

CONTRIBUTION DE L'ANALYSE THERMIQUE A L'ETUDE DES ACIDES HUMIQUES ET DE LEURS SELS DE SODIUM*

M. F. ABRIOUX, T. DUPUIS et P. JAMBU

Université de Poitiers, Laboratoire de Pédologie, Poitiers, France

(Reçu le 3 Janvier 1972)

The thermal behaviour of humic acids and their sodium salts in oxygen has been studied. The sodium humates were prepared by neutralization of humic acids or by dialysis of their pseudosolutions in sodium hydroxide. Infrared and X-ray diffraction spectra of samples taken between the dissociation steps obtained from the DTA-TG-DTG curves suggest a double mechanism. Below 500°, sodium carbonate and carbon are formed. At 600°, the dissociation of carbonate starts. The residual carbon burns at once at 770°. The extent of reaction changes with the amount of sodium initially present.

Les propriétés de la fraction humifiée de la matière organique conditionnent les processus évolutifs dont le sol est le siège. C'est pourquoi les pédologues s'efforcent de la caractériser, d'en séparer les divers constituants et de préciser leurs conditions de stabilité.

Rappelons que cette "fraction humifiée" comporte essentiellement trois groupes de composés que l'on peut distinguer en première approximation d'après leur solubilité dans divers réactifs: l'humine, les acides humiques et les acides fulviques. On sait que les solutions alcalines extraient simultanément les acides fulviques et les acides humiques mais non pas l'humine. D'autre part, les acides humiques, acides organiques de poids moléculaire élevé, sont insolubles en milieu acide et précipitent donc quand on abaisse le pH de la liqueur d'extraction; au contraire, les acides fulviques, beaucoup moins polymérisés, restent alors dispersés.

On sait [1] que les acides de ces deux séries sont constitués d'un noyau carboné aromatique doté de fonctions OH phénoliques; ce noyau porte en outre des chaînes latérales aliphatiques qui peuvent se terminer par des fonctions carboxyliques. Par suite, ces composés possèdent une grande aptitude à former des sels ou des complexes avec les métaux. De telles associations se produisent, en particulier, avec le sodium quand on dissout les acides humiques dans la soude. Les humates alcalins n'existent généralement pas dans les sols (sauf dans certains sols halomorphes où leur mobilité leur confère un comportement particulier),

* En l'honneur du 70^e anniversaire du Professeur Clément Duval. Etude entreprise dans le cadre des travaux de l'Equipe de Recherche Associée du C. N. R. S. n° 220 (Pédologie des Pays Atlantiques).

mais ils peuvent se former quand on utilise des liqueurs alcalines (soude ou pyrophosphate de sodium) pour séparer les composés humiques naturels. On peut alors observer des humates de sodium dans le liquide d'extraction à côté de divers composés organo-métalliques préexistants dans le sol et dispersés par les solutions alcalines employées.

L'étude thermique des humates de sodium qui fait l'objet de cette note s'insère dans le cadre plus général de recherches sur les composés organo-métalliques des sols. Nous avons en effet montré antérieurement que les méthodes thermiques, et notamment l'ATD sous courant d'oxygène, permettent de mettre en évidence la formation de diverses combinaisons entre les acides humiques ou fulviques et des métaux tels que le fer, l'aluminium, le calcium et le magnésium [2]. On distingue ainsi au moins quatre formes de liaison entre les acides fulviques ou humiques et le fer [3, 4] ou entre les acides humiques et l'aluminium [5] et deux formes différentes d'association dans le cas du calcium ou du magnésium [6].

Nous avons travaillé, comme précédemment, avec des échantillons d'acides humiques extraits d'horizons riches en matière organique de deux sols hydromorphes calciques du Marais Poitevin (France):

LG: La Grève-sur-le-Mignon (Charente-Maritime). Anmoor contenant 23.8 p. cent de matière organique, sur argile marine flandrienne.

MZ3: Le Mazeau (Vendée). Tourbe profonde contenant 62.2 p. cent de matière organique.

Nous avons tenté d'appliquer les méthodes d'analyse thermique à l'étude des humates de sodium. Pour préparer ces humates de sodium, nous sommes partis dans tous les cas d'acides humiques dessaturés et purifiés par dialyse contre une solution d'acide chlorhydrique puis d'acide fluorhydrique dilué et, finalement, séchés à l'air [2]; ces produits désignés par le sigle AH (HF) contiennent moins de 0.3 p. cent de cendres.

Nous avons par ailleurs déterminé la capacité de fixation d'ions métalliques par les deux échantillons d'acides humiques AH (HF). Pour chacun d'eux, nous avons dosé la quantité de fonctions acides selon la méthode de Schnitzer et Gupta [7]: celles-ci correspondent surtout à des fonctions carboxyliques plus ou moins fortes ainsi qu'à des fonctions phénoliques. Les résultats obtenus, exprimés en meq pour 100 g d'acides humiques, figurent dans le tableau 1.

Tableau 1

Teneur en fonctions acides (meq/100 g AH) des acides humiques étudiés

	LG	MZ3
COOH carboxyliques	420	380
OH phénoliques	380	356
COOH carboxyliques + OH phénoliques	800	736

Préparation des humates de sodium

Nous avons employé deux procédés différents pour fixer du sodium sur les acides humiques: nous les avons neutralisés progressivement par la soude ou bien nous avons dialysé les pseudo-solutions obtenues après avoir ajouté de la soude en excès par rapport à leur capacité de fixation.

1 — Neutralisation progressive des acides humiques par la soude diluée

Nous avons ajouté de la soude 0.002 N à diverses prises d'essais de 50 mg d'acides humiques AH (HF) de manière à réaliser une gamme de valeurs de pH comprises entre 3.5 et 8.5. Pour atteindre l'équilibre, il faut laisser le mélange en contact pendant une dizaine de jours.

Dans le tableau 2, nous avons indiqué les quantités de soude nécessaires pour obtenir diverses valeurs de pH.

Tableau 2
Neutralisation des acides humiques par la soude

pH	Acides humiques anmoor LG	Acides humiques tourbe MZ3
	Na meq/ 100 g AH (HF)	Na meq/100 g AH (HF)
8.3	—	800
8.2	800	—
7.4	—	400
7.0	400	—
6.2	310	270
5.5	265	120
4.9	200	50
4.4	110	30
4.0	70	8
3.5	24	—

Ces données permettent de tracer les courbes A des figures 1 et 2. Ces courbes ne mettent pas en évidence les diverses acidités mesurées selon Schnitzer et Gupta [7] qui figurent au tableau 1. Par contre, on observe un point d'équivalence à pH 4.7 [156 meq/100 g AH (HF)] pour l'anmoor LG et 5.8 [180 meq/100 g AH (HF)] pour la tourbe MZ3, point d'équivalence qui doit correspondre à la neutralisation des seules fonctions COOH les plus fortes.

Selon Kononova [1], les acides humiques, qui sont des acides faiblement dissociés, présentent un point d'équivalence vers pH 8–9. La confrontation des valeurs de l'acidité totale et des courbes de neutralisation montre que les acides humiques étudiés doivent être saturés vers pH 8.2.

Il est beaucoup plus facile de mettre en évidence le point d'équivalence relatif à la neutralisation complète en opérant suivant le protocole de Fischer, Belau et Schlungbaum [8]. Ces auteurs mettent les acides humiques en contact avec un excès de soude N/50; après équilibre, ils ajoutent progressivement de l'acide chlorhydrique N/50 et enregistrent les variations de pH de la pseudo-solution. En procédant ainsi, nous avons enregistré, pour les acides humiques de l'anmoor LG comme

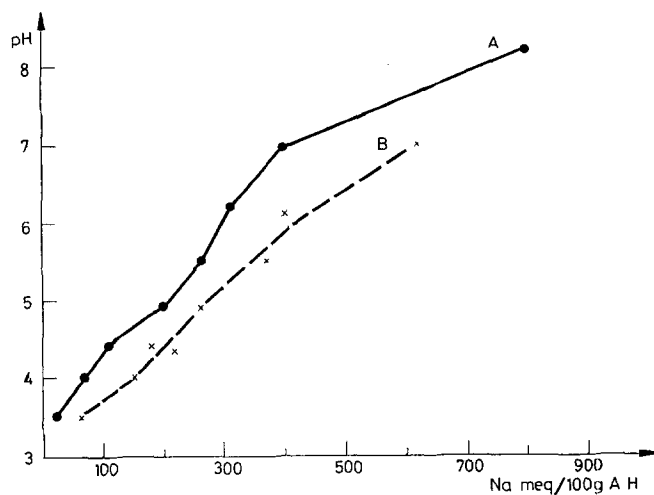


Fig. 1. Action de la soude sur les acides humiques de l'anmoor LG. A. Courbe de neutralisation; B. Courbe de dialyse

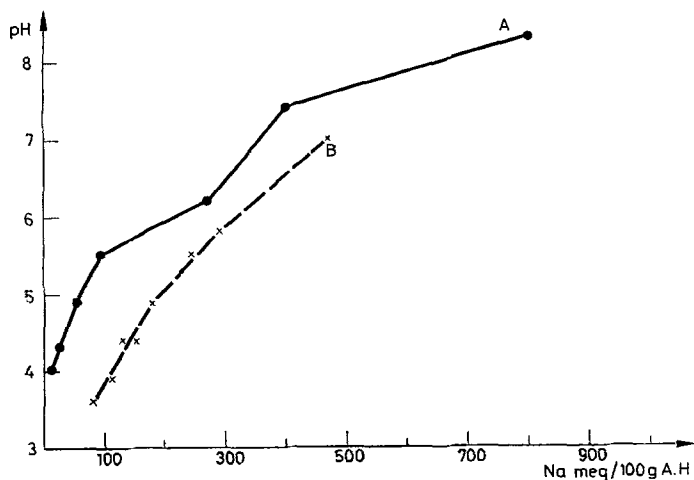


Fig. 2. Action de la soude sur les acides humiques de la tourbe MZ3. A. Courbe de neutralisation; B. Courbe de dialyse

pour ceux de la tourbe MZ3, un point d'équivalence à pH 8, qui correspond à la neutralisation de l'excès de soude non combinée. On observe aussi un deuxième point d'équivalence vers pH 4.8 mais il ne peut pas correspondre, en raison de la lenteur des réactions, à un véritable équilibre comme c'était le cas pour les essais traduits par les courbes A des figures 1 et 2.

2 - *Dialyse des pseudo-solutions d'humates de sodium*

Nous avons dispersé les acides humiques dans une quantité de soude suffisante pour dépasser le point d'équivalence. La dilution est de 100 mg d'acides humiques pour 100 ml de soude N/50, soit 2000 meq Na/100 g AH (HF). Après dix jours de contact, le pH des pseudo-solutions se stabilise vers pH 9.3. On les dialyse alors en tube de cellophane contre de l'eau distillée, en contrôlant fréquemment le pH. Ce dernier s'abaisse progressivement jusqu'à 3.5 tandis que la teneur en sodium diminue, mais sans jamais s'annuler. Afin de déterminer la teneur en sodium et en carbone, on prélève des fractions de la pseudo-solution en cours de dialyse à des intervalles réguliers de pH. Cette méthode permet de préparer des humates exempts de soude libre à des pH élevés. Cependant, aux pH bas, elle risque de donner des mélanges de divers sels acides ou de sels et d'acide.

Dans le tableau 3, nous avons indiqué les teneurs en sodium en milliequivalents rapportées à 100 g d'acides humiques.

Tableau 3

Dialyse des acides humiques traités par la soude

pH de dialyse	Acides humiques anmoor LG	Acides humiques tourbe MZ3
	Na meq/100 g AH (HF)	Na meq/100 g AH (HF)
7.5	750	—
7.0	620	470
6.0	400	290
5.5	370	240
4.9	260	180
4.4	200	140
4.0	150	110
3.5	60	80

Ces données permettent de tracer les courbes B des figures 1 et 2. On remarque que pour une même valeur du pH, la quantité de sodium fixée par les acides humiques saturés puis dialysés est toujours supérieure à celle introduite au cours de la neutralisation directe.

Thermolyse des humates de sodium

Nous avons essayé de caractériser les produits précédemment obtenus en utilisant les méthodes thermiques.

Dans un premier temps, nous avons utilisé uniquement l'analyse thermique différentielle, puis, dans une seconde phase, nous avons confronté sur un certain nombre de préparations sélectionnées les résultats de l'analyse thermique différentielle à ceux de la thermogravimétrie.

A — Analyse thermique différentielle

Nous avons vu que l'ATD sous courant d'oxygène permet de distinguer entre eux les divers sels ou complexes qui peuvent se former entre les acides humiques (ou fulviques) et certains métaux comme le fer ou l'aluminium (3–5).

Nous avons systématiquement appliqué la technique précédemment utilisée à l'étude des humates de sodium dont la composition figure dans les tableaux 2 et 3. Dans cette phase du travail, nous avons employé le microanalyseur B. D. L. type M1 équipé d'un enregistreur Kipp et Zonen. En pratique, nous avons mélangé avec dix fois son poids d'alumine calcinée la poudre d'humate de sodium obtenue par dessiccation sous vide et à température inférieure à 40°C des pseudo-solutions préparées aux divers pH. La prise d'essai est de 0.5 mg environ. On réalise le chauffage à une vitesse de 500°C/h sous courant d'oxygène (éventuellement aussi d'azote) avec un débit gazeux de 90 ml/mn.

1 — Courbes d'ATD des humates de sodium apparus au cours de la dialyse des acides humiques préalablement saturés de sodium

Dans le domaine des températures inférieures à 500°, les courbes obtenues sont comparables à celles des *acides humiques dessaturés*.

Rappelons d'abord le mode de dégradation des acides humiques chauffés en atmosphère d'oxygène (Figure 3, courbe A). Pour un acide humique AH (HF), on observe en début de chauffe un accident endothermique moyen marquant le départ de l'eau fixée et d'une certaine quantité de groupements OH (alcooliques et/ou phénoliques). Entre 200° et 350°, il se produit un premier pic exothermique moyen culminant vers 300° qui correspond à l'oxydation de la fraction volatile de ces acides: il y a rupture des chaînes aliphatiques portant les fonctions carboxyliques et départ de divers produits organiques gazeux. Un deuxième pic exothermique plus intense, qui s'étend entre 360° et 510° et culmine vers 440°, correspond à l'oxydation de la fraction "fixe". Cette dernière partie contient presque uniquement du carbone qui est entièrement brûlé au-dessus de 500°; il subsiste encore cependant quelques fonctions oxygénées. Ces résultats, confirmés par spectrographie infrarouge [2], sont en accord avec les travaux d'autres auteurs, tels Ivanov [9], Paulik et Weltner [10] et Schnitzer et Hoffman [11].

Quand on introduit du sodium, on observe sur les courbes d'ATD des produits obtenus une modification des deux pics exothermiques de l'acide: leur position et leur importance varient en fonction de la teneur en sodium des préparations.

Les courbes de la figure 3 correspondent à des prélèvements effectués au cours de la dialyse de pseudo-solutions de l'acide humique LG dans la soude N/50.

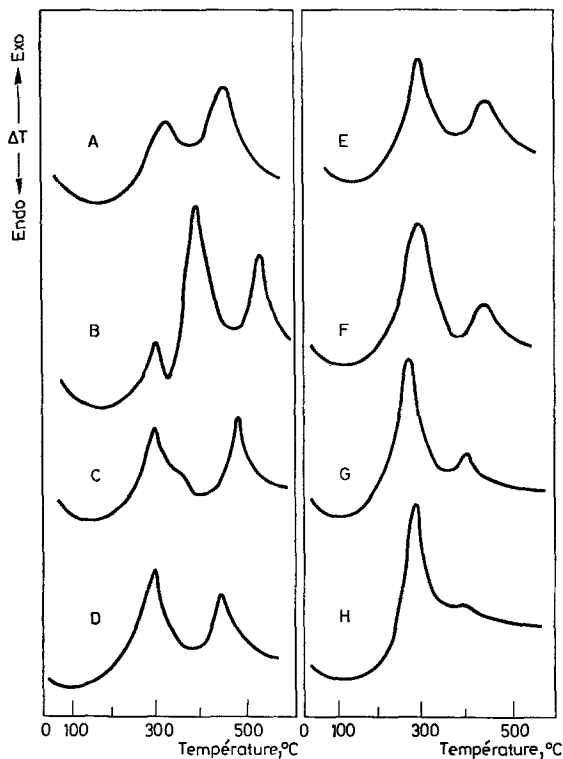


Fig. 3. Courbes d'ATD sous oxygène des humates de sodium

Si l'on dialyse jusqu'à pH constant (3.5), la teneur en sodium de la préparation s'abaisse jusqu'à 60 meq/100g AH (HF). La courbe d'ATD de la poudre correspondante (courbe B) montre, après un pic exothermique moyen culminant à 320°, un second pic quelquefois très intense vers 380–400°. Un troisième pic exothermique culmine à 525°.

Si l'on arrête la dialyse de la solution d'humate à pH 4.0 la teneur en sodium atteint 150 meq/100 g AH (HF). La courbe correspondante (courbe C) montre que le premier pic culmine à 310°. Le second pic a pratiquement disparu. Le troisième pic, dont l'importance se rapproche de celle du premier, culmine à 490°.

A pH 4.4 la teneur en sodium est de 200 meq/100 g AH (HF) et la courbe d'ATD (courbe D) montre un rapprochement encore plus grand des deux pics

extrêmes culminant à 310 et 470°. Ces deux pics sont d'intensité sensiblement égale.

A pH 4.9 et pour une teneur en sodium de 260 meq/100 g AH (HF), la courbe de l'humate obtenu (courbe E) montre un premier pic exothermique culminant à 300°. Le second pic exothermique atteint son maximum à 455° et devient un peu plus faible que le premier.

De pH 5 à pH 7, les phénomènes observés s'accroissent (courbes F et G) pour des teneurs en sodium allant de 280 à 620 meq/100 g AH (HF).

Avec les produits obtenus à pH 7, le premier pic est intense et culmine à 280°. Le second pic, d'importance moyenne ou faible, atteint son maximum vers 410°. Il peut apparaître vraisemblablement, sous l'influence de l'oxydation des pseudo-solutions en milieu sodique, un pic exothermique supplémentaire culminant vers 380°.

Le domaine des températures supérieures à 500° nécessite une étude particulière sur laquelle nous reviendrons plus loin. Pour une teneur en sodium supérieure à 150 meq/100 g AH (HF), il apparaît des pics d'oxydation caractéristiques des humates alcalins. En fait, une grande partie du carbone des humates alcalins n'est oxydée qu'au-dessus de 700°. On n'observe rien de semblable pour les acides humiques dessaturés ni pour les composés qu'ils forment avec les métaux bi- ou trivalents.

Au total, l'allure de la courbe d'ATD ne dépend pas du pH final de la dialyse, mais de la teneur en sodium de l'échantillon. Ainsi, les sels de sodium obtenus à partir des acides humiques de la tourbe MZ3 préparés dans les mêmes conditions que les précédents contiennent généralement moins de sodium. Cependant, pour des teneurs en sodium égales, ils présentent la même courbe d'ATD.

2 — Courbes d'ATD des humates de sodium préparés par saturation progressive des acides humiques par la soude diluée

Jusqu'à 500°, les courbes d'ATD des poudres provenant des préparations d'humate de sodium obtenues par saturation progressive sont comparables à celles des produits issus des solutions dialysées.

A partir de pH 4.4 pour l'anmoor LG et de pH 6.1 pour la tourbe MZ3, les acides humiques se dispersent entièrement dans la soude. Les poudres provenant de ces pseudo-solutions présentent des courbes d'ATD identiques à celles des produits obtenus par dialyse pour une teneur égale en sodium.

Au-dessous de pH 4.4 pour l'anmoor et de pH 6.1 pour la tourbe, une partie seulement de l'acide humique se disperse. La courbe d'ATD de l'ensemble de la matière organique est alors complexe. Elle présente dans certains cas le pic de l'acide humique culminant à 440° vraisemblablement dû à la fraction non dispersée. Pour le reste, elle s'apparente soit au type B soit au type C des courbes de la figure 3.

L'ensemble des courbes d'ATD des humates de sodium préparés par saturation progressive montre au-dessus de 500°, comme pour les produits obtenus par

dialyse, des accidents exothermiques parfois très intenses mais irréguliers, dentelés et difficiles à repérer dans les conditions où nous avons opéré.

Comme dans le cas des humates de sodium obtenus par dialyse, une grande partie de la matière organique n'est détruite qu'au-dessus de 700°.

B – Confrontation des résultats obtenus par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle simultanées

Nous allons tenter de relier les accidents exothermiques aux réactions qui peuvent se produire au cours du chauffage. En effet, les étapes successives de dégradation des humates de sodium mises en évidence par les courbes d'ATD s'accompagnent toujours de pertes de poids.

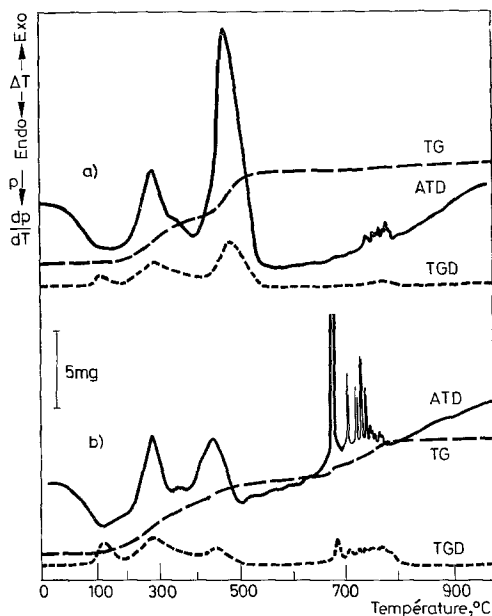


Fig. 4. Courbes de thermolyse sous oxygène (ATD, TG et TGD) des sels de sodium de l'acide humique. a. 110 meq Na/100 g AH (HF); b. 200 meq Na/100 g AH (HF)

Pour les deux séries d'humates préparés à partir de l'échantillon LG par dialyse ou saturation progressive, nous avons étudié l'importance des pertes de poids en fonction de la teneur en sodium fixé.

Pour ce but, nous avons enregistré leurs courbes de thermolyse sous courant de O₂ à l'aide d'une balance UGINE-EYRAUD modèle B 60. L'appareil est équipé d'un système qui inscrit simultanément sur le même papier les courbes d'ATD (Analyse Thermique Différentielle), TG (Analyse Thermogravimétrique) et TGD (Thermogravimétrie dérivée) (Figures 4 et 5).

Nous avons utilisé des prises d'essai de 10 mg diluées dans l'alumine dans la proportion de 1/10. La vitesse d'échauffement du four est de 500°/h. Les échantillons purs ou dilués dans l'alumine sont placés dans un courant d'oxygène de 17 ml/min.

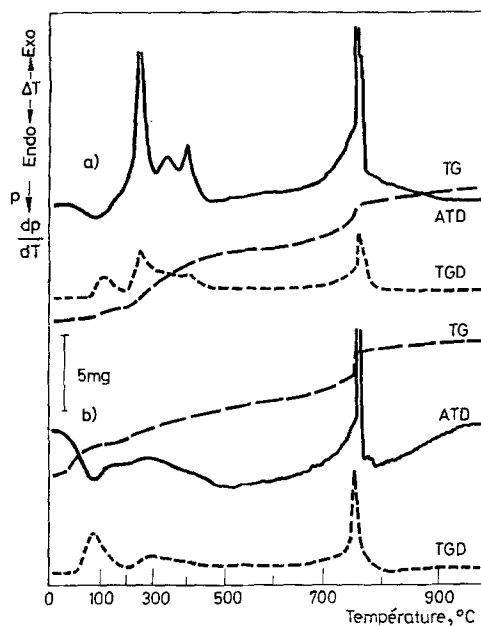


Fig. 5. Courbes de thermolyse sous oxygène (ATD, TG et TGD) des sels de sodium de l'acide humique. a. 400 meq Na/100 g AH (HF); b. 800 meq Na/100 g AH (HF)

Différents facteurs, tels que la géométrie des creusets, le débit de l'oxygène, le poids de la prise d'essai et la régulation de la vitesse de chauffage, interviennent sur la position des maximums des pics d'oxydation. Ces écarts peuvent aller jusqu'à 40°. Cependant, au-dessous de 500°, les phénomènes thermiques observés sur les courbes d'ATD sont semblables et reproductibles d'un appareil à l'autre.

Au cours du chauffage des humates de sodium, il peut se produire des réactions de dégradation et de réarrangement qui se traduisent sur les courbes de thermogravimétrie par des pertes de poids successives. Celles-ci se produisent dans des zones de températures que nous désignerons par *a*, *b*, *c* et *d*. Nous pourrions d'ailleurs comparer les pertes de poids des humates de sodium avec celles des acides humiques dessaturés.

Dans le tableau 4, nous avons indiqué les zones de températures dans lesquelles on observe ces pertes de poids ainsi que leur importance par rapport à 100 g de produit de départ en fonction de la teneur en sodium.

Tableau 4

Pertes de poids enregistrées au cours de la thermolyse sous oxygène des humates de sodium

Teneur en sodium (meq pour 100 g d'acide humique)	Pertes de poids (p. cent du poids initial)				
	<i>a</i> 20–200°C	<i>b</i> 200–360°C	<i>c</i> 360–675°C	<i>d</i> 675–815°C	<i>c + d</i> 360–815°C
Thermolyse des humates de sodium obtenus par saturation progressive					
0	17.5	33.9	48.5	0	48.5
110	11.8	31.2	50.4	1.4	51.8
160	17.5	28.7	34.6	11.7	46.3
200	14.4	27.2	25.4	23.2	48.6
265	14.8	23.9	22.8	26.2	49.0
310	17.9	22.2	24.4	20.1	44.5
400	22.8	18.8	23.4	17.3	40.7
600	16.9	15.9	22.2	20.1	42.3
800	16.5	9.4	21.2	22.1	43.3
Thermolyse des humates de sodium préparés par dialyse					
0	17.5	33.9	48.5	0	48.5
60	14.5	30.2	42.3	9.7	52.0
150	21.9	28.3	36.1	6.4	42.5
220	12.2	29.0	29.0	19.6	48.6
260	16.1	20.7	23.1	27.7	50.8
370	16.4	20.5	23.6	22.6	46.2
400	18.6	18.6	23.0	22.0	45.0
620	17.3	16.5	15.7	24.8	40.5
750	16.3	15.7	20.3	18.5	38.8

1 – Etude des courbes de thermolyse

La zone *a* s'étend de la température ordinaire jusqu'à 200°. Il s'y produit un départ d'eau et de groupements OH (phénoliques et alcooliques). Il lui correspond un pic endothermique moyen sur la courbe d'ATD, comme nous l'avons vu plus haut.

La zone *b* s'étend de 200° à 360°. On y observe le premier pic exothermique culminant vers 300°. Ce pic est commun à presque toutes les courbes d'ATD des acides humiques et de leurs sels ou complexes métalliques. Il traduit le départ et l'oxydation de la fraction volatile des acides et de leurs composés métalliques; cette fraction provient essentiellement de la rupture des chaînes aliphatiques porteuses des fonctions carboxyliques ainsi que de la destruction des fonctions phénoliques des acides humiques [11]. La fraction organique subsistant à cette température

correspond sensiblement au "résidu fixe" défini par élimination de la fraction volatile par chauffage sous azote à 550° [12].

La zone *c* va de 360° à 700° environ. Elle correspond, pour les acides humiques dessaturés, à la combustion complète du résidu "fixe" constitué principalement du carbone des noyaux aromatiques ainsi que d'une faible quantité de fonctions oxygénées. Cette combustion se traduit sur la courbe d'ATD par le second pic exothermique culminant à 440°.

Contrairement à ce qui se produit avec les acides humiques dessaturés, la matière organique n'est pas entièrement détruite à 550° dans la pyrolyse des sels de sodium de ces mêmes acides. On observe, entre 700° et 815°, une quatrième zone *d* où la perte de poids, parfois très importante, traduit une oxydation rapide du carbone conservé jusque-là. Sur les courbes thermopondérales (TG et TGD), la perte de poids apparaît très brutale.

Le résidu final après refroidissement est surtout constitué de carbonate de sodium.

2 — *Processus de dégradation d'un humate de sodium préparé à pH 7*

Nous avons cherché à préciser les transformations qui se produisent aux diverses étapes de la dégradation d'un humate de sodium. Pour cela, nous avons utilisé diverses techniques telles que la thermolyse sous oxygène après préchauffage à 650° sous azote, l'ATD sous azote, la spectrographie d'absorption infrarouge et la diffraction des rayons X.

En utilisant un humate de sodium préparé à pH 7, nous avons pu étudier la pyrolyse d'un produit dont toutes les fonctions carboxyliques étaient saturées de sodium sans être gênés par les réactions secondaires que provoque un excès de soude.

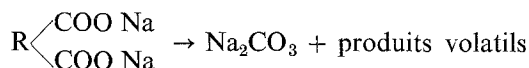
Nous rappellerons d'abord quelques données relatives à la pyrolyse des *acides humiques dessaturés*. On peut contrôler que, dans ce cas, la zone *b* correspond surtout à la destruction et au départ de la fraction volatile (fonctions alcooliques et phénoliques, fonctions carboxyliques portées par des chaînes aliphatiques). Cette perte de poids disparaît presque entièrement si on effectue la pyrolyse après un chauffage à 600° sous courant d'azote. On peut attribuer à la destruction du noyau aromatique des acides humiques la perte de poids qui se produit dans la zone *c*. Cette perte de poids n'est presque pas affectée par le préchauffage sous azote. D'autre part, l'examen des spectres I. R. des résidus d'acides humiques chauffés à 200°, 350° et 550° nous a permis de suivre leur évolution sous l'action de la chaleur et d'interpréter les données des courbes de thermolyse [2].

La courbe de pyrolyse de l'*humate de sodium* diffère sensiblement de celle des acides humiques dessaturés du fait de la perte de poids accompagnée d'une oxydation brutale qui se produit à haute température dans la zone *d*. L'importance de cette perte de poids varie selon la teneur en sodium: elle est très faible pour un sel préparé à pH 4 par saturation directe et contenant 110 meq Na/100 g AH (HF), mais elle croît sensiblement à partir de 160 meq Na/100 g AH (HF) et peut atteindre

20 p. cent du poids initial quand toutes les fonctions COOH ont été salifiées à pH 7.

Schnitzer et Hoffman [13] ont observé de leur côté une brusque perte de poids vers 780° au cours de l'étude thermopondérale des sels et complexes formés par les acides fulviques avec le lithium, le sodium et le potassium. Ils attribuent ce phénomène à la formation de carbonates alcalins.

D'autre part, Gál, Meisel et Erdey [14], étudiant la thermolyse des sels disodiques d'acides carboxyliques aliphatiques sous atmosphère d'azote, voient que la formation généralement quantitative du carbonate de sodium qui se produit vers 500° s'accompagne d'une perte de poids due au départ de produits volatils variables selon l'acide. Ils écrivent la réaction



Dans certains cas, ils observent à côté du carbonate de sodium la présence de carbone formé par cracking qui est oxydé au-dessus de 600° quand on travaille à l'air.

La courbe d'ATD (Figure 6) de l'humate de sodium contenant 400 meq Na/100g AH (HF) effectuée *sous atmosphère d'azote* nous a montré que le pic endothermique de 100° qui traduit un départ d'eau est suivi, vers 450°, par un second pic endothermique; celui-ci peut indiquer la formation de carbonate de sodium aux dépens des chaînes portant les groupements COONa. A 650°, le résidu "fixe" représente encore 65 p. cent du poids initial. Le spectre de rayons X n'y montre que la présence de carbonate de sodium et de carbone amorphe.

Le même humate de sodium chauffé *sous courant d'oxygène* montre encore, en dépit d'une oxydation partielle de la matière organique, un résidu de 70 p. cent du poids initial à 350°, après le premier pic exothermique, et de 56 p. cent à 550°, après le second pic exothermique (Figure 5a). Le résidu chauffé à 850° ne contient, après refroidissement à l'air, que du carbonate de sodium représentant 18 p. cent du poids initial. Avant la perte de poids brutale de 750°, il n'y avait encore que 60 p. cent environ du carbone organique qui aient été éliminés. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Juste et Delas [15].

A 350°, la substance est encore brune comme le produit initial. Son spectre d'absorption infrarouge montre une diminution assez nette de l'importance des groupements carboxylates (bandes de 1580 et 1380 cm^{-1}) ainsi que de celle des groupements CH (bandes de 2920 et 2860 cm^{-1}); cependant, l'aspect général du spectre est très semblable à celui de l'humate de sodium non chauffé.

Après chauffage à 550°, le résidu est noir et son spectre d'absorption infrarouge très différent du précédent. Il y a disparition quasi totale des bandes habituelles des sels d'acides humiques. En particulier, il ne reste plus trace des bandes de vibration des groupements C—O et C=O. En dehors des bandes d'absorption dues à la présence de carbonate de sodium (1430 et 875 cm^{-1}), on relève une bande moyenne à 1540–1570 cm^{-1} que l'on peut attribuer aux vibrations C=C de noyaux aromatiques non substitués; Brooks, Durie et Sternhell [16] l'observent

dans des résidus de charbons chauffés à 600° sous azote. Nous avons observé des résultats analogues avec les résidus d'acides humiques ou fulviques affinés (HF), chauffés sous azote à 550° [2]. Leurs spectres infrarouges montrent la disparition des groupements oxygénés et la seule permanence des groupements C=C aromatiques.

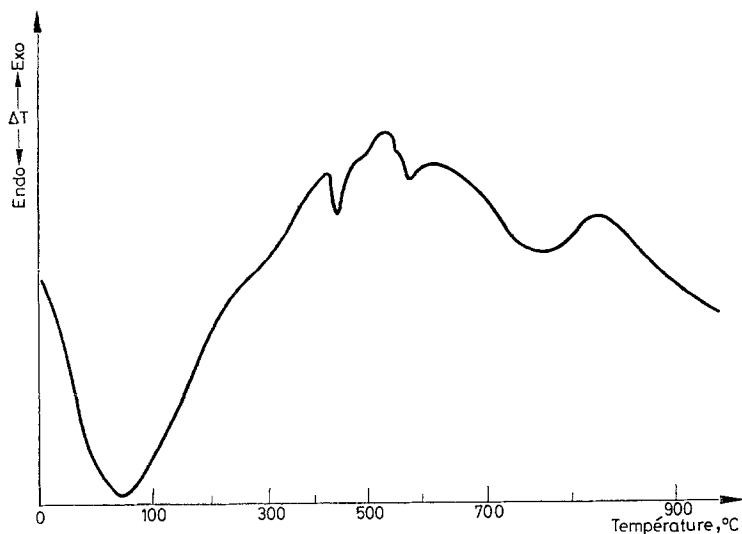


Fig. 6. Courbe d'ATD sous atmosphère d'azote de l'humate de sodium préparé à pH 7

On peut donc penser que la formation de carbonate de sodium s'effectue entre 350° et 550°. Nous verrons plus loin que ce carbonate commence à se dissocier dès 600°. Bouilloux [17] avait déjà observé une variation du taux de carbonate de sodium au cours de la thermolyse d'humate de sodium: selon cet auteur, la quantité de carbonate présente augmenterait de 200° à 400°, puis décroîtrait rapidement ensuite.

Ajoutons qu'à partir de 300°, on observe aussi la présence constante de phosphate ainsi que de faibles quantités de cyanure de sodium.

Il convient d'insister sur quelques points mis en évidence par la courbe de thermolyse.

Si l'on effectue un premier chauffage sous *atmosphère d'oxygène* à 550°, mais sans aller jusqu'à provoquer la perte de poids brutale qui correspond à l'oxydation du carbone résiduel ni la dissociation du carbonate formé à 500°, le résidu préalablement refroidi puis à nouveau chauffé donne des courbes de thermolyse (ATD, TG et TGD) sous oxygène très différentes de celles initialement observées: la fraction organique primitivement stable jusqu'à 600° se décompose maintenant à température beaucoup plus basse et en deux étapes, la première à 350° et la seconde à 450°. On peut penser que, dans ce cas, la température est trop basse pour que le carbonate réagisse sur le carbone.

Si l'on effectue, au contraire, un premier chauffage à 550° sous *atmosphère d'azote*, les courbes de thermolyse sous oxygène du résidu préalablement refroidi diffèrent peu de celles obtenues avec le produit initial. Cependant, le pic d'oxydation de la zone *b* est très faible; celui de la zone *c* culmine vers 440–460° et reste assez important. Le phénomène de combustion rapide du carbone (zone *d*) et la dissociation du carbonate se produisent comme s'il n'y avait pas eu préchauffage: le carbone est présent en quantité suffisante dans le résidu fixe pour agir sur la dissociation du carbonate au-dessus de 550°.

3 – *Modification des processus de thermolyse en fonction de la quantité de sodium fixée par les acides humiques*

Pour éliminer l'influence de la teneur en eau qui varie beaucoup d'un produit à l'autre, nous avons rapporté les pertes de poids enregistrées dans les zones thermiques *b*, *c* et *d* à la perte de poids totale observée entre 200° et 815° (Tableau 5).

On voit que, dans le cas d'humates de sodium préparés par saturation progressive, la perte enregistrée dans la zone *b* décroît quand augmente la teneur en sodium et cela surtout au-dessus de 400 meq Na/100 g AH (HF), c'est-à-dire quand les OH phénoliques sont salifiés. La perte de poids relative à la zone *c* décroît également mais moins régulièrement. Par contre, la perte qui correspond à la zone *d* augmente brusquement, d'abord pour une teneur en sodium comprise entre 110 et 150 meq Na/100 g AH (HF), puis au-dessus de 400 meq Na/100 g AH (HF). A partir de ce dernier point, le sodium qui occupe les sites phénoliques peut en être détaché par le chauffage. Il est possible qu'il subsiste un peu de soude libre dans les humates de sodium contenant plus de 400 meq Na/100 g AH (HF) en raison de la lenteur de la saturation des fonctions acides phénoliques.

Les résultats obtenus à partir d'humates de sodium préparés par dialyse sont assez identiques. Cependant, les variations observées ont dans l'ensemble moins d'ampleur.

Nous avons cherché à savoir si l'augmentation de la stabilité thermique du résidu fixe observée avec les humates de sodium pouvait être due à la formation de carbonate ou d'oxyde de sodium au cours du chauffage.

En fait, la présence de *soude* influence fortement la stabilité thermique. Si l'on chauffe des acides humiques AH (HF) mélangés avec de la soude [à raison de 1500 meq Na/100 g AH (HF)] et dilués dans l'alumine, on constate que les pics d'oxydation caractéristiques de 320° et 440° disparaissent sur les courbes d'ATD et de TGD. On observe en même temps une perte de poids continue jusqu'à 730° (Tableau 6), température où se produit le phénomène brutal d'oxydation décrit plus haut. L'allure des courbes est sensiblement la même si le mélange est constitué par de la soude et de l'humate de sodium préparé par saturation à pH 4.4 [110 meq Na/100 g AH (HF)] de manière à obtenir un rapport global de 1000 meq Na/100 g AH (HF): les deux premiers pics d'oxydation de l'humate (correspondants aux zones *b* et *c*) diminuent d'intensité alors que celui relatif à la zone *d* devient extrê-

Tableau 5

Pertes de poids relatives enregistrées au cours de la thermolyse sous oxygène des humates de sodium

Teneur en sodium (meq pour 100 g d'acide humique)	Pertes de poids (p. cent de la perte entre 200 et 815°C)			
	<i>b</i> 200–360°C	<i>c</i> 360–675°C	<i>d</i> 675–815°C	<i>c + d</i> 360–815°C
Thermolyse des humates de sodium obtenus par saturation progressive				
0	41.3	58.6	0	58.6
110	37.6	60.7	1.7	62.4
160	38.0	46.0	15.4	61.4
200	35.0	35.2	29.7	64.9
265	32.7	31.2	36.0	67.2
310	33.3	36.5	30.1	66.6
400	31.6	39.3	29.0	68.3
600	27.3	38.1	34.5	72.6
800	17.8	40.2	41.9	82.1
Thermolyse des humates de sodium préparés par dialyse				
0	41.3	58.6	0	58.6
60	36.7	51.4	11.8	63.2
150	39.9	51.0	9.0	60.0
220	37.3	37.3	25.3	62.6
260	28.5	33.2	38.2	71.4
370	30.7	35.3	33.9	69.2
400	29.5	35.6	34.8	70.4
620	28.9	27.5	43.5	71.0
750	28.8	37.2	33.9	71.1

mement intense. Il est possible, compte tenu des observations qui suivent, que la soude introduite se carbonate au cours du chauffage et que le carbonate ainsi formé se dissocie dès 600°.

De la même manière, nous avons étudié l'action du *carbonate de sodium* quand on le chauffe en mélange avec des acides humiques dessaturés. Pour un rapport global de 2500 ou 3000 meq Na/100 g AH (HF) on n'observe pas sur les diverses courbes de thermolyse le phénomène brutal de décomposition de 750°. Une grande partie de l'acide humique se décompose normalement à 310° et 430°. Cependant, on observe, dès 600°, la dissociation du carbonate introduit; pour le carbonate pur, cette dissociation ne se produit qu'à une température plus élevée puisqu'elle ne commence qu'au point de fusion (850°). La dissociation partielle ou totale

Tableau 6

Influence de la soude et du carbonate de sodium sur la pyrolyse de l'acide humique

	Pertes de poids (p. cent de la perte entre 200 et 815°C)			
	<i>b</i> 200–360°C	<i>c</i> 360–675°C	<i>d</i> 675–815°C	<i>c + d</i> 360–815°C
Acides humiques AH (HF)				
AH (HF) + soude	41.3	58.6	0	58.6
Rapport global : 1500 meq Na/100 g AH (HF)	7.7	27.6	64.6	92.2
Humate de Na + soude				
Rapport global: 1000 meq Na/100 g AH (HF)	19.8	35.7	44.6	80.3
AH (HF) + Na ₂ CO ₃				
Rapport global: 3000 meq Na/100 g AH (HF)	37.9*	37.9*	24.1*	62.0*

* Déduction faite de la perte de poids propre à la dissociation du carbonate supposée produite en totalité entre 657°C et 815°C.

du carbonate de sodium en présence de composés humiques peut être aisément mise en évidence en fin de chauffage par l'augmentation de poids qui résulte d'une recarbonatation à l'air.

Le même phénomène se produit si le carbonate est chauffé en mélange avec le résidu fixe de AH (HF). On observe d'abord la combustion presque totale du carbone, la dissociation du carbonate commençant vers 600° pour s'achever à 900°.

En conclusion, les résultats précédents montrent qu'on peut envisager un double processus au cours de la pyrolyse sous oxygène des humates de sodium:

1 – La fraction aliphatique portant les fonctions carboxylates est détruite en donnant du carbonate de sodium vers 500°. La fraction aromatique donne du carbone. En outre, il y a oxydation partielle des groupements fonctionnels non salifiés des acides humiques.

2 – En présence de carbone, le carbonate de sodium formé vers 500° commence à se dissocier dès 600°. Le carbone en excès s'oxyde brutalement quand il ne reste presque plus de carbonate.

Au total, il semble possible de suggérer quelques interprétations sur la pyrolyse des humates de sodium préparés par saturation progressive.

Pour des teneurs faibles en sodium [inférieures à 160 meq Na/100 g AH (HF)] seules sont salifiées les fonctions carboxyliques les plus fortes. La perte de poids à la pyrolyse qui correspond au départ (pic de 300°) des chaînes aliphatiques porteuses des fonctions COOH est assez grande. Elle diminue quand la teneur en sodium augmente. Les courbes de thermolyse montrent pratiquement les étapes

successives de la dégradation des acides humiques. On observe cependant une augmentation de la stabilité thermique du résidu fixe qui peut subsister jusqu'au pic de 430–520° (au lieu de 440° dans le cas des acides humiques dessaturés); ce pic traduirait la destruction des fonctions carboxylates les plus solides. Il semble y avoir très peu de réactions secondaires.

Quand la teneur en sodium augmente [150 à 400 meq Na/100 g AH (HF)] il doit se former une plus grande quantité de carbonate de sodium. Il reste peu de fonctions carboxyliques libres et les accidents thermiques de 200°–360° sont plus faibles. Cependant, une plus grande quantité de carbone apparaît entre 350° et 500°. On observe au-delà la dissociation du carbonate formé *in situ* et la destruction plus ou moins brutale du carbone. Les pics qui se rapportent à l'oxydation du carbone sont généralement multiples et irréguliers; on les relève entre 680° et 770° (Figure 4, courbe B). Ces accidents se produisent à une température d'autant plus élevée qu'il reste moins de carbone.

Quand la teneur en sodium est élevée [supérieure à 400 meq Na/100 g AH (HF)] la chute de poids observée vers 750° est toujours très importante mais plus ou moins brutale selon les préparations. La présence de sodium liée aux sites phénoliques semble responsable de l'effacement considérable des pics exothermiques de 300° et 420°. La perte de poids qui correspond au pic de 300° est nettement plus faible. La courbe d'ATD sous oxygène présente souvent un accident endothermique moyen entre 320° et 395°; il correspond probablement à l'attaque de la matière organique par la soude. Ce pic peut devenir très important quand les composés humiques ont été longtemps maintenus en contact avec une solution de soude.

Les humates de sodium préparés par dialyse montrent des modifications des courbes de thermolyse moins importantes en fonction de la teneur en sodium. Les processus de dégradation sont cependant très comparables.

Conclusion

La pyrolyse des humates de sodium sous atmosphère oxydante met en jeu des réactions secondaires entre les constituants organiques d'une part et l'oxyde ou le carbonate de sodium apparus dans les étapes intermédiaires de la dégradation d'autre part.

Les courbes d'ATD, TG et TGD sont caractéristiques des humates alcalins et permettent de déceler la présence d'humates de sodium dans des mélanges de sels complexes entre les métaux et les acides humiques.

La stabilité thermique des humates de sodium est beaucoup plus élevée que celle des acides humiques ou de leurs combinaisons avec les métaux bi- et trivalents (Mg, Ca, Cu, Mn, Fe, Al). Cette propriété est particulièrement intéressante pour mettre en évidence les humates de sodium dans les sols ou dans les extraits de sols.

Etude entreprise dans le cadre des travaux de l'Equipe de Recherche Associée du C.N.R.S. n° 220 (Pédologie des Pays Atlantiques).

Bibliographie

1. M. M. KONONOVA, *Soil Organic Matter*, Pergamon Press, Oxford, 1961 p. 450.
2. T. DUPUIS, P. JAMBU et J. DUPUIS, *Ann. Agron.*, 21 (1970) 1, 75.
3. T. DUPUIS, P. JAMBU et J. DUPUIS, *Compt. Rend., Ser. D*, 270 (1970) 2264.
4. P. JAMBU, T. DUPUIS et J. DUPUIS, *Ann. Agron.*, 23 (1972) 333.
5. T. DUPUIS, *J. Thermal Anal.*, 3 (1971) 281.
6. P. JAMBU, Thèse Sc. Poitiers, 1971, p. 192.
7. M. SCHNITZER et U. C. GUPTA, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 29 (1965) 274.
8. W. FISCHER, L. BELAU et G. SCHLUNGBAUM, *Bergbautechnik*, 17 (1967) 1, 43.
9. B. I. IVANOV, *Fuel*, 14 (1935) 43.
10. F. PAULIK et M. WELTNER, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 16 (1958) 159.
11. M. SCHNITZER et I. HOFFMAN, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 28 (1964) 520.
12. B. D. MITCHELL, *Sci. Proc. Roy. Dublin Soc., Ser. A*, 1 (1960) 4, 105.
13. M. SCHNITZER et I. HOFFMAN, *Geochim. Cosmochim. Act.*, 31 (1967) 7.
14. S. GÁL, T. MEISEL et L. ERDEY, *J. Thermal Anal.*, 1 (1969) 159.
15. C. JUSTE et J. DELAS, *Ann. Agron.*, 20 (1969) 145.
16. J. D. BROOKS, R. A. DURIE et S. STERNELL, *Austral. J. App. Sci.*, 2 (1958) 303.
17. G. BOUILLOUX, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 12 (1945) 889.

RÉSUMÉ — On a étudié le comportement thermique sous oxygène des acides humiques et de leurs sels de sodium. On prépare les humates de sodium, soit par neutralisation des acides humiques, soit par dialyse de leurs pseudo-solutions dans la soude. L'examen des spectres infrarouges et de diffraction X des prélèvements effectués entre les étapes de dissociation (suivie par ATD · TG - TGD) suggère un double mécanisme. Au-dessous de 500°, il s'est formé du carbonate de sodium et du carbone. Dès 600°, débute la dissociation du carbonate. Le carbone restant s'oxyde brutalement à 770°. L'importance de la réaction varie avec la teneur initiale en sodium.

ZUSAMMENFASSUNG — Es wird über die Untersuchung der thermischen Eigenschaften von Huminsäuren und ihren Natriumsalzen unter Sauerstoff berichtet. Letztere wurden entweder durch Neutralisation der entsprechenden Huminsäuren oder durch Dialyse ihrer Pseudolösungen in Natriumhydroxyd erzeugt. Die infrarotspektroskopische und röntgenanalytische Prüfung von zwischen zwei (durch DTA, TG und DTG verfolgte) Dissoziationen entnommenen Proben zeigt zwei Vorgänge. Unter 500° werden Natriumkarbonat und Kohle gebildet. Bei 600° beginnt die Dissoziation des Karbonats. Die zurückbleibende Kohle wird bei 770° plötzlich oxidiert.

Резюме — Исследовано термическое поведение гуминовой кислоты и ее Na-солей в кислороде. Гуматы натрия приготовлены нейтрализацией гуминовой кислоты или диализом ее псевдорастворов в гидроксиде натрия. Инфракрасный и рентгено-дифракционный спектры образцов, снятые между ступенями диссоциации (определенными методами ДТА — ТГ — ДТГ), позволяют предполагать двойной механизм. Ниже 500° образуются карбонат натрия и углерод. При 600° уже начинается диссоциация карбоната. Содержание остаточного углерода резко снижается при 770°. Продолжительность реакции изменяется в зависимости от начального количества натрия.