

Abstract

Pesticides are semi volatile organic compounds used to control pests that risks crops, animals, humans, or the environment. When applied to the soil or crops, they have the potential to accumulate not only within the crops themselves but also to be transported through air, soil, and water across long distances, posing a major source of pollution within ecosystems. Pesticides can undergo biotic and abiotic degradation pathways. In the atmosphere, abiotic degradation of pesticides occurs mainly by photolysis, and chemical reactions initiated by radicals and atmospheric oxidants. In this thesis, we theoretically studied the environmental degradation by hydroxyl radical (HO^\bullet) of three used pesticides: phosmet, chlorpyrifos (CPF), and fenpyrazamine (FPA), using DFT calculations at the M06-2X/6-311++G(3df,3pd)//M06-2X/6-31+G(d,p) level of theory. Three different reaction pathways were considered: formal hydrogen transfer (FHT), radical adduct formation (RAF), and single electron transfer (SET). The thermodynamics, mechanisms, and kinetics of the reactions, as well as the lifetime of these pesticides were examined in both gas and aqueous phases at different temperatures (*i.e.*, 253-323 K). The further oxidation of main radical products obtained from the decomposition of the pesticides were studied towards different oxidizing agents in aquatic environment such as O_2 , HO^\bullet , $\bullet\text{NO}$, and $\bullet\text{NO}_2$ at 298 K. Finally, the ecotoxicity of these pesticides and their degradation by-products were estimated in the aquatic environment to understand their impact on aquatic species.

Keywords: pesticides, atmosphere, molecular simulations, HO^\bullet radical, kinetics, ecotoxicity

Résumé

Les pesticides sont des composés organiques semi-volatils utilisés pour lutter contre les ravageurs qui mettent en danger les cultures, les animaux, les humains ou l'environnement. Lorsqu'ils sont appliqués sur le sol ou les cultures, ils peuvent non seulement s'accumuler dans les cultures elles-mêmes, mais également être transportés dans l'air, le sol et l'eau sur de longues distances, constituant ainsi une source majeure de pollution au sein des écosystèmes. Les pesticides peuvent subir des voies de dégradation biotiques et abiotiques. Dans l'atmosphère, la dégradation abiotique des pesticides se produit principalement par photolyse et par réactions chimiques initiées par les radicaux et les oxydants atmosphériques. Dans cette thèse, nous avons étudié théoriquement la dégradation environnementale par radical hydroxyle (HO^\bullet) de trois pesticides utilisés : le phosmet, le chlorpyrifos (CPF) et le fenpyrazamine (FPA), en utilisant des calculs DFT au M06-2X/6-311++G(3df,3pd)//M06-2X/6-31+G(d,p) niveau de théorie. Trois voies de réaction différentes ont été considérées : le transfert formel d'hydrogène (FHT), la formation de produits d'addition radicalaires (RAF) et le transfert d'électrons uniques (SET). La thermodynamique, les mécanismes

et la cinétique des réactions, ainsi que la durée de vie de ces pesticides ont été examinés en phase gazeuse et aqueuse à différentes températures (253-323 K). L'oxydation ultérieure des principaux produits radicalaires issus de la décomposition des pesticides a été étudiée vis-à-vis de différents agents oxydants en milieu aquatique tels que O_2 , HO^\bullet , $^\bullet NO$, et $^\bullet NO_2$ à 298 K. Enfin, l'écotoxicité de ces pesticides et leur dégradation Les sous-produits ont été estimés dans le milieu aquatique pour comprendre leur impact sur les espèces aquatiques.

Mots clés: pesticides, atmosphère, simulations moléculaires, radical HO^\bullet , cinétique, écotoxicité