

LE SAVON DE CUIVRE POUR DIMINUER LES DOSES DE CUIVRE CONTRE LE MILDIOU ?

Domaine de Vens-le-Haut, DVH

Georges SIEGENTHALER

www.domaineevens.com

F - 74910 Seyssel le 21.10.2016

MODE D'ACTION DU CUIVRE

- seul le ion métallique Cu^{2+} est toxique. Le zoospore est tué quand il entre en **contact** avec des atomes de Cu^{2+} .
- le Cu^{2+} se lie fortement aux protéines et à certains métabolites vitaux qu'il inactive. C'est de cette manière qu'il tue les zoospores du mildiou.
- le Cu^{2+} n'agit pas par voie systémique.
- tous les sels de Cu sont rapidement lessivés par la pluie et ne sont actifs que s'ils sont en concentration suffisante dans le film d'eau sous la feuille dans laquelle les zoospores vont se déplacer vers les stomates

PROTOCOLE DU TRAITEMENT AU CUIVRE

Les dérivés du cuivre les plus utilisés sont le sulfate de cuivre CuSO_4 , l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$, et l'oxyde cuivreux Cu_2O .

Quel que soit le sel, 30 à 40 % du Cu sur les feuilles sont lessivés après 20 mm de pluie.

Il est donc plus efficace d'effectuer des traitements à faibles doses de cuivre et de les renouveler régulièrement.

Positionner le premier traitement:

- maturation des zoospores et eau libre sur les feuilles (film d'eau)
- température moyenne $>10^\circ\text{C}$
- avant l'apparitions des foyers primaires, en cas de fort risque. Sinon après ceux-ci en cas de faible/moyen risques.

Renouveler la protection:

- si pluie contaminatrice est annoncée
- si le dernier traitement est lessivé : > 20 mm de pluie
- s'il y a de nouvelles pousses non protégées.

LE CUIVRE EST AUSSI UN OLIGOELEMENT

Le cuivre est indispensable, en très petite quantité, au métabolisme des végétaux:

- synthèse des protéines, polyphénols, anthocyanes, cytochromes, production d'énergie, métabolisme de l'azote.

Une carence peut provoquer des maladies.

Cependant :

les carences en cuivre sont très rares en raison de son abondance dans les sols et particulièrement ceux des vignes !

CUIVRE ET TOXICITE (1)

C'est un produit très efficace contre le mildiou.

Mais aussi très toxique pour les vers de terre, les micro-organismes du sol, les mycorhizes, les champignons, les algues et les organismes aquatiques.

C'est un métal donc il n'est pas biodégradable. Il s'accumule dans le sol en le rendant toxique.

Malgré sa toxicité, il est autorisé en agriculture biologique.

Sans le cuivre, il n'y a pas d'agriculture biologique !

IMPORTANCE DE LIMITER SON UTILISATION !

TOXICITE DU CUIVRE (2)

Pour l'homme :

Le sulfate de cuivre pentahydraté est :
modérément toxique par voie orale et peu toxique par voie cutanée et par inhalation.

Il peut causer une irritation sévère des yeux, mais est peu irritant pour la peau ou les voies respiratoires.
Ce n'est pas un sensibilisant cutané.

Mieux vaut risquer la toxicité du cuivre qui est réversible que la toxicité des pesticides/herbicides de synthèse qui sont cancérogènes et classés perturbateurs endocriniens.

REGLEMENT BIO

6 kg de Cu métal/ha/an sur une moyenne de 5 ans
Dans certains pays (Suisse, Allemagne...), c'est **4 kg**

Même dans les années difficiles, en suivant une bonne gestion des traitements, on peut utiliser 2 kg Cu/ha/an et moins.

La découverte d'un dérivé du cuivre moins lessivable permettrait de diminuer encore les doses.

L'idéal serait une dose équivalente à celle d'un oligoélément foliaire, c'est-à-dire **moins de 1 kg de Cu/ha/an** tout en garantissant une protection optimale.

DOSE IDEALE DE CUIVRE

La dose moyenne d'utilisation est:

~ 0.25 % Cu/ha/passage

(200 L/ha, 10 passages).

Une dose idéale serait de moins de 1 kg Cu métal/ha/an ou moins de 100 g Cu/ha/passage, (200 L/passage):

< 0.05 % Cu/ha/passage

Ceci n'est possible que si on a un dérivé de Cu très peu lessivable et capable de libérer suffisamment de ions Cu^{2+} pour tuer les spores de mildiou.

Une réduction de 5 fois et plus de la dose moyenne actuelle.

LE CUIVRE ET SES DERIVES

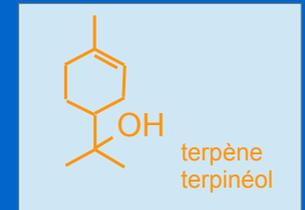
- Les sels de cuivre utilisés actuellement **ne sont peut-être pas les meilleurs dérivés pour traiter les végétaux contre le mildiou**. Ils libèrent tous des ions Cu^{2+} en milieu aqueux et sont donc identiquement actifs.
- Selon IFV il n'y a pas de différence significative au lessivage entre ces différentes formes de cuivre suggérant qu'**ils adhèrent tous très faiblement à la surface des végétaux**.
- Seule la pluviométrie a une incidence sur le lessivage et le conseil de renouvellement du traitement après 20 mm de pluie !
- **Trouver un dérivé du Cu qui adhère mieux à la surface du feuillage** afin de retarder son lessivage permettrait de **diminuer les doses de Cu**. Ce dérivé devrait aussi libérer suffisamment d'atomes de cuivre pour détruire les zoospores.

CERTAINS ADJUVANTS POTENTIALISENT L'EFFICACITE DU CUIVRE

Les mouillants (surfactants) à base de **savons** et les terpènes ajoutés en petites quantités dans la bouillie augmenteraient son efficacité par:



- amélioration du sprayage et de l'étalement de la bouillie sur la surface du végétal
- limitation du lessivage



Actuellement, il n'y a pas d'explication claire de ces allégations car pratiquement toutes les bouillies commercialisées contiennent déjà des surfactants.

Par contre, les savons ont un comportement unique vis-à-vis du cuivre que n'ont pas les terpènes.

UN SAVON C'EST QUOI ?

Lorsqu'on fait réagir (hydrolyse) une huile végétale (olive, lin, etc) avec de la soude (hydroxyde de sodium, NaOH), on obtient un savon solide (savonnette). Avec de la potasse (hydroxyde de potassium, KOH), on obtient du savon noir ou savon mou. **Un savon, c'est des acides gras obtenus par hydrolyse d'une huile et liés avec un ion métallique.**

Formule du savon :

acides gras – sodium (Na⁺)

acides gras – potassium (K⁺)



Suivant l'origine de l'huile, la composition en acides gras est différente:

huile de lin: acide linoléique (C18:3 ω -3) 56%, oléique (18 :1 ω -9) 18%, linoléique C18:2 ω -6) 15% ; total C18 insaturés= 89%

huile d'olive: oléique 71%, acide linoléique 10%: acide palmitique C16, 11% : total C18 insaturés : 81%. Plus un peu de C16.

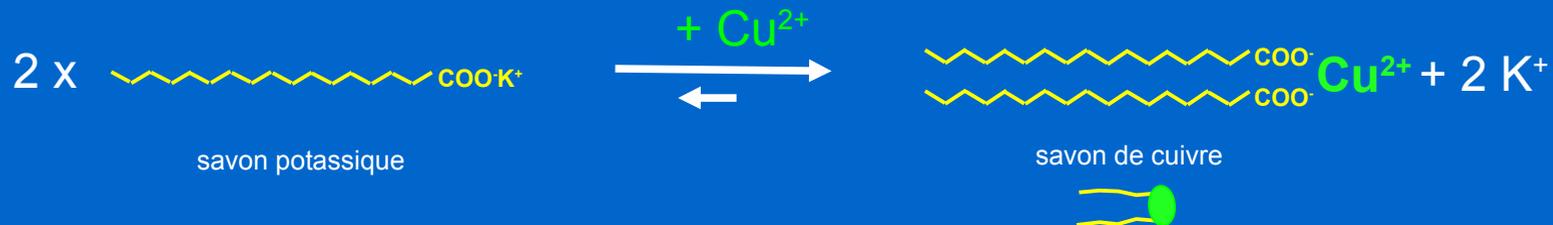
Dans ces cas un savon, c'est avant tout des sels d'acides gras en C18 insaturés.

SAVON DE CUIVRE

Le Cu^{2+} a une très grande affinité vis-a-vis des acides gras et forme des complexes stables que l'on nomme savon de cuivre. Ces savons de cuivre ont des propriétés très différentes des savons communs de Na ou K.

En mélangeant une solution de sulfate de Cu^{2+} à une solution de savon de K dans des proportions définies, le Cu^{2+} va se substituer au K^+ ou au Na^+ du savon. Le Cu^{2+} ayant 2 charges positives, il lui faudra 2 acides gras de charge négative pour neutraliser la molécule qui va devenir **très lipophile et donc insoluble dans l'eau**.

En laboratoire, c'est assez facile à faire, dans un garage aussi !



PROPRIETES DU SAVON DE CUIVRE

Les savons à huile de lin contiendront plus d'acides gras poly-insaturés que ceux à l'huile d'olive. Ils seront mieux dispersibles. Il existe aussi des savons commerciaux de composition inconnues !!

Leur synthèse en milieu aqueux **forme une émulsion de couleur bleu-vert intense** car ce savon est **insoluble dans l'eau**. On peut l'extraire avec des solvants apolaires (pétrole par exemple).

Les savons de Cu sont connus depuis une trentaine d'années et sont utilisés comme substances anti-corrosives pour la synthèse de semi-conducteurs, de nanotubes et de peintures. Ils montrent aussi une activité antifongique pour le bois et les végétaux.

SYNTHESE DU SAVON DE CUIVRE

Pour faire un essai de **100 ml de savon de cuivre à 0.1% de cuivre métal**.

Le savon Mouillant Biofa* à ~ 13 % d'acides gras est mélangé à 75 ml d'eau. Dans un autre récipient, le sulfate de cuivre 5 x hydraté pur (0.4 g) est dissout dans 25 ml d'eau. La solution de sulfate est ajoutée à la solution de savon sous agitation. Ne pas faire l'inverse pour éviter la formation de grumeaux. Laissez reposer 15 min à 25 °C. (Corrigez la quantité de savon en fonction de sa concentration, par ex. mettre 7.7 x plus de Mouillant Biofa*). L'oléate (OI) est pris comme acide gras C18 représentatif des savons végétaux.



Si l'on utilise la bouillie bordelaise (BB) à la place du sulfate de Cu, il faudra prendre 0.5 g de BB.

Le sulfate de cuivre $5x\text{H}_2\text{O}$ contient 25.45 % de Cu métal. La bouillie bordelaise RSR Disperss contient 20 % de Cu métal (Masse molaire: sulfate de Cu- $5\text{H}_2\text{O}$: 249.6 g/mol. Savon de cuivre essentiellement oléate env 282 g/mol. Cu(OI)_2 627 g/mol, (10 % de Cu)). Savon Mouillant Biofa provient de sàrl Jacques Moreau, 71430 Grandvaux

PREUVE DE LA SYNTHÈSE DU SAVON DE CUIVRE

Comment être sûr qu'en mélangeant du savon à une solution de sulfate de cuivre on obtient bien un savon de cuivre ? La littérature scientifique donne les indications ci-dessous :

- Lors du mélange, il se forme une émulsion de couleur intense et plus verdâtre que le sulfate de cuivre bleu pâle. C'est assez spectaculaire !
- Le savon de cuivre, très lipophile car il a 2 acides gras, est soluble dans les solvants apolaires comme le pétrole alors que le sulfate de cuivre ne l'est bien sûr pas.

Les expériences suivantes vont démontrer que le savon de cuivre peut s'obtenir lors de la préparation des bouillies au sulfate de cuivre

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Protocole expérimental sur la diapo précédente



1.) solution de sulfate de Cu
2.) 1.) plus pétrole
-> le sulfate bleu pâle reste dans l'eau



3.) sulfate de Cu plus savon
2.) 3.) plus pétrole
-> la solution devient plus foncée le Cu passe dans le pétrole



5.) solution de bouillie bordelaise (BB)
6.) 5.) plus pétrole
-> le Cu reste dans l'eau



7.) BB plus savon
8.) 7.) plus pétrole
-> le Cu passe partiellement dans le pétrole



9.) solution de sulfate de Cu plus oléate de Na. -> tout le Cu est sous forme huileuse.
10.) solution de sulfate de Cu plus savon noir Marius Fabre
-> aspect bizarre, important dépôt !

Résultats :

- A). Le sulfate de Cu seul (flacon 1 et 2) et celui de la BB (flacon 5 et 6) ne passent pas dans la phase du pétrole au-dessus de la phase aqueuse.
- B). L'ajout de la solution de sulfate de Cu dans le savon de K (Biofa) (flacon 3) provoque un changement de couleur (bleu-vert) et une augmentation de son intensité.
Ce produit bleu-vert est soluble dans le solvant apolaire (pétrole) (flacon 4) indiquant la synthèse d'un nouveau dérivé du Cu: le savon de cuivre, qui possède des propriétés opposées au sulfate de Cu ! Une autre preuve de la synthèse du savon de Cu flacon 9) avec un acide gras pur, l'oléate de Cu.
- C). Les solutions laiteuses bleu (flacons 3 et 4) sont provoquées par les différentes solubilités des acides gras (différente longueurs e chaînes et degrés d'insaturation) qui composent le savon utilisé (origine végétale, mode de préparation, additifs). Les essais avec la BB (flacon 7 et 8) sont aussi moins nets en raison de la présence dans la BB de chaux et d'agents de dispersion.
L'utilisation de ce savon noir (figure 10) provoque un important dépôt et une solution atypique. A éviter !

Remarques. Le protocole pour la synthèse du savon de cuivre est décrit sur la diapo précédente. L'eau utilisée était déminéralisée. Le sulfate de Cu est pentahydraté. Le savon potassique (K) liquide est celui de Biofa avec une teneur en acides gras de 12-15%. La bouillie bordelaise (BB) RSR Disperss (BB) à 20 % de Cu. Le pétrole est un pétrole rectifié.) Le savon noir mou à l'huile d'olive provient de la maison Marius Fabre. L'oléate de Na est préparé à partir d'acide oléique pur neutralisé avec NaOH.

EMULSION DE SAVON DE CUIVRE

Si l'on veut obtenir une émulsion de savon de Cu fine et stable (plusieurs jours) il est important de verser le sulfate de Cu dans la solution de savon de K (flacons 23 et 24) et non l'inverse (flacon 22) pour éviter la formation de grumeaux.

Dans le protocole de synthèse du savon de Cu, l'utilisation de 6.9 g de Mouillant Biofa (valeur stoechiométrique) donne une émulsion fine et stable de pH entre 6-7. L'utilisation d'un léger excès de 8 g de Mouillant Biofa favorise la réaction chimique et compense la dureté de l'eau du robinet. On obtient aussi une émulsion fine et stable, avec un pH entre 7-8. Ces 2 solutions sont très voisines de la neutralité du pH. La solution de sulfate de cuivre seule a un pH de 4.

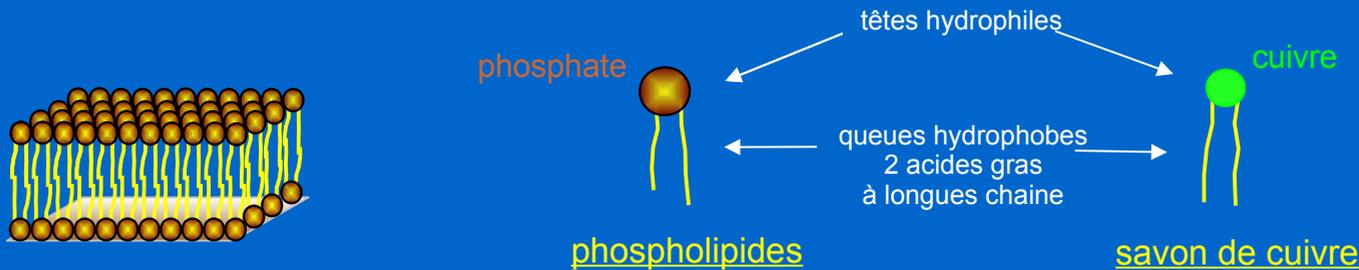


Même conditions expérimentales que pour la synthèse : flacon 22, la solution de savon est versée dans la solution de Cu. Flacon 23 avec 8 g de Mouillant Biofa, flacon 24 avec 6.9 g.

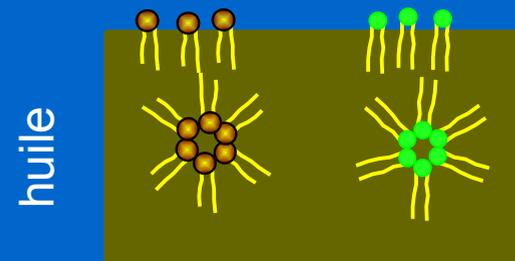
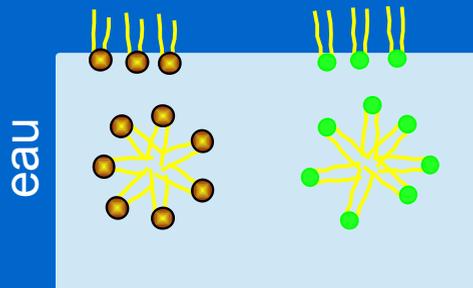
Attention tous les savons de K commerciaux ne se valent pas.
Ils forment souvent des agrégats et des dépôts !

COMPORTEMENT DU SAVON DE CUIVRE

Grande ressemblance structurale entre phospholipides constituant essentiels des membranes cellulaires et le savon de cuivre

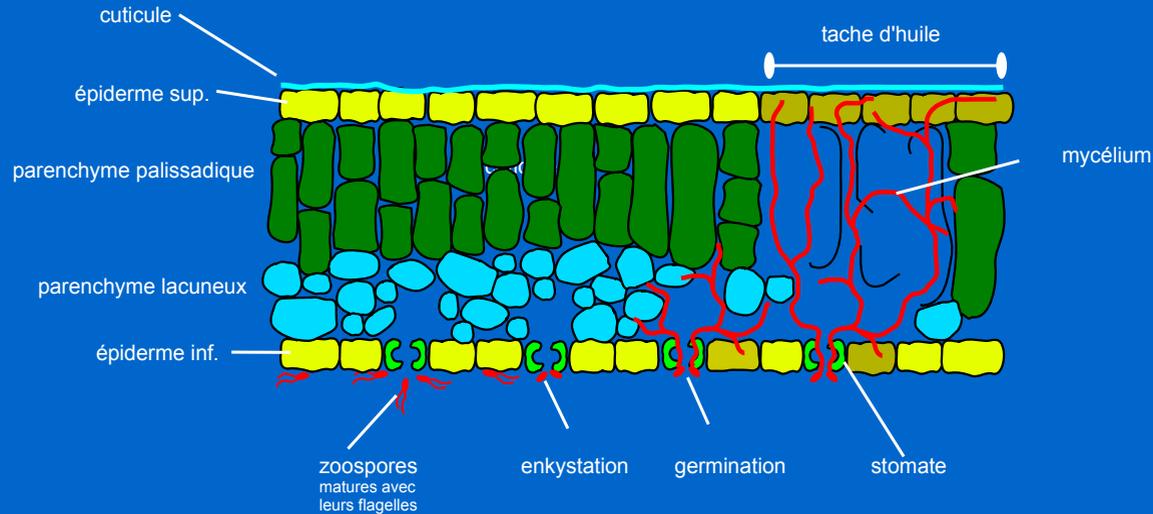


membrane cellulaire
bi-couches de phospholipides



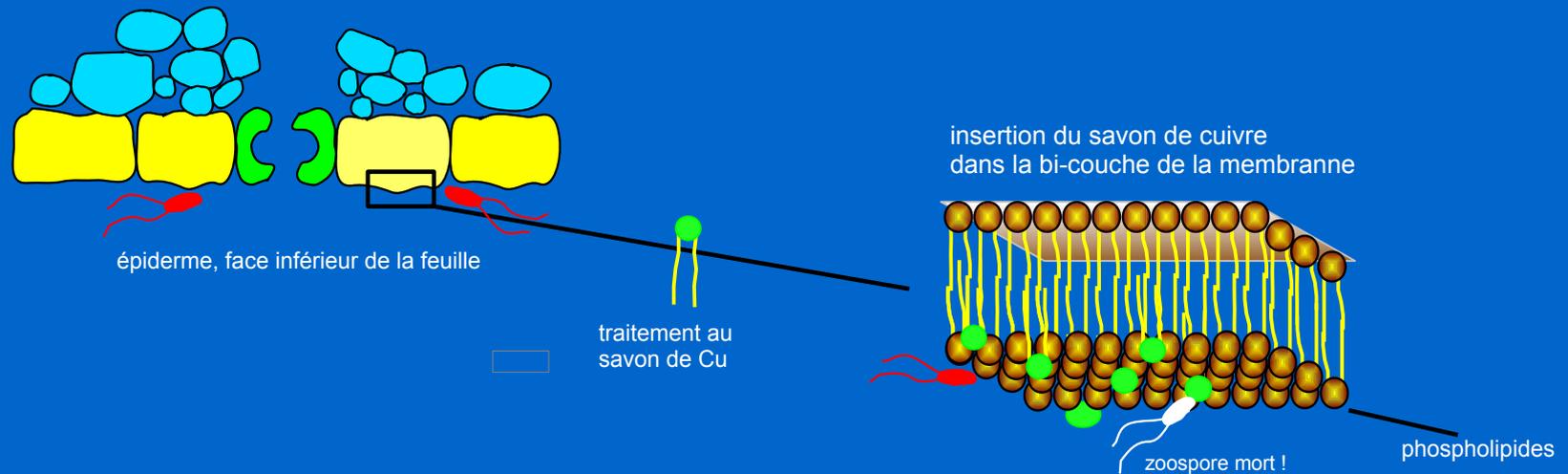
Formation de micelles

ATTAQUE D'UNE FEUILLE PAR LE MILDIOU



A maturation, des zoospores nagent grâce à leurs flagelles dans le film d'eau qui recouvre la partie inférieure de la feuille et pénètrent dans les stomates. Le mycélium envahit les tissus de la feuille pour s'en nourrir et les tue (tache d'huile).

ANCRAGE DU SAVON DE CUIVRE



La structure du savon de Cu est très similaire aux phospholipides de la membrane des cellules notamment par ses 2 queues d'acides gras à longues chaînes greffés sur le groupe polaire cuivre.

Il n'est pas exclu que le savon de Cu s'insère par ancrage dans la structure de ces membranes.

La liposolubilité et la ressemblance aux phospholipides du savon de cuivre impliquent une forte adsorption sur l'épiderme du feuillage.

SAVON DE CUIVRE VERSUS DIMINUTION DE LA DOSE DE CUIVRE

1). La faible quantité adjuvants conseillé pour le Mouillant Biofa à ajouter dans la bouillie (env. 0.5 - 1 L/ha) peut produire au **maximum 15 g de Cu métal/ha sous forme de savon**; ce qui est évidemment très peu.

2). La BB est moins efficace que le sulfate de Cu pur pour produire le savon de cuivre car elle contient de la chaux et des dispersants. Ce qui va diminuer encore la fraction du savon de Cu formé et **expliquerait le faible effet bénéfique de l'adjuvant Mouillant Biofa dans ces conditions d'utilisation.**

A contrario :

Le mélange dans les bonnes proportions du sulfate de Cu pentahydraté pur et du Mouillant Biofa transformera pratiquement tout le sulfate de Cu en savon de cuivre.

En vue des propriétés du savon de cuivre ce protocole permettrait de diminuer significativement la dose de Cu métal lors des traitements.

TESTS PRELIMINAIRES DE LA BOUILLIE DE SAVON DE CUIVRE

Des essais préliminaires à 1 g de Cu métal/L (0.1 %) sur une petite surface de vigne en pleine croissance :

- pas de phyto-toxicité
- très peu de lessivage
- bonne protection contre le mildiou

Si vous êtes convaincu par cette démonstration :

tester cette bouillie à plus grande échelle sur des végétaux différents (vignes, oliviers, autres) et en variant la dose de départ de 100 g Cu métal (400 g sulfate de Cu pentahydraté) par hl.

[Merci de vos remarques et suggestions : contact@domainedevens.com](mailto:contact@domainedevens.com)

COMMENT PREPARER LA BOUILLIE DE SAVON DE CUIVRE*

Pour 100 L de bouillie de savon de cuivre à 100 g de cuivre métal par 100 L (0.1%).

Dans le pulvérisateur, préparer la solution de savon en ajoutant 8 kg de Mouillant Biofa dans 80 L d'eau. Dans un récipient différent, dissoudre complètement 0.4 kg de sulfate de cuivre pentahydraté** dans environ < 10 L d'eau. Ajouter lentement, sous agitation, le sulfate dans le savon et pas le contraire ! Compléter à 100 L avec de l'eau.

Ne pas utilisé la BB.

Remarques: Par rapport à l'équation chimique, un peu plus de savon Mouillant Biofa est ajouté pour des raisons de stabilité de l'émulsion et de pH.

* L'utilisation de cette bouille nécessite toutes les précautions d'usage de produits phytosanitaires à base de cuivre. L'utilisateur de cette bouillie est entièrement et seul responsable de tout effet toxique sur l'homme, sur les végétaux traités et sur l'environnement.

** Ce sulfate de Cu pur se trouve facilement dans le commerce, emballage de 1- 25 kg.

COMPATIBLE AVEC LE SOUFRE MOUILLABLE

En viticulture biologique le soufre mouillable à 2 % est souvent ajouté à la BB pour limiter les passages. Qu'en est-il avec le savon de cuivre ?

Flacon 25: BB (0.5 g) et soufre mouillable Biofa (2 g) dans 100 ml. **Flacon 26:** Savon Biofa (8 g), BB (0.5 g) et soufre mouillable Biofa (2 g) dans 100ml. **Flacon 27:** Savon Biofa (8 g), sulfate de Cu (0.4 g) et soufre mouillable Biofa (2 g) dans 100ml.



Sédimentation du soufre après 3 jours

On constate qu'avec la BB la couleur bleu-verdâtre du savon de cuivre est masquée par la suspension de soufre, alors qu'avec le sulfate de Cu elle ne l'est que partiellement. Un léger dépôt de soufre est aussi présent dans les 3 flacons.

Conclusion: l'ajout de soufre mouillable n'interfère pas avec le savon de Cu

OCTANOATE DE CUIVRE

On peut trouver sur internet un savon de Cu: l'octanoate de Cu. Il est préparé à partir d'acide octanoïque ou caprylique et un sel de Cu. L'acide caprylique est un acide gras saturé à chaîne courte (C8) qui possède aussi des propriétés fongicides et bactéricides ! Il est obtenu à partir de la graisse de coco ou de palme. C'est un acide gras moins lipophile que les acides gras à longues chaînes et donc plus lessivable. L'octanoate de Cu aura une adhérence plus faible sur le feuillage que les savons de Cu à longues chaînes.



octanoate de cuivre

L'octanoate de Cu commercial se vend concentré à 1.8 % Cu. Il est à diluer de 100 x. Pour roses, fruits et légumes.

Contre: oïdium, mildiou, black rot et alternariose.

CONCLUSION

Nous avons montré que du savon de cuivre, en petites quantités, était formé lorsque de la BB était mélangée avec du savon de K Mouillant Biofa. **La présence de savon de cuivre pourrait expliquer l'effet bénéfique de l'adjuvant Biofa.**

La BB contient de la chaux (hydroxyde de calcium) qui forme aussi des savons de Ca avec le savon de K aux dépens de la synthèse de savons de cuivre. Nous avons montré que la BB est moins efficace que le sulfate de Cu pentahydraté pour faire du savon de cuivre. Le savon basique corrige “ l'acidité ” du sulfate de Cu.

Une concentration de Mouillant Biofa environ 8 fois plus élevée que celle recommandée par le fabricant représente environ 1% de savon de K pur/hl. Ce savon est “neutralisé” par le sulfate et ne doit pas présenter de risques de toxicité pour la vigne (éviter de traiter à la floraison !).

Le savon de Cu est potentiellement un dérivé prometteur contre le mildiou, mais il doit encore faire ses preuves à grandes échelles.

Le savon de cuivre est très lipophile et devrait être adsorbé plus fortement sur la peau. Sa toxicité n'est pas connue. Prenez toutes les précautions d'usage et conformes aux produits phytosanitaires toxiques.