

CARACTERISATION PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE DES COMPLEXES DE L'ALUMINIUM AVEC LES ACIDES FULVIQUES ET HUMIQUES

T. DUPUIS

Université de Poitiers, Laboratoire de Pédologie, Poitiers, France

(Reçu le 29 janvier 1971)

Differential thermal analysis in oxygen renders possible the investigation of various complexes of aluminium with fulvic acid (or humic acid). The pseudo-soluble complexes are not identical with the flocculated complexes. The hydrogen bonds linking hydrated aluminium with fulvic (or humic) acids in the flocculated form reduce the thermal stability of the complexes compared with the three pseudo-soluble forms.

Le fer et l'aluminium existent dans le sol sous diverses formes et notamment à l'état de "complexes" avec les colloïdes organiques. La connaissance de la nature des liaisons de ces deux métaux avec les acides fulviques et humiques permet d'expliquer certains aspects de leur dynamique dans le profil [1–3]. Elle est donc importante pour le pédologue.

A l'occasion de travaux récents sur l'humus de sols hydromorphes calciques [4–6], nous avons montré que l'analyse thermique différentielle est une technique précieuse pour l'étude des composés que le fer forme avec les acides fulviques et humiques.

On sait que les acides fulviques qui ont fixé du fer peuvent se trouver soit à l'état pseudo-soluble, soit sous une forme floculée dispersable. Nous avons montré que les produits pseudo-solubles formés dans des conditions différentes, desséchés à 40° puis soumis à l'analyse thermique différentielle, donnent trois types de courbes qui traduisent l'existence de trois formes de liaison entre le fer et les acides fulviques: on distingue en particulier deux complexes différents où le fer est à l'état d'ions hydroxylés ferriques et un complexe ferreux thermiquement moins stable.

Un quatrième type de courbe, obtenu après dessiccation avec la forme floculée dispersable, caractérise un nouveau composé dans lequel l'hydroxyde ferrique est lié aux acides fulviques par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. La floculation de ce composé se produit dès que la quantité de fer ajoutée dépasse, selon le pH, 500 à 800 meq de Fe^{+++} pour 100 g d'acides fulviques. La matière organique ainsi associée au fer est beaucoup plus facilement oxydable sous l'action de la chaleur.

Dans ce qui suit, nous allons étudier selon la même technique les composés obtenus par fixation d'aluminium dans diverses conditions de pH et de concentration sur des acides fulviques et humiques (*) de sols bruns acides fortement humi-

* Extraits par la soude 0.1 N et purifiés par l'acide fluorhydrique [4].

fères du Limousin (Auge – Haute-Vienne). Dejou et al. [7] ont observé que ces sols sont particulièrement riches en aluminium "libre". Nous montrerons qu'il est possible de distinguer plusieurs composés aluminos-organiques.

Les courbes d'ATD sont effectuées sous balayage d'oxygène (90 ml/min.) dans un microanalyseur thermique différentiel *Bureau de Liaison* type M1. La vitesse de chauffe est d'environ 500°/heure. Les échantillons sont dilués avec de l'alumine calcinée dans les proportions de 1/5 ou 1/10.

Ainsi que nous l'avions fait pour le fer [5], nous définirons le pouvoir complexant de la matière organique vis-à-vis de l'aluminium comme la quantité maximale de ce métal pouvant se lier aux acides fulviques ou humiques soit sous forme pseudo-soluble soit sous forme floculée dispersable.

Nous examinerons successivement la nature des complexes obtenus en pseudo-solution puis celle des formes flocuées.

1. – Complexes pseudo-solubles formés par l'aluminium avec les acides fulviques ou humiques

En ajoutant des *quantités modérées* d'aluminium (450 à 750 meq d'aluminium pour 100 g d'acides fulviques ou d'acides humiques) dans une pseudo-solution d'acides fulviques (dans l'eau) ou d'acides humiques (dans la soude N/250), on obtient, selon les conditions de concentration et de pH, un ou plusieurs complexes pseudo-solubles dans lesquels l'aluminium est dissimulé à ses réactifs habituels (aluminon). Il est vraisemblablement fixé aux groupements carboxyliques COOH et phénoliques OH [8] par des liaisons covalentes.

Les courbes d'ATD des poudres obtenues par dessiccation à 30° de pseudo-solutions dont les valeurs du pH avaient été ajustées entre 3 et 8 par la soude permettent de contrôler les zones d'existence de ces complexes.

a – Complexes Acides fulviques-Aluminium

Dès pH 3, l'aluminium se combine aux acides fulviques sous une forme pseudo-soluble. La courbe d'ATD de ce composé montre un pic exothermique très intense. Celui-ci culmine vers 510° (Fig. 1, courbe a) si le complexe est formé entre pH 3 et pH 5 ou vers 480° (Fig. 1, courbe b) si le complexe est formé entre pH 5 et pH 7.

Par analogie avec ce que nous avons montré dans le cas du fer [6], nous pensons que ces pics peuvent correspondre à l'existence de deux complexes où l'aluminium lié à la fraction fulvique interviendrait respectivement sous les formes $Al(OH)^{++}$ pour le pic de 510° et $Al(OH)^{+}$ pour le pic de 480°.

En accord avec Aleksandrova [9] et Levashkevich [10], on peut penser que l'aluminium de ces complexes est inclus dans l'anion, comme c'est le cas pour le fer. Il n'est pas impossible cependant qu'une partie de l'aluminium demeure cationique et salifie les fonctions acides dont les bandes disparaissent du spectre d'absorption infrarouge en l'absence de tout autre cation métallique.

Ces complexes sont thermiquement plus stables que l'acide fulvique libre ou neutralisé par la soude jusqu'à pH 7: la courbe d'analyse thermique différentielle de l'acide fulvique purifié (Fig. 1, courbe e) montre que celui-ci présente une première phase de décomposition (oxydation des fonctions carboxyliques et aliphatiques) traduite par un pic exothermique qui culmine vers 320°, suivie d'une seconde qui se manifeste par un nouvel accident exothermique maximal entre 430 et 470°, correspondant à l'oxydation du noyau benzénique [4].

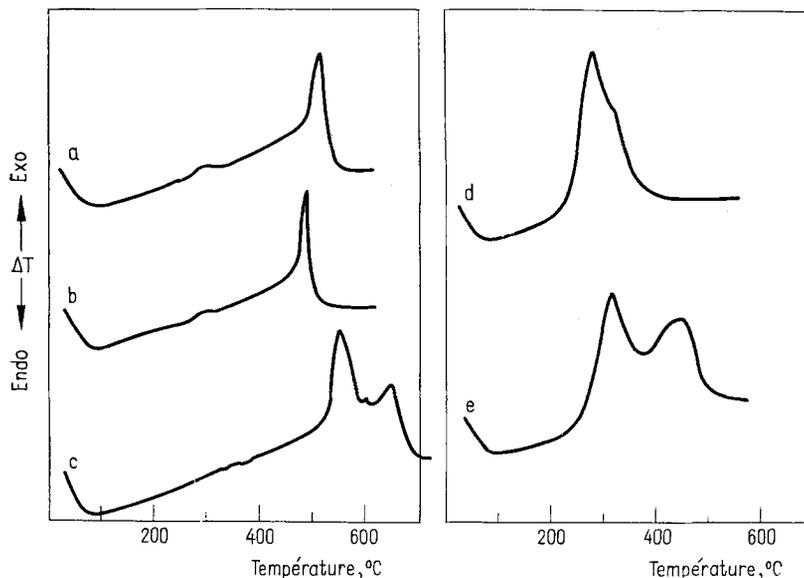


Fig. 1. Courbes d'ATD de composés fulviques. a — complexe pseudo-soluble acides fulviques — Al (type 1); b — complexe pseudo-soluble acides fulviques — Al (type 2); pH < 7.5; c — complexe pseudo-soluble acides fulviques — Al (pH > 7.5); d — complexe flocculé acides fulviques — Al; e — acides fulviques dessaturés

Le complexe pseudo-soluble formé à pH 8 ou 9 est tout à fait différent des formes précédentes. A de tels pH, l'aluminium est en solution sous forme d'aluminate de sodium. Le complexe alumino-fulvique se caractérise par une stabilité thermique élevée: sa décomposition ne débute que vers 500° et se manifeste sur la courbe d'ATD (fig. 1, courbe c) par deux pics exothermiques d'oxydation qui culminent respectivement vers 545° et 650°. Ce complexe est immédiatement détruit dès que le pH de la solution tombe au-dessous de 8.

b — Complexes Acides humiques-Aluminium

Contrairement aux acides fulviques, les acides humiques ne forment des complexes pseudo-solubles avec l'aluminium qu'à pH égal ou supérieur à 4.

Au-dessous de pH 4, même en présence de 450 meq d'Al pour 100 g d'acides humiques, ceux-ci demeurent floclés et donnent la courbe d'ATD des acides dessaturés (Fig. 2, courbe e) surtout caractérisée par un pic exothermique culminant vers 430°.

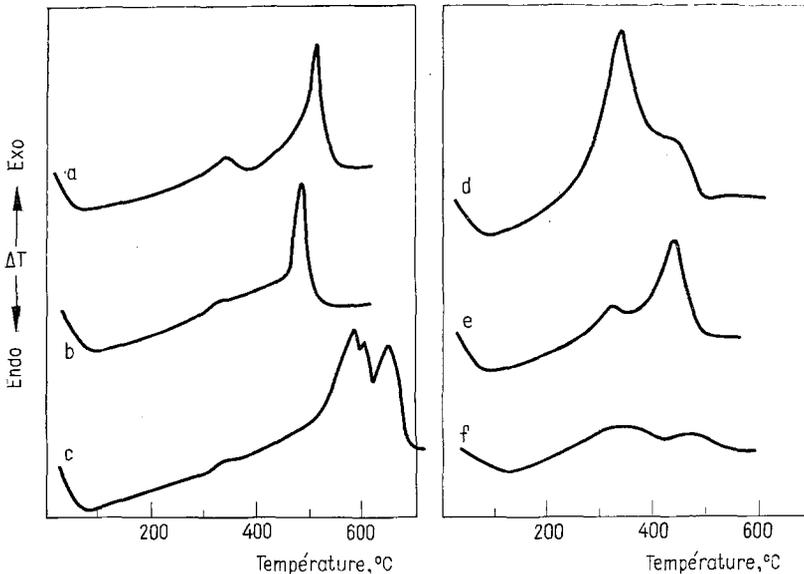


Fig. 2. Courbes d'ATD de composés humiques. a — complexe pseudo-soluble acides humiques — Al (type 1); b — complexe pseudo-soluble acides humiques — Al (type 2) pH < 7.5; c — complexe pseudo-soluble acides humiques — Al (pH > 7.5); d — complexe floclé acides humiques — Al; e — acides humiques dessaturés; f — sol d'hydroxyde d'aluminium (Pour l'exécution de cette courbe la prise d'essai n'a pas été diluée dans l'alumine calcinée)

A pH supérieur à 4 il apparaît, au-dessus d'un flocculat que nous étudierons par la suite, des complexes pseudo-solubles d'autant plus abondants que le pH est plus élevé. Après séparation et dessiccation à 30°, ces complexes donnent des courbes d'ATD très semblables à leurs homologues fulviques: il en existe deux formes caractérisées par un pic d'oxydation culminant respectivement vers 480° et 510° (Fig. 2, courbes a et b); ces deux formes peuvent coexister dans une zone de pH comprise entre 4 et 7.

Au-dessus de pH 8, la matière organique est entièrement dispersée en présence de 750 meq d'Al pour 100 g d'acides humiques. Le complexe formé entre les acides humiques et l'aluminate de sodium présente encore une grande stabilité thermique. Son oxydation ne débute qu'à 500°; elle est caractérisée sur la courbe d'ATD par deux pics exothermiques principaux culminant respectivement vers 580° — 600° et 650° (Fig. 2, courbe c).

On obtient une courbe d'ATD à peu près identique à celle du complexe aluminate-acide humique avec les complexes pseudo-solubles que les phosphates (en

présence de calcium ou de fer), les silicates alcalins ou encore les argiles dispersées forment avec les acides humiques.

Cependant, tous ces complexes ne présentent pas absolument le même comportement notamment quand on abaisse progressivement le pH de leur pseudo-solution par dialyse contre de l'eau distillée. Ainsi, en partant du complexe aluminat-acide humique, on voit apparaître très rapidement (en moins d'une heure) les deux formes de complexe pseudo-soluble stables entre pH 4 et 7 au-dessus d'une fraction floclée. Les complexes formés avec l'argile ou le silicate alcalin ne se décomposent qu'après une dialyse poussée alors que le complexe phosphaté n'est pas détruit par dialyse.

Le complexe aluminat-acide humique ne doit pratiquement pas exister dans la plupart des sols dont le pH est généralement inférieur à 8, ce qui est notamment le cas pour les sols étudiés (pH compris entre 4.7 et 5.3). Cependant, on provoque sa formation chaque fois que l'on veut extraire l'aluminium complexé avec la matière organique en traitant le sol par des réactifs alcalins (soude ou pyrophosphate de Na à pH > 8) [11].

Nous avons obtenu des complexes alumineux pseudo-solubles tout à fait comparables avec des acides fulviques et humiques extraits d'anmoors calciques et de tourbes eutrophes du Marais Poitevin [6].

2 — Complexes floclés formés par l'aluminium avec les acides fulviques ou humiques

a — Complexes Acides fulviques-Aluminium

Quand on ajoute des quantités d'aluminium supérieures à 750 meq pour 100 g d'acides fulviques dispersés dans l'eau, il apparaît un flocculat dans une gamme de pH comprise entre 3 et 8. Ce flocculat est total aussi bien pour les acides fulviques que pour l'aluminium entre pH 5 et 7. Il se disperse aux pH inférieurs à 4.5 et supérieurs à 7.5 (c'est-à-dire dans des domaines où l'aluminium est soluble) en donnant les complexes pseudo-solubles précédemment étudiés.

Le flocculat obtenu n'est pas uniquement constitué d'hydroxyde d'aluminium qui aurait entraîné mécaniquement les acides fulviques présents. Il se forme des associations entre les constituants par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Nous avons pu mettre en évidence cette association grâce aux spectres d'absorption infrarouge des poudres (dispersées dans l'hexachlorobutadiène) qui montrent la présence d'une bande assez forte et large vers $3\,200\text{ cm}^{-1}$. Cette bande n'existe ni dans le spectre de l'hydroxyde d'aluminium, ni dans ceux des acides fulviques purifiés ou de leurs sels de sodium.

La courbe d'ATD du complexe flocculé (Fig. 1, courbe d) se caractérise par un pic exothermique très intense culminant à 290° et présentant un épaulement maximum vers 340° . La stabilité thermique apparaît nettement moindre que celle des complexes pseudo-solubles ou même des acides fulviques dessaturés.

Contrairement à ce que nous avons observé dans le cas des complexes pseudo-solubles, les résultats varient quelque peu selon l'origine de la matière organique.

Il semble que les acides fulviques extraits des sols bruns acides fortement humifères (et riches en alumine libre dans les conditions naturelles) originaires du Limousin, montrent après purification (taux de cendres de 0.3 p. cent) une grande affinité pour l'aluminium quand ils sont floculés. Cette affinité est traduite par l'existence d'un unique pic d'oxydation vers 300°, caractéristique du complexe: la totalité de la matière organique introduite est liée à l'aluminium.

Des acides fulviques de sols hydromorphes calciques dépourvus d'alumine libre originaires du Marais Poitevin, préalablement déminéralisés jusqu'à ne plus présenter qu'un taux de cendres inférieur à 0.7 p. cent, donnent encore un floculat avec l'aluminium entre pH 4 et 7. Cependant, la courbe d'ATD de celui-ci montre deux pics exothermiques: le plus intense, culminant vers 290–340°, caractérise le complexe acide fulvique-aluminium; l'autre, culminant vers 430°, traduit la persistance d'acides fulviques libres ou partiellement salifiés par la soude.

b — Complexes Acides humiques-Aluminium

Quand on ajoute des quantités d'aluminium supérieures à 750 meq pour 100 g d'acides humiques dispersés dans la soude, ceux-ci floculent totalement ainsi que l'aluminium dans son domaine d'insolubilité. Ce floculat complexe se disperse peu à peu quand le pH s'élève et dépasse 7.

La courbe d'ATD du floculat obtenu à pH 3 (Fig. 2, courbe e) est identique à celle de l'acide humique dessaturé. L'aluminium n'est pas complexé à ce pH avec les acides humiques.

Les courbes d'ATD des floculats obtenus à des pH compris entre 4 et 8 (Fig. 2, courbe d) montrent toutes deux pics exothermiques. Le premier, toujours très intense, culmine vers 340°; le second, beaucoup plus faible, culmine vers 430° et son intensité décroît quand le pH de floculation augmente. Le pic de 340° correspond au complexe acides humiques-aluminium; son importance interdit de l'attribuer pour l'essentiel à l'hydroxyde d'aluminium libre (Fig. 2, courbe f). Le pic de 430° correspond à de l'acide humique libre ou partiellement saturé par la soude. Tout semble se passer comme si le phénomène de complexation par l'aluminium s'accroissait avec le pH et faisait progressivement disparaître les composés humiques libres du floculat. Ce processus est encore plus net dans le cas des humus des sols hydromorphes calciques du Marais Poitevin.

Par ailleurs, nous avons constaté que le pic de 430° de la courbe d'ATD du floculat à pH 7 diminue d'intensité quand on introduit des quantités croissantes d'aluminium; à la limite, il disparaît quand l'apport d'aluminium atteint 3 000 meq pour 100 g d'acides humiques.

Nous avons vu que les complexes pseudo-solubles formés par l'aluminium (ou le fer) avec les acides fulviques et humiques sont thermiquement plus stables que les acides dessaturés correspondants.

C'est l'inverse qu'on observe avec les complexes floculés. La réaction de floculation mutuelle de deux colloïdes dispersés tels que les acides fulviques (ou les acides humiques) et les sols d'hydroxyde d'aluminium (ou de fer) se traduit toujours par un abaissement important de la température de décomposition. Il semble que la rupture des liaisons hydrogène entraîne simultanément l'accélération de l'oxydation de la matière organique.

Par ailleurs, les complexes avec l'aluminium sont toujours thermiquement plus stables que ceux formés avec le fer, ce que Schnitzer et Skinner [12] avaient déjà mis en évidence par thermogravimétrie.

Ces observations semblent avoir une portée générale et s'appliquer également au complexe argilo-humique, tant sous sa forme dispersée qu'à l'état floculé.

Nous avons vu que les complexes pseudo-solubles formés entre les acides fulviques ou humiques et l'argile (en présence de fer ou de calcium) sont thermiquement très stables: les pics d'oxydation que présentent leurs courbes d'ATD culminent vers 560–600°.

La dialyse de ces pseudo-solutions contre de l'eau distillée provoque un abaissement du pH et l'apparition d'un floculat dans lequel on observe un nouveau complexe: la courbe d'ATD de celui-ci ne montre plus les pics de 560–600° mais un pic exothermique très intense, parfois dédoublé, qui culmine vers 320°. La température relativement basse de ce pic montre que ce complexe argilo-humique floculé est thermiquement moins stable que le complexe dispersé. Cette diminution de stabilité est encore plus importante que dans le cas des complexes de fer ou d'aluminium.

Du point de vue pédologique, il apparaît que les acides fulviques et humiques peuvent complexer à l'état floculé d'importantes quantités d'aluminium ainsi soustrait au lessivage, au moins provisoirement. Cependant, ces complexes floculés sont relativement fragiles. A pH acide, ils peuvent donner lieu soit à la libération d'ions métalliques, soit à la formation de complexes pseudo-solubles beaucoup plus solides qui constituent la forme migratrice essentielle de l'aluminium dans le profil [1, 10].

*

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. C. JUSTE, *Ann. Agron.*, 17 (1966) 251.
2. C. JUSTE et J. DELAS, *Bull. A. F. E. S.*, (1970) 39.
3. I. S. KAURICHEV, YE. M. NOZDRUNOVA et R. P. YEVSEYEVA, *Soviet Soil Science*, 5 (1969) 547.
4. TH. DUPUIS, P. JAMBU et J. DUPUIS, *Ann. Agron.*, 21 (1970) 75.
5. TH. DUPUIS, P. JAMBU et J. DUPUIS, *Compt. rend.*, 270 (1970) 2264.
6. P. JAMBU, TH. DUPUIS et J. DUPUIS, *Ann. Agron.*, (à l'impression).

7. J. DEJOU, J. GUYOT, J. MORIZET, M. JAMAGNE et M. MARIN, *Ann. Agron.*, 20 (1969) 517.
8. J. C. BROGAN, VIII Cong. Int. S. S., III, 1964, 227.
9. L. N. ALEKSANDROVA, *Soviet Soil Science*, 7 (1967) 903.
10. G. A. LEVASHKEVICH, *Soviet Soil Science*, 4 (1966) 422.
11. PH. DUCHAUFOUR, *Sc. Sol*, 2 (1964) 3.
12. M. SCHNITZER et S. I. M. SKINNER, *Soil Sci.*, 98 (1964) 197.

RÉSUMÉ — L'analyse thermique différentielle sous oxygène permet de caractériser divers complexes formés entre l'aluminium et les acides fulviques (ou humiques): en particulier, les complexes pseudo-solubles ne sont pas identiques aux complexes floculés. Les liaisons hydrogènes qui unissent l'alumine hydratée aux acides fulviques (ou humiques) dans la forme floculée rendent l'ensemble beaucoup moins stable thermiquement que les trois formes complexes pseudo-solubles.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Differentialthermoanalyse in Sauerstoff ermöglicht die verschiedenen Komplexe des Aluminiums mit Fulvinsäure (oder Huminsäure) zu charakterisieren. Die pseudo-löslichen Komplexe sind nicht identisch mit den flockulierten Komplexen. Die das hydratisierte Aluminium mit den Fulvinsäuren (oder Huminsäuren) in der flockulierten Form verbindenden Wasserstoffbindungen vermindern die thermische Stabilität der Verbindung gegenüber den drei pseudo-löslichen Formen.

Резюме — Дифференциальный термический анализ, проведенный в кислороде, дает возможность для исследования различных комплексов алюминия с фульвиновой кислотой. Псевдо-растворимые комплексы не являются идентичными с флокулированными комплексами. Водородные связи, соединяющие гидрированный алюминий с фульвиновыми кислотами в флокулированной форме, уменьшают термостабильность комплексов, по сравнению с тремя псевдо-растворимыми формами.