

# Agents de surface et formulations phytosanitaires

Line Fiquet\* ingénieur, directrice des laboratoires Witco

## Surfactants and agrochemical formulations

In agrochemicals, surfactants are used as auxiliaries for the formulation and also application of pesticides. Their main interest is related to their emulsifying, dispersing and wetting properties.

A review of the various commercial presentations of agrochemical formulations is given, with comments on their advantages and disadvantages for the end-user, and also some indication of the role of surfactants in these formulations.

The pressure of economic, legal, and environmental aspects is emphasized through various technical and market data, pointing out the trends in agrochemical formulations.

*Agent de surface, tensioactif, formulation, phytosanitaire.*

*Surfactant, formulation, agrochemicals.*

Les premiers traitements chimiques utilisés par l'homme pour protéger son environnement et ses récoltes remontent à 1843 avec l'emploi du soufre utilisé en poudre.

Depuis cette époque, des molécules biologiquement actives sur les nuisances apportées par les insectes, champignons, mauvaises herbes ont été développées par la recherche des grands groupes chimiques.

Dès l'apparition de la première molécule pesticide d'importance en 1940, le DDT, s'est posé le problème de sa présentation commerciale et de son mode de diffusion pour une manipulation aisée et une meilleure efficacité. Nombre de substances actives pesticides sont insolubles dans l'eau et l'utilisation d'une grande quantité de solvants pour les disperser entraîne, d'une part, un problème de confort et de santé de l'utilisateur, d'autre part un problème de coût.

Là interviennent donc les agents de

surface, plus couramment appelés tensioactifs, dont les propriétés spécifiques de mouillants, émulsifiants et dispersants sont particulièrement recherchées pour rendre les pesticides facilement utilisables et efficaces à faibles doses. Les doses classiques d'emploi des formulations phytosanitaires vont actuellement de quelques grammes à l'hectare à quelques kilogrammes selon la concentration et l'efficacité de la substance active [5]. La dispersion du produit de traitement et sa pulvérisation en fines gouttelettes au moment de l'emploi permettent à la substance active de se répartir sur les plantes ou sur la cuticule des insectes, d'où l'importance des auxiliaires comme les agents de surface.

Les agents de surface représentaient en Europe de l'Ouest, en 1993, un marché d'environ 77 millions de dollars, pour un volume de l'ordre de 38 000 t. Au niveau mondial, le marché est évalué à environ 130 000 t. Ces chiffres sont faibles comparés à la consommation totale de tensioactifs toutes applications, mais ils se situent sur un créneau de spécialité [5, 14].

## Modes d'action des tensioactifs utiles dans les formulations phytosanitaires

De par leur structure, tête polaire ayant de l'affinité pour les phases aqueuses et longue chaîne hydrocarbonnée, de caractère hydrophobe, ayant de l'affinité pour les phases huileuses, les agents de surface présentent une *action émulsifiante*.

Quand un agent de surface se trouve en présence de 2 phases non miscibles comme l'eau et l'huile, il tend à se rassembler à l'interface entre les deux liquides, les têtes polaires se regroupant vers l'eau et les chaînes hydrophobes dans l'huile et, selon la nature de l'agent de surface et les caractéristiques et proportions des 2 phases, eau et huile, il peut réduire suffisamment la tension interfaciale eau/huile pour, avec l'énergie apportée par une agitation du milieu, entraîner la formation de gouttelettes d'une des phases dans l'autre [1]. L'émulsion obtenue comprend donc une phase continue et la phase dispersée constituée des fines gouttelettes stabilisées. Les mécanismes qui régissent la stabilisation des gouttelettes et évitent

\* Witco, rue de Gravetel,  
76320 Saint-Pierre-les-Elbeuf.  
Tél. : 35.81.47.35.  
Fax : 35.78.88.41.

leur coalescence sont essentiellement de deux types : répulsion stérique et répulsion électrostatique (figure 1).

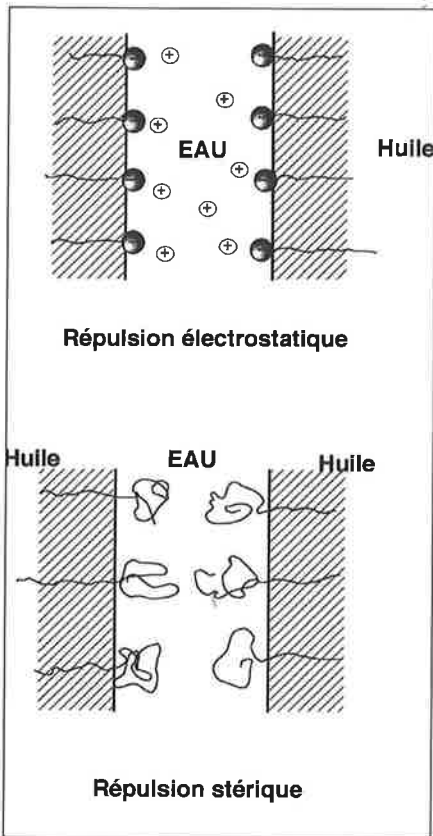


Figure 1 - Mécanismes de stabilisation des gouttelettes dans une émulsion.

De nombreux pesticides sont insolubles dans l'eau et, étant préalablement solubilisés dans un solvant organique, ils pourront être émulsionnés dans l'eau au moment de l'application par un choix approprié de tensioactifs.

Parmi les critères de choix, figure le HLB, ou balance hydrophile-lipophile, nombre conventionnel sans unité qui classe les tensioactifs en fonction de l'importance de leurs chaînes et groupes polaires hydrophiles et de leurs groupes ou chaînes lipophiles. Les tensioactifs les plus hydrophiles ont les HLB les plus élevés sur une gamme courante allant de 1 à 20 : 1 est le HLB de l'acide oléique, 20 celui d'un produit très hydrophile comme l'alkyléthersulfate de sodium qui est la base moussante et lavante des shampoings.

La mise en émulsion d'un liquide huileux nécessite l'utilisation de tensioactifs de HLB donné, fixe et caractéristique de chaque huile. Le choix du tensioactif (ou des mélanges de tensioactifs) qui permettra d'émulsionner l'huile sera donc déterminé par ce HLB requis.

L'autre critère à prendre en compte est la structure de l'agent de surface. Il peut être ionique, avec une tête polaire, soit anionique comprenant un groupement sulfate, phosphate ou carboxylate, soit cationique comprenant un groupement ammonium quaternaire. Quand la tête polaire est non ionique, elle est constituée de motifs éther résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène sur un groupement hydroxyle ou carboxylique. La chaîne hydrophobe peut, quelle que soit la partie polaire, être un radical alkyl linéaire ou branché avec un nombre de carbones allant classiquement de C<sub>8</sub> à C<sub>18</sub>. Les alkylaromatiques représentent l'autre grande catégorie de chaîne hydrophobe historiquement connue, en particulier les alkylphénols avec des chaînes carbonées sur le noyau de C<sub>8</sub> à C<sub>12</sub>.

Les émulsifiants de choix pour le domaine phytosanitaire sont essentiellement, en anioniques, le dodécylbenzène sulfonate de calcium, produit phare de ces dernières années, le contre-ion calcium permettant d'obtenir une très bonne solubilité dans les huiles ; les alkylarylsulfonates d'amines, les phosphates esters d'alcools gras éthoxylés ou d'alkylphénols éthoxylés (figure 2).

En non ioniques, les plus usités sont les alkylphénols éthoxylés et alcools gras éthoxylés (figure 3). Les non ioniques du type huiles de ricin et les acides gras éthoxylés figurent aussi parmi les bons émulseurs.

Une catégorie intéressante est celle des bloc-polymères et polymères séquencés. Cette appellation couvre une gamme de composés de poids moléculaire allant de 2 000 à plus de 5 000, constitués de chaînons hydrophiles de molécules d'oxyde d'éthylène condensées et de chaînons lipophiles de molécules d'oxyde de propylène condensées, sur un initiateur à fonction hydroxyle simple ou multiple de petit poids moléculaire. Ces non ioniques particuliers agissent comme des agents couplants, du fait

de leurs longues chaînes polaire et apolaire (figure 4).

Pour obtenir toutes les caractéristiques souhaitées d'une émulsion, il faut généralement formuler des mélanges d'un tensioactif lipophile comme le dodécylbenzènesulfonate de calcium, et d'un ou plusieurs non ioniques, pour développer des effets de synergie. Ces effets s'expliquent en particulier par la stabilisation de l'interface eau-huile grâce à la répartition de molécules encombrées stériquement et de molécules à tête polaire ionique [2] (figure 5).

En dehors de son action émulsifiante, le tensioactif peut être un agent dispersant. Pour disperser une particule solide dans un milieu, par exemple l'eau, il faut vaincre des forces de plusieurs natures : la force gravimétrique qui entraîne les particules lourdes vers le fond du récipient et les forces d'attraction entre particules (van der Waals, stérique, électrostatique).

Dans ce domaine, les agents de surface agissent, d'une part, en assurant un enrobage de la particule par l'adhé-

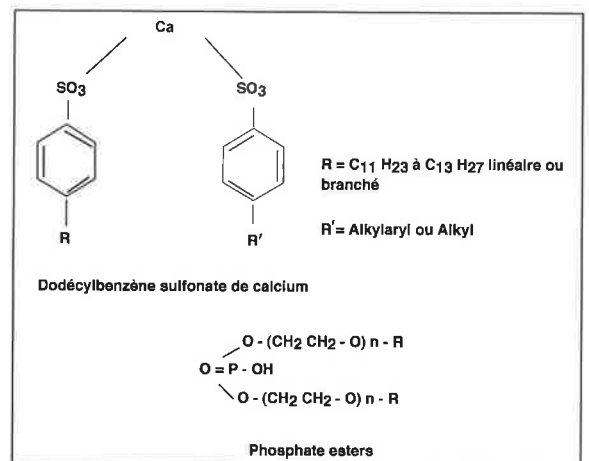


Figure 2 - Émulsifiants anioniques pour phytosanitaires.

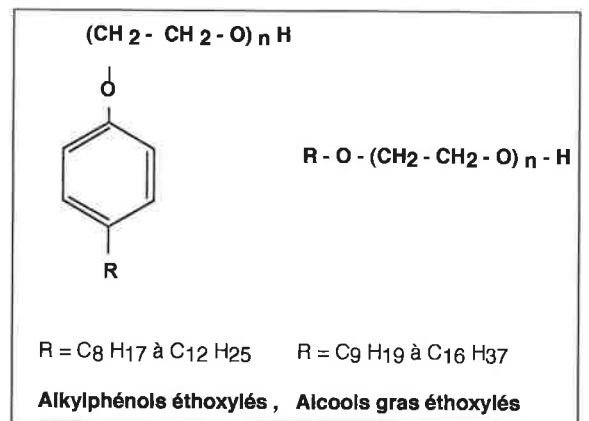


Figure 3 - Émulsifiants non ioniques pour phytosanitaires.

sion de leurs chaînes lipophiles ayant une affinité pour la surface de la particule, modifiant ainsi les forces d'attraction stérique et de van der Waals, d'autre part en assurant une répulsion électrostatique [1-4].

Les agents de surface dispersants de choix sont donc des anioniques, qui permettent par dissociation de charger la particule négativement, et des non ioniques à longue chaîne ou des non ioniques polymères, ou des polymères à caractère tensioactif. En général, le choix se porte sur des produits à chaînes hydrophobes présentant une structure non ordonnée, l'enroulement mobile des chaînes assurant une bonne couverture de la particule.

Les dispersants les plus utilisés dans le domaine sont les alkylnaphtalène sulfonates de sodium, les lignosulfonates de sodium et les phosphate esters (figure 6). Ces tensioactifs sont en général peu moussants, ce qui est favorable dans le cas où la dispersion des particules s'accompagne d'un broyage.

Enfin, une autre propriété importante des tensioactifs pour le domaine phytosanitaire est l'action de mouillage. Les mouillants sont nécessaires quelle que soit la présentation pour assurer une bonne pénétration sur les surfaces à traiter, sol ou plantes, ou insectes ; en particulier, ils aident à la pénétration des substances actives dans les cuticules des insectes pour les insecticides, et dans les cuticules des feuilles ou les racines des plantes pour les herbicides. Ces cuticules sont en effet des structures constituées comme une peau et enduites de substances paraffiniques qui les rendent imperméables à l'eau (figure 7).

La goutte de pluie qui tombe sur une feuille reste sous sa forme hémisphérique, sans s'étaler. Une goutte de solution d'un tensioactif mouillant posée sur la même feuille va s'étaler et occuper une surface plus importante, le liquide formant avec la feuille un angle de contact réduit, grâce aux propriétés d'abaisseur de tension superficielle du tensioactif. Cet étalement va aider à la pénétration de la substance active.

Dans les formulations contenant des particules solides et préparées par broyage, les non ioniques mouillants, par exemple des alcools gras éthoxylés, sont également utilisés pour réguler la viscosité du milieu (ils évitent la formation de

gels en mouillant les petites particules) et assurer la désaération du milieu après broyage.

Enfin, au moment de l'emploi, les mouillants sont nécessaires pour les formes solides ou suspensions de solides broyés pour assurer le mouillage par l'eau de dilution et aider à la dispersion.

Grâce à leurs propriétés particulières, les agents de surface sont donc présents dans tous les types de présentations commerciales du domaine phytosanitaire.

### Que peut-on exiger d'une formulation phytosanitaire ? [4, 5]

On demande à un pesticide d'être d'abord efficace biologiquement, l'effet devant être ciblé sur l'objet du traitement. Sa formulation commerciale doit être stable au stockage, sur une période moyenne de 2 ans, dans des conditions climatiques extrêmes de température. Elle doit pouvoir être facilement mise en œuvre : rapidité de dilution dans le réservoir de l'utilisateur, quelles que soient la dureté de l'eau de dilution utilisée et la température ambiante, sous faible agitation ou pas d'agitation (« spontanéité » de la dilution), stabilité sur 24 heures de la forme diluée dans l'eau pour permettre par exemple au fermier de réutiliser un fond de bac. La taille des gouttelettes obtenue lors de l'application est importante pour l'efficacité : pour les insectes volants, elle doit être de 10 à 50 microns, pour le feuillage de 40 à 100 microns et, pour le sol, de 250 à 500 microns.

Côté environnement, les pesticides formulés doivent présenter une innocuité suffisante vis-à-vis des mammifères, des organismes

du sol et de l'eau, ainsi qu'une faible phytotoxicité. Les emballages doivent être facilement éliminables sans traitement particulier et de taille aussi réduite que possible (la législation demande que les résidus dans les emballages ne dépassent pas 0,1% du poids du contenu).

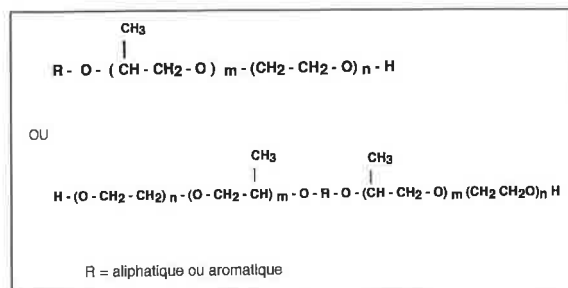


Figure 4 - Bloc-polymères, composés non ioniques agissant comme agents couplants.

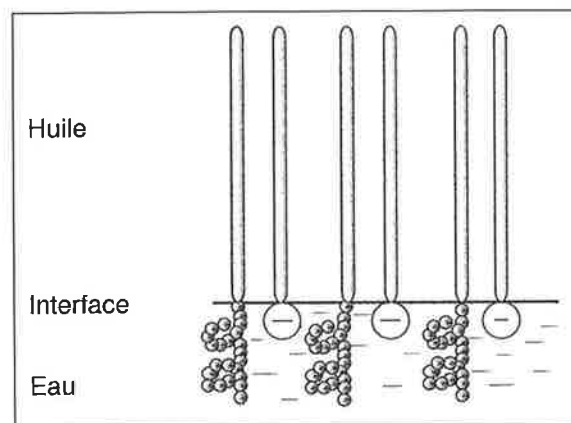


Figure 5 - Répartition de tensioactifs ioniques/non ioniques dans une émulsion.

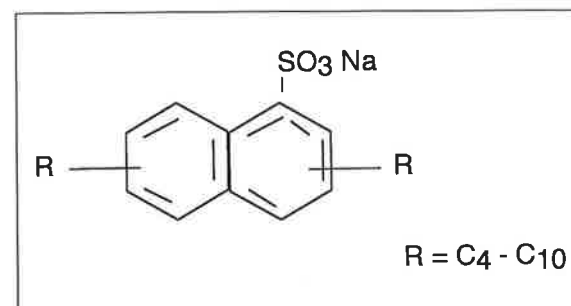


Figure 6 - Le naphthalène sulfonate, un dispersant utilisé en phytosanitaires.

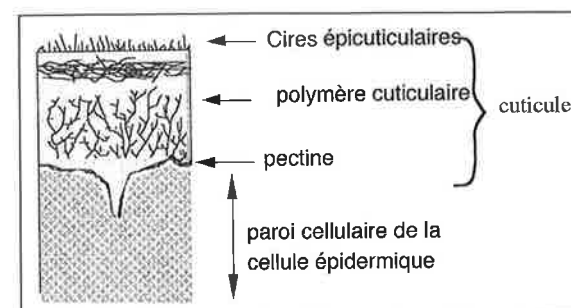


Figure 7 - La cuticule des feuilles.

Ces exigences expliquent la variété des présentations commerciales et leur évolution actuelle.

Le choix de la présentation est lié à différents facteurs : la physico-chimie de la molécule pesticide (en particulier son point de fusion, sa résistance à l'hydrolyse, aux variations de pH, et à la chaleur), l'objet du traitement (air, sol, plantes), le mode de transport et les conditions de stockage ; le mode d'application (pulvérisation, aérosol).

Deux grandes catégories émergent du marché, les présentations sous forme solide et sèche et les présentations liquides.

### Présentations solides

Les présentations solides sont réservées aux pesticides à point de fusion élevé, ou susceptibles d'être facilement adsorbés sur des supports inertes solides.

– **La poudre** : c'est la forme la plus ancienne. Le soufre par exemple peut être appliqué en état. Ceci ne permet de traiter que des surfaces limitées, entraîne une nuisance pour l'applicateur, et la consommation de grandes quantités de matière active par unité de surface.

– **Le granulé** : forme de poudre compactée, avec uniquement des adjuvants de procédé pour le compactage.

– **La poudre mouillable** [8] : la substance active est dans ce cas présentée sur un support inerte pulvérulent, par exemple de la silice. Un mouillant, agent de surface non ionique ou ionique, est ajouté à la poudre pour permettre une dispersion stable dans l'eau au moment de l'emploi pour la pulvérisation, et sa pénétration sur la surface à traiter. Il agit également comme anti-mottant. La formulation contient le pesticide, à taux allant de 20 à 70 %, et les tensioactifs à raison de 1 à 3 % de mouillant et de 1 à 4 % de dispersant, le solde étant le support inerte. La taille particulière moyenne est de l'ordre de 5 microns.

Cette présentation est peu coûteuse et a eu la faveur des fermiers pendant longtemps. Toutefois, elle présente un inconvénient majeur : sa manipulation à risques pour l'homme, risques dus à l'inhalation des poussières de la substance ; de plus, elle a une faible densité, nécessitant de ce fait des emballages plus volumineux et plus difficiles à détruire du fait de l'adhérence de la poudre aux parois des sacs.

– **Les granulés dispersibles** [8-9, 15] : cette nouvelle présentation (l'étoile montante) est une agglomération de particules, typiquement de 1 à 2 microns, en bâtonnets cylindriques de 1 à 2 mm, obtenus à partir d'une pâte concentrée de la substance active par extrusion, atomisation, séchage en lit fluidisé ou granulation sur plaque. La matière pesticide est en concentration supérieure à 75 %. La formulation contient généralement un support solide, bentonite par exemple, et des tensioactifs à raison de 1 à 3 % aidant à la dispersion des actifs dans la pâte avant séchage et utiles pour l'application. Ils facilitent la désintégration du bâtonnet en fines particules lors de la dilution des granulés dans l'eau, permettant la pulvérisation ; ils améliorent les propriétés de mouillage et de pénétration de la suspension obtenue dans l'eau, assurant l'efficacité biologique.

Les granulés dispersibles présentent l'avantage de la stabilité au stockage ; ils permettent la réduction de la taille des emballages et la facilité de leur destruction, le granulé n'adhérant pas à l'emballage ; ils sont aisés à manipuler, sans les inconvénients de poussières légères des poudres mouillables, et sans manipulation de solvants. Ils permettent d'utiliser des substances lyophilisées, ainsi les *Nématodes Steinernema*, pesticides naturels lancés par Byosis aux États-Unis [17]. Par contre, ils sont coûteux du fait des technologies sophistiquées nécessaires à leur production ; cette technique est réservée à des pesticides solides, mais certaines techniques comme l'extrusion permettent de mettre en œuvre des produits à point de fusion voisin de l'ambiante.

### Les microcapsules [4]

La substance active avec les additifs nécessaires à son emploi (tensioactif mouillant et solubilisant en particulier) sont enrobés dans une capsule de polymère qui libérera les actifs au moment de la dispersion dans l'eau. Cette présentation permet de garantir de bonnes tenues au stockage et une manipulation aisée et très propre, l'utilisateur n'étant pas en contact direct avec le pesticide. Elle est intéressante pour les matières actives présentant une certaine volatilité, et permet de régler des problèmes de compatibilité avec d'autres formulations. Elle est de faible toxicité et la distribu-

tion de l'actif peut être progressive. Toutefois, la technique de préparation des microcapsules est délicate, nécessitant le plus souvent une copolymérisation d'un monomère soluble dans l'eau et d'un monomère soluble dans l'huile. L'épaisseur et la taille de la capsule influencent la phytotoxicité et l'efficacité. Des tensioactifs spécifiques de la polymérisation sont nécessaires à la mise en œuvre et la technologie est délicate, c'est donc une présentation coûteuse.

### Présentations liquides

Les présentations liquides concernent les matières actives liquides, ou solides solubilisées dans un solvant organique ou dans l'eau.

– **Les solutions** [5] : si la matière active est soluble et stable dans l'eau, elle est vendue en solution aqueuse, généralement additionnée d'un cosolvant polaire comme un glycol pour assurer sa tenue au froid, avec des adjuvants appropriés pour assurer le mouillage et l'efficacité biologique. Les adjuvants classiques sont les alkylphénols éthoxylés et les amines à longue chaîne carbonée éthoxylées. Cette présentation est techniquement peu coûteuse à réaliser, mais la concentration en matière active est plutôt faible. L'exemple connu d'une solution commerciale est l'herbicide Round Up de Monsanto.

– **Le concentré émulsionnable** [5, 7-8] : c'est la forme la plus courante et encore la plus usitée sur le marché actuel. Le concentrat émulsionnable comprend la matière active diluée dans son meilleur solvant (historiquement solvant aromatique) et les agents de surface en milieu solvant également. D'autres additifs peuvent être nécessaires : colorants, agents de rhéologie... Ce concentrat émulsionnable est un liquide homogène limpide qui, par dilution de 1 à 3 % en volume dans l'eau, donne sous très faible agitation une émulsion stable à taille particulière de l'ordre de quelques dixièmes de micron. La formulation concentrée contient classiquement 250 g/L de pesticide et 50 g/L de tensioactif. Elle est utilisable pour les pesticides à forte densité.

Les solvants utilisés présentent, pour la plupart, un caractère d'inflammabilité et, pour certains, un niveau de toxicité non négligeable. Ce sont donc des

produits qui, bien que peu coûteux et faciles d'emploi pour l'utilisateur, devront évoluer pour satisfaire les exigences actuelles au niveau toxicité et pollution par les emballages.

– **La suspension concentrée** [3-5] : la matière active pesticide, insoluble dans le véhicule (l'eau, quelquefois une huile) et à point de fusion généralement supérieur à 50 °C, est broyée et dispersée dans une solution de tensioactifs dans le véhicule choisi. Les agents de surface sont choisis de façon à assurer une dispersion stable et homogène des particules de solide, un mouillage correct et une facilité de redispersion dans l'eau lors de l'emploi. Il faut pour les formes aqueuses, actuellement les plus courantes, ajouter à la formulation un antimousse, un glycol pour assurer la tenue à basse température et des agents de rhéologie. La concentration en pesticide est en moyenne de 500 à 600 g/L et, en agents de surface, de 10 g/L de mouillant et de 30 g/L de dispersant. La taille des particules après broyage est de l'ordre du micron, ce qui assure une efficacité biologique meilleure que celle des poudres mouillables par exemple. Le broyage est classiquement réalisé en phase humide.

Avec cette présentation, on évite les problèmes de poussières, et également de solvants à risques. Le coût est supérieur à celui des concentrats émulsionnables et les emballages restent un problème : volume et difficulté à les vider.

**Les suspensions concentrées en phase huileuse** sont de développement plus récent et correspondent à la génération des formulations dites « ultra low volume », permettant d'appliquer de très faibles doses à l'hectare (moins de 5 L/ha sur récolte et 50 L/ha pour les arbres).

L'arrivée sur le marché des suspensions concentrées date de 1970 et elles connaissent un développement important sur le marché européen.

– **L'émulsion concentrée** [4, 10] : la matière active, sous forme liquide, lipophile et stable à l'hydrolyse est mise en émulsion dans l'eau, à l'aide de tensioactifs qui assurent une bonne stabilité de l'émulsion concentrée au stockage, une spontanéité et une stabilité correcte de l'émulsion obtenue à la dilution d'emploi. Elle présente les mêmes facilités de manipulation que le concentrat émulsionnable, avec l'avantage majeur du

véhicule aqueux au lieu d'un solvant, assurant une bonne sécurité, pas de problème d'inflammabilité en particulier. La difficulté réside dans l'obtention de l'émulsion concentrée stable. Les formulations sont délicates à mettre au point et, pour obtenir la finesse souhaitée de l'émulsion, avec des tailles particulières de l'ordre de quelques dixièmes de micron, il faut apporter une énergie supplémentaire lors de la préparation par utilisation d'un disperser à haute vitesse ou d'un homogénéiseur, rendant ces présentations coûteuses.

Une composition typique est 400 à 600 g/L typiquement de pesticide, 50 à 100 g/L de tensioactifs, un glycol pour la tenue au froid, un agent pour régler la rhéologie.

Une des applications actuelles est la présentation des insecticides à faible toxicité de la famille des pyréthri-noïdes.

– **La microémulsion** [1, 3, 11] : la microémulsion est un système thermodynamiquement stable, contrairement aux autres présentations, donc très intéressant sur le plan de la stabilité au stockage. Cette microémulsion est un liquide transparent, optiquement clair lorsqu'on le regarde à travers des filtres croisés polarisés, formé de micelles gonflées d'une taille inférieure au dixième de micron, et susceptible de donner par dilution dans l'eau des émulsions ou microémulsions de bonne stabilité.

Pour préparer une microémulsion, la partie délicate est le choix des tensioactifs, mais aussi du composé appelé le cotensioactif, qui est généralement un alcool de longueur de chaîne moyenne (C<sub>4</sub> à C<sub>8</sub>). Un nombre important d'expérimentations est nécessaire pour trouver la zone de microémulsion dans un système ternaire comprenant le pesticide, liquide ou solvanté, l'eau, et le système tensioactif /cotensioactif. Cette opération de repérage de la zone de microémulsion consiste à tracer le diagramme de phases de ce système ternaire, en examinant l'état physique des mélanges en divers points du diagramme, immiscibilité, émulsion, isotropie... (figure 8).

Un des problèmes du diagramme de phases est

qu'il évolue avec la température et donc, pour obtenir la microémulsion sur l'ensemble du domaine des températures possibles de stockage, le formulateur devra étudier de nombreuses possibilités de mélanges de tensioactifs.

Les microémulsions sont intéressantes pour les formules à faible toxicité ; elles sont non inflammables, d'emploi très aisé car peu visqueuses ; les emballages peuvent être facilement vidés. Il est généralement admis que, du fait de la petite taille particulière des gouttelettes, elles présentent une meilleure bioefficacité. Un de leur désavantage est leur coût assez élevé, bien qu'il n'y ait pour les préparer besoin d'aucune énergie, et donc une agitation ordinaire suffit : il faut en général 150 à 200 g/L de tensioactif pour obtenir une microémulsion contenant typiquement 400 g/L de pesticide.

– **Les suspo-émulsions** [4] : ce sont des formules hybrides entre les suspensions concentrées et les émulsions concentrées. L'objectif est d'introduire deux matières actives en un seul produit, réduisant le nombre de traitements, donc le coût pour le fermier. Elles sont triphasiques, avec une phase dispersée solide, une phase continue aqueuse et une phase dispersée liquide huileuse. Techniquement, elles sont difficiles à réaliser du fait des interactions possibles entre les 3 phases et des échanges et recristallisations des actifs d'une phase dans l'autre. De ce fait, elles peuvent rarement être préparées par simple mélange d'une émulsion concentrée et d'une suspension concentrée, ce mélange entraînant une déstabilisation du système. Il existe plusieurs voies pour les préparer, selon les matières actives. On peut, par exemple, broyer la matière active solide dans l'émulsion de l'autre pesticide en rééquilibrant le

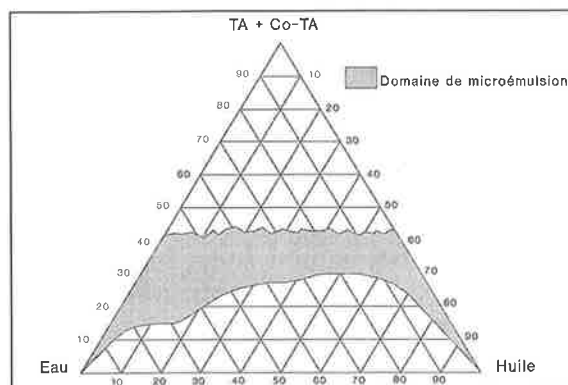


Figure 8 - Diagramme de phases d'une microémulsion de pyréthri-noïdes.

mélange tensioactif. Il est en général nécessaire, en dehors de dispersants et mouillants classiques, d'utiliser des agents couplants et des agents de surface très hydrophiles. Les polymères à caractère tensioactif sont intéressants pour ces cas difficiles. La formulation comporte, là aussi, le glycol antigel et des agents de réglage de la rhéologie.

En dehors de la diminution du nombre de traitements, elles présentent les mêmes caractéristiques de sécurité d'emploi que les suspensions concentrées et permettent de réduire les emballages.

### Adjuvants

Enfin, il reste une catégorie commerciale dans le domaine phytosanitaire d'importance croissante, les adjuvants [6, 12-13].

Le terme adjuvant concerne les produits qui sont ajoutés par l'utilisateur au moment de l'emploi, en suivant les recommandations propres à chaque substance active. Ils sont surtout utilisés pour les herbicides systémiques et également pour les fongicides. L'objet de ces adjuvants est de permettre de réduire les doses d'utilisation, donc le coût, et d'améliorer l'efficacité biologique de la substance active par copénétration avec l'actif, augmentation de la solubilisation du pesticide, modification de la pénétration cuticulaire et rétention de l'humidité après dépôt du produit sur la cuticule.

Les coûts de recherche pour la mise au point de nouvelles molécules, et le coût et la difficulté de faire homologuer de nouvelles structures, conduisent à potentialiser au mieux les molécules efficaces existantes [17].

L'emploi des agents de surface comme adjuvants est donc en croissance. Pour cette application, leur caractéristique de mouillant est ce qui a prévalu jusqu'à présent, mais on recherche aussi des effets complémentaires amenés par des structures tensioactives équilibrées en longues chaînes hydrophiles et lipophiles, susceptibles plus particulièrement de pénétrer la cuticule. Ces structures peuvent être utilisées seules, ou couplées avec des huiles minérales ou préférentiellement végétales.

Un exemple commercial est l'emploi d'amines à longue chaîne éthoxylées comme adjuvant de l'herbicide Round Up pour améliorer sa bioefficacité. Une

autre catégorie intéressante est la famille des tensioactifs à squelette siliconé.

Parmi les adjuvants, on trouve aussi des agents de compatibilité, qui permettent d'appliquer en même temps un engrais et un herbicide systémique par exemple, en assurant au moment de la mise en œuvre des 2 formules dans un même réservoir de traitement un liquide sinon homogène, du moins ne se séparant pas rapidement en plusieurs phases. Pour cette application, des structures hydrophiles, comme les sels d'amine de phosphate esters d'alcools ou d'alkylphénols éthoxylés, ou les oxydes d'amine par exemple, donnent de bons résultats.

## Évolution actuelle du marché des produits phytosanitaires

Ces dernières années ont vu les préoccupations de santé et d'environnement s'accroître notablement, entraînant dans le domaine phytosanitaire, comme dans d'autres, de profonds changements.

La comparaison de la répartition des ventes selon la présentation commerciale en Europe, entre 1988 et 1993, montre l'émergence des formes solides compactes à haute teneur en actif, et des formulations aqueuses (*figures 9a et 9b*). En particulier, les suspensions concentrées et les granulés dispersibles augmentent en volume au détriment des concentrats émulsionnables et des poudres mouillables [14].

Cette évolution est plus sensible en Europe que dans d'autres régions. Si on regarde les ventes mondiales 1994 de différentes présentations, on constate une nette domination des concentrats émulsionnables par rapport aux autres formes, supérieure à ce qu'elle est en Europe de l'Ouest [15] (*figure 10*).

Cette tendance confirme que les formulations du futur seront celles qui contiendront une substance active efficace à faible dose sur l'objet du traitement, seront moins phytotoxiques, moins toxiques et moins irritantes pour l'homme, moins polluantes pour les sols et l'eau - et leurs organismes tels que vers, bactéries, poissons, daphnies ; les emballages seront réduits, faciles à éliminer par les voies habituelles des déchets ménagers, eau ou incinération ; le coût global du traitement restera un autre paramètre important.

Dans cette optique, le développement des formulations utilisables à très petite dose de pesticide (les ultra low volume) est significatif. Une famille récente d'herbicides, les sulfonilurées, peut être appliquée à des doses de l'ordre de 20 grammes par hectare en restant efficace. Les générations précédentes pour le blé ou le maïs étaient appliquées à doses de l'ordre du kilogramme [16].

Beaucoup de travaux sont faits également pour développer des concentrats émulsionnables, des émulsions concentrées et des suspensions en milieu huile végétale ou ester méthylique d'acides gras, ces substrats naturels ayant fait de longue date la preuve de leur innocuité ; il est à noter d'ailleurs que les huiles végétales, et plus encore les esters méthyliques, ont des propriétés adjuvantes par modification des cires cuticulaires des feuilles lors de l'emploi des herbicides. Ils améliorent donc la bioefficacité [12]. Par contre, leur pouvoir solvant vis-à-vis des pesticides est généralement inférieur à celui des solvants classiques, et les présenter en émulsion demande également au formulateur de revoir totalement les systèmes tensioactifs existants.

Dans le domaine des agents de surface, les recherches visent à utiliser des structures biodégradables, et présentant un caractère d'innocuité connu par leurs usages dans d'autres domaines, comme les dérivés de corps gras végétaux ou de sucre, ou les émulseurs alimentaires. Le remplacement des alkylphénols par les alcools gras éthoxylés ou les huiles de ricin éthoxylées est un exemple de cette évolution.

## Conclusion

La formulation phytosanitaire s'est développée de façon empirique au cours des quarante dernières années. Les solutions trouvées pour résoudre les problèmes posés par la diversité des matières actives, des types de formulation et des cibles visées ont conduit à l'utilisation dans ce domaine d'une très large palette d'agents de surface utilisés.

On assiste actuellement à une évolution profonde dans ce secteur. L'influence des tensioactifs sur l'activité biologique des matières actives et sur l'écotoxicité est maintenant reconnue et les agrochimistes souhaitent maîtriser

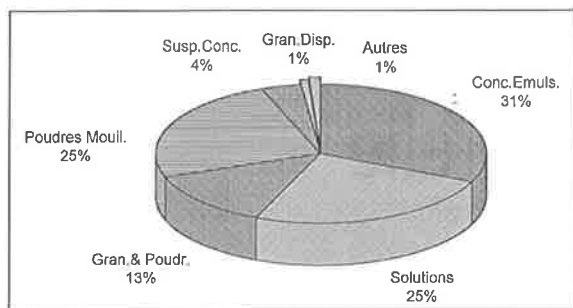


Figure 9 a - Volume des ventes de pesticides, par formulation, en Europe de l'Ouest en 1988.

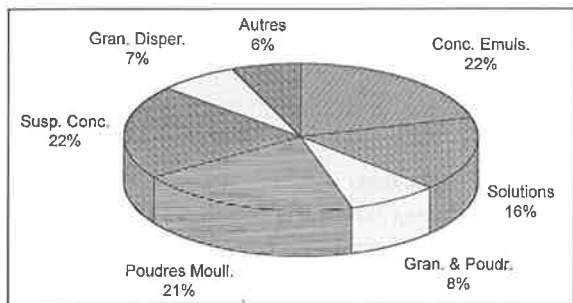


Figure 9 b - Volume des ventes de pesticides, par formulation, en Europe de l'Ouest en 1993.

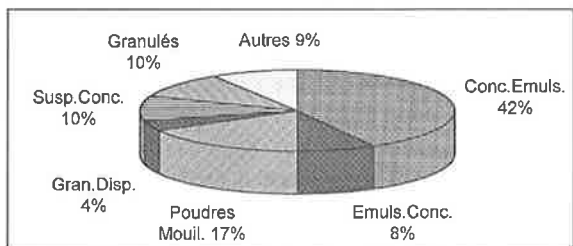


Figure 10 - Volume des ventes mondiales de pesticides, par formulation, en 1994.

tous les produits présents dans leurs formulations.

Ainsi, le formulateur doit composer avec des facteurs de plus en plus nombreux et satisfaire à différents impératifs comme les critères de présentation, par exemple la stabilité physico-

chimique, les conditions d'application et la facilité de mise en œuvre. Il doit tenir compte également de l'impact de la structure du tensioactif sur le comportement de la formulation en matière d'environnement, entre autres inflammabilité toxicologie, écotoxicologie, biodégradabilité. Enfin, il doit aussi intégrer dans ses études les contraintes législatives et surtout le coût final du traitement.

Le secteur phytosanitaire évolue donc d'un domaine empirique vers une approche plus scientifique, tournée vers la compréhension des phénomènes mis en jeu et dans laquelle il est tenu compte des exigences de tous les acteurs impliqués, du biologiste et chimiste qui développent la molécule, au fermier qui l'emploie et au consommateur qui ne souhaite plus retrouver les composés dans l'environnement une fois leur rôle rempli.

### Références

[1] Taupin C., Mécanisme de la stabilité des émulsions et micro-émulsions, *Galenica*, **1983**, 5, p. 303-307.  
 [2] Lomax E., Making the best use of surfactant interactions, *Speciality Chemicals*, July/August **1993**, p. 223-224.  
 [3] Tadros T., Considérations sur les aspects actuels des émulsions et dispersions, *Inf.*

*Chim.*, **1988**, 294, p. 291-304.

[4] Tadros T., Dispersions and dispersible systems, ACS Symposium, **1995**, 8th International Congress of Pesticide Chemistry, p. 76-86.  
 [5] Mulqueen P.J., Surfactants for agrochemical formulation, *B. Soc. Chem.*, **1990**, 77, p. 276-302.  
 [6] Coret J., Chamel A., Surfactants et pénétration cuticulaire des herbicides, *Phytoma*, **1994**, 464, p. 15-18.  
 [7] Becher D.Z., Applications in agriculture, *Encyclopaedia of Emulsion Technology*, **1985**, 2, p. 239-320.  
 [8] Karsa D.R., Surfactants in agrochemical formulations, *Crit. Rep. Appl. Chem.*, **1990**, 30, p. 7-33.  
 [9] Robson J., New approaches to agro-chemical formulation, *Speciality Chemicals*, June **1994**, p. 204-205.  
 [10] Chasin D.G., Pesticide concentrated emulsion formulations, *ASTM STP 943*, **1987**, 6, p. 32-34.  
 [11] Rebmann V., Fiquet L., Pyrethroid microemulsions, *ASTM STP 1183*, **1993**, 13, p. 30-44.  
 [12] Gauvrit C., Les huiles en phytosanitaire : le cas des herbicides, *Phytoma*, **1994**, 458, p. 37-42.  
 [13] Zabkiewicz J.A., Coupland D., Ede F., Effect of surfactants on droplet spreading and drying rates in relation to foliar uptake, ACS, *Pesticide formulation*, **1988**, p. 76-89.  
 [14] Hochberg and Company Inc., Additives for pesticide formulations, *Enigma Marketing Research*, **1995**, p. 8-39.  
 [15] Smith A., The ultimate solution, *Agrow*, **1995**, 230, p. 24.  
 [16] Laperrousaz P., La course aux nouveaux pesticides respectueux de l'environnement, *L'Usine Nouvelle*, **1993**, 2404, p. 53-54.  
 [17] My J., Les orientations de la recherche de l'industrie phytosanitaire, *Phytoma*, **1993**, 452, p. 46-48.