

PROCÉDÉ DE RÉDUCTION DES DÉCHETS DE PESTICIDES

Geoffrey Lespagnol, Jean-Louis Taverdet*

Laboratoire chimie et environnement, Faculté des sciences et techniques de Saint-Étienne

L'absorption et la désorption d'une molécule modèle par un superabsorbant commercial, un copolymère acrylamide-acrylate de sodium réticulé, sont étudiées dans différentes conditions en vue de son utilisation comme système à libération contrôlée de pesticide en agriculture. Des isothermes d'absorption et de désorption sont donc construites en fonction de la concentration en matière active et de la nature du milieu de relargage: air, eau et sol. Les résultats obtenus indiquent que le piégeage du pesticide dans le copolymère retarde sa libération.

The absorption and the desorption of a drug model by a commercial superabsorbent, a crosslinked copolymer of acrylamide and sodium acrylate, are investigated according to various operative conditions in order to use it as a controlled delivery system of pesticide in the agricultural section. Therefore, sorption isotherms are determined as a function of active agent concentration and of the type of the release medium: air, water and soil. Simple models are set up in order to simulate the sorption kinetics in some cases. This work shows that the release of the drug model is slackened in all cases; the delay is particularly important when the superabsorbent is used with a sandy soil.

INTRODUCTION

L'utilisation de plus en plus intensive des produits phytosanitaires en agriculture conduit à des problèmes de pollution de l'atmosphère, des sols, des eaux souterraines et de surface. Si l'emploi de ces pesticides qui ont pour rôle de réguler la croissance des végétaux et de lutter contre les parasites est aujourd'hui indispensable, la nuisance qu'ils causent à l'environnement est de plus en plus importante.

La maîtrise de cette pollution passe obligatoirement par l'évolution de certaines pratiques agricoles. Certains travaux de recherches vont déjà dans ce sens en essayant par exemple de conditionner les pesticides sous forme de micro-particules (microcapsules ou microsphères) ou en les greffant sur des macromolécules support, censées limiter les

pertes en évaporation, dégradation ou lessivage et diminuer les excès en contrôlant la libération de la matière active^[1-8]. Le but de cet article est d'étudier une autre technologie propre, à savoir le piégeage du pesticide dans un matériau polymère superabsorbant. Ces matériaux, qui sont capables d'absorber jusqu'à 500 fois leur poids en eau, peuvent à la fois augmenter la capacité de rétention en eau des sols et contenir le ou les pesticides nécessaires au bon développement de la plante. Ces matériaux faciles à fabriquer et d'un coût relativement peu élevé connaissent déjà un grand succès et leur champ d'application est déjà très vaste: domaine médical et pharmaceutique, domaine de l'hygiène...^[9-13]. Les superabsorbants du type polyacrylamide font partie de ces matériaux susceptibles de jouer ce rôle. Nous avons donc choisi d'étudier les possibilités d'absorption et de libération de matière active que peut offrir un superabsorbant commercial qui est un copolymère acrylamide - acrylate de sodium réticulé (noté par la suite PAM) de la société SNF-Floerger.

Un travail antérieur^[14] nous a déjà montré que ce matériau peut servir de réservoir d'eau dans les périodes sèches et qu'il est plus particulièrement intéressant sur sol sableux. Nous avons donc poursuivi le travail engagé en étudiant cette fois son comportement vis-à-vis de l'absorption et de la désorption d'un simulant de produit agropharmaceutique: le benzoate d'éthyle. Des isothermes d'absorption et de désorption ont été tracées dans différentes situations afin d'examiner si le superabsorbant peut libérer la matière active en diminuant les pertes tout en gardant son efficacité. Le benzoate d'éthyle a été choisi pour ses propriétés analogues à celles d'un certain nombre de pesticides: analogie de la structure chimique, solubilité dans l'eau, pression de vapeur saturante et sans l'inconvénient de la toxicité.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Les produits utilisés

Le benzoate d'éthyle (noté par la suite BE) est un produit Acros-Organics à 99 % de pureté. Le superabsorbant utilisé (PAM) est un copolymère 70 % acrylamide - 30 % acry-

late de sodium (réticulé par 500 – 700 ppm de N, N'méthylène-bis-acrylamide (NNMBA)) de la société SNF Floerger, de référence PR 3005 B (en grains blancs de taille inférieure à 1 mm) ou PR 3005 A (en grains de taille comprise entre 1 et 4 mm).

Dosage du benzoate d'éthyle

Le benzoate d'éthyle est dosé par spectrophotométrie UV grâce à un spectrophotomètre Hitachi - I 100 ($\lambda_{\text{max}} = 231 \text{ nm}$).

Description des manipulations d'absorption

Des disques secs de PAM ($D = 2,7 \text{ mm}$; $e = 0,4 \text{ mm}$) sont immergés, dans des flacons hermétiquement fermés pour éviter l'évaporation avec chaque fois un disque, soit dans le BE pur, soit dans une solution aqueuse de BE à 400 mg/l ou encore dans de l'eau permutée. Les disques sont sortis de la solution à des instants déterminés à l'avance. Les disques sont pesés et le BE restant dans la solution aqueuse est analysé. Ces expériences sont réalisées en triplicat à la température du laboratoire (env. 20 °C).

Description des manipulations de désorption

Toutes les expériences de désorption sont réalisées en triplicat et les résultats présentés sont la moyenne des trois mesures.

Désorption du BE dans de l'eau permutée

10 disques de PAM (diamètre $D = 26 \text{ mm}$ et épaisseur $e = 5 \text{ mm}$) préalablement saturés avec une solution aqueuse de BE à 400 mg/l sont immergés dans un litre d'eau permutée, placés dans un flacon hermétiquement clos et sous agitation douce afin que les disques se trouvent entre deux eaux pour permettre d'une part que toute la surface reste disponible pour la désorption et d'autre part afin d'homogénéiser la solution. La température est fixée à 25 °C. À des intervalles de temps déterminés, le BE est dosé dans l'eau.

Désorption du BE dans l'air

Des disques de PAM ($D = 26 \text{ mm}$; $e = 5 \text{ mm}$) saturés avec de l'eau permutée et avec une solution aqueuse de BE à 400 mg/l sont placés dans des boîtes (type boîte de Petri)

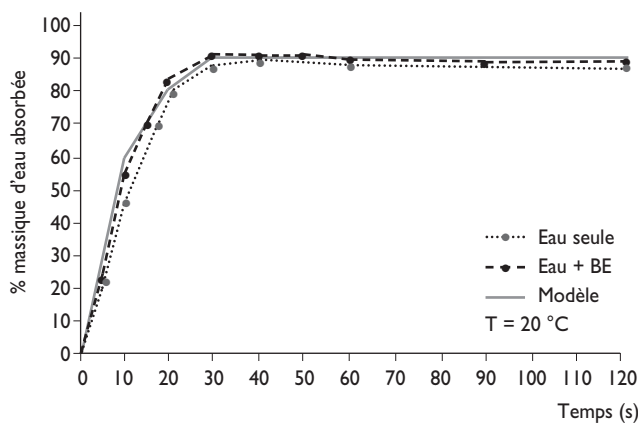


Figure 1 : Isothermes d'absorption de l'eau pure et d'une solution de BE à 400 mg/l

et laissés à l'air libre jusqu'à évaporation complète de l'eau et de la solution. Ainsi disposés, l'évaporation se fait essentiellement par la face supérieure et le bord du disque. À des intervalles de temps déterminés, un disque est prélevé et immergé dans 500 cm³ d'eau permutée afin de désorber la matière active restante dans le PAM. Le dosage du BE est réalisé à l'équilibre de désorption.

Désorption du BE dans du sable

Le dispositif utilisé pour réaliser la désorption du BE dans du sable est le même que celui utilisé lors d'un travail antérieur^[4]. Afin de réduire au maximum les phénomènes d'adsorption, le sable (granulométrie: 0,25-0,5 cm) est préalablement débarrassé du carbonate de calcium par attaque acide (acide chlorhydrique à 1 mol/l) et de la matière organique par oxydation au peroxyde d'hydrogène à 10 % en volume. La colonne de verre est remplie sur une hauteur de 10 cm de sable et abondamment rincée à l'eau permutée. Un disque de PAM saturé de solution aqueuse de BE à 400 mg/l ($D = 20 \text{ mm}$; $e = 5 \text{ mm}$) est placé au dessus des 10 cm de sol et sous 1 cm de sable. Immédiatement après la mise en place du disque, la colonne est traversée par de l'eau permutée avec un débit de 2 cm³/min. Le lixiviat est récupéré dans une éprouvette et le BE, éliminé de la colonne, est dosé en fonction du temps.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Absorption du BE par le PAM

Lorsque le PAM est plongé dans la matière active pure, aucune absorption n'est observée. Ceci est prévisible si l'on considère la structure chimique du BE et celle du PAM. Le premier est un composé lipophile alors que le second est très hydrophile.

En revanche si le superabsorbant est plongé dans une solution aqueuse de BE, il absorbe la solution avec la même vitesse et avec la même masse à l'équilibre qu'avec l'eau pure. De plus, la solution absorbée a la même concentration que la solution initiale. Ces résultats sont illustrés par la figure 1 qui montre les isothermes d'absorption de l'eau pure et d'une solution de BE à 400 mg/l.

L'absorption suit une cinétique d'ordre 1 selon^[15], telle que

$$\ln \left(\frac{M_{\infty}^e}{M_{\infty}^e - M_t^e} \right) = k \cdot t \quad (1)$$

où M_t^e et M_{∞}^e sont les masses d'eau absorbée respectivement au temps t et à l'équilibre et k la constante de vitesse.

La courbe de $\ln \left(\frac{M_{\infty}^e}{M_{\infty}^e - M_t^e} \right)$ en fonction du temps, linéaire, confirme le modèle retenu et permet de calculer la constante de vitesse qui est de $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Désorption du BE dans l'eau permutée

Lorsque le PAM saturé avec une solution aqueuse de BE est immergé dans de l'eau pure, le BE est transféré dans l'eau et l'équilibre est atteint en une heure environ comme le montre la figure 2. L'eau étant agitée en permanence, la concentration en BE dans l'eau est supposée uniforme à

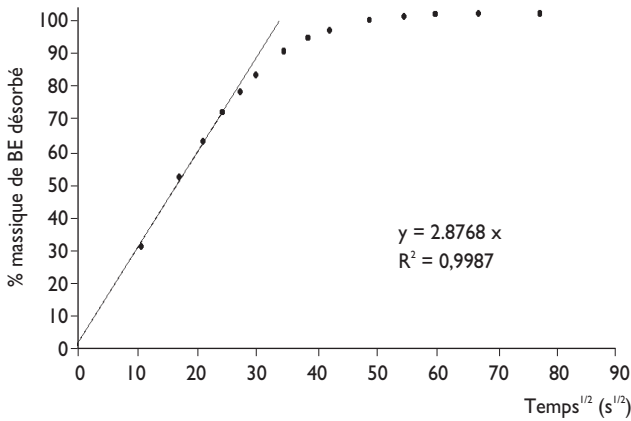


Figure 2

chaque instant. Par conséquent, l'étape limitante du processus de transfert est la diffusion du principe actif dans le réseau macromoléculaire du PAM. Si l'on fait l'approximation que la diffusion sur les bords du disque est négligeable et que la concentration sur les faces du disque est égale à celle de l'équilibre dès l'immersion du PAM dans l'eau, la solution de l'équation de Fick valable pour des temps courts^[16] peut s'écrire dans ces conditions :

$$M_t^{BE} / M_\infty^{BE} = 4 \cdot (D \cdot t / \pi \cdot e^2)^{1/2} \quad (2)$$

où M_t^{BE} et M_∞^{BE} sont les masses de BE désorbé respectivement à l'instant t et à l'équilibre, D est le coefficient de diffusion du BE dans le PAM et e l'épaisseur du disque.

La courbe (figure 2) de la fraction massique de BE désorbé en fonction de la racine carrée du temps, linéaire au début du processus, confirme le modèle retenu et permet de calculer le coefficient de diffusion du BE qui est de $9.4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à 25 °C. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la diffusion des molécules dans les liquides. Ceci montre que dans le superabsorbant saturé, les molécules de BE diffusent aussi facilement que dans le liquide correspondant.

Désorption du BE dans l'air

Des travaux antérieurs^[14] ont montré que l'évaporation de l'eau perméée absorbée dans le PAM se fait à la même vitesse que l'évaporation de l'eau seule. Par contre, une légère différence est observée entre l'évaporation du BE à partir du PAM et l'évaporation du BE à partir d'une solution aqueuse. Le BE s'évaporerait donc un peu moins vite lorsqu'il est absorbé dans le PAM. Cependant, il faut remarquer que le BE s'évapore beaucoup plus vite que l'eau elle-même. En effet, au bout de 3 h environ 90 % du BE a disparu alors que seulement 10 % de l'eau s'est évaporée. Ceci indique un coefficient d'activité élevé, ce qui est souvent le cas avec les pesticides.

Une modélisation de l'évaporation de l'eau

est proposée en écrivant le bilan de matière selon :

$$- \frac{dm}{dt} = \alpha \cdot S \cdot (C_p - C_{ext}) \quad (3)$$

m étant la masse d'eau évaporée en fonction du temps t à travers la surface S .

C_p et C_{ext} sont les concentrations de l'eau de chaque côté de la couche limite, respectivement dans l'air prise à la surface du polymère et dans l'air environnant où elle est supposée constante.

α est le coefficient de transfert.

En supposant la masse volumique du PAM saturé constante et égale à celle de l'eau :

$$\frac{dm}{dt} = - \rho \cdot \frac{d(\pi \cdot r^2 \cdot e)}{dt} \quad (4)$$

r étant le rayon du disque et e l'épaisseur, variant tous les deux avec t .

En admettant que l'évaporation se fasse de manière isotrope, le rapport $a = r/e$ reste constant (vérifié par l'expérience). D'où :

$$- \frac{dm}{dt} = \frac{3 \cdot \rho \cdot \pi \cdot r^2}{a} \cdot \frac{dr}{dt} \quad (5)$$

D'après les conditions opératoires, l'eau s'évapore par une face du disque et par le bord, d'où :

$$S = \pi \cdot r^2 \cdot \left(\frac{2}{a} + 1 \right) \quad (6)$$

En combinant (3), (5) et (6) on obtient :

$$dr = \frac{- \alpha \cdot (C_p - C_{ext}) \cdot (a + 2)}{3 \cdot \rho} \cdot dt \quad (7)$$

En faisant l'approximation, tout à fait justifiée, que $C_p - C_{ext}$ ne varie pas pendant le temps d'évaporation, l'intégration de (7) entre r_0 (rayon initial du disque) et r donne en posant

$$K = \frac{\alpha \cdot (C_p - C_{ext}) \cdot (a + 2)}{3 \cdot \rho} ;$$

$$r = - K \cdot t + r_0 \quad (8)$$

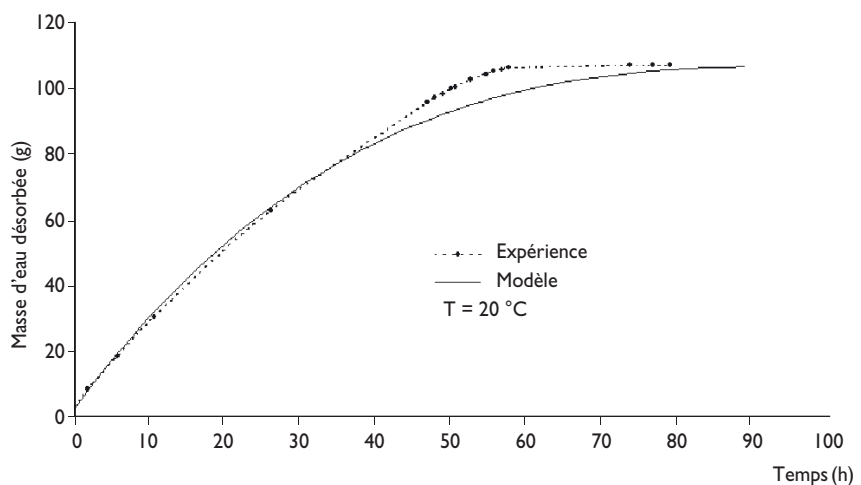


Figure 3: Désorption de l'eau à partir du PAM

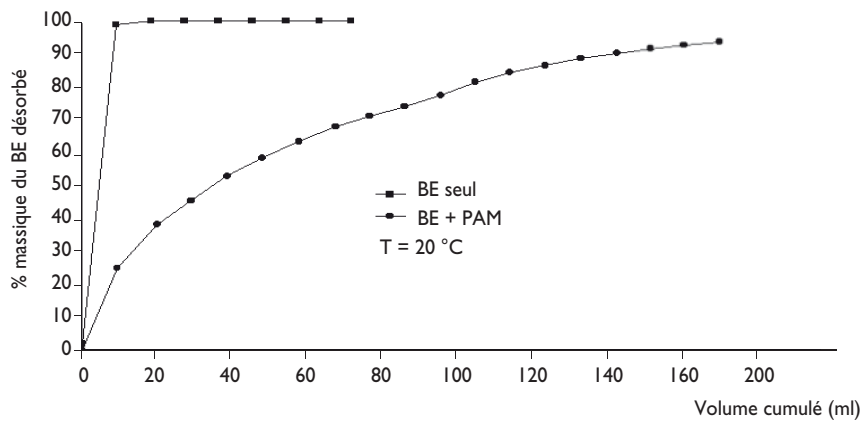


Figure 4

En remplaçant r par la relation (8) dans

$$m = \rho \cdot \left(\frac{\pi \cdot r_o^3}{a} - \frac{\pi \cdot r^3}{a} \right)$$

nous obtenons :

$$m = \frac{\rho \cdot \pi}{a} \cdot \left(3 \cdot r_o^3 \cdot K \cdot t - 3 \cdot r_o \cdot K^2 \cdot t^2 + K^3 \cdot t^3 \right) \quad (9)$$

La courbe expérimentale et la courbe théorique représentées sur la figure 3 montrent un bon accord entre les valeurs obtenues par l'expérience et les valeurs calculées (avec $a = 3.4$ et $K = 3.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$). Le modèle pourra permettre de simuler l'évaporation de l'eau, mais également de savoir à quel moment il n'y aura pratiquement plus de BE puisque 90 % de ce dernier a disparu lorsque 10 % de l'eau s'est évaporée.

Désorption du BE dans du sable

Il nous a semblé intéressant pour compléter cette étude de comparer la libération du BE dans un dispositif hydrodynamique plus proche de la réalité. Le BE est appliqué dans une colonne de sable, d'une part à partir d'une solution aqueuse seule et d'autre part à partir de la solution aqueuse piégée dans le PAM selon le protocole de la partie expérimentale. Les résultats obtenus, représentés sur la figure 4 montrent clairement l'intérêt de piéger un principe actif dans un matériau polymère superabsorbant. En effet, sans PAM le BE est éliminé au premier lessivage (soit les 10 premiers cm^3 qui ont percolés) alors qu'il faut 20 fois plus d'eau pour libérer le principe actif lorsqu'il est piégé dans le PAM.

CONCLUSION

Cette étude montre que le piégeage de matière active par un superabsorbant est possible. Elle montre également que, si les pertes par évaporation ne sont pas sen-

siblement réduites, les pertes par lessivage sont plus lentes et permettent donc au principe actif d'être efficace plus longtemps. De ce fait la pollution s'en trouve réduite.

* **Geoffrey Lespagnol (doctorant) et Jean-Louis Taverdet (Professeur),**

Laboratoire chimie et environnement - Faculté des sciences et techniques - 23, rue du Docteur Paul Michelon - 42023 Saint-Etienne cedex 2

Bibliographie

- [1] Markus A. 1996; *Drugs and the pharmaceutical sciences*, vol 73, 73-91.
- [2] Bichara A, Montheard JP, Taverdet JL. 1998; *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 4410 (254): 47-54.
- [3] Thies C. 1996; *Drugs and the pharmaceutical sciences*, vol 73, 1-19.
- [4] Jegat C, Taverdet JL. 2000; *Polymer Bulletin*, 44, 345-351.
- [5] Vandegaert JE, Wayne NJ. U.S. Patent 3, 577, 515.
- [6] Shimkin J. 1985; U.S. Patent 4, 497, 793.
- [7] Cantilli J. 1977; *German Patent* 2, 722, 973.
- [8] Koestler RC. 1982; U.S. Patent 4, 360, 376.
- [9] Peppas NA. 1987; *Hydrogels in medicine and pharmacy*, vol. I-III. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [10] Park K, Shalaby SWS, Park H. 1993; *Biodegradable hydrogels for drug delivery*. Technomic, Lancaster, PA.
- [11] Klumb LA, Horbett TA. 1993; *J. Controlled Release*, 27: 95-114.
- [12] Shino D, Kataoka K, Kotama Y, Yokoyama M, Okano T, Sakurai Y. 1993; *Proceeding of the First International Conference on Intelligent Materials*. Technomic, Lancaster, PA, 301-304.
- [13] Am Ende MT, Hariharan D, Peppas NA. 1995; *React. Pym.*, 25: 127.
- [14] Chatzopoulos F, Fugit JL, Ouillon I, Rodriguez F, Taverdet JL. 2000; *European Polymer Journal*, 36: 51-60.
- [15] Aoun J. 1991. Thèse. Chambery.
- [16] Crank J. 1975; *The mathematics of Diffusion*, 2nd ed. Oxford Clarendon Press.