

PROCEDES DE FABRICATION ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES GRANULES DISPERSABLES (WG)

B.C. Schiffers, A. Geeraerts & A. Copin

Chimie analytique et Phytopharmacie

Faculté des Sciences Agronomiques de Gembloux
Passage des Déportés, 2, B-5030 Gembloux (Belgique)

RESUME

Les formulations WG offrent, par rapport aux WP, SC ou EC, de nombreux avantages, dont la facilité de manipulation et de dosage (mesure d'un volume), de moindres risques d'intoxication et d'inflammabilité (pas de solvants ni de poussières), haute teneur en matière active et conservation aisée. Cependant, leur mise au point est délicate et le coût de production élevé. Les propriétés physico-chimiques de 17 formulations WG fabriquées selon 3 procédés industriels -spray-drying (SD), fluid bed agglomeration (FBA) ou extrusion (EXT)- et qui fournissent des granulés d'aspect variés, ont été étudiées. Certaines propriétés physico-chimiques, telles que la répartition granulométrique, le « flash », la porosité, la masse volumique et la taille des particules après dispersion, sont influencées par le processus de fabrication. Ainsi, les granulés SD ont un « flash » super-excellent ou excellent alors que celui des granulés FBA est moyen à très bon. Les granulés SD sont plus fins et présentent une répartition granulométrique beaucoup plus homogène que les granulés FBA. La technique de production par SD semble plus facile à maîtriser que par FBA, les formulations produites par SD donnant des résultats plus homogènes aux différents tests effectués que les autres granulés. D'autres propriétés, comme le pH après dispersion, la densité réelle ou la mousse persistante, sont des propriétés qui dépendent principalement de la composition de la formulation. Les formulations WG dans leur ensemble répondent aux spécifications; en fonction des résultats, certaines normes proposées pourraient même être plus sévères (tamisage humide, présence de poussières).

INTRODUCTION

Les formulations présentées sous forme de granulés à disperser dans l'eau (ou WG) sont destinées à être appliquées au champ après désintégration et dispersion dans l'eau. Elles offrent de nombreux avantages par rapport aux poudres mouillables, aux suspensions concentrées et aux émulsions concentrées. En effet, les granulés sont d'une manipulation beaucoup plus aisée car leur dosage s'effectue par une mesure de volume d'une formulation parfaitement fluente. Ne libérant pas de poussières, ils limitent les risques d'intoxication; les WG étant exempts de solvants, il n'y a pas de danger d'inflammabilité ou d'explosion. En outre, ils présentent généralement une haute teneur en matière active et leur formulation à sec permet une conservation facile et une bonne stabilité du produit fini. Cependant, ces formulations ont deux inconvénients importants: la mise au point délicate et le coût inhérent à la technique de production (BELL, 1989; DENIS, 1988; GIFAP, 1989; OMNICHEM, 1994; PARQ, 1993; RHONE-POULENC, 1994). En 1993, 61 formulations commerciales de granulés à disperser dans l'eau étaient agréées en Belgique: 39 fongicides, 19 herbicides, 2 insecticides et 1 régulateur de croissance.

Les granulés à disperser dans l'eau peuvent être produits selon divers procédés industriels qui fournissent des granulés d'aspect variés et présentant des propriétés physico-chimiques différentes. Ces techniques de fabrication consistent en l'agglomération d'une matière active solide broyée et d'un ensemble d'agents liants et /ou dispersants (RHONE-POULENC, 1994). Quatre types de procédés de fabrication des granulés à disperser dans l'eau existent actuellement (BELL, 1989; DENIS, 1988; PARQ, 1993; OMNICHEM, 1994; RHONE-POULENC, 1994):

- Le *spray drying* (SD) et sa variante, le *fluid spray drying* (FSD): une pâte concentrée fluide, composée de la matière active et des adjuvants de formulation, est injectée au sommet d'une tour. Les gouttellettes émises, par une tête de jet, sont séchées instantanément soit dans un courant d'air

chaud descendant pour les granulés produits par SD, soit par de l'air séchant descendant et de l'air chaud ascendant pour les granulés produits par FSD;

- le *fluid bed agglomeration* (FBA): une solution aqueuse d'agents mouillants est pulvérisée sur une poudre composée de la matière active, des agents de liaison et/ou de dispersion et de la matière de charge. Les particules du produit sont tenues en suspension dans l'air et sont intensément mélangées par de l'air aspiré de bas en haut. L'air de séchage est mis au contact avec la surface de chaque particule qui, de ce fait, peut se départir rapidement de son humidité et sécher en un temps remarquablement court;
- l'*extrusion* (EXT): une pâte concentrée épaisse (*slurry*), composée de la matière active broyée et des adjuvants de formulations, est extrudée sous pression. Par passage dans une filière, cette pâte forme des fils qui se brisent au fur et à mesure. Les granulés ainsi obtenus sont généralement séchés et ramenés à la taille souhaitée par passage dans un lit fluidisé;
- la *pan granulation* (procédé utilisé principalement aux USA): la matière active broyée est disposée sur un plateau incliné tournant. De l'eau ou une solution aqueuse d'un composant est pulvérisée sur la poudre qui, de ce fait, roule et s'agglomère en granulés sphériques.

Pour assurer au traitement phytosanitaire son efficacité, les granulés à disperser dans l'eau doivent répondre à un ensemble de spécifications. Ces formulations doivent être exemptes de poussières, ne pas former de mousse persistante, se déliter, se disperser et se mettre rapidement en suspension, présenter une tenue en suspension suffisante, ne pas contenir de grosses particules ou agglomérats, mouiller et s'étaler sans excès sur les objets traités, posséder une densité apparente régulière, être stables au stockage et être fluides (BELL, 1989; DENIS, 1988; GALOUX et BERNES, 1986; OMNICHEM, 1994). Une étude comparative des propriétés physico-chimiques d'une série de formulations WG a été réalisée primo, en vue de déterminer la part de l'influence du processus de fabrication sur ces propriétés, secundo pour s'assurer que les spécifications établies sont rencontrées et/ou en définir de nouvelles. Pour 7 formulations WG à base de dithiocarbamates (fongicides), la teneur en matière active et la tenue en suspension ont été mesurées.

MATERIEL ET METHODES

Les formulations WG

Les caractéristiques des 17 formulations WG retenues dans le cadre de l'étude sont reprises dans le Tableau 1.

Echantillonnage des WG

Pour obtenir un échantillon représentatif de la formulation à analyser, la procédure CIPAC *MT 166 a été appliquée; toutefois, lorsque la masse nécessaire était inférieure ou égale à 10g, l'échantillon a été prélevé, en plusieurs prises dispersées et aléatoires, dans 50g de granulés étalés en une couche uniforme dans le couvercle d'une boîte de Pétri.

Granulométrie (à sec)

La répartition granulométrique des granulés à disperser dans l'eau est étudiée, suivant les méthodes CIPAC *MT 170 et CIPAC MT 58.3, en utilisant une série de tamis de mailles égales à 71, 150, 250, 500, 1000 ou 2500µm.

Tableau 1: Caractéristiques des 17 formulations de granulés à disperser dans l'eau (WG).

| Nom commercial des formulations FONGICIDES | Nom commun des matières actives | Teneur (en %) | Type de fabrication | Origine (firme) | Agréation (1993) |
|---|---------------------------------|---------------|---------------------|---------------------|------------------|
| BAVISTIN DF | Carbendazime | 50 | SD | BASF (Bel) | oui |
| DITHANE DG | Mancozèbe | 75 | SD | ROHM & HAAS (Fr) | oui |
| EUPAREN WG | Tolyfluanide | 50 | FBA | BAYER (Bel) | oui |
| NUSTAR 20 DF | Flusilazol | 20 | FBA | DUPONT DE NEMOURS | oui |
| POLYRAM COMBI DF | Metiram-zinc | 80 | SD | BASF (Bel) | oui |
| PULSAN HM | Cymoxanil + Oxadixyl | 16 | FBA | SANDOZ | non |
| | | 40 | | | |
| SANDOZEB DG 70% | Mancozèbe | 70 | SD | ROHM & HAAS (Fr) | oui |
| THIANOSAN EXPRESS | Thirame | 80 | SD | RHONE-POULENC (Bel) | oui |
| TMTD (Thiram Granufo) | Thirame | 80 | SD | UCB (Bel) | oui |
| TOPPER DG | Mancozèbe | 60 | SD | ROHM & HAAS (Fr) | non |
| ZIRAM | Zirame | 80 | SD | UCB (Bel) | oui |
| HERBICIDES | | | | | |
| ALLIE | Metsulfuron-méthyl | 20 | FBA | DUPONT DE NEMOURS | oui |
| GOLTIX | Métamitron | 70 | SD | BAYER (Bel) | oui |
| PYRAMIN DF | Chloridazon | 65 | SD | BASF (Bel) | oui |
| SENCOR WG | Métribuzine | 70 | FBA | BAYER (Bel) | oui |
| INSECTICIDE | | | | | |
| PIRIMOR G | Pirimicarbe | 50 | EXT | ZENECA (ICI, Bel) | oui |
| REGULATEUR | | | | | |
| BARONET 70 WG | Triphenéthol | 70 | FBA | BAYER (Bel) | oui |

Avec SD: spray drying; FBA: fluid bed agglomeration; EXT: extrusion

Porosité

La porosité des échantillons de granulés à disperser dans l'eau a été mesurée par intrusion de mercure sous pression à l'aide de l'AUTOSCAN-60® (QUANTACHROME®). Les porosités sont déterminées à partir d'un poids de granulés et d'un volume de mercure qui pénètre dans les échantillons, en utilisant un balayage continu de l'intrusion du mercure sous pression. Cette technique permet de mesurer une taille de pores comprise entre 0,0018 et 213µm. L'acquisition des données (distribution de la taille des pores, mesure du volume et de l'aire) et le traitement de celles-ci sont effectués par un logiciel conçu par QUANTACHROME®.

Taille des particules après dispersion

La détermination de la taille des particules des formulations WG après dispersion dans l'eau est effectuée au moyen d'un analyseur de granulométrie à diffraction laser MALVERN®. Les particules dispersées diffractent la lumière suivant un angle et une intensité en fonction de leur taille et de leur concentration (MACFADYEN et MEYVIS, 1986).

Densité réelle

La densité réelle des granulés à disperser dans l'eau a été déterminée au moyen d'un ultracycromètre. La méthode est basée sur la loi d'Archimède qui permet de déterminer un volume à partir du déplacement d'un gaz (He) qui peut pénétrer dans les pores les plus petits.

Dosage des dithiocarbamates dans les WG par mesure du CS₂

La première exigence à laquelle doit répondre une formulation est sa teneur en matière active (teneur garantie, généralement à 20°C). De nombreuses méthodes ont été proposées dans la littérature pour déterminer la teneur en matière active des formulations à base de dithiocarbamates. Dans cette étude, la méthode utilisée est celle du dosage du CS₂, libéré par la décomposition des dithiocarbamates en milieu acide (CS₂ + une amine) et absorbé dans du KOH-méthanol puis transformé en méthylxanthate de potassium. Ce dernier est ensuite titré par de l'iode.

Tenue en suspension (WG à base de dithiocarbamates)

La tenue en suspension des formulations à base de dithiocarbamates est déterminée dans deux types d'eau standard de duretés différentes suivant les méthodes CIPAC *MT 168 et CIPAC MT 15.1. La détermination de la quantité de matière active dans le 1/10 inférieur est réalisée suivant la méthode du dosage du CS₂ (cfr. 2.7.) ce qui permet d'exprimer les indices de tenue en suspension en fonction de la teneur en matière active.

Autres propriétés

L'étude du tamisage humide, de la détermination de la masse volumique avant et après tassement, du pH après dispersion et de la mousse persistante font appel à des méthodes CIPAC, éventuellement adaptées aux conditions du laboratoire (pour les méthodes provisoires *MT) et en utilisant des eaux de dureté standard (A & D); la qualité de la dispersion des WG (mesure des effets « flash » et « lumps ») a été appréciée selon les critères utilisés chez OMNICHEM. La teneur en humidité des WG a été évaluée en séchant les échantillons jusqu'à poids constant (Tableau 2).

Tableau 2: Propriétés étudiées et méthodes utilisées pour réaliser l'étude de celles-ci sur les granulés à disperser dans l'eau.

| Propriétés étudiées | Méthodes | Nombre de répétitions | Masses de la prise d'essai |
|---|--|-----------------------|----------------------------|
| Préparation des eaux standard CIPAC (A & D) | CIPAC *MT 18 ⁽¹⁾ | - | - |
| Teneur en humidité | Poids constant | 2 | 2 g |
| Tamissage humide | CIPAC *MT 167 ⁽¹⁾ & CIPAC MT 59.3 | 1 | 10 g |
| Masse volumique avant tassement | Masse / Volume | 3 | 200 g |
| Masse volumique après tassement | CIPAC *MT 169 ⁽¹⁾ & CIPAC MT 33 | 1 | 200 g |
| «Flash» et «lumps» | OMNICHEM ⁽²⁾ | 1 | 0,5 g |
| Mesure du pH | CIPAC MT 75.2 | 2 | 1 g |
| Mousse persistante | CIPAC *MT 47 | 1 | 1 g |

1 méthode CIPAC provisoire

2 procédure élaborée par OMNICHEM

Remarque: la mesure de la mousse persistante a été effectuée une fois dans les deux types d'eau standard.

RESULTATS ET DISCUSSION

Teneur en humidité

Les résultats du tableau 3 montrent que la majorité des formulations présentent une teneur en eau qui n'excède pas 5%. Elles sont donc conformes à la norme établie par la FAO (maximum 5%), et les résultats obtenus indiquent que la valeur de la teneur en humidité ne dépend pas du processus de fabrication. En effet, seuls le POLYRAM COMBI® et le PIRIMOR® dépassent cette norme avec respectivement 8,9% et 10,1% mais cela s'explique essentiellement par l'hygroscopicité plus élevée de certains composants de la formulation.

Tamissage humide

Les résultats du tamissage humide (Tableau 3) indiquent que les valeurs de refus au tamis de 71 µm sont sans exception inférieures à la norme (maximum 2% de la masse initiale); les risques de bouchage seront négligeables (GALOUX *et al.*, 1986). Le processus de fabrication ne semble pas influencer la valeur du refus au tamis à maille de 71 µm, même si les deux formulations (POLYGRAM COMBI® et THANOSAN EXPRESS®) présentant une valeur de refus supérieure sont produites par SD. Il serait possible de ramener la norme de refus au tamis de 71 µm à 0.5% de la masse initiale de l'échantillon.

Densité réelle

La densité réelle des WG présente une valeur moyenne de 1.64 g/ml (Tableau 3). Cette valeur ne dépend de la technique de production dans la mesure où elle dépend également de la composition (nature et teneur) des formulations (par exemple, le choix des liants ou des matières de charge). Quand la concentration en matière active est élevée (souvent 80 %), la densité réelle dépend essentiellement de celle de la matière active.

Tableau 3 : Résultats obtenus lors de l'étude de 9 propriétés physico-chimiques des granulés à disperser dans l'eau (la teneur en humidité, le tamissage humide, la densité réelle, la masse volumique, la masse volumique après tassement, la dispersibilité (effets « flash » et « lumps ») le pH et la mousse persistante).

| Procédé de fabrication | Formulations | Teneur en humidité (%) | Re fus à 71 µm (%) | Densité réelle (g/ml) | Masse volumique (g/ml) | Masse volumique après tassement (g/ml) | Effet « flash » | Effet « lumps » | pH moyen | Volume de mousse | | |
|------------------------|--------------|------------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|--|-----------------|-----------------|----------|------------------|-------------|--------|
| | | | | | | | | | | Eau CIPAC A | Eau CIPAC D | |
| SD | BAVISTIN DF | 2,3 | 0,0 | 1,56 | 0,61 | 0,68 | E | oui | 5,4 | 2,2 | 2,2 | |
| | DITHANE DG | 3,8 | 0,0 | 1,89 | 0,59 | 0,63 | M | non | 6,9 | 13,4 | Anneau | |
| | GOLTIX | 2,2 | 0,1 | 1,42 | 0,66 | 0,74 | E | non | 4,7 | Anneau | Anneau | |
| | POLYRAM | 8,9 | 0,2 | 1,72 | 0,54 | 0,59 | SE | oui | 4,9 | Anneau | 0,0 | |
| | PYRAMIN DF | 2,0 | 0,1 | 1,36 | 0,64 | 0,68 | SE | non | 9,0 | Anneau | Anneau | |
| | SANDOZEBE | 3,5 | 0,0 | 1,87 | 0,61 | 0,63 | TB | oui | 7,0 | 5,6 | 0,0 | |
| | THANOSAN | 2,8 | 0,4 | 1,44 | 0,63 | 0,68 | E | oui | 7,3 | Anneau | 2,2 | |
| | TMTD | 2,3 | 0,1 | 1,48 | 0,59 | 0,63 | E | oui | 9,5 | Anneau | Anneau | |
| | TOPPER DG | 4,2 | 0,0 | 1,82 | 0,57 | 0,62 | E | oui | 6,9 | 5,6 | Anneau | |
| | ZIRAM | 2,6 | 0,0 | 1,73 | 0,57 | 0,59 | E | non | 5,4 | Anneau | 1,7 | |
| | FBA | ALLIE | 1,1 | 0,0 | 1,52 | 0,75 | ND | M | non | 3,9 | 0,0 | Anneau |
| | | BARONET | 3,0 | 0,1 | 1,19 | 0,51 | 0,53 | TB | non | 4,0 | Anneau | Anneau |
| | | EUPAREN WG | 2,2 | 0,1 | 1,80 | 0,58 | 0,65 | TB - E | oui | 10,5 | Anneau | 3,9 |
| | | NUSTAR20 DF | 3,4 | 0,1 | 1,55 | 0,56 | 0,58 | M | non | 10,0 | 0,0 | 8,4 |
| PULSAN HM | | 3,0 | 0,0 | 1,48 | 0,60 | 0,64 | M | non | 5,2 | 3,9 | 2,8 | |
| SENCOR WG | | 1,9 | 0,1 | 1,38 | 0,52 | 0,54 | M | oui | 5,5 | 2,2 | Anneau | |
| EXT | PIRIMOR G | 10,1 | 0,1 | 1,47 | 0,57 | 0,61 | M | non | 10,0 | 19,6 | 23,5 | |

Avec ND : non déterminé; SE: super excellent; E: excellent; TB: très bon; M: moyen.
Anneau : la mention anneau signifie que seul un fin anneau de mousse persiste au contact de la paroi d'un cylindre.

Dispersibilité

L'aptitude des formulations WG à se disperser est illustrée d'une part par l'effet « flash » (manière dont se décomposent les granules au contact de l'eau qui reflète l'aspect final de la dispersion; et d'autre part, par l'effet « lumps » (tendance d'un nombre plus ou moins important de WG à s'agglomérer au contact de l'eau, suite à la présence de fines particules). Le « flash » varie d'une formulation à l'autre et dépend du processus de fabrication (Tableau 3): de super-excellent à excellent pour les granules produits par SD; mais de moyen à très bon seulement pour les granules produits par FBA. Par contre, l'observation de l'effet « lumps » (Tableau 3) met en évidence la tendance de certaines formulations à former des amas de granules sans que cela caractéristique d'un procédé particulier de fabrication. Ces deux propriétés sont aussi fonction de la composition des formulations et en particulier de la nature des tensio-actifs employés.

Mesure du pH après dispersion

Beaucoup de matières actives se décomposent sous l'action du pH, il est important que les composants des formulations ne provoquent pas la dégradation de la matière active. Les résultats du tableau 3 indiquent que la valeur du pH moyen est très différente d'une formulation à l'autre sans que cette variation ne soit liée au processus de fabrication.

Mousse persistante

La présence de mousse dans la cuve d'un pulvérisateur peut engendrer une pulvérisation hétérogène responsable d'une couverture irrégulière de la surface végétale. Seules quelques formulations présentent un volume de mousse important, et plus spécialement dans l'eau douce (CIPAC A). Pour la majorité des formulations, soit la mousse est inexistante, soit elle forme un anneau, soit un très faible volume persiste (de l'ordre de 2 ml) (Tableau 3). Le volume de mousse persistante ne dépend pas du processus de fabrication mais de l'anti-mousse utilisé qui doit être performant quel que soit le type d'eau standard utilisé (A ou D). Cependant, pour les granules EXT le risque de moussage peut exister étant donné les concentrations plus élevées en tensio-actifs requises par ce type de formulation.

Granulométrie (à sec)

D'une part, la présence de grosses particules peut être responsable d'une mise en suspension incomplète qui entraîne l'obstruction des têtes de jet des pulvérisateurs; d'autre part, pour considérer qu'une formulation est virtuellement exempte de poussière, la fraction granulométrique en dessous de 71 µm doit être inférieure à 2% de la masse initiale de l'échantillon (norme). L'analyse de la figure 1 permet de mettre en évidence que:

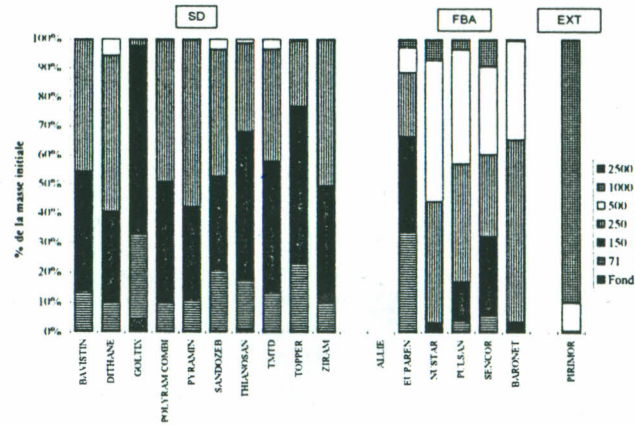


Figure 1: Répartition granulométrique des 17 formulations WG classées suivant le processus de fabrication (Avec SD: spray drying; FBA: fluid bed agglomeration; EXT: extrusion)

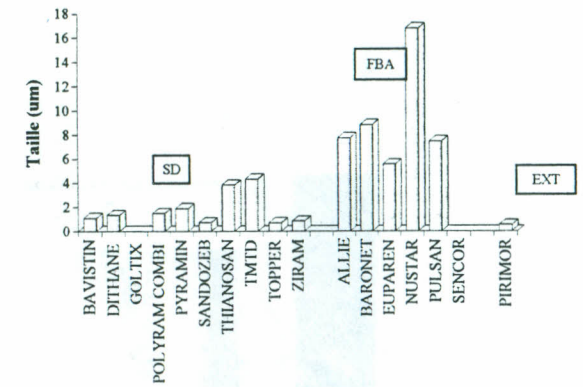
- toutes les formulations (sauf le GOLTIX®) ont une frac-ion granulométrique, endessous de 71 µm, inférieure à 2% de la masse initiale. La norme pourrait donc être ramenée à 1%, d'autant que l'usage industriel veut que la fraction la plus fine soit éliminée quelle que soit la technique de production utilisée;
- la répartition granulométrique des formulations WG est fonction du processus de fabrication: les granules SD sont les plus fins (90% entre 150 et 500 µm) et présentent une répartition granulométrique très homogène. Les granules EXT sont les plus gros mais la répartition granulométrique reste homogène (taille > 1000 µm pour 90% des granules de PIRIMOR®; la grille utilisée généralement pour fabriquer les granules EXT étant constituée de mailles de 1 mm). Les granules FBA ont une taille intermédiaire (90% entre 150 et 1000 µm) et une répartition granulométrique assez variable indiquant que la production de granules de taille homogène par ce procédé semble plus complexe à maîtriser.

Masse volumique

L'analyse des résultats repris dans le tableau 3 montrent que le processus de fabrication des formulations WG semble influencer leur masse volumique. En effet, les granules produits par SD, présentant une granulométrie assez homogène et une forme régulière et sphérique, ont une masse volumique comparable (autour de 0,60 g/ml). Par contre, les granules produits par FBA, présentant une forme irrégulière et une granulométrie variable, ont une masse volumique fort variable (comprise entre 0,51 g/ml pour BARONET 70 WG® et 0,75 g/ml pour l'ALLIE®).

Cependant, la valeur de la masse volumique dépend probablement aussi de la composition des granules (nature et teneur des différents composés de la formulation) et dès lors, dans le cas où la concentration en matière active est élevée (souvent 80 %), la masse volumique de la formulation est fonction de la densité de la matière active.

Taille maximum de 50 % des particules



Taille maximum de 90 % des particules

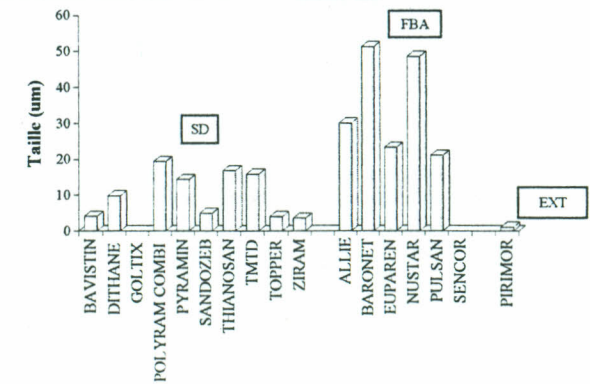


Figure 2: Taille des particules après dispersion dans l'eau des formulations WG. Taille maximale de 50% et 90% des particules dispersées dans l'eau (SD: spray drying; FBA: fluid bed agglomeration; EXT: extrusion).

Masse volumique après tassement

La masse volumique des WG augmente sous l'action d'un tassement, indiquant la tendance des granulés à s'entasser au stockage quelle que soit la formulation et le processus de fabrication utilisé (Tableau 3). En effet, la hausse varie de 0,02 g/ml (SANDOZEB DG 70®) à 0,08 g/ml (GOLTIX®) pour les granulés SD, et de 0,02 g/ml (BARONET®) à 0,07 g/ml (EUPAREN WG®) pour les granulés FBA. Une norme pourrait recommander que l'augmentation de la masse volumique des WG après tassement n'excède pas 0,10 g/ml.

Taille des particules après dispersion

On sait que la taille des particules en suspension conditionne l'efficacité biologique des pesticides formulés en influençant non seulement le taux de recouvrement des surfaces végétales après pulvérisation, mais aussi la tenacité du produit sur les feuilles. Plus les particules sont petites, plus le recouvrement est important, plus elles sont tenaces, et meilleure est l'efficacité biologique (HYRE, 1941). En outre, la tenue en suspension est directement liée à la taille des particules. Il apparaît (Figure 2) que la taille des particules après dispersion est fonction du processus de fabrication des WG: la comparaison d'un même pourcentage (50% et 90%) de particules de formulations fabriquées selon les 3 procédés montre que les granulés SD ont en dispersion des particules de taille moyenne inférieure à celle des formulations FBA.

La raison principale de cette différence de taille est le type de broyage utilisé pour réduire la taille des composants de la formulation. En effet, les composants des formulations produites par SD subissent préalablement un broyage par voie humide (passage au Dyno-Mill®). Par contre, les composants des formulations FBA sont broyés au moyen d'un broyeur à marteau ou à aiguilles (donnant des particules de diamètre plus grand). De plus, la qualité de l'agent dispersant n'est pas à négliger. Dans le cas de la formulation EXT (PIRIMOR®), il faudrait plutôt parler d'un granulé soluble (SG) que dispersable (WG).

Porosité des WG

L'agencement des particules constituant les granulés à disperser dans l'eau, donne lieu à la formation de pores de tailles et de formes différentes. Cette structure détermine partiellement les propriétés physico-chimiques des formulations (BELL, 1990). Le volume total des pores varie considérablement d'une formulation à l'autre (Figure 3); les granulés SD ont un volume total de pores plus important que celui des granulés FBA.

Une analyse plus détaillée a permis de mettre en évidence que les granulés SD ont toujours leurs pores répartis entre deux classes de diamètres: par exemple, 0,18-0,40µm et 0,40-0,80µm; ou encore 0,40-0,80µm et 0,80-1,20µm. Par contre, le diamètre moyen des pores des granulés FBA varie fortement d'une formulation à l'autre de ce type.

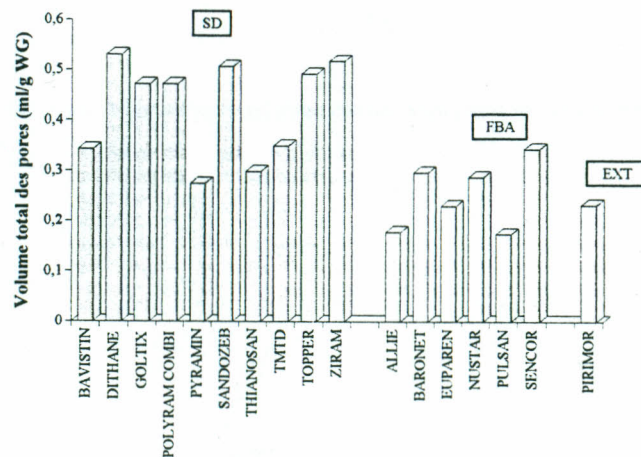


Figure 3: Volume total des pores (en ml/g) des formulations WG l'eau (SD: spray drying; FBA: fluid bed agglomeration; EXT: extrusion).

Teneur en matière active (WG à base de dithiocarbamates)

Les résultats repris dans le tableau 4 montrent que les teneurs en matière active retrouvées sont conformes aux valeurs annoncées par les fabricants.

Tableau 4: Teneurs (en %) en matière active des formulations à base de dithiocarbamate (dosages effectués par la méthode de dosage du CS₂).

| Formulations | Teneur annoncée (%) | Teneurs mesurées (%) | Teneur moyenne (%) |
|------------------------|---------------------|----------------------|--------------------|
| DITHANE DG | 75 | 77,3 77,0 | 77,1 |
| POLYRAM COMBI DF | 80 | ND ND | ND |
| SANDOZEB DG 70 | 70 | 70,4 70,4 | 70,4 |
| THIANOSAN EXPRESS | 80 | 81,6 81,7 | 81,6 |
| TMTD (Thiram Granuflo) | 80 | 82,9 82,4 | 82,7 |
| TOPPER DG | 60 | 61,1 60,6 | 60,8 |
| ZIRAM | 80 | 80,6 77,1 | 78,8 |

ND: non déterminé

Tenue en suspension (WG à base de dithiocarbamates)

Cinq formulations sur 6 ont, dans les eaux CIPAC A et D, des indices de tenue en suspension supérieurs à 80% (norme admise dans le cas de pesticides visant des parasites immobiles) (Tableau 5). Seul le DITHANE DG® ne la respecte pas, mais les indices sont cependant supérieurs à 50% (norme admise usuellement).

Tableau 5: Indices de tenue en suspension des formulations WG à base de dithiocarbamate dans l'eau douce (CIPAC A, 20 ppm) et l'eau dure (CIPAC D, 342 ppm).

| Formulations | Eaux CIPAC | Tenue en suspension (en %) |
|------------------------|------------|----------------------------|
| DITHANE DG | A | 76,8 ± 0,3 |
| | D | 67,4 ± 0,9 |
| POLYRAM COMBI DF | A | ND |
| | D | ND |
| SANDOZEB DG 70 | A | 95,5 ± 0,0 |
| | D | 89,0 ± 0,0 |
| THIANOSAN EXPRESS | A | 86,1 ± 1,5 |
| | D | 85,1 ± 0,5 |
| TMTD (Thiram Granuflo) | A | 84,3 ± 0,1 |
| | D | 85,2 ± 0,0 |
| TOPPER DG | A | 96,3 ± 0,9 |
| | D | 92,7 ± 0,3 |
| ZIRAM | A | 94,4 ± 0,2 |
| | D | 93,2 ± 0,1 |

ND: non déterminé

CONCLUSIONS

L'analyse des résultats, des différents tests réalisés dans cette étude sur 17 formulations de granulés à disperser dans l'eau, fait ressortir que:

1. certaines propriétés physico-chimiques, telles que la répartition granulométrique, le « flash », la porosité, la masse volumique et la taille des particules après dispersion, sont influencées par le processus de fabrication. Par contre, le pH après dispersion, la densité réelle et la mousse persistante dépendent essentiellement de la composition de la formulation;
2. la technique de production par *spray drying* semble plus facile à maîtriser que le *fluid bed agglomeration*; en effet, les formulations produites par SD donnent des résultats très homogènes dans les différents tests effectués alors qu'ils apparaissent très hétérogènes pour les granulés produits par FBA;
3. en général, les formulations WG présentent des caractéristiques physico-chimiques satisfaisantes pour les paramètres étudiés, et répondent aux spécifications envisagées (ou envisageables) pour ces formulations. Elles assureront en principe une bonne efficacité biologique.

Le processus de fabrication conditionnant certaines propriétés (dont la taille des particules après dispersion), il serait intéressant d'en déterminer l'impact sur l'efficacité biologique. C'est pourquoi des essais biologiques, visant à comparer l'efficacité de diverses formulations d'un même dithiocarbamate sont actuellement entrepris.

REMERCIEMENTS

Les auteurs expriment leur reconnaissance à MM. BRIFOZ et EWBANK (OMNICHEM) pour leur soutien technique et leur compétente collaboration; ils remercient Mlle SMET (ULB) pour sa contribution (porosité et densité réelle). Ils tiennent à remercier les firmes qui leur ont fourni des échantillons de produits commerciaux: BASF, BAYER, DU PONT DE NEMOURS, RHONE-POULENC, ROHM & HAAS FRANCE, SANDOZ, UCB et ZENECA.

REFERENCES

- BELL, A. (1989). Herbicide granules: review of processes and products. Brighton Crop Protection Conference-Weeds, 7A-7: 745-752.
- BELL, A. (1990). The structure/physical property relationships of a model water-dispersible granule. *Pestic. Sci.*, 29 (4): 467-472.
- DENIS, J.M. (1988). Water dispersible granules technology. *Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent*, 53/3b: 1543-1558.
- GALOUX, M. et BERNES, A. (1986). Etude des caractéristiques chimiques et physico-chimiques des poudres mouillables et des granulés dispersibles contenant du soufre. *Parasitica*, 42 (4): 105-125.
- GIFAP (1989). Catalogue of pesticide formulation types and international coding system. Technical Monograph, 2: 36pp.
- HYRE, R.A. (1941). Relation of particule size to fungicidal value and tenacity of two 'insoluble' copper fungicides. *Phytopathology*, 32: 388-393.
- MACFADYEN, P. et MEYVIS, A. (1986). L'analyse granulométrique au moyen de rayons laser. *Technologie des poudres*, Juin: 20-23.
- OMNICHEM (1994). Techniques and practical aspects of the formulation of WDG's. Communication personnelle.
- PARQ, A. (1993). Water dispersible granules for safer packaging and application. International Symposium on Pesticides Application, ANPP-BCPC, Strasbourg.
- RHONE-POULENC (1994). Agrochemical formulations: solid forms. Communication personnelle.

SUMMARY

Production processes and physico-chemical properties of water dispersible granules (wg)

Compared to WP, SC or EC formulations, WG offer many advantages such as easy handling and dosage (by volume), less intoxication risk or flammability danger (no solvent and no dust), a high concentration in active ingredient and a good stability at storage. Nevertheless, they require a high level of knowledge and their production are rather expensive. In 1993, 61 WG formulations were available on the Belgium market (39 fungicides, 19 herbicides, 2 insecticides and 1 growth regulator). Physico-chemical properties of 17 WG formulations, sampled according to one of the 3 main industrial processes - spray-drying (SD), fluid bed agglomeration (FBA) or extrusion (EXT) - as well as to the granules aspects, have been characterized: active ingredient and water concentrations, particules size, wet sieving, density and tap density, pH, porosity, size of particules after dispersion in water and dispersibility of granules (« flash » and « lumps ») were controlled. Some properties, such as granulometry, « flash » dispersion, porosity, and density of granules and the size of particules after dispersion in water belong to the process itself. SD granules have a super-excellent to excellent « flash » dispersion in water compared to FBA granules (medium to only good). SD granules appear to be finer and more homogeneous than FBA granules. The spray drying process seems more easy to get under control than the FBA process, considering that the SD formulations give much more homogeneous results for all tests than others. Some other properties, such as pH after dispersion, density or foaming belong essentially to the formulation. WG granules are in general in agreement with the recommended specifications and following the results, some of the specifications could therefore be more severe (e.g. wet sieving or dust).