

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



Université A. MIRA – BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

En Génie des Procédés

Spécialité : Génie de l'environnement

Thème

Contribution à l'étude de la migration d'une Alléthrine dans l'environnement

Réalisé par :

M^r. BELHABIB Riad

M^r. BOUAOUINA Nassim

Encadrés par :

Dr A.KERKOUR

Présidente du jury : M^r F.REZGUI

Examineur : M^r H. TIGHZERTE

Examineur : M^{me} ROUBA

Année Universitaire 2012 -2013



Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de génie de pharmaceutique département de génie des procédés de la faculté de la technologie de l'université de Bejaia

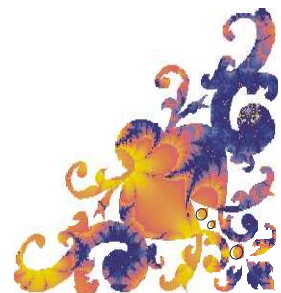
Nous remercions Dieu le Tout Puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour effectuer ce travail.

Monsieur A/H. Kerkour, nous vous remercie d'avoir accepté d'être notre promoteur et nous tenons à vous exprimer nos sincère remerciement et reconnaissance pour l'attention et la confiance que vous nos accordée durant la préparation de notre mémoire, pour votre soutien moral et vos encouragements ainsi votre gratitude et votre gentilles. Nous avons beaucoup apprécié votre rigueur et votre dynamisme.

Nous remercions également l'ensemble du personnel de laboratoire de génie pharmaceutique pour nous avoir permis de réaliser nos analyses dans des bonnes conditions. En particulier: Mr S. Fatmi, Mr M. Mamasse, M^{me} W. Rabhi et M^{me} Y. Amrane.

Nous n'oublierons pas les membres du jury que nous remercions pour avoir accepté de donner de leur temps pour examiner et juger ce travail.

En plus, nous remercions vont à l'ensemble de nos camarades de la promotion, étudiants et enseignants du Génie de l'environnement pour leurs encouragements et sympathie.





Dédicaces



Je dédie cette modeste contribution :

A la mémoire de mon grand oncle ZAHIR qui reste à jamais gravés dans nos mémoires. Repose en paix mon grand oncle

A mes très chers parents qui se sont donnés beaucoup de peine pour ma réussite dans tous les domaines surtout dans mes études. Leurs soutien moral et matériel m'ont toujours été indispensables. Que Dieu me les garde longtemps et les gardes par mes ces biens aimes. Merci

A mes très chers frères : Nourdine, Moussa et Ahcen

A ma belle sœur Sabiha

A toute ma famille sans exception un par un

A mes très chers amis

N *assim*





Dédicaces



Je dédie cette modeste contribution :

A la mémoire de mon grand frère HAKIM qui reste à jamais gravés dans nos mémoires. Repose en paix mon grand frère.

A mes très chers parents qui se sont donnés beaucoup de peine pour ma réussite dans tous les domaines surtout dans mes études. Leurs soutien moral et matériel m'ont toujours été indispensables. Que Dieu me les garde longtemps et les gardes par mes ces biens aimes. Merci

A ma très chère grande mère

A ma très chère sœur, son marie et sa petite fille

A mes très chère frère et A leurs femmes ainsi, A leurs enfants

A mes très chère amis sans exception un par un

Et enfin, je terminerais par celle qui a toujours été à mes côtés et qui m'a soutenu pendant les moments difficiles dans ma vie, qu'elle trouve ici le témoignage de ma reconnaissance (merci), ma future femme : Laakri.

Riad



SOMMAIRE

Table des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
Chapitre I : les insecticides	
I-1-Introduction.....	3
I-2-Définition.....	4
I-3-Classification des insecticides.....	4
I-3-1-les insecticides organochlorés.....	4
I-3-2-Les organophosphorés.....	5
I-3-3-Les carbamates.....	6
I-3-4-Les pyréthri-noïdes.....	7
I-3-5-les formamidines.....	8
I-3-6-les benzoylurées.....	8
I-3-7-Autres familles.....	8
I-3-8-Insecticides d'origine végétale.....	8
I-4-Composition des insecticides.....	9
I-5-Utilisations des insecticides.....	10
I-6-Pollution et insecticides.....	11
I-7-La toxicité des insecticides.....	13
I-7-1-Les organochlorés.....	13
I-7-2-Les organophosphorés.....	14
I-7-3-Les carbamates.....	14

I-7-4-Les pyréthri-noïdes.....	15
I-8-Conclusion.....	18

Chapitre II : l'esbiothrine

II-1-Historique.....	19
II-2-Définition.....	20
II-3-Characteristique de l'esbiothrine.....	20
II-4-Utilisation de l'esbiothrine.....	22
II-5-Évaluation de risque pour la santé humaine.....	22
II-6-Informations règlementaires.....	22
II-7- la Toxicité d'esbiothrine.....	23
II-7-1- Toxicité aigüe.....	23
II-7-2- Toxicité chronique et cancérogénicité.....	24
II-7-3-Mutagénicité de l'esbiothrine.....	26
II-7-4-Métabolisme de l'esbiothrine.....	26
II-7-5- Écotoxicité de l'esbiothrine.....	26
II-7-5-1-Écotoxicité.....	26
II-7-5-2-Mobilité.....	27
II-7-5-3 Persistance et dégradabilité.....	27
II-8-Les méthodes d'analyses.....	28
II-8-1-Méthode d'ultra-violet (UV).....	28
II-8-2-Méthode chromatographie phase gaz (CPG).....	29
II-8-3-Méthode d'analyse par chromatographie phase liquide haute performance (HPLC).....	30

Chapitre III : Mise en œuvre expérimentale et techniques de mesure

Partie 1 : Présentation de la pastille

III-1-1-Présentation de l'unité SPI-Sophia.....	32
III-1-2-Dimension de la pastille.....	32
III-1-3-Composition de la pastille.....	33
III-1-4-Mode d'emploi d'utilisation du diffuseur selon la notice du fabricant.....	33
III-1-5- Précautions liées à l'utilisation du diffuseur d'après la notice du fabricant.....	33

Partie2 : influence des paramètres expérimentaux sur l'extraction de l'esbiothrine dans la pastille

III-2-1-Influence du choix de solvant.....	34
1 ^{er} cas Courbes d'étalonnages.....	36
2 ^{eme} cas : les spectres des plaquettes (pastilles) d'esbiothrine dans l'UV.....	38
III-2-2-Influence de volume.....	39
III-2-3-Influence du temps de séjours.....	40
III-2-4-Influence de la température.....	41
Conclusion.....	42

Chapitre IV : Influence de la température

IV-1-Effet de la température de 200°C sur la migration de l'esbiothrine.....	43
IV-2- Effet de la température de 180°C sur la migration de l'esbiothrine	50
IV-3-Effet de la température de 165°C sur la migration de l'esbiothrine.....	54
IV-4-Effet de la température de 140°C sur la migration de l'esbiothrine.....	57
IV-5-Effet de la température de 120°C sur la migration de l'esbiothrine.....	61
IV-6-Effet de la température de 100°C sur la migration de l'esbiothrine.....	64
IV-7-Etude de la migration de l'esbiothrine d'un diffuseur spi-Sophia (cas réel).....	67
IV-8- Récapitulation des résultats de la toxicité.....	70
IV-9-Prédiction du comportement migratoire	72

Conclusion générale.....	78
Annexe1.....	80
Annexe2.....	81
Annexe3.....	82
Référence bibliographie.	

Figure I.1: Structure chimique du DDT	5
Figure I.2.: Structure chimique de l'acide carbamique.....	6
Figure I.3. : Structure chimique du Parathion.....	6
Figure I.4. : Structure chimique du malathion.....	7
Figure I.5. : Structure chimique de la perméthrine.....	7
Figure .II-1 : Photo de l'appareil UV-visible.....	29
Figure .II-2 : Photo de l'appareil chromatographie CPG.....	30
Figure .II-3 : Photo de l'appareil chromatographie phase liquide haute performance HPLC...31	31
Figure .III.1. Courbe d'étalonnage de l'esbiothrine dans le chloroforme	36
Figure .III.2. Courbe d'étalonnage de l'esbiothrine dans l'hexane.....	37
Figure .III.3. Courbe d'étalonnage de l'esbiothrine dans l'éthanol.....	37
Figure.III.4 : Influence de la nature du solvant sur l'absorbance de l'esbiothrine en UV.....	38
Figure.III.5 : Influence de volume du solvant sur l'absorbance de l'esbiothrine en UV.....	39
Figure.III.6 : Influence du temps d'extraction sur l'absorbance de l'esbiothrine en UV.....	40
Figure.III.7 : Influence de la température sur l'absorbance de l'esbiothrine en UV.....	41
Figure IV.1 : Schématisation de la diffusion à partir d'un polymère vers l'air.....	44
Figure IV.2 : Spectre UV de l'effet de la température de 200°C sur la migration de l'esbiothrine.....	46
Figure IV.3 : Effet de la température de 200°C sur la migration de l'esbiothrine & calcul du profil diffusionnel.....	46
Figure IV.4: Photo prise au MEB de la microstructure d'une pastille.....	47

Figure IV.5 : La dégradation de la patte de papier en fonction de temps à 200°C.....	48
Figure IV.6 : Le seuil de toxicité pour une température de 200°C.....	49
Figure IV.7 : Spectre UV de l'effet de la température de 180°C sur la migration de l'esbiothrine.....	51
Figure IV.8 : Effet de la température de 180°C sur la migration de l'esbiothrine & calcul du profil diffusionnel.....	51
Figure IV.9 : la dégradation de la patte de papier en fonction de temps à 180°C.....	52
Figure IV.10 : le seuil de toxicité pour une température de 180°C.....	53
Figure IV.11: Spectre UV de l'effet de la température de 165°C sur la migration de l'esbiothrine.....	54
Figure IV.12 : Effet de la température de 165°C sur la migration de l'esbiothrine & calcul du profil diffusionnel.....	55
Figure IV.13 : la dégradation de la patte de papier en fonction de temps à 165°C.....	56
Figure IV .14 : Le seuil de toxicité pour une température de 165°C.....	57
Figure IV.15 : Spectre UV de l'effet de la température de 140°C sur la migration de l'esbiothrine.....	58
Figure IV.16 : Effet de la température de 140°C sur la migration de l'esbiothrine & calcul du profil diffusionnel.....	58
Figure IV.17 : La dégradation de la patte de papier en fonction de temps à 140°C.....	59
Figure IV.18 : Le seuil de toxicité pour une température de 140°C.....	60
Figure IV.19 : Spectre UV de l'effet de la température de 120°C sur la migration de l'esbiothrine.....	61
Figure IV.20 : Effet de la température de 120°C sur la migration de l'esbiothrine & calcul du profil diffusionnel.....	62

Figure IV.21 : La dégradation de la patte de papier en fonction de temps à 120°C.....	62
Figure IV.22 : Le seuil de toxicité pour une température de 120°C.....	63
Figure IV.23 : Spectre UV de l'effet de la température de 100°C sur la migration de l'esbiothrine.....	64
Figure IV.24 : Effet de la température de 100°C sur la migration de l'esbiothrine & calcul du profil diffusionnel.....	65
Figure IV.25 : La dégradation de la patte de papier en fonction de temps à 100°C.....	65
Figure IV.26 : Le seuil de toxicité pour une température de 100°C.....	66
Figure IV.27: Spectre UV de l'effet de la température de diffuseur sur la migration de l'esbiothrine.....	68
Figure IV.28 : Etude de la migration de l'esbiothrine dans un diffuseur type Spi-Sophia & calcul du profil diffusionnel.....	68
Figure IV.29 : La dégradation de la patte de papier en fonction de temps dans le diffuseur.....	69
Figure IV.30 : Le seuil de toxicité dans le diffuseur.....	70
Figure IV.31: Le seuil de toxicité pour différent températures.	71
Figure IV.32 : Masse corporelle minimale supportant l'insecticide après deux heures.....	71
Figure IV.33 : Quantité d'eau contaminée par la pastille après utilisation durant 24 heures...72	72
Figure IV.34 : Nombre d'abeilles intoxiqués par la pastille après utilisation durant 24 heures.....	72
Figure IV.35 : Effet de la température sur la migration de l'esbiothrine.	73
Figure IV.36 : Linéarité du coefficient de diffusion dans l'air suivant le modèle type Arrhenius.....	74

Figure IV.37 : Linéarité de coefficient de diffusion dans la pastille suivant le modèle type-Arrhenius.....	75
Figure IV.38 : Linéarité de coefficient de diffusion dans la pastille suivant le modèle type-Arrhenius.....	75
Figure IV.39 : Vérification du modèle diffusionnel à 200°C.....	77
Figure IV.40 : Vérification du modèle diffusionnel à 180°C	77
Figure IV.41 : Vérification du modèle diffusionnel à 165°C	77
Figure IV.42 : Vérification du modèle diffusionnel à 140°C	77
Figure IV.43 : Vérification du modèle diffusionnel à 120°C	77
Figure IV.44 : Vérification du modèle diffusionnel à 100°.....	77
Figure IV.45 : Vérification du modèle diffusionnel du diffuseur.....	77

Tableau I.1. : Classification des insecticides et leur mode d'action.....	8
Tableau I.2 : Insecticides recommandés par l'OMS pour imprégner les moustiquaires.....	11
Tableau I.3 : Quelques éléments sur la toxicité, l'écotoxicité et l'impact environnemental...	16
Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques d'esbiothrine pure.....	21
Tableau II.2 : Le profil de toxicologie de matériel technique d'esbiothrine, basé sur la toxicité, l'irritation et la sensibilisation aigües.....	24
Tableau II.3 : Profil de toxicologie du matériel technique d'esbiothrine basé sur l'administration répétée (subaiguë à chronique).....	25
Tableau .II.4: Profil d'écotoxicité de matériel technique d'esbiothrine.....	28
Tableau IV.1 : Résultats de la migration de l'esbiothrine dans l'étuve à 200°C.....	45
Tableau IV .2 : Résultats de la migration de l'esbiothrine dans l'étuve à 180°C.....	82
Tableau IV .3 : Résultats de la migration de l'esbiothrine dans l'étuve à 165°C.....	82
Tableau IV.4 : Résultats de la migration de l'esbiothrine dans l'étuve à 140°C.....	83
Tableau IV.5 : Résultats de la migration de l'esbiothrine dans l'étuve à 120°C.....	84
Tableau IV.6 : Résultats de la migration de l'esbiothrine dans l'étuve à 100°C.....	85
Tableau IV.7 : Résultats de la migration de l'esbiothrine dans le diffuseur.....	67
Tableau IV.8 : Les coefficients de diffusion obtenus avec le modèle de Vergnaud.....	78

ADN : Acide desoxyribonucleique ;

ASAT : Alcohol and Substance Abuse Treatment= Traitement d'abus d'alcool et de substance ;

BCF : Bioconcentration factor ;

CAS : Chemical Abstracts Service ;

CE : Communauté Européenne ;

CIPAC : Collaborative International Pesticides Analytical Council ;

CL 50 : Concentration Létale 50 ;

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse ;

DDD : 1,1-dichloro-2,2-bis-(4-chlorophényl)éthane ;

DDT : DichloroDiphénylTrichloroéthane ;

DFP : DisopropylPhosphoFluoridate ;

DL 50 : Dose létale, qui administrée à des animaux de laboratoire en tue 50 % dans un délai déterminé ;

DT50 : La demi-vie de temps ;

E_bC50 : Concentré émulsionnable ;

EPA : Environmental Protection Agency of the United-States (Agence de Protection de l'Environnement, USA) ;

GABA : Acide amino gamma-aminobutyrique ;

HCH : Hexachlorocyclohexane ;

HPLC : Chromatographie en phase liquide haute performance ;

IR=IRTF : Infra-rouge transformé de fourrier ;

MDDEP : Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec ;

NOAEL : No Observed Adverse Effect Level = Dose sans effet nocif observe (DSENO) ;

OMS : Organisation mondiale de la santé = World Health Organization (WHO) ;

OP : Organophosphoré ;

ppb : Perte par Billion ;

ppm : Perte par Million ;

UE : Union Européenne ;

UIPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry;

ULV =UV-Visible : Ultraviolet (détecteur) ;

TEPP :Tétraéthylpyrophosphate ;

Xn : Nocif ;

Xi : Irritant.

INTRODUCTION

La pollution de l'environnement constitue depuis les années 60 une préoccupation majeure de nos sociétés modernes. La conférence des Nations Unies sur l'environnement de Stockholm en juin 1972 a été l'événement qui a fait de l'environnement une question majeure au niveau international, reconnaissant la protection de l'environnement et la gestion efficace des ressources naturelles comme des questions majeures [1]. La production et l'utilisation d'un grand nombre de substances chimiques entraînent leur accumulation dans les effluents en sortie des lieux de production et dans l'environnement. L'impact sur les organismes vivants peut se révéler important en raison de la toxicité directe ou chronique de ces substances ou des produits de leur dégradation. Les institutions internationales se mobilisent ainsi pour préserver l'environnement et réduire la pollution.

La pollution de l'environnement est le résultat du processus d'urbanisation, des processus démographiques et du développement des activités industrielles et agricoles aux cours des trois derniers siècles. Celle-ci s'est particulièrement accélérée au cours du XIXe siècle sous l'effet conjugué des processus d'industrialisation de nombreux pays et de l'augmentation de la population.

Les pesticides sont utilisés pour la prévention, le contrôle ou l'élimination d'organismes jugés indésirables, qu'ils s'agissent de plantes, d'animaux, de champignons ou de bactéries. Le terme pesticide désigne les produits phytosanitaires (ou phytopharmaceutiques lorsqu'ils sont accompagnés d'un adjuvant) destinés à protéger les végétaux contre tous les organismes nuisibles. L'utilisation des pesticides a connu un développement important au cours des dernières décennies. Elle a fortement contribué à l'amélioration des rendements agricoles et permis un énorme progrès dans la maîtrise des ressources alimentaires. Cependant la nocivité des pesticides pour l'homme et son milieu soulève l'inquiétude des populations [2].

Les insecticides ont un rôle pivot dans nos vies, non seulement pour la protection des cultures dans l'agriculture, mais éviter également la propagation des parasites nocifs causant les maladies humaines telles que la malaria. Néanmoins, l'utilisation non-restreinte des insecticides fortement toxiques pendant plusieurs décennies a provoqué des effets négatifs à l'environnement et a empoisonné des espèces non-visées.

Esbiothrine est un insecticide de la classe des pyréthriinoïdes, avec un large spectre d'activité, agissant par le contact et caractérisé par un effet fort de précipitation, il est en activité sur la plupart des insectes particulièrement les insectes volants entre autre les moustiques, mouches, guêpes, cancrelats, bogues de puces, fourmis, etc.

D'une manière générale, ces produits chimiques se dispersent dans l'environnement selon leur nature et constituent un facteur potentiel de pollution du sol, de l'eau et de l'atmosphère.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire a pour objectif l'étude de la migration d'esbiothrine à partir de pastilles dans la perspective de modéliser son comportement et de là à prédire sa toxicité vis-à-vis la santé humaine et de l'environnement. Dans cette perspective, nous avons divisé ce travail en deux grandes parties.

La première partie est une étude théorique subdivisée en deux chapitres :

- ❖ Le chapitre I est consacré à l'étude des classes d'insecticides ainsi que leur utilisation et leur toxicité.
- ❖ Le chapitre II est dédié à l'étude détaillée d'un insecticide de la famille des pyréthriinoïdes ; c'est l'esbiothrine.

La deuxième partie de ce mémoire concerne l'étude expérimentale. Elle comporte deux grands chapitres :

- ❖ Dans le chapitre III, nous avons présenté les différentes méthodes de la migration de l'esbiothrine dans la tablette ainsi que les résultats concernant les paramètres optimaux étudiés.
- ❖ Le dernier chapitre (IV) a concerné l'étude expérimentale proprement dite. Elle a porté sur l'étude de l'influence de la température sur la migration de l'esbiothrine et aussi l'étude de la migration à partir d'un diffuseur électrique commercial. Les résultats de cette étude sont par la suite confrontés entre autres au modèle diffusionnel ainsi qu'à la dose sans effets nocifs observés.

Ce mémoire est ensuite couronné par des conclusions générales retraçant les principaux résultats obtenus ainsi qu'un certain nombre de perspectives pour la suite de ce travail.

I-1-Introduction

Les pesticides constituent un moyen de lutte contre les ennemis des cultures. Ils sont des composants chimiques contenant des molécules actives toxiques associées à d'autres molécules qui leur attribuent certaines propriétés physico-chimiques souhaitables. Les insecticides, fongicides et herbicides sont des classes de pesticides couramment utilisées dans notre quotidien domestique afin de lutter contre les insectes gênants et permettre l'entretien des jardins et entrepôts contre des champignons [3].

L'utilisation de pesticides ne s'arrête pas à ce stade. L'amélioration de la productivité agricole en vue d'assurer la sécurité alimentaire nécessite en effet l'entretien et le suivi permanent de l'état de santé des cultures. L'emploi de pesticides constitue un moyen de lutte contre les ravageurs qui menacent les cultures. Ces produits ont un effet systémique par ingestion lorsque la matière active est introduite dans la sève de la plante pour nuire à la santé des ravageurs suceurs, ou à la plante elle-même si elle est parasitaire. Ils peuvent aussi agir par contact avec la cible. Dans ce cas, le produit est déversé sur la surface de la plante pour la détruire ou éliminer les parasites qui interfèrent avec la vie de la plante [3].

D'une manière générale, ces produits chimiques se dispersent dans l'environnement selon leur nature et constituent un facteur potentiel de pollution du sol, de l'eau et de l'atmosphère. Leur présence dans l'atmosphère en périodes de traitement est souvent due à la dispersion turbulente du nuage de gouttelettes émis dans la canopée végétale. Cette dispersion dépend du type de végétation et des moyens de traitement utilisés [3].

Les pesticides sont des produits chimiques répandant à l'appellation des produits antiparasitaires à usage agricole. L'existence d'un grand nombre de molécules, rend leur classification délicate. Plusieurs critères peuvent être utilisés pour établir une classification [4].

D'après Fournier et Bonderf [4], deux critères sont habituellement employés ; d'abord on se réfère aux organismes vivants contre lesquels ils sont employés ; dont on distingue essentiellement les herbicide, les fongicides et les insecticides, puis au sein de chaque groupe ainsi définie, on se réfère à la structure chimique de la molécule

I-2-Définition [5]

Le terme générique « insecticide » inclut aussi les pesticides destinés à lutter contre des arthropodes qui ne sont pas des insectes (ex : acariens tels qu'araignées ou tiques) ainsi parfois que des répulsifs.

Les insecticides sont des produits qui servent à éliminer les insectes. Ils sont habituellement des poisons qui servent à tuer un certain groupe d'insectes comme le cafard ou blattes. Un insecticide pour cafards n'agira pas nécessairement sur des fourmis ou un autre insecte que le cafard, car l'insecticide vise à éliminer un type précis d'insecte.

Un autre exemple de l'importance de la sélection d'un insecticide. Votre pelouse est infestée de vers blancs qui sont les larves du scarabée. L'insecticide qui se fixe aux racines de gazon qui constitue la nourriture des vers blancs tuera ceux-ci, mais ne tuera pas les vers de terre qui sont très utiles pour le sol. Un insecticide qui agit au simple contact et non par l'ingestion tuerait les autres insectes comme les vers de terre qui ne sont pas nuisibles et même utiles.

Étymologiquement, les insecticides sont des substances actives ou des préparations ayant la propriété de tuer les insectes, leurs larves et/ou leurs œufs. Ils font partie de la famille des pesticides, eux-mêmes inclus dans la famille des biocides.

I-3-Classification des insecticides

I-3-1-les insecticides organochlorés [6]

L'histoire des organochlorés débute en 1874 lorsqu'Otmarzeidler, synthétisa à Strasbourg le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT).

Ses propriétés biocides n'ont été reconnues qu'en 1939 par Paul MULLER et le brevet d'exploitation a été déposé en 1942 par GEIGY des laboratoires du même nom. Il a été commercialisé sous les noms de marque GESAROL, GESAPON ou NEOCIDE.

Dès 1943, le DDT permit de combattre victorieusement une invasion de poux, vecteurs du typhus à Naples. Le produit a permis par la suite le contrôle momentané des maladies comme la malaria ou le choléra. Le succès obtenu avec le DDT a conduit les chercheurs à s'orienter vers la synthèse de nouvelles molécules. C'est ainsi que plusieurs molécules organochlorées à action insecticide ont vu le jour.

Par la suite, les organochlorés se sont révélés efficaces dans la lutte contre les ravageurs des cultures et ont ainsi permis d'augmenter les rendements. Leur utilisation à des

doses massives pendant les années 1943 à 1960 amis en exergue outre leur grande toxicité pour l'homme, leur grande rémanence. De plus, l'apparition de phénomènes de résistance qui résulte de la sélection de mutants possédant un équipement enzymatique ou physiologique leur permettant de survivre à des doses de cet insecticide létales pour des individus normaux, a anéanti les rêves de l'OMS d'éradiquer les maladies à transmission vectorielle.

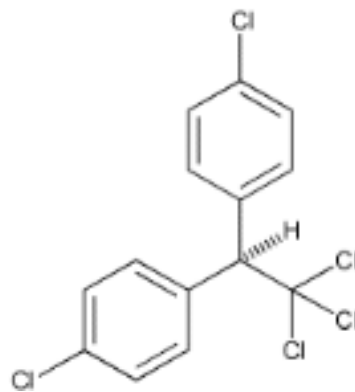


Figure I.1: Structure chimique du DDT

I-3-2-Les organophosphorés [6]

C'est juste avant la deuxième guerre mondiale que des chimistes allemands synthétisèrent de nombreux esters organophosphorés. Les plus toxiques comme l'éthyl N-diméthyl phosphoramidocyanate (TABUN) et l'isopropyl de phosphonofluoridate (SARIN) ont été longtemps testés afin d'être utilisés comme gaz de combat.

Les anglais disposaient eux aussi d'un composé à structure similaire, le diisopropylphosphofluoridate (DFP). Ces produits ne furent jamais utilisés comme armes de guerre pendant cette période mais l'attaque criminelle récente du métro de Tokyo, a démontré l'extrême toxicité du SARIN. Par ailleurs, ces organophosphorés se révélèrent très toxiques pour les insectes et les animaux à sang chaud.

Les propriétés insecticides de ces corps poussèrent les chimistes à mettre au point des dérivés moins volatils et moins dangereux à manipuler. Leur utilisation dans l'agriculture a amélioré les productions agricoles et ils ont également fait la preuve de leur efficacité contre les insectes vecteurs de maladies parasitaires et les acariens de l'homme et du bétail.

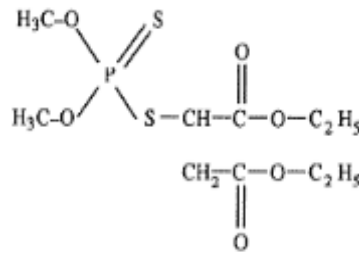


Figure I.2.: Structure chimique de carbamique

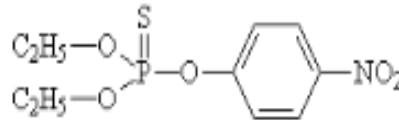


Figure I.3. : Structure chimique du Parathion

I-3-3-Les carbamates [6]

Le premier carbamate connu est la physostigmine ou Esérine qui est l'alcaloïde extrait de la fève de Calabar et qui est produite par une plante africaine: *Physostigma venenosum*.

Des études ont permis de découvrir son action parasymphomimétique d'où son utilisation comme antidote lors d'empoisonnement par le curare.

En Pharmacologie, elle a été employée comme myotique dans le traitement des glaucomes et dans certaines douleurs musculaires. Par la suite, le développement de la chimie a permis la synthèse à partir de la molécule naturelle, de nombreux carbamates à action insecticide. Les premiers carbamates insecticides ont été mis au point par Nemours. C'était des dithiocarbamates.

Ce vaste groupe regroupe les dérivés de l'acide carbamique, comprenant aussi un grand nombre de fongicides et d'herbicides. Ils agissent comme les organophosphorés ; en inhibant le cholinestérase. Certains ont des actions spécifiques (aphicide, molluscicide). Le propoxur, bendiocarbe et dioxacarbe sont utilisés en lutte paludique pour leur grande rémanence. Ils agissent le plus souvent par contact bien que certains aient une action systémique (aldicarbe, benfuracarbeé). Leur rémanence est généralement faible.

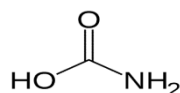


Figure I.4. : Structure chimique du malathion

I-3-4-Les pyréthrinoïdes [7]

Les pyréthrinoïdes sont des analogues de synthèse des pyréthrines, issus des métabolites secondaires du chrysanthème. Ce sont des esters de l'acide chrysanthème monocarboxylique : ils sont constitués d'un cyclopropane substitué par un groupe carboxylate (en position 1), deux groupes méthyle (en position 2) et un groupe isobutényle (en position 3).

Les groupes méthyle rattachés à la liaison double dans le groupe isobutényle sont substitués par des atomes d'halogène : deux chlores pour la perméthrine, deux bromes pour la deltaméthrine.

Les pyréthrinoïdes agissent tous en perturbant la cinétique d'inactivation des canaux sodium voltage-dépendants, vitaux pour le fonctionnement de la plupart des cellules car responsables de la génération des potentiels d'action. Ils ralentissent l'inactivation de ces canaux : la durée d'ouverture des canaux sodium est donc prolongée, ainsi davantage d'ions sodium traversent la membrane et la dépolarisent. On distingue ensuite deux classes de molécules pyréthrinoïdes selon leur structure chimique (présence ou non d'une liaison -cyanée) et leur action neurotoxique.

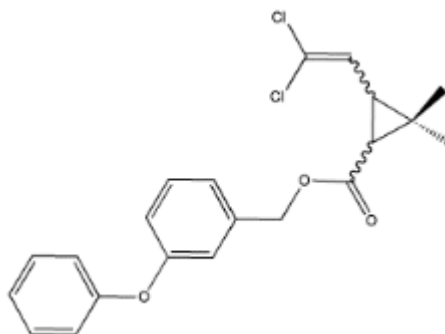


Figure I.5. : Structure chimique de la perméthrine

I-3-5-les formamidines [8]

Ce sont des insecticides acaricides caractérisés par la présence d'une structure -N=CH-N. Ils tuent les œufs et les jeunes stades larvaires. Ils sont efficaces contre les insectes ayant développé une résistance aux organophosphorés ou aux organochlorés. Exemples : amitraze, chlordimeform, formetanate.

I-3-6-les benzoylurées [8]

C'est un groupe d'insecticides découvert en 1972, le diflubenzuron étant la première matière active commercialisée. Elle se caractérise par son mode d'action qui perturbe la

formation de la chitine qui n'est plus sous forme fibrillaire des larves d'insectes. La chitine synthétase est le site actif. Les insectes meurent lors de la mue suivante. Ils sont faiblement toxiques pour l'homme. Le délai d'action est de 2 à 7 jours. Leur demi-vie est de 2 semaines. Exemples : diflubenzuron, teflubenzuron, hexflumuron, lufénuron, triflumuron.

I-3-7-Autres familles [8]

Carbinols : Ce sont pratiquement tous des acaricides spécifiques. Proches du groupe du DDT, ils comprennent des dérivés chlorés et bromés. Exemples: dicofol, chlorobenzilate, chloropropylate, chlorfénétol, bromopropylate.

I-3-8-Insecticides d'origine végétale [8]

En Europe, ils ont connu un développement important entre les deux guerres, avant d'être éclipsés par les insecticides de synthèse. Des cultures à grande échelle de plantes à propriété insecticide furent menées dans les années 50. Ces insecticides sont extraits de diverses plantes par macération, infusion ou décoction.

Le tableau suivant résulte la classification des insecticides et leur cible ainsi leur mode d'action :

Tableau I.1. : Classification des insecticides et leur mode d'action [9].

Classification des insecticides				
Famille	Sous famille	Molécules	Cible	Mode d'action
<i>Organochlorés</i>	Diphényles aliphaliques	DDT, DDD, Ethylan, cholobenzilate	Insectes : Puces, poux, punaises, blattes, cafards, criquets, sauterelle, grillons, abeille, mouche, papillon, puceron, moustique... Acarie : Tiques,	Agit sur les cellules nerveuses via les "GABA receptor " en provoquant une hyper excitation puis la mort du parasite.
	Cyclodiènes	Chlordan, aldrin,		
	Hexachlorocyclohexane	Lindane		
	Polychloroterpènes	Toxapène, endosulfan		
<i>Organophosphorés</i>	Acideortho phosphorique	Dichlorvos	Anticholinestérasique irréversible par effet de contact ou par ingestion. Il en résulte une hyperactivité cholinergique. La paralysie musculaire entraîne la mort du parasite. En cas de surdosage, on observe des vomissements, salivation, hyperexcitabilité et	
	Ac. thionothiophosphorique	Parathion, diazinon		
	Ac. thionothiophosphorique	Malathion		
	Ac. Pyrophosphorique	TEPP		

			sarcoptes	tremblements.
<i>Carbamates</i>		Aldicarbe, carbaryl, fenoxycarb,...		Inhibiteur de l'acétylcholinestérase par formation d'un carbamate avec la sérine du site catalytique.
<i>Pyréthrinoïdes</i>	Naturels et de synthèse	Perméthrine, deltaméthrine, esdépalléthrine...	Insectes et Acariens	Action sur les canaux Na ⁺ à l'origine d'une hyperexcitation nerveuse entraînant la mort du parasite.
<i>Phénylpyrazolés</i>		Fipronil	Insectes et Acariens	Inhibition non compétitive de l'acide gamma-aminobutyrique. La mort du parasite se fait par une hyper excitation.
<i>Avermectines</i>		Ivermectine, selamectine	Insectes et Acariens	Mort du parasite par interaction avec le GABA.
<i>Chloronicotiniles</i>		Imidaclopride, thiamethoxam...	Insectes	Fixation sur les récepteurs nicotiques post-inhibitions de la transmission cholinergique. Le parasite meurt par paralysie (action par effet de surface, pas d'effet systémique).
<i>Formamidines</i>		Amitrase	Acariens	Interagit avec le neuromédiateur octopamine. Chez les acariens uniquement

I-4-Composition des insecticides [10]

La quantité d'un insecticide qui atteint l'organisme cible peut représenter une fraction extrêmement petite de la quantité appliquée. Les substances actives d'un insecticide sont mélangées de façon à faciliter l'application et à garantir que la cible reçoit une dose efficace. Habituellement, il suffit que la dose efficace soit très petite, mais une grande partie de la quantité appliquée se dissipe avant d'atteindre la cible. Une part importante atteint le sol ou des organismes non visés, ce qui représente une perte «économique» et un risque de contamination de l'environnement.

En améliorant la composition on améliore l'efficacité et peut-être aussi la sûreté de l'expédition et de la manutention des insecticides. Récemment, des progrès considérables ont été faits en ce qui concerne la technique de la libération contrôlée des insecticides. Dans ce

cas, l'insecticide est contenu dans un réservoir et est libéré de façon à maintenir un niveau de concentration choisi pendant une période de temps spécifique. Le réservoir sert à empêcher que les substances actives ne soient perdues par volatilisation ou dégradation par des agents externes et confine l'insecticide au point d'application.

Il existe plusieurs matrices ou dispositifs de libération contrôlée; l'adaptation d'une technique donnée dépend de son efficacité dans une situation spécifique et de son rendement économique.

On est en train d'évaluer dans le cadre d'un programme de recherche coordonnée différents types de matrices en polymère. Des insecticides marqués par radio-isotopes sont utilisés pour étudier le comportement de la substance active, son taux de libération et son sort dans l'environnement.

Le Laboratoire de biotechnologie agricole de Seibersdorf est en train d'essayer des compositions à base d'alginate car les polymères naturels semblent être intéressants du point de vue économique. En Indonésie par exemple, le latex naturel est utilisé pour préparer des herbicides et le problème de la vulcanisation a été résolu par irradiation du latex.

Des techniques de composition plus complexes sont étudiées par un laboratoire participant au programme à Neuherberg (République fédérale d'Allemagne) qui a élaboré des mélanges de polymères à base de polyéthylène ou de copolymères éthylène/acétate de vinyle pouvant être moulés ou extrudés en fils servant à la lutte contre les mauvaises herbes aquatiques.

I-5-Utilisations des insecticides

L'utilisation d'insecticides doit être faite adéquatement pour ne pas risquer de causer de contaminations comme dans les égouts, les ruisseaux ou autres cours d'eau. Naturellement il faut prendre soin de ne pas mettre votre santé ou celle de votre famille ou animaux de compagnie. Respectez les instructions fournies pour l'utilisation d'un produit insecticide.

Les formes d'utilisations des pesticides organochlorés sont nombreuses. En usage agricole: poudre mouillables, suspensions, solutions huileuses, granulés incorporables dans le sol, etc. En thérapeutique: pommades, lotions, shampooings, solutions à usage externe, crèmes auriculaires, etc. Toutes les propriétés générales que nous venons d'évoquer conditionnent ou provoquent les diverses manifestations toxiques ou les effets indésirables dus aux organochlorés.

Plusieurs producteurs qui utilisent des rodenticides et des insecticides dans leurs bâtiments d'élevage se demandent s'ils doivent détenir un certificat de qualification du MDDEP pour exercer cette activité. Il importe donc de préciser dans quelles situations ce certificat est requis [11].

Au niveau mondial, quoi qu'on leur connaisse de multiple usages : insecticides, rodenticides, nématocides, herbicides, traitement direct sur l'humain (cas des glaucomes), additifs dans certain produits de plastique et de pétrole, les OP sont principalement utilisés aujourd'hui comme insecticides sur les plantes, les animaux et les humains (contre les poux, les mites et la malaria dans les pays de forte endémie). Ils sont utilisés en agriculture, horticulture et entretien paysager, autant dans le milieu industriel que dans le domestique. Le milieu industriel se prête essentiellement à la désinsectisation des surfaces agricoles. En milieu domestique, les OP se retrouvent principalement dans les jardins personnels, en traitement de la maison, et dans les colliers antipuces et tiques des animaux domestiques [12].

Le tableau 2 résume les différentes doses d'insecticides recommandés par l'OMS pour imprégner les moustiquaires.

Tableau I.2 : Insecticides recommandés par l'OMS pour imprégner les moustiquaires [13].

INSECTICIDES	DOSE (mg / m²)
<i>Alpha-cyperméthrine</i>	20-40
<i>Bifenthrine</i>	25
<i>Cyfluthrine</i>	30-50
<i>Deltaméthrine</i>	15-25
<i>Etofenprox</i>	200
<i>Lambda-cyhalothrine</i>	10-20
<i>Perméthrine</i>	200-500

I-6-Pollution des insecticides [14]

La présence de pesticides dans l'environnement pose problème, pour la santé humaine et pour l'équilibre des écosystèmes. Lorsqu'on en trouve dans l'eau de consommation humaine, les risques sont particulièrement élevés ; de même pour les écosystèmes aquatiques, très sensibles aux pesticides, qui peuvent se concentrer dans la chaîne trophique. De plus, les

utilisations de pesticides elles-mêmes impliquent aussi des risques sanitaires pour les utilisateurs et les personnes amenées à fréquenter les surfaces traitées, ce qui est courant pour les utilisations non agricoles.

Car libérés dans l'environnement, les pesticides vont évidemment éliminer les organismes contre lesquels ils sont utilisés. Mais, la plupart de ces produits vont également toucher d'autres organismes que ceux visés au départ, de manière directe (absorption, ingestion, respiration, etc.) ou indirecte (via un autre organisme contaminé, de l'eau pollué, etc.). Les effets sur la biodiversité, et notamment la flore et la faune terrestres et aquatiques, sont donc indéniables.

Plusieurs phénomènes peuvent en effet accroître l'impact des pesticides sur la faune et la flore sauvages. Parmi ceux-ci, retenons notamment :

- ❖ la dispersion des produits : lors du traitement d'une culture par des pesticides, une proportion non négligeable de produit est disséminée dans l'environnement, au-delà des zones traitées ;
- ❖ la non sélectivité : rares sont les pesticides qui ont un effet sélectif, c'est-à-dire ciblé sur une seule espèce ou un groupe d'espèces, car ils interviennent sur des processus fondamentaux du métabolisme (photosynthèse, croissance, reproduction, etc.) communs aux espèces visés et aux autres espèces ;
- ❖ la toxicité de la molécule active et de ses produits de dégradation : elle est variable d'un groupe d'espèces à un autre ;
- ❖ la rémanence de la molécule et sa capacité d'accumulation dans la chaîne alimentaire : certains pesticides comme les organochlorés (le DDT ou le lindane par exemple) sont peu ou pas dégradés dans le sol et les milieux contaminés (eau, etc.). De ce fait, ces pesticides vont s'accumuler dans les plantes, voire dans les graisses animales, et donc de se concentrer tout au long de la chaîne alimentaire.

Exemple [15]

La deltaméthrine est un produit relativement peu stable dans l'environnement :

- ❖ Son temps de demi-vie par photo dégradation en lumière naturelle est de 9 jours.
- ❖ Dans les sols, son temps de demi-vie est de 12 à 50 jours selon la température et la teneur en matière organique du sol. Le principal métabolite dans les sols est l'acide decaméthrinique (Br_2CA), dont le temps de demi-vie dans les sols est de 2,3 à 21 jours selon les sols.

- ❖ Dans les eaux, son temps de demi-vie est de 17 heures. Celle-ci est hydrolysée en 3-phénoxy-benzaldéhyde. Mais la deltaméthrine, qui n'est pas du tout soluble dans l'eau, s'adsorbe surtout très rapidement sur le sédiment : en 4 jours, entre 75 et 89% du produit est fixé par les sédiments. Dans les sédiments la deltaméthrine est métabolisée en -RDeltaméthrine qui représente de 21 à 24 % de la concentration initialement introduite après 7 à 14 jours. La durée de demi-vie dans le système eau/sédiment est de 40 jours tandis que dans la phase aqueuse celui-ci est de 17 heures.

I-7-La toxicité des insecticides

I-7-1-Les organochlorés [6]

Elle résulte de l'absorption d'une forte dose du toxique en une seule fois. Se produit une stimulation du système nerveux central qui se traduit cliniquement par des convulsions tonico-cloniques violentes.

Surviennent également des nausées, vomissements, une diarrhée, une paresthésie de la langue et de la face.

Les défaillances cardiaque et respiratoire entraînent la mort en quelques heures. Absorbés par voie cutanée, les organochlorés provoquent des dermatites érythémato-papuleuses et vésiculeuses.

L'inhalation des poussières fait apparaître une irritation des poumons avec hypersécrétion bronchique. La période de latence entre la prise du toxique et l'apparition des symptômes varie de quelques minutes à quelques heures en fonction des individus, de leur état général et du toxique concerné.

La toxicité liée à des expositions à plus long terme (chroniques) et à des niveaux plus faibles se traduit par un certain nombre d'effets sanitaires, non retrouvés pour l'ensemble des six organochlorés étudiés (chlordécone, mirex, dieldrine, isomères alpha, bêta, gamma du HCH). Par ailleurs, la qualité des données de la littérature est hétérogène en fonction de la substance étudiée.

I-7-2-Les organophosphorés [16]

Ces produits ne sont plus utilisés actuellement à La Réunion mais peuvent être réintroduits ultérieurement en fonction des adaptations que nécessitera la lutte antivectorielle.

Les effets insecticides et toxiques des organophosphorés résultent de l'inhibition de l'acétylcholinestérase qui entraîne une intoxication par l'acétylcholine. Celle-ci se traduit par un syndrome muscarinique (produit par la stimulation des récepteurs du système parasympathique), un syndrome nicotinique (traduisant la stimulation par l'acétylcholine des neurones terminaux du système sympathique et ses effets au niveau de la jonction neuromusculaire) et des effets au niveau du système nerveux central: céphalées, puis confusion et coma.

Selon la sévérité de l'intoxication, différentes formes cliniques peuvent être observées :

- ❖ les **contaminations uniques modérées** par les **insecticides organophosphorés** entraînent des manifestations cliniques de faible intensité : céphalées, vertiges, asthénie ; la présence de troubles digestifs (vomissements, diarrhées) peut faire évoquer une gastro-entérite aiguë qui peut être rapportée par erreur à une cause alimentaire.
- ❖ les **contaminations faibles** sont souvent **asymptomatiques**, quand elles sont uniques. Quand elles sont répétées pendant une période de quelques semaines, leurs effets se cumulent et peuvent aboutir à l'apparition progressive de symptômes d'intoxication.

I-7-3-Les carbamates [6]

A fortes doses, les carbamates entraînent une inhibition de l'acétylcholinestérase comparable à celle exercée par les organophosphorés.

Le retentissement de cette inhibition sur le système nerveux parasympathique se traduit comme pour les organophosphorés par l'apparition du syndrome nicotinique et finalement des effets dus à une accumulation de l'acétylcholine dans le système nerveux central.

La réactivation des cholinestérases étant rapide, il faut des doses plus élevées de carbamates pour observer les mêmes signes que lors d'intoxications aiguës par les esters organophosphorés.

Les carbamates peuvent également entraîner une nécrose hépatique et une augmentation de l'activité de la thyroïde ainsi que celle de la glande surrénale.

I-7-4-Les pyréthriinoïdes [16]

Les effets insecticides et toxiques des pyréthriinoïdes (deltaméthrine et l'esbiothrine) résultent de leur action sur les échanges transmembranaires impliqués dans la neurotransmission ; ils allongent la durée de dépolarisation qui suit le potentiel d'action, ce qui conduit à un état d'hyperexcitabilité cellulaire. Ils sont très peu toxiques pour les mammifères qui les métabolisent rapidement (en quelques heures).

Dans les conditions d'exposition environnementale et professionnelle, lorsque les précautions d'emploi et les recommandations d'usage à la population ne sont pas respectées, la toxicité chez l'homme s'exprime essentiellement par un effet irritant ; celle-ci dépend de la voie de contact :

- ❖ au niveau de la peau : érythème cutané, prurit ;
- ❖ au niveau de l'œil : conjonctivite, parfois œdème palpébral ;
- ❖ au niveau broncho-pulmonaire : toux, gêne respiratoire.

L'inhalation d'aérosols concentrés peut provoquer une bronchoconstriction en cas d'antécédents de bronchite chronique ou d'asthme. Lors d'expositions professionnelles, une toxicité, en particulier neurologique, n'est décrite que dans des conditions de travail inappropriées (manipulation à trop forte concentration, sans protection, pulvérisation contre le vent, chaleur et travail intenses...).

Elle donne lieu à l'apparition de paresthésies au niveau des zones de contact (visage, avant-bras) : sensations de picotement, d'engourdissement, de brûlures. Il peut exister une inversion de la sensation chaud/froid. Ces paresthésies peuvent être exacerbées par la transpiration, la chaleur, l'exposition à la lumière ou le lavage à l'eau chaude des zones atteintes. Elles apparaissent dans un délai de 30 minutes à 2 heures après l'exposition, atteignent un maximum d'intensité vers la 6ème heure puis régressent généralement en 24 heures.

Il n'existe aucune traduction biologique spécifique de l'intoxication par pyréthriinoïdes.

Le tableau suivant consiste à spécifier la toxicité et écotoxicité de quelques substances et leurs impacts sur l'environnement.

Tableau I.3 : Quelques éléments sur la toxicité, l'écotoxicité et l'impact environnemental[17].

<i>Substance</i>	<i>Famille (mode d'action)</i>	<i>Toxicité</i>	<i>Écotoxicité</i>	<i>Impact sur l'environnemental</i>
<i>Deltaméthrine</i>	Pyréthriinoïdes (neurotoxique)	Toxique par inhalation et ingestion. Faible toxicité systémique lors d'application sur la peau. Cas d'intoxications humaines rapportés (agriculteurs, ouvriers des usines de production). Pas d'effets mutagènes, clastogènes ou cancérogènes relevés.	Non toxique pour les vers de terre et les gastéropodes. Très toxique pour les insectes (abeilles...) et pour les organismes aquatiques.	Très forte toxicité sur les invertébrés aquatiques. Faible persistance dans les milieux aqueux mais possibilité d'accumulation dans les sédiments de milieux naturels. Sa conversion en isomères moins actifs et sa dégradation sont favorisées par la lumière solaire (photodégradation).
<i>Naled</i>	Organophosphoré (neurotoxique)	Très toxique par inhalation, toxique par voie cutanée, nocif par absorption orale. Non mutagène ni cancérigène. Pas d'effet sur la reproduction. L'un de ses métabolites (dichlorvos) est, en revanche, considéré comme cancérigène possible.	Toxicité significative pour les plantes aquatiques. Très toxique pour les invertébrés aquatiques d'eau douce et les invertébrés estuariens. Toxicité modérée à très élevée pour les poissons. Toxicité modérée à élevée pour les oiseaux par exposition aiguë et légère par voie alimentaire. Toxicité élevée pour l'abeille domestique.	Une analyse du risque associé à l'utilisation de naled en application ULV contre les moustiques vecteurs du virus <i>West Nile</i> a permis de conclure à l'existence d'un risque faible pour les organismes considérés dans les conditions de l'analyse.
		Par voie orale et cutanée, toxicité aiguë généralement faible	Large éventail d'effets toxiques sur les organismes	Littérature importante sur les effets environnementaux du

<p>Téméphos</p>	<p>Organophosphoré (neurotoxique)</p>	<p>mais après exposition répétée, inhibition de l'activité cholinestérasique. Pas d'effets carcinogènes, ni mutagènes, ni neurotoxiques, ni sur la reproduction (mais études rares et parfois peu fiables).</p>	<p>aquatiques, notamment sur les invertébrés. Toxicité aiguë importante pour les arthropodes (crustacés et insectes). Importants effets : baisse de la production d'œufs chez les poissons, effets sur les déplacements chez les crustacés et les poissons, etc.</p>	<p>téméphos qui sont très discutés, notamment en raison de la grande variété des formulations et des doses d'emploi. Les effets les plus fréquemment rapportés concernent les insectes non cibles et les autres arthropodes.</p>
<p>Diﬂubenzuron</p>	<p>Benzoylurée (action sur l'activité de la chitine synthétase, provoquant des anomalies du développement des insectes).</p>	<p>Peu toxique. Non oncogène, non tératogène, non mutagène, et pas d'effet sur la reproduction.</p>	<p>Effets variables sur les invertébrés aquatiques. Sensibilité importante des daphnies et des larves d'éphémères. Absence d'effet chez les mollusques. Très peu toxique pour les oiseaux. Faible toxicité sur les abeilles</p>	<p>Suite à des traitements aériens contre des insectes forestiers, effets négatifs chez diverses espèces d'insectes aquatiques (cours d'eau). Toxique pour les crustacés du zooplancton (mares en zone aride). Effets négatifs sur zooplancton et insectes en mésocosmes lentiques. Dans le cadre d'études en zones humides littorales, observation de risques importants pour diverses espèces d'invertébrés aquatiques non-cibles.</p>
<p>Pyrèthre</p>	<p>Extrait des pétales de fleurs de <i>Chrysanthemum cinerariaefolium</i> ou de <i>Chrysanthemum</i></p>	<p>Effets allergisants éventuels. Non mutagène, non cancérologène,</p>	<p>Toxicité importante pour les invertébrés aquatiques et les poissons, augmentant avec la température et l'acidité de l'eau.</p>	<p>Les constituants du pyrèthre sont rapidement dégradés en milieu aquatique naturel.</p>

	coccineum ou autres plantes vivaces d'Europe de l'Est et du Caucase (neurotoxique).	non tératogène ni toxique pour la reproduction.	Faible toxicité pour les oiseaux. Toxicité élevée pour les abeilles.	Risque faible pour les organismes non-cibles.
--	---	---	--	---

I-8-Conclusion

L'homme, en manipulant ces "produits" d'un type nouveau peut être exposé à des irritations ou à des troubles respiratoires, allergiques, gastro-intestinaux ou oculaires, plus particulièrement dans les cas de mauvaise défense immunitaire comme peuvent le provoquer la malnutrition ou certaines maladies (par exemple : le paludisme).

Bon nombre d'espèces ont satisfait aux exigences des services de contrôle et leur commercialisation, surtout ces dernières années alors que la vigilance s'était accrue, est la preuve que la lutte biologique est plus qu'une technique, c'est un état d'esprit, qui s'impose progressivement. Il semble cependant improbable dans l'état actuel du problème que les agents biologiques remplacent les insecticides chimiques dans toutes les situations où ils sont disponibles, parce que l'efficacité n'est jamais totale mais, souvent aussi, pour une raison de coût.

II-1-Historique :

Les alléthrine sont des pyréthrinoïdes synthétiques et ils sont structurellement très semblables en pyrèthre naturel (voir la photo ci-dessus). Quand l'alléthrine a été synthétisée pour la première fois en 1948, elle était la première développée parmi les pyréthrine. Par conséquent, l'alléthrine est parmi les moins persistants de tous les pyréthrinoïdes à savoir : le cyallethrine, le cyfluthrine, le cyhalothrine, le deltaméthrine, le fenvalérate, le tefluthrine et le tralométhrine. Les alléthrine ont trois carbones asymétriques et huit isomères potentiels ; cependant, quatre isomères sont présents dans la plus grande concentration pour ces produits. Un des stéréo-isomères, transport de composant de d (isomère), est identifié en tant que le plus insecticide à l'active et toxicologique significatif des quatre isomères [18].



Photo de la plante pyrèthre naturel

Deux des composés techniques ont le même nombre de CAS ; l'esbiothrine et le bioalléthrine sont 260359-57-5, puisqu'ils sont principalement composés des mêmes deux énantiomères. Cependant, il serait préférable pour avoir des numéros séparés de CAS assignés pour ces deux produits techniques. En outre, noter que les noms communs énumérés ci-dessus ne sont pas distinctifs, puisqu'il y a trois produits techniques actuellement connus sous le nom de « alléthrine ». Pour résoudre ceci, Valent Biosciences Corporation a informé l'agence qu'il y a des efforts en cours pour assigner des noms communs distinctifs pour les produits techniques respectifs [19].

II-2-Définition [20]

L'alléthrine fait partie des pyréthrinoïdes de synthèse et elle serait la première molécule de cette famille à avoir été synthétisée. C'est un mélange de 8 stéréo-isomères moins volatiles et plus stables à la chaleur et à la lumière que les pyréthrines naturelles. Il existe plusieurs mélanges de ces différents isomères dont la d-alléthrine, la bioalléthrine, la S-bioalléthrine et l'esbiothrine. Une formulation à base d'alléthrine est homologuée au Canada pour le contrôle des moustiques par voie terrestre en ultra bas volume. Il s'agit du Gardex concentré d-trans pour micro vaporisateur à usage industriel portant le numéro d'homologation 15494. La bioalléthrine ou d-trans-alléthrine est constituée de 2 isomères, l'ester (1R-trans) de la partie acide et du mélange racémique de la partie alléthronyle de la molécule. Elle est généralement utilisée en combinaison avec des synergistes comme le butoxide de pipéronyle. C'est un insecticide non systémique et non résiduel de contact, d'ingestion et de respiration. Il possède un effet assommoir rapide et il agit en perturbant le fonctionnement des neurones en agissant sur les canaux sodiques.

II-3-Caractéristique de l'esbiothrine : [21] [22] [23] [24]

Nom commun :

L'alléthrine est le nom commun pour un mélange racémique de 4 paires de dia stéréo isomères. Esbiothrine est le nom donné par le fabricant à un mélange de deux stéréo isomères, [1R, transport ; R] et [1R, transport ; S], d'alléthrine dans un rapport approximatif de 1 : 3.

Nom chimique :

UIPAC : (RS)-3-allyl-2-methyl-4-oxocyclopent-2-enyl (1R, 3R)-2,2-dimethyl - 3(2-methylprop-1-enyl) cyclopropanecarboxylate.

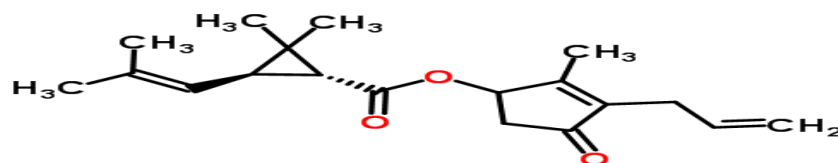
Autre nom : Alléthrine, Esbiothrine, bioalléthrine et d-trans-alléthrine

N° CAS : 260359-57-5

N° CE : 209-542-4

N° CIPAC : 751

Class de famille : pyréthrinoïdes

Structure chimique :

Formule moléculaire : C₁₉H₂₆O₃

Masse moléculaire relative : 302,41 g/mol

Utilisation de la substance : Substance active pour des formulations d'insecticide

Apparence : liquide visqueux jaune-orangé

Odeur : légère

Teste d'identification : HPLC, CPG, IR et UV-Visible

Propriétés physicochimiques de l'esbiothrine [25]

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques d'esbiothrine pur.

Paramètre	Valeurs et conditions	Pureté %
Pression de vapeur	0,044 Pa à 25°C 0,104 Pa à 30°C	≥ 99%
Point de fusion et la température de décomposition	Non applicable Non disponible	
Solubilité dans l'eau	4,6±0,3 mg/l à 25±0,2 °C	≥ 99%
solubilité dans les dissolvants organiques	solubilité dans les dissolvants organiques miscible dans toute la proportion à 20°C avec acétone, benzène, éthanol, toluène, hexane et chloroforme	
stabilité	rapidement décomposé par lumière du soleil, en particulier lumière UV	
Point d'ébullition	165°C à 0,15 mm Hg	≥ 99%
Densité	1,01 à 20°C	

<i>point d'inflammabilité</i>	111°C (tasse fermée)	
<i>Coefficient de partage</i>	Log K _{OW} = 4,68	≥ 99%

II-4-Utilisation de l'esbiothrine [26]

L'esbiothrine est un insecticide pyréthrinoïdes, avec un large spectre d'activité, agissant par le contact et caractérisé par un fort effet de précipitation, il est en activité sur la plupart des insectes particulièrement les insectes volants entre autres les moustiques, les mouches, les guêpes, les cancrelats, les bogues de puces, les fourmis, etc.

L'esbiothrine est employé couramment dans les moustiquaires, les plaquettes, les diffuseurs liquides, etc. Il peut être utilisé seul ou combiné avec un autre insecticide, tel que Bioresmethrine, Pérmethrine ou Deltamethrine et avec ou sans un synergiste (butoxyde pipéronilique) en solutions.

II-5-Evaluation du risque pour la santé humaine [27]

L'évaluation du risque pour la santé humaine incorpore l'exposition, le risque, et les risques potentiels de toutes les sources, qui pour les alléthrine est limité. Il n'y a aucune utilisation alimentaire enregistrée pour les alléthrine. La majorité des utilisations des alléthrine est dans des produits de maison du consommateur (les pulvérisateurs d'intérieur et extérieurs de surface et d'espace). Il y a également des utilisations commerciales et horticoles pour ces alléthrine.

II-6-Informations règlementaires

L'esbiothrine est un produit potentiellement dangereux. De ce fait, il est assujéti à une réglementation dont les principales informations sont données par R. Moreau [28] :

Phrases R :

- **R20/22** : Nocif par inhalation et par ingestion
- **R50/53** : Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

Phrase S :

- **S2** : Conserver hors de la portée des enfants.
- **S13** : Conserver à l'écart des aliments et boisson, y compris ceux pour animaux.
- **S36/37** : Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.

- **S46** : En cas d'ingestion, consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.
- **S60** : Eliminer le produit et son récipient comme un produit dangereux.
- **S61** : Eviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.
- En cas de contact avec la peau, nettoyer abondamment avec de l'eau et du savon.
- Ne pas utiliser dans des endroits fermés.
- Si le produit est utilisé dans des pièces fréquentées ou des chambres, aérer les pièces avant utilisation.
- Eviter l'exposition aux personnes sensibles (enfants, asthmatiques,...)
- Ne pas mettre en contact avec des tissus, du papier ou tout autre matériau inflammable pendant l'utilisation

Symbole(s): Xn - Nocif ; N - Dangereux pour l'environnement.

II-7- Toxicité de l'esbiothrine

II-7-1- Toxicité aiguë

La **toxicité aiguë** est déterminée par le calcul de la **DL 50** orale (Dose Létale à 50% orale), DL 50 cutanée, **CL 50** (Concentration Létale à 50%) et par l'évaluation du pouvoir irritant pour la peau, les yeux et le pouvoir de provoquer une sensibilisation de la peau. Les substances sont ensuite classées selon leur caractère très toxique, toxique ou nocif (**Tableau II.2**).

L'alléthrine est modérément toxique par ingestion et peut causer les symptômes suivants: étourdissements, maux de tête, nausées, vomissements, anorexie, fatigue et faiblesse. Lorsqu'elle a été testée sur la peau abrasée de lapins femelles de Californie avec une solution contenant 4 % de l'insecticide et 20 % de butoxyde de pipéronyle, la bioalléthrine était légèrement irritante. Le mélange n'a pratiquement pas causé d'effet sur la peau intacte [29]. Il n'y a pas de données disponibles concernant le potentiel d'irritation oculaire de la bioalléthrine. Toutefois, la d-alléthrine, la S-bioalléthrine et l'esbiothrine se sont révélées peu irritantes [30]. Lorsqu'elle a été testée pour ses propriétés sensibilisantes, une solution à 10 % de bioalléthrine dans un distillat de pétrole aurait causé une légère sensibilisation mais pas d'irritation [22].

Tableau II.2 : le profil de toxicologie de matériel technique d'esbiothrine, basé sur la toxicité, l'irritation et la sensibilisation aiguë [22].

<i>Espèces</i>	<i>Essai</i>	<i>Durée et conditions</i>	<i>résultats</i>	<i>pureté</i>
Rat, mâle et Femelle	Orale	Directives EPA 81-2	LD50 = 432,3 mg/kg (mâle) LD50 = 378,0 mg/kg (femelle)	Pas rapporté
Lapin, mâle et femelle	Cutané		LD50 >2000 mg/kg (male) >2000 mg/kg (femelle)	Pas rapporté
Rat, mâle et Femelle	Inhalation	Directives EPA 81-3	LC50 = (male) 2,63, (femelle) 2,63 mg/L	Pas rapporté
Lapin, mâle et femelle	Irritation de peau	Directives EPA 81-5	Légèrement irritant (pas irritant sous l'UE critères)	94,6%
Lapin, mâle et femelle	Irritation d'œil	Directives EPA 81-4	Légèrement irritant (pas irritant sous l'UE critères)	94,6%
Cobaye	Sensibilité de peau	l'EPA directive 81-6	Ne sensibilisant pas	95,7%

II-7-2- Toxicité chronique et cancérogénicité

Il y a très peu d'études à long terme portant sur les différents isomères de l'alléthrine. Dans une étude avec la *d*-alléthrine, soit le mélange contenant les 4 isomères *d*-cis et *d*-trans, des groupes de rats Fisher-344 des 2 sexes ont été exposés par la nourriture à des taux de 0, 125, 500 ou 2 000 ppm pendant 123 semaines [31]. Une diminution du poids corporel ainsi qu'une augmentation du poids du foie et des reins ont été observées aux taux excédant 500 ppm. Un examen histopathologie a également révélé la présence de macrophages contenant des cristaux dans le foie des animaux ayant reçu des taux de 500 ppm et plus. Aucun effet cancérigène n'a été observé. La dose sans effet nocif observé était de 125 ppm, soit l'équivalent de doses de 5,9 et 6,6 mg/kg/jour pour les mâles et les femelles respectivement [22].

Dans une étude alimentaire d'une durée de 80 semaines, des groupes de rats Wistar de chaque sexe ont été exposés à des taux de 500, 1 000 ou 5 000 ppm d'alléthrine racémique contenant les 8 isomères [32]. Une prolifération des cellules du canal cholédoque a été observée au taux de 100 ppm de même qu'une diminution de l'activité de l'ASAT au taux maximal de 2 000 ppm. Aucun effet cancérigène n'a été observé [22].

Tableau II.3 : Profil de toxicologie du matériel technique d'esbiothrine basé sur l'administration répétée (subaiguë à chronique) [22].

<i>Espèces</i>	<i>Essai</i>	<i>Durée et conditions</i>	<i>résultats</i>	<i>pureté</i>
Rat, mâle et femelle	alimentation, toxicité	8 semaines	Aucun signe clinique particulier n'était observé et aucun traitement-connexes la mortalité a été notée pour les doses de 500, 1500, 3000, 6000 et 12000 ppm.	Pas rapporté
Souris, mâle et femelle	Toxicité d'alimentation	8 semaines	On n'a observé aucun signe clinique particulier et aucune mortalité traitement-connexes n'a été notée pour les doses de 100, de 1000, de 2000, de 4000 et 8000 ppm	Pas rapporté
Chien, mâle et femelle	Toxicité d'alimentation	28 jours	On n'a observé aucun signe clinique pour 50, 200, 800 et 3200 ppm. À la dose supérieure (6400 ppm), un mâle a montré les signes cliniques et est mort. Aspect général et le comportement des femelles n'étaient pas affectés à 6400 ppm. Aucune autre mort ne s'est pas produite.	Pas rapporté
Lapin, mâle et femelle	Toxicité cutané	EPA 82-2 3 semaines	NOEL > 1000 mg/kg /jour.	94,5%
Souris, mâle et femelle	alimentation, cancérogénicité	EPA 83-5 102 semaines	NOEL = 41,9 mg/kg/jour (mâle), 49,7 mg/kg/jour (femelle). Cancérogénicité : négatif.	93,8%
Rat, mâle et femelle	alimentation, cancérogénicité	EPA 83-5 104 semaines	NOEL = 27,0 mg/kg/jour (mâle), 38,1 mg/kg/jour (femelle). Cancérogénicité : négatif.	93,8%
Chien, mâle et femelle	Toxicité d'alimentation	EPA 83-1 1 an	NOAEL = 13,7 mg/kg/jour (mâle), 16,1 mg/kg/jour (femelle).	93,8%
Rat, mâle et femelle	alimentant, reproduction de 2 générations	EPA Directive 83-4	Reproduction NOEL = 1800 ppm, de façon générale NOEL = 600 ppm.	Pas rapporté
Rat, mâle et femelle	alimentation,	EPA Directive	Maternelle NOAEL = 25 mg/kg/jour,	95,2%

<i>femelle</i>	tératogénie et embryotoxicité	83-3	développemental NOAEL = 125 mg/kg/jour (la dose la plus élevée examinée).	
<i>Lapin, mâle et femelle</i>	alimentation, tératogénie et embryotoxicité	EPA Directive 83-3	Maternelle NOAEL = 100 mg/kg/jour, développemental NOAEL = 300 mg/kg/jour.	95,2%

II-7-3-Mutagenicité de l'esbiothrine

L'esbiothrine ne s'est pas révélée écotoxique lors d'essais sur des systèmes mammaliens dans le test en tube, sur des tests d'induction de micronoyaux ou sur des cellules microbiennes. Le potentiel mutagène de l'alléthrine avait également été testé dans divers test en tube (in vitro) pour mesurer les mutations génétiques, les dommages à l'ADN, la réparation de l'ADN et les aberrations chromosomiques. La plupart des tests étaient négatifs [22].

II-7-4-Métabolisme de l'esbiothrine

Les pyréthriinoïdes de synthèse sont généralement métabolisés selon divers mécanismes chez les mammifères, soit l'hydrolyse de l'ester, l'oxydation, l'hydroxylation et la conjugaison [33]. L'alléthrine ne semble pas échapper à cette règle. Lorsque l'on administre de l'alléthrine marquée au ¹⁴C sur la portion acide et avec du ³H sur la partie alcool par voie orale à des rats Sprague Dawley, les 2 produits radioactifs sont éliminés respectivement dans l'urine dans une proportion de 30 et 21 % et dans les fèces à 29 et 27 %.

La plupart des métabolites excrétés dans l'urine sont sous la forme ester et on retrouve également 2 produits hydrolysés, l'alléthrolone et l'acide chrysanthème-carboxylique. Des métabolites non identifiés sont également éliminés dans les fèces. Les pyréthriinoïdes n'ont pas tendance à s'accumuler dans les tissus [22].

II-7-5- Écotoxicité de l'esbiothrine [24]

II-7-5-1-Écotoxicité

- *Toxicité aiguë aux poissons* : LC₅₀ (rerio de Brachydanio) : 8,6 µg/L (96 h)
- *Toxicité aiguë aux invertébrés aquatiques* : IC₅₀ (Magna de daphnie) : 9,5 µg/L (48h)
- *Toxicité aux algues* : E_bC₅₀ (capricornutum de Selenastrum) : 0,57 mg/l (72 h)

- **Toxicité aiguë aux oiseaux:** LD50 (colinus virginianus) : > 5620 mg/kg (régime de huit jours)
- **Toxicité aiguë aux insectes utiles :** LC50 (mellifère d'api) : 3-9 µg/ abeille
- **Effets sur l'activité microbiologique aux installations de traitement d'eaux d'égout :** Aucun effet inhibiteur significatif (< 15%) sur l'activité microbiologique ne se produit aux concentrations jusques et y compris 1000 mg/l.

II-7-5-2-Mobilité

- **Tension superficielle :** 31.6 mN/m (pour le soluté saturé) à 20° C
- **Adsorption/désorption sur le sol** La valeur du log K_{oc} (3,53) indique que la substance devrait être immobile et se lie à la terre.

II-7-5-3 Persistance et dégradabilité

- **Biodégradabilité :**

La dégradation jusqu'à 28% se produit après incubation de 28 jours.

- **Hydrolyse et photo décomposition :**

La substance ne montre aucune dégradation significative à pH 4 et 7 (cette valeur est plus moins de 10% après 5 jours), tandis qu'elle n'est pas stable à pH 9. Le DT50 prévu est plus haut que 1 an à 25 °C. La substance est rapidement décomposée par lumière du soleil.

- **Potentiel de Bio accumulative Bioconcentration :**

BCF ($K_{oc} = 9,500$). Cette valeur suggère que le potentiel pour la bioconcentration dans les organisations aquatiques soit bas.

- **D'autres effets nuisibles :** Aucun

Tableau II.4: Profil d'écotoxicité de matériel technique d'esbiothrine [22].

<i>Espèces</i>	<i>Essai</i>	<i>Durée et conditions</i>	<i>résultats</i>	<i>pureté</i>
<i>Truite arc-en-ciel</i>	Toxicité aiguë	EPA 72-1	LC50 (96 heures) : 13 ppm	Pas rapporté
<i>Magna de daphnie</i>	Toxicité aiguë	EPA 72-2	EC50 (48 heures) : 8,9 ppm	Pas rapporté
<i>Mellifera d'api (abeille)</i>	Contact aiguë et toxicité oral	solutions acétone topique appliqué pure ou dilué en sucrose aqueux de 20% pour	Au contact LD50 = 3.4 µg/ abeille,	>95%

<i>de miel)</i>	aiguë	(alléthrine alimentaire)	Orale LD50 = 4,6-9,1 µg/ abeille	
-----------------	-------	--------------------------	-------------------------------------	--

II-8-Les méthodes d'analyses

Dans la littérature, ils existent plusieurs méthodes d'analyse pour l'esbiothrine parmi lesquelles nous pouvons citer : l'analyse par ultra-violet (UV), l'analyse par chromatographie phase gaz (CPG) et analyse par chromatographie phase liquide (HPLC).

II-8-1-Méthode d'ultra-violet (UV)

C'est une méthode directe qui est basée sur la mesure de l'absorbance des échantillons par un spectrophotomètre. Cette absorption correspond à une transition de type $\Pi \rightarrow \Pi^*$ des doubles liaisons des noyaux aromatiques de la chlorophylle.

La spectrophotométrie UV visible est utilisée en analyse quantitative par application de la loi de Beer -Lambert:

$$A = \epsilon l C$$

Avec :

A : absorbance ;

C : concentration de la solution (dans notre cas elle est exprimée en mg/L) ;

ϵ : Coefficient d'extinction molaire exprimé en l / mg cm,

l : trajet optique: largeur de la cuve (l cm).

Le domaine spectral UV - visible s'étend du proche ultraviolet au très proche infrarouge, soit entre 180 et 1100 nm. Le choix de la longueur d'onde est effectué à partir des données trouvées dans la littérature.



Figure .II-1 : photo de l'appareil UV-visible

II-8-2-Méthode chromatographie phase gaz (CPG)

C'est une méthode de séparation basée sur la migration différentielle des constituants d'un mélange à analyser.

Cette méthode nécessite une phase mobile et une phase stationnaire.

L'objectif de la chromatographie est :

- ❖ Analyse qualitative : c'est l'identification des constituants qui se base sur le temps de rétention qui est spécifique pour chaque constituant.
- ❖ Analyse quantitative : c'est la quantification des constituants qui se base sur La surface du pic de chaque constituant.

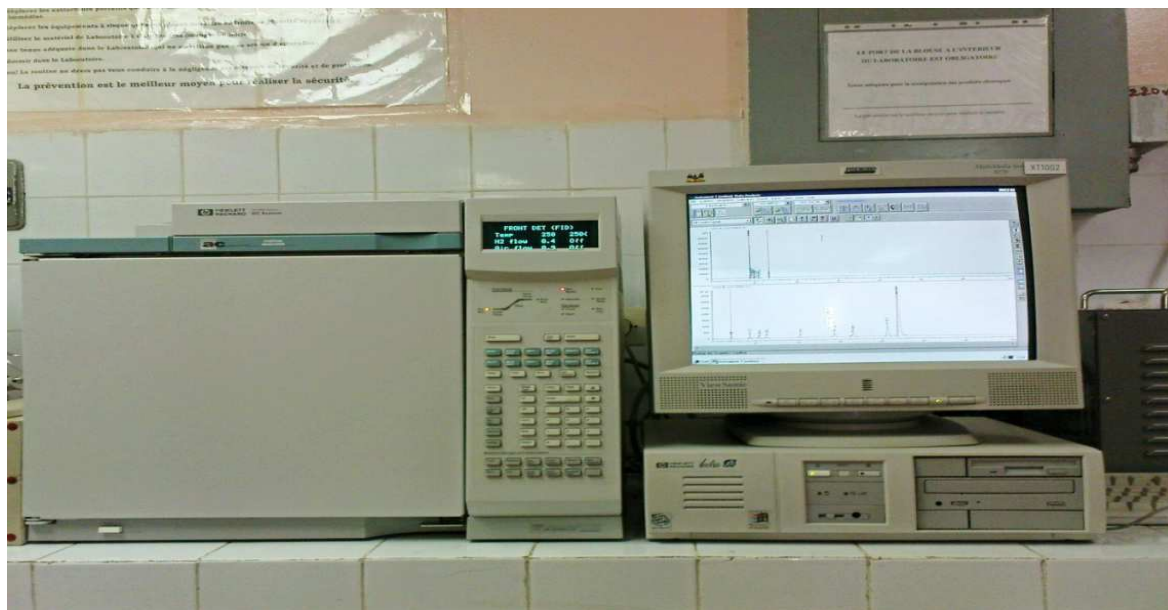


Figure II-2 : photo d'un appareil chromatographie CPG

II-8-3-Méthode d'analyse par chromatographie phase liquide haute performance (HPLC)

HPLC est l'abréviation de Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance. Le principe de la HPLC liquide est le suivant :

La haute performance liquide chromatographie se déroule dans une colonne (phase stationnaire) et un liquide (phase mobile), le parcourt de la colonne qui peut être recouverte d'un film mince ou de granulés poreux. Au début de la chromatographie, le mélange est inséré à l'extrémité de la colonne où il se dilue dans le liquide qui fait office de phase mobile.

Les constituants du mélange sont retenus lors de leur traversée par phénomène de rétention. Les constituants du mélange sont alors plus ou moins retenus et leurs vitesses de déplacement diffèrent. Les constituants sont alors élués sur la surface de la colonne. Un détecteur placé à l'extrémité permet d'obtenir un chromatogramme qui trace une ligne horizontale lors du passage de la phase mobile et le détecteur trace un pic lors du passage d'un constituant du mélange.

Le temps de rétention étant caractéristique de chaque substance chimique, le chromatogramme permet de déterminer les constituants du mélange ainsi que la concentration de chacun des constituants grâce à la hauteur des pics.



*Figure .II-3 : photo d'un appareil de chromatographie phase liquide haute performance
HPLC*

Partie 1 : Présentation de la pastille

III-1-1-Présentation de l'unité SPI-Sophia (d'après le producteur)

La Sarl Société de Produits Insecticides a été créée en 1988.

- ❖ Activité initiale : fabrication et commercialisation de la pastille SPIMAT et du diffuseur électrique ELECTROSPI ;
- ❖ La pastille SPIMAT anti-moustique s'imposa sur le marché national grâce à son efficacité et à sa qualité. Les consommateurs découvrirent alors un produit capable d'éliminer les moustiques sans pour autant influencer ni sur la santé ni sur le bien-être.



III-1-2-Dimension de la pastille (d'après le producteur)

Une pastille est constituée essentiellement de plusieurs feuilles de pâte de cellulose compactée avec des dimensions idéales pour l'utilisation sur des appareils différentes :

- ❖ Longueur (L)=3,5 cm ;
- ❖ Largeur (l)=2,3 cm ;
- ❖ Epaisseur (e)=0,25 cm.



III-1-3-Composition de la pastille (d'après le producteur)

D'après la littérature une pastille est composée de :

- ❖ Patte de papier (voir annexe II) [34] ;
- ❖ Esbiothrine 3% massique ;
- ❖ Solvant préalablement à 10% ;
- ❖ Colorant < 0,4 % nature inconnue ;
- ❖ Parfum < 2 % nature inconnue.

Malgré tous nos efforts pour avoir plus d'informations sur la composition de la pastille, l'unité SPI-Sophia n'ont pas voulu nous accueillir.

III-1-5-Mode d'emploi d'utilisation du diffuseur selon la notice du fabricant

- ❖ Glisser la tablette insecticide SPIMAT sous la grille de protection rouge du diffuseur «Electro Spi».
- ❖ Brancher l'appareil en position horizontale à une prise de courant 220 V. La fiche rotative est prévue à cet effet.
- ❖ Après quelques minutes, le diffuseur commence à fonctionner, dégageant une odeur agréablement parfumée.
- ❖ La diffusion progressive des substances actives contenues dans la tablette SPIMAT a pour effet d'éliminer les mouches et les moustiques.
- ❖ Chaque tablette est efficace contre les moustiques 10 heures environ et contre les mouches lors des premières heures de fonctionnement.
- ❖ La tablette, en s'usant, blanchit.

III-1-4- Précautions liées à l'utilisation du diffuseur d'après la notice du fabricant (d'après le producteur)

- ❖ Vérifier régulièrement le degré de chauffe de votre diffuseur électrique. La température idéale de la résistance doit se situer entre 115 et 125° C. S'il chauffe trop ou peu, il est préférable de le changer.
- ❖ Eviter de brûler la tablette.
- ❖ Ne pas manipuler l'appareil avec les mains mouillées ;
- ❖ Se laver les mains après utilisation ;
- ❖ Ne pas laisser l'appareil et les tablettes à la portée des enfants ;
- ❖ Débrancher l'appareil après utilisation ;
- ❖ Eviter tout contact avec la tablette ou la résistance électrique ;

Partie2 : influence des paramètres expérimentaux sur l'extraction de l'esbiothrine dans la pastille

Dans cette partie, nous proposerons d'aborder les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir les méthodologies employées pour la préparation et la caractérisation des paramètres utilisés. Nous décrirons ensuite le mode de préparation des solutions, les techniques de mesure et d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de la cinétique de diffusion de l'esbiothrine.

III-2-1-Influence du choix de solvant

Nous avons utilisé trois solvants de nature différents, à savoir : le chloroforme, le n-hexane et l'éthanol.

❖ *Le Chloroforme*

Le chloroforme, de formule CHCl_3 , est un dérivé halogéné saturé des hydrocarbures aliphatiques.

C'est un liquide incolore, volatil, d'odeur agréable étherée. Il est utilisé comme solvant dans l'industrie des matières plastiques et des produits pharmaceutiques.

Le chloroforme est considéré comme une substance toxique (Xn), et irritante (Xi).

✓ *Fiche technique de chloroforme*

Apparence :	Incolore
Odeur :	Caractéristique
Densité à 20 °C :	1.48 g/cm ³
Point de fusion :	- 63 °C
Point d'ébullition :	~ 61 °C
Solubilité à 20°C :	8 g/L
Point éclair :	Non inflammable.

❖ *Hexane*

L'hexane est un mélange d'hydrocarbures liquides dont le constituant principal est généralement le n-hexane de formule $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3$.

Généralement, il est retrouvé dans l'industrie à une teneur de 40 à 50 % dans les mélanges commerciaux.

L'hexane est toxique pour les organes cibles : le système nerveux central et le système nerveux périphérique.

✓ *Fiche technique de l'hexane*

Masse molaire :	86 g/mol
Forme:	Liquide
Couleur :	Incolore
Odeur :	Agréable
Point de fusion:	-95°C
Point d'ébullition:	69°C
Point d'inflammation:	-26°C
Température d'auto inflammation:	240°C
Limites d'explosion:	< 1,2 Vol % et >7,4 Vol %
Pression de vapeur à 20°C:	160 hPa
Densité à 20°C:	0,66 g/cm ³

❖ *Éthanol*

Il présente plusieurs synonymes : éthanol, méthyle carbinol, alcool ordinaire. De formule C₂H₅OH, l'alcool éthylique ou éthanol est un alcool dérivé de l'éthane (hydrocarbure aliphatique de formule C₂H₆).

Il se présente sous la forme d'un liquide incolore connu pour son utilisation dans l'industrie des produits pharmaceutiques.

✓ *Fiche technique de l'éthanol*

Aspect :	Clair. Incolore. Liquide.
Odeur :	Ethérée.
Point d'ébullition initiale :	78 °C
Température d'ébullition :	77,77 °C
Point d'éclair :	13 - 16 °C
Limites d'inflammabilité ou d'explosivité :	<3,1 , > 23,5 %(V)
Pression de vapeur :	67 hPa à 20 °C
Masse volumique :	à 0,8164 g/cm ³ à 15 °C

Solubilité dans l'eau :	à 20 °C Complètement miscible
Coefficient de partage :	< 1,0
Viscosité cinématique :	< 1 mm ² /s à 40 °C

Pour le choix de solvant nous avons opté pour deux cas à s'avoir les courbes d'étalonnages tracés avec UV et les spectres obtenus par l'analyse sur l'UV.

1^{er} cas Courbes d'étalonnages

Mode opératoire

Nous avons préparé des mélanges solvant-esbiothrine dans 05 Erlenmeyers de concentrations massiques respectives de 0,225 g/l, 0,15g/l, 0,09g/l, 0,056g/l, 0,05g/l d'esbiothrine. Les solutions sont ensuite analysées par UV-visible. Les résultats obtenus sont montrés sur les *Figure III. (1,2 et 3)*.

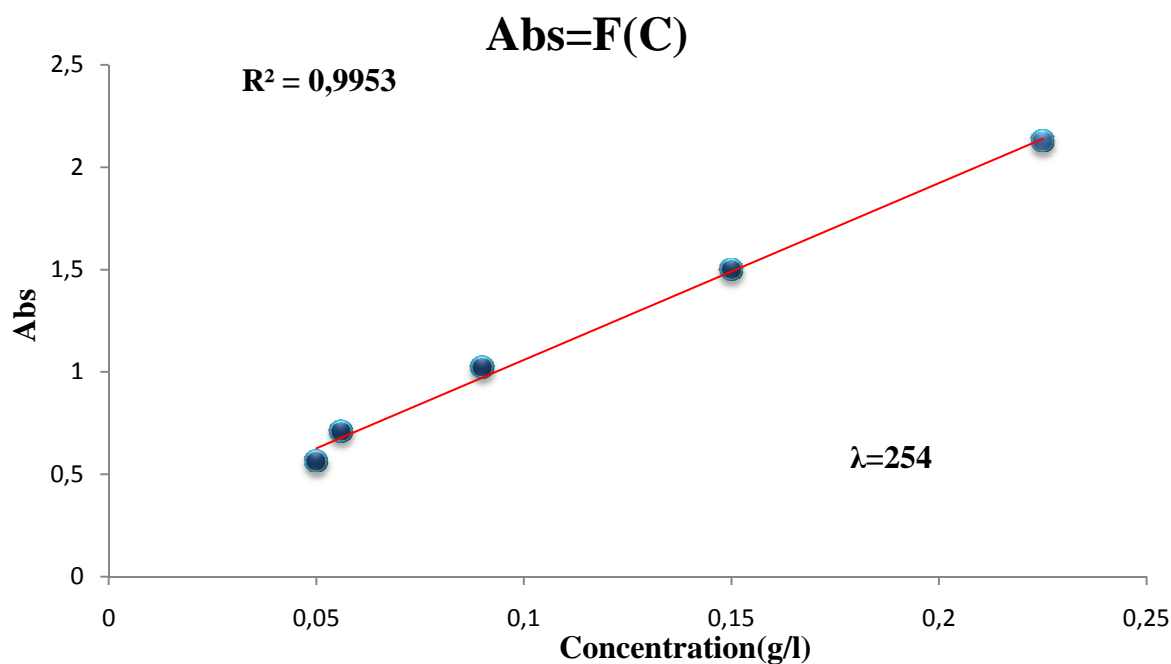


Figure III.1. Courbe d'étalonnage de l'esbiothrine dans le chloroforme

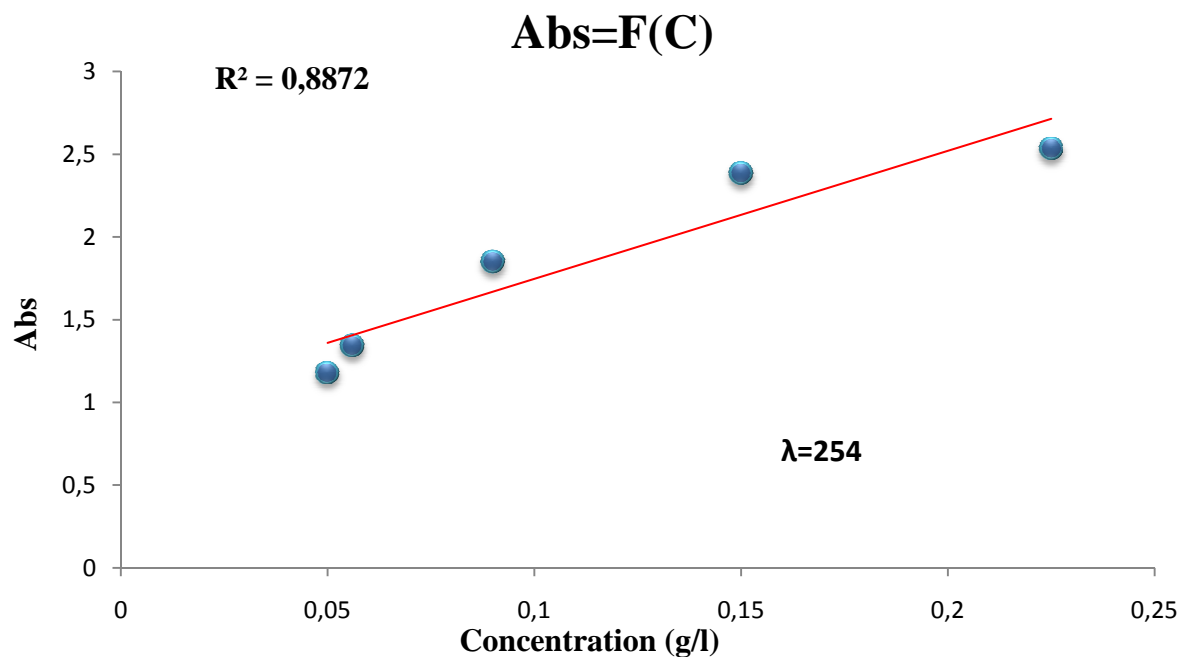


Figure III.2. Courbe d'étalonnage de l'esbiothrine dans l'hexane

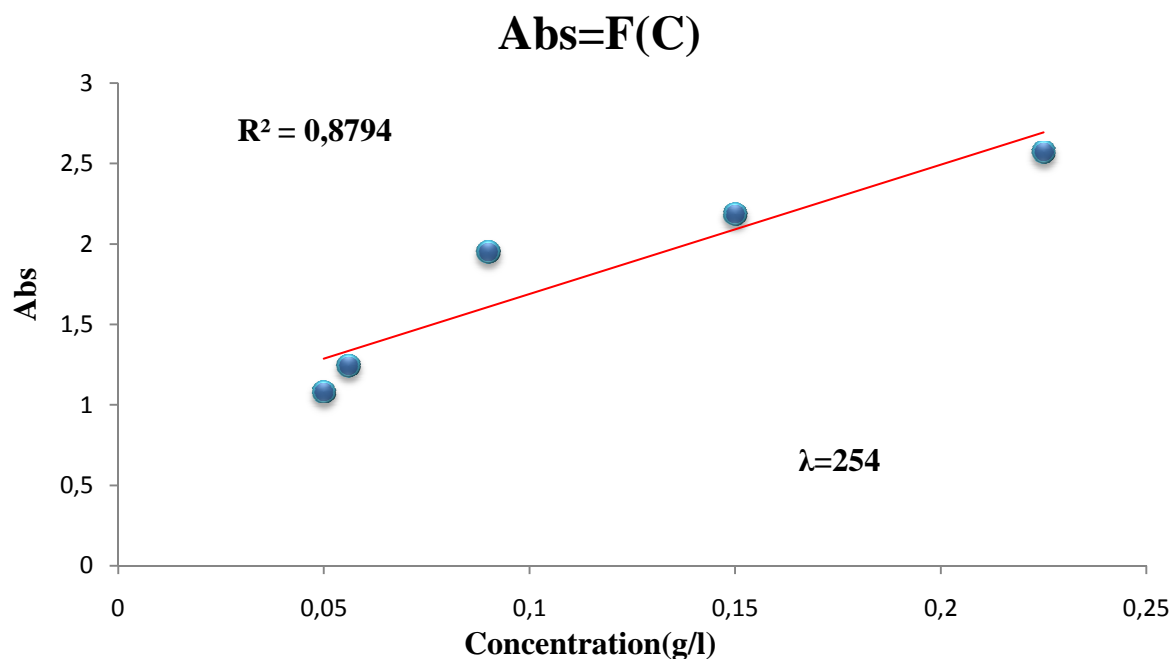


Figure III.3. Courbe d'étalonnage de l'esbiothrine dans l'éthanol

D'après les figures obtenues nous avons constaté que la droite de régression obtenue dans le chloroforme est meilleure, par rapport au deux autre solvants, en nous offrant un coefficient de corrélation égale à 0,9953

Conditions d'analyse UV-visible :

Les conditions d'analyse en UV-visible utilisées sont :

Type d'appareil : UV-visible double faisceaux

Marque : Spectro scan 50

Plage : 190 à 900 nm

Max absorbance : 10

Pas : 1 nm

2^{ème} cas : les spectres des plaquettes (pastilles) d'esbiothrine dans l'UV**Mode opératoire**

Nous avons introduit une pastille, après l'avoir au préalable pesée, dans un Erlenmeyer rempli de 60 ml de chloroforme. Ensuite, nous avons fixé la température de la plaque chauffante à 45°C et sous agitation pendant 30 min. Les échantillons prélevés sont dilués de 50% puis analysés au moyen d'un spectrophotomètre UV-Visible.

La même procédure a été suivie pour les deux autres solvants : l'hexane et l'éthanol. Les résultats obtenus sont exposés dans la **Figure III.4**.

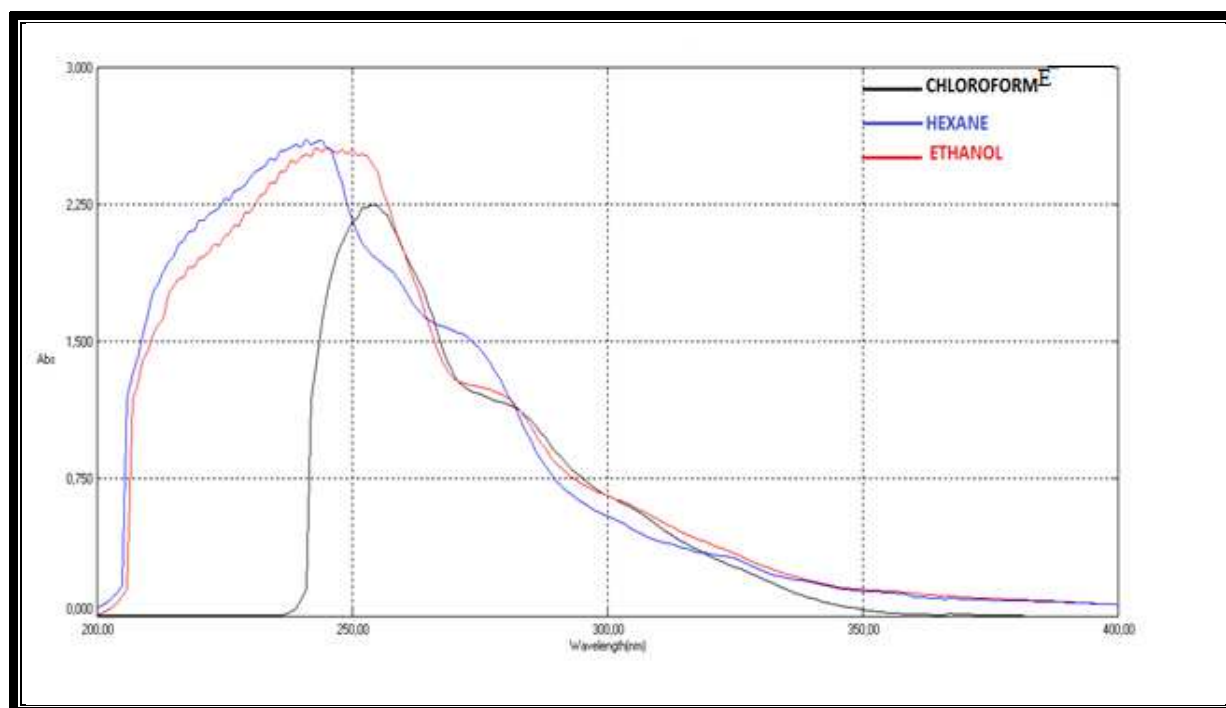


Figure III.4 : Influence de la nature du solvant sur l'absorbance de l'esbiothrine en UV

Cette figure révèle que l'esbiothrine absorbe fortement dans l'UV. A la concentration choisie, nous avons obtenu des absorbances quasi-similaires dans les trois solvants. Elles se situent aux alentours de 2,25 à 2,5. Cependant, le maximum d'absorbance n'a pas été obtenu à la même longueur d'onde. Il a été enregistré à 243 nm dans l'hexane, à 244 nm dans l'éthanol et à 254 nm dans le chloroforme.

Pour la suite de notre étude, nous utiliserons le chloroforme comme solvant du fait que d'une part, la qualité de la bande enregistrée dans ce solvant est de loin meilleure, plus reproductible et produisant une meilleure courbe d'étalonnage. De l'autre part, les pics se trouvant aux alentours de 200 nm sont connus dans l'UV par les perturbations occasionnées par le bruit de fond de l'appareil. La fiabilité des bandes enregistrées s'améliore alors en s'éloignant de cette longueur d'onde.

III-2-2-Influence de volume

Mode opératoire

Nous avons introduit différents volumes de chloroforme dans des Erlenmeyers, à savoir : 30 ml, 40 ml, 50 ml et 60 ml à l'intérieur desquels nous avons mis des pastilles préalablement pesées. La température et le temps expérimentaux ont été fixés respectivement à 45°C et à 30 min. Les échantillons prélevés sont ensuite dilués de 50% puis analysés par l'UV. Les résultats obtenus sont exposés dans la **Figure III.5**.

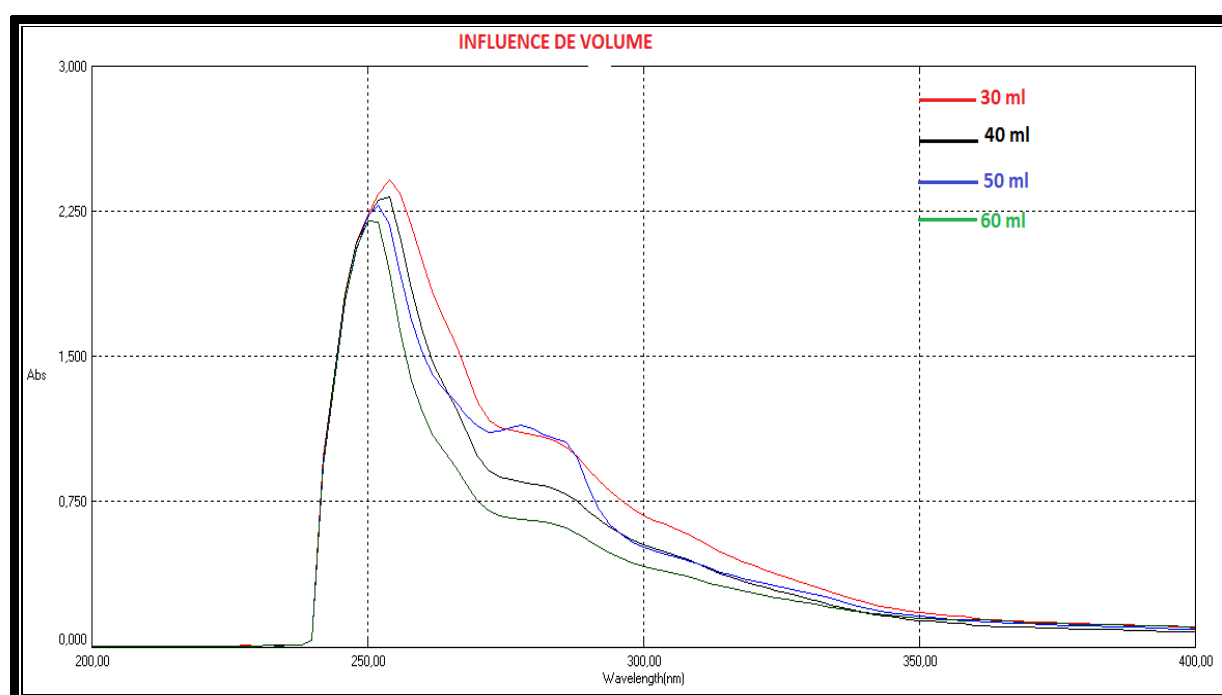


Figure III.5 : Influence de volume du solvant sur l'absorbance de l'esbiothrine en UV

Nous constatons que le volume du solvant influence inversement l'absorbance car de plus le volume augmente de plus la concentration de l'insecticides diminue. Cependant, en termes de nombre de moles, nous ne constatons que ce dernier reste constant. Cela veut dire que le volume minimale, qui est de 30 ml, que nous avons choisis est largement suffisant pour notre étude. L'augmentation de ce volume n'aura donc aucune influence sur la qualité des résultats. De ce fait, nous avons choisi pour la suite de notre étude un volume de 60 ml.

III-2-3-Influence du temps de séjours

Le temps de séjour est le temps moyen nécessaire à un élément pour passer au travers d'un système à l'équilibre. Un moyen de déterminer ce temps est de calculer le temps nécessaire pour remplir le système avec l'élément étudié.

Mode opératoire

Nous avons introduit dans des Erlenmeyer des pastilles préalablement pesées dans un volume de 60 ml de chloroforme, nous avons fixé la température à 45°C sous une agitation pendant différents temps ; à savoir : 10 min, 20 min, 30 min et 50 min. Les échantillons prélevés sont ensuite dilués de 50% puis analysés par l'UV. Les résultats obtenus sont exprimés dans la *Figure III.6*.

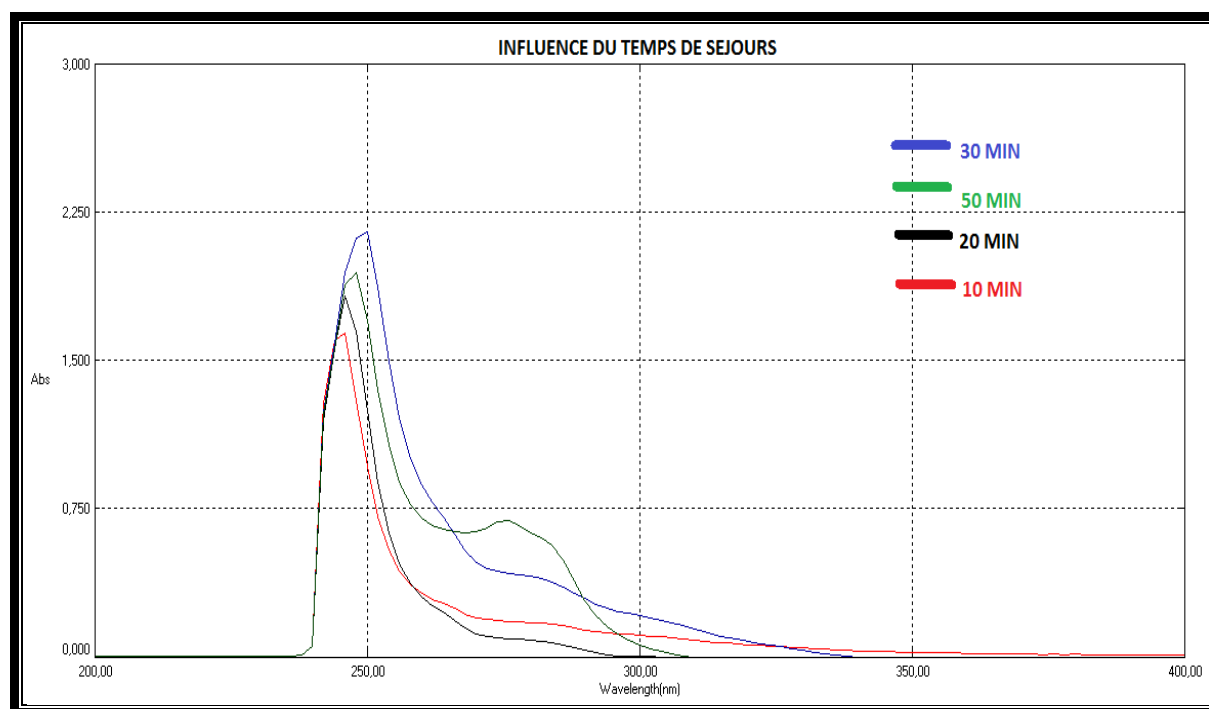


Figure III.6 : Influence du temps d'extraction sur l'absorbance de l'esbiothrine en UV

Jusqu'à 30 min l'extraction augmente, au-delà nous constatons que ce temps n'aura aucun influence sur la qualité des résultats, nous choisissons alors un temps optimal de 30 min pour la suite de notre étude.

III-2-4-Influence de la température

Mode opératoire

Dans des Erlenmeyer, nous avons introduit des pastilles préalablement pesées dans un volume de 60 ml de chloroforme, nous avons fixé le temps de expérimental à 30 min sous agitation et varierons la température comme suite : 25°C, 35°C, 45°C et 50°C. Les échantillons prélevés sont ensuite dilués de 50% puis analysés par l'UV. Les résultats obtenus sont exprimés dans la *Figure III.7*.

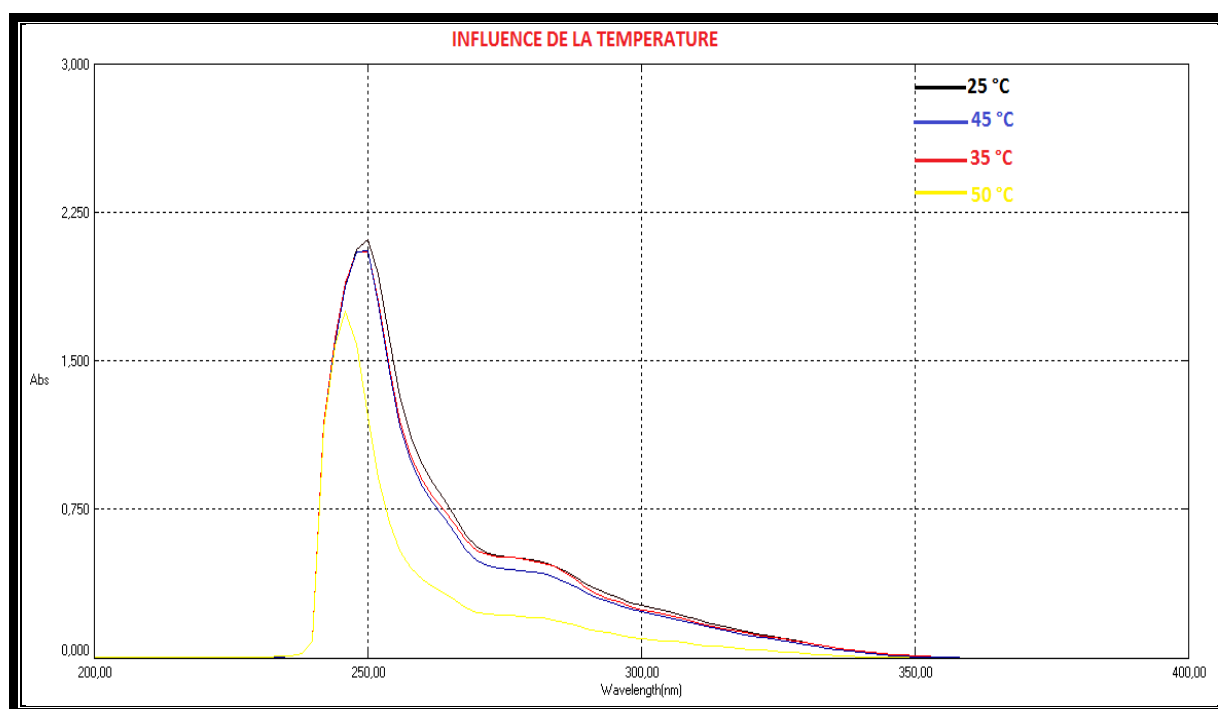


Figure III.7 : influence de la température sur l'absorbance de l'esbiothrine en UV

Nous constatons que l'augmentation de la température provoque une augmentation de l'agitation thermique des molécules au sein de la matrice cellulosique (tablette) engendrant ainsi une très bonne extraction de l'esbiothrine de la pastille. Nous choisirons pour la suite de notre étude une température optimale de 45°C car au-delà, une évaporation importante du solvant est constatée et aussi un début de destruction de l'esbiothrine est observé.

Conclusion

Les paramètres optimaux choisis pour la suite de notre travail sont les suivant alors :

- ❖ **Solvant :** chloroforme ;
- ❖ **Volume :** 60 ml ;
- ❖ **La température :** 45°C ;
- ❖ **Le temps de séjours :** 30 min.

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de la température dans l'étuve en fonction de temps. Pour cela, nous avons varié la température comme suit :

IV-1-Effet de la température de 200°C sur la migration de l'esbiothrine

➤ *Mode opératoire*

Dans une étuve fixée à une température de 200°C, nous avons introduit 15 pastilles préalablement pesées par l'intermédiaire d'une balance analytique. Périodiquement, nous avons prélevé une pastille qui est ensuite repesée. Les temps de prélèvement choisis sont respectivement: 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min, 30 min, 40 min, 50 min, 60 min, 2 heures, 3 heures, 4 heures, 5 heures et 24 heures.

Pour extraire l'esbiothrine des pastilles, nous avons plongé ces dernières dans des erlenmeyers remplis de 60 ml de chloroforme et maintenue à une température de 45°C pendant 30 min sous agitation. Les échantillons prélevés sont, par la suite, dilués de 50% puis analysés par l'UV-visible. Voir *Figure IV.2*.

➤ *Méthode de calcul*

D'après la droite d'étalonnage, le pourcentage d'esbiothrine restant est calculé par la formule (I). Le pourcentage de perte pourra alors être calculé par la formule (II) et la quantité massique en esbiothrine pourra être déterminée par la formule (III).

La densité de perte de d'esbiothrine, pour sa part peut être formulée par l'équation (IV).

$$R = 51,948 \cdot Abs \quad (I)$$

$$p = 100 - R \quad (II)$$

$$P_m = P_{esb} \cdot m_i \cdot p \cdot 10 \quad (III)$$

$$d_p = \frac{P_m}{S_c} \quad (IV)$$

Avec :

Abs : Absorbance

R : Pourcentage restant ; (%).

P : Pourcentage de perte ; (%).

P_{esb} : Pourcentage massique d'esbiothrine dans la pastille ; 3 % massique.

m_i : masse initiale de la pastille ; (g).

S_c : surface de contact de la pastille ; (dm²).

La surface de contact, de son côté, est exprimée par l'équation (V).

$$S_c = L.l \quad (V)$$

Avec :

L : longueur de la pastille ; (dm)

l : largeur de la pastille ; (dm)

Le coefficient de diffusion de l'esbiothrine, D_p , à travers l'épaisseur de la tablette, qui est constituée de feuillets compactés de patte cellulosique, est calculé par l'équation (VI).

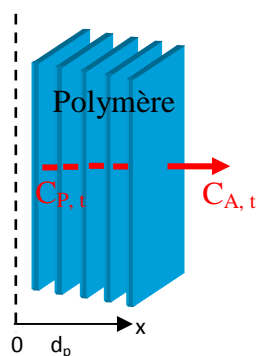


Figure IV.1 : Schématisation de la diffusion à partir d'un polymère vers l'air.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \cdot \exp\left\{ \frac{-DP(2n+1)^2 \pi^2 t}{4e^2} \right\} \quad (VI)$$

Avec :

M_t : est toute la masse d'esbiothrine à temps t ,

M_∞ : est la quantité correspondante après que l'équilibre ait été atteint.

e : est l'épaisseur de la pastille.

Le coefficient de diffusion de l'esbiothrine, D_a , dans l'air est estimé par la méthode de William [35] qui le calcul par l'équation (VII).

$$D_a = \frac{0,001 \cdot T^{1,75} \cdot M_r^{1/2}}{(P(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2)} \quad (VII)$$

Avec :

D_a : le coefficient diffusion dans l'air ;(cm²/sec)

T:la température ;(K)

M_r : est la fonction suivante du poids molaire:

$$M_r = \frac{(M_A + M_B)}{(M_A \cdot M_B)}$$

M_A : le poids molaire de l'air; (approximativement : 28,97 g/mol)

M_B : le poids moléculaire du composé d'intérêt ; (g/mol)

V_A : le volume molaire d'air (approximativement ; 20,1 cm³/mol)

V_B : le volume molaire du composé d'intérêt; (cm³/mol)

P : la pression ;(atm).

Les résultats de la migration de l'esbiothrine dans l'étuve à 200°C sont exposés dans le **Tableau IV.1** et la **Figure IV.2**.

Tableau IV.1 : Résultats de la migration de l'esbiothrine dans l'étuve à 200°C.

t (min)	m _i (g)	m _f (g)	m _i -m _f (g)	Abs	R (%)	P (%)	P _m (mg)	d _p (mg/dm ²)
0	0,957	0,957	0,000	1,925	99,999	0,000	0,000	0,000
5	0,930	0,845	0,085	1,443	74,960	25,039	6,984	86,762
10	0,927	0,806	0,122	1,550	80,519	19,480	5,420	67,327
15	0,914	0,778	0,136	1,000	51,948	48,052	13,178	163,711
20	0,922	0,773	0,149	1,200	62,337	37,662	10,415	129,380
25	0,943	0,778	0,166	1,175	61,038	38,961	11,024	136,949
30	0,946	0,777	0,168	1,200	62,337	37,662	10,682	132,707
40	0,936	0,761	0,175	1,025	53,246	46,753	13,133	163,154
50	0,936	0,749	0,188	1,000	51,948	48,050	13,498	167,686
60	0,917	0,757	0,160	0,625	32,467	67,532	18,576	230,759
120	0,920	0,744	0,176	0,368	19,116	80,883	22,326	277,343
180	0,931	0,746	0,185	0,240	12,467	87,532	24,442	303,634
240	0,909	0,726	0,184	0,385	19,999	80,000	21,825	271,125
300	0,913	0,724	0,190	0,250	12,987	87,013	23,840	296,157
360	0,918	0,726	0,192	0,400	20,779	79,220	21,815	270,994
480	0,917	0,713	0,208	0,200	10,389	89,610	24,767	307,669
1440	0,901	0,672	0,229	0,085	4,415	95,584	25,845	321,056

m_i : masse initial(g) ; m_f : masse finale (g) ; **Abs**: absorbance ; **R** : masse restant (%) ; **P** : perte (%) ; P_m : perte (mg) ; d_p : densité de perte (mg/dm²) ; t : temps (min)

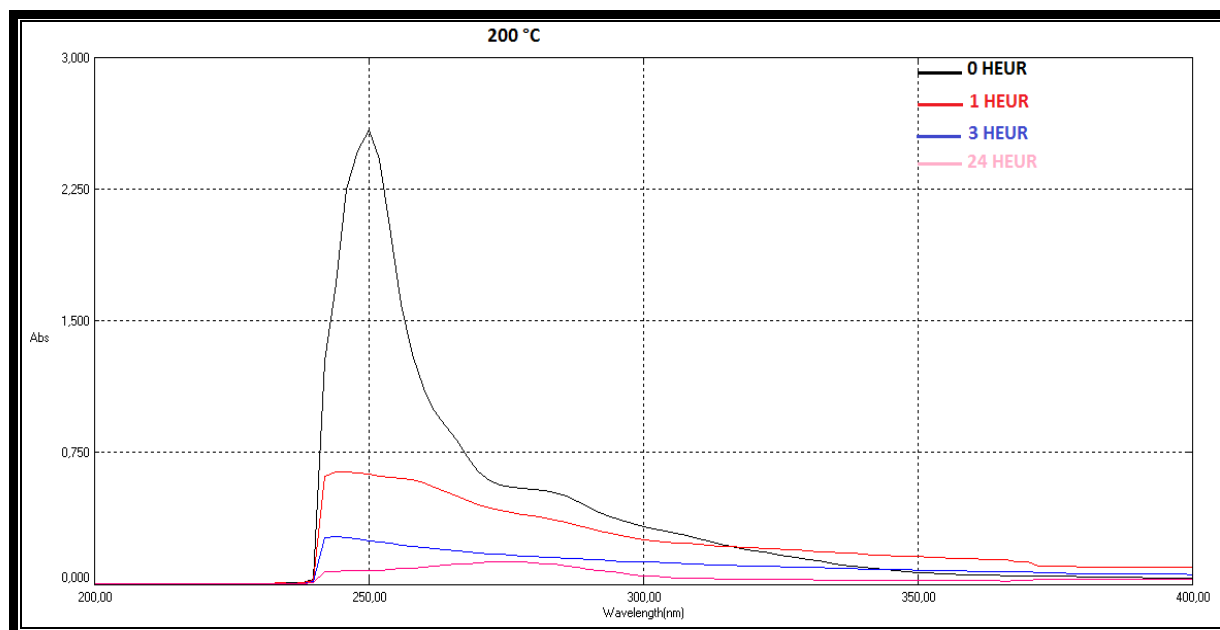


Figure IV.2 : Spectre UV de l'effet de la température de 200°C sur la migration de l'esbiothrine

D'après les résultats obtenus, nous avons tracé le graphe qui représente le pourcentage de perte de masse ainsi que la densité en fonction de temps (voir Figure IV.3).

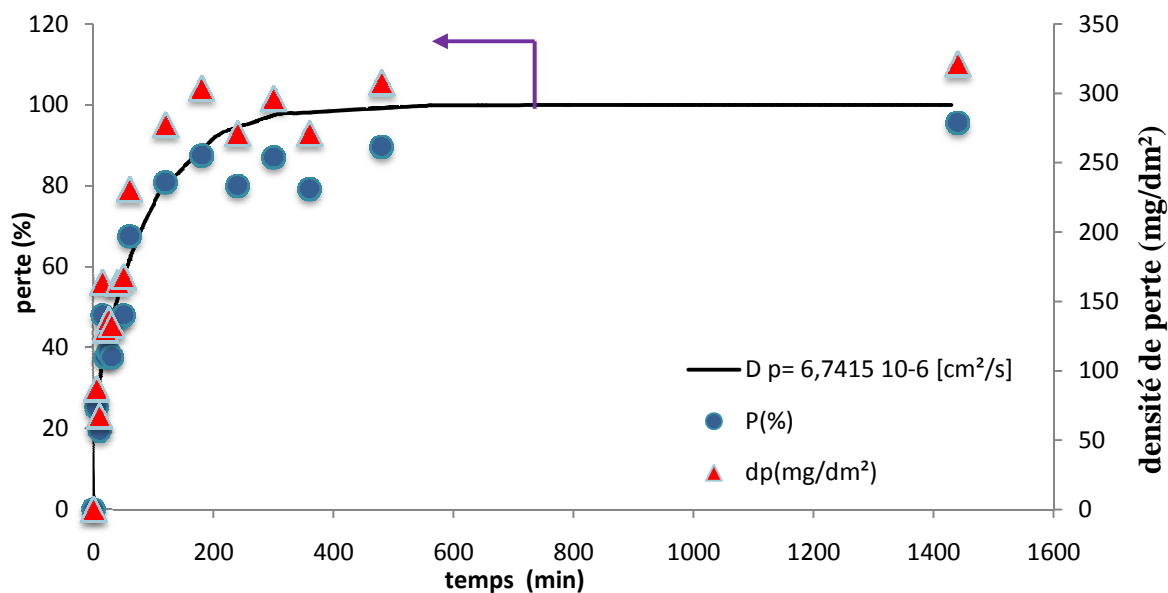


Figure IV.3 : Effet de la température de 200°C sur la migration de l'esbiothrine & calcul du profil diffusionnel.

D'après les Figures IV.2 et IV.3, nous constatons que la migration de l'esbiothrine à travers la tablette de cellulose est très rapide dès les premières minutes. En effet, Nous avons

enregistré la perte de la moitié de l'esbiothrine en moins d'une demi-heure et plus de 75% en moins de deux heures ; ce qui est très rapide. Cependant, au-delà de la seconde heure, le processus devient de plus en plus long. La perte finale après 24 heures avoisine les 96% en masse.

Cette perte de l'esbiothrine de la matrice cellulosique est liée à la porosité de cette dernière. En effet, la pâte en papier est connue pour être un matériau amorphe (*figure IV.4* présentant des amas de fibres irrégulières). De ce fait, elle présente d'innombrables trous à travers desquelles l'esbiothrine peut se mouvoir. L'élévation de la température à 200°C, à cause de l'agitation thermique, va forcément augmenter le volume des trous et par conséquent la vitesse de migration de l'esbiothrine.

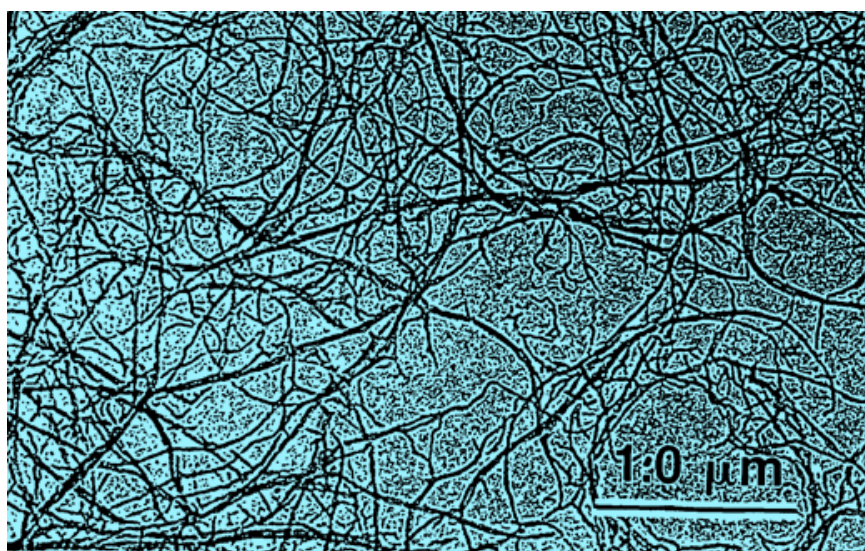


Figure IV.4: Photo prise au MEB de la microstructure d'une pastille.

Comme on le constate de la *Figure IV.5* d'une part, nous apercevons une dégradation rapide et spontanée de la couleur de la pastille ce qui induit une très grande perte de l'esbiothrine et des autres constituants. D'autre part, la pâte de papier se dégrade (brunie) de plus en plus. Donc la température choisie ne peut être une température optimale pour la migration de l'esbiothrine à travers la tablette particulièrement au-delà de 120 minutes.



Figure IV.5 : La dégradation de la patte de papier en fonction de temps à 200°C.

La valeur du coefficient de diffusion est obtenue en utilisant un logiciel : **L'Expérimental Diffusion Fit (EXDIF)** version 1.0. Programmé par **Thomas Roth** développé par le bureau fédéral suisse de santé publique en collaboration avec le département de chimie de l'école d'ingénieur et d'architecte de Fribourg.

Ce programme recherche entre autre le coefficient de diffusion D_p optimal à travers une plaque de dimension connue par la simple connaissance des concentrations perdues ou restantes au sein de la matrice. Pour cela, il utilise un sous-programme se basant sur la régression non-linéaire de Levenberg-Marquardt [36-37], en faisant varier le coefficient de diffusion d'un minimum proche de zéro vers un maximum prédéfini. Le coefficient de diffusion optimal correspondra à celui minimisant l'erreur χ^2 qui est exprimée par l'équation (VIII).

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{\infty} (x_{\text{mesuré}} - x_{\text{calculé}})^2 \quad (\text{VIII})$$

Où : $x_{\text{mesuré}}$ et $x_{\text{calculé}}$ sont les pourcentages de perte en pesticide.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que la cinétique de migration est bel est bien de type diffusionnel, et d'après le coefficient de diffusion (D_p) calculé par le logiciel EXDIF, celle-ci est égale à $6,74.10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$. Elle est très rapide. Ceci explique le fait, qu'à cette température, l'essentiel du processus de migration s'effectue seulement au bout de deux heures.

Le calcul du coefficient de diffusion dans l'air (D_a) par l'intermédiaire de l'équation (VII) révèle une valeur de $0,099 \text{ cm}^2/\text{s}$. La comparaison entre la valeur du coefficient de

diffusion dans la tablette (D_p) et la valeur du coefficient de diffusion dans l'air (D_a), nous montre que D_a est plus grand de D_p . Cela signifie que la vitesse de migration de l'esbiothrine au sein de la pastille est 10^4 fois plus lente que sa vitesse lorsqu'elle arrive à la surface. Ceci signifie qu'il n'existe à priori dans notre cas ni de résistance de transfert de matière à l'interface ni de phénomène de partage.

➤ *Etude de la toxicité*

D'après la littérature, pour un chien par exemple (voir *Tableau II.3*), le NOAEL de l'esbiothrine est de **13,7 mg/kg/jour** pour un mâle et **16,1 mg/kg/jour** pour une femelle ; expérimentalement nous avons trouvé que la concentration initiale de l'esbiothrine dans une pastille est de **27 mg**. D'après la *figure IV.6*, nous constatons que la dose sans effets nocives observée a été obtenue après seulement 60 minutes. Cela signifie que l'exposition à une pastille pendant au-moins 60 minutes constitue un réel danger pour la santé d'un chien adulte pesant un kilogramme.

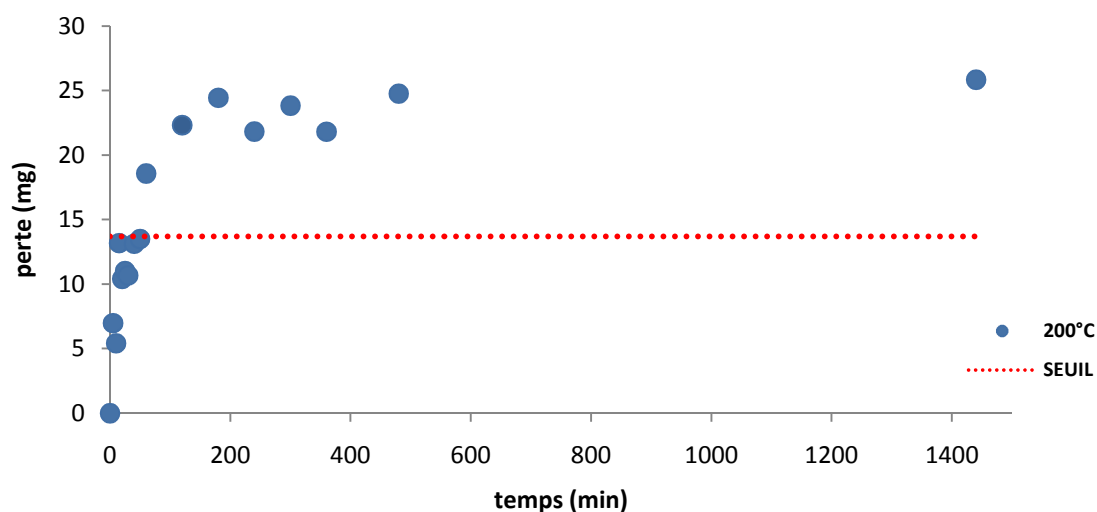


Figure IV.6 : Le seuil de toxicité pour une température de 200°C.

De ce fait, en prenant l'exemple de la migration après deux heures, la quantité migrante qui est de **22,33 mg** correspond à 163% du NOEAL. Cela signifie qu'une exposition à cette température pendant ce temps sera dangereuse pour un chien pesant moins de **1,63 kg**.

L'esbiothrine est connu pour être très toxique pour les animaux à sang froid et pour la faune et la flore aquatique [22]. A titre d'exemple, comme nous l'avons mentionné au chapitre deux, la toxicité (LC50) pour les poissons notamment le Rerio de Brachydanio est de seulement de **8,6 µg/L** et pour les abeilles cette toxicité parvient à partir de **3 µg/abeille**.

Les tablettes que nous avons utilisées présentent initialement **27 mg** d'esbiothrine. De ce fait, le rejet d'une seule pastille vers l'environnement aquatique est susceptible de contaminer **3139,5 L** d'eau ($27 \cdot 1000/8,6$) et aussi elle peut intoxiquer **9000** abeilles ($27 \cdot 1000/3$).

A 200°C, nous avons enregistré une perte de **95,58%** après 24 heures correspondant à **25,85 mg**. Cela signifie, qu'il reste après utilisation **1,15 mg** d'esbiothrine. Cette quantité, après rejet dans l'environnement, est susceptible de contaminer par exemple **133,72 L** ($1,15 \cdot 1000/3$) d'eau et d'intoxiquer 384 abeilles ($1,15 \cdot 1000/3$).

Ce dernier résultat révèle au grand jour l'extrême danger que peut occasionner le rejet après usage sur notre environnement de ce matériau.

IV-2-Effet de la température de 180°C sur la migration de l'esbiothrine

➤ *Mode opératoire*

Nous avons introduit 18 plaquettes, préalablement pesées, dans une étuve fixée à une température de 180°C. Les temps de prélèvement choisis sont respectivement: 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min, 30 min, 40 min, 50 min, 60 min, 2 heures, 3 heures, 4 heures, 5 heures, 6 heures, 7 heures, 8 heures, 20 heures et 24 heures.

Afin d'extraire l'esbiothrine de la pastille, comme décrit précédemment (migration à 200°C), nous avons plongé les pastilles dans des erlenmeyers remplis de 60 ml de chloroforme, fixés à des températures de 45°C pendant 30 min avec une agitation moyenne. Les échantillons prélevés sont ensuite dilués de 50% puis analysés par l'UV-visible. Les résultats obtenus sont exposés dans les figures **Figure IV.7**.

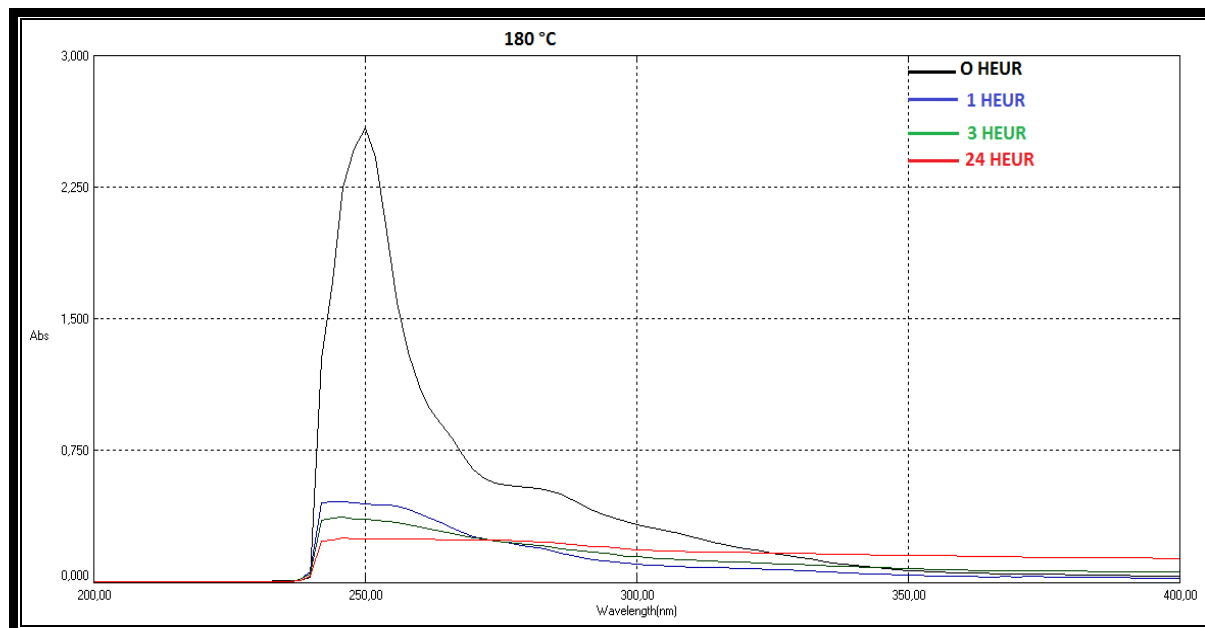


Figure IV.7 : Spectre UV de l'effet de la température de 180°C sur la migration de l'esbiothrine.

A partir des résultats obtenus, exposés en **annexe 3**, nous avons tracé les graphes qui représentent le pourcentage de perte de masse ainsi que la densité de perte en fonction de temps. Celui-ci est illustré **Figure IV.8**.

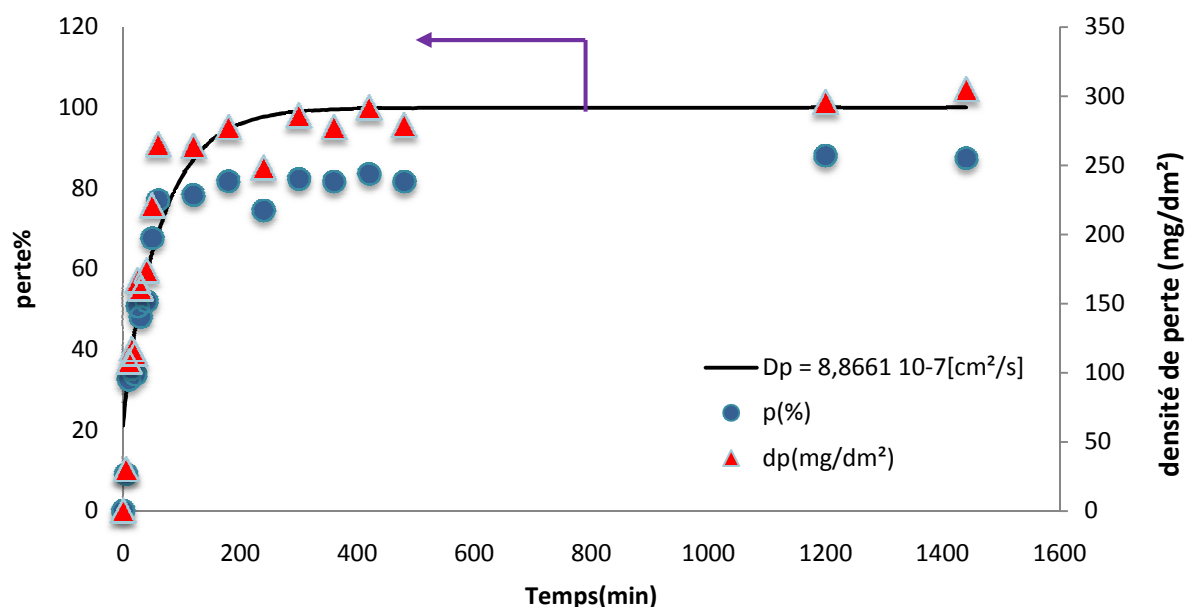


Figure IV.8 : Effet de la température de 180°C sur la migration de l'esbiothrine & calcul du profil diffusionnel.

D'après les **Figures IV.7** et **IV.8**, nous constatons que la migration de l'esbiothrine à travers la tablette de cellulose est très rapide dès les premières minutes. En effet, Nous avons enregistré la perte de la moitié de l'esbiothrine en moins d'une demi-heure et plus de **75%** en moins de deux heures ; ce qui est très rapide. Cependant, au-delà de la seconde heure, le processus devient de plus en plus long. La perte finale après 24 heures avoisine les **88%** en masse. Il apparaît clairement cependant que la migration est légèrement moins importante qu'à 200°C.

Aussi, nous constatons une dégradation rapide et spontanée de la couleur de la pastille (voir **figure IV.9**) ce qui indique une très grande perte de l'esbiothrine et des autres constituants. De plus, nous remarquons de cette figure que la patte de papier subit une dégradation visible au-delà de six heures. Cette dégradation visuelle de la matrice nous laisse penser que cette température n'est pas optimale pour la migration de l'esbiothrine à travers la tablette.



Figure IV.9 : La dégradation de la patte de papier en fonction de temps à 180°C.

La valeur du coefficient de diffusion D_p , calculée par EXDIF, est égale à $8,86.10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ alors que la vitesse de diffusion dans l'air D_a , calculée par l'équation de William, est égale à $0,092 \text{ cm}^2/\text{s}$. De là, il apparaît clairement que la vitesse de migration de l'esbiothrine au sein de la pastille est 1 million fois plus lente que sa vitesse lorsqu'elle arrive à la surface. Ce qui indique que la diffusion est le probablement le seul phénomène gouvernant cette migration.

De plus, la température a influencé la diffusion. Cette dernière est en effet moins élevée à 180°C qu'à 200°C. Elle est comme on l'a vu de $6,74.10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 200°C contre $8,86.10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 180°C.

➤ Etude de la toxicité

Nous remarquons que la toxicité est légèrement plus faible à 180°C qu'à 200°C. La perte finale enregistrée à cette température est en effet de **87,38%** en masse après 24 heures contre **95,58%** à 200°C.

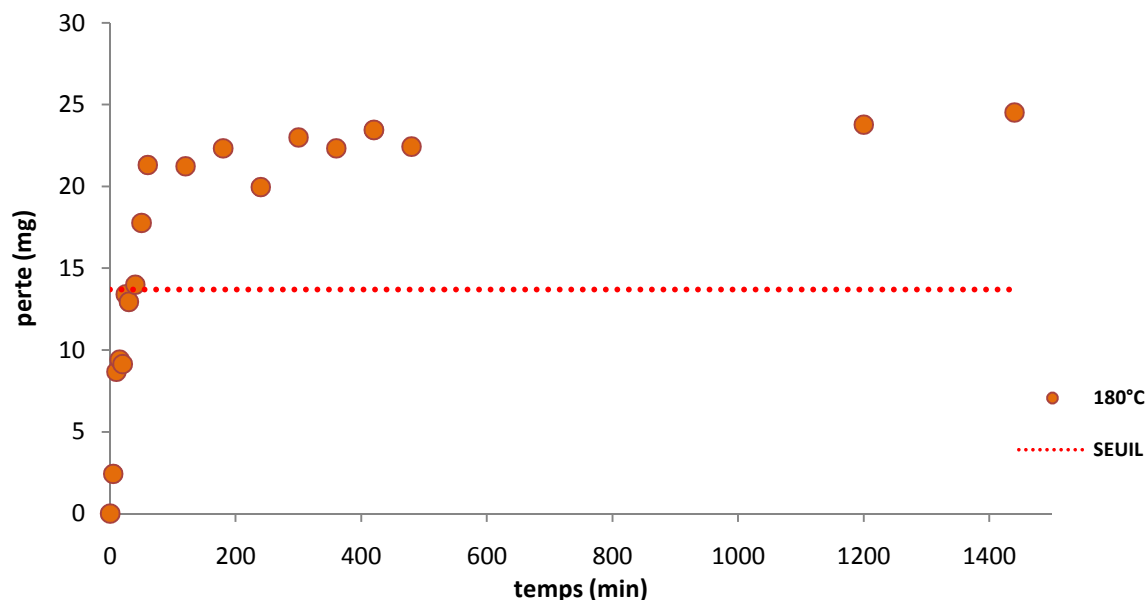


Figure IV.10 : Le seuil de toxicité pour une température de 180°C.

D'après la **figure IV.10**, nous observons que la dose sans effets nocives observée a été obtenue dès 40 minutes. Cela révèle qu'une exposition à une pastille pendant au-moins 40 minutes sera toxique à un chien adulte pesant un kilogramme.

Selon les résultats expérimentaux (*voir annexe.3*), nous avons enregistré une migration de l'esbiothrine par exemple pendant les deux premières heures à la hauteur de **78,29%** à 180°C, correspondant à une masse équivalente perdue de **21,24 mg** par tablette. Ce dernier résultat, indique clairement qu'en seulement deux heures, nous avons atteint une concentration de **155,04%** le seuil accepté pour un chien d'un kilo pendant 24 heures (NOAEL). Cela signifie qu'une exposition à cette température pendant ce temps sera dangereuse pour un chien pesant moins de **1,55 kg**.

La masse restante après utilisation est de **2,478 mg** d'esbiothrine par pastille. Cette quantité, après rejet dans l'environnement reste dangereuse. En effet, elle demeure susceptible de contaminer par exemple **288,14 L** d'eau et d'intoxiquer **826** abeilles.

IV-3-Effet de la température de 165°C sur la migration de l'esbiothrine

➤ Mode opératoire

Dans une étuve fixée à une température de 165°C nous avons introduit 23 pastilles préalablement pesées par l'intermédiaire d'une balance analytique. Périodiquement, nous avons retiré une pastille qui est ensuite repesée. Les temps de retrait choisis sont respectivement: 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25min, 30 min, 40 min, 50 min, 60 min, 2 heures, 3 heures, 4 heures, 5 heures, 6 heures, 7 heures, 8 heures, 9 heures, 10 heures, 16 heures, 18 heures, 20 heures et 24 heures.

L'extraction de l'esbiothrine de la pastille se fait exactement comme le mode opératoire décrit précédemment (Voir *Figure IV.11*).

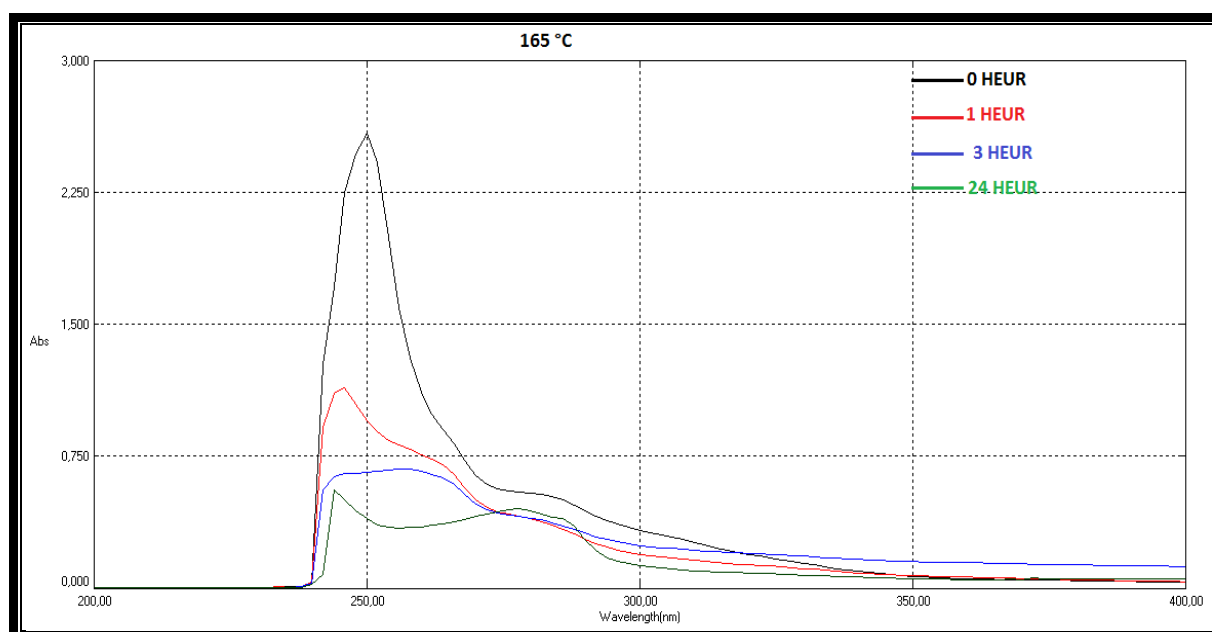


Figure IV.11: Spectre UV de l'effet de la température de 165°C sur la migration de l'esbiothrine.

D'après les résultats obtenus nous avons tracé le graphe qui représente le pourcentage de perte de masse ainsi que la densité en fonction de temps (voir *Figure IV.12*.)

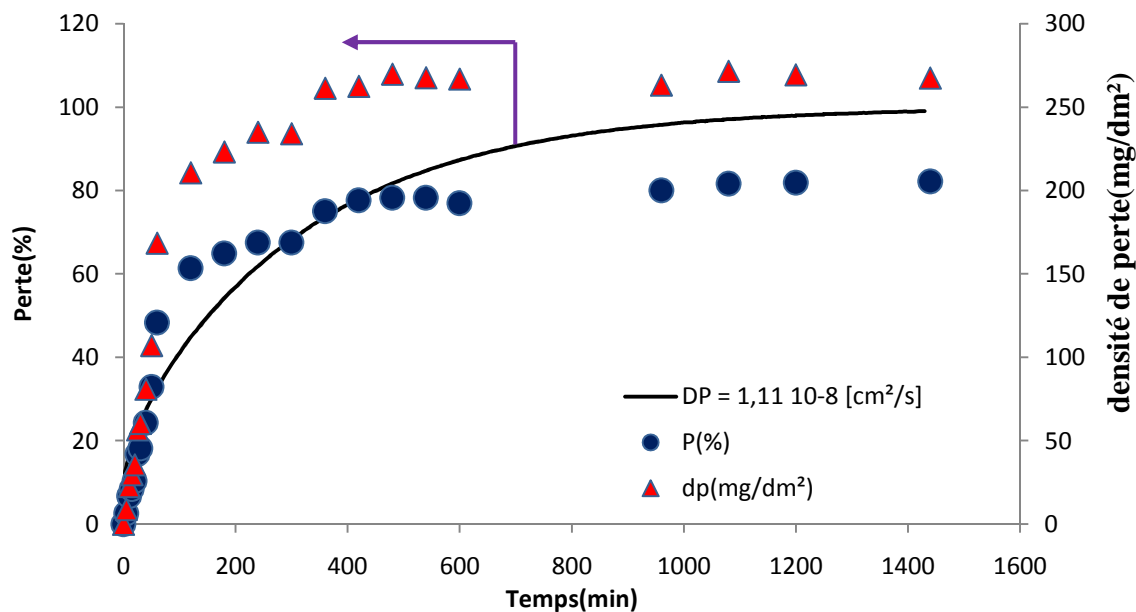


Figure IV.12 : Effet de la température de 165°C sur la migration de l'esbiothrine & calcul du profil diffusionnel.

Selon les **Figures IV.11** et **IV.12**, nous constatons que la migration de l'esbiothrine à travers la pastille est moins rapide qu'à 200°C et à 180°C. En effet, la perte de la moitié de l'esbiothrine enregistré après une heure et plus de **75%** au-delà de 6 heures alors que cette dernière quantité (**75%**) est obtenue en seulement deux heures à 180°C. De plus, le processus de migration devient de plus en plus long. En effet, la perte finale après 24 heures avoisine les **82,2%** en masse contre **87,23%** à 180°C.

D'après la **figure IV.13**, nous constatons une dégradation moins rapide qu'à 180°C de la tablette notamment sa coloration. Ce qui nous laisse croire une perte moins violente d'esbiothrine et des autres constituants. Donc, la température choisie semble être plus adaptée pour le suivi de la migration de l'esbiothrine à travers la tablette comparativement à 180°C et 200°C.



Figure IV.13 : La dégradation de la patte de papier en fonction de temps à 165°C.

Le coefficient de diffusion (D_p) calculé, par le logiciel EXDIF, est égale à $1,11.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, alors que D_a qui est égale à $0,086 \text{ cm}^2/\text{s}$. De ce fait, la vitesse de migration de l'esbiothrine au sein de la pastille est beaucoup plus lente que sa vitesse de diffusion vers l'air. Le processus de migration est donc diffusionnel.

De plus, la migration de l'esbiothrine est influencée par la température. La vitesse de celle-ci est en effet moins importante à 180°C qu'à 165°C. Elle est comme on l'a calculé de $8,86.10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 180°C contre $1,11.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 165°C. La perte finale enregistrée à cette température est de **82,18%** en masse après 24 heures contre **87,38%** à 180°C.

➤ *Etude de la toxicité*

D'après la **figure IV.14**, nous observons que la dose sans effets nocives observée a été obtenue vers 60 minutes. Cela révèle qu'une exposition à une pastille au-delà de 60 minutes sera toxique à un chien adulte pesant un kilogramme.

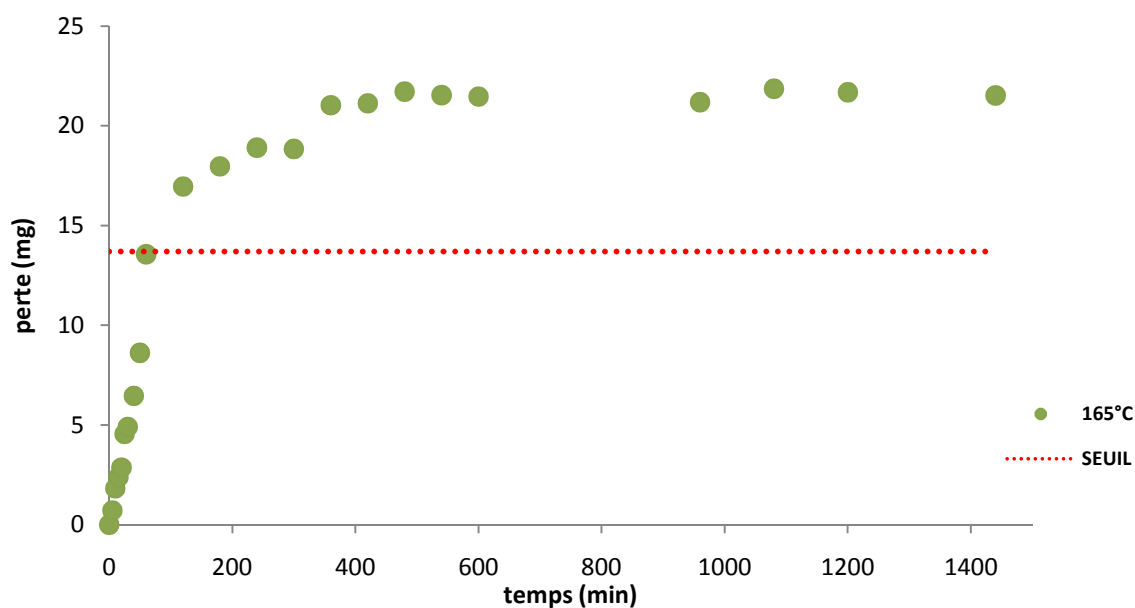


Figure IV.14 : Le seuil de toxicité pour une température de 165°C.

D'après les résultats expérimentaux (*voir annexe.3*), l'esbiothrine migre pendant deux heures, par exemple, à la hauteur de **61,39%** à 165°C, correspondant à une masse équivalente perdue de **16,96 mg**.

Selon ce résultat, nous avons atteint en seulement deux heures une concentration **123%** plus élevée que la limite tolérée par un chien d'un kilo pendant 24 heures (NOAEL). Cette concentration devient alors **1,23 kg** fois plus grande que le NOAEL. Cela veut dire que cette migration devient toxique pour tout chien mâle pesant moins de **1,23 kg**.

A 165°C, nous avons enregistré une perte de **82,18%** après 24 heures correspondant **21,52 mg**. Cela signifie, qu'il reste après utilisation **5,48 mg** d'esbiothrine. Cette quantité, après rejet dans l'environnement, est susceptible de contaminer par exemple **637,2 L** d'eau et d'intoxiquer **1827** abeilles.

IV-4-Effet de la température de 140°C sur la migration de l'esbiothrine

➤ Mode opératoire

Dans une étuve fixée à une température de 140°C, nous avons introduit 16 pastilles préalablement pesées par l'intermédiaire d'une balance analytique. Périodiquement, nous avons retiré une pastille qui est ensuite repesée. Les temps de retrait choisis sont respectivement: 0 min, 1 heure, 2 heures, 3 heures, 4 heures, 5 heures, 6 heures, 7 heures, 8heures, 9 heures, 10 heures, 14 heures, 16 heures, 18 heures, 20 heures et 24 heures.

Pour extraire l'esbiothrine de la pastille nous avons procédé de la même façon qu'à 200°C, 180°C et 165°C. Les résultats sont montrés dans la **Figure IV.15**.

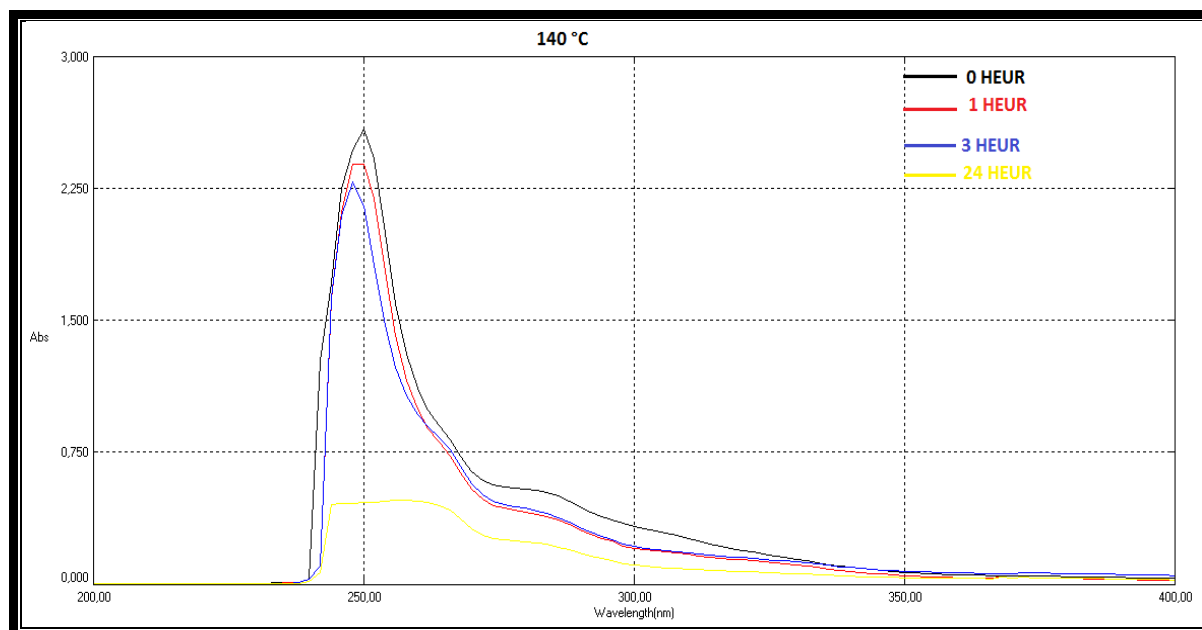


Figure IV.15 : Spectre UV de l'effet de la température de 140°C sur la migration de l'esbiothrine.

D'après les résultats obtenus, nous avons tracé le graphique qui représente le pourcentage de perte de masse ainsi que la densité de perte en fonction de temps (voir la **Figure IV.16**).

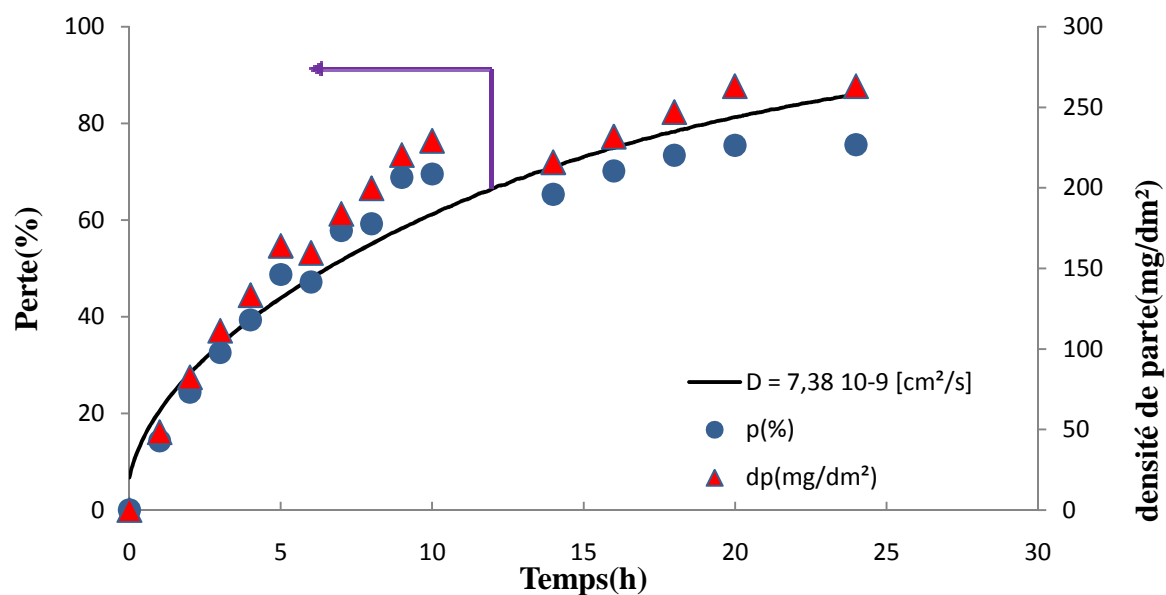


Figure IV.16 : Effet de la température de 140°C sur la migration de l'esbiothrine & calcul du profil diffusionnel.

D'après les *Figures IV.15* et *IV.16*, nous constatons que la migration de l'esbiothrine à travers la tablette de cellulose est moins rapide. En effet, la perte de la moitié de l'esbiothrine a été enregistrée après 6 heures. La perte finale après 24 heures avoisine les **75%** en masse. Il apparaît clairement cependant que la migration à 140°C est moins importante qu'à 165°C.

Aussi, nous constatons une dégradation faible de la couleur de la pastille (voir *figure IV.17*) ce qui indique une perte de l'esbiothrine et des autres composants inférieure à celle enregistrée à 165°C. De plus, nous remarquons de cette figure que la patte de papier ne subit aucune dégradation visible durant les 8 premières heures. Ceci signifie que durant cette période, cette pastille peut être utilisée sans risque d'émanation de produits toxiques issus de la détérioration de la matrice qui sont d'après [38] très toxiques.

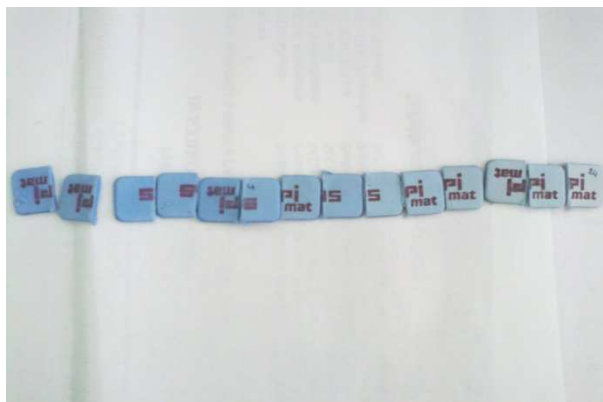


Figure IV.17 : La dégradation de la patte de papier en fonction de temps à 140°C.

La comparaison entre la valeur du coefficient de diffusion dans la tablette (D_p), qui est égal à $7,38 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, à la valeur du coefficient de diffusion dans l'air (D_a) qui est de $0,078 \text{ cm}^2/\text{s}$, nous montre que D_a est de loin plus grand que D_p . Cela signifie que la vitesse de migration de l'esbiothrine au sein de la pastille est plus lente que sa vitesse de migration de la surface vers l'air laissant croire que la migration est une pure diffusion.

Encore, la température a influencé la diffusion. Cette dernière est en effet moins intéressante à 140°C qu'à 165°C. Elle est comme on l'a vu de $1,11 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 165°C contre $7,38 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 140°C.

➤ Etude de la toxicité

Selon la *figure IV.18*, nous constatons que la dose sans effets nocives observée a été obtenue au-delà de 6 heures. Cela révèle qu'une exposition à une pastille au-delà de ce temps sera toxique à un chien adulte pesant au moins au-delà d'un kilogramme.

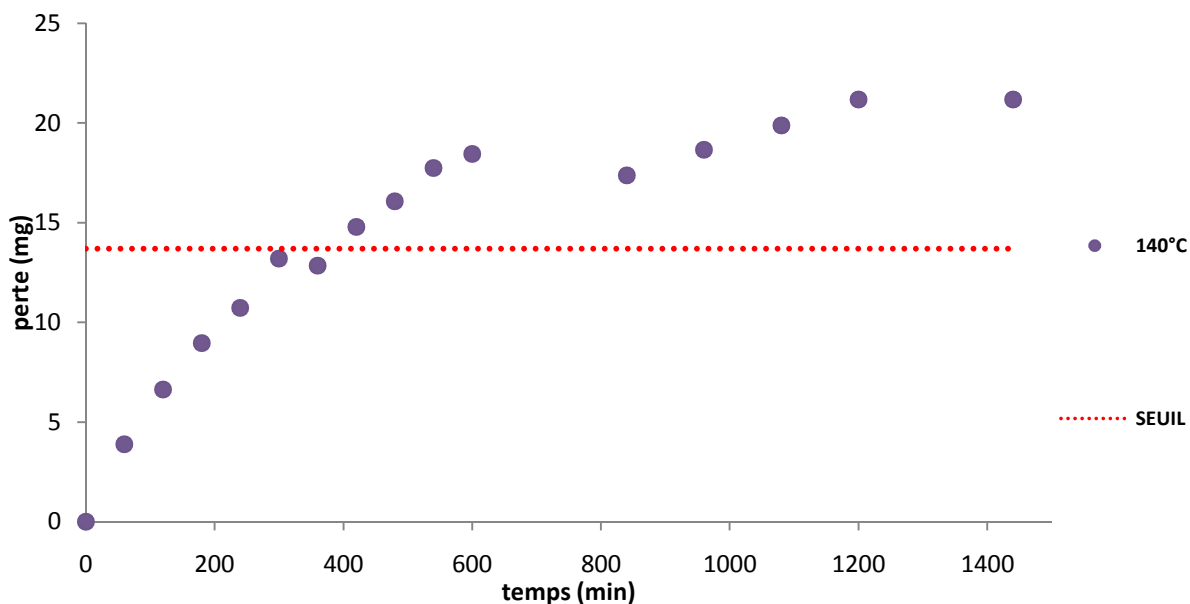


Figure IV.18 : Le seuil de toxicité pour une température de 140°C.

D'après les résultats expérimentaux (*voir annexe3*), l'esbiothrine migre pendant, par exemple, les deux premières heures à la hauteur de **24,36%** à 140°C, correspondant à une masse équivalente de **6,63 mg**.

D'après ce résultat, nous avons atteint en deux heures par exemple une concentration correspondant à **48,40%** la limite tolérée par un chien d'un kilo pendant 24 heures (NOAEL) qui est de **13,7 mg**. Cela signifie que dans ces conditions, l'exposition à cette pastille ne posera aucun danger.

A 140°C, nous avons enregistré une perte de **75,42%** après 24 heures équivalent à **21,14 mg**. Cela signifie, qu'il reste après utilisation **5,86 mg** d'esbiothrine. Cette quantité, après rejet dans l'environnement, est susceptible d'infecter par exemple **681,40 L** d'eau et d'empoisonner **1953** abeilles.

IV-5-Effet de la température de 120°C sur la migration de l'esbiothrine

➤ Mode opératoire

Nous avons introduit 16 pastilles préalablement pesées dans une étuve fixée à une température de 120°C, Périodiquement, nous avons retiré une pastille qui est ensuite repesée. Les temps de retriés choisis sont respectivement: 0 min, 1 heure, 2 heures, 3 heures, 4 heures, 5 heures, 6 heures, 7 heures, 8 heures, 9 heures, 10 heures, 14 heures, 16 heures, 18 heures, 20 heures et 24 heures.

Afin d'extraire l'esbiothrine de la pastille nous avons plongé les pastilles dans des erlenmeyers remplis de 60 ml de chloroforme, fixés à une température de 45°C pendant 30 min sous agitation. Les échantillons prélevés sont ensuite dilués de 50% et analysés par l'UV-visible.(Voir *Figure IV.19*)

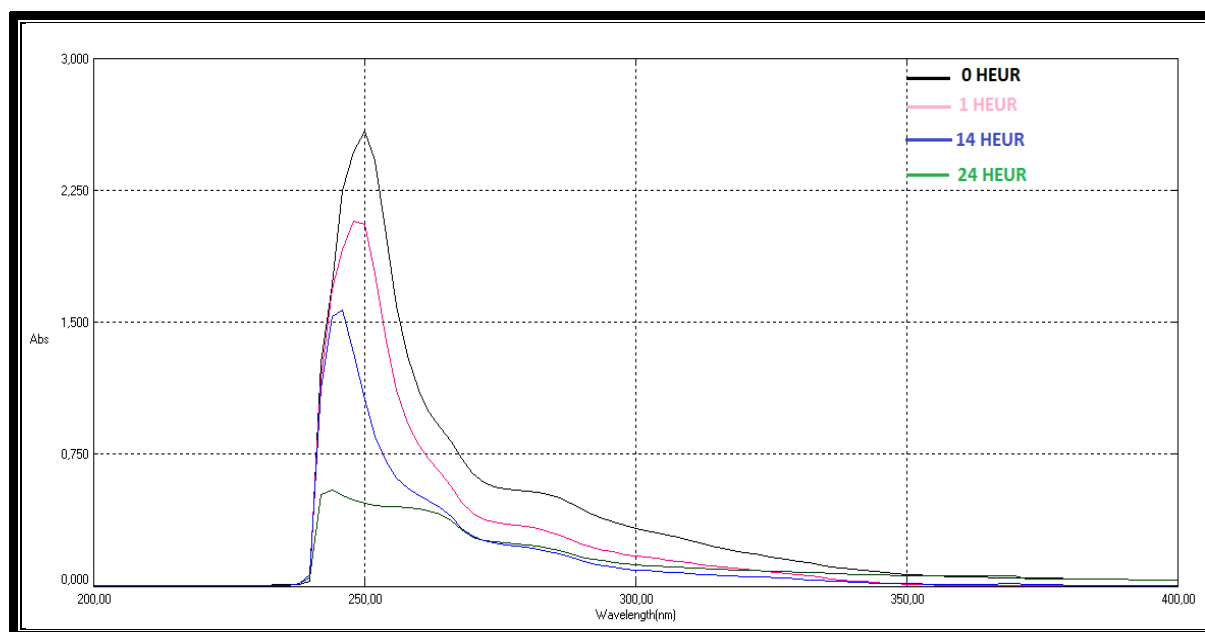


Figure IV.19 : Spectre UV de l'effet de la température de 120°C sur la migration de l'esbiothrine.

D'après les résultats obtenus, nous avons tracé le graphe qui représente le pourcentage de perte de masse ainsi que la densité en fonction de temps (voir *Figure IV.20*).

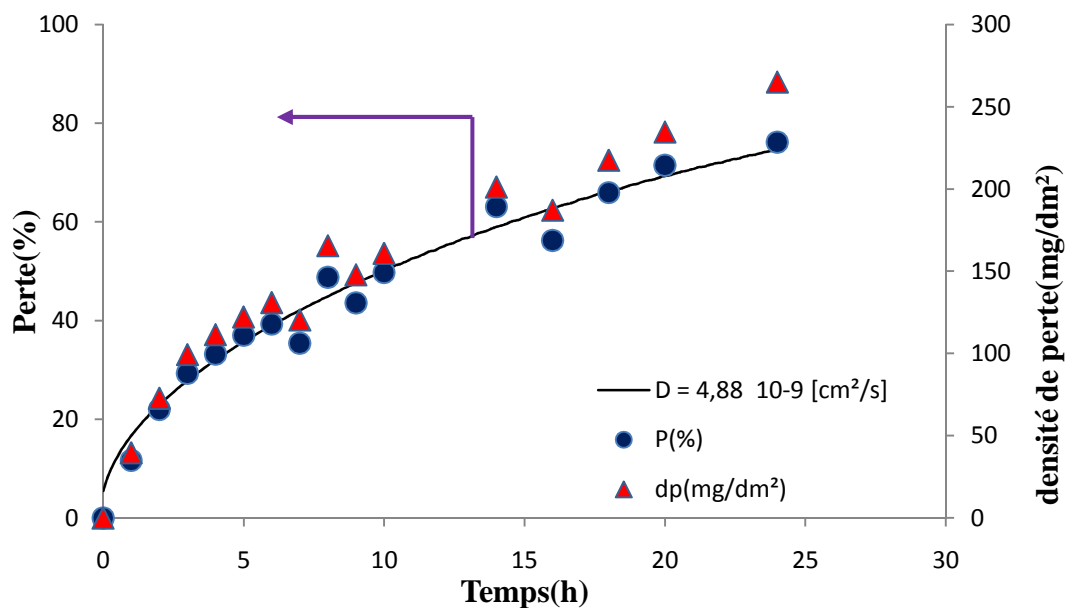


Figure IV.20 : Effet de la température de 120°C sur la migration de l'esbiothrine & calcul du profil diffusionnel.

D'après les **Figures IV.19** et **IV.20**, nous constatons que la migration de l'esbiothrine à travers la tablette de cellulose est faible. En effet, Nous avons noté la perte de la moitié de l'esbiothrine après 10 heures. La perte finale après 24 heures avoisine les 75% en masse contre 76% à 140°C. De plus, le processus de migration devient de plus en plus allongé.

D'après la **figure IV.21**, nous constatons une dégradation visuelle plus faible qu'à 140°C de la tablette notamment sa coloration. Ce qui nous laisse croire une perte moins brutale d'esbiothrine et des autres composants. Donc, la température choisie semble être plus arrangée pour le suivi de la migration de l'esbiothrine à travers la tablette comparativement à 140°C. D'ailleurs, cette température est celle conseillée pour les diffuseurs commerciaux pour une durée de 8 à 10 heures.



Figure IV.21 : La dégradation de la patte de papier en fonction de temps à 120°C.

Le coefficient de diffusion dans la tablette (D_p), qui est égale à $4,88 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, est largement inférieur au coefficient de diffusion dans l'air ($D_a = 0,071 \text{ cm}^2/\text{s}$). Cela indique que le processus de diffusion s'effectue sans partage ni résistance de transfert matière à l'interface.

De plus, nous constatons que la température a influencé la migration. La vitesse de migration est en effet plus élevée à 140°C qu'à 120°C . Le coefficient de diffusion que nous avons calculé est de $7,38 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 140°C contre $4,88 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 120°C .

➤ *Etude de la toxicité*

La *figure IV.22*, montre que la dose sans effets nocives observée a été obtenue vers 10 heures. Cela démontre qu'une exposition à une pastille au-delà de ce temps sera toxique à un chien adulte pesant au-delà d'un kilogramme.

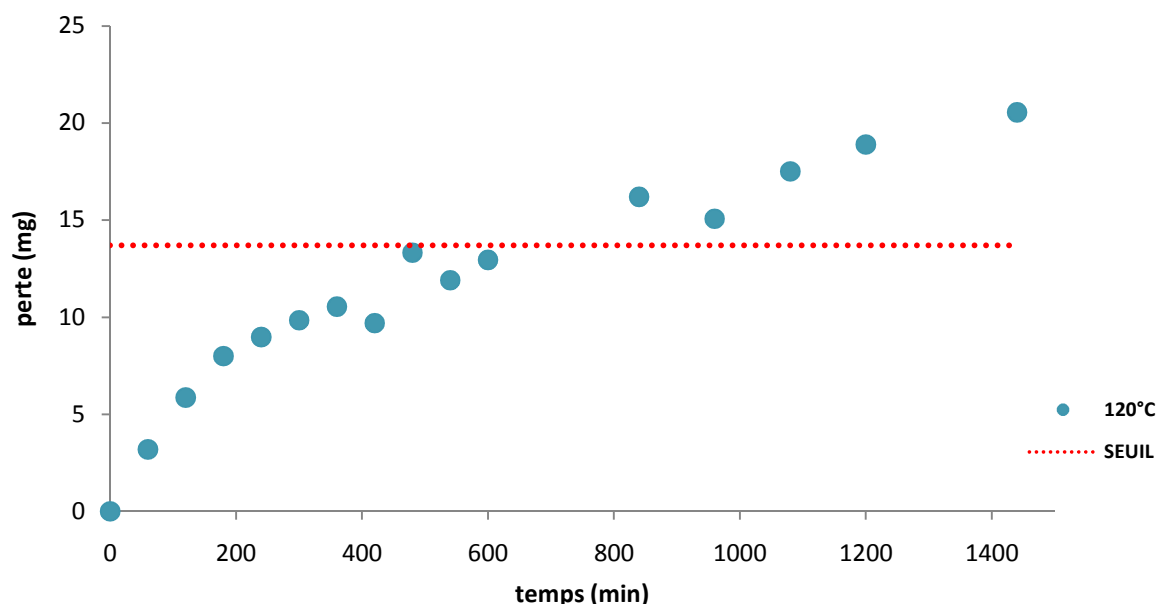


Figure IV.22 : Le seuil de toxicité pour une température de 120°C .

D'après les résultats expérimentaux (*voir annexe3*), l'esbiothrine migre, par exemple après, 2 heures à la hauteur de **22,03%** à 120°C , correspondant à une masse équivalente de **5,86 mg**.

A la suite de ce résultat, nous constatons que nous avons atteint en seulement 2 heures une concentration équivalente à **42,77%** le seuil admis par un chien d'un kilogramme pendant 24 heures (NOAEL) fixé à **13,7 mg**. Cela signifie que dans ces conditions, l'exposition à cette pastille ne posera aucun danger.

A 120°C, nous avons enregistré une perte de **73,4%** après 24 heures correspondant **20,56 mg**. Cela signifie, qu'il reste après utilisation **6,44 mg** d'esbiothrine. Cette quantité, après rejet dans l'environnement, est capable de contaminer par exemple **748,83 L** d'eau et d'infecter **2147** abeilles.

IV-6-Effet de la température de 100°C sur la migration de l'esbiothrine

➤ *Mode opératoire*

Dans une étuve fixée à une température de 100°C, nous avons introduit 16 pastilles préalablement pesées par l'intermédiaire d'une balance analytique. Périodiquement, nous avons retiré une pastille qui est ensuite repesée. Les temps de retriés choisis sont respectivement: 0 min, 1 heure, 2 heures, 3 heures, 4 heures, 5 heures, 6 heures, 7 heures, 8 heures, 9 heures, 10 heures, 14 heures, 16 heures, 18 heures, 20 heures et 24 heures.

Pour extraire l'esbiothrine de la pastille, nous avons suivi le même mode opératoire largement décrit ci-dessus. Les résultats obtenus sont montrés dans la *Figure IV.23*.

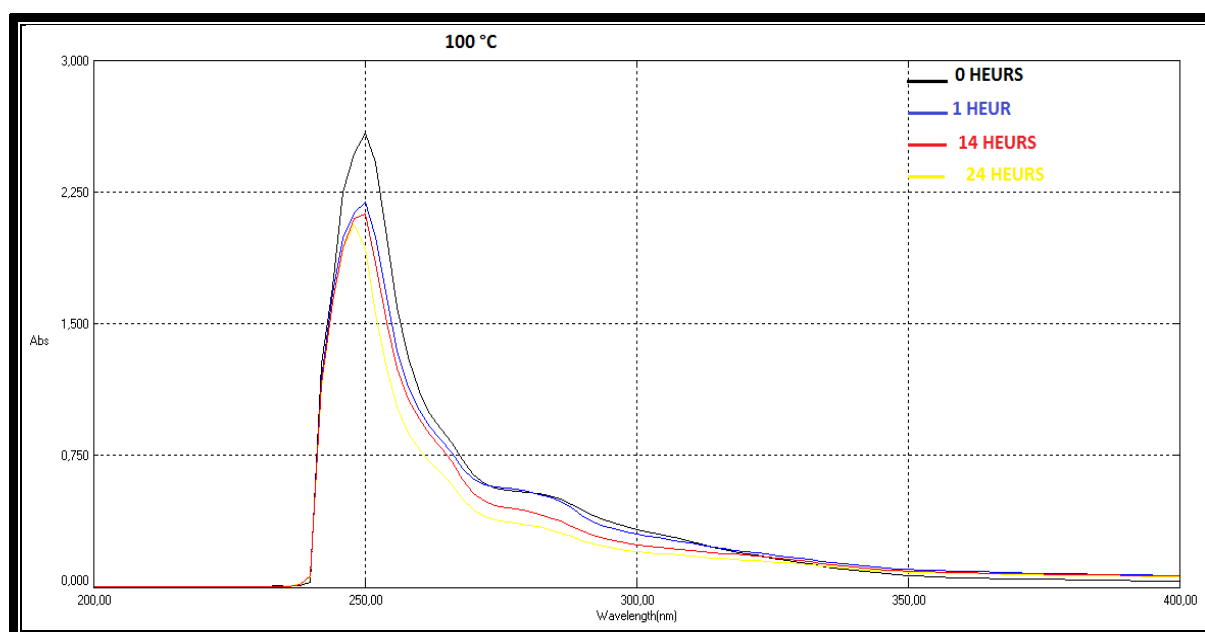


Figure IV.23 : Spectre UV de l'effet de la température de 100°C sur la migration de l'esbiothrine.

D'après les résultats obtenus nous avons tracé le graphique qui représente le pourcentage de perte de masse ainsi que la densité en fonction de temps voir *Figure IV.24*.

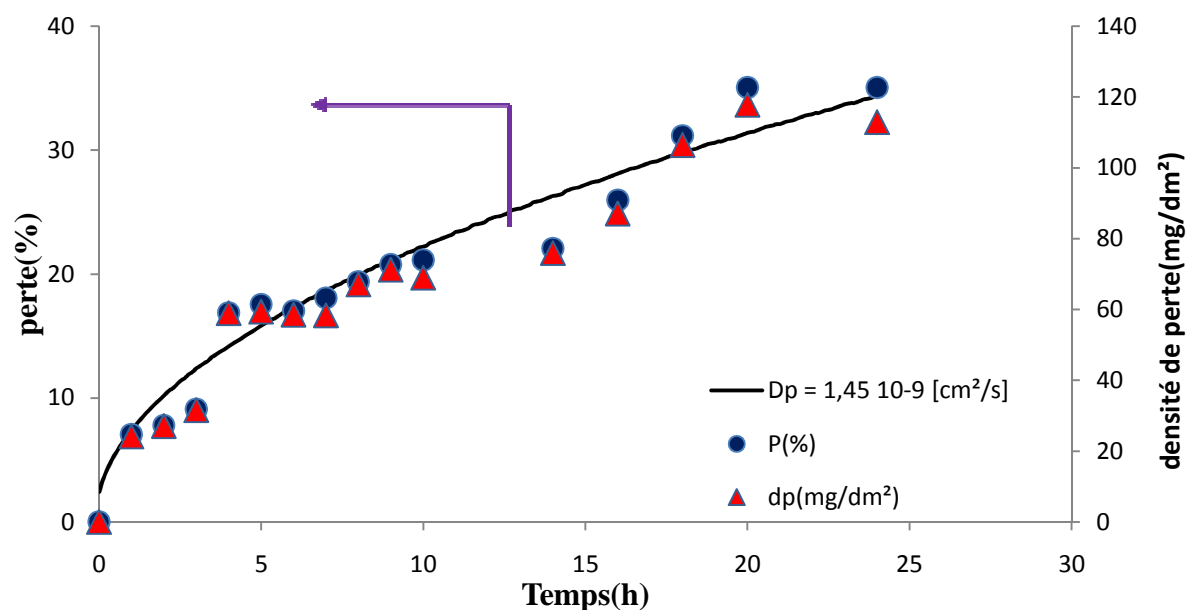


Figure IV.24 : Effet de la température de 100°C sur la migration de l'esbiothrine & calcul du profil diffusionnel.

D'après les *Figures IV.23* et *IV.24*, nous constatons que la migration de l'esbiothrine à travers la tablette de cellulose est très faible. En effet, Nous avons enregistré la perte de 25% de l'esbiothrine après 16 heures. La perte finale après 24 heures avoisine les 35% en masse.

Aussi, nous constatons une dégradation très faible de la couleur de la pastille après 24 heures (voir *figure IV.25*) ce qui indique une petite perte de l'esbiothrine et des autres constituants.



Figure IV.25 : La dégradation de la patte de papier en fonction de temps à 100°C.

La comparaison entre la valeur du coefficient de diffusion dans la tablette (D_p) qui est égale à $1,45 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ à la valeur du coefficient de diffusion dans l'air (D_a) qui est de

$0,065 \text{ cm}^2/\text{s}$, nous montre que D_a est plus grand de D_p . Cela signifie que la vitesse de migration de l'esbiothrine au sein de la pastille est plus lente que sa vitesse lorsqu'elle arrive à la surface.

Aussi, la température a influencé la diffusion. Cette dernière est en effet moins élevée à 100°C qu'à 120°C . Elle est comme on l'a vu de $4,88 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 120°C contre $1,45 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 100°C .

➤ Etude de la toxicité

La *figure IV.26*, montre clairement que la dose sans effets nocives observée n'a pas été obtenue après 24 heures. Cela démontre qu'une exposition à une pastille durant ce temps ne sera pas toxique.

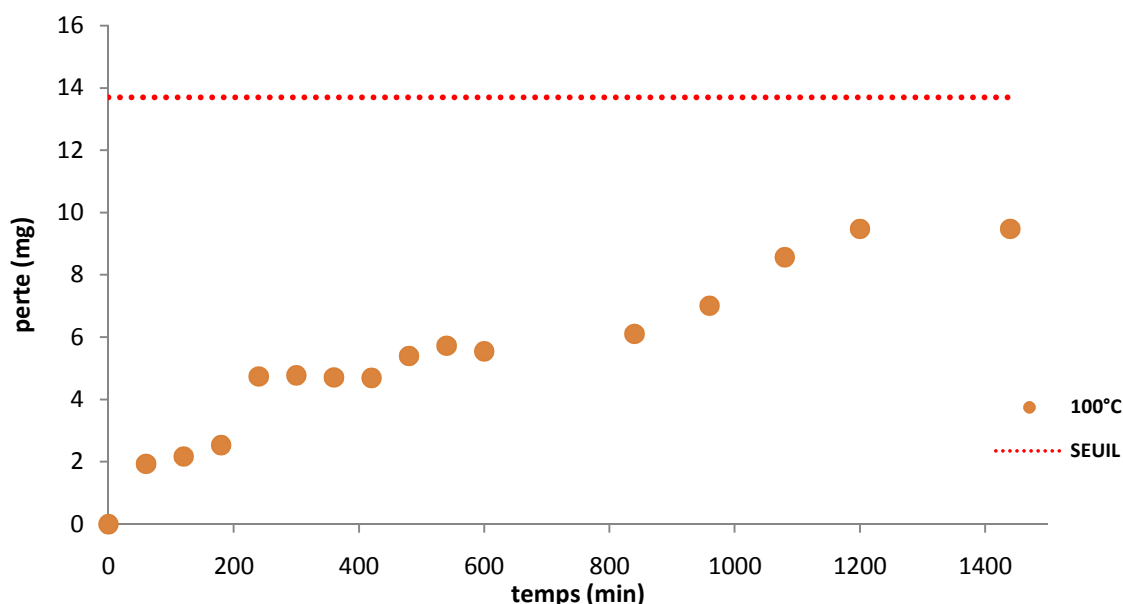


Figure IV.26 : Le seuil de toxicité pour une température de 100°C .

D'après les résultats expérimentaux (*voir annexe3*), l'esbiothrine migre par exemple pendant 2 heures à la hauteur de $7,8\%$ à 100°C , coïncidant à une masse équivalente de $2,2 \text{ mg}$.

D'après ce résultat, nous avons atteint en 2 heures, à titre d'exemple, une concentration analogue à $16,05\%$ de la limite tolérée par un chien d'un kilogramme pendant 24 heures établi à $13,7 \text{ mg}$. Cette concentration n'est donc pas toxique.

A 100°C , nous avons obtenu une migration de $35,06\%$ après 24 heures équivalent à $9,48 \text{ mg}$. Il reste dans ce cas après utilisation $17,52 \text{ mg}$ d'esbiothrine. Cette masse, après rejet

dans l'environnement, est capable hélas de contaminer par exemple **2037,20 L** d'eau et de détruire (une population) de **5840** abeilles.

IV-7- Etude de la migration de l'esbiothrine dans un diffuseur spi-Sophia (cas réel)

Mode opératoire :

Pour suivre la migration de l'esbiothrine à différent temps à savoir 1 heure, 2heures, 3heures, 4 heures, 5 heures, 6 heures, 5 heures, 6 heures, 7 heures, 8 heures, 9 heures, 10 heures, 25 heures et 46 heures, nous avons mis une pastille, après l'avoir pesée par l'intermédiaire d'une balance analytique, dans un diffuseur électrique puis repesées à la fin du processus.

Pour extraire l'esbiothrine des pastilles, nous avons suivi le même mode opératoire de la migration de l'esbiothrine dans l'étuve. Les résultats obtenu son illustré dans la **Figure IV.27**.

Tableau IV.7 : Résultats de la migration de l'esbiothrine dans le diffuseur.

t (h)	m _i (g)	m _f (g)	m _i .m _f (mg)	Abs	R (%)	P (%)	P _m (mg)	d _p (mg/dm ²)
0	0,916	0,916	0,000	2,420	100,000	0,000	0,000	0,000
1	0,872	0,834	0,038	2,338	96,611	3,389	0,887	11,012
2	0,908	0,841	0,067	2,325	96,074	3,926	1,069	13,278
3	0,899	0,849	0,051	2,213	91,446	8,554	2,308	28,669
4	0,860	0,783	0,077	1,737	71,776	28,224	7,279	90,424
5	0,866	0,843	0,022	1,737	71,776	28,224	7,330	91,055
6	0,916	0,883	0,033	1,588	65,619	34,381	9,446	117,338
7	0,881	0,854	0,027	1,838	75,950	24,050	6,355	78,944
8	0,926	0,871	0,055	1,835	75,826	24,174	6,713	83,387
9	0,900	0,843	0,056	1,525	63,016	36,984	9,980	123,976
10	0,893	0,826	0,068	1,188	49,091	50,909	13,645	169,500
24	0,863	0,721	0,142	0,623	25,744	74,256	19,234	238,930
48	0,863	0,726	0,137	0,553	22,851	77,149	19,983	248,237

m_i : masse initial(g) ; *m_f* : masse finale (g) ; *Abs* : absorbance ; *R* : masse restant (%) ; *P* : perte (%) ; *P_m* : perte (mg) ; *d_p* : densité de perte (mg/dm²) ; *t* : temps (min).

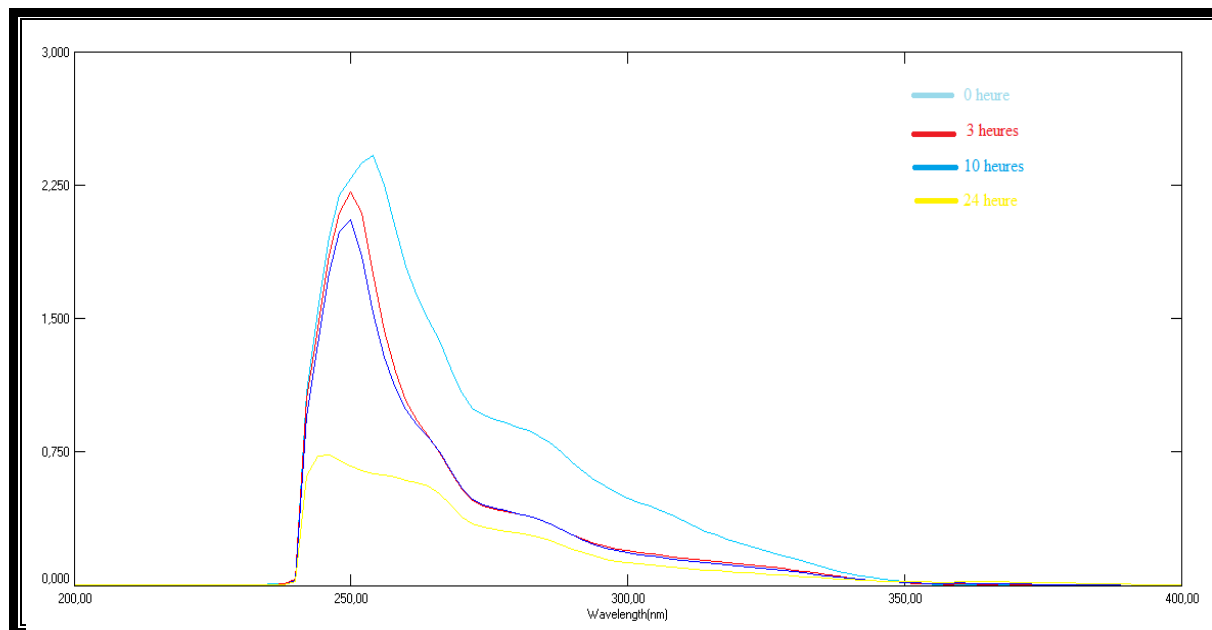


Figure IV.27: Spectre UV de l'effet de la température de diffuseur sur la migration de l'esbiothrine.

D'après les résultats obtenus, nous avons tracé le graphe qui représente le pourcentage de perte de masse ainsi que la densité en fonction de temps (voir Figure IV.28).

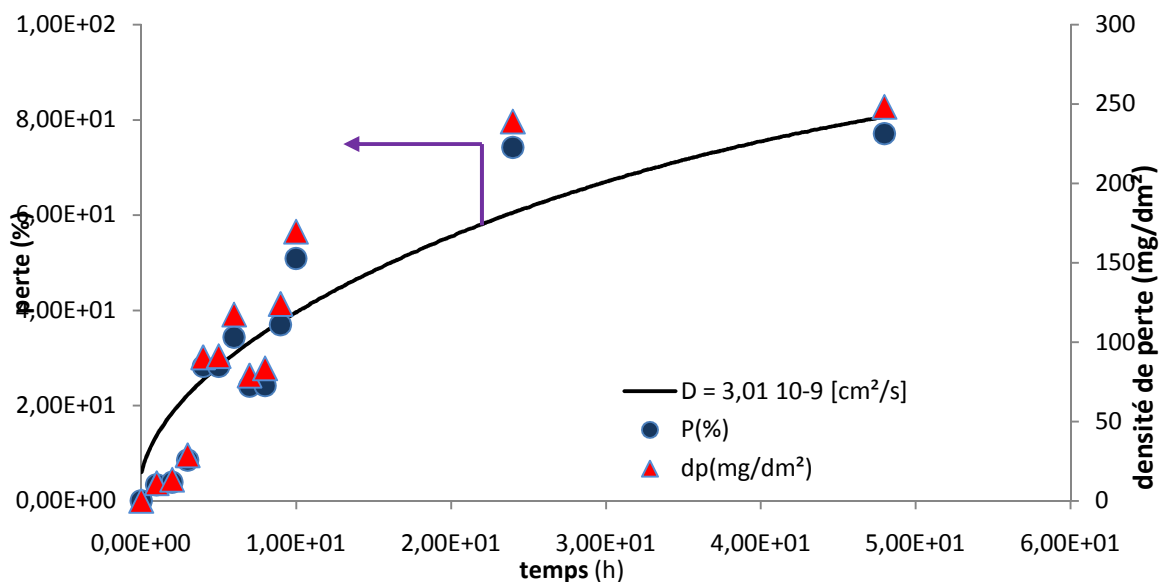


Figure IV.28 : Etude de la migration de l'esbiothrine dans un diffuseur type Spi-Sophia & calcul du profil diffusionnel.

D'après les Figures IV.27 et IV.28, nous constatons que la migration de l'esbiothrine à travers la tablette de cellulose dans un diffuseur est moins rapide. En effet, nous avons

obtenu la perte de la moitié de l'esbiothrine en moins de 10 heures. La perte après 24 et 48 heures avoisine respectivement les 74% et 77% en masse.

De la *figure IV.29*, nous constatons une dégradation visuelle de la matrice très faible ainsi qu'une faible altération de sa coloration. Ce qui nous laisse croire à une petite perte d'esbiothrine et des autres composants.



Figure IV.29 : La dégradation de la patte de papier en fonction de temps dans le diffuseur.

La valeur de coefficient de diffusion D_p est égale à $3,01.10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ et celle de coefficient de diffusion dans l'air D_a est égale à $0.056 \text{ cm}^2/\text{s}$. De là, nous constatons que la vitesse de migration de l'esbiothrine au sein de la pastille est beaucoup plus lente que sa vitesse lorsqu'elle arrive à la surface.

➤ *Etude de la toxicité*

La *figure IV.30*, montre que la dose sans effets nocives observée a été obtenue au-delà de 10 heures. Cela démontre qu'une exposition à une pastille au-delà de ce temps sera toxique à un chien adulte pesant plus d'un kilogramme.

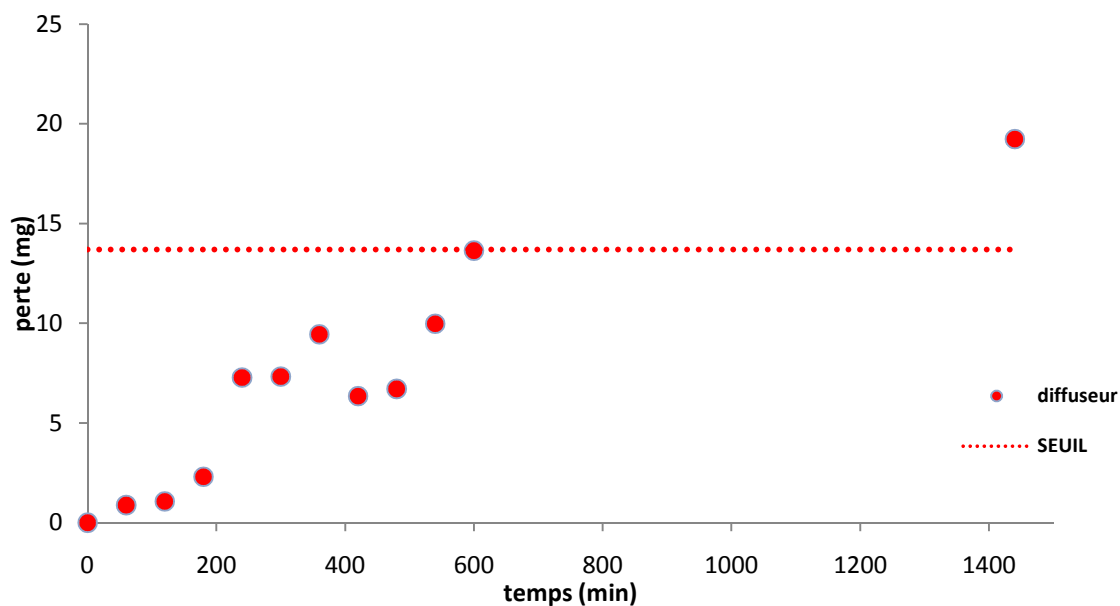


Figure IV.30 : Le seuil de toxicité dans le diffuseur

A partir des résultats expérimentaux obtenus (*voir ci-dessus*), l'esbiothrine migre, par exemple, pendant 2 heures à la hauteur de **3,93 %**, correspondant à une masse équivalente de **1,07 mg**.

D'après ce résultat, nous avons atteint en 2 heures une concentration équivalente à **7,81%** la limite supportée par un chien d'un kilo pendant 24 heures. Dans ces conditions, l'exposition à cette pastille ne posera donc aucun danger.

Nous avons noté une perte de **74,25%** après 24 heures correspondant **19,23 mg**. Cela signifie, qu'il reste après utilisation **7,77 mg** d'esbiothrine. Cette quantité, après rejet dans l'environnement, est susceptible de contaminer par exemple **903,48 L** d'eau et d'intoxiquer **2590** abeilles.

IV-8- Récapitulation des résultats de la toxicité

D'après les résultats obtenus ci-dessus, nous avons récapitulé les différentes toxicités à chaque température dans les *figures IV.3, 32, 33 et 34*.

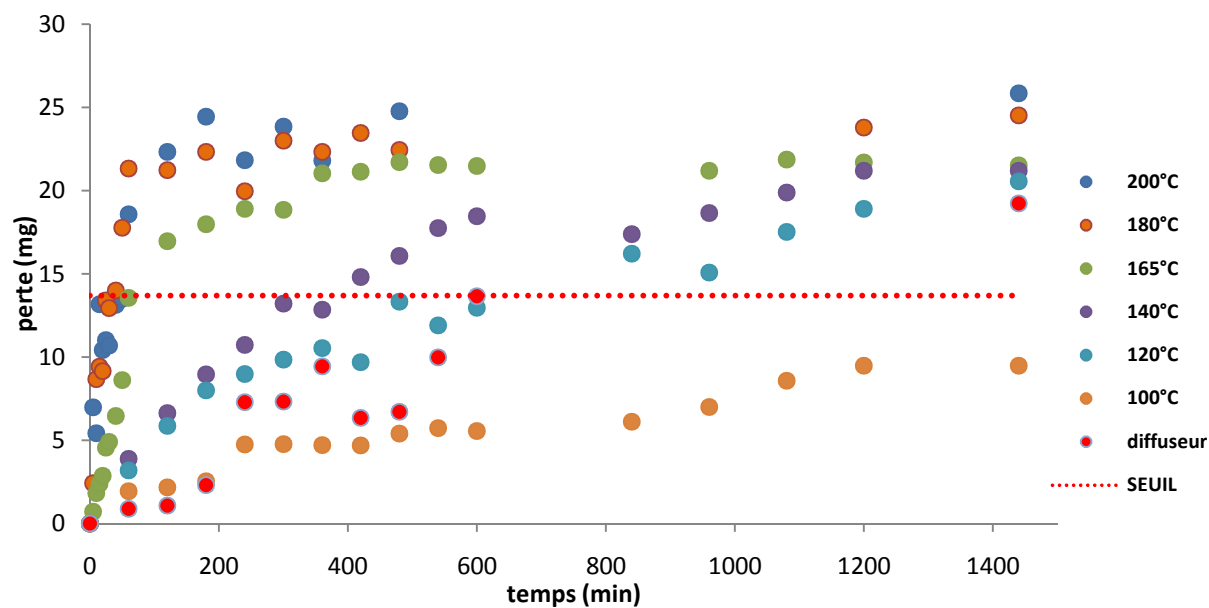


Figure IV.31: Le seuil de toxicité pour différent températures.

Selon la *Figure IV.31* nous remarquons que le seuil de toxicité pour la migration de l'esbiothrine à travers la tablette Spi-Sophia est atteint très rapidement à des températures supérieures à 140°C pendant des temps inférieurs 6 heures. Par contre, inférieur à cette dernière température la toxicité est moins importante. De plus, nous confirmons les recommandations du fabricant d'utiliser son diffuseur pendant 8 à 10 heures. Car comme nous le constatons dans la figure, au-dessous de ce temps, l'exposition à cette pastille ne présente à priori aucun danger pour la santé humaine et animal (mammifère pesant plus d'un kilogramme).

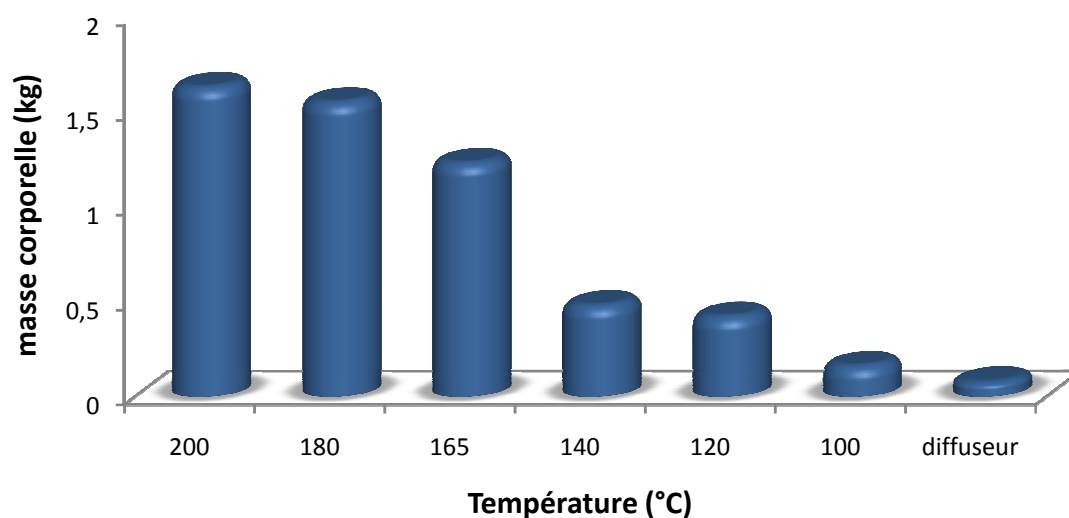


Figure IV.32 : Masse corporelle minimale supportant l'insecticide après deux heures.

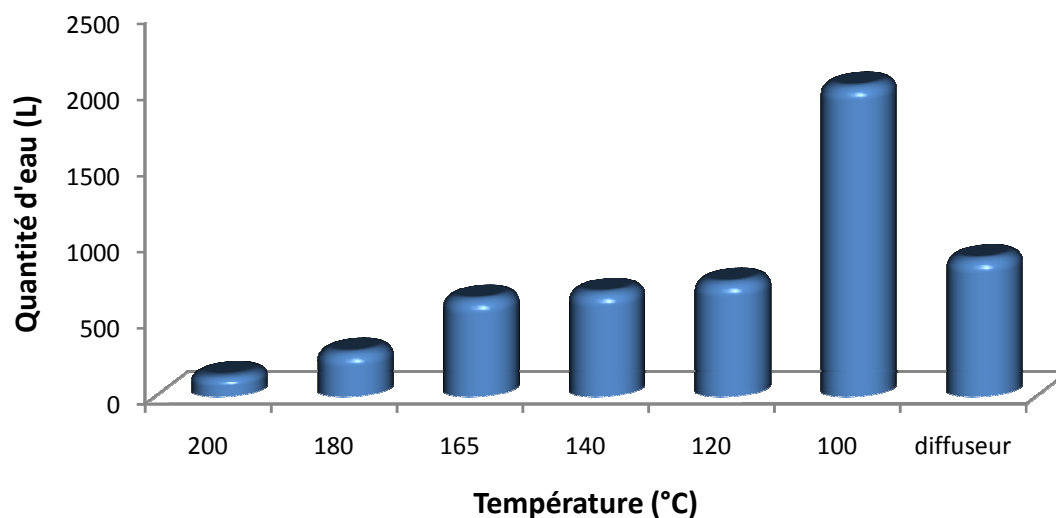


Figure IV.33 : Quantité d'eau contaminée par la pastille après utilisation durant 24 heures.

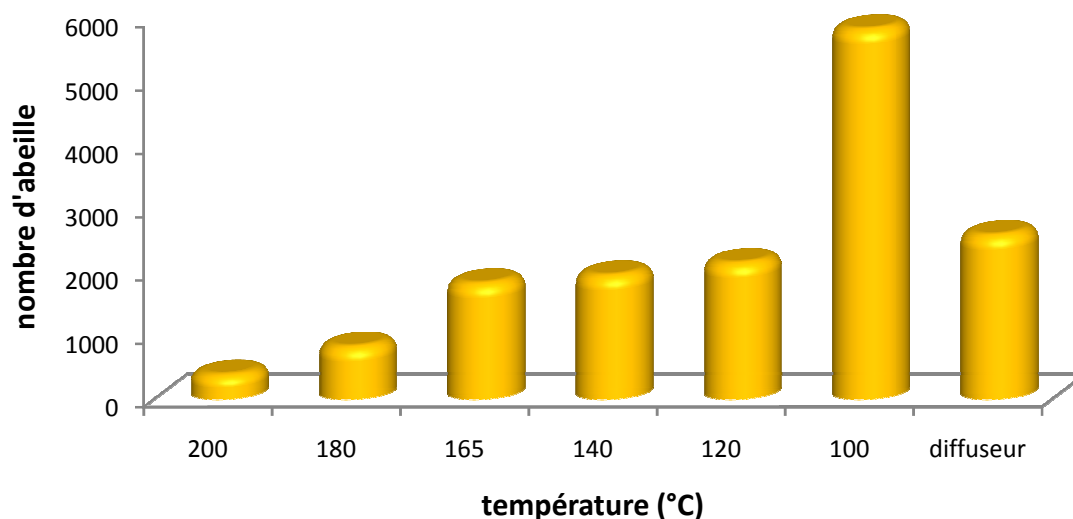


Figure IV.34 : Nombre d'abeilles intoxiqués par la pastille après utilisation durant 24 heures

IV-9-Prédiction du comportement migratoire

L'objectif de cette partie est de prédire la migration par la modélisation. Pour cela, nous allons utiliser dans un premier temps le modèle de Naylor communément connu sous le nom de modèle type-Arrhenius ainsi que le modèle Vergnaud.

Le modèle type-Arrhenius exprime le coefficient de diffusion suivant l'équation (IX) :

$$D_a = D_{a_0} \cdot e^{-Ea/R.T} \quad (\text{IX.a})$$

$$D_p = D_{p_0} \cdot e^{-Ea/R.T} \quad (\text{IX.b})$$

Avec :

D_a : coefficient de diffusion dans l'air ; D_p : coefficient de diffusion dans la pastille ; T : température
 Ea : énergie d'activation ; R : constant des gaz parfaits

Le modèle type-Arrhenius peut aussi être exprimé suivant l'équation (X) :

$$\ln(D_a) = \ln(D_{a_0}) - \frac{E}{R.T} \quad (\text{X.a})$$

$$\ln(D_p) = \ln(D_{p_0}) - \frac{E}{R.T} \quad (\text{X.b})$$

D'après les résultats de la migration exprimés ci-dessus et réunis dans la **figure IV.35**, il apparaît clairement que la migration est fortement influencée par la température. Nous constatons en effet, que de plus la température augmente de plus la quantité migrante augmente. A titre d'exemple, nous avons enregistré une migration après 8 heures de 19,37% d'esbiothrine à 100°C contre 89,61% à 200°C.

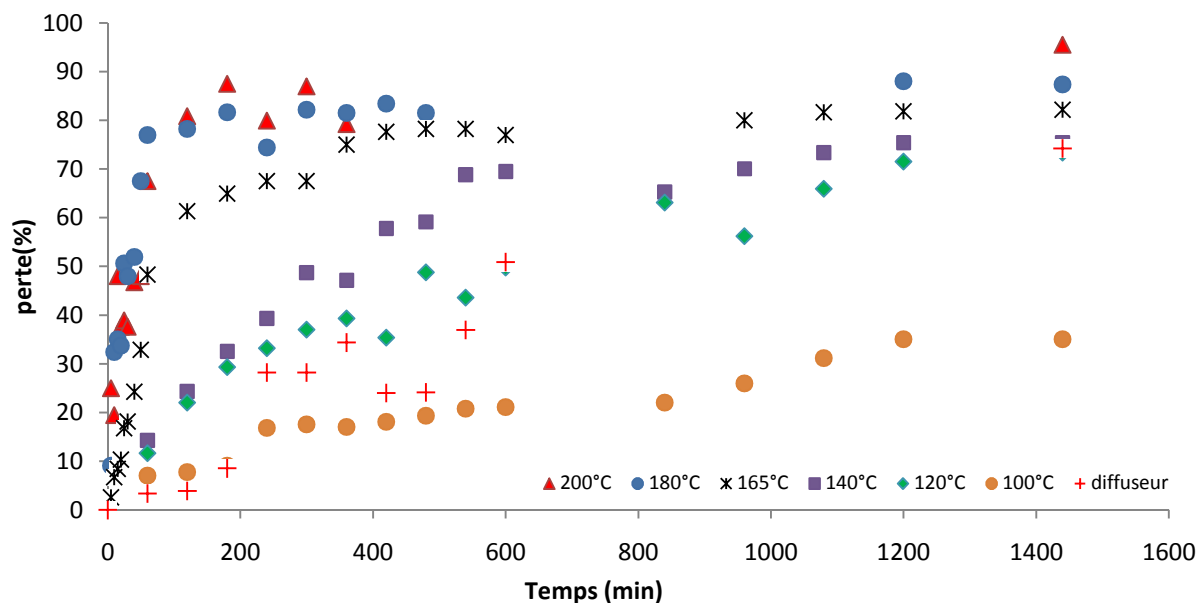


Figure IV.35 : Effet de la température sur la migration de l'esbiothrine.

Le calcul des coefficients de diffusion nous a amené à constater que les vitesses les plus élevées correspondent aux températures les plus élevées. Nous allons de ce fait tenter de prédire cette vitesse en fonction de la température suivant le modèle type Arrhenius et le modèle de diffusion approximatif de Vergnaud [39-40-41].

D'après la *figure IV.36* illustrant $\ln(D)$ en fonction de $(1/T)$. Le coefficient de diffusion dans l'air (D_a) suit parfaitement le modèle type-Arrhenius. Les paramètres cinétiques trouvés sont : $D_{a0}=0,475 \text{ cm}^2/\text{s}$ et $E_a=6,192 \text{ KJ}$

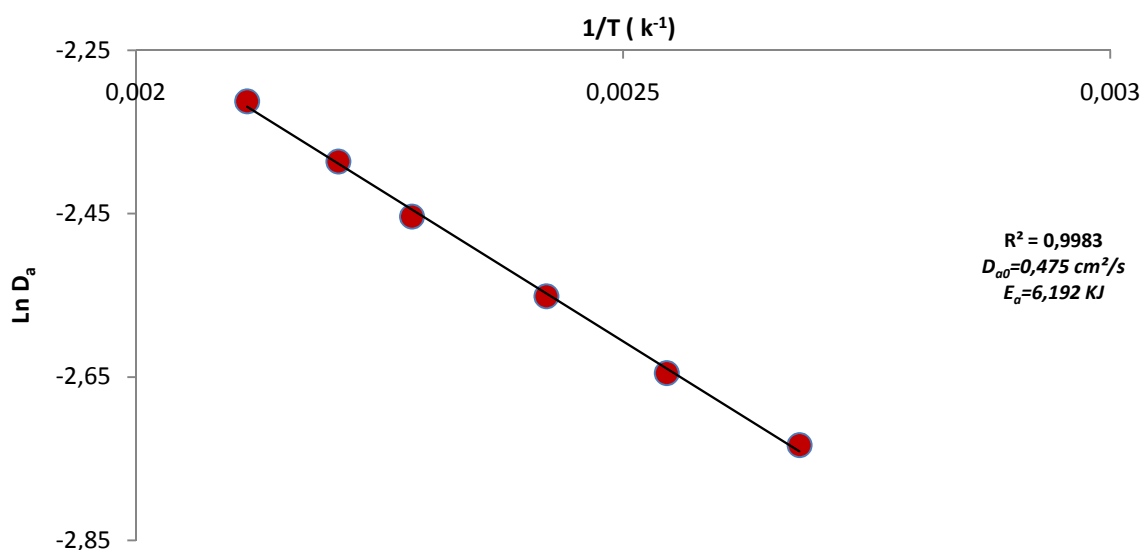


Figure IV.36 : Linéarité du coefficient de diffusion dans l'air suivant le modèle type-Arrhenius.

Les résultats suivant le modèle type-Arrhenius de (D_p) *figure IV.37* révèle que ce modèle apparaît relativement bon ($R^2=0,8$) pour la prédiction de la migration de l'esbiothrine dans la pastille. Les paramètres cinétiques obtenus sont : $D_{p0}=8,9 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$ et $E_a=115,739 \text{ kJ}$.

Néanmoins, les résultats de la modélisation du coefficient de diffusion de l'esbiothrine dans la pastille (D_p) apparaissent meilleurs pour les températures inférieures à 180°C . En effet, le coefficient de corrélation R^2 atteint $0,91$ (*figure IV.38*). Ce résultat pourrait être expliqué par la destruction partielle de la matrice constatée à 180°C et 200°C alors qu'à des températures inférieures la matrice reste intacte le long du processus de migration. Dans ce cas, l'énergie d'activation calculée pour le second cas ($E_a = 41,21 \text{ KJ}$ et $D_{p0}=1,08 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) apparaît conforme à la migration des additifs de masses molaires avoisinant les 300 g/mol [42].

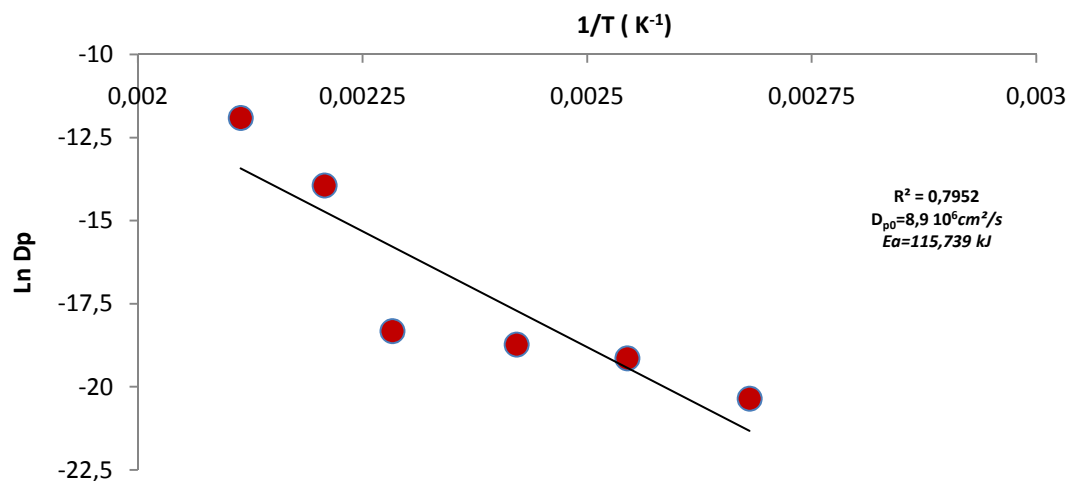


Figure IV.37 : Linéarité de coefficient de diffusion dans la pastille suivant de modèle type-Arrhenius.

L'intégration de la valeur du coefficient de diffusion dans l'équation type Arrhenius **figure IV.38** nous a permis de déterminer la température moyenne du diffuseur qui est de 114,6°C. Cette dernière est conforme à celle indiquée par le fabricant Spi-Sophia qui est en moyenne de 120°C.

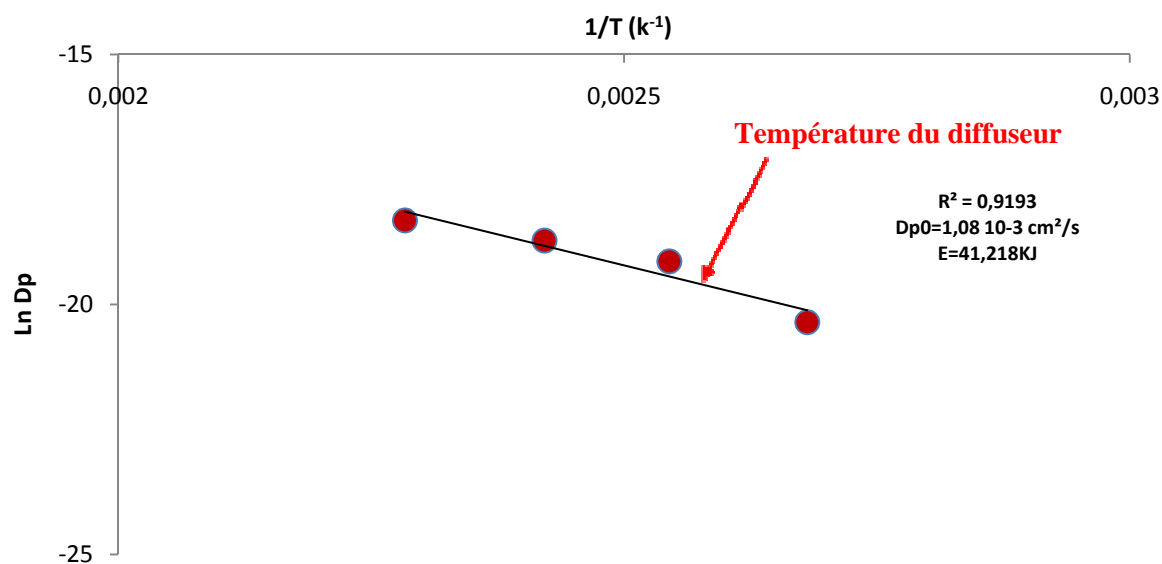


Figure IV.38 : Linéarité de coefficient de diffusion dans la pastille suivant le modèle type-Arrhenius.

Le modèle de Vergnaud permet de vérifier la validité du modèle diffusionnel et aussi d'estimer la valeur du coefficient de diffusion en utilisant le modèle exprimé par l'équation (XI) appliquée à une plaque.

$$\frac{M_t}{M_0} = \frac{2}{e} \sqrt{\frac{D_P}{\pi}} \cdot t \quad (XI)$$

Avec :

M_t : masse d'esbiothrine migrante à temps t ; e : est l'épaisseur de la pastille ;(cm), T : temps ;(s), M_0 : masse initiale d'esbiothrine dans la pastille ; D_P : coefficient de diffusion de la pastille ;(cm²/s)

Ce modèle est fiable à 99,9%, selon [39-40-41], pour de faible temps et à des pourcentages de perte n'excédant pas les 50% à 60%. Au-delà la marge d'erreur accroît.

D'après les figures ci-dessous, nous constatons particulièrement pour les faibles temps, que notre migration est bel est bien de type diffusionnel ce qui confirme les résultats obtenus. Les valeurs approchées du coefficient de diffusion sont exposés dans le **Tableau IV.8**. On constate qu'ils sont très proches des valeurs réelles obtenus précédemment particulièrement aux plus hautes températures. Ce modèle pourra donc substituer au premier modèle dans un but approximatif.

Tableau IV.8 : Les coefficients de diffusion obtenus avec le modèle de Vergnaud.

Température (°C)	200	180	165	140	120	100	Diffuseur
Coefficient de diffusion réel (cm ² /s)	6,74 10 ⁻⁶	8,86 10 ⁻⁷	1,11 10 ⁻⁸	7,38 10 ⁻⁹	4,88 10 ⁻⁹	1,45 10 ⁻⁹	3,01 10 ⁻⁹
Coefficient de diffusion approximatif (cm ² /s)	4,42 10 ⁻⁶	6,83 10 ⁻⁶	1,7 10 ⁻⁶	6,01 10 ⁻⁷	3,31 10 ⁻⁷	7,06 10 ⁻⁸	1,41 10 ⁻⁷

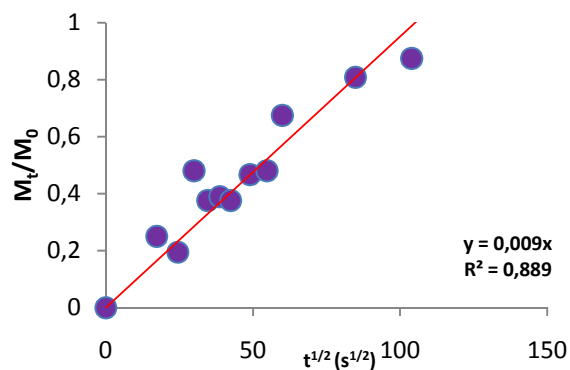


Figure IV.39 : Vérification du modèle diffusionnel à 200°C

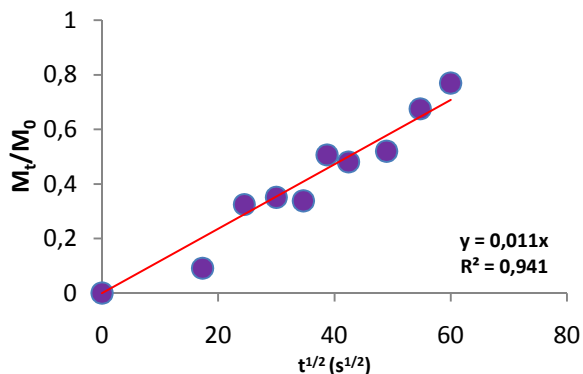


Figure IV.40 : Vérification du modèle diffusionnel à 180°C

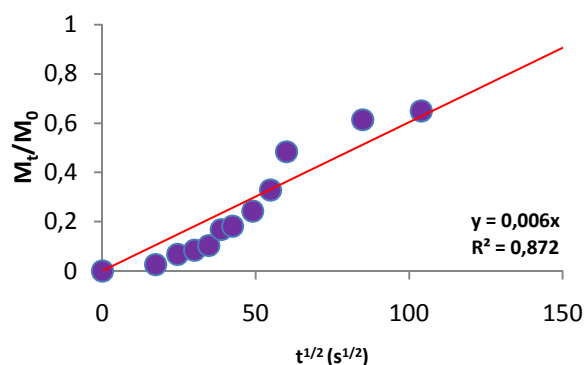


Figure IV.41 : Vérification du modèle diffusionnel à 165°C

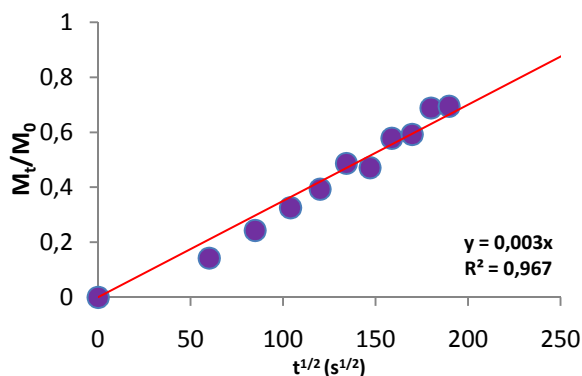


Figure IV.42 : Vérification du modèle diffusionnel à 140°C

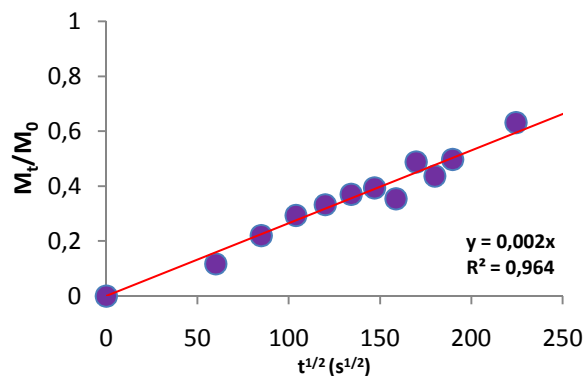


Figure IV.43 : Vérification du modèle diffusionnel à 120°C

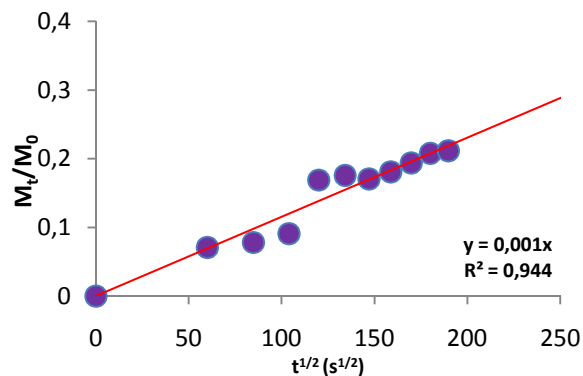


Figure IV.44 : Vérification du modèle diffusionnel à 100°C

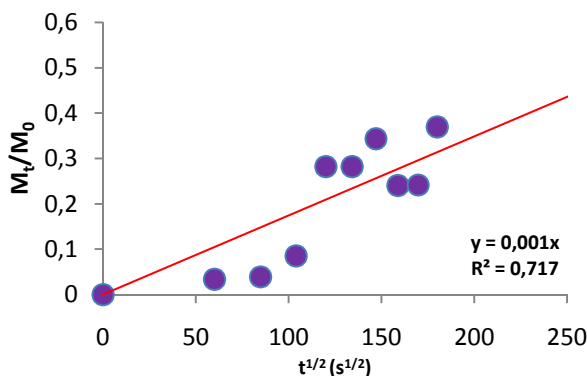


Figure IV.45 : Vérification du modèle diffusionnel du diffuseur

CONCLUSIONS GENERALES

Le choix du sujet traité dans ce mémoire de master réalisé au laboratoire de Génie pharmaceutique département de Génie des procédés n'est pas fortuit parce qu'il a été dicté par l'urgence des questions soulevées par la problématique de la protection de l'environnement qui est de plus en plus menacé par les énormes quantités de déchets et d'effluents contaminés par les polluants organiques et/ou minéraux non biodégradables rejetés chaque jour.

Ayant pris conscience de l'ampleur des dégâts engendrés par la pollution de tous genres, nous avons voulu, nous aussi, réagir et contribuer avec cette modeste étude, qui nous espérons trouvera une suite compte tenu des résultats prometteurs auxquels nous avons abouti. Nous rappelons que l'objectif de cette étude consiste à déterminer la masse perdue de l'esbiothrine dans une pastille Spi-Sophia en fonction de temps à des différentes températures et d'étudier sa toxicité.

Nous avons étudié l'influence de la température sur le processus de migration et déterminé la cinétique de diffusion de l'esbiothrine en maintenant constants :

- ✓ le temps de séjours : 30 min ;
- ✓ la vitesse d'agitation moyenne;
- ✓ la température de la solution : 45 °C;
- ✓ le volume de la solution traité : 60 ml;

Ces paramètres ayant été optimisés lors de la première partie de l'étude expérimentale et les résultats obtenus lors de la seconde partie de l'étude expérimentale réalisée à des températures variant de 100°C à 200°C ont montré que :

- ✓ la migration de l'esbiothrine est fortement influencée par la température. Elle varié en effet, après 24 heure, de **35,06%** à 100°C contre **95,6%** à 200°C ;
- ✓ le modèle de migration est bel et bien diffusionnel. Ce résultat a été vérifié par le modèle de Crank [43] ainsi que par le modèle approximatif de Vergnaud [39-40-41];
- ✓ Les valeurs du coefficient de diffusion sont sensibilisées par la variation de la température. Elles évoluent suivant un modèle type-Arrhenius dont les paramètres cinétiques calculés sont : $E_a = 41,21 \text{ Kj}$ et $D_{p0} = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$;

✓ La pastille commercialisée par Spi-Sophia semble n'avoir aucun risque pour l'homme dans les conditions normales d'utilisation (Température 120°C, Temps = 8-10 heures). Cependant, elle présente un risque majeur d'une part pour l'environnement aquatique et d'autre part pour les insectes utiles (comme les abeilles). Car les quantités restantes après usage, que nous avons quantifié, peuvent contaminer des centaines de litres d'eau naturelle et intoxiquer des milliers d'abeilles.

De ce fait, nous confirmons les recommandations du fabricant d'utiliser son diffuseur pendant 8 à 10 heures. Car nous avons démontré dans de temps que l'exposition à cette pastille ne présente à priori aucun danger pour la santé humaine et animale (mammifère pesant plus d'un kilogramme).

A la fin, nous recommandons la poursuite de ce travail et cela en :

- ✓ Variants les techniques d'analyse comme l'usage de la chromatographie (GC, HPLC), l'IRTF, etc.
- ✓ Suivre le comportement de la pastille dans les milieux aquatiques.
- ✓ Identification de l'émanation d'éventuels produits de dégradation lors de la migration.
- ✓ Suivre la migration d'autres pyréthrinoïdes particulièrement le Deltaméthrine qui est très utilisés mais hélas aussi extrêmement toxique.

Cellulose

Constituée d'unités glucopyranosiques reliées entre elles par des liaisons β (1 \rightarrow 4), la cellulose est la molécule organique la plus répandue sur terre. Ce polymère est une macromolécule appartenant à la famille des β -D-glucanes et possède de très longues chaînes stéréorégulières. Elle entre dans la constitution principale de nombreux végétaux avec des teneurs pouvant varier de 20% pour le maïs à 95% pour le coton (en pourcentage de matière sèche) [19]. Le maillon, également appelé unité répétitive, résulte de l'association de deux glucoses. Il porte le nom de cellobiose (**Fig. I.8**).

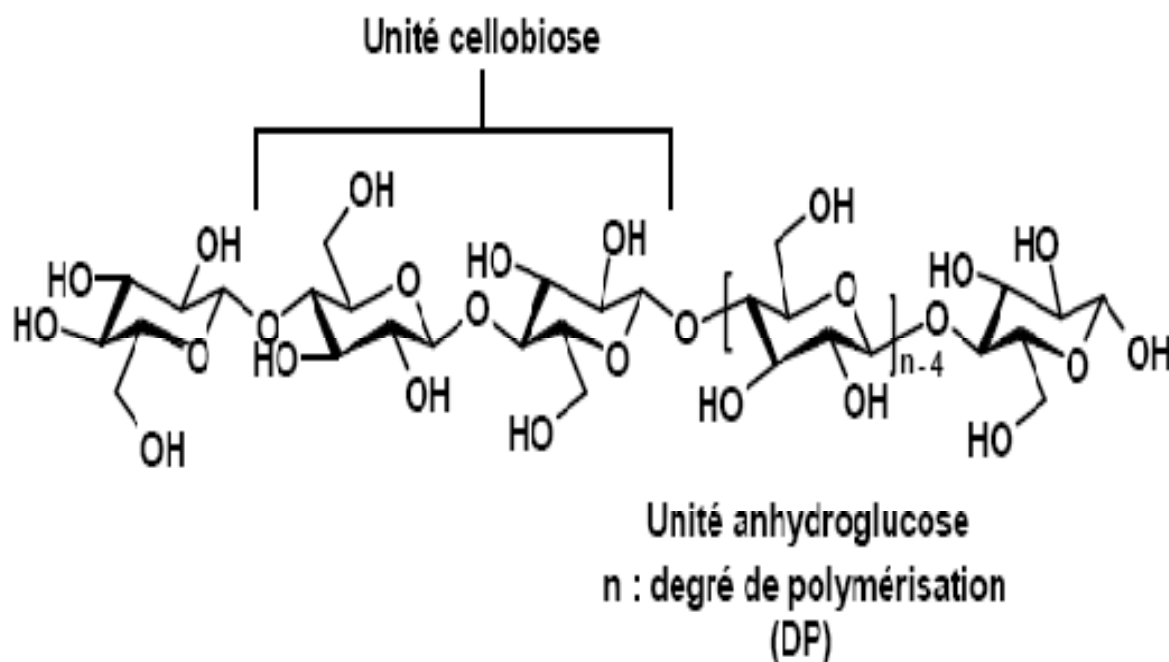


Fig. I.8 : Représentation de la structure de cellulose.

Matériels utilisés

- ❖ Appareils d'analyse UV-visible et chromatographie phase gaz(CPG) ;
- ❖ Etuve ;
- ❖ Balance analytique ;
- ❖ Plaque chauffante ;
- ❖ Erlenmeyers ;
- ❖ Agitateur magnétique ;
- ❖ Tubes à essais ;
- ❖ Pipete de 5ml ;
- ❖ Eprouvettes de 50 ml et 10 ml ;
- ❖ Barreaux magnétique.

Solutions utilisés

- ❖ Ethanol ;
- ❖ Chloroforme ;
- ❖ Hexane ;
- ❖ Décane C₁₀ ;
- ❖ Esbiothrine.

Tableau IV.2 : Résultats de la migration de l'esbiothrine dans l'étuve à 180°C

t (min)	m _i (g)	m _f (g)	m _i -m _f (g)	Abs	R (%)	P (%)	P _m (mg)	d _p (mg/dm ²)
0	0,957	0,957	0,000	1,925	100,000	0,000	0,000	0,000
5	0,888	0,818	0,069	1,750	90,909	9,091	2,420	30,068
10	0,891	0,811	0,079	1,300	67,532	32,467	8,674	107,760
15	0,895	0,800	0,096	1,250	64,935	35,065	9,418	116,995
20	0,903	0,795	0,109	1,275	66,233	33,766	9,147	113,630
25	0,882	0,772	0,110	0,950	49,350	50,649	13,407	166,557
30	0,898	0,778	0,121	1,000	51,948	48,052	12,950	160,881
40	0,898	0,763	0,135	0,925	48,051	51,948	13,994	173,848
50	0,877	0,742	0,135	0,625	32,467	67,532	17,773	220,793
60	0,923	0,764	0,159	0,443	23,012	76,987	21,322	264,873
120	0,904	0,733	0,172	0,418	21,714	78,285	21,238	263,827
180	0,912	0,742	0,169	0,353	18,337	81,662	22,330	277,398
240	0,894	0,757	0,138	0,492	25,558	74,441	19,969	248,070
300	0,933	0,738	0,195	0,343	17,818	82,181	23,002	285,747
360	0,913	0,796	0,117	0,355	18,441	81,558	22,333	277,440
420	0,937	0,801	0,136	0,318	16,519	83,480	23,461	291,445
480	0,917	0,743	0,175	0,355	18,441	81,558	22,439	278,747
1200	0,900	0,721	0,180	0,230	11,948	88,051	23,784	295,460
1440	0,936	0,753	0,183	0,243	12,623	87,376	24,522	304,624

Tableau IV.3 : Résultats de la migration de l'esbiothrine dans l'étuve à 165°C

t (h)	m _i (mg)	m _f (mg)	m _i -m _f (mg)	λ	R (%)	P (%)	P _m (mg)	d _p (mg/dm ²)
0	0,957	0,957	0,000	1,925	100,000	0,000	0,000	0,000
5	0,921	0,857	0,064	1,875	97,400	2,597	0,717	8,911
10	0,902	0,833	0,069	1,795	93,246	6,753	1,827	22,698
15	0,940	0,855	0,085	1,762	91,532	8,464	2,387	29,651
20	0,924	0,844	0,080	1,726	89,662	10,332	2,866	35,609

25	0,899	0,813	0,086	1,600	83,116	16,820	4,552	56,514
30	0,899	0,800	0,100	1,575	81,818	18,190	4,905	60,391
40	0,884	0,784	0,101	1,456	75,636	24,312	6,463	80,939
50	0,871	0,762	0,109	1,290	67,012	32,908	8,621	107,099
60	0,936	0,846	0,090	0,995	51,688	48,374	13,565	168,520
120	0,926	0,780	0,146	0,750	38,960	61,390	16,956	210,649
180	0,923	0,762	0,161	0,675	35,060	64,951	17,970	223,213
240	0,933	0,756	0,177	0,625	32,460	67,525	18,910	234,943
300	0,930	0,754	0,176	0,625	32,460	67,525	18,845	234,074
360	0,934	0,764	0,171	0,480	24,930	75,070	21,039	261,363
420	0,907	0,743	0,164	0,430	22,330	77,664	21,129	262,472
480	0,925	0,750	0,175	0,418	21,714	78,236	21,717	269,779
540	0,917	0,750	0,167	0,418	21,710	78,285	21,543	267,628
600	0,930	0,784	0,146	0,443	23,012	76,987	21,470	266,824
960	0,882	0,726	0,156	0,384	19,940	80,058	21,186	263,184
1080	0,892	0,725	0,167	0,353	18,337	81,656	21,860	271,550
1200	0,883	0,725	0,158	0,349	18,120	81,870	21,687	269,403
1440	0,873	0,709	0,164	0,343	17,818	82,186	21,525	267,439

Tableau IV.4 : Résultats de la migration de l'esbiothrine dans l'étuve à 140°C

t (h)	m _i (g)	m _f (g)	m _f -m _i (g)	λ	R (%)	P (%)	P _m (mg)	d _p (mg/dm ²)
0	0,957	0,957	0,000	1,925	100,000	0,000	0,000	0,000
1	0,907	0,839	0,068	1,650	85,714	14,286	3,887	48,288
2	0,907	0,831	0,076	1,456	75,636	24,364	6,629	82,352
3	0,917	0,833	0,084	1,298	67,429	32,571	8,959	111,297
4	0,910	0,796	0,113	1,168	60,675	39,325	10,731	133,304
5	0,903	0,784	0,119	0,987	51,273	48,727	13,202	163,996

6	0,908	0,855	0,053	1,017	52,831	47,169	12,847	159,595
7	0,853	0,729	0,124	0,812	42,182	57,818	14,797	183,819
8	0,905	0,755	0,150	0,785	40,779	59,221	16,078	199,732
9	0,859	0,727	0,132	0,600	31,169	68,831	17,740	220,371
10	0,885	0,759	0,126	0,587	30,493	69,507	18,454	229,242
14	0,887	0,746	0,142	0,668	34,701	65,299	17,380	215,900
16	0,887	0,747	0,140	0,575	29,870	70,130	18,659	231,795
18	0,903	0,748	0,156	0,512	26,597	73,403	19,885	247,016
20	0,936	0,783	0,153	0,473	24,571	75,421	21,183	263,138
24	0,934	0,782	0,153	0,470	24,416	75,421	21,183	263,147

Tableau IV.5 : Résultats de la migration de l'esbiothrine dans l'étuve à 120°C

t (h)	m_i (g)	m_f (g)	m_i-m_f (g)	λ	R (%)	P (%)	P_m (mg)	dp (mg/dm²)
0	0,957	0,957	0,000	1,925	100,000	0,000	0,000	0,000
1	0,910	0,854	0,056	1,700	88,312	11,688	3,190	39,626
2	0,887	0,831	0,057	1,500	77,970	22,030	5,864	72,847
3	0,908	0,844	0,065	1,360	70,649	29,351	7,999	99,362
4	0,900	0,832	0,069	1,285	66,753	33,247	8,979	111,536
5	0,886	0,812	0,074	1,212	62,961	37,039	9,841	122,243
6	0,894	0,818	0,076	1,168	60,675	39,325	10,546	131,003
7	0,912	0,842	0,070	1,243	64,571	35,429	9,694	120,427
8	0,910	0,823	0,087	0,985	51,169	48,831	13,327	165,547
9	0,909	0,826	0,083	1,085	56,364	43,636	11,905	147,887
10	0,868	0,810	0,058	0,967	50,234	49,766	12,953	160,909
14	0,856	0,746	0,110	0,710	36,883	63,117	16,201	201,253
16	0,893	0,776	0,117	0,842	43,740	56,260	15,069	187,188
18	0,885	0,774	0,111	0,655	34,026	65,974	17,510	217,518
20	0,881	0,773	0,107	0,548	28,468	71,532	18,895	234,724

24	0,934	0,835	0,099	0,512	26,597	73,402	20,558	255,386
----	-------	-------	-------	-------	--------	--------	--------	---------

Tableau IV.6 : Résultats de la migration de l'esbiothrine dans l'étuve à 100°C

t (h)	m _i (g)	m _f (g)	m _i -m _f (g)	λ	R (%)	P (%)	P _m (mg)	d _p (mg/dm ²)
0	0,957	0,957	0,000	1,925	100,000	0,000	0,000	0,000
1	0,915	0,871	0,045	1,789	92,935	7,065	1,940	24,102
2	0,931	0,888	0,044	1,775	92,208	7,792	2,177	27,045
3	0,930	0,878	0,052	1,750	90,909	9,091	2,537	31,521
4	0,936	0,881	0,055	1,600	83,117	16,883	4,741	58,898
5	0,907	0,853	0,054	1,587	82,441	17,559	4,778	59,350
6	0,922	0,864	0,058	1,597	82,961	17,039	4,711	58,521
7	0,866	0,816	0,050	1,577	81,922	18,078	4,696	58,330
8	0,929	0,870	0,058	1,552	80,623	19,377	5,398	67,055
9	0,919	0,861	0,058	1,525	79,221	20,779	5,730	71,181
10	0,875	0,820	0,055	1,518	78,857	21,143	5,549	68,929
14	0,922	0,857	0,065	1,500	77,922	22,078	6,109	75,893
16	0,900	0,833	0,066	1,425	74,026	25,974	7,009	87,070
18	0,916	0,848	0,068	1,325	68,831	31,169	8,567	106,423
20	0,901	0,836	0,065	1,250	64,935	35,065	9,480	117,766
24	0,865	0,799	0,065	1,250	64,935	35,065	9,480	112,866

- [1] Rapport BRGM, «les retenues collinaires de mayotte : environnement et qualité biologiques des eaux bilan pesticides», Ed L. Amalric, 2007.
- [2] C. Vallet, «Modélisation du devenir des produits phytosanitaires dans le cadre d'un petit bassin versant agricole», mémoire de fin d'études, Strasbourg, 2006.
- [3] A. Chahine, «Modélisation de la dispersion aérienne de pesticides des échelles locales aux échelles régionales, influence des aménagements et quantification des niveaux d'exposition», thèse doctorat, Montpellier, 2006.
- [4] C. Pennetier, «Interactions entre insecticides non-pyréthroïdes et répulsifs pour la lutte contre *Anopheles gambiae* : Mécanismes, efficacité et impact sur la sélection de la résistance», thèse doctorat, Montpellier I, 2008.
- [5] S. Boyer, «Résistance Métabolique des Larves de Moustiques aux Insecticides: Conséquences Environnementales», thèse doctorat, Grenoble I, 2006.
- [6] O. Dieye, «Etude analytique et toxicologique que de pesticides présents dans les effluents liquides d'une usine de formulation: SENCHIMA6», thèse doctorat, Dakar, 1998.
- [7] C. Goislard, « les répulsifs anti-moustiques à l'officine», thèse doctorat, Angers, 2012.
- [8] Rapport ANSES, «Recherche d'insecticides potentiellement utilisables en lutte antivectorielle», Ed. Maisons-Alfort, 2011.
- [9] «LES INSECTICIDES les formes galéniques disponibles et leur utilisation», Juillet 2011.
- [10] J.R. Plimmer, «Les produits chimiques dans l'agriculture», 26 (2).
- [11] Rapport MDDEP, «L'usage d'insecticides et de rodenticides et le certificat de qualification», Ed. M. Louison Fortin, 2006.
- [12] Rapport HESP, «Estimation des expositions de la population générale aux insecticides : les organochlorés, les organophosphorés et le pyréthroïdes», Ed. D. Aligon, 2010.
- [13] Z. Amougou, «Etude qualitative de la faune culicidienne de l'étang du quartier mairie» mémoire DEA, Yaoundé, 2010.
- [14] M. Alaoui boukhris, «Activités larvicides des extraits de plantes sur les larves de moustiques vecteurs de maladies parasitaires», mémoire Master II, Béjaia, 2009.
- [15] Rapport DRE, «Note concernant les précautions environnementales prises dans le cadre de la lutte anti-vectorielle contre le chikungunya. », Ed. D. Weinling, Saint-Denis, 2006.
- [16] Rapport DRASSR, « les produits insecticides», Paris, Février 2006.

- [17] Rapport IRD, «La lutte antivectorielle en France», Ed. D. Fontenille et al, Marseille, 2009.
- [18] Rapport USEPA, «Reregistration for Allethrins», ed R. P. Keigwin, 2009.
- [19] Rapport INSP, «profil toxicologique des insecticides retenus pour le contrôle des insectes adultes impliqués dans la transmission du virus du Nil occidental», Ed S.Onil, L. St-Laurent, Québec, 2005.
- [20] Narendra M., Kavitha G., Padmavathi P., Helah Kiranmai A. and Varadacharyulu N. C , «Allethrin-induced biochemical changes and properties of human erythrocyte membrane», (2008), 2 (1), 024-029.
- [21] Rapport, “esbiothrine (s-bioallethrine)”, Ed.Thurston County Health Department Olympia, 2012.
- [22] Rapport, « L'OMS a recommandé la classification des pesticides (esbiothrine) par risque et les directives de classification Mondiale de la Santé », Ed. Mondiale de la Santé, Genève, 2002.
- [23] Rapport, LIMARU NV « Esbiothrine technical », www.Limaru.com
- [24] Rapport, «d-trans ALLETHRIN 75/25 SAFETY DATA SHEET», Ed. Quality and Environmental Management System, 2006
- [25] Roussel Uclaf, «Esbiothrin: Physico-chemical characterisation», Sumitomo Document A92705, unpublished, 1992.
- [26] H. Weiyuan, «Insecticides : Comité technique d'Esbiothrin 93».
- [27] J. Sérandour, «Contribution à l'étude des moustiques anthropophiles de France : le cas particulier du genre *Coquillettidia*», thèse doctorat, Grenoble I, 2007.
- [28] R. Moreau, «SPF Santé publique, Sécurité de la Chaîne alimentaire et Environnement Direction générale Environnement Fiche Sécurité : diffuseur anti-moustiques», Bruxelles, 2009.
- [29] Vercoe, R.R. et J.C. Malone, 1969. Dermal irritancy of pyrethroids and piperonyl butoxide to rabbits. Berkhamsted, United Kingdom, Wellcome Foundation Ltd, 5 pp (Report No. WELLBA- 69.19.03/A) (Unpublished proprietary data supplied by Roussel Uclaf).

- [30] Nakanishi, M., Mukai, T., Takeuchi, M. et M. Edanaga, 1970. Toxicological studies on a new pyrethroid: Kikuthrin. Part I. Studies on insecticide V. *Botyu-Kagaku*, 35: 103-112.
- [31] Sato, H., Arai, M., Hagiwara, A. et M. Arai, 1985. Chronic toxicity and oncogenicity study of Pynamin Forte in rats. Nagoya, Japan, Daiyu-kai Institute of Medical Sciences (Technical Report No. KT-51-0058) (Proprietary data made available by Sumitomo Chemical Co., Ltd).
- [32] J. Miyamoto, Degradation, metabolism and toxicity of synthetic pyrethroids *Environ. Health Perspect.*, (1976), 14,15-28.
- [33] Elliott, M., Janes, N.F., Kimmel, E.C. et J.E. Casida, b. Metabolic fate of pyrethrin I, pyrethrin II and allethrin administered orally to rats. *Agric. Food Chem.*, (1972) 20, 300-313.
- [34] M. Krouit, «Vers de nouveaux films de photo bactéricides élaboré à partir de cellulose et de porphyrines», these doctorat, Limoges, 2006.
- [35] These estimation methods were developed by Diffusion Coefficients in Air and Water by William A. Tucker and Leslie H. Nelken, Chapter 17 in *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*, Warren J. Lyman, William F. Reehl and David H. Rosenblatt, editors, American Chemical Society, 1982.
- [36] W.H. Press, *Numerical Recipes in Pascal*. Ed. Cambridge University Press, New York, 1989.
- [37] P.R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, 2nd ed, Ed. Mc Graw-Hill, Boston, 1992.
- [38] Rapport afsset, spirale anti-moustique «Risque sanitaires liées à l'exposition aux émissions de fumes», saisine n° 2008/007, 2010
- [39] J.Vergnaud, « liquid transport process in polymeric materials modeling and industrial application », Ed. prentice hall international, London, 1991.
- [40] M. Hamdani , A. Feigenbaum ,J. M. Vergnaud , «Prediction of worst case migration from packaging to food using mathematical models», (1997), 14 (5), 499-506.
- [41] A.Dufresne, «nanocellulose from nature to high performance tailored materials», Ed. Walter de gruyter, Gottingen, 2012.
- [42]P.Y. Pennarun, P. Dole, A.Feigenbaum, « Functional Barriers in PET Recycled Bottles.PartI. Determination of Diffusion Coefficients in Bioriented PET with and Without Contact with Food Simulants», (2004), 92, 2845-2858.

- [43] J. Crank, “The Mathematics of Diffusion”, Ed. oxford science publication, oxford, 1975.

Résumé

Notre objectif et notre souhait à travers cette étude est la migration d'esbiothrine à partir de pastilles dans la perspective de modéliser son comportement et de là à prédire sa toxicité vis-à-vis la santé humaine et de l'environnement.

Nous avons présenté les différentes méthodes de la migration de l'esbiothrine dans la tablette ainsi que les résultats concernant les paramètres optimaux étudiés à savoir :

- La température ;
- Le temps de séjours ;
- Le volume de la solution ;
- La nature du solvant.

Aussi l'étude de la migration à partir d'un diffuseur électrique commercial. Les résultats de cette étude sont par la suite confrontés entre autres au modèle diffusionnel ainsi qu'à la dose sans effets nocifs observés.

Mots Clés : Les pyréthriinoïdes, l'esbiothrine, le pyrèthre naturel. Pate de papier