

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ A.MIRA BEJAIA  
Faculté de Technologie  
Département de génie des procédés



جامعة بجاية  
Tasdawit n'Bgayet  
Université de Béjaïa

## MEMOIRE DE FIN DE CYCLE

En vue de l'obtention du diplôme de master en génie des procédés  
Option génie chimique

## THEME

**Etude de la libération contrôlée de pesticides**

**Présenté par:**

✚ M<sup>elle</sup> : ALILI Samia

✚ M<sup>elle</sup> : HAMACHE Siham

**Devant le jury composé de :**

Président : - M F. REZGUI.

Promotrice : - M<sup>me</sup> O. SENHADJI.

Examinatrice : - M<sup>me</sup> H. BELKACEMI.

PROMOTION 2014/2015

# Remerciement

*En préambule à ce mémoire, Nous tenons à remercier **Dieu** tout puissant de nous avoir donné la force le courage et la patience pour mener à terme ce travail.*

*On tient à remercier sincèrement Madame **O.Senhadji**, qui en tant que Directrice de mémoire, s'est toujours montrée à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce travail.*

*Nos vifs remerciements s'adressent également à Monsieur **F.Rezgui**, qui nous a fait le grand honneur d'accepter la présidence d jury, qu'il trouve ici l'expression de notre profond respect.*

*On adresse également nos grands remerciements à Madame **H.Belkacemi** qui a bien voulu faire partie du jury et d'apporter sa vive contributions à l'enrichissement de ce travail.*

*Nous remercions tout le personnel du laboratoire des Procédés Membranaires et les Techniques de Séparation et de Récupération en particulier **Kenza et Katia**.*

*On souhaite adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide notamment la société qui nous a donné les produits (profert); et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.*

# Dédicaces

*Aucun mot ne saurait exprimer mon grand amour, mon respect et ma reconnaissance pour tout ce que vous avez fait pour ma formation et ma réussite.*

*Maman ton soutien sans limite ainsi que l'attention particulière que tu me portes me renforcent énormément, sans cela, je ne saurais jamais arrivée là où je suis, tu es une maman formidable et exceptionnelle.*

*Papa tu a toujours répondu à toutes les étapes de ma vie, ton amour, ton affection, et ton soutien ne m'ont jamais fait défaut, tu a toujours consenti d'énormes sacrifices pour mon bien être et mon éducation.*

*Aucune phrase ne saurait exprimer toute l'affection et l'amour que j'ai pour vous mes chères frères et sœurs, et ma belle sœur.*

*A mon chère mari et ma belle famille.*

*A tout mes adorables tantes et oncles, cousins et cousines.*

*A tous mes amis a qui je souhaite une vie pleine de joie, bonheur et santé.*

*A la plus adorable fille au monde Samia (sissa) et sa famille.*

*A tous ceux qui me sont chers.*

*Et que j'ai omis de citer...*

*Hamache Siham*

# Dédicaces

*Aucun mot ne saurait exprimer mon grand amour, mon respect et ma reconnaissance pour tout ce que vous avez fait pour ma formation et ma réussite.*

*Maman ton soutien sans limite ainsi que l'attention particulière que tu me portes me renforcent énormément, sans cela, je ne saurais jamais arrivée là où je suis, tu es une maman formidable et exceptionnelle.*

*Papa tu a toujours répondu à toutes les étapes de ma vie, ton amour, ton affection, et ton soutien ne m'ont jamais fait défaut, tu a toujours consenti d'énormes sacrifices pour mon bien être et mon éducation.*

*Aucune phrase ne saurait exprimer toute l'affection et l'amour que j'ai pour vous mes chères frères et sœurs.*

*A tout mes adorables grands parents, tantes et oncles, cousins et cousines.*

*A tous mes amis a qui je souhaite une vie pleine de joie, bonheur et santé.*

*A la plus adorable fille au monde Siham et sa famille.*

*A tous ceux qui me sont chers.*

*Et que j'ai omis de citer...*

*Alili Samia*



## Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction ..... 1

### Chapitre I:synthèse bibliographique

I.1. Les pesticides dans l'agriculture (Partie 1).....	3
I.1.1. Définition des pesticides.....	3
I.1.2. La formulation des produits agro-pharmaceutiques .....	3
I.1.2.1. Les formulations sous forme solide.....	3
I.1.2.2. Les formulations sous forme liquide .....	4
I.1.3. Classification des pesticides .....	5
I.1.3.3. Classification par mode d'action .....	8
I.1.4. Les facteurs influençant la toxicité des Pesticides.....	9
I.1.5. Devenir des herbicides dans les différents compartiments de l'environnement.....	11
I.1.6. Utilisation et mode d'action.....	13
I.2. L'encapsulation et la libération contrôlée de la métribuzine (Partie 2).....	16
I.2.1. L'encapsulation.....	16
I.2.2. Libération contrôlée.....	25

### Chapitre II: Mise en œuvre expérimentale

II.1. Produits chimiques .....	31
II.1.1. Calcium chloride di hydrate (CaCl <sub>2</sub> ) .....	31
II.1.2. Huile d'olive .....	31
II.1.3. Kaolin.....	32
II.1.4. Amidon : .....	34
II.1.5. Metribuzine .....	35
II.2. Matériels .....	35
II.3. Les méthodes d'analyse.....	37
II.4. Protocole expérimentale .....	38

### Chapitre III: résultats et discussion

III.1. Etude des paramètres influant la stabilité de la Métribuzine .....	41
III.1.1.Effet du pH .....	41
III.1.2.Effet de la Température .....	42
III.1.3.Effet du temps de mise en solution sur la stabilité de la Métribuzine .....	42
III.2. Etude des paramètres influant l'encapsulation de la Métribuzine .....	43
III.2.1.Effet d'ajout d'additifs et de non- solvant : .....	43
III.2.2.Effet de la nature d'huile et la taille des granules de Kaolin .....	44
III.2.3.Effet de la masse des constituants : .....	44
III.2.3.1. Effet de la masse d'amidon utilisée : .....	44
III.2.3.2. Effet de la masse de Kaolin : .....	45
III.2.3.3. Effet de la masse d'huile .....	46
III.2.4.Effet de bain de coagulation : .....	46
III.2.4.1. Effet de la concentration en $\text{CaCl}_2$ : .....	<b>46</b>
III.2.4.2. Utilisation de l'eau distillée seul comme bain coagulant : .....	47
III.3. Libération contrôlée : .....	48
Conclusion .....	55
Références bibliographiques	

## Liste des abréviations

A : amidon

Abs : absorbance

C : concentration

Cal : calorie

Cm : centimètre

d : diamètre

DA :déaminométribuzine

DADK : déaminodiketométribuzine

DES : dose sans effet

DJA : dose journalière acceptable

DK : dikétométribuzine

DL : dose létale

EC : concentrés émulsionnables

ED : eau distille

Eff : efficacité

FLC : forme a libération contrôlée

g : gramme

h : heure

ha : hectare

HL : huile de lin

HO : huile d'olive

IR :infrarouge

j : jour

K : kaolin

kg : kilogramme

l : litre

LMR : limite maximale de résidu

M : métribuzine

MCP : matériau a changement de phase

mg : milligramme

m<sub>k</sub> : masse de kaolin

mm : millimètre

## *Liste des Abréviations*

---

mn : minute

nm : nanomètre

NS : nanosphère

Pa : pascal

PA : principe actif

pH : potentiel hydrogène

ppm : milligramme par litre

S : seconde

SA : sans amidon

SC : suspension concentrés

SG : granule solide

SH : sans huile

SK : sans kaolin

SL : les concentrés solubles

Tf : température de fusion

USP : pharmacopée Européenne

UV : ultra-violet

WG : granule mouillable

% : pourcentage

°C : degrés Celsius

µm : micromètre

### **Liste des tableaux**

Tableau I.1 : Les familles des pesticides

Tableau I.2 : Principe et propriétés physicochimiques et environnementales de la Métibuzine

Tableau I.3 : Exemples de polymères utilisés dans l'encapsulation et les techniques correspondantes.

Tableau III.1 : Effet de la variation du pH de la solution contenant la M

Tableau III.2 : Effet de température sur la stabilité de la M

Tableau III.3 : Evolution en fonction du temps de la concentration et du pH de la solution du M

Tableau III.4 : Evolution de l'efficacité de l'encapsulation en fonction de la matrice utilisée

Tableau III.5 : Les efficacités d'encapsulation avec deux diamètres des granules de Kaolin avec l'huile d'olive et huile de lin

Tableau III.6 : Les efficacités d'encapsulation pour les deux solutions de  $\text{CaCl}_2$  de concentrations différentes

Tableau III.7 : les efficacités d'ncapsulation dans les trois cas précédente pour la masse maximal et minimal d'amidon.

## Liste des figures

Figure I.1 : Devenir des herbicides dans l'environnement

Figure I.2 Dégradation de la métribuzine dans les sols

Figure I.3: Représentation schématique de nanoparticules

Figure I.4: Structure d'un liposome

Figure I.5: Morphologie des microparticules

Figure I.6: Les différentes applications de la microencapsulation

Figure I.7: Les différents procédés d'encapsulation

Figure I.8 : Schéma de principe du procédé d'encapsulation par gélification thermique

Figure I.9 : Microréacteurs et systèmes à libération déclenchée et prolongée

Figure I.10 : Profil de libération d'une substance active à partir d'une forme membranaire

Figure I.11 : Profil de la cinétique de libération<sup>23</sup>

Figure I.12 : Profils de libération obtenus à partir de différents types de microparticules

Figure II.1 : Structure cristallographique de la kaolinite

Figure II.2 : Kaolin

Figure II.3 : Centrifugeuse

Figure II.4 : Agitateur magnétique

Figure II.5 : Buchner sous vide

Figure II.6 : Balance

Figure II.7 : Ph mètre

Figure II.8 : Bande d'absorption de la Métribuzine pure dans l'eau distillée

Figure II.9 : Courbe d'étalonnage de la M à  $\lambda_{\max} = 290$  dans l'eau distillée

Figure II.1 : Propriétés de la Kaolinité

Figure III.1 : Spectre d'absorption UV de la métribuzine pure dans l'eau distillée

Figure III.2: Courbe d'étalonnage de la M à  $\lambda_{\max}=290$  dans l'eau distillée

Figure III.3 : Variation des efficacités d'encapsulation en fonction de la masse d'amidon

Figure III.4: Variation des efficacités d'encapsulation en fonction de la masse d'huile Kaolin avec (0,625g A ; 0,25g H<sub>2</sub>O)

Figure III.5 : Variation des efficacités d'encapsulation en fonction de la masse d'amidon en utilisant le CaCl<sub>2</sub> et l'eau distillée comme bain de coagulation avec (0,0225g A ; 0,2g K)

Figure III.6 : Variation des efficacités d'encapsulation en fonction de la masse d'amidon en utilisant le CaCl<sub>2</sub> et l'eau distillée comme bain coagulant.

Figure III.7 : Comparaison de la libération du pesticide avec les formulations contenant l'huile d'olive ou l'huile de lin avec (0,625g A ; 0,5g K ; 0,25g H)

Figure III .8 libération contrôlée en absence des additifs (SK, SH)

Figure III 9 : La libération contrôlée a partir des formules a base d'amidon seul, et en ajoutant le kaolin avec (0,626g A ; SH)

Figure III.10 : La libération contrôlée a partir des formules a base d'amidon seul, et en **présence** d'huile avec (0,625g A ; SK)

Figure III .11 : La libération contrôlée en présence et en absence des additifs avec (0,625g A)

Figure III.1 2 : La libération contrôlée en présence des deux additifs, et en absence de Kaolin avec (0,625g A ; 0,25 HO)

Figure III.13: La libération contrôlée en présence des deux additifs, et en absence de Kaolin avec (0,625g A ; 0,25 HO)

Figure III.14: La libération contrôlée en présence des deux additifs avec deux masses différentes d'huile avec (0,0225g A ; 0,2g K)

Figure III.15 : La libération contrôlée en présence des deux additifs, avec trois masses différentes de Kaolin et avec (0,625g A ; 0,25g HO)

## **Introduction**

L'application conventionnelle des pesticides contre les parasites est effectuée soit par épandage, soit par vaporisation selon la nature du produit utilisé. Juste après l'application la concentration du principe actif diminue à cause des phénomènes d'absorption par les plantes, de volatilisation, du lessivage et de dégradation. Ce comportement entraîne une perte d'efficacité et des risques de transfert vers les milieux aquatiques. Par ailleurs, tout l'environnement d'une surface donnée est exposé au pesticide même si les ennemis des cultures, n'occupent qu'une partie de cet environnement. Ce facteur ajouté à la grande quantité nécessaire pour lutter contre les mauvaises herbes entraîne en général la destruction d'autres modes de vie et des effets indésirables dans la chaîne alimentaire.

Ces dernières décennies il y a eu un conflit entre la nécessité absolue des pesticides dans les domaines d'agriculture et la santé publique et le besoin humain d'un environnement sain et sans produits toxiques. La technologie récente des systèmes à libération contrôlée des pesticides peut améliorer la situation. Le terme libération contrôlée désigne les formulations qui permettent la libération lente et continue du principe actif à l'interface environnementale. Cette nouvelle technologie a pour avantage la réduction de la quantité du pesticide ajouté à l'environnement, la réduction des risques de contamination des utilisateurs et le prolongement de la durée de vie du principe actif et donc son efficacité. En outre, les méthodes de la libération contrôlée apparaissent essentielles pour l'utilisation pratique des phéromones et des régulateurs de la croissance des insectes.

L'objectif principal du développement des systèmes à libération contrôlée des pesticides est le contrôle du taux de relargage du principe actif afin de garder sa biodisponibilité temporaire à un seuil optimal.

Idéalement, le pesticide doit être libéré à un taux suffisant pour lutter contre les ravageurs qui portent atteinte aux ressources végétales, mais assez lent pour éviter la phytotoxicité de la récolte. Par ailleurs, un taux effectif de pesticide doit être disponible pendant quelques semaines pour éviter, d'une part, les applications répétées qui sont parfois nécessaires dans le cas des formulations conventionnelles et d'autre part, réduire la dissipation du pesticide dans d'autres compartiments de l'environnement.

Dans notre travail, nous avons sélectionné la Métribuzine comme molécule modèle pour l'étude de l'encapsulation et de la libération contrôlée. L'amidon est choisi pour la réalisation de cette encapsulation. Quelques paramètres relatifs à la préparation de la solution de moulage tel

que la concentration d'amidon, l'ajout d'additif comme le Kaolin, l'huile sont étudiés. Le suivi de leurs effets sur l'efficacité d'encapsulation et le taux de libération, est réalisé.

Le présent manuscrit est constitué de trois chapitre ; le premier concerne la recherche bibliographique et est composé de deux parties, l'une dédiée aux données relatives au pesticides et leurs application et la deuxième contient la recherche bibliographique sur l'encapsulation et la libération contrôlée.

Dans le deuxième chapitre, nous avons inséré la mise en œuvre expérimentale alors que les résultats et discussions sont donnés dans le troisième chapitre. Avec la conclusion générale, nous terminons ce mémoire.

## I.1. Les pesticides dans l'agriculture (Partie 1)

Le mot pesticide provient de l'association du mot anglais pest (animal, insecte ou nuisible), lequel provient du latin pestis (fléau, calamité) et du suffixe -cide (latin -cida, du verbe latin caedo, caedere, « tuer »). Bien que communément appelé « pesticides » par le grand public, les termes les plus utilisés sont [1] :

- **produits antiparasitaires.**
- **produits phytosanitaires**, dans les firmes qui les fabriquent ou qui les vendent.
- **produits agropharmaceutiques**, chez les scientifiques agronomes.
- **produits phytopharmaceutiques**, dans la réglementation européenne.

### I.1.1. Définition des pesticides

Sont entendus par produits phytopharmaceutiques « les substances actives et les préparations contenant une ou plusieurs substances actives qui sont présentées sous la forme dans laquelle elles sont livrées à l'utilisateur et qui sont destinées à [2]:

- protéger les végétaux ou les produits végétaux contre tous les organismes nuisibles ou à prévenir leur action;
- exercer une action sur les processus vitaux des végétaux, pour autant qu'il ne s'agisse pas de substance nutritive (ex : régulateur de croissance) ;
- assurer la conservation des végétaux, pour autant que ces substances ou ces produits ne fassent pas l'objet de dispositions particulières du Conseil de la Commission concernant les agents conservateurs ;
- détruire les végétaux indésirables ;
- ou détruire les parties de végétaux, freiner ou prévenir une croissance indésirable des végétaux ».

Plus simplement, les pesticides désignent l'ensemble des substances actives ou préparations utilisées pour la prévention, le contrôle ou l'élimination d'organismes jugés indésirables, qu'il s'agisse de plantes, de nuisibles et de champignons.

### I.1.2. La formulation des produits agro-pharmaceutiques

Parmi les principales formulations rencontrées dans la pratique sur le marché agro-pharmaceutique [3]:

#### I.1.2.1. Les formulations sous forme solide

- **Les poudres pour poudrages** : directement utilisables, dont le titre en matières actives est généralement faible (sauf pour le soufre).

- **Les poudres mouillables** : sont destinées à être mise dans l'eau au moment de leur utilisation. On obtient ainsi une bouillie agro-pharmaceutique qui peut être appliquée par pulvérisation.
- **Les poudres solubles** : comme les précédentes, s'utilise avec de l'eau mais la bouillie est alors une solution vraie.
- **Les granulés dispersibles** : s'emploient comme des poudres avec de l'eau, dans laquelle ils se diluent très rapidement. Ils ont le très gros avantage de ne pas faire de poussière au moment de leur utilisation.
- **Les granulés ou micro-granulés** : s'utilisent directement et sont prêts à l'emploi sans eau, et nécessitent des appareils spécifiques.

#### *1.1.2.2. Les formulations sous forme liquide*

- a) **Liquides pour pulvérisation aqueuse** : Ce sont des formulations liquides destinées soit à être diluées, soit à être mises en suspension dans l'eau sous forme de bouillie agro-pharmaceutique.

On trouve dans cette catégorie :

- **Les concentrés émulsifiables** : la bouillie est alors une émulsion, la matière active étant dissoute dans un solvant.
- **Les suspensions concentrées** : la matière active est en suspension dans le produit et, finement divisée, reste en suspension dans la bouillie
- **Les formulations micro-encapsulées** : ce sont des liquides contenant en suspension des gouttelettes enrobées de polymères. Relativement récentes. ce sont des liquides pour pulvérisation. Elles permettent de réduire la toxicité des matières actives vis-à-vis de l'utilisation

b) **Liquides pour pulvérisation huileuse**

Ces formulations liquides sont utilisées soit en l'état, soit après adjonction de fuel ou de gazole.

c) **Liquides pour nébulisations**

Ce sont des liquides concentrés destinés à être employés dans des appareils de nébulisation, soit à chaud, soit à froid.

### I.1.3. Classification des pesticides

#### I.1.3.1. Classification biologique

Selon les organismes visés, trois grandes classe de pesticides représentent 90% des produits phytosanitaires et se distinguent comme suit [4]:

- les insecticides, destinés à éliminer les insectes nuisibles,
- les herbicides, destinés à éliminer les adventices des cultures,
- les fongicides, destinés à lutter contre les parasites et champignons pathogènes.

#### I.1.3.2. Classification chimiques

Selon la composition chimique, trois catégories de pesticides existent [5]:

- **Les pesticides inorganiques**

Les pesticides inorganiques sont peu nombreux mais certains sont utilisés en très grande quantité comme le soufre ou le cuivre. Ce sont des pesticides très anciens dont l'emploi est apparu bien avant la chimie organique de synthèse.

De cette époque ne subsistent aujourd'hui, qu'un seul herbicide employé en temps que désherbant total (chlorate de sodium) et quelques fongicides à base de soufre et cuivre comme la bouillie bordelaise ( $[\text{Cu}(\text{OH})_2]_x, \text{CaSO}_4$ ).

- **Les pesticides organométalliques**

Les pesticides organométalliques sont des pesticides dont la molécule est constituée par un complexe fait d'un métal comme le zinc ou le manganèse et d'un anion organique dithiocarbamate (exemple : mancozèbe avec le zinc, manèbe avec le manganèse).

- **Les pesticides organiques**

Les pesticides organiques sont très nombreux et appartiennent à diverses familles chimiques. Une famille chimique ou classe chimique correspond à l'ensemble des molécules dérivées d'un groupe d'atomes qui constituent une structure de Base [4].

Il faut souligner la très grande diversité chimique des pesticides due, à la fois, aux éléments chimiques qu'ils contiennent mais aussi aux diverses fonctions chimiques présentes dans les molécules. Elle explique l'étendue des propriétés et des usages des pesticides. Dans le Tableau I-1 sont présentées les plus connues des familles des pesticides.

Tableau I.1 : Les familles des pesticides [6]

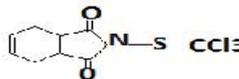
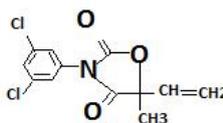
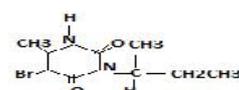
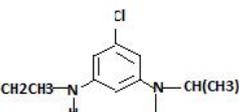
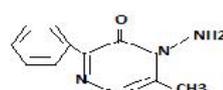
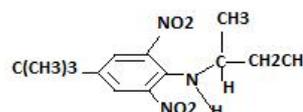
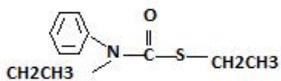
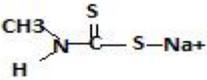
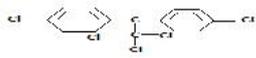
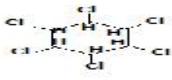
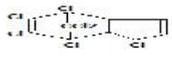
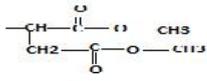
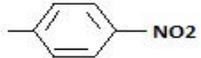
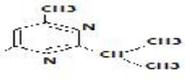
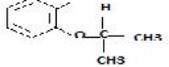
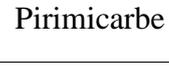
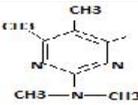
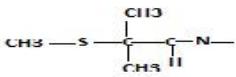
Les fongicides : luttent contre les champignons parasites des végétaux		
Familles	Types	Principales Substance Actives
Fongicides minéraux	Soufrés Cuivrés Mercuriels	- Bouillie sulfocalcique : $S_x + Ca(OH)_2$ - Bouillie bordelaise : $CuSO_4 \cdot 5H_2O + Ca(OH)_2$ Oxyde mercurique : HgO
Carbamates	- Benzimidazolés - Dithiocarbamates	Bénomyle Mancozèbe
Dicarxoymibes	- Thiophtalamides - Imides cycliques	Captane  Vinchlorozoline 
Les herbicides : Détruisent ou limitent la croissance des végétaux		
Familles	Types	Principales substance actives
Diazines et triazines	- Diazines - Triazines - Triazones	Bromacil  Atrazine  métamitronne 
Toluidines	Dinitroanilines	Butraline 

Tableau I.1 suite : Les familles des pesticides [6]

Carbamates	Thiocarbamates  Dithiocarbamates	Cycloate   Métam-sodium 
<b>Les insecticides</b> <b>Luttent contre les insectes, leurs larves, les acariens...</b>		
<b>Familles</b>	<b>Types</b>	<b>Principales substance actives</b>
Organochlorés	Dichlorodiphényléthane  Héxachlorocyclohexanes  Chlordane	DDT   Lidane   héptachlore 
Organophosphorés	Aliphatique  Phénylés  Hétérocycliques	Malathion   Parathion   Diazinon 
Carbamates	Carbocycliques	Propoxur   Pirimicarbe 

	Hétérocycliques	
	Aliphatiques	

### I.1.3.3. Classification par mode d'action

#### A. Les fongicides

En se basant sur leur comportement vis à vis de la plante, deux groupes principaux peuvent être distingués : les fongicides systémiques et les fongicides de contact [7].

- **Les fongicides de contact**

Ils sont appliqués à la surface de la plante, comme les fongicides soufrés et cuivrés, mancozeb, le captane....

Ces fongicides de contact protègent la plante de l'infection au niveau de site d'application.

- **Les fongicides systémiques**

Se sont ceux qui pénètrent et se déplacent dans la plante par les vaisseaux. La plupart des nouveaux fongicides sont dans cette catégorie.

#### B. Les herbicides

Les herbicides se distinguent par rapport à leur voie de pénétration dans les végétaux et à leur déplacement dans la plante [8]:

- **herbicides à pénétration racinaire** : appliqués sur le sol, ils pénètrent par les organes souterrains des végétaux (racines, graines, plantules); ce sont les traitements herbicides de prélevée, effectués avant la levée de la plante considérée (culture ou mauvaise herbe);

- **herbicides à pénétration foliaire** : appliqués sur le feuillage, ils pénètrent par les organes aériens des végétaux (feuilles, pétioles, tiges); ce sont les traitements herbicides de post-levée, effectués après la levée de la plante considérée (culture ou mauvaise herbe) ;

- **herbicides de contact** : herbicides qui agissent après pénétration plus ou moins profonde dans les tissus, sans aucune migration d'un organe à un autre de la plante traitée ;

- **herbicides systémiques** : herbicides capables d'agir après pénétration et migration d'un organe à un autre de la plante traitée.

### C. *Les insecticides*

La majorité des insecticides sont non-sélectifs. Ces produits peuvent être classés selon leur voie de pénétration dans l'insecte. On distingue les insecticides de [9] :

- Contact : Ces produits contrôlent l'insecte dès qu'ils le touchent.
- Inhalation : Ces produits contrôlent l'insecte pour autant que ce dernier en respire les vapeurs.
- Ingestion : L'insecte doit ingérer l'insecticide pour être éliminé.

Les insecticides d'ingestion peuvent être systémiques, non-systèmeux et translaminaires.

La systémie réfère à la redistribution partielle ou totale de l'insecticide dans les organes de la plante.

Lorsque l'insecticide ne pénètre pas la plante, il est considéré non-systèmeux.

Lorsque le produit pénètre le feuillage et s'immobilise immédiatement près de son point d'entrée, l'insecticide est de type translaminaire.

Les insecticides de contact et les insecticides d'ingestion non-systèmeux ont peu d'effets résiduels. La pluie lessive le produit.

Les insecticides systèmeux pénètrent dans le système vasculaire de la plante. Ils sont véhiculés dans la sève de la plante traitée. L'insecte à réprimer doit consommer la plante pour mourir. Ces types de produit possèdent une rémanence plus longue que les produits de contact.

Les translaminaires ont une action à mi-chemin entre les deux précédents types, c'est-à-dire qu'ils pénètrent dans la plante, mais ne circulent pas dans la sève.

#### I.1.4. **Les facteurs influençant la toxicité des Pesticides**

Les facteurs qui influencent le plus la toxicité des pesticides sont donnés comme suit [10]:

- La dose.
- Les modalités de l'exposition.
- Le temps pendant lequel la personne est exposée.
- Le degré d'absorption.
- La nature des effets de la matière active et de ses métabolites.
- L'accumulation et la persistance du produit dans l'organisme.
- La "sensibilité" personnelle (antécédents, patrimoine génétique, etc.)

### ***1.1.4.1. Toxicité des herbicides***

#### ***A. Indicateurs de toxicité***

La toxicité des herbicides dépend de plusieurs facteurs. Quatre éléments peuvent être pris en considération :

- le climat,
- le sol,
- la plante traitée
- les techniques d'application [8].

Les principaux indicateurs de toxicité sont les suivants :

- Le premier indicateur de référence est la dose létale 50 (DL50). C'est la dose administrée en une fois à un lot d'animaux et qui provoque la mort de 50% du lot. Elle permet d'estimer la toxicité aiguë du produit : plus la DL50 est faible, plus le produit est considéré comme toxique. Elle est exprimée en milligramme de substance toxique par kilogrammes de poids vif ( $\text{mg.Kg}^{-1}$ ) [11].
- La dose sans effet (DES), correspondant à la limite de toxicité chronique pour l'animal (toxicité à long terme). Elle est exprimée en mg/kg de poids vif par jour [12].
- La dose journalière acceptable (DJA) est la quantité de produit pouvant être quotidiennement absorbée au cours d'une vie humaine sans manifestation d'effets secondaires. Elle est exprimée en  $\text{mg.kg}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ . Cette utilisation provoque des effets indirects et néfastes sur l'environnement [11].
- La limite maximale de résidu (LMR) est la concentration maximale admissible dans une denrée. Elle est établie pour un produit alimentaire en tenant compte de la quantité d'un aliment donné qu'un homme consomme en moyenne chaque jour [12].

En France, la réglementation impose une teneur de résidus limite pour chaque pesticide et chaque produit, allant généralement de 1 à 0,05 mg/kg [11].

#### ***1.1.4.2. Impact sur l'homme***

La contamination par les herbicides peut s'effectuer par inhalation, par ingestion ou par contact avec la peau. Des études scientifiques ont montré que l'exposition à certains pesticides affaiblit le système immunitaire, hormonal et nerveux. Elle peut aussi avoir des effets cancérogènes (notamment le cancer des poumons, du cerveau, de l'intestin et de la prostate) [11].

Ainsi, chez les agriculteurs, malgré une espérance de vie plutôt supérieure à la moyenne du fait d'une sous-mortalité par les maladies cardiovasculaires et par cancers en

général, il a été remarqué que l'incidence de certains types de cancers a augmenté. Il s'agit en général de cancers peu fréquents voire rares tels que les cancers des lèvres, de l'ovaire, du cerveau, du mélanome cutané et de la plupart des cancers du système hématopoïétique (leucémies, myélomes, lymphomes). Le cancer de la prostate et de l'estomac, cancers nettement plus fréquents, seraient également concernés. Il s'est également avéré que des produits de dégradation des pesticides peuvent être aussi toxiques, ou même plus toxiques que la molécule d'origine [13].

L'utilisation des herbicides a aussi engendré une contamination plus directe des consommateurs. En effet, une étude de l'Académie des Sciences Américaine (1987) a mentionné la présence de résidus de pesticides dans les différents aliments [13].

#### ***1.1.4.3. Impact sur l'environnement***

Les apports des herbicides dans l'environnement sont, en dehors d'accidents ponctuels, de nature diffuse et chronique. Issus pour l'essentiel des traitements agricoles, les apports résultent d'épandages multiples au cours de l'année. Environ 2.5 millions de tonnes de pesticides sont appliqués chaque année sur les cultures de la planète. La part qui entre en contact avec les organismes cibles, ou qu'ils ingèrent, est minime. Elle est évaluée à 0.3% ce qui veut dire que 99.7 % des substances déversées s'en vont "ailleurs" dans l'environnement, principalement dans les sols et les eaux [14].

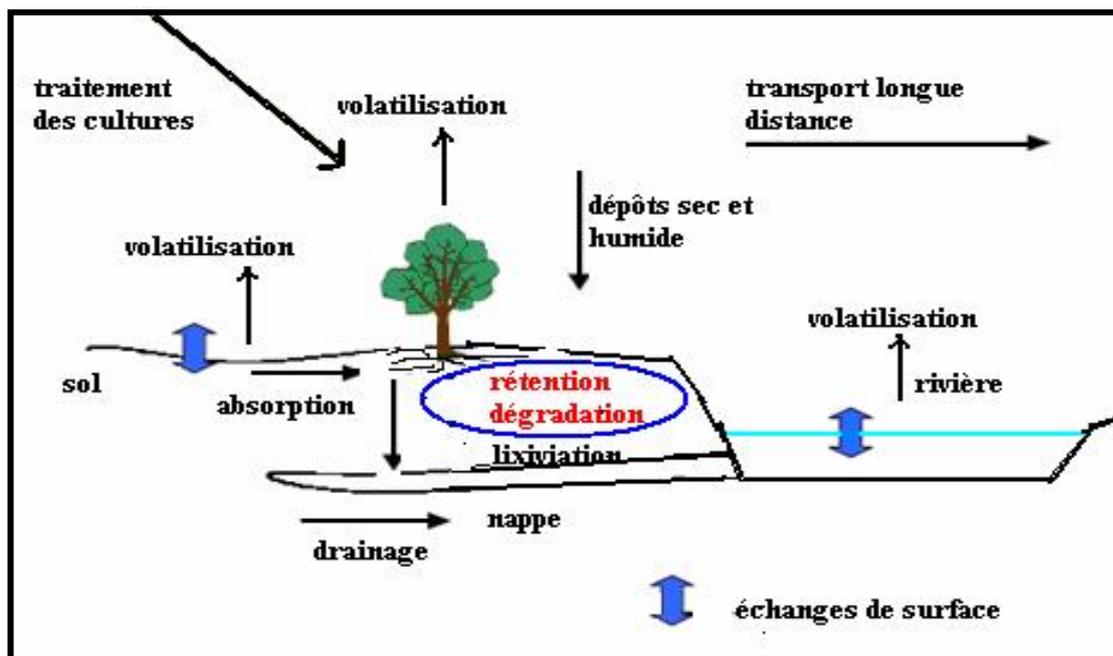
Comparée à la toxicité humaine, la nocivité pour les espèces environnementales passe souvent au second plan dans les processus d'homologation qui donnent les normes réglementaires pour chaque contaminant. Or, de l'utilisation accumulée de l'herbicide résulte une dégradation lente et progressive de la biodiversité des sols agricoles qui peuvent ainsi être assimilés plus à des systèmes artificialisés dévolus à une culture intensive qu'à des écosystèmes terrestres naturels. Ce processus de dégradation de la vie biologique en milieu terrestre est consécutif à l'intensification du système de production qui a longtemps été la règle en agriculture [14].

#### **1.1.5. Devenir des herbicides dans les différents compartiments de l'environnement**

Bien que la plupart des traitements soit appliquée sur les parties aériennes des plantes, une bonne partie du produit atteint toujours le sol. Durant les épisodes pluvieux, les herbicides présents sur les plantes ou adsorbés sur les particules du sol, peuvent rejoindre les écosystèmes aquatiques par l'intermédiaire des phénomènes de ruissellement et par conséquent impliquer une pollution des eaux des nappes phréatiques [13].

Les herbicides sont libérés dans l'environnement sous l'effet d'activités anthropiques. Ils peuvent contribuer à deux formes de pollution, soit la pollution ponctuelle et la pollution diffuse. Une source de pollution est dite ponctuelle s'il s'agit par exemple d'un tuyau du système urbain de captage des eaux d'où se déverse, à un endroit précis, une eau contaminée par des herbicides. Une source de pollution est dite diffuse lorsque, par exemple, le phénomène d'érosion d'une terre agricole provoque le ruissellement du sol (contaminé par des herbicides) un peu partout dans l'environnement [15].

Les herbicides se dégradent plus ou moins rapidement après leur application dans le milieu : ils participent en partie au métabolisme dans la plante cible. D'après les études réalisées en milieu tempéré, une faible part est exportée par volatilisation dans l'air, par ruissellement par les pluies ou par lessivage dans les couches inférieures du sol ; une part est adsorbée par les argiles et les matières organiques du sol avant de subir une dégradation biochimique et microbiologique [16]. La figure (I.1) illustre le parcours effectué par certains herbicides dans l'environnement



*Figure I.1 : Devenir des herbicides dans l'environnement [17].*

Les propriétés intrinsèques des produits phytosanitaires, celles du sol, les paramètres et techniques d'application, les pratiques culturales ainsi que les conditions climatiques et hydrologiques interviennent dans leur devenir dans l'environnement et doivent être considérés dans l'évaluation de leur probabilité d'occurrence et de leur risque potentiel de contamination.

Une des principales caractéristiques qui influence les risques de contamination du milieu par les produits phytosanitaires est leur persistance plus ou moins longue dans un environnement donné. On désigne sous ce terme la durée pendant laquelle une substance est décelable dans le milieu considéré [8].

### ➤ La métribuzine

La métribuzine est un herbicide systémique sélectif, sa matière active est homologuée pour utilisation sur certains végétaux (luzerne, asperge, orge, carotte, pois-chiche, féverole, maïs de grande culture, lentilles, pois, pomme-de-terre, soja, lupin blanc doux, tomate et blé), les arbres fruitiers (pommier, abricotier, cerisier, pêcher, poirier et prunier) et les brise-vents pour combattre les graminées annuelles et les dicotylédones [18].

#### I.1.6. Utilisation et mode d'action

La métribuzine est un herbicide, appartenant à la famille des triazines, employé en prélevée et en post-levée pour lutter contre les mauvaises herbes qui parasitent diverses cultures agricoles [19]. Les herbicides de prélevée sont très dépendants de l'état physique du sol [20]:

- Les applications seront peu régulières sur un sol trop motteux et la détérioration des mottes laissera apparaître du sol qui n'aura pas reçu de produit.
- Si le sol est couvert par un paillis dense, la pulvérisation sera captée et n'atteindra pas la zone racinaire.
- Leur disponibilité dans la solution du sol dépend de la texture. Dans un sol riche en argile ou en matière organique, la dose d'emploi doit être augmentée. Dans un sol sableux, les risques de phytotoxicité sont accrus puisque tout le produit apporté est disponible.
- Ces pulvérisations ne diffusent convenablement en surface que si l'humidité du sol est suffisante [19].

Les triazines pénètrent essentiellement par les racines et exercent leur action au niveau des feuilles en bloquant la photosynthèse après un transport par la sève brute [13,20] Elles constituent actuellement la famille d'herbicides la plus importante [21].

### I.1.6.1. Propriétés physico-chimiques et environnementales de la métribuzine

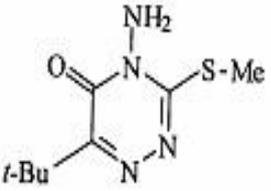
La métribuzine est un herbicide de la famille triazine, donc des hétérocycles à six chaînons comprenant trois atomes de carbone et trois atomes d'azote.

La métribuzine (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>OS) est une molécule aromatique, qui possède un groupement amine, un groupement soufre, un groupement cétone et 1, 2, 4-triazine.

La métribuzine est une base faible avec un pKa de 1,0 à 21,8°C [22] et hydrosoluble (solubilité maximale à 20° : 1,05 g/l); sa pression de vapeur à 20°C est inférieure à  $1.3 \times 10^{-3}$  Pa. Le logarithme de son coefficient de partage octanol-eau est de 1,7, par conséquent, il est peu probable que cette substance produise une bioaccumulation importante [19, 23, 24]

Les principales caractéristiques physico-chimiques et environnementales de la métribuzine sont données par le Tableau (I.2).

**Tableau (I.2) : Principales propriétés physico-chimiques et environnementales de la métribuzine. [25]**

<b>Fonction</b>	Herbicide
<b>Famille chimique</b>	Triazine
<b>Molécule active</b>	Métribuzine
<b>Nom chimique : IUPEC</b>	4-amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3-méthylthio-1,2,4-triazin-5-one.
<b>Formule brute</b>	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> OS
<b>Structure chimique</b>	
<b>Masse molaire (g/mole)</b>	214,3
<b>Solubilité dans l'eau à 20°C (g/l)</b>	1.05 <sup>(1)</sup>
<b>KOW (log) à pH=5.6 et à 20°C</b>	1,6
<b>Pression de vapeur à 20°C (mP)</b>	1,3
<b>DT50 photodégradation sol (jour)</b>	5-20 <sup>(2)</sup>
<b>LD50 (mg/Kg)</b>	1090-2300
<b>PKa</b>	1.0

(1) moyennement soluble. ( 2 ) assez dégradable.

### **I.1.6.2. Comportement de la métribuzine dans l'environnement**

Au niveau de sa dispersion dans l'environnement, la metribuzine présente des qualités intéressantes lorsqu' elle est utilisée avec un surfactant approprié. Le degré de la lixiviation dans la nappe phréatique est une fonction inverse de la teneur du sol en matières organiques [19]. Les demi-vies mesurées ont été indiquées entre 5 et 50 jours par apport au milieu [26].

#### **A. Comportement de la metribuzine dans l'eau**

Aujourd'hui, les herbicides sont reconnus comme des substances chimiques relativement dangereuses pour les écosystèmes [27]. La concentration maximale tolérée de la metribuzine dans l'eau potable est fixée à 0,08 mg/l [28, 19]. Sa demi-vie dans les eaux stagnantes est d'environ sept jours [19].

#### **B. Comportement dans les sols**

Metribuzine est de persistance modérée dans le sol. La demi-vie de la metribuzine dans le sol change selon les conditions climatiques [29]. La metribuzine est faiblement absorbée dans les sols, donc son potentiel de lixiviation vers les eaux souterraines est élevé [20], ce sont les microorganismes qui dégradent la metribuzine non absorbée par les plantes et non adsorbée par le sol. Les pertes par la volatilisation et/ou photo dégradation sont négligeables [29].

### **I.1.6.3. Dégradation de la metribuzine**

La décomposition de la metribuzine dans l'environnement est due en grande partie aux processus microbiologiques et chimiques et la dégradation microbienne est la principale voie d'élimination de la metribuzine du sol [19, 26, 30, 31]. Elle serait rapidement détoxifiée par désamination par le champignon du sol [32].

La dégradation de la métribuzine augmente avec l'augmentation du pH. En conséquence, le pH est directement lié à sa phytotoxicité et sa mobilité vers les écosystèmes. Par ailleurs, l'adsorption augmente graduellement quand le pH diminue jusqu'au pKa de la métribuzine [33]

La Figure (I.2) montre les métabolites de dégradation de la métribuzine dans les sols. Les métabolites de la métribuzine sont la déaminométribuzine (DA), la déaminodiketométribuzine (DADK) et la dikétométribuzine (DK) [30,34,35].

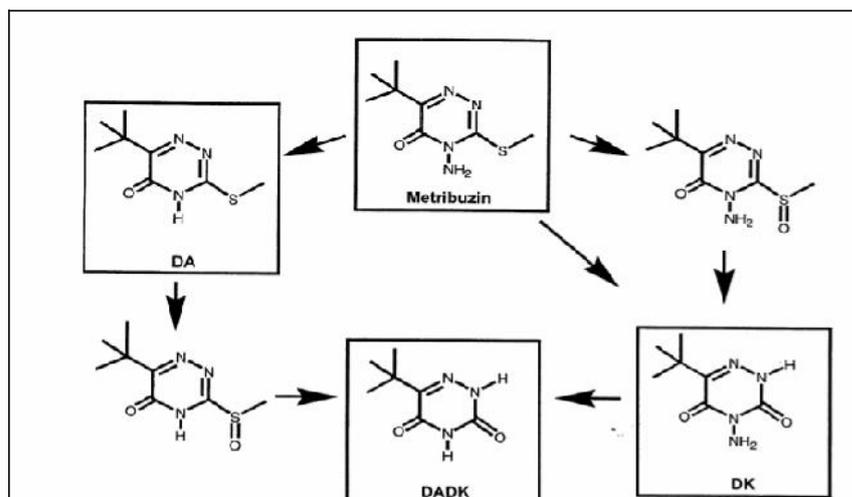


Figure I.2 : Dégradation de la metribuzine dans les sols [30, 34,35].

## I.2. L'encapsulation et la libération contrôlée de la metribuzine (Partie 2)

### I.2.1. L'encapsulation

#### I.2.1.1. Définition

L'encapsulation est une technique permettant d'emprisonner une ou plusieurs molécules dans une enveloppe (membrane) qui les isole du milieu dans le but de les protéger ou de maîtriser leur libération dans des conditions précises (pH, température ou d'autres contraintes spécifiques) [37, 38, 9, 40].

Elle permet le relargage progressif du produit encapsulé par rupture de la membrane soit par effet thermique ou mécanique, ou bien par dissolution de la membrane (voie chimique) ou par diffusion à travers celle-ci [39, 41, 42, 43].

La capsule joue alors un rôle de réservoir qui isole une substance active du milieu extérieur pour des raisons de stabilité, de toxicité, d'incompatibilité avec le support ou encore d'ergonomie [43,44].

On distingue deux types d'encapsulation la macroencapsulation et la microencapsulation.

#### ➤ La macroencapsulation:

La macroencapsulation est un dispositif où la matière active est emballé dans des contenants aux dimensions décimétriques à métriques (tubes, sachets, .... etc.).

La matière active peut être un matériau à changement de phase (MCP) [45].

#### ➤ La microencapsulation:

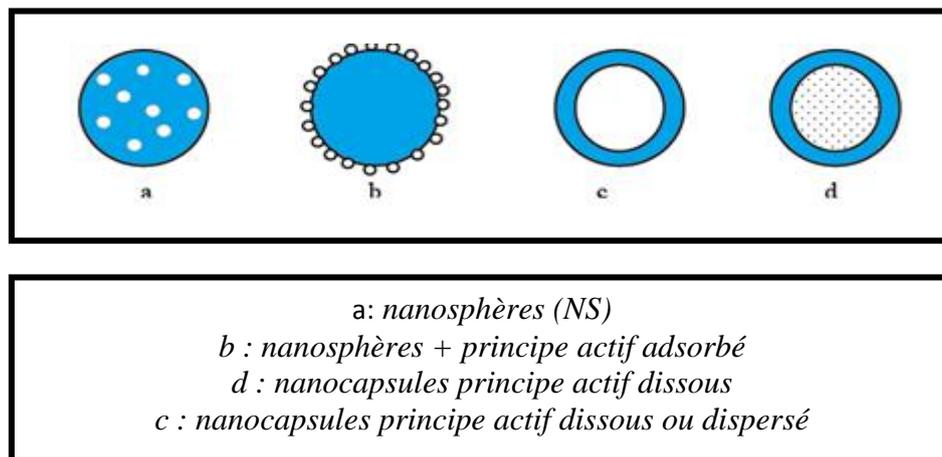
La microencapsulation regroupe l'ensemble des technologies qui permettent la

préparation de particules individualisées, constituées d'un matériau enrobant contenant une matière active [46]. Les particules obtenues se divisent en 3 groupes: nanoparticules, liposomes et microparticules.

- **Les nanoparticules:**

Les nanoparticules sont des systèmes colloïdaux dont la taille est comprise entre 10 et 1000 nm, à base de polymères généralement biodégradables, ou de lipides capables de retenir une ou des molécules actives par séquestration et/ou adsorption. Les nanoparticules peuvent être de type matriciel, le principe actif est dispersé ou dissous dans la matrice de polymère, ou de lipides, il s'agit de nanosphères.

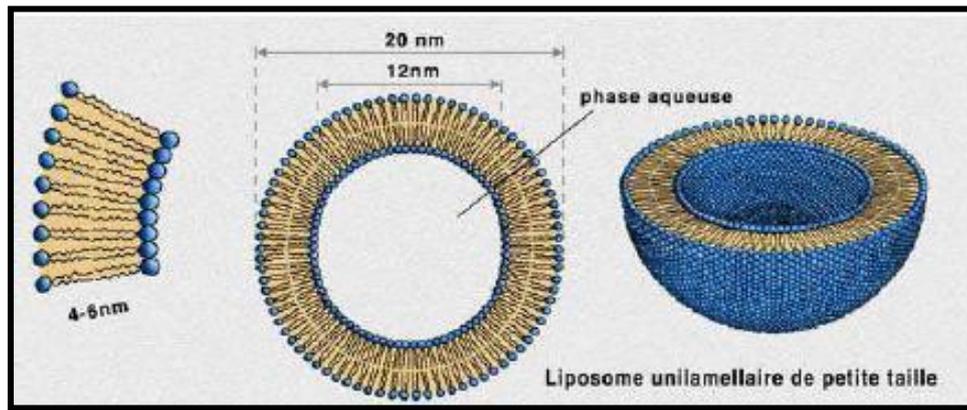
Les nanoparticules peuvent aussi être de type réservoir, il s'agit alors de nanocapsules, constituées d'un cœur généralement liquide entouré d'une fine membrane de polymère généralement dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques nanomètres **Figure (I.3)** [47].



**Figure I.3:** Représentation schématique de nanoparticules [47].

- **Les liposomes**

Les liposomes sont des structures vésiculaires constituées de bicouches de molécules amphiphiles qui délimitent deux compartiments aqueux : un compartiment interne ou cavité aqueuse et un compartiment externe dans lequel les vésicules se trouvent en suspension. Les méthodes de préparation des liposomes sont nombreuses et peuvent aboutir à la formation de plusieurs types de vésicules différentes par leur taille, leur structure et leur capacité d'encapsulation **Figure (I.4)** [47].

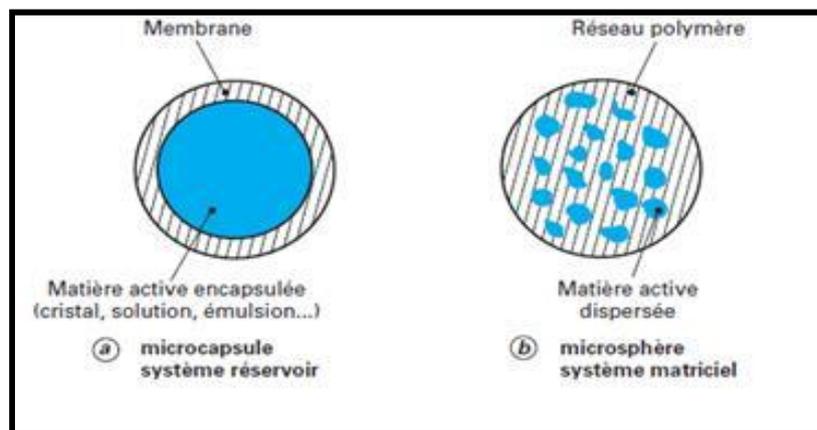


*Figure I.4: Structure d'un liposome [48]*

- **Les microparticules**

Les microparticules présentent une taille comprise entre environ 1  $\mu\text{m}$  et 1 mm et contiennent typiquement entre 5 et 90 % (en masse) de matière active.

Les matières actives sont d'origines très variées : principes actifs pharmaceutiques, actifs cosmétiques, additifs alimentaires, produits phytosanitaires, essences parfumées, micro-organismes, cellules, ou encore catalyseurs de réaction chimique. Les matériaux enrobant sont des polymères d'origine naturelle ou synthétique, ou des lipides. Les microparticules obtenues présentent deux types de morphologies Figure (I.5) [46].



*Figure I.5: Morphologie des microparticules [46]*

Les microcapsules sont des structures réservoirs et sphériques, elles sont constituées d'un cœur généralement huileux entouré par une mince paroi de polymère dont l'épaisseur n'excède pas quelques nanomètres, le principe actif est généralement dissous dans le cœur huileux, mais peut aussi être adsorbé sur la surface des microcapsules. Dans cette géométrie, les taux

d'encapsulation peuvent être particulièrement élevées: entre 85% et 90% de masse de matière active par rapport à la masse de microparticules .

Les microsphères sont des structures matricielles, de forme sphérique, constituées de polymères de référence (bio) dégradables. Dans le cas de microsphères, le principe actif est soit incorporé à l'intérieur d'un réseau polymères durant la formation des microsphères. Dans ce cas, les teneurs en matière active sont moindres : de l'ordre de 20% à 35% mais parfois ce taux atteint 50% [48].

### **I.2.1.2. Les caractéristiques physico-chimiques des microparticules**

Sur le plan physicochimique, un certain nombre de facteurs permettront de caractériser la membrane d'une microcapsule ou la matrice d'une microsphère : charge électrique de surface (potentiel zêta), mouillabilité, porosité, tortuosité des pores, degré de gonflement... Pour les microcapsules, l'épaisseur de la membrane peut également être déterminée. Dans le cas des microsphères, l'état physique de la matière active dispersée dans une matrice polymère ou lipidique, est important à déterminer car il peut influencer sur sa cinétique de libération ou encore sur sa stabilité au sein du système [46].

La production de microparticules s'accompagne fréquemment d'une certaine polydispersité en taille: distribution gaussienne, apparition de deux ou plusieurs populations.

### **I.2.1.3. Intérêt de l'encapsulation**

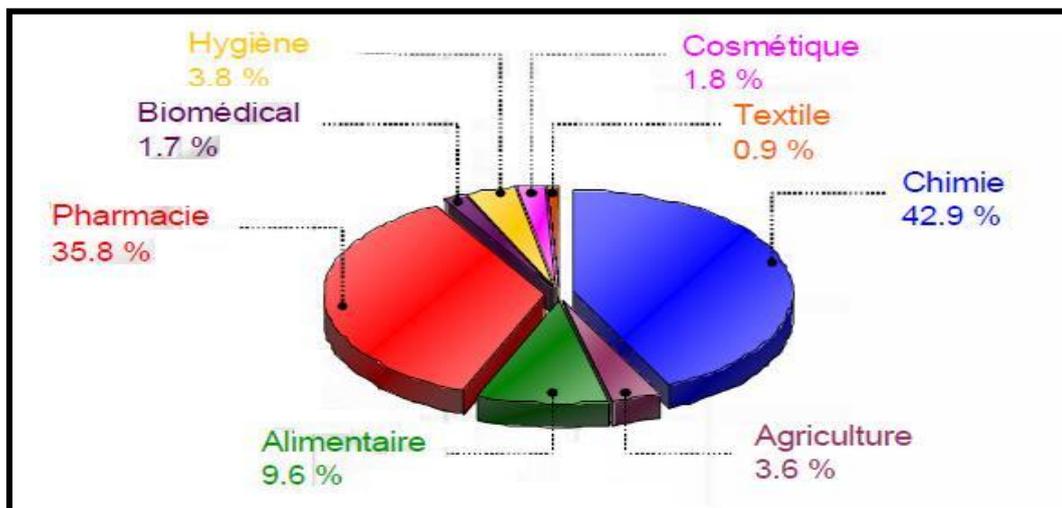
La nature des produits encapsulés peut être hydrophile ou lipophile et avoir des propriétés diverses. Les microparticules peuvent avoir différents rôles selon l'application pour laquelle elles sont conçues [46, 49].

- Masquer un goût ou une odeur;
- Réaliser une mise en forme adaptée (dosage plus élevé dans de petits volumes) ;
- Améliorer la présentation d'un produit ;
- Assurer la protection, la compatibilité et la stabilisation d'une matière active dans une formulation
- préserver un principe actif ou une substance du milieu extérieur lors de la fabrication d'un produit. La substance encapsulée peut alors sans dégradation subir divers procédés de fabrication comme des cuissons, des extrusions, des stérilisations...
- "transformer" un liquide en solide. En effet, lors de l'encapsulation d'un produit liquide, celui-ci est transformé en poudre de granulométrie plus ou moins fine ; on obtient alors un pseudo-solide,

- faire varier la masse volumique d'un liquide en l'encapsulant. Ce faisant, on peut obtenir qu'un produit dense flotte ou bien qu'un produit léger coule,
- diminuer la volatilité d'un produit possédant une forte tension de vapeur. Ceci est valable par exemple pour les arômes dans les préparations culinaires,
- obtenir une diffusion contrôlée d'un produit actif. Ceci est surtout valable dans les formes pharmaceutiques, afin d'obtenir des médicaments à effet retard,
- séparer deux produits incompatibles devant se trouver dans un même mélange. De cette façon, on peut faire coexister deux produits réactifs

#### **I.2.1.4. Domaines d'application de la microencapsulation**

La microencapsulation présente un très large champ d'applications puisqu'elle va du domaine pharmaceutique au domaine alimentaire en passant par la cosmétique, la parfumerie, les produits phytosanitaires, la chimie, la construction, et le domaine biomédical... Une des premières applications de la microencapsulation a été le papier auto copiant sans carbone à base de microcapsules d'encre sensibles à la pression. Récemment, le domaine du textile utilise les microparticules pour parfumer les tissus ou déposer sur la peau des actifs cosmétiques. D'autres applications sont à l'étude comme les répulsifs pour insectes, les colorants, les vitamines, les antimicrobiens ou encore les cristaux liquides [50].



*Figure I.6: Les différentes applications de la microencapsulation [50]*

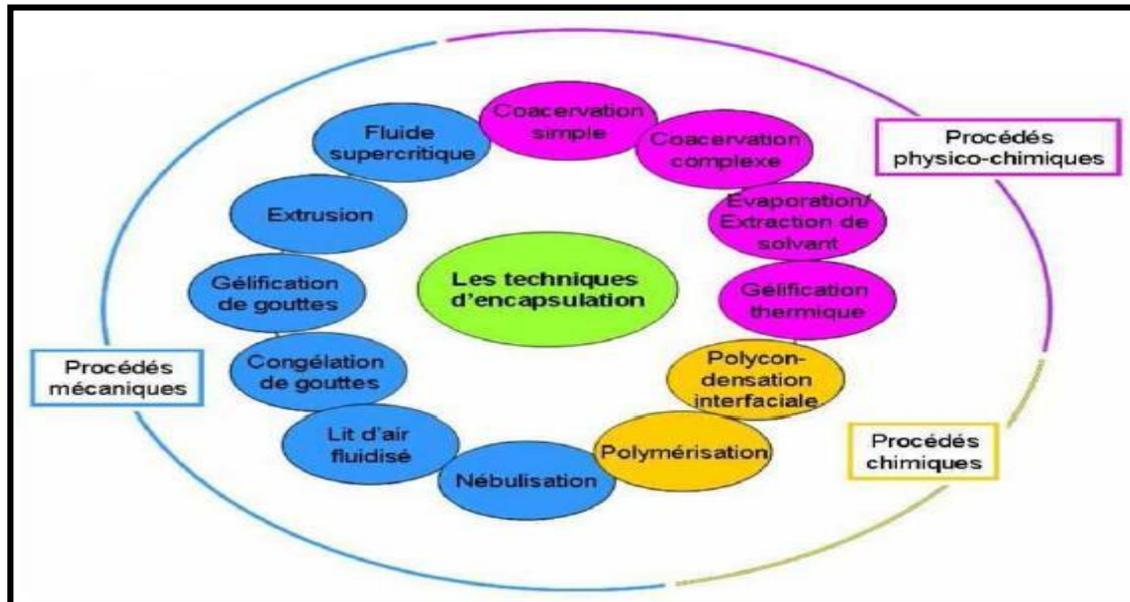
#### **I.2.1.5. Procédés d'encapsulation**

Avant de procéder à la préparation d'une microencapsulation, il faut tenir compte de :

- La taille moyenne et la largeur de distribution granulométrique;
- La teneur en matière active ou taux d'encapsulation ;

- La forme finale: dispersion de microparticules en phase aqueuse ou en phase solvant, ou en poudre sèche ;
- Les contraintes de stabilité au cours du stockage et au cours de la mise en œuvre ;
- La durée de conservation sans libération de matière active, ainsi que le milieu dans lequel les particules seront conservées ;
- Les conditions de libération et la cinétique de libération. Si l'on souhaite une libération déclenchée, il devra en particulier être précisé quel est le paramètre de déclenchement: pression ou cisaillement mécanique, variation de température, variation de pH, dégradation enzymatique. Pour une libération prolongée, la durée souhaitée de la période de libération sera une des données du problème ;
- Les contraintes réglementaires liées au domaine d'application et au mode d'administration qui sont prescrites dans les réglementations nationales et internationales (Pharmacopée Européenne ou USP par exemple, pour le domaine de la pharmacie).

Les choix du procédé et de la formulation déterminent les caractéristiques finales de microparticules [46].



*Figure I.7: Les différents procédés d'encapsulation [47]*

## A. Procédés physico-chimique

Les procédés physico-chimiques sont basés sur la maîtrise:

- de variations de solubilité et de conditions de précipitation des agents enrobant. Il s'agit, par exemple, de la précipitation contrôlée d'un polymère en solution, par ajout d'un non-solvant ou d'un polymère incompatible (coacervation simple), ou encore par variation de température et de pH de la solution (coacervation complexe).
- de changements d'état (fusion et solidification) des agents enrobants (gélification thermique d'émulsions) [46].

### ➤ Coacervation

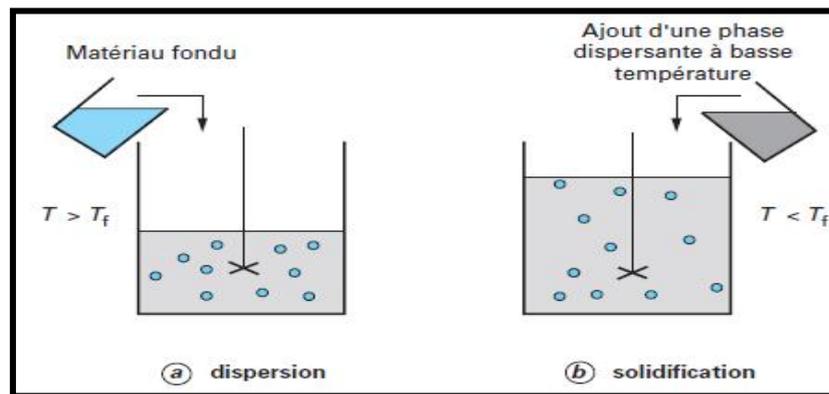
Les processus de coacervations opèrent dans des conditions douces (pas de solvant agressif, organique,...); par conséquent, ces méthodes ont un bon potentiel pour la microencapsulation de cellules vivantes et de molécules labiles, les quelles ne peuvent pas résister aux conditions dures (chaleur, solvants organiques) qui accompagnent les autres procédés de microencapsulation [51].

### ➤ Evaporation-extraction desolvant

Cette technique est la plus largement développée sur de nombreux polymères [52]. Elle se base sur l'évaporation de la phase interne d'une émulsion sous agitation donnant lieu à la précipitation du polymère d'enrobage préalablement dissous dans cette phase sous forme de microsphère [46]

### ➤ Gélification thermique « hotmelt »

Ce procédé repose sur la fusion du matériau d'enrobage. La matière active à encapsuler est dissoute ou dispersée dans ce matériau fondu. L'ensemble est émulsionné dans une phase dispersante, dont la température est maintenue supérieure à la température de fusion de l'enrobage ( $T_f$ ) et pour laquelle la matière active n'a aucune affinité: il s'agit d'eau distillée lorsque la substance à encapsuler est lipophile, et d'huile de silicone, par exemple, lorsqu'elle est hydrosoluble. La solidification des globules dispersés est obtenue en refroidissant brutalement le milieu **Figure (I.8)** [46]



*Figure I.8 : Schéma de principe du procédé d'encapsulation par gélification thermique [46].*

## B. Procédés chimiques

Les procédés d'encapsulation chimique reposent sur la formation in situ du matériau enrobant. Les composés de base sont des monomères [53].

## C. Procédés mécaniques

Le procédé mécanique repose sur la nébulisation de la formulation, ou l'enrobage de microparticules suspendues en lit fluidisé, ou l'extrusion du mélange de matière active et l'agent enrobant. La formulation des matières sera pulvérisée de sorte que la matière active soit encapsulée [54].

Le choix final du type de technique et de la nature des constituants de la membrane dépend de l'application et des facteurs tels que la dimension particulaire, l'épaisseur de la paroi, l'imperméabilité, la stabilité thermique, la dégradabilité, et la compatibilité et l'adhérence à l'environnement de l'utilisation finale.

### I.2.1.6. Les matériaux d'encapsulation

Les matériaux (polymères et lipides) utilisés pour obtenir ces structures sont nombreux et variés. Nous pouvons distinguer:

- Les polymères d'origine naturelle : animale ou végétale, tels que gélatine, alginate de sodium, caséine, l'agarose, l'amidon et les amidons modifiés...
- les polymères semi-synthétiques dérivés de la cellulose: tels que l'éthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, l'acétate-phthalate de cellulose... [46, 54, 55].
- les polymères synthétiques: tels que les copolymères d'esters acryliques et méthacryliques fonctionnalisés, les poly( $\alpha$ -oléfines) comme le polyéthylène, les

poly(hydroxycarboxyliques) comme les copolymères de l'acide lactique et de l'acide glycolique [54].

- Les lipides et cires minérales : corps gras solides, glycérides, cires (d'abeille, de carnauba...), cires minérales telles que la paraffine, les composés paraffiniques branchés et les hydrocarbures naphthéniques... [55]

Le **Tableau (I.3)** montre quelques exemples de polymères utilisés dans l'encapsulation ainsi que les techniques correspondantes.

**Tableau I.3 : Exemples de polymères utilisés dans l'encapsulation et les techniques correspondantes.** [56]

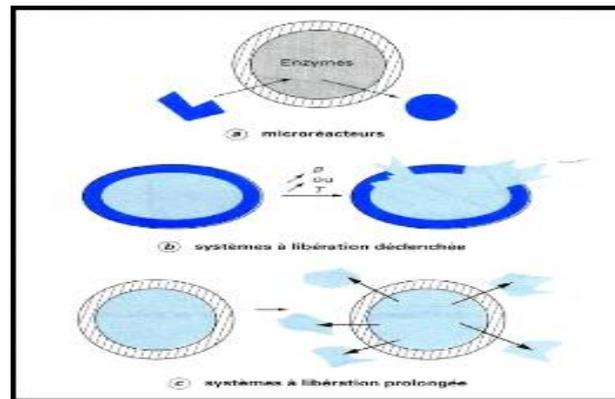
Procédés	Techniques	Quelques exemples de polymères:
Physico-chimiques	Coacervation simple	Gélatine; méthylcellulose; pectine alcool polyvinylique; acétophtalatedesodium.
	Coacervation complexe	Gélatine/gomme arabique; gélatine/acide
	Hotmelt ou fusion du matériau support	Cire de carnauba
	Evaporation de solvant	Poly(acide lactique); poly(acide glycolique); polystyrène; poly (méthacrylatedeméthyle); éthylcellulose; copolymère (acide lactique/ acide glycolique)...
Chimiques	Polymérisation interfaciale	Polyamides; polyesters; polyuréthanes; polyurée...
	Polymérisation in situ	Dérivés acryliques; poly(méthacrylate de méthyle); dérivés du polystyrène...
Mécaniques	Lit d'air fluidisé	Alginates; dérivés cellulosiques; dérivés méthacryliques; sucres (application dans l'industrie alimentaire).
	Nébulisation (spray-drying)	Colloïdes hydrophiles: gomme arabique; dérivés cellulosiques; gélatine...

## I.2.2. LIBERATION CONTRLÉE

### I.2.2.1. Définition

Par définition, le rôle d'un système à libération contrôlée est de délivrer la bonne quantité d'un principe actif (PA), au bon endroit et au bon moment.

- Lorsqu'on considère les interactions matière active/milieu extérieur, les microparticules peuvent être classées en deux catégories [46]:
  - celles qui ne doivent pas libérer leur contenu telles que les microréacteurs contenant des enzymes ou des bactéries
  - celles qui sont formulées de façon à libérer la matière active encapsulée. Dans ce dernier cas, il faut distinguer **Figure (I.9)**:
    - Systèmes à libération déclenchée
    - Systèmes à libération prolongée



**Figure I.9 :** Microréacteurs et systèmes à libération déclenchée et prolongée [46]

### I.2.2.2. Mécanismes de la libération contrôlée [46]

Les systèmes à libération contrôlée possèdent des exigences particulières au(x) matériau(x) impliquée(s), qui sont de nature polymérique sous forme de matériau plein ou d'une membrane.

#### A. Systèmes à libération déclenchée [46]

Ce sont généralement des microcapsules formées d'une membrane de faible perméabilité, qui vont libérer brutalement leur contenu.

Les mécanismes de la libération connus dans ce cas sont :

- a) **Mécanismes de libération par éclatement** : sous l'effet d'une pression (mécanique ou osmotique)

b) **Mécanismes de libération par fusion** : sous l'effet de la température.

## B. Systèmes à libération prolongée [46]

Ce sont majoritairement des microsphères et les mécanismes mis en jeu sont :

- a) **Mécanismes de libération par dégradation** : La plupart des polymères biodégradables se dégradent par hydrolyse en composés de taille de plus en plus faibles, biologiquement éliminables, dans certains métabolique.

La dégradation peut s'effectuer selon une hydrolyse en masse, il est uniforme dans toute la matrice polymère ou bien se produire uniquement sur la surface du polymère.

b) **Mécanisme de libération par diffusion uniquement** : La diffusion se produit quand un principe actif traverse le polymère qui forme le système de libération. La diffusion peut se produire à l'échelle macroscopique à travers les pores dans la matrice ou à l'échelle moléculaire par le passage entre les chaînes de polymères.

### c) **Mécanismes de libération par gonflement suivi d'une diffusion** :

La compréhension des mécanismes de gonflement des polymères est importante pour permettre de concevoir le système particulier de libération contrôlée qui permet d'expliquer les comportements cinétiques de libération. Le PA est dissout ou dispersé au sein d'une matrice polymérique capable d'en sortir.

En premier lieu, le polymère ne subit aucune modification chimique, il n'est pas dégradé, l'eau diffuse simplement à l'intérieur du réseau polymère, le gonfle, ce qui permet aux PA piégés à l'intérieur de se libérer.

La capacité du gonflement de polymère se manifeste quand le gonflement peut être déclenché par un changement de l'environnement entourant le système de la libération.

Dépendant du polymère, le changement environnement peut impliquer le pH, la température, ou la force ionique, et le système peut se rétrécir ou gonfler sur un changement de n'importe lequel de ces facteurs environnementaux.

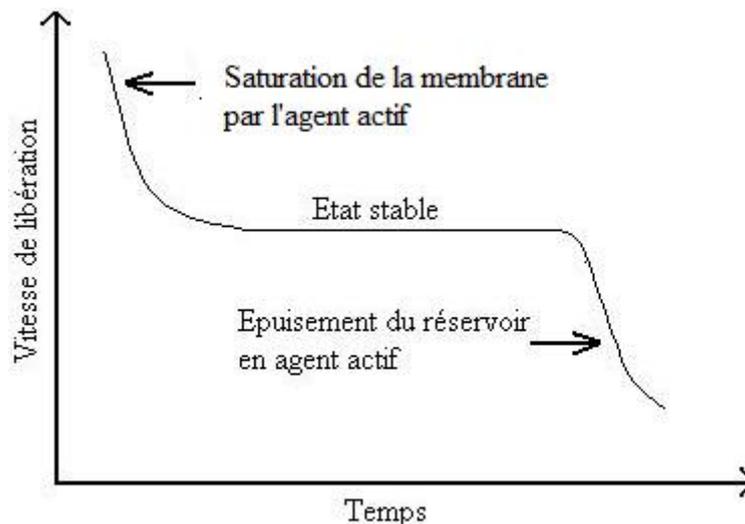
### *1.2.2.3. Classification des formes à libération contrôlée*

Les formes à libération contrôlée (FLC) peuvent être classées en différentes catégories. On distingue principalement deux familles, les formes membranaires et les formes matricielles. Ces dernières sont les plus utilisées dans la technologie de la libération contrôlée des pesticides vu leur facilité de mise en œuvre et leur faible coût [57].

### A. Formes membranaires

La forme est constituée d'un réservoir contenant une suspension de l'agent actif dans un solvant entouré d'une membrane poreuse ou dense. Une libération de l'agent actif dépend de la nature de la membrane, notamment de la porosité.

Le profil de libération de la substance active du système d'encapsulation est schématisé dans la Figure (I.10) [57].



**Figure I.10 :** Profil de libération d'une substance active à partir d'une forme membranaire [57]

### B. Formes matricielles

Dans ce cas, l'agent actif est dispersé dans un polymère jouant le rôle de matrice. Les systèmes matriciels peuvent être divisés en trois catégories selon le mécanisme par lequel le principe actif est libéré: [57].

#### a- Libération due à une simple diffusion de l'agent actif

Dans ce cas, l'agent actif a une mobilité à l'intérieur du système et sa libération dépend de sa solubilité dans le milieu environnement par rapport à sa solubilité dans la matrice. La cinétique de libération présente un profil comme représenté ci-dessous Figure (I.10) [57] :

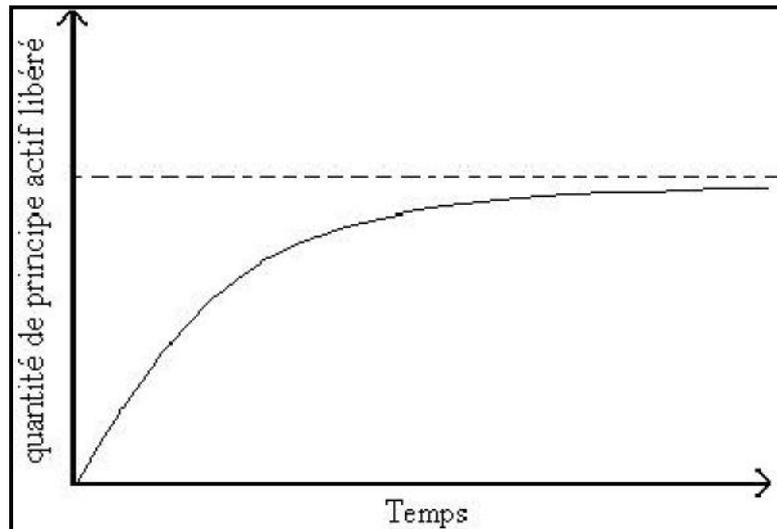


Figure I.11 : Profil de la cinétique de libération [57]

### b- Libération induite par l'intervention d'agents environnants

Dans ce cas l'agent actif est introduit dans la matrice par établissement de liaisons chimiques ou par simple dispersion. La libération est due à une pénétration d'agents environnants tels que l'eau entraînant des réactions chimiques pour libérer la substance active ou une plastification de la matrice pour permettre une diffusion des molécules dispersées dans la matrice. Ce dernier reste physiquement intact [57].

### c- Libération due à une érosion de la matrice

L'agent chimique est libéré suite à une érosion de la matrice par le milieu environnant soit par des processus physiques (mise en suspension) soit par des processus chimiques (dissolution). La cinétique de libération n'est pas aussi simple, elle dépend de la nature du polymère et de la géométrie de la forme.

Une large variété de polymères et copolymères ont été utilisés dans plusieurs formulations de formes et de dimensions variables.

Le choix de la forme à libération contrôlée est dicté par les critères suivants

- Compatibilité avec l'environnement: non toxicité.
- Courte durée de vie: dégradation sous forme de résidus non toxiques.
- Faible mobilité dans le sol
- Facilité de manipulation [57].

#### ***1.2.2.4. Paramètres influençant la libération d'un PA***

Il est à noter que les paramètres influençant la libération d'un PA encapsulé sont

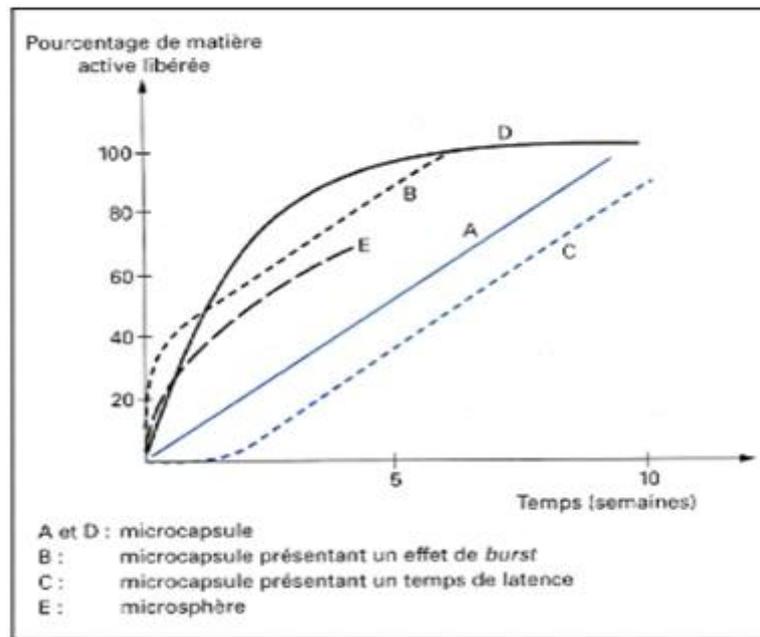
- Solubilité du PA dans le milieu de libération et dans la paroi polymérique ;
- Taux d'encapsulation ;
- Interactions chimiques entre le PA et polymère ;
- Caractéristiques morphologique de système de libération (porosité, tortuosité, surface, forme)
- Caractéristiques de polymère tel que poids moléculaire (des études récentes montrent que les polymères de faibles poids moléculaires présentent une porosité plus élevée que d'autre, donc une libération plus élevée [46]).

#### ***1.2.2.5. Profils de libération obtenus à partir de différents types de microparticules***

La diffusion du PA selon les modes de la cinétique de libération obéit aux trajets de la Figure (I.12)

À partir des microcapsules, on peut obtenir des cinétiques de libération d'ordre 0 ou d'ordre 1 (profils A et D), en fonction de la solubilité dans l'eau de la matière active. Les cinétiques d'ordre 0 peuvent être modifiées dans leur phase initiale: Soit la vitesse de libération est exagérément marquée (effet de BURST) en raison de la présence d'un excès de matière active dans la membrane (profil B), soit un temps de latence qui précède la libération, temps nécessaire par exemple pour que le principe actif diffuse à travers la membrane, avant d'atteindre le milieu extérieur (profil C).

À partir de microsphères, la cinétique obéissant à la loi d'HIGUCHI (profil E).



**Figure I.12 :** Profils de libération obtenus à partir de différents types de microparticules.

Les microparticules à libération prolongée sont très largement utilisées dans les domaines agroalimentaire et pharmaceutique [46].

Dans ce chapitre, nous présentons les produits chimiques, le matériel, ainsi que les méthodes d'analyse utilisée. Enfin, nous détaillerons les procédures expérimentales utilisées au cours de ce travail.

## II.1. Produits chimiques

### II.1.1. Calcium chloride di hydrate ( $\text{CaCl}_2$ ) [60]

Est un sel de calcium

- Formule chimique :  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Fournisseur : Biochem chemopharma Tucker 30084, Georgia-USA.
- Poids moléculaire : 147,02
- Volatilité : 0% à  $21^\circ\text{C}$
- Point d'ébullition  $>1600^\circ\text{C}$
- Solubilité : soluble dans l'eau

### II.1.2. Huile d'olive

L'huile d'olive fait partie de la culture méditerranéenne. Si l'huile est constituée pour l'essentiel d'acides gras liés au glycérol, c'est-à-dire de triglycérides, elle contient, par ailleurs, un grand nombre d'autres composants, présents en faibles quantités. Ces composants dits «mineurs» n'en sont pas moins très importants : certains ont des effets bénéfiques sur la santé humaine, d'autres renforcent la stabilité de l'huile, d'autres encore sont responsables de son parfum délicat et unique. Le principal atout nutritionnel de l'huile d'olive réside cependant dans sa richesse en composés phénoliques ayant des propriétés antioxydantes [61].

#### II.1.2.1. Caractéristiques de l'huile d'olive [61]

- **Caractères organoleptiques**

L'huile d'olive est un liquide limpide, transparent, jaune ou jaune vert, d'odeur caractéristique, pratiquement insoluble dans l'alcool, miscible à l'éther diéthylique et à l'éther de pétrole.

- **Caractères physico-chimiques**

- T° fusion :  $-3^\circ\text{C}$  [62]
- T° d'ébullition :  $300^\circ\text{C}$  [62]
- Masse volumique :  $0,918\text{g/cm}^3$  [63]

- Viscosité dynamique : 84Cp a 20°C [63]

### II.1.3. Kaolin

La kaolinite est un minéral appartenant au groupe des aluminosilicates, doit son nom à l'endroit de sa première découverte à Kaolin, en Chine [64]. Le terme kaolin signifie littéralement « haute colline » [65], regroupe des minéraux argileux relativement communs, dominés par la kaolinite et dérivés essentiellement de l'altération du feldspath [64] (roches dures constituées par des silico-aluminates de potassium et de sodium et de calcium ils proviennent à des roches granitiques acides) [66] alcalin et des micas. Le kaolin est un minéral industriel utilisé surtout comme charge inerte mais aussi en combinaison avec d'autres matières premières dans une vaste gamme d'applications [64].

Les kaolins se présentent sous différents aspects qui influencent leur utilisation finale. Le degré de cristallinité influence leur luminosité, leur blancheur, leur opacité, leur brillant, leur résistance en film mince et leur viscosité, ce qui détermine leur intérêt commercial.

Le kaolin fait partie de notre environnement. Ses utilisations sont multiples. Sa blancheur et sa plasticité le rendent particulièrement approprié pour un usage extensif comme charge, agent d'allongement, matière première pour la céramique et comme pigment. C'est également une matière première importante pour les réfractaires, et un catalyseur dans les industries du ciment et des fibres de verre.

Le kaolin est utilisé dans de nombreuses applications. C'est un minéral unique qui reste chimiquement inerte sur une plage relativement large de pH et possède un excellent pouvoir couvrant lors de son utilisation comme pigment ou agent d'étirement pour les applications de revêtement et de bouchage. Il est également non abrasif et possède une faible conductibilité thermique et électrique [64].

- **Compositions chimiques**

La formule chimique de la kaolinite est:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ou  $(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)(\text{O}_5)(\text{OH})_4$

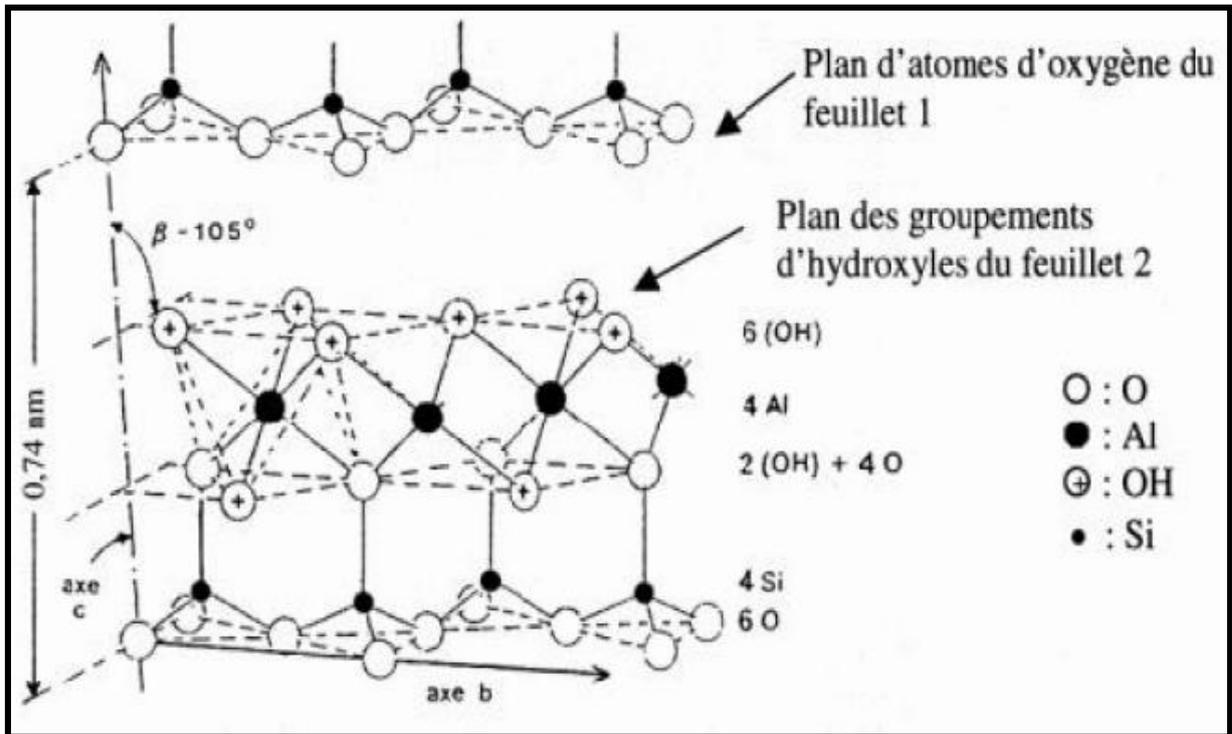
Elle correspond aux pourcentages massiques suivants [66] :

- 39,5% masse d' $\text{Al}_2\text{O}_3$
- 46,6% masse de  $\text{SiO}_2$
- 13,9% masse d' $\text{H}_2\text{O}$

Concernant la kaolinite idéale, ils varient suivant la nature des impuretés existantes [66].

- **Structure cristallographique**

La kaolinite cristallise dans le système triclinique en tablette hexagonale de dimensions Variables entre 0,3 et 10  $\mu\text{m}$  de diamètre et 0,05 - 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur



*Figure II.1 : Structure cristallographique de la kaolinite [66].*

Le kaolin utilisé dans notre expérience : KT3 D'ELMILIA la figure (II.2) montre les photos du matériau utilisé, après broyage et tamisage.



D 0,09 mm



0,09 d 2,5 mm

**Figure II.2 : Kaolin**

#### II.1.4. Amidon :

L'amidon est la principale substance glucidique de réserve synthétisée par les végétaux supérieurs à partir de l'énergie solaire. Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matières premières sèches agricoles telles que les céréales, les légumineuses et. Ceux extraits des produits agricoles tropicaux ont, pendant plusieurs siècles, servis d'aliments de base aux populations [67].

L'amidon natif correspond au produit brut, extrait sans modification de la molécule. Il a des propriétés alimentaires et technologiques. L'amidon est toujours d'origine végétale. On le retrouve dans les graines ainsi que dans les tubercules, les racines, les bulbes et les fruits.

L'amidon est une molécule de poids moléculaire élevé. Son hydrolyse montre que celui ci est formé de molécules de glucose, liées entre elles par élimination de molécules d'eau.

La formule brute est la suivante :  $(C_6 H_{12} O_5)_n$ .

##### • Propriétés physiques

L'amidon a, comme tout produit, des propriétés physiques qui lui sont propres. Plusieurs facteurs entrent en jeu :

- Influence de la température : l'amidon est insoluble dans l'eau. Il forme, en revanche à chaud (70°C) une solution colloïdale qui épaisse en donnant un gel communément appelé empois.
- Température de gélification : la gélification commence graduellement à partir de 50°C mais est effective ensuite à une température dépendante de l'agitation moléculaire, de la grosseur des grains, de la nature de l'amidon, de l'eau employée et de la concentration en amidon.
- Effet stabilisant : l'épaississement ayant lieu à une température inférieure à celle de la coagulation du jaune d'œuf, les crèmes aux œufs contenant de l'amidon peuvent être portées à ébullition [68].

##### • Propriétés chimiques

Les amidons sont influencés par trois types d'action: thermique, chimique, enzymatique.

- Action thermique : elle change la couleur et le goût de l'amidon par dextrinisation.

- Action chimique et enzymatique : les acides entraînent une hydrolyse partielle de l'amidon qui conduit à la formation de dextrans. Le gel formé est moins épais.

### II.1.5. Metribuzine

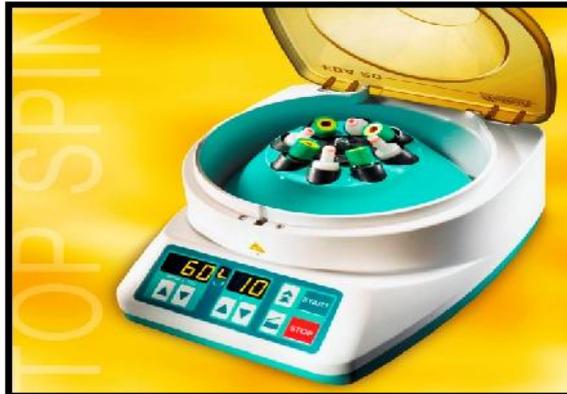
- Nom commercial : Sencor
- Puretés : 70 %
- Importé et distribué par : SPA Profert

### II.2. Matériels

#### ➤ Centrifugeuse

Est une appareil pour séparer les composants de la solution, en vue d'analyses ultérieures. La solution est récoltée dans des tubes à centrifugation qui sont ensuite placés dans la centrifugeuse. Pendant la centrifugation certains composants de la solution vont sédimenter et se déposer au fond du tube. Ils sont ainsi séparés du surnageant [69].

La centrifugeuse utilisée est de marque : Hettich, EBA 20 S.



*Figure (II.3) : Centrifugeuse*

#### ➤ Agitateur magnétique

De marque : AREC,VELP

Vitesses : de 50 jusqu'à 1300 tr/ mn



*Figure II.4 : Agitateur magnétique*

➤ **Buchner sous vide**



*Figure II.5 : Buchner sous vide*

➤ **Balance :**

De marque : sartorius analytic



*Figure II.6 : Balance*

➤ **pH mètre :**

De marque : Inolab



*Figure II.7 : pH mètre*

### **II.3. Les méthodes d'analyse**

#### **a) Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible [70]**

La spectrophotométrie d'absorption dans l'UV-Visible est une technique basée sur l'absorption des radiations lumineuses par la matière dans le domaine qui s'étend du proche ultraviolet au très proche infrarouge, soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est désignée par l'UV-Visible, parce qu'elle englobe les radiations sur spectre de la lumière blanche.

D'une manière générale, elle apporte peu d'informations structurales, mais elle a, en revanche, de nombreuses applications en analyse quantitative. Les calculs de concentrations découlent de la loi de Beer et Lambert.

#### **Principe**

Le domaine spectral est divisé en trois plages de longueur d'onde appelées l'UV moyen et proche (185-400 nm), visible (400-700 nm) et très proche infrarouge (700-1100 nm).

L'origine de l'absorption lumineuse est due à l'interaction de photons incidents avec les substances d'un échantillon. Ainsi, lorsqu'une molécule isolée absorbe un photon de l'UV-Visible, l'énergie d'un ou plusieurs électrons de valence se trouve accrue en entraînant des perturbations énergétiques d'origine électromagnétiques.

- **Application de la spectroscopie UV-Visible**

- **Analyse qualitative**

Les applications de spectrophotométrie dans l'UV-Visible sont quelques peu limitées en analyse qualitative, parce que la résolution des bandes d'absorption des substances chimiques en solution est relativement faible. L'identification indiscutable d'un composé est donc peu précise.

Dans notre expérience on réalise un balayage à une longueur d'onde dans l'UV-Visible de 200nm à 400nm de la solution étalon la plus concentrée en élément à doser (M) en traçant la courbe : absorbance en fonction de la longueur d'onde.

- **Analyse quantitative :**

Cette technique est largement exploitée en analyse quantitative, depuis forte longtemps. Les mesures reposent sur la loi de Beer et Lambert qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution.

La loi de Beer et Lambert est présentée ci-dessous sous sa forme actuelle :

$$A = \epsilon \cdot I \cdot C$$

**A** : désigne l'absorbance, paramètre optique sans dimension, accessible au moyen du spectrophotomètre.

**I** : est l'épaisseur en centimètre de la solution traversée, ou le trajet optique.

**C** : la concentration molaire.

**$\epsilon$**  : Coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde spécifique à une substance qui absorbe en solution.

Dans notre étude on mesure les absorbances des étalons préparés auparavant à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max} = 290 \text{ nm}$ ,

### **Protocole expérimentale [57]**

Pour élaborer des formes à libération contrôlée à base d'amidon nous avons réalisé un essai qui consiste à gélifier l'amidon par addition d'une solution hydroxyde de sodium suivi d'une précipitation dans une solution de chlorure de calcium 0,25 M.

**Mode opératoire de gélification par addition de NaOH suivie d'une précipitation :**

Dans un bécher de 25ml on introduit, sous agitation, 2,5ml d'eau bi distillée, du kaolin qui joue un rôle de tensioactif, de l'huile d'olive pour favoriser l'émulsion, et on additionne 0,1g du pesticide (metribuzine). Après 15 minutes on ajoute l'amidon, puis on laisse agiter pendant quelques minutes.

Quelques gouttes de NaOH sont additionnées avec précaution et sous forte agitation afin d'éviter la coagulation du mélange qui doit être plus ou moins visqueux.

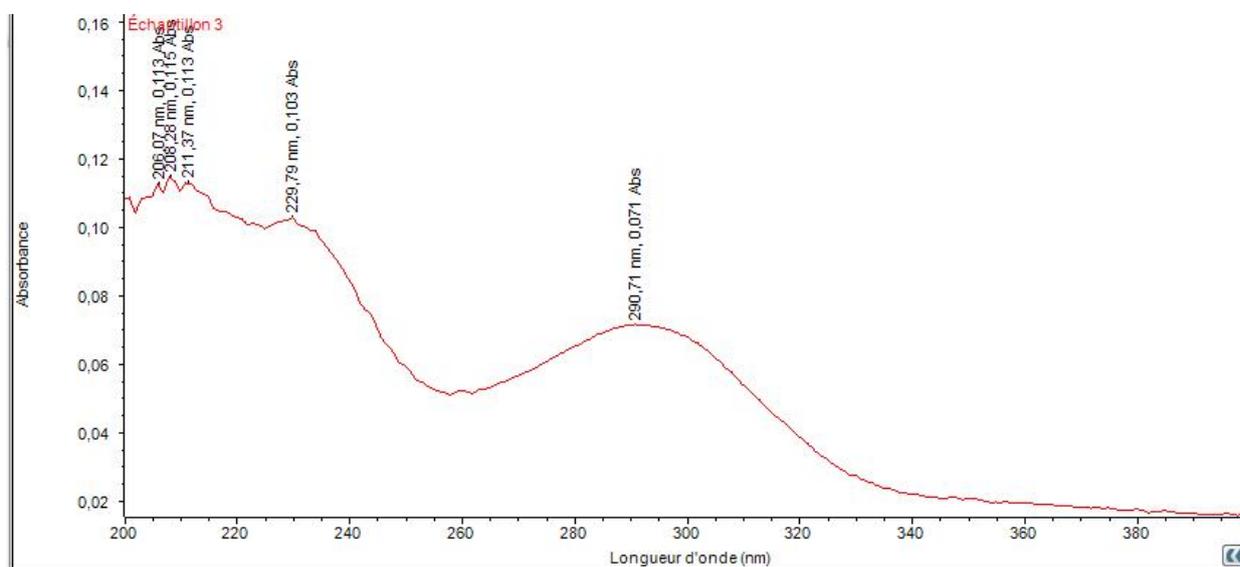
La suspension ainsi préparée, est introduite goutte à goutte, à l'aide d'une pipette pasteur dans une solution de  $\text{CaCl}_2$  (0,25mol/l) qui sert à gélification, ainsi les gouttelettes précipitent sous forme de granules plus ou moins sphériques.

Après 2 à 5 minutes On prend une quantité du filtrat pour la centrifugation, ce dernier est recueilli pour le dosage du pesticide non encapsulé à l'aide d'un spectrophotomètre, on filtre le précipité sur Büchner sous vide, Puis on dispose les granules sur une feuille de papier aluminium pour laisser sécher à l'air libre pendant une semaine.

Après le séchage des granules d'encapsulation à l'air libre pendant une semaine, on prend quelques échantillons et on met chacun dans volume de 500 ml d'eau distillée pour suivre la libération de la Métribusine à travers l'évolution de la concentration de ce pesticide à l'aide de l'UV –Visible durant le temps .

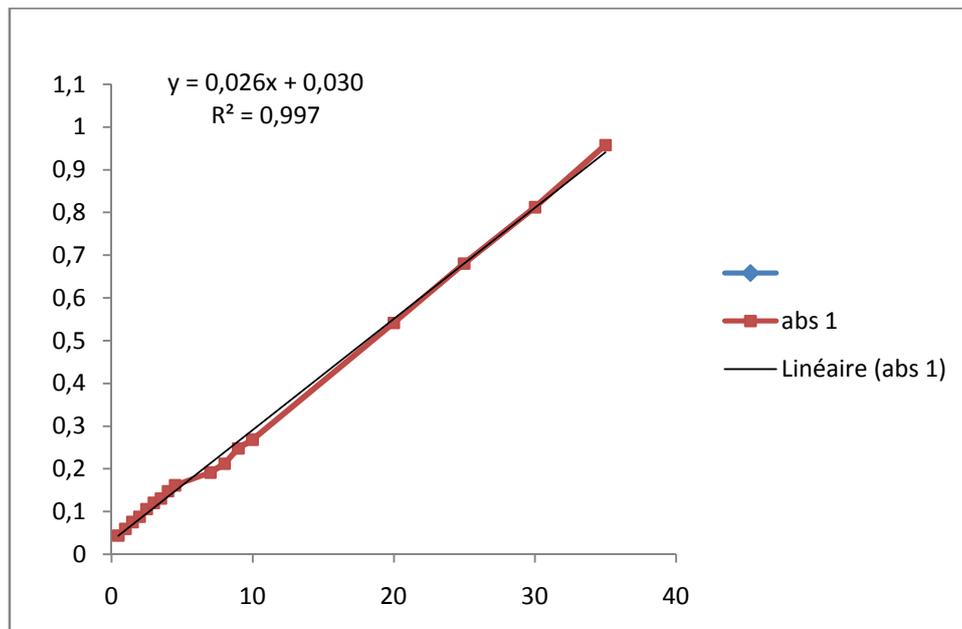
A travers ce travail, nous avons visé deux objectifs ; premièrement l'étude de quelques paramètres influant l'efficacité d'encapsulation par gélification d'un pesticide ; la Métribuzine. Il s'agit en particulier de l'ajout de non-solvant et d'additifs à la solution de moulage, et le suivi de la variation du taux d'encapsulation en variant ces différents paramètres. Deuxièmement, le suivi cinétique de la libération du pesticide encapsulé dans les formulations étudiées.

Notons que le suivi des différentes opérations d'encapsulation et de libération du pesticide a été réalisé par l'analyse par la méthode UV-Visible. Pour cela le spectre de la molécule a été enregistré et le spectre de la figure III-1 est obtenu. Ce spectre nous a permis de sélectionner deux bandes caractéristiques à 203 nm et 290 nm.



**Figure III.1 :** Spectre d'absorption UV de la Metribuzine pure dans l'eau distillée

Afin de déterminer les concentrations de la metribuzine dans les différentes solutions, nous avons procédé à une analyse quantitative moyennant une courbe d'étalonnage construite à la longueur d'onde de 290 nm. Cette courbe est montrée sur la figure III-2.



**Figure III.2** : Courbe d'étalonnage de la M à max = 290 dans l'eau distillée

- **Définition taux d'encapsulation Eff (%)**

Pour chaque expérience, on récupère le filtrat qu'on dose par l'UV-Visible à la longueur d'onde **max**= 290 nm. L'efficacité de l'encapsulation est définie par le taux d'encapsulation de la Métribuzine, donnée par la relation

$$\text{Eff (\%)} = \frac{C_r - C_f}{C_r} \times 100$$

$C_r$  : Concentration de la solution de référence en ppm.

$C_f$  : Concentration finale en pesticide en ppm.

### III.1. Etude des paramètres influant la stabilité de la Metribuzine

#### III.1.1. Effet du pH

Le dosage des échantillons de 2 ppm de Metribuzine ; à différents pH par l'UV-visible a donné les résultats consignés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** : Effet de la variation du pH de la solution contenant la Métribuzine

pH	4,44	5,27	6,19	7,05	9,11
abs	0,092	0,095	0,091	0,097	0,09
C (ppm)	2,385	2,5	2,346	2,377	2,307

Ces résultats indiquent que la Metribuzine est stable pour les différents pH étudiés.

### III.1.2. Effet de la Température

Afin de définir l'effet de la température sur la stabilité de la Metribuzine, des solutions d'une concentration d'environ 2 ppm ont été préparées et leur concentration a été déterminée en fonction de la température étudiée. Les résultats consignés dans le tableau III.2 montrent que la molécule est relativement moins stable aux températures de 40 et 50°C.

**Tableau III.2** : Effet de température sur la stabilité de la Metribuzine

Température(C °)	24	30,5	40	50
C (ppm)	2,69	2,65	2,42	2,42

### III.1.3. Effet du temps de mise en solution sur la stabilité de la Metribuzine

Le suivi de l'évolution de l'absorbance et du pH des échantillons de 2ppm de la Metribuzine mise en solution aqueuse, en fonction du temps nous a révélé les résultats suivants :

**Tableau III.3** : Evolution en fonction du temps de la concentration et du pH de la solution de Metribuzine

temps	0 mn	30 mn	1h	3h	1j	5j
C (ppm)	2,538	2,423	2,384	2,461	1,884	0,538 <sup>2</sup>
pH	6	6,02	6,12	6,22	6,46	6,77

Ces résultats indiquent que pour un pH proche de la neutralité, la concentration de la Metribuzine commence à diminuer d'une façon sensible à partir de 24 heures (1 jour). Au bout de 5 jours, nous enregistrons une perte d'environ 80% de substance active.

### III.2. Etude des paramètres influant l'encapsulation de la Metribuzine

Dans tous ce qui vient (sauf autre indication) la masse de la metribuzine encapsulée est de 0,1g et celle de l'eau bi distillée de 2,5g.

#### III.2.1. Effet d'ajout d'additifs :

Dans partie du travail, nous avons réalise 4 expériences :

La première consiste à l'utilisation de 0,625 g du polymère amidon (A) seul avec le pesticide, la deuxième en ajoutant 0,5 g de kaolin (K), la troisième expérience est faite en ajoutant 0,25 g d'huile d'olive (HO) et la dernière en ajoutant les deux masses de kaolin et d'huile d'olive. Les résultats sont exprimés en pourcentage d'encapsulation dans les différentes conditions. Les résultats de tableau III.4 montrent que l'addition du kaolin et de l'huile d'olive à l'amidon (comme matrice d'encapsulation), améliore nettement l'efficacité de l'encapsulation. On passe d'un rendement de 56,6% avec l'amidon seul à 82,06% avec l'amidon additionné de kaolin et de l'huile d'olive.

**Tableau III.4 :** Evolution de l'efficacité d'encapsulation en fonction de la matrice utilisée

Les constituants de la matrice de moulage	A	A+K	A+HO	A+K+HO
E (%)	56,6	59,56	61,8	82,06

#### Discussion :

On remarque que l'efficacité d'encapsulation en utilisant l'amidon seul est inferieur a celle obtenue en ajoutant le kaolin a la solution de moulage et l'ajout d'huile permet l'obtention d'une efficacité supérieur a celle obtenue dans le cas d'amidon seul dans le solvant et en cas d'ajout de kaolin

### III.2.2. L'effet de la nature d'huile et la taille des granules de Kaolin

Pour examiner l'effet de la nature de l'huile utilisée sur l'encapsulation ainsi que celui de la taille des grains de kaolin, nous avons travaillé avec un mélange de 0,625g d'amidon, 0,5g de kaolin et 0,25g d'huile. Nous avons comparé l'efficacité de l'encapsulation pour deux huiles différentes (huile de lin et huile d'olive) et deux intervalles de diamètres différents pour les granules de kaolin. Les résultats obtenus sont données dans les tableaux III.5 et III.6.

**Tableau III.5 :** Les efficacités d'encapsulation avec deux diamètres des granules de Kaolin avec l'huile de lin et huile d'olive

Diamètre des granules de kaolin (mm)	0,09 < d ≤ 2,5	d = 0,09
Eff (%) d'huile de lin	62,79	58,25
Eff (%) d'huile d'olive	72,91	77,32

L'utilisation de deux intervalles de diamètre différents des granules de kaolin avec huile d'olive et huile de lin nous a donnée des efficacités proches pour chaque huile, c'est dû à la dissolution de kaolin sans agitation dans les deux cas.

La plus grande efficacité (77%) est obtenue dans le cas d'utilisation de l'huile d'olive avec un intervalle de diamètre d = 0,09 mm.

### III.2.3. Effet de la masse des constituants :

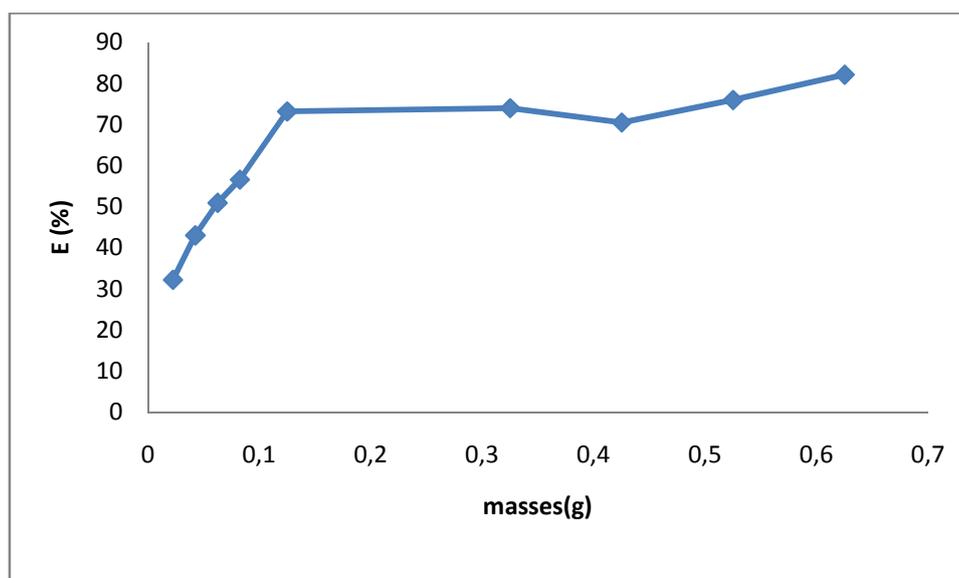
En premier lieu, nous avons fixé les masses des constituants comme suit :

0,625g A / 0,2g K / 0,25g H<sub>2</sub>O

Pour chaque expérience, on fixe les masses de deux constituants et on fait varier la masse du troisième.

#### III.2.3.1. Effet de la masse d'amidon utilisée :

En portant les masses d'amidon en abscisse et les efficacités en ordonnées, on trace  $Eff = f(m_A)$  on obtient la courbe de la figure III- 1 montre la variation de cette efficacité



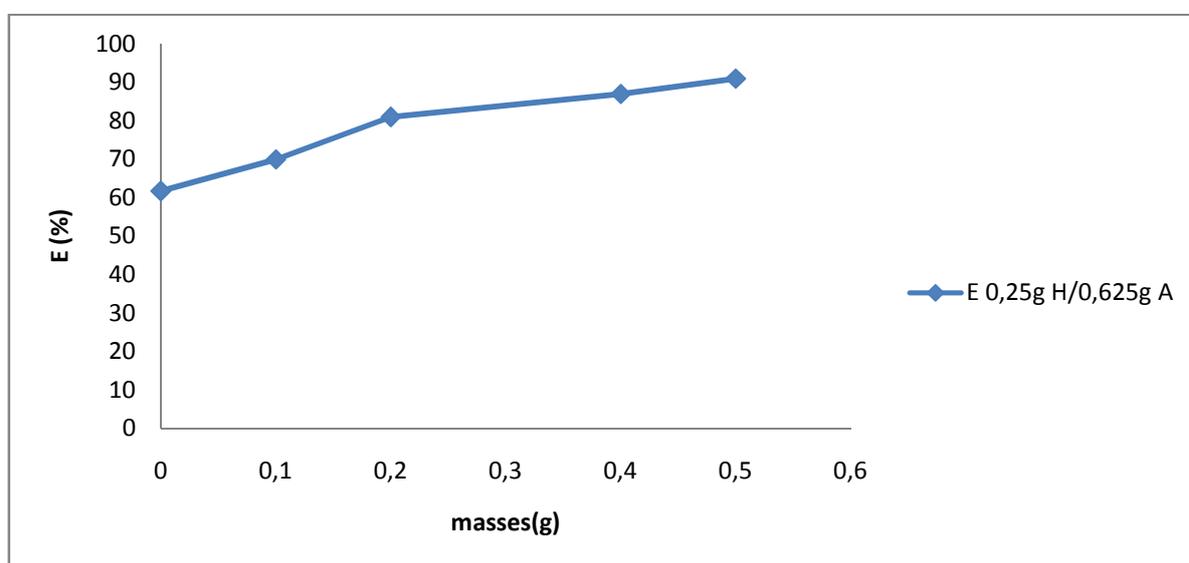
**Figure III.3 :** Variation des efficacités d'encapsulation en fonction de la masse d'amidon.

On remarque que le taux d'encapsulation augmente avec l'augmentation de la masse d'amidon, ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface de rétention de pesticide

#### III.2.3.2. Effet de la masse de Kaolin :

En portant les masses de Kaolin en abscisse et les efficacités en ordonnées, on trace

$Eff=f(m_k)$ , on obtient la courbe de la figure III.4



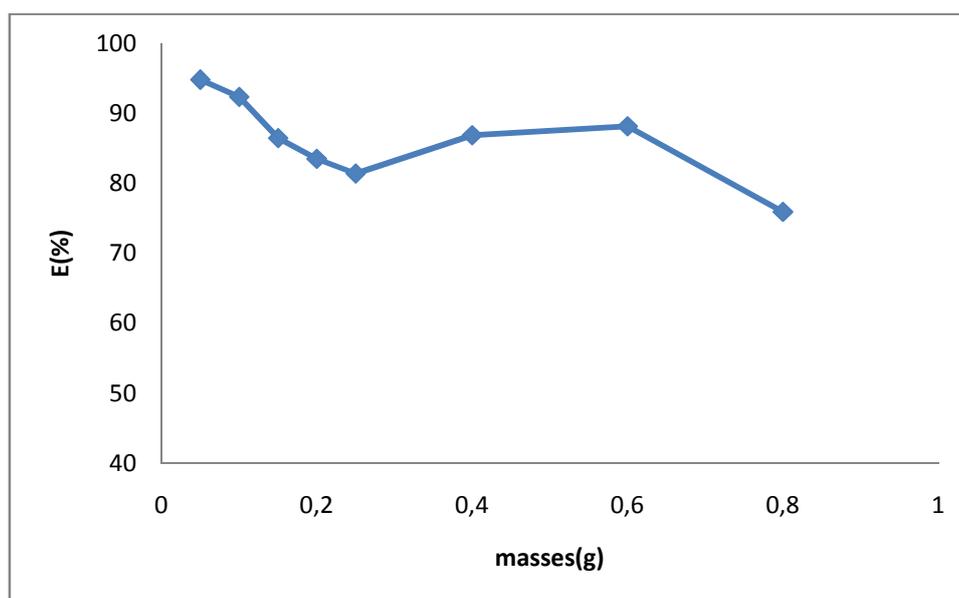
**Figure III.4 :** Variation des efficacités d'encapsulation en fonction de la masse de Kaolin avec (0,625g A ; 0,25g H<sub>2</sub>O)

L'efficacité d'encapsulation augmente en augmentant la masse du kaolin ajoutée à la solution de moulage, cela peut être attribué à structure du kaolin une argile qui possède un excellent pouvoir

couvrant lors de son utilisation, comme pigment ou agent d'étirement pour les applications de revêtement.

### III.2.3.3. Effet de la masse d'huile

En portant les masses d'huile d'olive en abscisse et les efficacités en ordonnées, on trace  $Eff = f(m_H)$ , on obtient la courbe représentée sur la figure III. 3. On remarque que l'augmentation de la masse d'huile est défavorable à l'encapsulation, cela peut être attribué au caractère hydrophobe de l'huile, dont l'augmentation de sa quantité pourra causer une séparation de phases qui aura un effet négatif sur l'opération.



**Figure III.5 :** Variation de l'efficacité de l'encapsulation en fonction de la masse d'huile avec (0,0225g A ; 0,2g K)

### III.2.4. Effet de bain de coagulation :

#### III.2.4.1. Effet de la concentration en CaCl<sub>2</sub> à dissolution total :

La réaction de CaCl<sub>2</sub> est :



Nous avons fixé la composition de la matrice d'encapsulation comme suit : 0,2g K/0,25g H<sub>2</sub>O avec deux masses 0,0225 g ou 0,625g d'amidon. Pour le bain coagulant nous avons testé deux concentrations en CaCl<sub>2</sub>. Les résultats de l'étude sont donnés dans le tableau III.4.

Nous constatons que l'efficacité est optimale (90,12%) pour une concentration de 0,05 mol/l en CaCl<sub>2</sub>, combinée à la dose maximale en amidon (0,625 g).

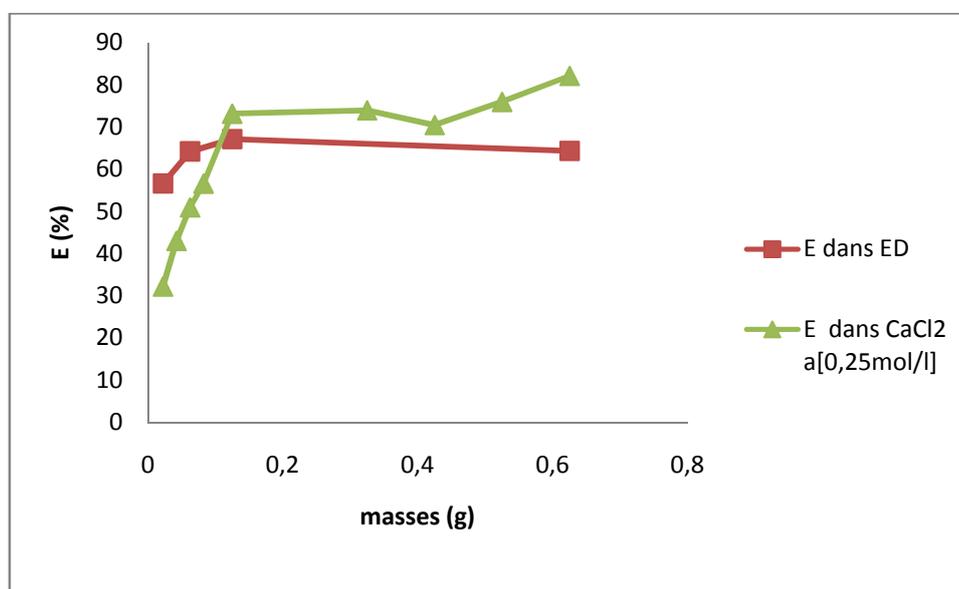
**Tableau III.6:** Efficacités de l'encapsulation pour les deux solutions de  $\text{CaCl}_2$  de concentrations différentes

La masse d'amidon(g)	Eff%	
	0,05mol/l de $\text{CaCl}_2$	0,25mol/l de $\text{CaCl}_2$
0,0225	66,74	32,21
0,625	90,12	82,09

#### III.2.4.2. Utilisation de l'eau distillée seul comme bain coagulant :

Comme nous avons constaté que la diminution de la concentration en  $\text{CaCl}_2$  est favorable à une meilleure encapsulation du pesticide, nous avons essayé d'aller plus loin en supprimant le sel du bain de coagulation (utilisation de l'eau distillée seule) et nous avons varié la masse de l'amidon pour les deux types de bains. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.7

Nous remarquons que pour les faibles masses en amidon, c'est le bain eau distillée seule qui donne les meilleurs rendements. Avec des masses d'amidon supérieures à 0,2 g, c'est le bain  $\text{CaCl}_2$  qui donne des efficacités meilleures. Le tableau III.5 donne un résumé des efficacités d'encapsulation en fonction des 2 paramètres étudiés ici.



**Figure III.6 :** Variation des efficacités d'encapsulation en fonction de la masse d'amidon en utilisant le  $\text{CaCl}_2$  et l'eau distillée comme bain coagulant.

**Tableau III.7 :** Les efficacités d'encapsulation dans les trois cas précédents pour la masse maximal et minimal d'amidon

Masse d'amidon (g)	Eff		
	0,25mol/l (CaCl <sub>2</sub> )	0,05mol/l (CaCl <sub>2</sub> )	Eau distillée
0,0225	32,31	66,074	56,63
0,625	82,09	90,12	64,3

### III.3. Libération contrôlée :

L'étude de la libération pesticide a été suivie ici dans le cas de formulations avec deux concentrations différentes en polymère dans différents conditions de préparation de la solution de mouillage :

**Premier situation :** Comparaison de la libération du pesticide dans le cas où les formulations sont obtenues en utilisant l'huile d'olive et l'huile de lin

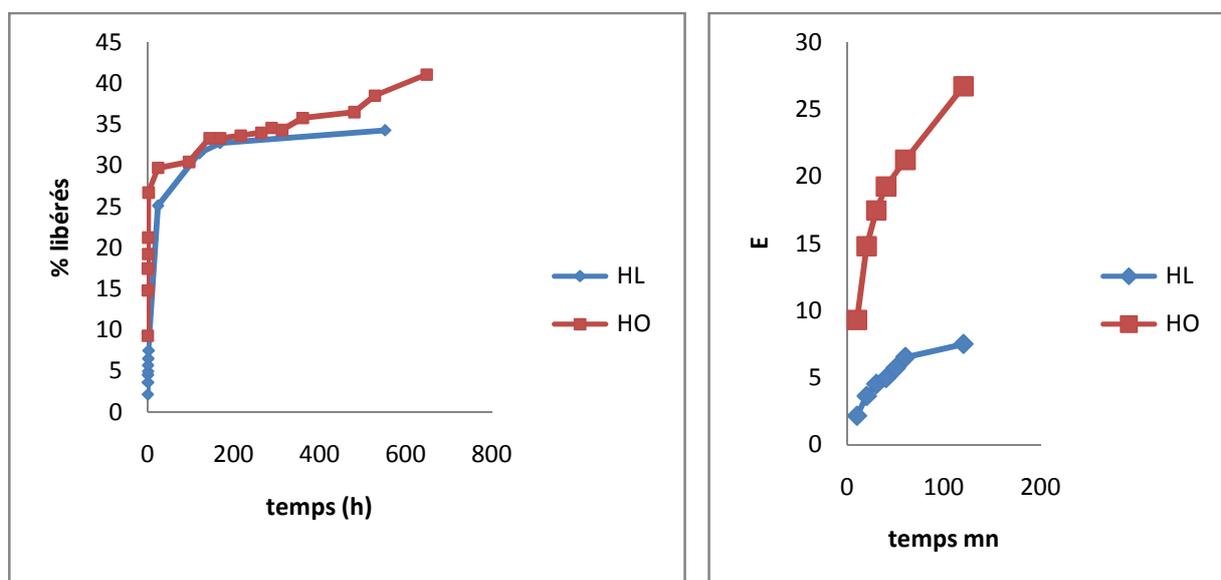


Figure III.7 : Comparaison de la libération du pesticide avec les formulations contenant l'huile d'olive ou l'huile de lin avec (0,625g A ; 0,5g K ; 0,25g H)

La libération de PA à partir des formulations contenant l'huile d'olive et l'huile de lin se déroule selon un profil cinétique quelque peu différent : avec la formulation en huile de lin, nous constatons une libération rapide au départ puis une tendance à l'équilibre à partir de 8 jours. Avec la formulation huile d'olive la libération est aussi rapide avec des taux plus élevés. La

phase d'équilibre n'est atteinte même au bout de 25 jours. Cela est sûrement lié à la nature de l'huile utilisée.

**Deuxième situation :** Comparaison de la libération de la Métribuzine pour les formulations à base d'amidon seul.

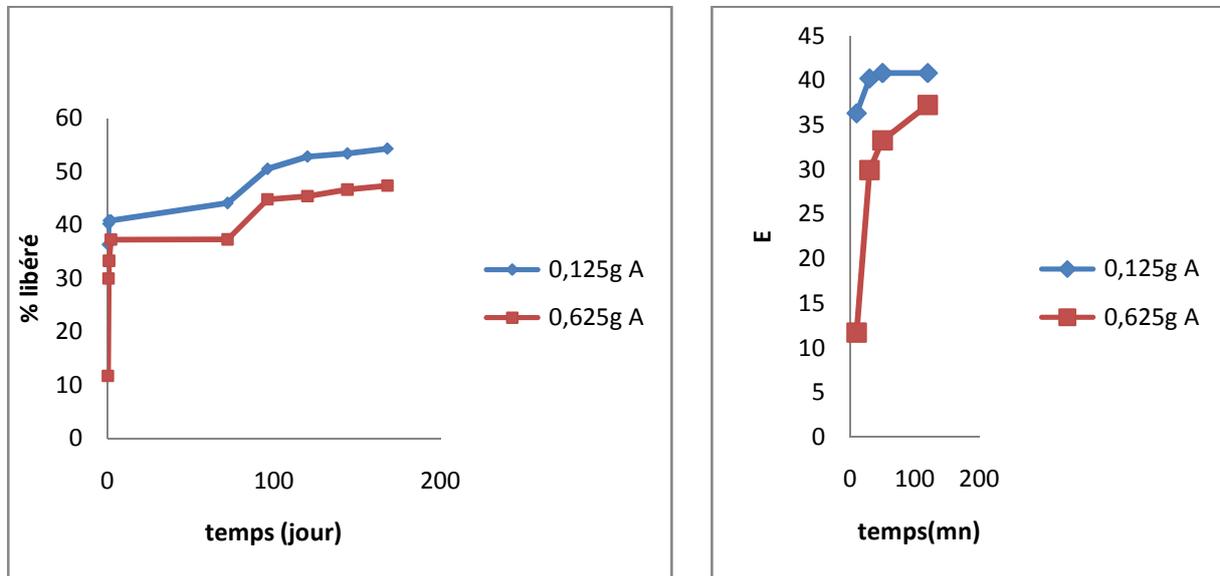


Figure III .8 libération contrôlée en absence des additifs (SK, SH)

Les pourcentages de la Métribuzine libérés à partir des formulations à base d'amidon seul pour les deux masses de ce dernier augmentent de la même façon durant le temps, mais les taux libérés en utilisant une petite quantité d'amidon sont plus supérieurs.

La libération à partir des microparticules formées avec la grande quantité d'amidon est plus lente.

**Troisième situation :** dans ce cas, on réalise le suivi de la libération à partir des formulations contient les deux additifs, et un seul additif( Kaolin).

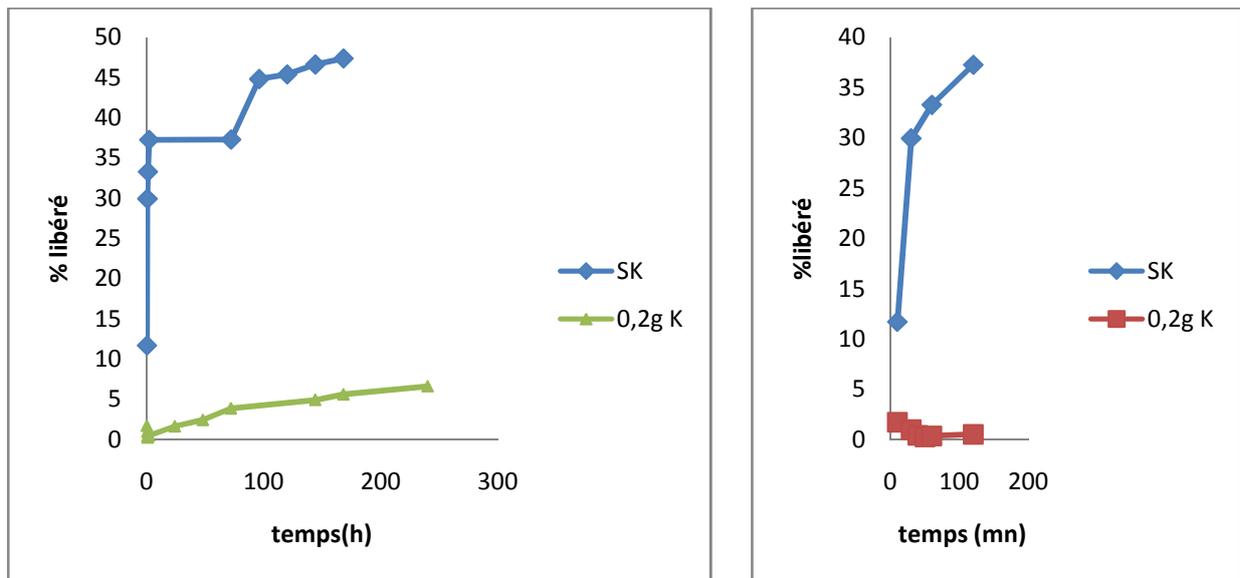


Figure III 9 : La libération contrôlée à partir des formules a base d'amidon seul, et en ajoutant le kaolin avec (0,626g A ; SH)

À partir de la figure, on remarque que le taux libéré augmente progressivement en fonction du temps mais avec des pourcentages très éloignés entre deux cas, les pourcentages libérés en utilisant l'amidon seul sont très supérieurs par rapport au cas d'ajout d'une quantité de Kaolin qui au septième jour aura une libération de 47,35% à partir de formulations d'amidon seul et 5,6 % à partir des formulations d'amidon + Kaolin.

**Quatrième situation** : dans ce cas, on réalise le suivi de la libération à partir des formulations contient les deux additifs, et un seul additif (huile)

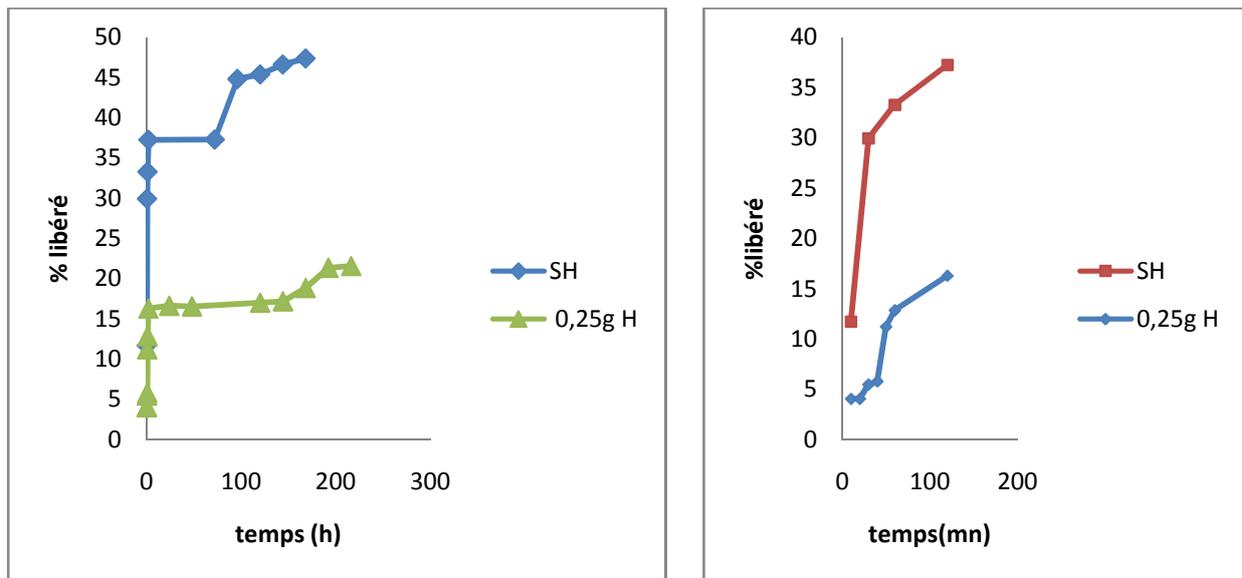


Figure III.10 : La libération contrôlée a partir des formules a base d'amidon seul, et en présence d'huile avec (0,625g A ; SK)

Cette figure représente clairement les différences entre les taux libérés en principe actifs entre le cas des formules à base d'amidon seul et le cas d'ajout d'huile d'olive , les taux libérés dans le 1<sup>er</sup> cas sont très supérieurs par rapport au deuxième cas , au 7<sup>eme</sup> jour on a une libération de 47,35% , pour le 1<sup>er</sup> cas 18,83% pour le 2<sup>eme</sup> cas

**Cinquième situation** : dans ce cas, la libération se fait à partir des microparticules obtenues, une fois en présence des deux additifs et une autre fois en absence de ses derniers.

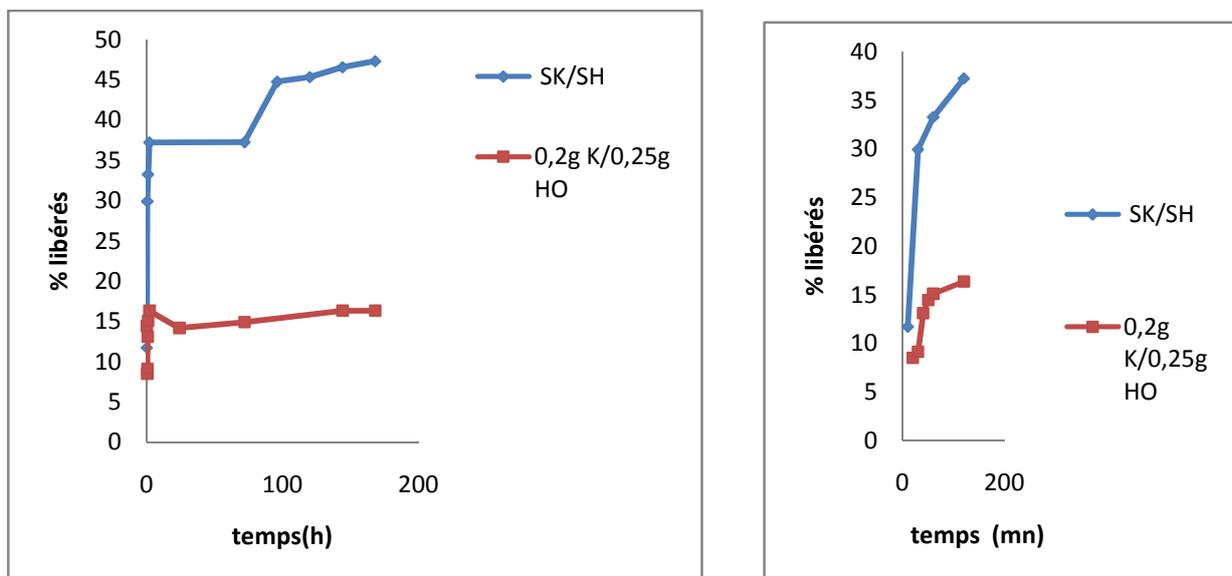


Figure III .11 : La libération contrôlée en présence et en absence des additifs avec (0,625g A)

A partir de cette figure, on voit un grand décalage entre les taux libérés a partir des microparticules à base d'amidon seul et a base d'amidon+le kaolin+huile d'olive.

Au 7<sup>ème</sup> jour par exemple on atteint un pourcentage de 47,35% pour l'amidon seul et un taux de 16,35% dans le cas d'ajout de kaolin + huile d'olive

**Sixième cas :** ce cas a pour but de voir l'effet de l'absence d'huile par rapport a sa présence avec le Kaolin.

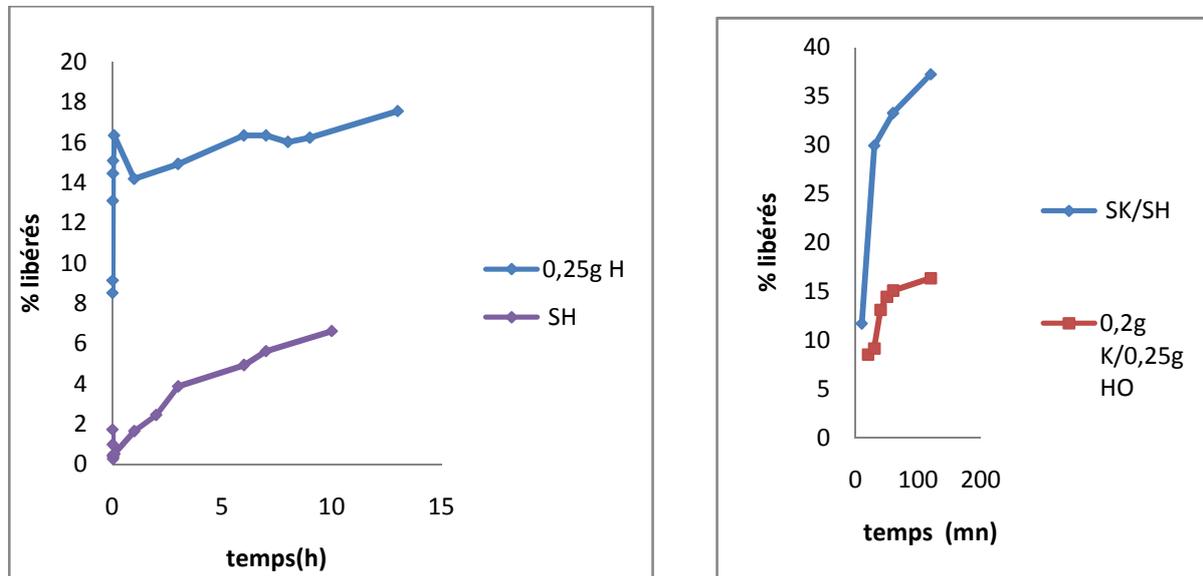


Figure III .12 : La libération contrôlée en présence des deux additifs et en absence d'huile avec (0,625g A ; 0,2g K)

**Remarque :** pour 0,25g d'H, il ya l'augmentation jusqu'à 30 jour

La différence entre les taux libérés durant le temps entre le cas d'ajout de kaolin et d'huile a l'amidon et le cas d'ajout que de kaolin est très remarquable

Le taux libéré au 7<sup>ème</sup> jour pour le 1<sup>er</sup> cas est de 16,35% et le 2<sup>ème</sup> cas est de 5,62%

Les pourcentages libérés durant le temps dans le 1<sup>er</sup> cas sont supérieurs aux pourcentages libérés dans le 2<sup>ème</sup> cas.

**Septième situation :** ce cas a pour but de voir l'effet d'absence de kaolin par rapport a sa présence avec l'huile.

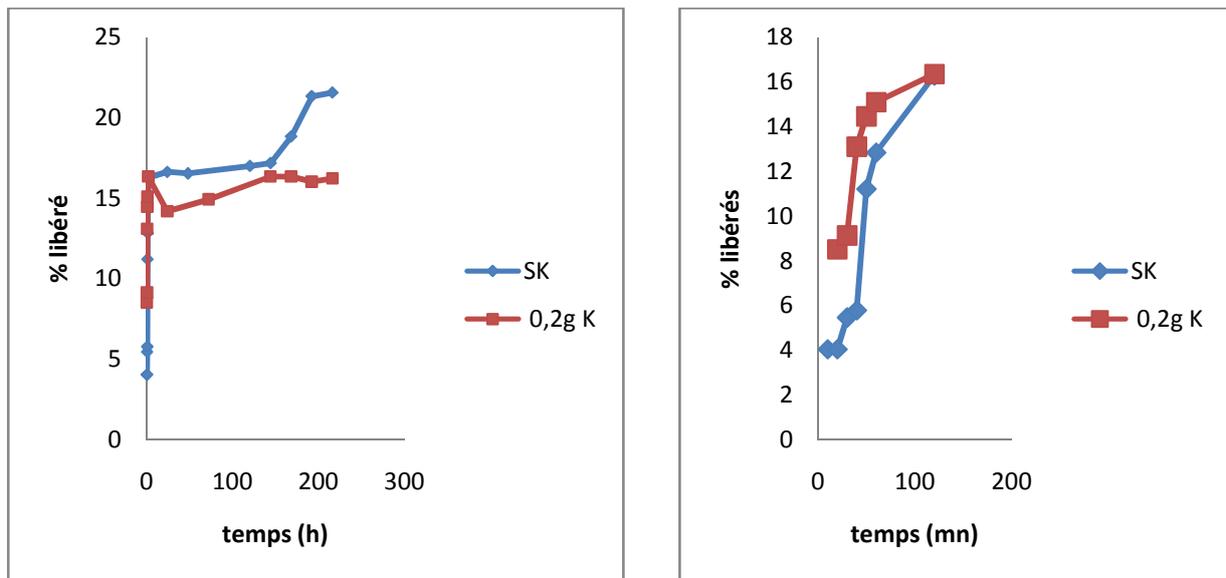


Figure III.13: La libération contrôlée en présence des deux additifs, et en absence de Kaolin avec (0,625g A ; 0,25 HO)

**Remarque :** pour 0,2g K il ya une augmentation jusqu'à 30 jour

De cette figure on remarque qu'il ya une légère différence entre les taux libérés entre les préparations a base d'amidon+ huile d'olive+ kaolin et celle a base d'amidon +huile d'olive

Les pourcentages libérés par ce 2<sup>ème</sup> cas sont un peu plus supérieurs à ceux de 1<sup>er</sup> cas

**Huitième situation :** la libération à partir des microparticules obtenues a partir de deux expériences de mêmes conditions sauf que la masse d'huile ajoutée est différente.

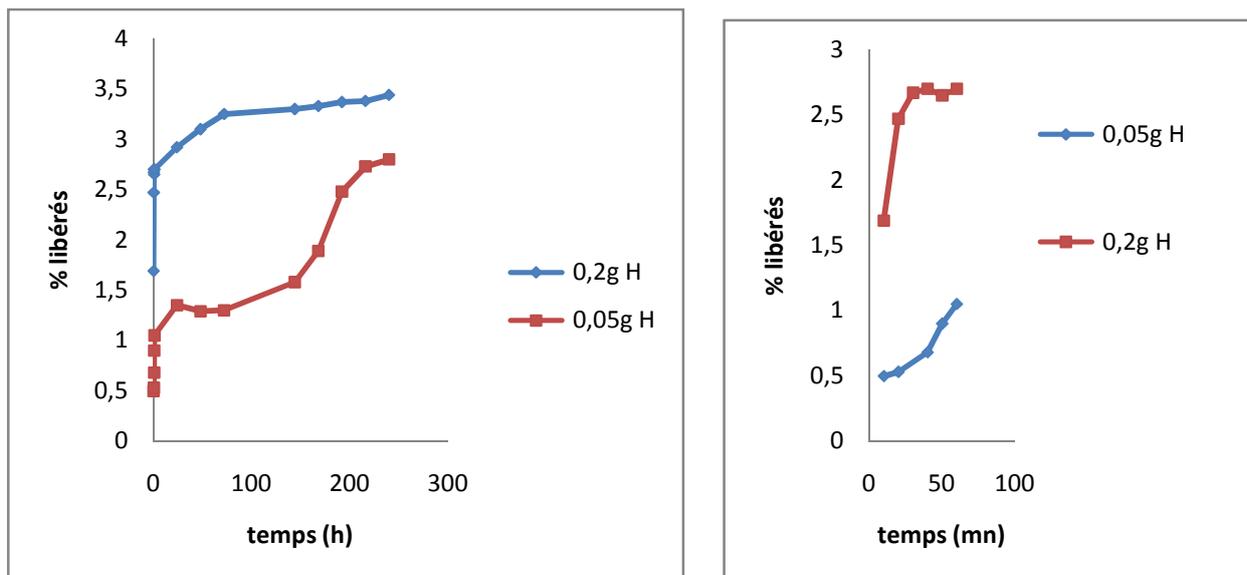


Figure III.14: La libération contrôlée en présence des deux additifs avec deux masses différentes d'huile avec (0,0225g A ; 0,2g K)

Les taux de libération à partir des formulations préparées en ajoutant deux masses différentes d'huile d'olive sont différents pour chaque temps, les pourcentages obtenus pour le cas d'ajout de 0,2g d'huile sont très supérieurs à ceux obtenus pour le cas d'ajout de 0,05g d'huile

**Neuvième situation** : représentation de la libération à partir des formulations préparées dans des mêmes conditions mais en variant la masse de Kaolin ajoutée.

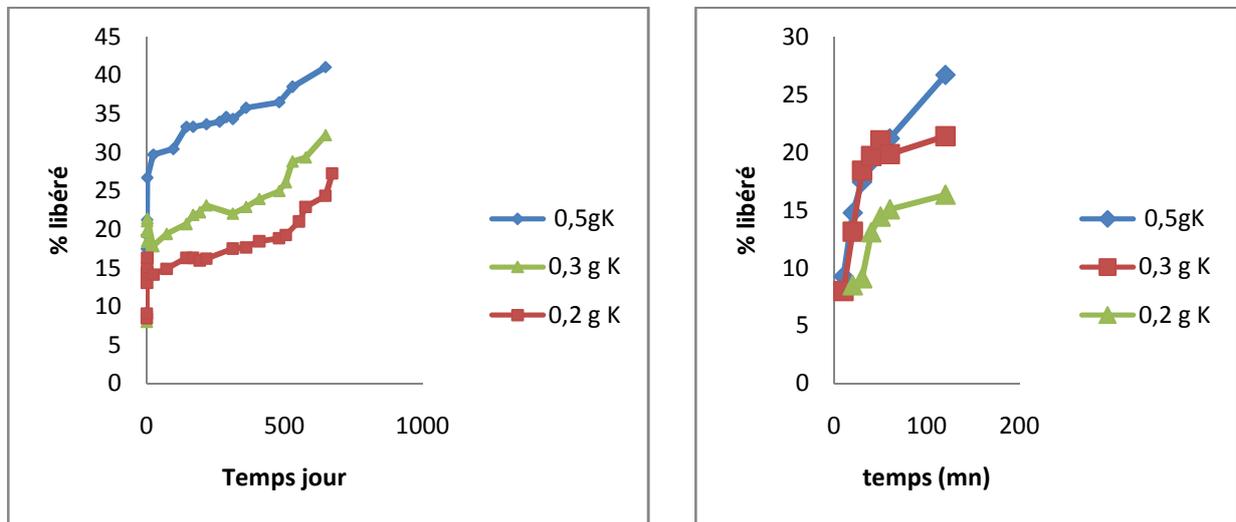


Figure III.15 : La libération contrôlée en présence des deux additifs, avec trois masses différentes de Kaolin et avec (0,625g A ; 0,25g HO)

De cette figure on constate que la masse de kaolin ajoutée a un grand effet sur la libération car le taux de libération augmente en augmentant la masse de kaolin, le kaolin augmente la porosité de l'amidon d'où l'augmentation de sa masse, implique l'augmentation de la porosité, et puis le taux libéré

## **Conclusion**

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'efficacité de l'encapsulation d'un pesticide (la metribuzine) et sa libération en solution aqueuse. Pour cela plusieurs paramètres opératoires ont été étudiés, il s'agit de l'agent d'encapsulation qui est l'amidon, les additifs qui sont l'huile (olive, lin) et le kaolin et enfin la composition du bain de coagulation.

Avant d'entamer l'étude de l'encapsulation, nous avons d'abord fait le suivi de la stabilité de la Metribuzine en fonction des paramètres temps, température et pH. Les résultats ont montré que la température et le pH sont presque sans effet sur la stabilité de la molécule, cependant cette dernière disparaît complètement (en donnant des métabolites) au bout de 5 jours.

Les résultats obtenus de l'étude de l'encapsulation nous ont révélé les constatations suivantes :

- L'augmentation de la masse d'amidon engendre un accroissement du taux d'encapsulation ; pour une masse d'amidon de 0,6 g on atteint un taux de 75%.
- La nature de l'huile utilisée comme additif joue un rôle important dans l'encapsulation, en effet de meilleurs rendements sont obtenus avec l'huile d'olive comparé à l'huile de lin. Cependant ; l'efficacité de l'encapsulation diminue quand la masse d'huile augmente.
- L'addition du kaolin améliore l'encapsulation et une masse de 0,5 gr suffit pour atteindre un rendement de 90%.
- Le choix de la composition du bain de coagulation est aussi important pour l'opération. Une solution aqueuse contenant 0,05 M de  $\text{CaCl}_2$  donne la meilleure coagulation.

Afin d'examiner la libération de la Metribuzine des formulations élaborées, nous avons choisi de mettre en œuvre la libération par mise en solution aqueuse d'un certain nombre de ces formulations. Pour cela nous avons effectué un suivi de la quantité de pesticide libéré en fonction du temps. Nous pouvons retenir les résultats les plus significatifs et qui sont :

- L'utilisation d'une masse d'amidon plus importante favorise une libération progressive et prolongée.
- La formulation contenant la plus petite masse (0.05 gr) d'huile d'olive permet une meilleure libération du pesticide.
- L'addition du kaolin à la formulation engendre une nette différence de la diffusion de la Metribuzine ; comparée à une formulation sans kaolin. La libération peut être réellement contrôlée par la variation de la masse de l'argile.

A la fin de ce travail nous pouvons dire que l'encapsulation nous permet de moduler et de contrôler la libération du pesticide dans le milieu aqueux. Cela sera sûrement d'un net apport pour une meilleure efficacité lors de son utilisation.

En guise de perspectives, il serait intéressant d'approfondir cette étude par :

- L'élargissement du domaine d'étude des facteurs déterminés comme paramètre les plus influents comme le pH, la vitesse d'agitation et le type de polymère.
- Faire une étude comparative, en testant d'autres molécules



## Références Bibliographiques

- [1] A. Salaün ; Index phytosanitaire acta ; 45e éd, 2009.
- [2] Conseil de l'Europe Directive du conseil concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques (91/414/CEE); 1991 ; p. 209.
- [3] E. Fournier ; J.Bonderf ; préface de R . Truhaut produits antiparasitaires a usage agricole
- [4] C.Tomlin; The Pesticide Manual - A world compendium; Crop Protection Council (BCPC);Fourteenth Edition.; British 2006.
- [5] R.Calvet ; Les pesticides dans le sol: conséquences agronomiques et environnementales; France Agricole ; 2005.
- [6] S.Mambie; rapport de présentation pour le PRST2 ; MSA lorraine ;2011.
- [7] E.Haizlein ; protection et valorisation du végétal ; Université de pau et des pays de l'Adour; 2001-2002.
- [8] A.Matrop; agroecologie.cirad: les herbicides ;2007; P1-7.
- [9] F.Marliere ; Pesticides dans l'air ambiant; 2001; p15
- [10] A.Berrah ; Etude sur les pesticides; mémoire de master en toxicologie appliquée ; Université de Tébessa Algérie ; 2011
- [11] G.Frenich; M.vidal; Pastor-Montoro; R.Analytical and Bioanalytical; Chemistry 2007
- [12] M. Ferrer; I. Barceló; D. Analytical Chemistry 2001
- [13] A.Wick; G. Fink.; A;Ternes; Journal of Chromatography; 2010
- [14] A .Asperger; J.Efer; T.Koal; Journal of chromatography; 2001
- [15] D.Lambropoulou; T.Albanis; Analytical and Bioanalytical Chemistry 2007
- [16] A.Scheyer ; Développement d'une méthode d'analyse par CPG/MS/MS de 27 pesticides identifiés dans les phases gazeuses, particulaire et liquide de l'atmosphère. Application à l'étude des variations spatio-temporelles des concentrations dans l'air et dans les eaux de pluie ; 2000; p30-36
- [17] L.Alder; K.Greulich; G.Kempe; B.Vieth; Mass Spectrometry Reviews 2006
- [18] E. Cassel; N.Martinez; D.Lorenzo; E.Dellacassa ; Industrial Crops & Products 2009
- [19] M. Cerpa; R.Mato; M.Aiche Journal 2008
- [20] R. Kowalski; J .Wawrzykowski,. Flavour and Fragrance Journal 2009
- [21] M.Careri.; A. Mangia; M.Musci; Journal of chromatography A 1996

- [22] P. Payá; M. Anastassiades; D. Mack; I. Sigalova ;B. Tasdelen ; J. Oliva; A. Barba; Analytical and Bioanalytical Chemistry 2007
- [23] E. Ayranci; N. Hoda, Studies on removal of metribuzin, bromacil, 2,4-D and atrazine from water by adsorption on high area carbon cloth. Hazardous materials; 2004; p 163-168.
- [24] S. Pourmortazavi; S. Hajimirsadeghi; Journal of Chromatography; 2007
- [25] F. Benhamahdi; Etude de la rétention d'un herbicide dans un sol agricole, Mémoire de Magister, Université du Colonel Hadj Lakhdar- Batna; 2008
- [26] L. Gamiz-Gracia; Luque de Castro, M. D. Talanta; 2000
- [27] F. Santos; M. Galceran; TRAC Trends in Analytical Chemistry; 2002
- [28] Document d'aide technique pour les normes directives et objectif associés à la qualité de l'eau potable en Ontario ; 2003
- [29] Z. Wang; L. Ding; X. Zhou; L. Wang; H. Zhang; others Journal of Chromatography; 2006
- [30] M. Lucchesi; F. Chemat; J. Smadja; Journal of Chromatography; 2004
- [31] M. Khajeh; Food Chemistry 2004
- [32] R. Kowalski; J. Wawrzykowski; Flavour and Fragrance Journal; 2009
- [33] E. Hogendoorn; P. van Zoonen; Journal of Chromatography; 2000
- [34] F. Bakkali; S. Averbeck; D. Averbeck; M. Idaomar; Food and Chemical Toxicology; 2008
- [35] G. Fráter; J. Bajgrowicz; P. Kraft; Tetrahedron; 1998
- [36] S. Rabeau; Etude d'un procédé continu de micro encapsulation basé sur un micro mélangeur ; thèse de Doctorat à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009.
- [37] W. Man; Synthèse de nanoparticules à propriétés de surfaces contrôlées par Polymérisation en mini-émulsion pour la vectorisation de molécules actives; thèse de Doctorat à l'Institut National Polytechnique de Lorraine ;2007
- [39] Y. Lefebvre ; Déformation et convection d'une ou plusieurs capsules en écoulement dans un tube cylindrique ; thèse de Doctorat en Biomécanique ; université de Technologie Compiègne ; 2007.
- [40] Collection Microsoft, Encarta 2009.
- [41] J. Pommay et H. Bouvrais ; Formulation, administration et libération des antidouleurs ; Ecole Nationale Supérieure de chimie de Rennes, MIDIFABS ; 2005.
- [42] T. Félicie ; Conception et mise en oeuvre d'un procédé intensifié continu de microencapsulation par polycondensation interfaciale ; thèse de Doctorat à l'université de Toulouse ; 2009.

- [43] J. Benoît, S. Briançon, E. Fattal, H. Fessi, P. Legrand et C. Passirani ; Sphéroïdes et formes vectorisées ; version1 ;2007
- [44] T.Gombert ; Encapsulation et libération de principes actifs ;Applications dans le domaine du textile de santé et du cosmétotextile ; Marseille; 2005.
- [45] S.Blaise ; contribution au stockage d'énergie thermique en bâtiment ; développement d'un systèmeactif à matériaux à changement de phase; mémoire de doctorat ; l'école nationale supérieure d'arts et métiers ;France ; 2011
- [46] J.Richard ; J.Bentoit ;traité génie des procédé ; Techniques de l'Ingénieur;2013
- [47] J.Benoît ; S.Briançon ; E.Fattal ; H.Fessi ; P.Legrand ; C.Passirani ; Spheroides et formes vectorisees ;2009 ;P13, 23.
- [48] S.Rabeau ; etude d'un procédé continu d'une micro encapsulation basée sur un micro mélangeur ; mémoire de doctorat ; université Nancy; 2009
- [49] C .Belouadeh ; contribution à l'élaboration des matériaux à changement de phase par micro encapsulation (application au textile) ; Mémoire de Master ; Université Kasdi Merbeh Ouargla ; 2012
- [50] S.Giraud ; micro encapsulation d'un diisocyanate et d'un phosphate d'ammonium-application : élaboration d'un système polyurithane monocomposant à propriété retardatrice de flamme pour l'enduction textile ; Université des sciences et technologies de Lille ; 2002
- [51] C.Onesippe ; etude des systemes polyelectrolyte/tensioactif en phase aqueuse et a l'interface liquide/ gaz ;mémoire de doctorat ;universite montpellier II science techniques du languedoc ;2005
- [52] A. André-Abrant ; J.Louis-Taverdet ; J.Jay ; micro encapsulation par evaporation de solvant ; European polymer journal ;2001
- [53] T.Félicie; Conception et mise en œuvre d'un procédé intensifié continu de micro encapsulation par polycondensation interfaciale, Mémoire de Doctorat ,Université de Toulouse ; 2009
- [54] D.Barthès Biesel ; E.Leclerc ; Conception et réalisation d'un système microfluidique pour la production de gouttes calibrées et leur encapsulation ; Mémoire de Doctorat ; Université de Technologie decompiegne; 2009
- [55] J.Guery ; Emulsions double cristallisables: stabilité, encapsulation et réglage, Mémoire de Doctorat, Université Par VI ; France ;2006
- [56] J.Wiley; The ICI Polyurethanes Book-2<sup>nd</sup>ed ; Woods GEd ; New York, USA;1990.
- [57] C.Nourdine ; Contribution à l'étude du comportement de l'herbicide triflusulfuron méthyle dans le sol et dans les milieux aquatique ; Université Hassan II Ain-Choch ; 1997.

- [58] fiche signalétique ; anachemia, prépare par MSDS /département de FS validé le 18juill (2012).
- [59] K. Bouhadjra ; Etude de l'effet des antioxydants naturels et de synthèse sur la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge ; Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou ;2011.
- [60] A.Thomas, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, Fats and Fatty Oils*, Wiley-VCH Verlag & Co, Release ; 2002.
- [61] J.Speight; Norbert Adolph Lange, *Lange's handbook of chemistry*, McGraw-Hill, 16<sup>e</sup> éd; 2005.
- [62] M. R. Boudchicha ; étude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite, Université El-Hadj Lakhder –BATNA; 2010.
- [63] N.Bouzidi ; Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson, thèse de doctorat ; Entre l'université de Bejaia, Algérie et l'école nationale supérieure des mines de Saint-Etienne ;2012.
- [64] R. Lakhdar ; Etude thermodynamique de matériaux frites a base du kaolin Tamazert ; Thèse magister, Université Mentouri – Constantine ; 2006.
- [65] Z.Belamri ; Elaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de kaolin DD et KT2, Mémoire de Magister ; 2008.
- [66] A. Bouyoucef ; caracterisation de la kaolinite et du mica dans un kaolin enrichi ; Thèse Doctorat ; Universite de Mentouri ; 2010
- [67] M.RAMIREZ ;Etude de quelque proprietes physico-chimiquedes amidons de cinq varités de manioc ;2007.
- [68] H.DUPIN ; J.L CUP ; M.I. MALAWIK ; Amidon. Alimentation et nutrition humaine ; Paris,ESF ; 1992 ; p 127 –135
- [69] T. Hassani ; D. Kessler ; A.Deom .CSCQ, 2 chemin du petit-bel-air, CH – 1225 CHÊNE-BOURG / Juillet (2009).
- [70] H.Azouz ; Etude des interactions de mélanges : polymères biodégradables/principe actif obtenus par différentes méthodes de préparations ;mémoire de magister ; Université A/Mira-Bejaia ; 2010 .

## Résumé

La concentration des pesticides appliqués conventionnellement contre les parasites diminue juste après l'application à cause des phénomènes d'absorption par les plantes, de volatilisation, du lessivage et de dégradation. Ce comportement entraîne une perte d'efficacité et la nécessité d'utilisation de quantités excessives pour lutter contre les ravageurs ce qui entraîne en général, la destruction d'autres modes de vie et des effets indésirables dans la chaîne alimentaire. La technologie récente des systèmes à libération contrôlée des pesticides peut améliorer la situation.

L'objectif de ce travail est d'évaluer les paramètres qui influencent l'efficacité d'un mode d'encapsulation d'un pesticide (la metribuzine) ainsi que le suivi de sa libération en solution aqueuse.

Les résultats obtenus de l'étude de l'encapsulation ont révélés que l'augmentation de la masse d'amidon utilisé comme agent encapsulant, engendre un accroissement du taux d'encapsulation, que l'addition du kaolin améliore cette opération et que le choix de l'huile utilisée comme additif ainsi que la composition du bain de coagulation jouent aussi un rôle important.

Le suivi de la libération de la metribuzine, contenue dans les formulations élaborées, dans une solution aqueuse a montré que l'utilisation d'une masse importante d'agent d'encapsulation (amidon) favorise une libération progressive et prolongée. L'addition du kaolin à la formulation engendre une nette différence de la diffusion de la molécule active, comparée à une formulation sans kaolin. L'addition d'une faible quantité d'huile d'olive permet une meilleure libération du pesticide.

**Mots clés :** Pesticide ; Encapsulation ; Libération contrôlée ; Amidon ; Kaolin

---

## Abstract

The concentration of pesticides applied conventionally against parasites decreased immediately after application due to the phenomena of uptake by plants, volatilization, leaching, and degradation. This behavior causes a loss of efficiency and the need for use of excessive to combat pests resulting in general, the destruction of other ways of life and adverse effects in the food chain. Recent technology of controlled release of pesticides systems can improve the situation.

The objective of this work is to evaluate the parameters that influence the effectiveness of a mode of encapsulation of a pesticide (metribuzin) as well as the follow-up to his release in aqueous solution. The results obtained from the study of the encapsulation revealed that the increase in the mass of starch used as encapsulating agent, causes an increase in the rate of encapsulation, the addition of kaolin improves this operation and the choice of the oil used as an additive, as well as the composition of the coagulation bath also play an important role.

The results concerning the release of metribuzin, contained in the elaborate formulations, in aqueous solution showed that the use of a large mass of ENCAPSULANT (starch) permits a gradual and extended release. The addition of kaolin in the formulation produces a net difference in the active molecule diffusion, compared to a formulation without kaolin. The addition of a small amount of olive oil provides a better release of the pesticide.

**Key words:** Pesticide; Encapsulation; Controlled release; Starch; Kaolin.