



ELSEVIER

Thermochimica Acta 254 (1995) 319–330

thermochimica
acta

Caractérisation de matériel humique, d'origine terrestre de la région Bas-Normande

A. Busnot *, F. Busnot, J.F. Le Querler, J. Yazbeck

*Laboratoire de Chimie Minérale et Bioinorganique, U.F.R. de Sciences, Université de Caen,
14032 Caen Cedex, France*

Reçu le 10 février 1994; accepté le 14 juillet 1994

Résumé

La nature des substances humiques étant très importante à connaître dans le domaine de l'environnement, de nombreux chercheurs se sont penchés sur le problème en utilisant différentes techniques d'investigation. Dans cet article, les auteurs se proposent d'étudier les acides humiques extraits de différents sédiments d'origine terrestre, provenant de "Basse Normandie".

Les analyses élémentaires, les analyses thermogravimétrique et thermique différentielle, la résonance paramagnétique électronique et la polarographie à impulsions différentielles ont été les méthodes utilisées. Ces techniques ont permis aux auteurs d'identifier les acides humiques extraits et de les comparer soit à l'acide humique commercial "Fluka", soit à un acide humique extrait d'une tourbe étrangère.

Characterisation of humic substances extracted from different sediments of the Lower Normandy region

Abstract

The characterisation of humic substances is very important and has been carried out by many investigators using a variety of methods. In this paper the humic acids extracted from different sediments of Basse Normandie have been studied.

* Correspondant.

Elementary analysis, TG and DTA methods together with EPR and polarographic methods have been used to characterise humic substances. The results are related to commercially available humic acid (Fluka) or to humic acid extracted from foreign peat.

Keywords: DTA; EPRS; Humic acid; Sediment; TG

1. Introduction

De par leur présence dans tous les environnements terrestre et aquatique, les substances humiques représentent la plus importante famille de complexants naturels. Elles constituent un mélange complexe de molécules organiques de couleur jaune à noire, de composition mal définie et variable, de caractère acide, partiellement aromatique, difficilement dégradables, présentant une large gamme de masses molaires; ce sont des électrolytes à caractère de suspension colloïdale, hydrophiles, renfermant des cavités hydrophobes et des radicaux libres. Elles sont le plus souvent fractionnées en trois grands groupes (humines, acides humiques et fulviques) qui se définissent à partir de leur solubilité en fonction du pH [1] ou elles sont classées selon leur taille.

Leurs multiples propriétés, réductrices, tensioactives et surtout leur pouvoir "séquestrant" (adsorbant, complexant, chélatant) vis-à-vis de composés organiques et minéraux (métaux et pesticides, entre autres) leur confèrent un rôle essentiel dans la solubilisation, l'accumulation, la biodisponibilité, la dégradabilité, le transport et les échanges de ces composés dans les eaux, les sols et les sédiments.

C'est pourquoi, au fur et à mesure que le problème de l'eau se pose avec plus d'acuité, qui l'intérêt porté à l'environnement s'accroît, il semble indispensable de connaître le mieux possible la constitution, la genèse et les propriétés du matériel humique. C'est ainsi que, depuis quelques années, les substances humiques font l'objet de nombreuses recherches [2] qui, auparavant, étaient l'oeuvre quasi exclusive des pédologues, étant donné le rôle joué par l'humus dans la constitution et la fertilité des sols.

Nous nous sommes attachés, dans un premier temps, à isoler et caractériser des acides humiques d'origine terrestre (région de Basse-Normandie).

2. Techniques expérimentales

Les différents solvants utilisés sont des bases fortes, des sels neutres ou des complexants organiques.

Dans notre cas, nous avons choisi la soude 0,5 N qui offre le meilleur rendement d'extraction. 150 g de tourbe de différentes provenances du Sud Manche, de la Société Sanofi Bioindustrie de Baupré ou des Carrières de Brix sont ainsi mises en contact avec 500 ml de soude 0,5 N. Après 12 heures d'agitation le mélange est filtré puis acidifié à pH 1 avec de l'acide chlorhydrique concentré. Les acides humiques non solubles à un tel pH précipitent, ils sont filtrés et séchés à 45°C.

La composition élémentaire organique ainsi que le taux de cendres des échantillons (résidu de l'analyse thermogravimétrique) ont été déterminés. A titre d'exemple, nous donnons la composition élémentaire de l'acide humique provenant de Kanitourbe (C%: 52,1; H%: 4,45; N%: 1,96).

2.1. Comportement thermique des acides humiques

Les analyses thermogravimétrique et thermique différentielle (Figs. 1 et 2) permettent d'étudier la stabilité thermique mais, également, d'estimer le degré d'aromaticité du matériel humique.

Les principales étapes de la pyrolyse des substances humiques généralement admises sont les suivantes: (i) déshydratation jusqu'à 473 K environ; (ii) élimination des groupements fonctionnels entre 520–580 K; (iii) décomposition "du noyau central" à une température supérieure à 673 K.

Comme la perte de masse enregistrée en dessous de 673 K est due au départ de l'eau et à l'élimination de groupements fonctionnels et des parties aliphatiques, une estimation du "degré d'aromaticité" peut être obtenue en déterminant la perte de masse au dessus de 673 K. Nous donnons dans le Tableau 1 les résultats obtenus

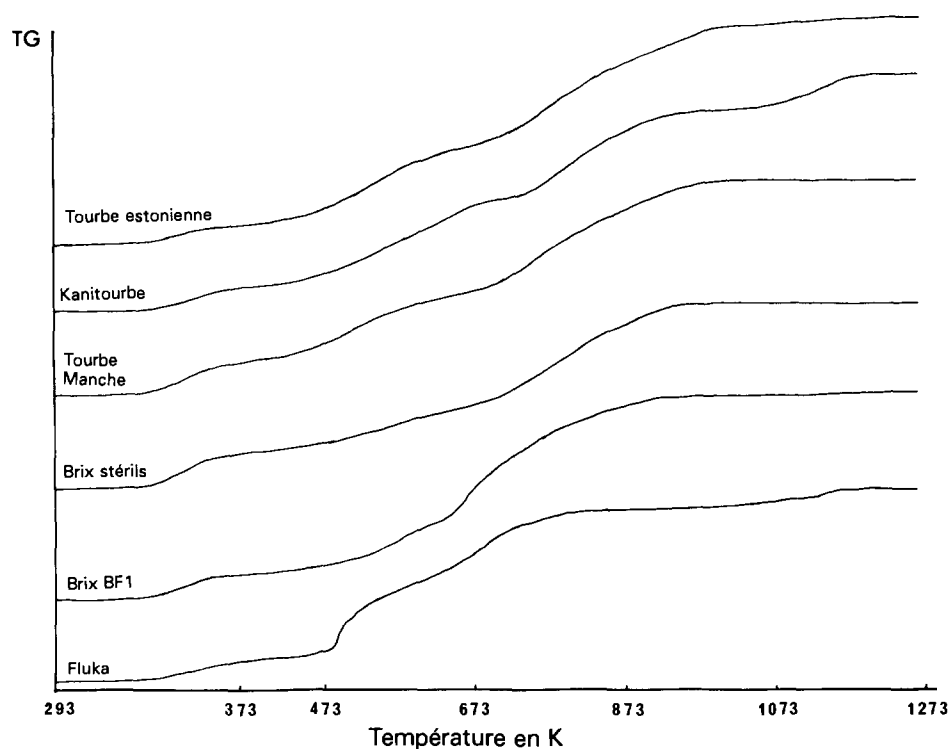


Fig. 1. Courbes de TG dans l'air.

Tableau 1
Comportement thermique des acides humiques^a

	Acide humique Fluka		Acide humique extrait du sol (tourbe)		Tourbe estonienne		Kanitourbe ^b		Acide humique carières de Brix		Acide humique stérils carières de Brix	
	Ess. 1	Ess. 2	Ess. 1	Ess. 2	Ess. 1	Ess. 2	Ess. 1	Ess. 2	Ess. 1	Ess. 2	Ess. 1	Ess. 2
Perte de masse totale (TG)												
-par pesée	79,9	79,7	91,7	91,2	96	96,8	99,9	97	90,3	90,6	75,3	75,4
-graphique	75,3	78,2	90,4	91,4	92,30	94,6	97,4	95	84	82	73	72
Perte totale ATD	82,5	82,3	93,5	93,4	99	99	99	99,9	92,5	90,1	77,4	75,8
Perte de masse												
à 373 K	8	9	8	8	8	9,4	8,3	9	9,7	10,7	11,6	10,8
à 473 K	11,6	10,8	14,2	14,9	11,86	12,7	13,1	14,8	10,5	13,1	16,7	12
à 673 K	40,6	39,4	23,2	23,9	40,7	41,7	45,7	43,9	43,4	43,2	32	30
au-delà de 673 K	27,7	29,7	54,3	52,4	55,3	55,6	54,1	56	46,9	47	43,3	45,4

^a Résultats exprimés en pourcentage. ^b Kanitourbe: tourbe de Baupre provenant de terrains horticoles.

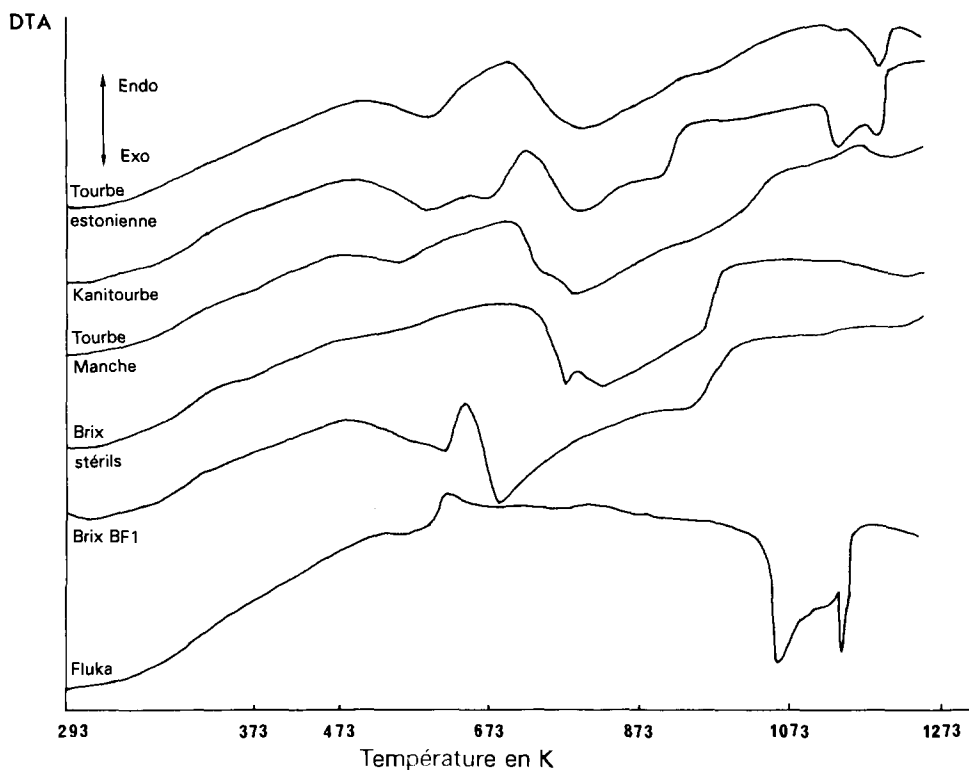


Fig. 2. Courbes de DTA dans l'air.

que nous avons comparés à ceux obtenus avec l'acide humique commercial Fluka (à partir des thermogrammes de la Fig. 1).

Au départ, les courbes de thermogravimétrie présentent la même allure pour les différents composés, avec un palier légèrement ascendant de 293 K à 420 K environ; la perte de masse est alors de l'ordre de 8 à 10%. Ensuite, la décomposition est très rapide pour l'acide humique Fluka, entre 443 K et 523 K, mais plus lente pour les acides humiques récupérés à partir des terres de la Manche. Un pseudo-palier apparaît aux environs de 623 K. Sur les courbes d'ATD cette première partie de la décomposition se traduit, dans les deux cas, par deux pics fortement endothermiques. Le premier, vers 500 K correspond à la déshydratation, le second, avec un maximum vers 623 K correspond, au moins en partie, à l'élimination des groupes fonctionnels.

Au delà de 623 K, comme le montrent les courbes TG la décomposition des deux types d'acide est différente. Celle de l'acide humique Fluka est beaucoup plus rapide et se traduit en fin de décomposition par des pics exothermiques de formes variables selon les essais. Comme on pouvait le supposer, la perte de masse au delà de 673 K, qui traduit le "degré d'aromaticité est beaucoup plus importante (aux alentours de

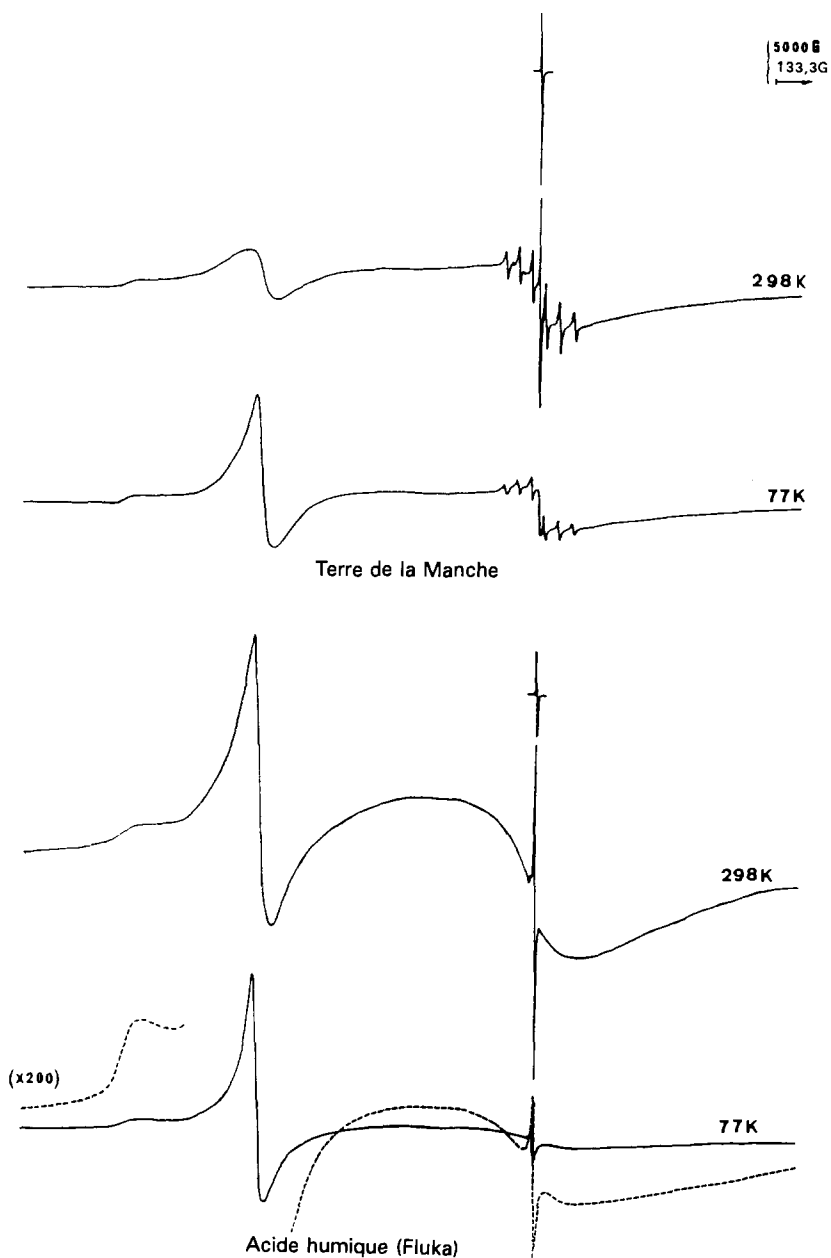


Fig. 3. Spectres RPE à 77 K et à 298 K.

50%, en général) pour nos composés que pour l'acide humique Fluka (de l'ordre de 28%). En effet, ce acide humique est annoncé comme étant de masse molaire

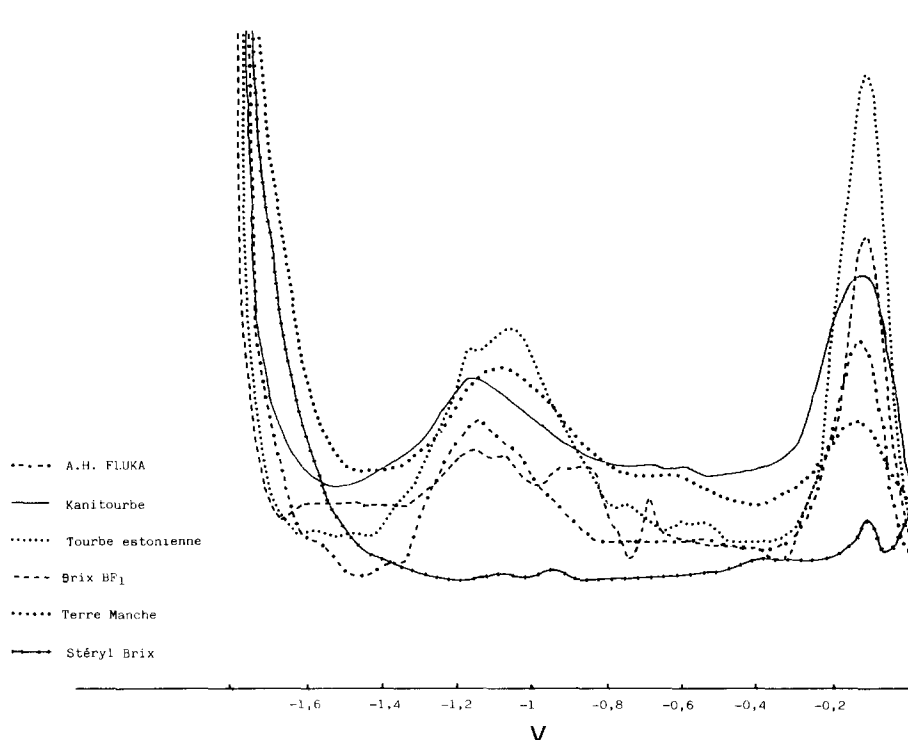


Fig. 4. Polarographie à impulsions croissantes avec détection différentielle de courant.

relativement faible alors que les substances humiques issues du sol sont de nature beaucoup plus condensée. Par contre, il est surprenant que la perte de masse totale supérieure à 90% avec nos composés soit supérieure à celle enregistrée pour l'acide humique commercial théoriquement moins polymérisé, à l'exception des acides humiques provenant des "stérils" de la carrière de Brix.

2.2. Spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE)

La première application connue de la résonance paramagnétique électronique aux substances humiques fut celle de Rex [3] qui étudie le composé obtenu par extraction alcaline d'une terre et découvrit ainsi la nature des radicaux libres des substances humiques. Ensuite, dans la décennie suivante, un grand nombre de travaux concernant l'application de la RPE aux substances humiques furent publiés, en particulier les travaux de Steelink et Tollin [4,5], Steelink et al. [6], Atherton et al. [7], Schnitzer et Skinner [8], Riffaldi et Schnitzer [9].

Les radicaux libres observés dans les substances humiques sont remarquablement stables au cours du temps ou lors d'attaques chimiques [4,6]. Cette stabilité a conduit un certain nombre de chercheurs à suggérer que les substances humiques

comportent un radical libre ou un mélange de radicaux libres du type semi-quinone [4,6,7]. L'augmentation de la concentration en spin observée par Steelink [10] pour le sel de sodium des acides humiques l'a conduit à penser que le radical libre du type semi-quinone coexiste avec une espèce quinhydrone. Il suggère aussi que ce radical est une entité à part entière dans les macromolécules humiques. La stabilité observée pour ce radical peut provenir d'une délocalisation de l'électron non apparié d'un système aromatique [11].

Le spectre RPE des acides humiques présente une seule raie large identifiée par sa position. En général, on n'observe pas de structure hyperfine, bien que Atherton et al. [7] aient observé l'apparition de cette structure hyperfine dans l'humate de sodium. Elle peut être attribuée à l'interaction de l'électron non apparié avec deux protons équivalents. Senesi et al. [12] ont mis en évidence une structure hyperfine dans le spectre de l'acide fulvique après oxydation par H_2O_2 .

Nos échantillons ont été finement broyés puis placés dans des tubes de quartz. Les spectres RPE des échantillons en poudre ont été obtenus grâce à un spectromètre Bruker ER 200D fonctionnant en bande X (9300 MHz). L'emploi d'une double cavité permet l'obtention simultanée du spectre de l'échantillon et d'une référence. Dans notre cas la référence utilisée a été le "strong Pitch" ($g = 2,0023$). Nous avons représenté (Fig. 3), les spectres de poudre enregistrés à 298 K et à 77 K pour nos composés et pour l'acide humique commercial.

Pour l'acide humique commercial on observe trois signaux: un signal en champ faible à $g = 4,25$, une raie très large centrée à $g > 2$ et une raie très étroite au voisinage de $g = 2$. Le signal en champ faible est caractéristique de la présence de fer à l'état 3^+ dans le composé. La raie large à $g > 2$ est plus difficile à attribuer. A priori, la raie étroite observée semble liée à la présence de radicaux de type organique. L'étude détaillée du signal étroit montre que la valeur de g obtenue ($g = 2,0026$), très légèrement supérieure à $g = 2,0023$ semble indiquer la présence de radicaux oxygénés. Dans l'article de Senesi et Schnitzer [13] le radical oxygéné, mis en évidence, serait de type quinone ou hydroquinone [14] selon le pH environnant. L'étude à basse température n'apporte aucun renseignement complémentaire. On note cependant, une évolution sensible, par contre, pour le signal étroit qui s'élargit et devient nettement asymétrique, ce qui tendrait à prouver qu'il est constitué de plusieurs composantes.

Le spectre obtenu avec l'acide humique extrait de la terre de la Manche ressemble beaucoup, dans son allure générale, au spectre du composé commercial. Il a cependant, la particularité de présenter une structure hyperfine de la raie large située à $g > 2$ avec une distance entre deux raies consécutives de 88 gauss que nous n'avons pas pu mettre en évidence sur le composé commercial. La structure hyperfine à 6 raies observée semble caractéristique des ions Mn^{2+} piégés par l'acide humique et déjà observée par certains auteurs [15–17]. Par ailleurs il présente une raie en champ faible à $g = 2,49$ tout-à-fait semblable à celle obtenue avec le produit commercial et une raie très étroite à $g = 2,006$ qui semble correspondre à la même espèce organique que celle observée toujours pour l'acide commercial.

L'abaissement de la température a peu d'effet sur l'allure du signal du composé. La largeur de raie et les valeurs de g se conservent.

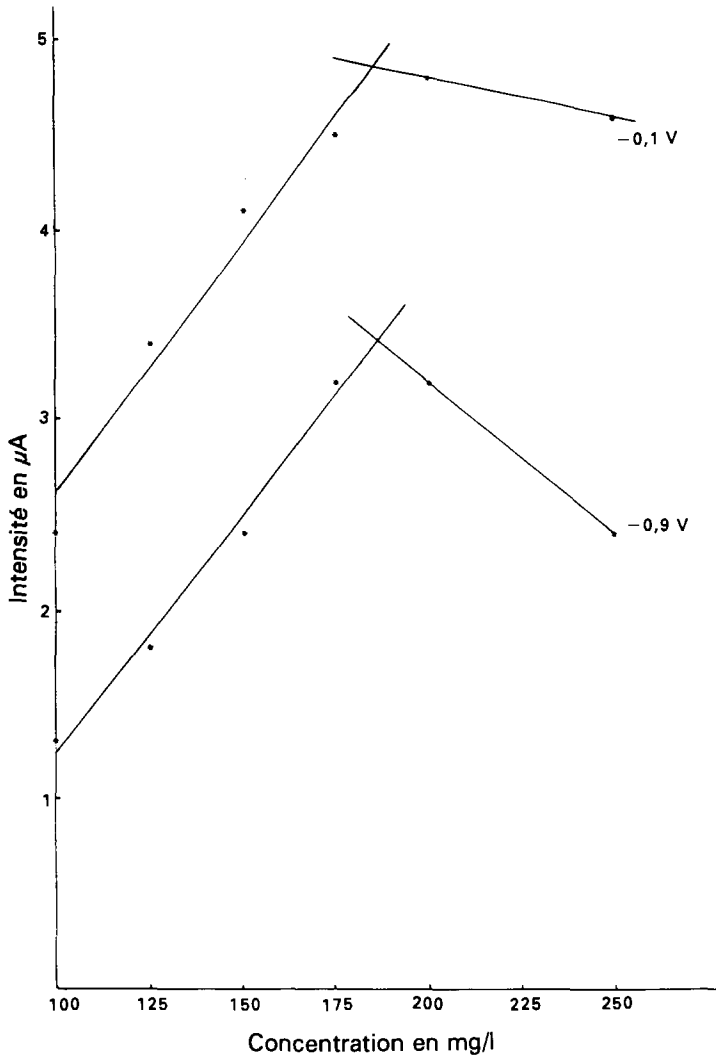


Fig. 5(a)

2.3. Caractérisation polarographique

Les techniques électrochimiques d'étude du matériau humique ont été peu utilisées à l'exception des titrages potentiométriques. Buffle et Greter [18] se sont intéressés aux interactions des acides fulviques avec l'électrode à goutte de mercure. Cominoli et al. [19] précisent que les acides tant humiques que fulviques ne sont pas réductibles à l'électrode à goutte de mercure à un potentiel au moins égal ou supérieur à $-1,0 \text{ V/ENH}$. Raspor et al. [20] décrivent en 1984 les propriétés des

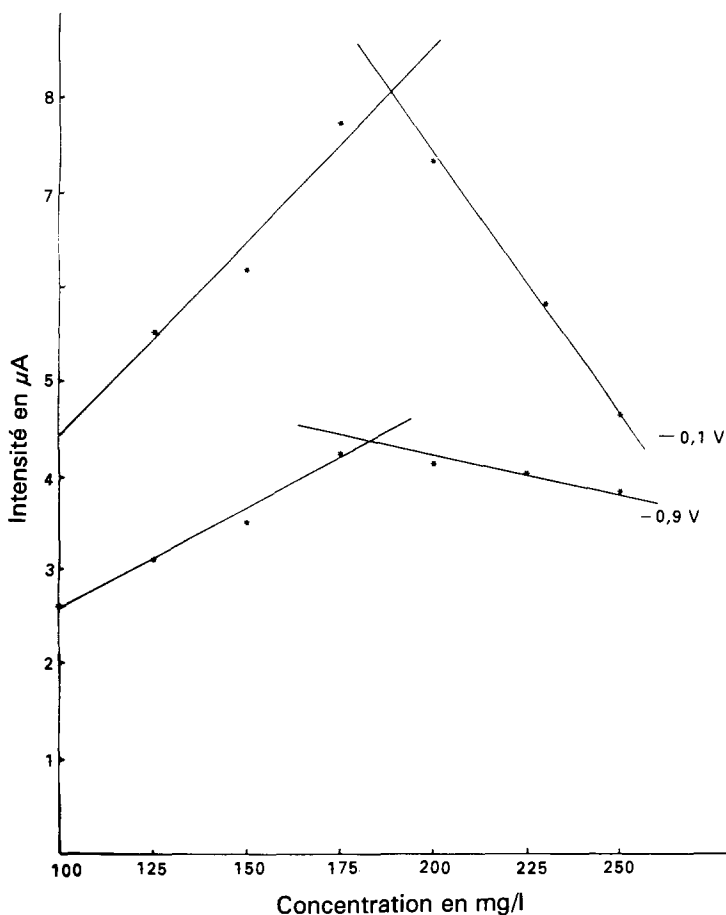


Fig. 5. Polarographie à impulsions croissantes avec détection différentielle de courant: variation de l'intensité observée en fonction de la concentration en acide humique. (a) Brix; (b) Tourbe de la Manche.

acides humiques extraits des sédiments estuariens ou marins. Enfin, Shinozuka et Hayano [21] en 1987, se sont intéressés aux propriétés polarographiques de ces substances. C'est pourquoi il nous a semblé intéressant de voir si les acides humiques, extraits, présentaient des similitudes du point de vue polarographique avec les substances humiques de la baie de Sagami [21].

Le comportement polarographique a été étudié grâce à un système PRG 5 Tacussel avec une électrode à goutte de mercure et une électrode au calomel en référence. Le pH de la solution est ajusté avec KOH. Les solutions sont désoxygénées grâce à un courant d'azote. KNO_3 0,1 M est utilisé comme électrolyte support.

Les polarogrammes à impulsions d'amplitude croissante et détection différentielle de courant sont présentés dans la Fig. 4. La vitesse d'exploration a été de 2 mV s^{-1} . Les courbes polarographiques présentent deux pics dans le domaine cathodique;

l'un, situé vers $-0,1$ V/ENH et la second vers $-0,9$ V/ENH. Ces deux maxima observés sont en accord avec les études effectuées par Cominoli et al. [19]. La vague obtenue vers $-0,9$ V/ENH est d'allure arrondie, ce qui tenterait à prouver qu'il n'est pas dû à une réaction redox réversible. Les polarogrammes effectués sont, en tous points, semblables à ceux obtenus précédemment par Shinozuka et Hayano [21], ce qui semble indiquer que les acides humiques isolés sont de composition voisine de ceux étudiés au Japon.

La hauteur des pics observés à $-0,1$ V/ENH et à $-0,9$ V/ENH croît linéairement avec la concentration en acide humique (Figs. 5(a) et 5(b)) jusqu'à une concentration de 185 mg par litre pour l'acide humique provenant de la terre de Brix et une concentration de 186 mg par litre pour ceux provenant de la tourbe. La hauteur des pics décroît ensuite pour des concentrations plus élevées. Ces observations sont, là encore, en accord avec les tests effectués par Shinozuka et Hayano [21].

Tous les polarogrammes obtenus avec l'acide humique provenant de Brix présentent un pic supplémentaire à un potentiel de $-0,44$ V/ENH qui semble mettre en évidence la présence de traces de Fe^{2+} déjà observées lors de la décomposition thermique de ces acides humiques.

Remerciements

Les auteurs remercient particulièrement la société Sanofi Bioindustrie de Baupte qui a eu l'obligeance de leur fournir les échantillons de tourbe (Kanitourbe et tourbe estonienne).

Références

- [1] Z. Oden, *Die Huminsäuren zur Kolloidchem.*, Beih, 11 (1909) 75–260.
- [2] I. Busnot, *Les substances humiques: complexants naturels*, Thèse, Caen, 1991.
- [3] R.W. Rex, *Nature*, 188 (1960) 1185–1186.
- [4] C.A. Steelink et G. Tollin, *Biochim. Biophys. Acta*, 59 (1962) 25–34.
- [5] C.A. Steelink et G. Tollin, in A.D. McLaren et G.H. Peterson (Eds.), *Soil Biochemistry*, Marcel Dekker, New York, 1967, Chap. 6.
- [6] C.A. Steelink, T. Reid et G. Tollin, *Biochim. Biophys. Acta*, 66 (1963) 444–447.
- [7] N.M. Atherton, P.A. Cranwell, A.J. Floyd et R.D. Haworth, *Tetrahedron*, 23 (1967) 1653–1667.
- [8] M. Schnitzer et S.I.M. Skinner, *Soil Sci.*, 108 (1969) 383–390.
- [9] R. Riffaldi et M. Schnitzer, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36 (1972) 301–305.
- [10] C.A. Steelink, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28 (1964) 1615–1622.
- [11] B.K.G. Theng et A.M. Posner, *Soil Sci.*, 104 (1967) 191–201.
- [12] N. Senesi, Y. Chen et M. Schnitzer, *Soil Biol. Biochem.*, 9 (1977) 371–372.
- [13] N. Senesi et M. Schnitzer, in E.W. Krumbein (Ed.), *Ann Arbor Science*, Ann Arbor, MI, 1978, p. 467.
- [14] N. Senesi, Y. Chen et M. Schnitzer, *Soil Biol. Biochem.*, 9 (1977) 397.
- [15] N. Senesi, *Anal. Chim.*, 232 (1990) 51–104.

- [16] M.V. Cheshire, M.L. Berrow, B.A. Goodman et C.M. Mundie, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41 (1977) 1131.
- [17] A.L. Abdul-Halim, J.C. Evans, C.C. Rowlands et J.H. Thomas, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45 (1981) 481.
- [18] J.P. Buffle et F.L. Gretter, *J. Electroanal. Chem.*, 101 (1979) 231–251.
- [19] A. Cominoli, J. Buffle et W. Haerdi, *J. Electroanal. Chem.*, 110 (1980) 259.
- [20] B. Raspor, A.M. Posner et I.M. Ritchie, *Mar. Chem.*, 15 (1984) 231–249.
- [21] N. Shinozuka et S. Hayano, *Soil Sci.*, 143(3) (1987) 157.