3697.67

Tableau 56 : Fréquences vibrationnelles en cm^{-1} pour le système Complexe-1

	DFT/B3LYP-6-311++G (d, p)		DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)		DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	
	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté
1	22.13	18.12	23.70	19.67	22.54	19.26
2	33.50	27.59	33.73	28.08	33.83	28.71
3	41.33	41.79	42.14	41.90	41.52	41.21
4	88.48	83.32	89.43	84.71	90.26	85.73
5	104.00	100.42	104.66	100.82	104.90	101.87
6	155.56	150.05	152.59	147.51	154.01	149.12
7	170.68	168.11	172.99	170.64	172.11	169.83
8	174.24	171.98	175.76	173.94	175.26	173.47
9	201.94	195.65	202.98	198.39	201.87	197.64
10	211.82	202.65	212.22	204.81	214.61	205.73
11	268.97	254.59	269.61	258.04	269.25	262.30
12	309.17	268.84	311.55	272.86	311.70	276.59
13	319.84	308.96	321.70	309.32	330.38	310.48
14	355.75	354.94	359.22	358.39	357.66	357.09
15	388.91	387.91	390.59	389.51	388.90	387.76
16	410.96	410.71	412.14	411.73	411.29	410.93
17	446.22	440.63	448.68	440.29	448.03	445.60
18	454.88	445.55	457.21	447.86	458.33	448.39
19	466.89	455.09	464.24	457.87	467.91	458.84
20	559.99	558.07	562.52	560.44	561.94	560.40
21	571.37	570.09	575.48	573.61	581.57	579.78
22	594.83	591.07	597.52	594.27	596.47	592.82
23	653.53	651.61	655.85	653.90	654.74	652.73
24	687.57	684.24	688.94	685.89	687.39	684.42
25	718.64	718.66	711.80	713.00	725.76	721.68
26	726.26	723.57	727.06	723.32	737.17	737.63
27	808.56	816.07	815.95	822.94	813.22	821.42
28	842.66	838.54	842.93	838.79	844.51	840.41
29	875.50	850.45	874.37	871.18	875.94	872.78
30	885.78	872.37	904.09	891.46	907.45	893.08
31	898.53	885.38	934.93	902.87	938.48	905.24
32	938.36	951.26	954.24	964.63	944.25	958.78
33	1035.72	1035.13	1039.83	1038.32	1038.64	1037.44
34	1064.36	1061.58	1057.61	1054.30	1068.56	1066.01
35	1116.70	1114.12	1120.33	1116.64	1115.54	1113.26
36	1119.91	1118.00	1121.23	1120.93	1121.08	1118.50
37	1176.42	1176.08	1179.13	1178.80	1176.73	1176.23
38	1241.35	1222.74	1246.68	1229.14	1246.56	1229.06
39	1267.15	1265.22	1269.35	1267.91	1268.20	1265.59
40	1280.58	1283.84	1286.01	1288.56	1284.31	1286.97
41	1298.50	1300.27	1297.31	1298.51	1294.14	1295.23
42	1333.28	1331.93	1333.38	1331.95	1331.15	1329.82
43	1367.25	1367.21	1368.52	1369.11	1368.27	1368.63
44	1411.80	1408.81	1411.91	1408.89	1411.53	1407.96
45	1416.88	1414.64	1418.58	1416.94	1417.92	1416.01

46	1472.93	1471.67	1476.64	1475.16	1472.03	1470.81
47	1508.15	1504.28	1512.33	1508.53	1511.70	1507.92
48	1607.16	1606.21	1604.22	1603.44	1605.18	1604.24
49	1623.13	1619.13	1621.40	1617.58	1620.31	1616.42
50	1753.85	1734.86	1751.65	1733.51	1738.12	1719.42
51	3035.63	3039.89	3030.17	3033.90	3037.95	3041.86
52	3101.68	3104.34	3092.33	3095.17	3101.12	3103.93
53	3198.11	3202.87	3195.02	3199.45	3202.26	3199.98
54	3211.63	3214.37	3208.92	3210.81	3203.38	3206.50
55	3214.93	3215.98	3211.39	3212.95	3215.22	3218.25
56	3303.76	3300.70	3243.78	3241.09	3218.87	3219.71
57	3761.85	3760.41	3768.56	3766.45	3758.80	3757.04

Tableau 57 : Fréquences vibrationnelles en cm^{-1} pour le système Complexe-2

	DFT/B3LYP-6-311++G (d, p)		DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)		DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	
	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté
1	10.78	22.50	10.45	9.38	9.82	9.30
2	24.40	43.16	24.48	18.36	24.61	18.61
3	37.58	44.52	38.43	36.91	38.03	37.25
4	47.41	56.85	48.57	42.89	48.32	41.94
5	56.50	70.27	56.54	59.50	56.03	59.52
6	111.58	104.19	112.37	111.42	111.99	110.92
7	143.42	113.93	135.78	124.71	136.64	124.37
8	171.30	172.47	173.66	171.42	172.82	170.44
9	180.74	184.80	181.84	181.28	180.91	180.32
10	201.66	204.83	202.81	200.42	201.51	199.15
11	252.88	258.97	254.59	246.87	253.73	216.61
12	292.05	299.21	293.35	254.10	284.24	252.93
13	305.88	357.95	304.73	294.30	296.24	293.06
14	353.94	390.33	356.43	355.99	355.55	355.10
15	389.72	411.09	391.43	390.16	389.81	388.49
16	411.06	443.48	412.38	412.09	411.44	411.06
17	431.87	457.51	432.35	431.94	426.75	422.64
18	451.15	484.57	452.64	451.81	454.78	451.83
19	484.15	570.89	478.56	465.60	468.48	460.20
20	512.74	574.24	512.91	492.74	510.59	488.16
21	571.88	614.12	573.54	571.54	578.23	574.50
22	580.87	651.69	581.11	577.06	582.52	580.04
23	633.87	663.68	639.05	615.64	635.71	611.67
24	655.26	718.97	657.87	654.25	656.57	653.05
25	669.05	725.18	669.99	668.07	668.15	665.96
26	722.70	818.43	702.75	704.42	726.35	721.77
27	726.04	835.63	727.28	722.84	739.24	739.09
28	808.70	857.66	815.42	824.76	812.89	821.97
29	842.11	897.59	841.87	838.48	843.20	840.15
30	852.13	950.78	850.53	851.32	851.28	851.46
31	886.96	1005.81	901.76	901.46	908.58	907.09
32	938.54	1041.23	953.58	965.83	943.36	959.23
33	1034.00	1046.26	1038.70	1038.81	1037.62	1037.73
34	1064.07	1062.25	1056.97	1052.75	1068.10	1061.66
35	1097.73	1075.04	1101.05	1074.85	1095.83	1071.86
36	1120.03	1109.59	1120.69	1117.89	1121.26	1117.47
37	1134.92	1118.18	1137.22	1134.17	1132.24	1128.69
38	1176.03	1167.15	1178.89	1176.62	1176.50	1174.13
39	1263.27	1254.81	1265.84	1263.81	1263.42	1260.39

40	1280.79	1285.93	1286.26	1288.08	1284.65	1286.32
41	1295.34	1293.48	1295.15	1298.30	1292.54	1295.06
42	1304.88	1300.51	1304.85	1307.59	1303.28	1305.85
43	1337.38	1334.33	1339.04	1338.54	1336.72	1336.20
44	1408.74	1404.42	1410.87	1413.05	1409.29	1411.10
45	1417.35	1423.08	1419.46	1419.64	1418.63	1417.84
46	1475.49	1480.27	1479.71	1478.81	1475.64	1474.49
47	1508.18	1499.43	1512.41	1507.68	1511.85	1506.98
48	1607.86	1606.74	1604.84	1603.84	1605.91	1604.72
49	1623.74	1611.18	1622.10	1617.97	1621.04	1616.84
50	1859.38	1834.61	1858.90	1845.47	1849.13	1835.34
51	3039.55	2275.16	3032.13	3037.90	3040.63	3046.68
52	3093.25	2995.95	3083.69	3088.07	3092.62	3097.05
53	3196.74	3036.78	3193.74	3197.77	3201.11	3205.08
54	3210.69	3184.11	3207.90	3210.17	3214.21	3216.68
55	3214.98	3186.70	3210.93	3211.24	3218.82	3218.97
56	3631.85	3234.92	3644.66	3635.56	3637.23	3628.67
57	3746.75	3766.96	3748.25	3749.74	3740.73	3741.93

Tableau 58 : Fréquences vibrationnelles en cm^{-1} pour le système Complexe-3-4

	DFT/B3LYP-6-311++G (d, p)		DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)		DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	
	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté
1	32.89	56.33	34.41	60.25	33.65	17.17
2	48.37	66.95	48.56	72.74	48.33	37.76
3	52.42	77.05	51.42	79.83	52.55	45.36
4	66.17	85.76	63.80	86.01	66.19	55.50
5	93.73	118.93	93.15	125.73	93.71	70.01
6	125.02	125.24	122.01	132.01	124.26	95.05
7	139.95	149.67	135.82	146.47	135.48	126.39
8	163.23	178.63	145.98	186.28	158.56	133.42
9	176.01	184.28	177.86	189.15	176.79	175.95
10	184.14	209.43	183.12	213.32	184.01	181.52
11	203.22	273.03	203.31	278.17	202.74	201.03
12	261.40	301.24	262.80	303.07	262.36	261.49
13	283.38	358.96	285.36	366.92	284.35	282.59
14	353.05	391.23	355.98	390.30	354.44	353.57
15	388.37	411.42	389.66	408.81	388.19	386.92
16	411.06	444.17	411.93	445.16	411.27	410.34
17	440.85	458.52	442.10	465.90	440.64	440.28
18	457.44	561.63	457.80	569.93	460.82	459.52
19	509.87	566.76	510.65	574.63	508.03	487.39
20	555.69	580.82	563.72	584.40	565.02	569.57
21	568.59	647.14	572.99	643.57	576.90	577.66
22	578.16	665.56	579.46	665.76	580.62	579.16
23	641.62	716.49	644.47	712.05	640.55	618.80
24	652.34	720.20	654.59	724.04	653.81	650.05
25	678.45	726.00	678.74	732.24	678.08	674.83
26	715.77	739.79	706.18	753.13	722.93	718.89
27	732.98	825.30	730.39	826.54	742.38	740.80
28	820.71	834.22	830.96	836.82	829.90	832.53
29	840.46	844.28	840.14	842.83	841.74	838.17
30	863.92	899.07	861.09	912.12	862.75	862.52
31	890.08	904.90	903.55	925.09	910.49	912.54
32	930.89	948.42	946.34	965.17	940.77	947.65
33	1038.31	1045.25	1040.73	1041.07	1040.52	1038.58

34	1059.10	1054.43	1051.23	1052.59	1062.87	1059.34
35	1093.89	1080.50	1098.49	1070.35	1093.40	1083.72
36	1115.89	1111.16	1116.79	1100.95	1116.38	1111.43
37	1150.49	1131.27	1149.46	1125.34	1146.64	1130.25
38	1167.18	1166.00	1169.30	1165.28	1167.22	1167.50
39	1270.57	1264.73	1271.44	1254.69	1270.89	1264.25
40	1276.82	1288.23	1280.95	1282.82	1279.07	1281.11
41	1288.77	1295.15	1288.55	1294.10	1286.72	1286.78
42	1316.09	1331.41	1316.98	1324.17	1315.18	1315.97
43	1345.38	1348.34	1346.51	1344.12	1344.08	1343.28
44	1403.35	1399.73	1406.14	1395.58	1405.17	1403.59
45	1417.46	1413.60	1417.60	1413.66	1417.84	1416.74
46	1479.94	1483.61	1482.54	1486.42	1479.70	1472.78
47	1503.90	1498.57	1507.18	1494.17	1505.82	1500.04
48	1578.33	1577.60	1576.18	1564.36	1575.81	1570.11
49	1602.54	1593.26	1600.53	1578.58	1600.19	1594.62
50	1833.29	1717.74	1835.39	1704.49	1824.48	1807.14
51	3060.13	3013.65	3056.87	2991.13	3062.46	3064.58
52	3118.39	3095.38	3109.12	3070.45	3117.72	3120.72
53	3210.95	3156.40	3206.94	3135.03	3214.05	3215.53
54	3213.95	3192.65	3210.05	3171.49	3217.81	3218.78
55	3246.20	3220.89	3243.16	3205.48	3250.73	3247.96
56	3756.40	3273.72	3757.89	3251.66	3749.22	3750.16
57	3760.10	3577.67	3770.06	3562.92	3761.93	3759.21

Tableau 59 : Fréquences vibrationnelles en cm^{-1} pour le système Complexe-5

	DFT/B3LYP-6-311++G (d, p)		DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)		DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	
	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté
1	17.56	17.72	16.07	40.65	16.98	37.56
2	29.50	29.14	29.90	54.00	29.37	48.00
3	41.43	50.67	42.22	58.64	41.85	57.90
4	54.15	53.62	54.36	72.29	54.33	68.44
5	71.42	65.50	66.99	91.69	71.00	86.84
6	95.59	106.80	93.29	96.59	95.03	93.93
7	112.61	111.37	113.24	119.60	113.05	114.08
8	159.43	170.38	159.21	181.26	161.03	175.70
9	178.90	183.26	180.04	190.14	179.66	187.94
10	194.41	200.98	193.64	210.98	195.62	207.88
11	204.16	245.47	204.16	262.42	203.75	258.10
12	251.76	292.38	253.43	307.77	252.55	305.51
13	292.84	350.88	293.85	359.63	293.04	355.23
14	352.76	387.06	356.08	391.80	354.71	392.37
15	356.88	405.36	376.40	409.82	369.44	411.87
16	389.36	440.05	390.91	440.29	389.32	438.98
17	409.26	449.11	410.82	455.83	409.57	454.84
18	441.97	513.95	443.20	539.70	441.76	519.89
19	452.92	566.20	455.32	575.94	457.33	574.94
20	506.89	573.15	508.73	579.31	505.32	579.65
21	570.52	640.00	572.66	646.39	573.62	641.93
22	574.03	654.42	575.45	666.31	579.55	659.20
23	640.64	669.62	644.45	671.80	640.27	666.66
24	656.07	706.06	658.63	710.28	656.87	719.91
25	672.00	715.54	673.16	715.70	671.36	733.67
26	710.54	818.82	702.44	831.26	723.33	824.12
27	723.22	834.55	725.01	833.07	729.39	836.89

28	807.34	851.26	814.93	851.28	810.96	851.29
29	840.09	878.85	841.11	894.21	841.55	881.69
30	856.50	891.17	854.77	924.64	855.66	916.84
31	912.70	926.74	924.74	954.51	931.78	942.08
32	941.47	953.95	955.90	970.97	943.89	957.39
33	1035.08	1035.22	1038.82	1045.08	1037.81	1045.55
34	1058.49	1053.89	1055.94	1052.05	1062.65	1054.30
35	1105.14	1096.14	1108.75	1076.02	1103.59	1078.75
36	1122.50	1118.79	1123.26	1110.72	1123.08	1116.09
37	1145.11	1149.66	1145.60	1125.32	1141.71	1124.22
38	1175.28	1176.99	1178.22	1178.37	1175.67	1175.79
39	1264.67	1268.41	1266.73	1252.95	1264.94	1255.76
40	1285.04	1286.74	1288.40	1294.40	1287.16	1293.72
41	1294.11	1307.19	1294.35	1303.20	1291.97	1300.92
42	1308.87	1320.40	1310.25	1321.99	1308.16	1318.96
43	1337.06	1341.22	1338.96	1340.39	1336.80	1340.66
44	1409.46	1412.45	1411.21	1420.78	1410.57	1419.39
45	1417.84	1421.93	1419.76	1429.76	1419.15	1429.82
46	1475.46	1475.40	1478.86	1481.23	1474.69	1477.55
47	1508.90	1506.65	1512.66	1506.34	1512.29	1508.49
48	1606.46	1611.88	1603.84	1604.09	1604.44	1605.24
49	1624.24	1629.45	1622.39	1632.18	1621.39	1633.29
50	1843.68	1829.97	1844.62	1772.70	1834.30	1771.64
51	3037.83	2850.13	3031.13	2842.37	3039.58	2870.87
52	3099.54	3047.11	3090.00	2940.48	3098.75	2955.34
53	3197.03	3096.98	3194.01	3064.47	3201.11	3080.55
54	3210.73	3195.71	3207.38	3161.94	3214.35	3178.07
55	3211.90	3223.26	3208.33	3193.21	3215.40	3209.24
56	3728.70	3240.43	3740.07	3229.52	3728.58	3245.13
57	3755.24	3704.66	3756.60	3691.33	3748.16	3714.15

Tableau 60 : Fréquences vibrationnelles en cm^{-1} pour la molécule TS1

	DFT/B3LYP-6-311++G (d, p)		DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)		DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	
	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté
1	-1977.41	-1993.13	-1975.68	-1995.29	-1957.33	-1975.52
2	44.99	32.15	45.15	34.89	44.70	33.00
3	50.77	44.03	51.41	45.44	50.76	44.44
4	77.45	69.90	77.85	71.48	77.34	70.16
5	108.02	105.13	108.79	106.09	108.60	105.66
6	171.40	167.98	173.47	170.70	172.73	169.59
7	173.74	172.60	174.85	173.12	174.26	172.87
8	180.96	178.82	181.45	178.86	182.71	180.08
9	188.81	186.78	188.60	186.27	190.75	188.57
10	206.84	202.55	207.79	203.93	206.70	202.63
11	268.42	267.06	269.51	267.94	269.76	268.45
12	273.85	272.40	275.06	273.28	275.95	274.23
13	333.49	331.47	335.38	333.24	335.28	333.35
14	360.61	359.80	363.99	363.10	362.47	361.69
15	389.45	387.96	391.19	389.83	389.54	388.04
16	410.99	410.83	412.21	411.87	411.33	411.05
17	448.64	446.55	453.10	451.14	452.19	450.04
18	454.11	452.14	458.48	456.99	458.62	456.66
19	474.98	474.41	475.19	475.56	474.68	474.56
20	571.70	570.13	575.92	573.55	582.01	579.79
21	584.61	582.17	587.09	584.39	584.82	582.10

22	603.89	604.00	606.24	606.32	605.23	605.27
23	653.88	652.46	656.41	654.63	655.13	653.41
24	684.34	690.70	695.46	692.89	687.40	688.09
25	698.83	694.91	700.15	696.33	698.74	694.32
26	721.83	720.91	712.56	712.01	727.87	723.70
27	727.52	723.91	729.02	725.07	739.86	737.80
28	811.81	816.97	818.77	823.43	815.97	821.29
29	844.00	839.97	844.22	840.13	845.97	841.95
30	887.32	886.33	888.21	884.97	890.02	886.98
31	889.92	887.27	905.20	903.69	909.30	906.58
32	940.46	952.88	955.56	965.33	944.98	958.96
33	1031.89	1031.09	1036.71	1035.35	1035.49	1034.19
34	1063.80	1061.07	1057.05	1053.68	1067.76	1065.35
35	1108.17	1105.79	1112.18	1109.10	1106.69	1104.15
36	1119.68	1116.86	1120.31	1118.69	1120.98	1117.85
37	1175.59	1175.53	1178.31	1178.58	1175.90	1175.80
38	1258.71	1255.64	1260.84	1257.74	1258.63	1254.97
39	1280.44	1282.22	1285.62	1281.51	1283.87	1286.57
40	1293.08	1283.71	1293.72	1288.60	1291.77	1289.87
41	1296.48	1299.42	1295.93	1297.75	1301.04	1294.26
42	1325.08	1325.38	1325.43	1326.28	1322.50	1323.11
43	1351.17	1341.23	1357.51	1344.86	1355.46	1343.19
44	1374.59	1378.49	1377.43	1380.91	1375.08	1378.74
45	1398.86	1383.89	1408.05	1390.53	1410.03	1393.54
46	1416.02	1414.72	1418.35	1417.26	1417.86	1416.45
47	1481.28	1479.41	1485.21	1483.59	1480.63	1478.96
48	1507.15	1503.45	1511.34	1507.90	1510.69	1507.12
49	1605.27	1582.22	1602.51	1586.63	1602.27	1573.99
50	1611.47	1604.38	1614.76	1601.70	1604.51	1602.45
51	1621.84	1617.72	1620.51	1616.28	1618.98	1615.14
52	3057.56	3059.21	3052.79	3054.51	3060.27	3061.97
53	3112.51	3114.98	3104.41	3107.29	3112.65	3115.41
54	3195.54	3200.30	3192.40	3196.81	3199.55	3204.02
55	3209.58	3212.23	3206.81	3209.21	3212.82	3215.40
56	3214.81	3214.69	3211.04	3210.88	3218.74	3218.52
57	3764.49	3761.75	3774.16	3770.31	3762.65	3758.91

Tableau 61 : Fréquences vibrationnelles en cm^{-1} pour la molécule TS2

	DFT/B3LYP-6-311++G (d, p)		DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)		DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	
	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté
1	-526.00	-910.85	-571.29	-601.28	-540.15	-567.38
2	18.44	45.58	37.28	32.91	27.45	16.64
3	28.30	68.47	49.18	49.53	38.82	40.67
4	65.15	107.16	80.11	80.28	70.72	70.85
5	75.08	121.17	83.18	82.56	77.84	78.37
6	92.30	143.56	97.44	99.21	93.97	96.95
7	128.47	169.94	140.03	140.66	133.37	134.57
8	173.13	171.99	184.38	182.48	179.35	177.26
9	183.77	183.23	185.99	185.81	183.26	183.24
10	204.09	218.88	207.00	207.67	204.15	204.96
11	253.64	251.58	255.62	256.11	253.87	254.67
12	273.83	295.29	286.01	290.71	277.89	284.16
13	353.26	361.14	367.05	369.85	359.96	364.08
14	388.68	389.22	387.67	387.18	387.62	386.70
15	407.69	413.46	405.21	405.63	406.51	405.78

16	450.09	449.01	452.80	452.52	451.56	435.11
17	454.60	460.43	462.34	460.94	460.83	453.33
18	484.39	563.80	504.08	474.97	467.63	461.32
19	555.79	579.76	557.75	558.54	557.50	558.62
20	576.95	624.99	584.83	582.49	590.49	588.82
21	618.02	631.19	616.10	611.73	614.27	609.67
22	645.24	668.88	656.39	653.81	645.77	645.64
23	671.86	727.31	670.68	667.83	671.87	669.75
24	723.01	745.28	710.21	708.46	738.81	740.75
25	758.76	797.21	750.25	745.17	756.93	752.58
26	834.23	841.26	847.28	836.23	842.91	844.16
27	858.86	848.97	850.63	850.30	857.23	848.41
28	876.04	875.21	868.21	853.92	875.16	861.21
29	881.60	881.89	898.47	898.27	901.61	901.20
30	946.16	892.04	931.72	923.46	936.46	925.58
31	960.88	974.29	978.69	983.27	969.86	976.85
32	988.98	993.71	993.61	994.57	987.89	988.91
33	1023.40	1026.41	1028.44	1025.31	1021.62	1019.83
34	1067.29	1060.70	1054.18	1049.66	1068.01	1064.52
35	1116.61	1111.87	1103.15	1085.94	1108.65	1085.19
36	1118.73	1127.77	1112.79	1101.60	1115.25	1109.39
37	1122.11	1160.30	1130.03	1129.06	1124.37	1126.06
38	1165.38	1180.48	1161.95	1162.77	1161.08	1162.19
39	1186.70	1200.26	1185.24	1184.81	1183.82	1183.28
40	1233.38	1244.42	1239.76	1244.90	1233.91	1240.24
41	1275.25	1271.68	1265.49	1260.34	1270.15	1264.92
42	1289.62	1297.27	1287.33	1288.20	1284.34	1285.19
43	1301.95	1311.84	1302.95	1302.95	1300.63	1302.07
44	1318.66	1363.22	1303.92	1306.12	1303.32	1303.89
45	1401.39	1415.44	1399.94	1404.99	1400.11	1405.19
46	1423.20	1429.32	1417.03	1415.61	1417.61	1415.94
47	1505.60	1498.16	1501.56	1498.79	1503.91	1500.85
48	1542.13	1505.84	1553.37	1549.58	1546.61	1545.89
49	1601.55	1567.56	1587.57	1586.01	1589.31	1587.75
50	1623.56	1589.39	1608.32	1602.96	1610.06	1604.30
51	1830.18	1626.35	1815.07	1797.92	1814.55	1796.90
52	2442.50	2464.54	2432.92	2433.59	2457.28	2457.94
53	3050.51	2852.66	3026.96	3034.19	3041.48	3048.55
54	3145.79	3147.53	3125.03	3127.89	3140.61	3143.57
55	3202.58	3185.49	3180.95	3182.07	3196.65	3197.70
56	3242.30	3239.58	3220.88	3221.27	3236.51	3236.91
57	3831.08	3285.93	3816.41	3816.40	3838.54	3838.40

Tableau 62 : Fréquences vibrationnelles en cm^{-1} pour la molécule TS3

	DFT/B3LYP-6-311++G (d, p)		DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)		DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	
	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté
1	-2138.60	-1730.81	-2145.36	-2725.90	-2140.91	-1555.08
2	44.82	56.65	45.81	41.84	45.55	26.29
3	58.23	80.06	58.91	54.54	58.53	29.94
4	68.87	95.59	69.80	71.74	69.30	47.87
5	101.48	124.08	103.18	111.00	102.84	74.49
6	124.58	134.48	126.17	134.06	126.58	123.64
7	125.31	182.05	126.91	145.65	127.09	132.89
8	169.90	193.04	171.93	165.99	171.15	175.52
9	183.93	198.34	185.59	187.85	184.79	185.95
10	189.99	249.92	192.03	200.08	191.19	195.25
11	217.98	256.29	220.17	224.69	218.59	254.37
12	263.87	270.12	266.13	267.13	265.79	293.01
13	323.67	310.96	325.11	319.78	323.96	321.48
14	384.29	343.03	388.68	386.95	387.92	349.07
15	393.16	355.78	395.14	402.36	392.98	389.91
16	409.79	396.18	412.17	419.18	411.28	442.17
17	420.10	440.01	456.89	466.31	436.97	455.12
18	463.04	446.19	466.03	483.46	464.74	460.38
19	475.59	464.10	480.55	509.29	482.18	506.11
20	526.80	496.63	527.34	519.15	525.64	574.02
21	579.56	563.48	583.65	581.23	584.11	589.23
22	586.83	580.97	589.33	593.52	594.45	638.20
23	629.01	622.28	633.33	623.95	632.12	654.56
24	648.14	656.02	652.70	642.36	653.43	665.15
25	651.25	662.32	667.34	682.92	654.99	678.43
26	691.66	683.93	692.80	714.95	691.24	697.41
27	730.12	716.62	731.35	725.90	731.92	723.34
28	742.05	748.67	740.55	750.75	762.26	810.17
29	845.31	767.61	845.63	835.71	846.90	848.66
30	858.61	841.65	857.84	855.70	857.30	856.35
31	877.64	871.67	896.59	902.76	897.19	905.48
32	911.02	899.38	924.44	969.22	924.81	911.16
33	1029.52	910.70	1032.53	1016.87	1031.24	969.58
34	1044.68	969.73	1034.12	1033.94	1049.18	1032.08
35	1094.70	1029.56	1098.63	1074.25	1093.95	1064.54
36	1106.38	1058.14	1108.27	1102.31	1106.60	1094.78
37	1185.20	1071.20	1180.64	1161.21	1179.86	1134.11
38	1211.41	1092.96	1214.54	1204.15	1213.59	1173.39
39	1249.91	1147.26	1249.91	1221.97	1249.56	1245.78
40	1258.76	1257.13	1263.89	1278.02	1262.41	1271.58
41	1287.62	1278.89	1294.02	1313.09	1288.93	1274.82
42	1308.89	1283.58	1312.77	1331.91	1309.53	1311.38
43	1322.34	1319.65	1322.60	1343.55	1321.17	1354.99
44	1369.91	1356.08	1372.83	1365.04	1372.63	1382.15
45	1385.25	1377.36	1385.68	1382.81	1385.15	1389.87
46	1414.77	1406.38	1417.37	1409.93	1417.05	1464.57
47	1464.41	1441.69	1467.07	1439.43	1464.45	1471.84
48	1477.28	1479.52	1477.97	1476.08	1476.87	1524.84
49	1519.74	1490.61	1516.02	1497.48	1516.29	1574.27
50	1596.85	1561.10	1595.31	1552.52	1593.72	1604.61
51	1792.29	1634.36	1795.02	1775.80	1784.82	1746.91
52	2908.88	3035.56	2875.57	2875.93	2889.47	3107.61
53	3091.86	3110.57	3082.07	3085.85	3090.80	3160.71

54	3194.39	3138.10	3190.43	3192.93	3196.59	3175.38
55	3218.90	3188.88	3215.15	3218.53	3222.97	3190.80
56	3685.78	3582.64	3687.48	3666.88	3685.42	3319.79
57	3749.15	3712.48	3751.04	3751.27	3742.38	3734.61

Tableau 63 : Fréquences vibrationnelles en cm^{-1} pour la molécule TS4

	DFT/B3LYP-6-311++G (d, p)		DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)		DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	
	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté
1	-1530.37	-1784.20	-1535.65	-1583.30	-1508.90	-1667.04
2	29.49	68.54	30.11	38.11	29.37	11.51
3	35.42	78.69	35.71	47.61	36.38	33.44
4	50.07	84.40	49.63	56.42	49.74	47.27
5	61.88	117.29	68.89	77.68	67.10	51.00
6	87.90	136.06	105.41	125.64	94.61	77.38
7	105.78	184.91	112.93	138.14	106.22	106.94
8	125.80	197.78	127.86	178.84	126.93	121.09
9	177.69	212.73	178.81	190.20	177.85	176.60
10	184.70	242.95	187.34	199.05	186.07	185.77
11	195.41	273.92	196.57	258.19	195.85	195.60
12	253.63	318.93	255.47	294.10	254.68	239.62
13	295.24	344.62	296.19	321.29	296.42	279.37
14	327.80	356.06	328.59	354.53	328.44	324.97
15	342.62	413.00	348.24	388.72	345.58	338.85
16	391.83	433.96	393.73	442.56	392.77	394.18
17	435.34	451.75	440.35	455.64	440.81	437.26
18	456.47	473.77	458.11	459.91	456.26	453.76
19	470.80	536.14	471.15	521.72	470.92	475.30
20	519.92	561.54	521.42	578.83	518.96	481.14
21	562.46	611.19	563.73	582.67	576.50	553.12
22	578.03	635.05	579.64	642.28	579.08	572.20
23	642.52	669.97	644.01	655.80	642.85	618.98
24	666.04	690.11	667.42	676.68	666.77	665.67
25	678.10	735.09	671.01	680.47	679.30	668.96
26	683.71	762.05	682.11	697.69	699.34	688.08
27	717.48	813.39	720.81	718.21	719.62	709.92
28	747.44	819.40	757.43	811.36	756.87	800.51
29	758.68	835.53	790.36	848.09	777.80	805.36
30	830.95	884.43	846.46	856.82	845.78	819.99
31	847.06	907.93	849.45	906.93	851.82	841.35
32	878.69	949.97	882.05	917.49	881.36	865.88
33	881.15	964.47	899.01	971.29	901.79	945.11
34	1033.50	1041.08	1036.86	1031.33	1036.02	1028.94
35	1062.77	1054.03	1058.71	1043.35	1066.94	1057.22
36	1096.95	1072.60	1101.01	1090.95	1095.78	1093.35
37	1132.38	1098.37	1136.04	1131.65	1132.98	1132.12
38	1180.31	1129.85	1176.03	1177.70	1175.11	1168.32
39	1247.48	1175.90	1249.77	1242.66	1248.22	1175.42
40	1265.69	1183.74	1270.39	1273.79	1267.69	1263.24
41	1280.60	1271.66	1278.73	1276.04	1277.36	1281.06
42	1320.73	1287.11	1320.34	1312.51	1317.56	1311.96
43	1354.75	1330.46	1356.08	1355.23	1354.19	1337.04
44	1375.78	1393.06	1377.18	1380.96	1377.53	1380.17
45	1393.38	1402.54	1395.41	1390.61	1393.40	1403.52
46	1468.80	1451.61	1474.02	1467.70	1471.57	1462.61
47	1478.81	1468.04	1483.59	1472.35	1479.23	1473.40

48	1508.62	1488.66	1527.50	1528.42	1521.81	1547.27
49	1569.66	1496.10	1568.18	1574.46	1568.78	1576.00
50	1615.86	1563.63	1614.16	1603.74	1612.17	1604.25
51	1816.34	1614.91	1818.58	1747.53	1808.12	1816.39
52	3055.77	2989.61	3050.77	3092.13	3058.93	3042.70
53	3106.55	3021.36	3098.00	3144.69	3106.98	3201.82
54	3194.65	3024.46	3192.88	3159.29	3198.27	3210.86
55	3204.45	3183.15	3198.20	3175.17	3207.84	3230.60
56	3749.13	3198.09	3750.89	3292.62	3742.00	3740.83
57	3781.41	3216.92	3789.91	3712.30	3780.31	3766.00

Tableau 64 : Fréquences vibrationnelles en cm^{-1} pour la molécule TS5

	DFT/B3LYP-6-311++G (d, p)		DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)		DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	
	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté
1	-1654.75	-1784.20	-1660.97	-1617.80	-1634.74	-1667.04
2	26.14	68.54	27.50	24.73	26.62	11.51
3	42.37	78.69	43.33	44.89	42.72	33.44
4	54.75	84.40	55.05	59.33	55.14	47.27
5	72.63	117.29	74.85	60.37	74.39	51.00
6	109.19	136.06	110.53	71.47	110.01	77.38
7	120.62	184.91	120.73	109.36	120.35	106.94
8	136.83	197.78	164.70	116.59	147.96	121.09
9	178.49	212.73	179.53	178.43	178.52	176.60
10	189.30	242.95	191.16	188.74	189.23	185.77
11	194.38	273.92	200.90	197.71	196.45	195.60
12	243.02	318.93	246.11	241.45	244.52	239.62
13	284.67	344.62	285.59	283.82	284.87	279.37
14	327.36	356.06	329.23	329.53	327.85	324.97
15	339.51	413.00	344.01	339.92	341.86	338.85
16	397.78	433.96	399.67	398.72	398.67	394.18
17	435.67	451.75	437.27	436.43	435.85	437.26
18	458.65	473.77	461.11	461.36	458.73	453.76
19	464.37	536.14	476.27	474.57	474.09	475.30
20	507.47	561.54	509.25	489.29	505.75	481.14
21	546.21	611.19	559.15	551.90	560.59	553.12
22	576.46	635.05	578.61	576.07	576.38	572.20
23	642.25	669.97	646.15	623.27	641.41	618.98
24	668.97	690.11	672.07	669.16	670.14	665.67
25	672.25	735.09	673.39	670.81	671.46	668.96
26	675.47	762.05	676.19	672.50	693.10	688.08
27	709.04	813.39	713.56	708.88	711.27	709.92
28	763.78	819.40	799.42	790.05	797.66	800.51
29	796.64	835.53	803.60	802.00	802.18	805.36
30	799.51	884.43	814.51	819.26	813.39	819.99
31	850.07	907.93	849.22	847.82	849.46	841.35
32	866.58	949.97	868.22	862.93	867.80	865.88
33	925.86	964.47	945.58	958.43	932.44	945.11
34	1034.79	1041.08	1039.07	1038.70	1037.43	1028.94
35	1061.29	1054.03	1067.91	1061.67	1066.95	1057.22
36	1109.67	1072.60	1113.65	1096.98	1108.33	1093.35
37	1145.82	1098.37	1146.38	1136.90	1142.54	1132.12
38	1172.31	1129.85	1174.43	1175.43	1171.61	1168.32
39	1178.38	1175.90	1182.14	1183.22	1178.93	1175.42
40	1267.74	1183.74	1269.53	1268.81	1268.14	1263.24
41	1284.31	1271.66	1282.54	1283.45	1279.62	1281.06

42	1305.05	1287.11	1307.17	1309.09	1305.40	1311.96
43	1334.30	1330.46	1336.95	1336.42	1335.02	1337.04
44	1394.95	1393.06	1396.65	1395.89	1395.95	1380.17
45	1412.34	1402.54	1413.86	1415.62	1413.12	1403.52
46	1461.00	1451.61	1467.97	1466.43	1465.39	1462.61
47	1476.72	1468.04	1480.89	1477.95	1476.40	1473.40
48	1513.58	1488.66	1530.93	1529.81	1525.69	1547.27
49	1573.15	1496.10	1571.89	1568.60	1572.26	1576.00
50	1619.15	1563.63	1619.02	1613.15	1616.12	1604.25
51	1843.33	1614.91	1844.39	1828.73	1833.96	1816.39
52	3039.70	2989.61	3032.99	3038.23	3041.39	3042.70
53	3103.10	3021.36	3093.15	3097.53	3102.09	3201.82
54	3190.67	3024.46	3185.92	3189.81	3193.87	3210.86
55	3210.43	3183.15	3208.43	3213.43	3214.65	3230.60
56	3754.86	3198.09	3756.36	3757.63	3747.84	3740.83
57	3773.00	3216.92	3781.42	3778.00	3771.55	3766.00

Tableau 65 : Moment d'inertie en unités atomiques (ua) pour la molécule 2,4-D

		Gaz			Solvaté		
DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).	X	0.99997	0.00530	-0.00557	0.99997	0.00559	-0.00590
	Y	-0.00526	0.99995	0.00827	-0.00554	0.99995	0.00788
	Z	0.00561	-0.00824	0.99995	0.00595	-0.00784	0.99995
DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)	X	0.99997	0.00506	-0.00558	0.99997	0.00521	-0.00592
	Y	-0.00502	0.99995	0.00850	-0.00516	0.99995	0.00823
	Z	0.00563	-0.00847	0.99995	0.00596	-0.00820	0.99995
DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	X	0.99997	0.00523	-0.00559	0.99997	0.00543	-0.00593
	Y	-0.00519	0.99995	0.00837	-0.00539	0.99995	0.00808
	Z	0.00563	-0.00834	0.99995	0.00597	-0.00805	0.99995

Tableau 66 : Moment d'inertie en unités atomiques (ua) pour la molécule 2,4-DH1

		Gaz			Solvaté		
DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).	X	0.99998	-0.00426	-0.00562	0.99996	-0.00893	-0.00215
	Y	0.00406	0.99942	-0.03396	0.00893	0.99996	0.00113
	Z	0.00576	0.03393	0.99941	0.00214	-0.00115	1.00000
DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)	X	0.99998	-0.00422	-0.00560	0.99996	-0.00895	-0.00201
	Y	0.00402	0.99940	-0.03439	0.00895	0.99996	0.00120
	Z	0.00574	0.03437	0.99939	0.00200	-0.00122	1.00000
DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	X	0.99997	-0.00450	-0.00553	0.99997	-0.00570	-0.00508
	Y	0.00431	0.99946	-0.03266	0.00554	0.99954	-0.02992
	Z	0.00568	0.03263	0.99945	0.00525	0.02989	0.99954

Tableau67 : Moment d'inertie en unités atomiques (ua) pour la molécule 2,4-DH2

		Gaz			Solvaté		
DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).	X	1.00000	-0.00233	-0.00136	1.00000	-0.00221	-0.00166
	Y	0.00234	0.99991	0.01352	0.00223	0.99991	0.01334
	Z	0.00133	-0.01352	0.99991	0.00163	-0.01335	0.99991
DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)	X	1.00000	-0.00240	-0.00134	1.00000	-0.00232	-0.00159
	Y	0.00241	0.99990	0.01367	0.00234	0.99991	0.01355
	Z	0.00131	-0.01367	0.99991	0.00156	-0.01356	0.99991
DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	X	1.00000	-0.00232	-0.00138	1.00000	-0.00224	-0.00163
	Y	0.00234	0.99990	0.01359	0.00226	0.99991	0.01348

	Z	0.00135	-0.01359	0.99991	0.00160	-0.01348	0.99991
--	----------	---------	----------	---------	---------	----------	---------

Tableau 68 : Moment d'inertie en unités atomiques (ua) la molécule 2,4-DH3

		Gaz			Solvaté		
DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).	X	0.99998	0.00092	-0.00684	0.99997	0.00118	-0.00705
	Y	-0.00088	0.99998	0.00577	-0.00114	0.99998	0.00564
	Z	0.00684	-0.00576	0.99996	0.00706	-0.00563	0.99996
DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)	X	0.99998	0.00073	-0.00686	0.99997	0.00083	-0.00708
	Y	-0.00069	0.99998	0.00591	-0.00079	0.99998	0.00589
	Z	0.00687	-0.00590	0.99996	0.00709	-0.00588	0.99996
DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	X	0.99998	0.00085	-0.00687	0.99997	0.00104	-0.00709
	Y	-0.00081	0.99998	0.00583	-0.00100	0.99998	0.00576
	Z	0.00687	-0.00582	0.99996	0.00710	-0.00575	0.99996

Tableau 69 : Moment d'inertie en unités atomiques (ua) pour la molécule 2,4-DH4

		Gaz			Solvaté		
DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).	X	0.99993	0.01056	-0.00462	0.99993	0.01085	-0.00503
	Y	-0.01053	0.99993	0.00446	-0.01083	0.99993	0.00440
	Z	0.00467	-0.00441	0.99998	0.00508	-0.00434	0.99998
DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)	X	0.99994	0.01035	-0.00462	0.99993	0.01057	-0.00503
	Y	-0.01033	0.99994	0.00458	-0.01055	0.99993	0.00452
	Z	0.00467	-0.00453	0.99998	0.00508	-0.00447	0.99998
DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	X	0.99993	0.01050	-0.00464	0.99993	0.01074	-0.00504
	Y	-0.01048	0.99993	0.00450	-0.01072	0.99993	0.00444
	Z	0.00468	-0.00445	0.99998	0.00509	-0.00439	0.99998

Tableau 70 : Moment d'inertie en unités atomiques (ua) pour la molécule 2,4-DH5

		Gaz			Solvaté		
DFT/B3LYP-6-311++G (d, p)	X	0.99997	0.00560	-0.00579	0.99988	-0.01476	-0.00359
	Y	-0.00559	0.99998	0.00185	0.01476	0.99989	0.00127
	Z	0.00580	-0.00182	0.99998	0.00357	-0.00133	0.99999
DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)	X	0.99997	0.00529	-0.00579	0.99989	-0.01463	-0.00355
	Y	-0.00528	0.99998	0.00190	0.01463	0.99989	0.00140
	Z	0.00580	-0.00187	0.99998	0.00352	-0.00145	0.99999
DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	X	0.99997	0.00544	-0.00579	0.99989	-0.01473	-0.00354
	Y	-0.00543	0.99998	0.00186	0.01473	0.99989	0.00134
	Z	0.00580	-0.00183	0.99998	0.00352	-0.00140	0.99999

Tableau71 : Moment d'inertie en unités atomiques (ua) pour la molécule OH

		Gaz			Solvaté		
DFT/B3LYP-6-311++G (d, p)	X	0.00000	-0.00000	1.00000	0.00000	-0.00000	1.00000
	Y	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000
	Z	1.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000
DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)	X	0.00000	-0.00000	1.00000	0.00000	-0.00000	1.00000
	Y	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000
	Z	1.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000
DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	X	0.00000	-0.00000	1.00000	0.00000	-0.00000	1.00000
	Y	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000
	Z	1.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000

Tableau 72 : Moment d'inertie en unités atomiques (ua) pour le système Complexe-1

		Gaz			Solvaté		
DFT/B3LYP-6-311++G (d, p)	X	0.99997	0.00819	-0.00032	0.99997	0.00819	-0.00032
	Y	-0.00820	0.99995	-0.00546	-0.00820	0.99995	-0.00546
	Z	0.00027	0.00546	0.99999	0.00027	0.00546	0.99999
DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)	X	0.99997	0.00793	-0.00031	0.99997	0.00793	-0.00031
	Y	-0.00793	0.99996	-0.00486	-0.00793	0.99996	-0.00486
	Z	0.00027	0.00486	0.99999	0.00027	0.00486	0.99999
DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	X	0.99997	0.00806	-0.00035	0.99997	0.00806	-0.00035
	Y	-0.00806	0.99995	-0.00520	-0.00806	0.99995	-0.00520
	Z	0.00031	0.00520	0.99999	0.00031	0.00520	0.99999

Tableau 73 : Moment d'inertie en unités atomiques (ua) pour le système Complexe-2

		Gaz			Solvaté		
DFT/B3LYP-6-311++G (d, p)	X	0.99995	0.01011	-0.00108	0.99994	0.01073	0.00156
	Y	-0.01011	0.99995	-0.00151	-0.01073	0.99994	0.00228
	Z	0.00106	0.00152	1.00000	-0.00153	-0.00230	1.00000
DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)	X	0.99995	0.01030	-0.00109	0.99995	0.01030	0.00109
	Y	-0.01030	0.99995	-0.00181	-0.01030	0.99995	0.00181
	Z	0.00107	0.00182	1.00000	-0.00107	-0.00182	1.00000
DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	X	0.99994	0.01052	-0.00113	0.99994	0.01052	-0.00113
	Y	-0.01052	0.99994	-0.00184	-0.01052	0.99994	-0.00184
	Z	0.00111	0.00185	1.00000	0.00111	0.00185	1.00000

Tableau 74 : Moment d'inertie en unités atomiques (ua) pour le système Complexe-3-4

		Gaz			Solvaté		
DFT/B3LYP-6-311++G (d, p)	X	0.99993	0.01155	0.00017	0.99991	-0.01302	0.00105
	Y	-0.01155	0.99992	0.00515	0.01302	0.99991	-0.00188
	Z	-0.00011	-0.00515	0.99999	-0.00103	0.00190	1.00000
DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)	X	0.99993	0.01174	0.00007	0.99991	-0.01302	0.00105
	Y	-0.01174	0.99992	0.00499	0.01302	0.99991	-0.00188
	Z	-0.00001	-0.00499	0.99999	-0.00103	0.00190	1.00000
DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	X	0.99993	0.01166	0.00011	0.99993	0.01166	0.00011
	Y	-0.01166	0.99992	0.00500	-0.01166	0.99992	0.00500
	Z	-0.00005	-0.00500	0.99999	-0.00005	-0.00500	0.99999

Tableau 75 : Moment d'inertie en unités atomiques (ua) pour le système Complexe-5

		Gaz			Solvaté		
DFT/B3LYP-6-311++G (d, p)	X	0.99973	0.02326	0.00265	0.99974	0.02175	0.00647
	Y	-0.02326	0.99973	-0.00208	-0.02179	0.99974	0.00633
	Z	-0.00270	0.00202	0.99999	-0.00633	-0.00647	0.99996
DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)	X	0.99973	0.02307	0.00253	0.99977	0.02069	0.00628
	Y	-0.02306	0.99973	-0.00210	-0.02073	0.99977	0.00595
	Z	-0.00258	0.00204	0.99999	-0.00616	-0.00608	0.99996
DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	X	0.99973	0.02317	0.00259	0.99977	0.02069	0.00628
	Y	-0.02316	0.99973	-0.00224	-0.02073	0.99977	0.00595
	Z	-0.00264	0.00218	0.99999	-0.00616	-0.00608	0.99996

Tableau 76 : Moment d'inertie en unités atomiques (ua) pour la molécule TS1

		Gaz			Solvaté		
DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).	X	0.99994	-0.01136	-0.00066	0.99994	-0.01136	-0.00066
	Y	0.01136	0.99992	0.00508	0.01136	0.99992	0.00508
	Z	0.00061	-0.00509	0.99999	0.00061	-0.00509	0.99999
DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)	X	0.99994	-0.01125	-0.00069	0.99994	-0.01125	-0.00069
	Y	0.01125	0.99992	0.00516	0.01125	0.99992	0.00516
	Z	0.00063	-0.00516	0.99999	0.00063	-0.00516	0.99999
DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	X	0.99994	-0.01133	-0.00067	0.99994	-0.01133	-0.00067
	Y	0.01133	0.99992	0.00517	0.01133	0.99992	0.00517
	Z	0.00061	-0.00517	0.99999	0.00061	-0.00517	0.99999

Tableau 77 : Moment d'inertie en unités atomiques (ua) pour la molécule TS2

		Gaz			Solvaté		
DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).	X	0.99995	0.01010	0.00056	0.99995	0.01029	0.00047
	Y	-0.01010	0.99994	-0.00457	-0.01029	0.99995	-0.00191
	Z	-0.00061	0.00456	0.99999	-0.00049	0.00190	1.00000
DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)	X	0.99995	0.01010	0.00056	0.99995	0.01010	0.00056
	Y	-0.01010	0.99994	-0.00457	-0.01010	0.99994	-0.00457
	Z	-0.00061	0.00456	0.99999	-0.00061	0.00456	0.99999
DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	X	0.99995	0.01010	0.00056	0.99995	0.01010	0.00056
	Y	-0.01010	0.99994	-0.00457	-0.01010	0.99994	-0.00457
	Z	-0.00061	0.00456	0.99999	-0.00061	0.00456	0.99999

Tableau 78 : Moment d'inertie en unités atomiques (ua) pour la molécule TS3

		Gaz			Solvaté		
DFT/B3LYP-6-311++G (d, p)	X	0.99989	0.01449	0.00156	0.99998	0.00637	0.00050
	Y	-0.01451	0.99984	0.01076	-0.00637	0.99998	0.00191
	Z	-0.00141	-0.01078	0.99994	-0.00049	-0.00192	1.00000
DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)	X	0.99990	0.01421	0.00160	0.99990	0.01421	0.00160
	Y	-0.01423	0.99984	0.01094	-0.01423	0.99984	0.01094
	Z	-0.00145	-0.01096	0.99994	-0.00145	-0.01096	0.99994
DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	X	0.99989	0.01443	0.00160	1.00000	0.00030	0.00146
	Y	-0.01444	0.99984	0.01087	-0.00030	1.00000	-0.00019
	Z	-0.00145	-0.01089	0.99994	-0.00146	0.00019	1.00000

Tableau 79 : Moment d'inertie en unités atomiques (ua) pour la molécule TS4

		Gaz			Solvaté		
DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).	X	1.00000	-0.00133	0.00050	0.99977	0.02035	0.00610
	Y	0.00133	1.00000	0.00259	-0.02040	0.99976	0.00784
	Z	-0.00050	-0.00259	1.00000	-0.00594	-0.00796	0.99995
DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)	X	1.00000	-0.00139	0.00055	1.00000	0.00030	0.00146
	Y	0.00139	1.00000	0.00240	-0.00030	1.00000	-0.00019
	Z	-0.00055	-0.00240	1.00000	-0.00146	0.00019	1.00000
DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	X	1.00000	-0.00130	0.00050	0.99982	0.01864	0.00455
	Y	0.00130	1.00000	0.00236	-0.01866	0.99982	0.00393
	Z	-0.00051	-0.00235	1.00000	-0.00448	-0.00401	0.99998

Tableau 80 : Moment d'inertie en unités atomiques (ua) pour la molécule TS5

		Gaz			Solvaté		
		X	Y	Z	X	Y	Z
DFT/B3LYP-6-311++G (d, p).	X	0.99981	0.01907	0.00468	0.99977	0.02035	0.00610
	Y	-0.01909	0.99981	0.00452	-0.02040	0.99976	0.00784
	Z	-0.00459	-0.00461	0.99998	-0.00594	-0.00796	0.99995
DFT/B3LYP-6-311++G (3df,2p)	X	0.99981	0.01901	0.00462	0.99981	0.01901	0.00462
	Y	-0.01903	0.99981	0.00440	-0.01903	0.99981	0.00440
	Z	-0.00453	-0.00449	0.99998	-0.00453	-0.00449	0.99998
DFT/B3LYP-6-311++G (2d, pd)	X	0.99981	0.01898	0.00463	0.99982	0.01864	0.00455
	Y	-0.01900	0.99981	0.00420	-0.01866	0.99982	0.00393
	Z	-0.00455	-0.00429	0.99998	-0.00448	-0.00401	0.99998

Tableau 81 : L'énergies électronique E, l'énergies libre G et l'enthalpie H en unités atomiques (ua) pour toutes les Molécule/complexe calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311++G (d,p) à 298 K, 1.0 atm.

Structure	E (ua)		G (ua)		H (ua)	
	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté
2,4-D	-1454.734902	-1454.744839	-1454.647532	-1454.658381	-1454.593882	-1454.604117
2,4-DH1	-1454.053039	-1454.061808	-1453.980498	-1453.989456	-1453.926072	-1453.934928
2,4-DH2	-1454.084526	-1454.100333	-1454.010656	-1454.026574	-1453.956692	-1453.972543
2,4-DH3	-1454.041839	-1454.058936	-1453.968809	-1453.985511	-1453.913821	-1453.930931
2,4-DH4	-1454.042709	-1454.052295	-1453.968989	-1453.979250	-1453.914676	-1453.924546
2,4-DH5	-1454.041991	-1454.051663	-1453.968206	-1453.978809	-1453.913729	-1453.923695
OH	-75.762412	-75.767611	-75.770892	-75.776115	-75.750659	-75.755880
Complex-1	-1530.512571	-1530.524356	-1530.417706	-1530.430649	-1530.357491	-1530.369610
Complex-2	-1530.502587	-1530.507568	-1530.411246	-1530.415034	-1530.347813	-1530.328222
Complex-3	-1530.507847	-1530.517091	-1530.413351	-1530.419893	-1530.352606	-1530.362335
Complex-4	-1530.507847	-1530.517091	-1530.413351	-1530.419893	-1530.352606	-1530.362335
Complex-5	-1530.501245	-1530.512198	-1530.409756	-1530.419030	-1530.346458	-1530.357384
TS1	-1530.463907	-1530.477239	-1530.371528	-1530.385702	-1530.314712	-1530.328222
TS2	-1530.493039	-1530.502703	-1530.403041	-1530.410544	-1530.363834	-1530.355164
TS3	-1530.429622	-1530.442548	-1530.338872	-1530.351815	-1530.280975	-1530.294118
TS4	-1530.490372	-1530.461832	-1530.402759	-1530.372116	-1530.341837	-1530.315754
TS5	-1530.487448	-1530.466404	-1530.399222	-1530.375544	-1530.338954	-1530.320350
H ₂ O	-76.458532	-76.466479	-76.454884	-76.462929	-76.433462	-76.441500

Tableau 82 : L'énergies électronique E, l'énergies libre G et l'enthalpie H en unités atomiques (ua) pour toutes les Molécule/complexe calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311G++ (3df, 2p) à 298 K, 1.0 atm.

Structure	E (ua)		G (ua)		H (ua)	
	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté
2,4-D	-1454.783817	-1454.792970	-1454.696208	-1454.706135	-1454.642628	-1454.652044
2,4-DH1	-1454.101655	-1454.109631	-1454.028816	-1454.036895	-1453.974484	-1453.982528
2,4-DH2	-1454.134379	-1454.149390	-1454.060185	-1454.075307	-1454.006372	-1454.021455
2,4-DH3	-1454.090890	-1454.107524	-1454.017437	-1454.033740	-1453.962602	-1453.979278
2,4-DH4	-1454.091595	-1454.100431	-1454.017643	-1454.027318	-1453.963404	-1453.972528
2,4-DH5	-1454.090863	-1454.099784	-1454.016839	-1454.026615	-1453.962438	-1453.971659
OH	-75.765639	-75.770224	-75.774090	-75.778705	-75.753861	-75.758473
Complex-1	-1530.564462	-1530.575333	-1530.469358	-1530.481329	-1530.409323	-1530.420518
Complex-2	-1530.554342	-1530.568815	-1530.462890	-1530.478447	-1530.399484	-1530.414206
Complex-3	-1530.559552	-1530.567478	-1530.465068	-1530.470224	-1530.404221	-1530.413071
Complex-4	-1530.559552	-1530.567478	-1530.465068	-1530.470224	-1530.404221	-1530.413071
Complex-5	-1530.553455	-1530.562241	-1530.461862	-1530.466984	-1530.398525	-1530.407743
TS1	-1530.516593	-1530.528450	-1530.423899	-1530.436540	-1530.367198	-1530.379277
TS2	-1530.545547	-1530.560353	-1530.454077	-1530.469266	-1530.417022	-1530.411911
TS3	-1530.481772	-1530.493906	-1530.390622	-1530.402668	-1530.332978	-1530.345255
TS4	-1530.543570	-1530.555176	-1530.455229	-1530.464542	-1530.394769	-1530.406510
TS5	-1530.540942	-1530.556736	-1530.451909	-1530.469109	-1530.392082	-1530.408145
H ₂ O	-76.463376	-76.470145	-76.459657	-76.466545	-76.438239	-76.445121

Tableau 83 : L'énergies électronique E, l'énergies libre G et l'enthalpie H en unités atomiques (ua) pour toutes les Molécule/complexe calculées sous le niveau DFT/B3LYP-6-311G++(2d, pd) à 298 K, 1.0 atm.

Structure	E (ua)		G (ua)		H (ua)	
	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté	Gaz	Solvaté
2,4-D	-1454.755731	-1454.765079	-1454.668120	-1454.678312	-1454.614552	-1454.624201
2,4-DH1	-1454.073587	-1454.081724	-1454.000706	-1454.008996	-1453.946392	-1453.954634
2,4-DH2	-1454.105438	-1454.114537	-1454.031337	-1454.041463	-1453.977426	-1453.986743
2,4-DH3	-1454.062518	-1454.079006	-1453.989199	-1454.005457	-1453.934378	-1453.950907
2,4-DH4	-1454.063214	-1454.072242	-1453.989319	-1453.999047	-1453.935081	-1453.944397
2,4-DH5	-1454.062348	-1454.071488	-1453.988448	-1453.998393	-1453.934024	-1453.943458
OH	-75.763916	-75.768899	-75.772398	-75.777407	-75.752163	-75.757170
Complex-1	-1530.534848	-1530.546080	-1530.439792	-1530.452059	-1530.379743	-1530.391298
Complex-2	-1530.524450	-1530.539299	-1530.433148	-1530.449125	-1530.369594	-1530.384719
Complex-3	-1530.529898	-1530.542742	-1530.435240	-1530.450388	-1530.374513	-1530.387665
Complex-4	-1530.529898	-1530.542742	-1530.435240	-1530.450388	-1530.374513	-1530.387665
Complex-5	-1530.523604	-1530.533342	-1530.431942	-1530.438399	-1530.368694	-1530.378682
TS1	-1530.487307	-1530.499762	-1530.394615	-1530.407909	-1530.337889	-1530.350555
TS2	-1530.534022	-1530.531551	-1530.442706	-1530.441381	-1530.384953	-1530.382856
TS3	-1530.452265	-1530.464781	-1530.361190	-1530.373638	-1530.303472	-1530.316135
TS4	-1530.513801	-1530.526188	-1530.425696	-1530.436495	-1530.365031	-1530.377328
TS5	-1530.510872	-1530.526183	-1530.422215	-1530.439879	-1530.362162	-1530.377533
H ₂ O	-76.461047	-76.468628	-76.457413	-76.465095	-76.435988	-76.443663

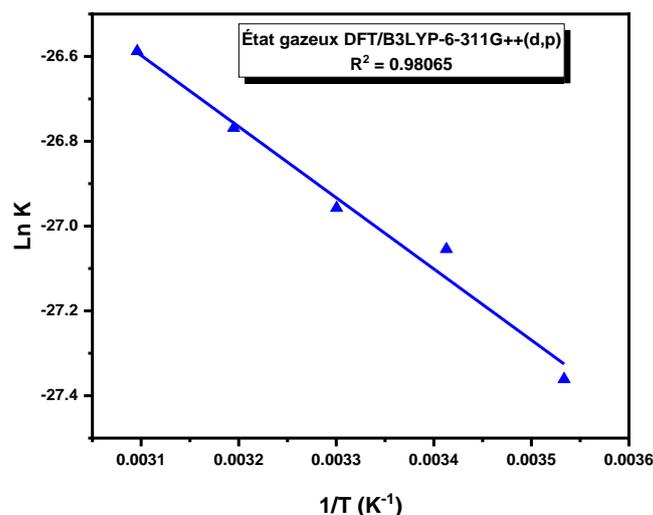


Figure 01 : Représentation de l'équation d'Arrhenius pour la dégradation du 2,4-D par le radical OH; calculée au niveau DFT/B3LYP-6-311G++(d,p) à l'état gazeux à 1,0 atm.

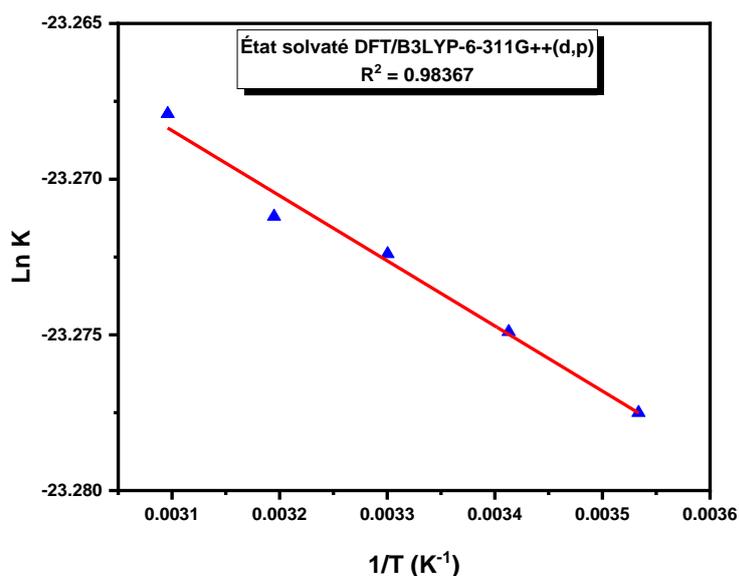


Figure 02 : Représentation de l'équation d'Arrhenius pour la dégradation du 2,4-D par le radical OH; calculée au niveau DFT/B3LYP-6-311G++(d,p) à l'état solvatoé à 1,0 atm.

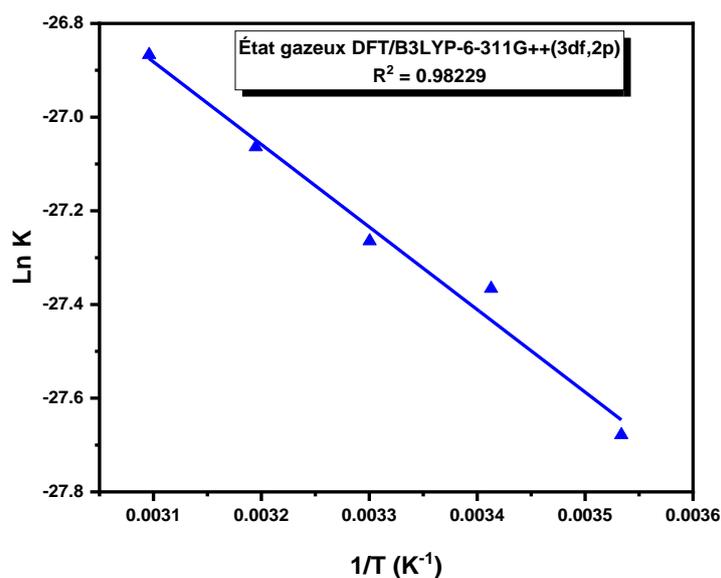


Figure 03 : Représentation de l'équation d'Arrhenius pour la dégradation du 2,4-D par le radical OH; calculée au niveau DFT/B3LYP-6-311G++(3df,2p) à l'état gazeux à 1,0 atm.

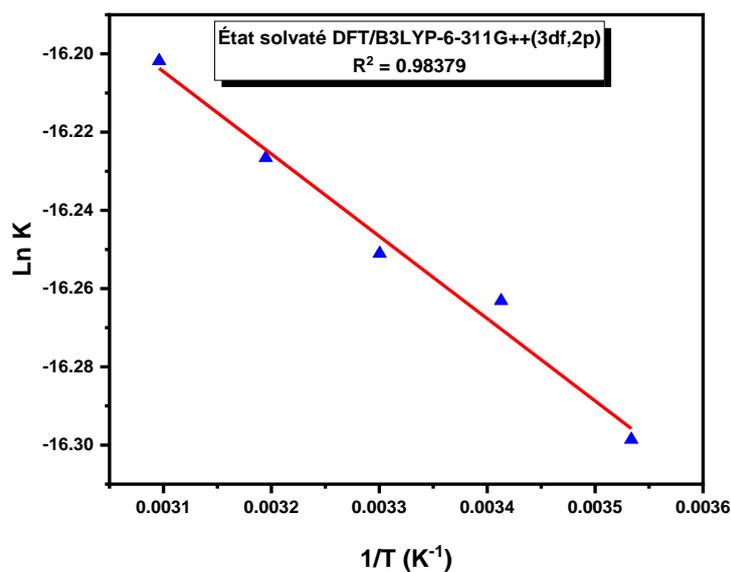


Figure 04 : Représentation de l'équation d'Arrhenius pour la dégradation du 2,4-D par le radical OH⁻, calculée au niveau DFT/B3LYP-6-311G++(3df,2p) à l'état solvaté à 1,0 atm.

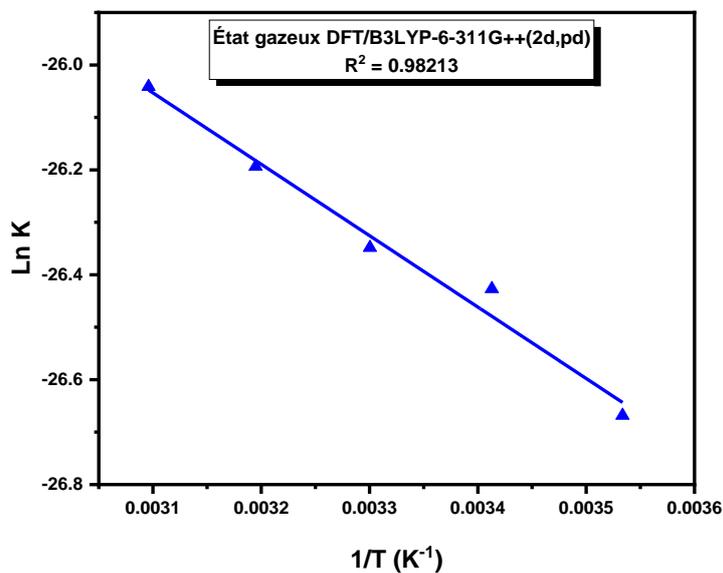


Figure 05 : Représentation de l'équation d'Arrhenius pour la dégradation du 2,4-D par le radical OH⁻, calculée au niveau DFT/B3LYP-6-311G++(2d,pd) à l'état gazeux à 1,0 atm.

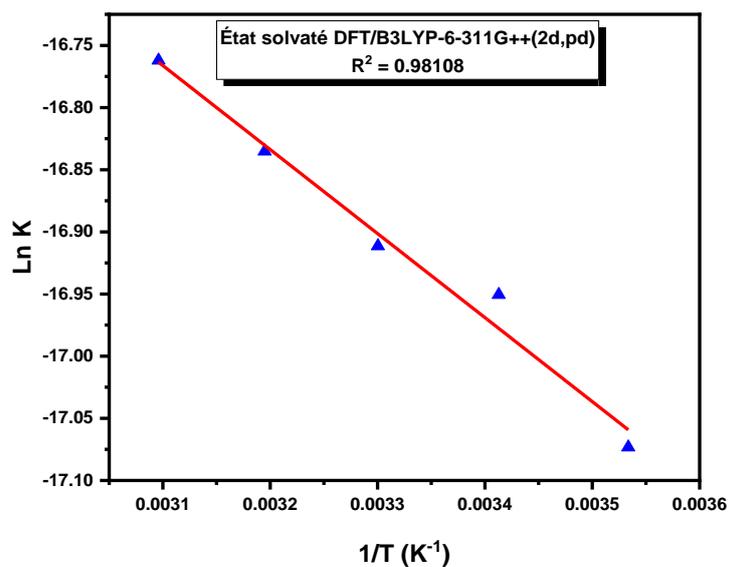


Figure 06 : Représentation de l'équation d'Arrhenius pour la dégradation du 2,4-D par le radical OH[•], calculée au niveau DFT/B3LYP-6-311G++(2d,pd) à l'état solvatoé à 1,0 atm.

ملخص

تتناول أطروحة الدكتوراه هذه دراسة إزالة حمض الـ 2,4-ديكلوروفينوكسي أسيتيك (2,4-D)، وهو مبيد حشري يستخدم على نطاق واسع، باستخدام طرق معالجة تقليدية ومتقدمة. تشمل التقنيات التقليدية الإمتصاص على الفحم المنشط المصنع من نوى الإيلاغوس أنجستيفوليا وكذا طريقة التبخير والتبليذ، بينما تشمل التقنيات المتقدمة، التناضح العكسي وترشيح النانو والتحفيز الضوئي الأكسدة المصعدية. تظهر النتائج أن الطرق التقليدية غير مناسبة لإزالة هذا المبيد، في حين توفر التقنيات المتقدمة معدلات عالية من الإزالة. استخدمت حسابات نظرية الوظيفة الكثافية (DFT) لدراسة آليات وسرعة التفاعل لتفكيك هذا الملوث و هذا بتضمين آلية استخلاص الهيدروجين أثناء تطبيق عمليات الأكسدة المتقدمة. تتوافق النتائج النظرية مع الملاحظات التجريبية، مما يؤكد فعالية التقنيات المتقدمة في إزالة هذا المبيد من البيئات المائية وبالتالي المساهمة في تحسين جودة مياه الشرب وحماية الصحة العامة والبيئة

الكلمات المفتاحية: حمض الـ 2,4-ديكلوروفينوكسي أسيتيك (2,4-D)، معالجة المياه، التقنيات التقليدية، التقنيات المتقدمة، نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، الاستخلاص الهيدروجيني، الثوابت الحركية.

Abstract

This doctoral thesis investigates the removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), a widely-used pesticide, using both conventional and advanced treatment methods. Conventional techniques include adsorption on activated carbon synthesized from *Elaeagnus angustifolia* cores, and coagulation-flocculation, while advanced techniques encompass reverse osmosis, nanofiltration, photocatalysis, and anodic oxidation. The results show that conventional methods are unsuitable for removing 2,4-D, while advanced techniques yield high removal rates. Density Functional Theory (DFT) calculations were employed to study the reaction mechanisms and degradation kinetics of 2,4-D, involving a hydrogen abstraction mechanism during the application of advanced oxidation processes. The theoretical findings are consistent with experimental observations, confirming the effectiveness of advanced techniques for removing this pesticide from aqueous environments and thus contributing to improved drinking water quality and the protection of public health and the environment.

Keywords: 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), water treatment, conventional techniques, advanced techniques, density functional theory (DFT), hydrogen abstraction, kinetic constant.

Résumé

Cette thèse de doctorat étudie l'élimination de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D), un pesticide largement utilisé, en utilisant des méthodes de traitement conventionnelles et avancées. Les techniques conventionnelles incluent l'adsorption sur charbon actif synthétisé à partir de noyaux d'*Elaeagnus angustifolia* et la coagulation-floculation ; tandis que les techniques avancées comprennent l'osmose inverse, la nanofiltration, la photocatalyse et l'oxydation anodique. Les résultats montrent que les méthodes conventionnelles sont inadaptées pour éliminer le 2,4-D, tandis que les techniques avancées offrent des taux d'élimination élevés. Les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été utilisés pour étudier les mécanismes réactionnels et la cinétique de dégradation du 2,4-D, impliquant un mécanisme d'abstraction d'hydrogène lors de l'application des procédés d'oxydation avancée. Les résultats théoriques sont en accord avec les observations expérimentales, confirmant ainsi l'efficacité des techniques avancées pour éliminer ce pesticide des milieux aqueux, contribuant de ce fait à l'amélioration de la qualité de l'eau potable et à la protection de la santé publique et de l'environnement.

Mots clés : Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D), traitement de l'eau, techniques conventionnelles, techniques avancées, théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), abstraction d'hydrogène, constante cinétique,