

**AFPP – COLLOQUE SUR LES TECHNIQUES D'APPLICATION DE PRODUITS DE PROTECTION DES PLANTES
LYON – 13 ET 14 MARS 2018**

**EVALUATION DE LA PERMEABILITE ET DE LA RECYCLABILITE D'UN NOUVEAU FILM BARRIERE POUR
LA FUMIGATION DES SOLS**

T. FOUILLET⁽¹⁾, T. AUBERT⁽¹⁾, N. LE ROCH⁽²⁾

⁽¹⁾ ARKEMA - Groupement de Recherches de Lacq - BP 34 - RD 817 - 64170 Lacq - France
thierry.fouillet@arkema.com / thierry.aubert@arkema.com

⁽²⁾ ARKEMA France - 420 Rue d'Estienne d'Orves – 92705 Colombes - France
nicolas.le-roch@arkema.com

RÉSUMÉ

Dans le monde et particulièrement en Europe, l'utilisation de films barrières aux gaz dans la fumigation des sols est de plus en plus recommandée, voire obligatoire pour les nouveaux produits ou ceux pour lesquels les Autorisations de Mise sur le Marché ont été réévaluées. Des études ont été conduites pour mesurer la perméabilité vis-à-vis du disulfure de diméthyle (DMDS) de 3 films plastiques : un film de type LDPE (Low Density PolyEthylene), un film VIF (Virtually Impermeable Film) et un film TIF (Totally Impermeable Film) conçu spécialement par ARKEMA. Dans ces tests, ce film a montré une imperméabilité au DMDS très largement supérieure aux films LDPE et VIF, avec des facteurs pouvant atteindre jusqu'à 5.10^5 et 10^2 selon les conditions de température et d'humidité. Les études de recyclabilité réalisées ont montré que ce film à base d'EVOH peut être recyclé dans la filière ADIVALOR.

Mots-clés : EVOH, DMDS, Environnement, TIF, chromatographie.

ABSTRACT

EVALUATION OF THE PERMEABILITY AND RECYCLABILITY OF A NEW BARRIER FILM FOR SOIL FUMIGATION

In the world and particularly in Europe, the use of gas barrier films in soil fumigation is increasingly recommended or could be mandatory for new products for which authorizations have been re-evaluated. A study was conducted to measure the permeability to dimethyl disulfide (DMDS) of 3 plastic films: a LDPE film (Low Density PolyEthylene), a VIF film (Virtually Impermeable Film) and a TIF film (Totally Impermeable Film) specially designed by ARKEMA. In these tests, this film has showed an impermeability much higher than LDPE and VIF films, with factors reaching 5.10^5 and 10^2 in accordance with temperature and humidity conditions. Studies regarding the recyclability have confirmed that the film containing EVOH could be recycled in the ADIVALOR chain.

Keywords: EVOH, DMDS, Environment, TIF, chromatography.

INTRODUCTION

La recherche sur les films plastiques a progressé suite au protocole de Montréal avec pour objectif de réduire et à terme d'éliminer complètement l'émission de substances qui détruisent la couche d'ozone comme le bromure de méthyle. Ces progrès se sont indirectement traduits par de meilleures efficacités de traitements et une réduction de la quantité de fumigant utilisée.

La norme française NF T 54-195, élaborée en 2000, définissant les spécifications et les méthodes de détermination de la perméabilité des films est considérée comme outil de référence en Europe et également en Israël. Selon cette norme, est considéré film barrière tout film dont la perméabilité au gaz (bromure de méthyle) ne doit pas dépasser 0,2 g/m².h Depuis l'interdiction du bromure de méthyle, la fumigation des sols évolue grâce aux développements de nouveaux fumigants dont le disulfure de diméthyle (DMDS), de nouveaux matériels d'injection mais également de nouveaux types de films plastiques barrières. Ces derniers permettent une avancée significative dans la réduction des doses utilisées tout en maintenant une même efficacité d'action ainsi que la protection de l'environnement. Dans le monde et plus particulièrement en Europe, l'utilisation de films barrières au gaz est de plus en plus recommandée, voire obligatoire pour les nouveaux produits ou ceux pour lesquels les Autorisations de Mise sur le Marché ont été réévaluées. Afin d'harmoniser les méthodes d'analyses et les caractéristiques des films barrières, la norme française a été révisée en avril 2014, NF T 54-195-2, et une norme européenne sur les films barrières est en cours de publication.

Dans ce contexte, la société Arkema qui commercialise le DMDS a développé un film spécifique pour ce produit. Elle a mis en place, conformément aux normes citées ci-dessus, des études de perméabilités en collaboration avec la société SITONA AGRO EXPERT, spécialisée dans l'expérimentation nécessitant l'utilisation des techniques de fumigation. Elle a également conduit une étude en collaboration avec le Comité Français des Plastiques en Agriculture (CPA) afin de vérifier que ce nouveau film est recyclable.

MATERIEL

LE FUMIGANT ARKEMA : DMDS OU DISULFURE DE DIMETHYLE

Il existe à l'état naturel notamment dans certaines plantes alliées et divers organismes (micro-organismes, animaux...) et dans un grand nombre d'aliments (produits laitiers, pain, café...).

Issu de la recherche et du développement du groupe industriel Arkema, il est utilisé depuis plus de 30 ans dans l'industrie pétrochimique. Il a été enregistré pour une telle application selon le règlement d'enregistrement, d'évaluation et d'autorisation des substances chimiques (REACH) en 2010.

En France l'université de Tours a mis en évidence que les disulfures, particulièrement le DMDS, produits lors de la dégradation des tissus d'alliées, possèdent des propriétés intéressantes sur les pathogènes et parasites du sol (Auger, Arnault, 2005).

Produit dans l'usine d'Arkema de Lacq, dans les Pyrénées Atlantiques, le DMDS est développé au niveau mondial. Il représente une nouvelle solution pour les professionnels, à l'heure où les substances utilisables se raréfient sous la pression réglementaire. Il a été autorisé comme fumigant des sols aux États-Unis en 2010 et depuis il est autorisé également dans les pays suivants : Israël, Maroc, Turquie, Liban, Jordanie, Egypte, Corée du Sud et Mexique. L'application du DMDS en fumigation des sols fait l'objet d'un brevet dans divers pays, dont les principaux pays européens (WO02074083).

En Europe, un dossier d'approbation du DMDS selon le règlement (CE) 1107/2009 déposé auprès de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) a été jugé recevable en 2013, la France agissant en tant qu'État membre rapporteur pour cette molécule. Certis Europe est le partenaire exclusif d'Arkema dans le développement, l'homologation et la distribution du DMDS en Europe. Deux formulations sont en cours de développement et d'enregistrement en Europe : le DMDS AL pour une application avec des coutres et le DMDS EC pour une application en goutte à goutte. Depuis 2002, le DMDS a été testé dans diverses conditions de cultures, sous serres et en plein champ à l'échelle européenne. Près de 300 essais ont été mis en place en France, Espagne, Italie, Grèce, Belgique, Hollande, Angleterre et plus récemment en Allemagne, Bulgarie, Hongrie, Pologne et Roumanie avec le concours d'instituts de recherche (Fargier et al, 2013). La formulation EC a bénéficié, depuis 2015, en Italie, de dérogations d'utilisation pour un certain

nombre de cultures légumières et depuis 2016 en Espagne dans la région de Murcia d'une autorisation d'utilisation à grande échelle pour la culture de la tomate.

LE FILM BARRIERE ARKEMA

Mis au point par la société Arkema, il est déjà utilisé pour la fumigation avec le produit DMDS depuis 2015 en Europe, Afrique du Nord, Moyen Orient et Mexique et fait partie de la famille des films couramment nommés TIF ou « Totally Impermeable Film ». Ces derniers comprennent comme couche barrière l'EVOH (Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer), un copolymère de spécialité présentant d'excellentes propriétés barrières aux gaz (oxygène, dioxyde de carbone), aux aromatiques et aux hydrocarbures. Ces caractéristiques, combinées à une excellente transparence et à une bonne processabilité, en ont fait un produit de référence en tant que polymère barrière, particulièrement pour les emballages alimentaires multicouches, les réservoirs d'essence et les tuyaux de chauffage (Fouillet et al, 2014).

LES FILMS REFERENCES

Il s'agit de films commercialisés en Europe qui sont soit constitués uniquement de polyéthylène (PE), ou qui comprennent une couche barrière en polyamide. Dans ce dernier cas, ces films sont couramment nommés VIF (Virtually Impermeable Film). Les caractéristiques des films sont indiquées dans le tableau I.

Tableau I : Caractéristiques des films étudiés (characteristics of the studied films)

Références	PE	VIF	TIF ARKEMA
Origine	Film commercial	Film commercial	Arkema
Couleur	Transparent	Transparent	Transparent
Type de film	LDPE	VIF	TIF
Couche barrière	-	Polyamide	EVOH
Nombre de couches	3	5	5
Epaisseur totale (µm)	35	35	30

METHODE

PERMEABILITES DES FILMS AU DMDS

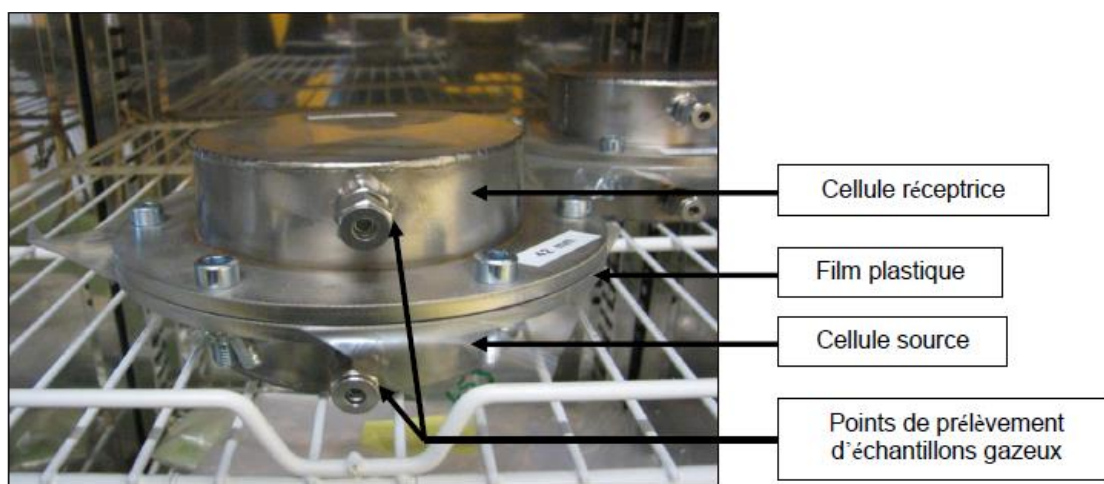
Les études de perméabilité réalisées ont pour but de mesurer la perméabilité, des trois films vis à vis du DMDS :

- dans les conditions de températures et d'humidité de laboratoires classiquement utilisées dans la littérature (Qian et al, 2011), à savoir 25°C et 40% d'Humidité Relative.
- dans le cas du film barrière ARKEMA et du film VIF, dans des conditions de températures et d'humidité plus représentatives de celles du terrain, à savoir : 40°C et 100 % d'Humidité Relative. (Ciesla, 2013), (Ciesla, 2014)

Des cuves en inox ont été utilisées afin d'obtenir deux cellules séparées entre elles par le film plastique à étudier, lui-même pressé contre un joint en nitrile. Les deux cellules sont donc indépendantes et les éventuels échanges gazeux ne peuvent se faire qu'à travers le film. La partie inférieure où le DMDS est injecté, est appelée cellule source (Cs). La seconde partie du réacteur est appelée cellule réceptrice (Cr) car c'est dans ce volume que le DMDS ayant traversé le film plastique à l'état gazeux, se concentre.

Figure 1 : Cuve en inox composée de 2 cellules séparées par le film plastique dont la perméabilité au DMDS est étudiée - cellule source Cs en bas/cellule réceptrice Cr en haut.

(Stainless steel tank composed of 2 cells separated by the plastic film whose DMDS permeability is studied - source cell at the bottom Cs, receiver cell at the top Cr).



La hauteur et le diamètre de chaque cellule respectent les modèles utilisés dans la méthode américaine (Papiernik et al, 2010). Chaque cellule possède un volume presque identique d'environ 460 ml et est composée de piquages permettant l'échange vers l'extérieur, notamment lors des prélèvements d'échantillons gazeux pour analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Le point de prélèvement de la cellule source est aussi utilisé pour introduire le DMDS liquide au moment de l'introduction du fumigant. Ces prélèvements réalisés à l'aide d'une seringue se font à travers un septum en silicone. La surface d'échange du plastique entre les deux cellules représente 113 cm². Pour chaque plastique testé, la surface d'échange entre les deux cellules est identique et la perméabilité se calcule donc en fonction d'un rapport continu entre la concentration en DMDS dans la cellule réceptrice et la concentration en DMDS dans la cellule source et s'exprime par un coefficient de transfert de masse (MTC), en cm/h, qui est d'autant plus grand que le film est perméable.

L'ensemble du dispositif est placé dans une enceinte climatique avec la possibilité de faire varier la température. Afin de maîtriser l'humidité relative dans les cellules, l'injection d'eau distillée par cellule est réalisée 24 heures environ avant l'injection de DMDS. La cuve est ensuite placée dans l'enceinte climatique et une aiguille de seringue gaz est placée à travers chaque septum pendant une heure afin d'évacuer la surpression engendrée par la montée en température de l'atmosphère interne de la cuve et le passage de l'eau liquide à l'état gazeux.

Pour chaque film testé, l'injection dans la cellule source de DMDS liquide (13 µL) à l'aide d'une seringue Hamilton de 25 µL permet d'obtenir une concentration théorique initiale de 30 g/m³.

Les suivis de température et d'humidité relative à l'intérieur de la cuve sont réalisés à l'aide de loggers (capteur/enregistreurs). Chaque type de film plastique a été testé trois fois, la moyenne des coefficients de perméabilité des trois répétitions ont permis d'obtenir un transfert de masse propre à chaque film testé.

Les échantillons prélevés dans chacune des cellules (Cs et Cr) ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe est équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID : Flamme Ionization Detector), et d'une colonne capillaire Supelco. Le matériel utilisé permet de mesurer des concentrations en DMDS jusqu'à 50 ppb, qui est donc la limite basse de quantification.

Chaque échantillon de mélange gazeux de 100 µL est injecté dans le chromatographe à l'aide d'une seringue Hamilton Gastight de 250 µL, ce qui permet d'obtenir un chromatogramme pour chaque analyse.

Le suivi des concentrations en DMDS de part et d'autre du film plastique testé a été réalisé sur une période de 24 heures. La première mesure a été réalisée entre 15 et 30 minutes après injection du DMDS liquide dans la Cs, ce laps de temps permet au DMDS de passer de l'état liquide à l'état gazeux.

RECYCLABILITE

Pour les études de recyclabilité, des essais de granulation, d'extrusion, de vérification des propriétés mécaniques et de soudabilité des films obtenus ont été mis en place in situ par le Comité des Plastiques en Agriculture. Les résultats détaillés sont la propriété du CPA et par conséquent ne sont pas présentés dans cet article.

RESULTATS ET DISCUSSION

- Pour les études de perméabilité, un coefficient de transfert de masse moyen MTC a été calculé à partir des trois essais réalisés pour chaque film plastique testé.

Les résultats sont présentés dans les tableaux II et III

Rappelons que plus les valeurs de MTC sont faibles, plus le film correspondant est imperméable.

Tableau II : Coefficients de transfert de masse calculés pour chaque film plastique à 25°C, 40 % d'humidité relative dans la cuve source Cs et humidité relative ambiante dans la cuve réceptrice Cr. (Calculated mass transfer coefficients for each plastic film at 25°C, 40 % relative humidity in the source cell Cs and ambient relative humidity in the receiver cell Cr).

Tests	MTC (cm/h)	MTC moyenne (cm/h)	Ecart-type (cm/h)
TIF ARKEMA 25°C H.R. 40% Cs	3,54 10 ⁻⁶	4,49 10⁻⁶	0,88 10⁻⁶
	5,26 10 ⁻⁶		
	4,68 10 ⁻⁶		
VIF 25°C H.R. 40% Cs	13,00 10 ⁻⁴	5,83 10⁻⁴	6,40 10⁻⁴
	3,00 10 ⁻⁴		
	1,50 10 ⁻⁴		
LDPE 25°C H.R. 40% Cs	2,62	2,95	0,49
	2,72		
	3,51		

En conditions classiques de température et d'humidité relative de laboratoire, à savoir 25°C et 40% d'Humidité Relative, il a été observé :

- une différence très importante de perméabilité entre les films LDPE et VIF : un facteur de l'ordre de 5000 est observé entre les coefficients de transfert de masse - une différence très significative de perméabilité entre les films VIF et le film barrière TIF ARKEMA : un facteur de l'ordre de 100 est obtenu entre les coefficients de transfert de masse. Le film TIF d'ARKEMA est 500 000 plus imperméable que le film LDPE.

Tableau III : Coefficients de transfert de masse calculés pour chaque film plastique à 40°C et 100 % d'humidité relative dans la cuve source Cs et humidité relative ambiante dans la cuve réceptrice Cr (Calculated mass transfer coefficients for each plastic film at 40°C and 100 % relative humidity in the source cell Cs and ambient relative humidity in the receiver cell Cr)

Tests	MTC (cm/h)	MTC moyenne (cm/h)	Ecart-type (cm/h)
TIF ARKEMA 40°C H.R. 100% Cs	5,40 10 ⁻²	6,83 10⁻²	3,60 10⁻²
	4,20 10 ⁻²		
	10,90 10 ⁻²		
VIF 40°C H.R. 100% Cs	36,00 10 ⁻²	35,63 10⁻²	25,30 10⁻²
	10,20 10 ⁻²		
	60,70 10 ⁻²		

Comme indiqué dans le paragraphe METHODE, le film LDPE n'a pas été testé compte tenu que ce type de film, non barrière, n'est plus utilisé en fumigation des sols.

En conditions « terrain », à savoir 40°C et 100% d'Humidité Relative, il a été observé, une augmentation très importante de la perméabilité pour les deux films barrière testés ; néanmoins, une différence encore importante (facteur 5 environ) est observée entre le film VIF et le film Arkema. Par ailleurs, la valeur de MTC obtenue pour le film VIF pourrait être en limite d'acceptabilité selon les critères de la société Arkema établis à ce jour en fonction de ses connaissances. Les résultats sont conformes à ceux indiqués dans la littérature (Papiernik et al.2010).

Pour les études de recyclabilité, les essais de granulation, d'extrusion et de vérification des propriétés mécaniques et de soudabilité des films obtenus ont montré que le film de désinfection des sols ARKEMA, ne perturbait pas le processus de régénération mécanique actuel lorsqu'il était mélangé avec des films classiques type paillage. Le film barrière ARKEMA peut donc être collecté avec des films de paillage classiques en respectant les préconisations de l'opérateur ADIVALOR.

CONCLUSION

Les études réalisées ont montré que le film barrière développé par ARKEMA pour le DMDS, ayant comme couche barrière l'EVOH, est caractérisé par une imperméabilité nettement supérieure à celle d'un film VIF, dont la couche barrière est en polyamide. De plus, il a l'avantage d'être recyclable dans la filière ADIVALOR : ce film barrière a reçu récemment un avis technique favorable du CPA, Comité français des Plastiques en Agriculture. Le développement de ce film s'inscrit dans une démarche plus respectueuse de l'environnement permettant à Arkema de l'inclure dans ses recommandations d'utilisation pour l'homologation européenne et de proposer ainsi une solution complète pour la fumigation des sols avec le produit, DMDS, et le film barrière.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient pour leur précieuse collaboration et pour leurs travaux la société SITONA AGRO EXPERT et le Comité Français des Plastiques en Agriculture.

BIBLIOGRAPHIE

Auger J., Arnault I., 2005 - Les disulfures, pesticides naturels : le cas du DMDS, disulfure de diméthyle. *AFPP septième conférence internationale sur les maladies des plantes*.

Ciesla Y., 2013 - Etude de la perméabilité vis à vis du DMDS de films plastiques utilisés en désinfection des sols en conditions de température et d'humidité relatives élevées. *Rapport*.

Ciesla Y., 2014 Etude de la perméabilité vis à vis du DMDS de films plastiques utilisés en désinfection des sols en conditions de température et d'humidité relatives élevées. *Rapport*.

Fargier P., Rampon C., Charles P., Fouillet T., Descamps S., du Fretay G. et le groupe de travail SRAL , 2013 - Un fumigant de sol déjà utilisé pour la désinfection des sols dans le monde, et pour des usages industriels, testé sur laitue, melon, carotte et pomme de terre. *Phytoma* n°668.

Fouillet T., Rebizak R., Descamps S., Ciesla Y. and Guery B., 2014 - Development of a New Gastight Film Containing EVOH 301. *Proceedings of the VIIIth international symposium and non-chemical soil and substrate disinfestation*

Papiernik S. K., Yates S. R., Chellemi D. O., 2010 - A standardized approach for estimating the permeability of plastic films to soil fumigants under various field and environmental conditions. *Journal of Environmental Quality*, Volume 39.

Qian, Y., Kamel, A., Stafford, C., Nguyen, T., William J. Chism, W.J., Dawson, J., Smith, C.W., 2011 - Evaluation of the Permeability of Agricultural Films to Various Fumigants. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 9711–9718.