

## CARACTERISATION PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE DES COMPLEXES METALLIQUES FULVIQUES ET HUMIQUES

### I. CARACTERISATION DES COMPLEXES PREPARES AU LABORATOIRE\*

P. JAMBU, T. DUPUIS et M. GARAIS

*Laboratoire de Pédologie de l'Université de Poitiers, Route de Chauvigny,  
86 022 Poitiers, France*

(Reçu le 16 mars 1974)

Humic and fulvic acid complexes prepared *in vitro* with metals (Fe and Ca) or extracted from soil with alkaline solutions were characterized by DTA under O<sub>2</sub>. Their behaviour in the alkaline solutions usually used to extract humic substances from soils was studied.

De nombreux travaux ont été consacrés à la caractérisation des complexes organo-minéraux des sols, mais les auteurs ont surtout étudié la fraction extractible par divers réactifs. Il est cependant très difficile d'interpréter les résultats car on ignore si les complexes ainsi obtenus existaient bien dans le milieu naturel ou s'ils ont été formés (ou tout au moins transformés) au cours de l'extraction [1].

L'identification par ATD est un moyen commode pour l'étude de certains complexes du sol. Jusqu'ici nous avons utilisé cette technique pour préciser les conditions d'existence de complexes organo-minéraux préparés au laboratoire à partir d'acides humiques ou fulviques purifiés.

Dans ce mémoire, nous n'envisagerons que les complexes de fer ou de calcium formés par les acides fulviques ou humiques de sols neutres ou faiblement acides.

Nos recherches portent essentiellement sur les complexes réputés extraits du sol par les solutions alcalines (hydroxyde de sodium, pyrophosphate de sodium) couramment utilisées pour disperser les colloïdes organiques. Cela nécessite que nous déterminions au préalable quelle est l'action propre de ces solutions sur les acides fulviques ou humiques purs, ainsi que sur les complexes organo-minéraux qu'ils forment *in vitro*.

Ensuite, nous tenterons de déceler l'existence de composés humo-métalliques en soumettant directement à l'ATD des échantillons de sol humifère.

\* Etude effectuée dans le cadre du programme de travail de l'Equipe de Recherche Associée au Centre National de la Recherche Scientifique n° 220 (Pédologie des Pays Atlantiques).

### [ — Caractérisation des complexes préparés au laboratoire

Avant d'examiner le comportement thermique des acides humiques et de leurs dérivés, rappelons brièvement les conditions opératoires.

Les courbes ATD sont enregistrées à partir de poudres desséchées, diluées dans l'alumine calcinée dans la proportion 1/10. Nous les avons chauffées sous balayage d'oxygène en Microanalyseur Thermique Différentiel Bureau de Liaison, licence C. N. R. S., à la vitesse de 500°/heure.

#### A — Caractères des acides fulviques et humiques purifiés

Ces acides, colloïdes organiques riches en fonctions carboxyliques et phénoliques, ont été extraits d'un anmoor calcaire par le pyrophosphate de sodium. Ils ont été purifiés par dialyse contre une solution diluée d'acides chlorhydrique et fluorhydrique, puis séchés sous vide à 40°.

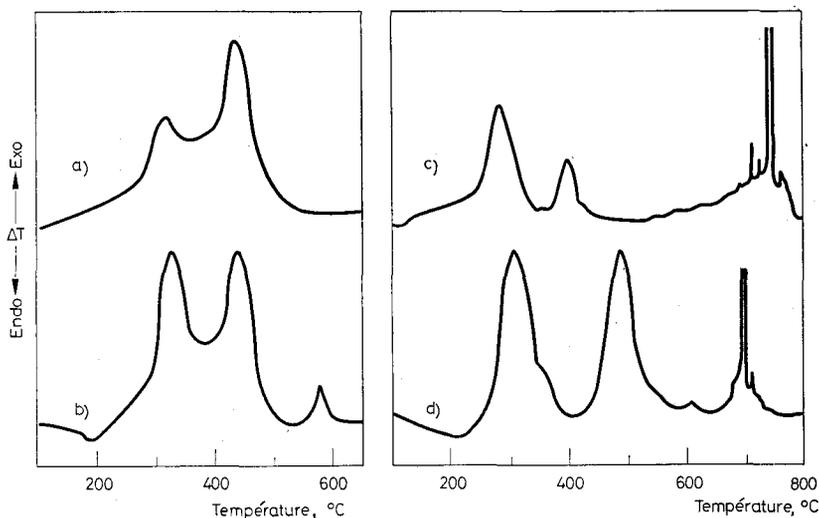


Fig. 1. Courbes ATD sous oxygène: a— d'un acide humique purifié; b— d'un acide humique purifié dispersé dans  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0.1 M et dialysé jusqu'à pH 7.8; c — d'un acide humique purifié dispersé dans  $\text{NaOH}$  0.1 N dialysé jusqu'à pH 6.0 et séché; d — d'un acide humique purifié dispersé dans  $\text{NaOH}$  0.1 N dialysé jusqu'à pH 4.0 et séché

Les courbes ATD montrent deux pics d'oxydation culminant à 315° et 440° (Fig. 1a). On peut attribuer le premier accident au départ d'une fraction volatile. Le second correspond à la combustion du squelette carboné qui contient encore quelques fonctions oxygénées [2].

### B — Action des solutions alcalines sur les acides fulviques et humiques purifiés

Nous avons caractérisé les produits formés par les acides purifiés et les ions minéraux des solutions d'extraction ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ). Pour préparer ceux-ci, nous avons mis les acides en contact pendant une heure avec l'hydroxyde de sodium en solution 0,1 N ou le pyrophosphate de sodium en solution 0,1 M (100 mg dans 100 ml). L'étude par ATD exige l'élimination préalable de l'excès de réactif: dans ce but, nous avons dialysé les pseudosolutions obtenues contre de l'eau distillée. Au cours de la dialyse, nous avons effectué des prélèvements à différents pH pour suivre l'influence de la déminéralisation sur la composition et les propriétés thermiques des composés apparus.

Quand on dialyse des pseudosolutions d'acides humiques dispersés dans la soude 0,1 N, il se forme une série d'humates que l'on peut différencier par leur courbe ATD. Ces humates s'oxydent en trois étapes [3]. Un premier pic apparaît vers 300°. Le maximum d'oxydation du second pic varie avec la teneur en sodium; il s'élève progressivement de 410 à 520° quand les fonctions acides se libèrent (Fig. 1c, d). Le troisième pic correspond à des réactions secondaires très caractéristiques: le carbone conservé en présence du carbonate de sodium formé au cours du chauffage s'oxyde brutalement entre 680° et 770°; le carbonate se décompose en même temps.

Vers la fin de la dialyse, quand les fonctions fortement acides restent seules salifiées (150 à 180 meq Na/100 g d'acides humiques), le second pic de la courbe ATD culmine à 490°.

En opérant dans les mêmes conditions avec du pyrophosphate de sodium 0,1M, on obtient des courbes ATD assez semblables à celles des humates de sodium étudiés plus haut, mais la troisième étape d'oxydation, relativement faible, se produit vers 580° (Fig. 1b). Nous verrons plus loin que cette région est caractéristique de l'oxydation des complexes phosphatés.

### C — Caractères des complexes de fer et de calcium

Précédemment, nous avons mis en évidence diverses formes de liaison entre le fer ou le calcium et des acides humiques ou fulviques purifiés. Le comportement thermique des dérivés obtenus en présence de fer [4–5] et de calcium [6–7] est résumé brièvement dans le tableau 1. Seules y figurent les températures correspondant au maximum des pics exothermiques marquant les étapes de l'oxydation.

L'ATD permet de distinguer deux formes complexes entre le calcium et les composés humiques (Fig. 2a, b). La première, où le calcium est lié aux seules fonctions carboxyliques, est dispersable dans l'eau. La seconde est floculée: le calcium y est lié à la fois aux fonctions phénoliques et carboxyliques.

Avec le fer, il apparaît trois complexes pseudosolubles anioniques (Fig. 2e, f, g) à partir des ions  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{++}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ . La dispersion des formes ferriques n'est appréciable qu'en présence de cations alcalins. La forme la plus riche en fer ferrique (ion  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ) existe seule aux pH élevés. Le complexe ferreux et le

Tableau 1

Température en °C des maximums d'oxydation sur les courbes ATD des différents complexes de fer et de calcium

		Acides humiques			Acides fulviques		
Calcium	<i>Forme pseudosoluble</i>	315		515	315		505–530
	<i>Forme floculée</i>	315	400	520	315	380	520
Fer	<i>Forme pseudosoluble avec:</i>						
	Fe <sup>++</sup> (pH ≤ 5)			380		380	
	Fe(OH) <sup>++</sup> (pH < 7)			470			480
	Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (pH ≥ 7)			450			450
	<i>Forme floculée avec:</i>						
	Fe(OH) <sub>3</sub>	280–335			270		
Fer + Calcium	<i>Forme floculée</i>	280	345				
Fer ou Calcium + argile	<i>Forme floculée</i>	315–335					

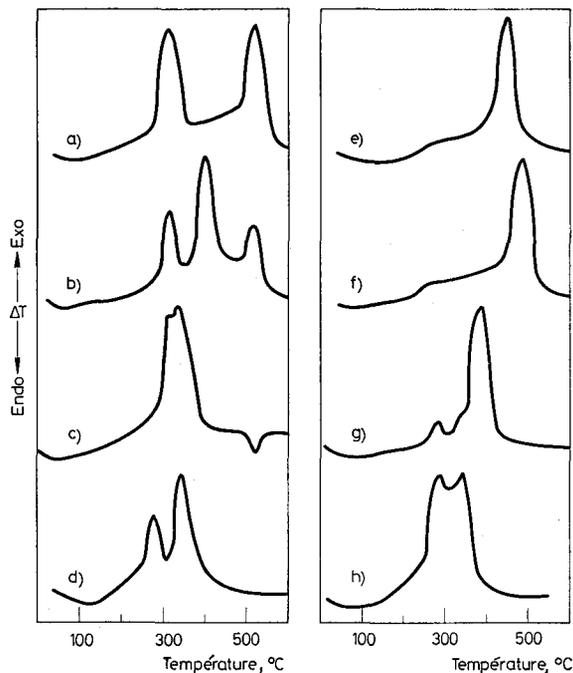


Fig. 2. Courbes ATD sous oxygène des complexes formés entre les acides humiques et le fer ou le calcium: a – complexe de calcium – forme dispersée; b – complexe de calcium – forme floculée; c – complexe de calcium ou de fer III floculé en présence d'argile; d – complexe de fer III floculé en présence de calcium; e – complexe ferrique dispersé [forme Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>]; f – complexe ferrique dispersés [forme Fe(OH)<sup>++</sup>]; g – complexe ferrique dispersé; h – complexe de fer III floculé avec Fe(OH)<sub>3</sub>

complexe ferrique obtenu avec les ions  $\text{Fe}(\text{OH})^{++}$  peuvent coexister entre pH 4 et pH 5.5. A côté des formes complexées, le fer bivalent peut aussi occuper les sites échangeables cationiques.

Si la quantité de fer présente est supérieure au pouvoir complexant de la matière organique, l'ensemble floccule. Il se produit une association thermiquement peu stable où la matière organique est liée à l'hydroxyde de fer par des liaisons hydrogène (Fig. 2h). Quand le complexe de fer floccule en présence de calcium, la courbe ATD du précipité est légèrement différente (Fig. 2d).

Il se forme également des associations quand les humates de fer ou de calcium flocculent avec de l'argile. Ces flocculats sont thermiquement peu stables et présentent des courbes ATD identiques quel que soit le cation de liaison (Fig. 2c).

#### D – Action des solutions alcalines sur les complexes de fer et de calcium

Nous avons utilisé des complexes de calcium flocculés et des complexes de fer flocculés ou pseudosolubles préparés à pH 7.5 et séchés. Nous les avons dispersés dans les solutions alcalines et dialysés comme les acides humiques étudiés au paragraphe précédent.

##### 1 – Action de l'hydroxyde de sodium 0.1 N

###### Cas d'un complexe de calcium

Les acides humiques saturés en calcium se présentent principalement sous forme flocculée. Ce flocculat se disperse lentement dans l'hydroxyde de sodium. En dialysant la pseudosolution obtenue, les ions sodium fixés à la matière organique s'éliminent très progressivement. A pH 6, il reste encore 100 meq de sodium/100 g d'acides humiques, mais le sodium disparaît quand le pH s'abaisse à 4.5 (tableau 2). Dans le même domaine de pH, le taux de calcium diminue très peu.

Tableau 2

Taux de sodium retenu par un humate de calcium (400 meq Ca/100 g A.H.) et un humate de fer (550 meq Fe III/100 g A.H.) dispersés dans NaOH 0.1 N en fonction du pH de dialyse

pH	meq Na/100 g d'acides humiques (A.H.)				
	6.0	5.5	5.0	4.2	4.0
Complexe de calcium	100	80	10	—	—
Complexe de fer	253	200	147	0	18

L'étude par ATD des poudres issues de prélèvements effectués en cours de dialyse complète ces résultats. Au-dessus de pH 5.2 la courbe des diverses préparations montre les accidents caractéristiques des sels de sodium. Par exemple, à pH 6, observe deux pics exothermiques assez forts culminant à 310° et 495°, suivis d'un accident exothermique brutal culminant vers 700° (Fig. 3a).

Entre pH 5.5 et 5.0 les effets propres au sodium s'atténuent (Fig. 3b, c). A pH 4.5 on obtient une courbe comparable à celle d'un carboxylate de calcium; mais un pic supplémentaire à 440° indique la présence d'acide libre (Fig. 3d).

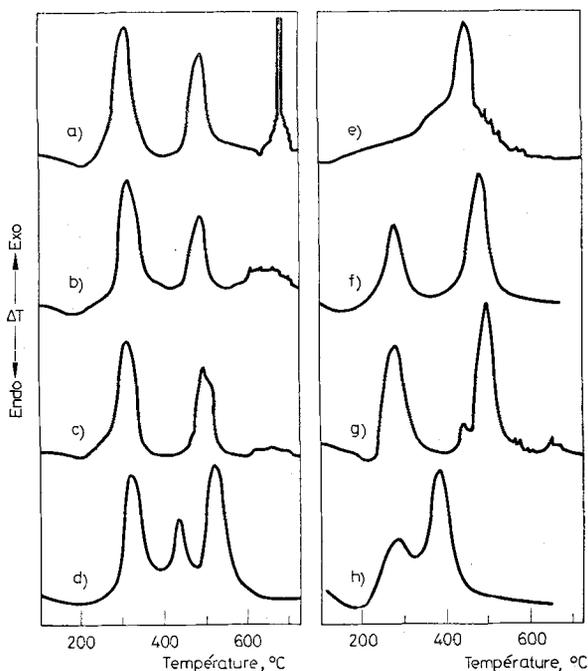


Fig. 3. Courbes ATD sous oxygène

- d'un humate de calcium dispersé dans NaOH 0.1 N et dialysé jusqu'à pH:
  - a — 6.0; b — 5.5; c — 5.0; d — 4.5
- d'un humate de fer dispersé dans NaOH 0.1 N et dialysé jusqu'à pH:
  - e — 7.5; f — 5.5; g — 4.3; h — 4.0

Les fulvates de calcium floculés dans les mêmes conditions se dispersent plus facilement dans l'hydroxyde de sodium. L'étude de prélèvements effectués en cours de dialyse conduit à des résultats comparables.

L'hydroxyde de sodium disperse sous forme de complexe carboxylique les composés humiques floculés par le calcium. Il détruit le complexe où le calcium est lié à la fois aux fonctions OH et COOH. Une partie de ce métal est ainsi libérée tandis que du sodium se fixe à l'état échangeable.

#### *Cas des complexes de fer*

A un pH déterminé, les complexes ferriques préparés en présence d'ions sodium peuvent être floculés ou dispersés selon leur teneur en fer. Les poudres issues de pseudosolutions (ou de floculats contenant moins de 3 000 meq de fer/100 g de

composés humiques) se dispersent intégralement bien que les complexes ferriques soient détruits au-dessus de pH 10 [8]. A ce moment, le fer reste dispersé à l'état de sol d'hydroxyde stabilisé par l'humate de sodium; Muir et al. [9] observent d'ailleurs un processus analogue de dispersion en présence d'acide citrique. Au cours de la dialyse contre de l'eau des sols humo-ferriques dispersés dans l'hydroxyde de sodium à pH supérieur à 10, le fer n'est pas éliminé. Sur le tableau 2, on voit qu'à pH égal, le taux de sodium retenu par les complexes est toujours plus élevé en présence de fer qu'en présence de calcium.

Après séchage, nous avons enregistré les courbes d'ATD sous oxygène des produits apparus. Examinons d'abord l'évolution d'un complexe d'humate ferrique initialement *dispersé*.

Au cours de la dialyse, quand la pseudosolution sodique atteint un pH de 7.5, le complexe est surtout formé avec les ions  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  comme l'indique la présence d'un pic à  $450^\circ$  (Fig. 3e). Au-dessous de pH 7, le complexe caractérisé à l'ATD par un pic culminant à  $480^\circ$  contient le fer sous forme  $\text{Fe}(\text{OH})^{++}$  (Fig. 3f). A un pH variant entre 5.5 et 4.0 le complexe ferrique se détruit; une partie de la matière organique est transitoirement dispersée sous forme d'humate de sodium (pic à  $495^\circ$  suivi d'effets secondaires — Fig. 3g). Puis, la matière organique réduit le fer et il apparaît un complexe ferreux (pic à  $380^\circ$  — Fig. 3h). La teneur en sodium s'abaisse fortement et c'est le fer bivalent qui occupe les sites échangeables [5].

Remarquons que les courbes des complexes dispersés dialysés à des  $\text{pH} \leq 5$  présentent aussi le pic d'oxydation des acides humiques libres ( $440^\circ$ ). Ce pic disparaît dans le cas des produits dialysés jusqu'à une valeur de pH suffisamment basse; le pic correspondant au complexe ferreux subsiste seul.

Par ailleurs, le complexe floculé (pic à  $270^\circ$  à l'ATD) apparaît aussi lors de la dialyse. Il est abondant dès pH 5.5 mais diminue partiellement au moment de la formation du complexe ferreux.

Dans un second temps, nous avons dispersé dans l'hydroxyde de sodium puis dialysé un complexe ferrique *floculé*. On observe les mêmes phénomènes mais, au cours de la dialyse, le précipité apparaît à un pH plus élevé. Une partie de la matière organique reste cependant dispersée.

Les complexes fulviques ont sensiblement le même comportement que les complexes humiques.

En résumé, en l'absence d'ions bivalents, le fer lié à la matière organique se disperse intégralement dans l'hydroxyde de sodium sous forme de sol protégé par les colloïdes humiques. Au cours de la dialyse, il apparaît, en fonction du pH, différentes liaisons entre la matière organique et le fer.

#### *Cas d'un mélange de complexes de fer et de calcium*

Nous avons vu que la dispersion par l'hydroxyde de sodium d'un humate de calcium floculé libère une partie du métal. On sait, d'autre part, que les ions calcium exercent une action floculante sur les humates de fer.

Nous avons donc étudié le comportement d'un mélange d'humates floculés de calcium (300 meq Ca/100 g d'acides humiques) et de fer (2 500 meq Fe III/100 g d'acides humiques), préparés séparément et mis en présence d'hydroxyde de sodium. Isolément, chacun de ces humates est entièrement dispersible dans l'hydroxyde de sodium. Dans le cas d'un mélange à poids égal, la plus grande partie de la matière organique se disperse; la totalité du calcium passe en phase liquide, mais seulement le sixième du fer.

Après centrifugation, dialyse jusqu'à pH 5.5 et séchage de cette solution, l'ATD permet de connaître l'état des complexes dans la poudre obtenue. La courbe présente les accidents exothermiques des complexes ferriques floculés au cours du séchage (pic assez fort à 270°) et dispersés (pic intense à 480°). On voit aussi un pic culminant à 495° qui caractérise le complexe calcique dispersé en présence de sodium; quand on prolonge la dialyse, ce pic apparaît à 520°.

En présence de calcium, le fer lié à la matière organique ne se disperse donc qu'en partie dans l'hydroxyde de sodium. Seul le fer initialement lié sous forme de complexe anionique passe en pseudosolution. Cependant, le taux de dispersion de cette forme complexe varie avec la concentration en calcium [5].

## 2 - Action du pyrophosphate de sodium 0.1 M Cas d'un complexe de calcium

Quand on traite un floculat d'humate de calcium par le pyrophosphate de sodium, la matière organique se disperse entièrement en même temps qu'il apparaît un précipité de phosphate de calcium [10]. Après avoir éliminé celui-ci par centrifugation,

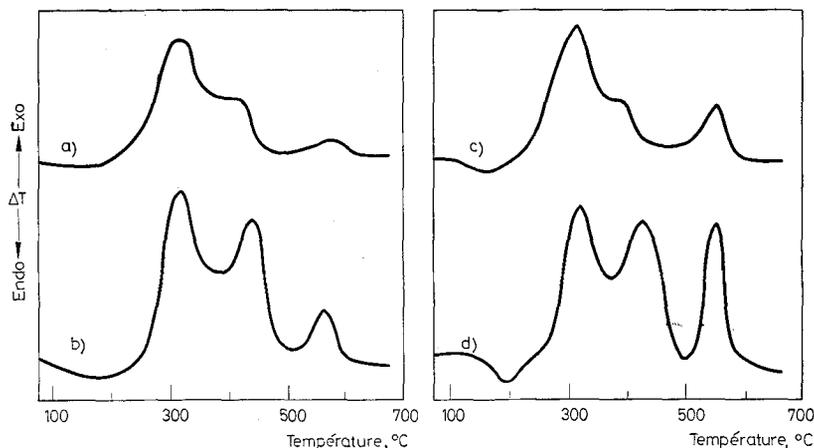


Fig. 4. Courbes ATD sous oxygène:  
— d'un humate de calcium dispersé dans le pyrophosphate de sodium 0.1 M et dialysé jusqu'à pH: a — 5.5; b — 3.6  
— d'un humate de fer dispersé dans le pyrophosphate de sodium 0.1 M et dialysé jusqu'à pH: c — 5.5; d — 3.6

nous avons dialysé la pseudosolution surnageante contre de l'eau distillée et examiné les prélèvements effectués à différents pH.

La matière organique se trouve surtout à l'état sodique (Tableau 3); cependant, une partie faible mais constante du calcium initial (80 meq Ca/100 g de matière organique) reste dans la pseudo-solution. L'examen des courbes ATD indique que ce calcium est probablement incorporé dans un complexe phospho-humique: la décomposition de la fraction organique se manifeste (Fig. 4a, b) par des pics d'intensité moyenne culminant vers 560–580°. Les deux premières étapes d'oxydation (maximum à 310 et 440°) peuvent être attribuées à la combustion de sels de sodium.

Tableau 3

Taux de sodium retenu par un humate de calcium (400 meq Ca/100 g A.H.) et un humate de fer (550 meq Fe III/100 g A.H.) dispersés dans le pyrophosphate de sodium 0.1 M en fonction du pH de dialyse

	meq Na/100 g d'acides humiques (A.H.)					
pH	6.0	5.5	4.9	4.1	3.6	3.5
Complexe de calcium	720	610		410		146
Complexe de fer		1400	488		365	

Le pyrophosphate de sodium est donc un très bon dispersant de la matière organique liée au calcium. Mais presque toute cette matière organique est mise en pseudosolution à l'état sodique, différent de son état initial.

#### *Cas des complexes de fer*

En traitant de la même manière une préparation d'humate ferrique floculé ou dispersé, des complexes entre la matière organique et les ions ferriques et phosphoriques apparaissent en pseudosolution. Au cours de la dialyse de telles pseudosolutions, il faut renouveler fréquemment l'eau distillée, sinon la matière organique traverse la cellophane en même temps que les ions phosphoriques et le fer. Si l'on observe de telles précautions, le rapport Fe/C de l'adialysat reste notable (160 meq Fe III/100 g A. H.).

Ces complexes phospho-humo-ferriques ont un comportement thermique très comparable à celui des composés phospho-humo-calciques dispersés. Mais, sur la courbe ATD, le pic relevé vers 550° est plus intense (Fig. 4c, d).

En résumé, le pyrophosphate se lie à la matière organique ferrique sous forme de complexes de stabilité thermique élevée. L'ATD ne permet pas de distinguer la nature du cation de liaison dans les complexes humiques phosphatés. Il existe d'ailleurs une analogie générale dans le comportement thermique des complexes dispersés que les acides humiques forment avec les phosphates, les silicates et les aluminates. Pourtant, la dialyse permet de distinguer les trois sortes d'asso-

ciations: les complexes d'aluminates se décomposent au-dessous de pH 7.5. Au-dessous de pH 5, ce sont les complexes silicatés qui disparaissent. Seuls les complexes phosphatés subsistent aux bas pH obtenus par une dialyse prolongée.

### Conclusion

*Les solutions alcalines classiquement utilisées comme réactifs d'extraction exercent donc une action propre sur les complexes artificiels de fer et de calcium*

En dépit de son excellent pouvoir dispersant vis-à-vis de la matière organique calcique, le pyrophosphate de sodium laisse une partie du calcium sous forme insoluble; il ne permet donc pas de doser dans la phase liquide le calcium initialement lié à la matière organique. Par contre, on peut envisager cette détermination dans le cas du fer [11–12].

D'autre part, il apparaît des complexes phospho-humo-métalliques qui ne sont pas détruits à la dialyse. Leur présence interdit de distinguer par ATD les complexes de fer et les complexes de calcium.

L'hydroxyde de sodium est un dispersant moins énergique. Sur des modèles contenant un seul métal, il permet cependant de déterminer la quantité de fer ou de calcium liée initialement à la matière organique.

Dans le cas des mélanges de modèles de complexes calciques et ferriques, la dispersion du fer risque d'être beaucoup plus faible. Cependant, dans la fraction dispersée puis dialysée, il est possible d'identifier par ATD des complexes de fer et des complexes de calcium.

De plus, la mise en pseudosolution des complexes s'accompagne toujours de modifications profondes: après les dialyses destinées à éliminer l'hydroxyde de sodium, les formes de liaison identifiées par ATD ne correspondent pas obligatoirement à celles qui existaient initialement. De toute manière, pour étudier par ATD la nature des complexes humo-métalliques dispersés en milieu alcalin, l'emploi de l'hydroxyde de sodium comme réactif d'extraction est préférable à celui du pyrophosphate de sodium.

### Bibliographie

1. M. M. KONONOVA, *Soviet Soil Science*, 4 (1972) 420.
2. T. DUPUIS, P. JAMBU et J. DUPUIS, *Ann. Agron.* 21 (1970) 75.
3. M. F. ABRIOUX, T. DUPUIS et P. JAMBU, *J. Thermal Anal.*, 4 (1972) 383.
4. T. DUPUIS, P. JAMBU et J. DUPUIS, *C. R. Acad. Sci.* 270 (1970) 2264.
5. P. JAMBU, T. DUPUIS et J. DUPUIS, *Ann. Agron.*, 23 (1972) 333.
6. T. DUPUIS, P. JAMBU et J. DUPUIS, *C. R. Acad. Sci.*, 274 (1972) 3362.
7. T. DUPUIS et P. JAMBU, *C. R. Acad. Sci.*, 276 (1973) 489.
8. M. M. KONONOVA, *Soviet Soil Science*, 7 (1967) 894.
9. J. W. MUIR, J. LOGAN et C. J. BOWN, *The Journ. of Soil Sci.* 15 (1964) 226.
10. L. N. ALEKSANDROVA, *Soviet Soil Science*, 7 (1967) 903.
11. M. M. KONONOVA et N. P. BEL'CHIKOVA, *Soviet Soil Science*, 3 (1970) 351.
12. G. HUBERT et A. GONZALEZ, *Canad. Journ. Soil Sci.* 50 (1970) 281.

RÉSUMÉ — On a caractérisé par analyse thermique différentielle sous atmosphère d'oxygène des complexes humiques et fulviques préparés *in vitro* avec des métaux (Fe et Ca).

On a étudié leur comportement en présence des solutions alcalines utilisées couramment comme réactif d'extraction des substances humiques dans les sols.

ZUSAMMENFASSUNG — *In vitro* mit Metallen (Fe und Ca) hergestellte Humin- und Fulvin-komplexe wurden mittels Thermoanalyse (DTA in O<sub>2</sub>) charakterisiert.

Die Eigenschaften der Komplexen wurden in solchen alkalischen Lösungen studiert, mit welchen die Humussubstanzen aus Böden in allgemeinen extrahiert werden.

Резюме — Гуминовые и фульвеновые комплексы железа и кальция, полученные в лабораторных условиях были охарактеризованы с помощью термического анализа (ДТА в атмосфере кислорода). Было изучено их поведение в щелочных растворах, которые обычно используются для экстракции гуминовых веществ из почв.