



Open Archive TOULOUSE Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in : <http://oatao.univ-toulouse.fr/>
Eprints ID : 18359

To cite this version : Kaemmerer, Michel and Guiresse, Agnès Maritchù and Hafidi, Mohamed and Brun, G. and Seibane, L and Revel, Jean-Claude *Complexation du Ca⁺⁺ par les substances humiques extraites de tourbe naturelle et de tourbe traitée aux oxydes d'azote.* (1999) *Agrochimica*, Vol. 42 (n° 1). pp. 38-45. ISSN 0002-1857

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: staff-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr

AGROCHIMICA

Rivista Internazionale
di Chimica vegetale, Pedologia e Fertilizzazione del suolo
dell'Università degli Studi di Pisa



Complexation du Ca⁺⁺ par les substances humiques extraites de tourbe naturelle et de tourbe traitée aux oxydes d'azote

M. KAEMMERER*, M. GUIRESSE*, M. HAFIDI**, G. BRUN*, L. SEIBANE* et J.C. REVEL*

*ENSAT/INP. Castanet-Touloosan (France), **Département de Biologie, Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech (Maroc)

INTRODUCTION. – La présence de groupements carboxyliques et phénoliques confèrent aux substances humiques (SH) une action complexante vis-à-vis de cations di ou trivalents, tels que Ca⁺⁺ (GARAPIN, 1989), Fe⁺⁺⁺ (BAR-NESS and CHEN, 1992), Al⁺⁺⁺ (GAUR, 1969), Cu⁺⁺ (KAEMMERER *et al.*, 1998; REVEL *et al.*, 1998), etc. Dans le sol, la formation de tels complexes, en particulier SH-Ca, peut jouer un rôle positif pour l'optimisation de la fertilisation phosphatée (HAFIDI, 1996). AINSI ROBINSON et SYERS (1991) ont montré que la suppression du calcium par addition de résine échangeuse de cations favorise la dissolution d'une roche phosphatée. Cette complexation protège les phosphates de la rétrogradation (AMOROS *et al.*, 1986); elle se manifeste par un déplacement des équilibres chimiques dans le sens de la solubilisation (INSKEEP and SILVERTOOTH, 1988; ROUQUET *et al.*, 1988) et par une augmentation du coefficient d'utilisation des engrais phosphatés (HAFIDI, 1990; Hafidi *et al.*, 1997).

Au cours de ce travail, le pouvoir complexant, vis-à-vis du calcium, de substances humiques extraites de tourbe naturelle et de tourbe traitée aux oxydes d'azote a été étudié par potentiométrie et conductimétrie (SCHNITZER and SKINNER, 1963). Les variations enregistrées lors de la neutralisation des substances humiques par NaOH et par Ca(OH)₂ permettent de mettre en évidence la complexation du calcium et de déterminer les pKa des groupements fonctionnels (BORGGAARD, 1974). Celles enregistrées à pH constant lors de l'apport de quantités croissantes de Ca(OH)₂ permettent de déterminer le pouvoir complexant pour différentes valeurs de pH (SPOSITO *et al.*, 1978).

MATERIEL ET METHODE. – Les matières humiques ont été extraites à partir d'une tourbe naturelle (TN) [pH = 3,8; cendres 1,3% M.S.; matière organique (M.O.) 98,7% M.S.; azote total (N_t) 0,76% M.S.; C/N = 67] et d'une tourbe

traitée par les oxydes d'azote (TT) [pH = 2,1; cendres 1,6% M.S.; M.O. 98,4% M.S.; N, 1,1% M.S.; C/N = 44,5].

Les matières humiques ont été extraites selon les méthodes utilisées en agroindustries: KOH 1 M à 20 °C, avec un rapport tourbe (g) / extractant (ml) égal à 4/125 et un temps de contact de 8 heures.

Les teneurs en carbone des solutions obtenues ont été déterminées par oxydation alcaline avec K MnO₄ 0,1 N.

Les membranes à dialyse Spectra-por type C MWCO (Molecular Weight Cut Off) 1000 et 14000 ont permis le fractionnement des substances humiques en fonction de leurs poids moléculaires. Les solutions humiques ont été dialysées contre l'eau distillée jusqu'à établissement d'un équilibre de part et d'autre de la membrane. Après trois dialyses successives avec la même membrane, on récupère les dialysats et la solution dialysée pour effectuer un dosage des matières humiques (Tableau 1). La membrane MWCO 1000 permet en outre d'éliminer les sels en excès dans les solutions humiques. On obtient ainsi après dialyse des humates de potassium à pH = 8 et PM > 1000 qui ont été utilisés pour la suite des expérimentations.

La complexation du calcium est mise en évidence à pH variable par l'enregistrement des variations conductimétriques et potentiométriques (metrohm: pH meter 654, conductimeter 660, impulsomat 614 + dosimat 665) lors de l'apport de quantités croissantes de NaOH ou Ca(OH)₂ 0,042N à 100 ml de solution humique dialysée la concentration en matières humiques étant fixée à 150 mg.L⁻¹. Le pH de début de titration est ajusté à pH 4 par apport de HCl 0,1 M (BRUN *et al.*, 1992).

Les constantes de dissociation des différentes fonctions acides ont été calculées à partir de la dérivée première des courbes potentiométriques en fonction du pH (BORGGAARD, 1974): $\Delta pH/\Delta NaOH \text{ ml} = f(pH)$.

La complexation du Ca à pH constant est réalisée pour des valeurs de pH comprises entre 5 et 9, correspondant à des valeurs rencontrées dans les sols culturaux (FINCK, 1982). La complexation est suivie par l'enregistrement des variations conductimétriques lors de l'apport de quantités croissantes de CaCl₂ 0,05 N à 100 ml de solution humique dialysée, la concentration en matières humiques étant fixée à 150 mg.L⁻¹. Le pH est au départ ajusté à la valeur choisie par apport d'HCl 0,1 M ou de KOH 0,1 M, et maintenu constant au cours de la réaction par ajout éventuel de Ca(OH)₂ 0,042N. La quantité de

TABLEAU 1. - *Caractéristiques des substances humiques utilisées.*

Solution Humiques	Matières Humiques (M.H.) g.L ⁻¹	C.E.C. Cmol.kg ⁻¹ M.H.	Poids moléculaire des différentes fractions (% M.H.)		
			500 ≤ PM < 1000	1000 < PM < 14000	PM > 14000
Tourbe naturelle	8,2	587	43	2	55
Tourbe traitée	11,8	646	47	15	38

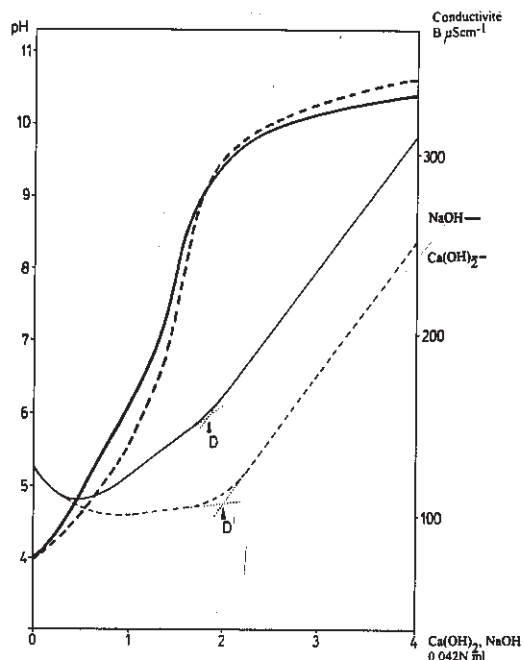


FIG. 2. — Variations potentiométriques et conductimétriques lors de l'apport de quantités croissantes de NaOH ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,042 N à une solution de substances humiques (15 mg SH/100 ml) extraites de tourbe naturelle (TN).

non dissociés entraîne un déplacement des équilibres chimiques, ce qui se traduit par la libération de protons H^+ immédiatement neutralisés par $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ consommée permet donc de déterminer le nombre de protons H^+ libérés lors de la complexation d'une mole de calcium (Tableau 3). Pour les deux substances humiques, le nombre de moles H^+ , libérées lors de la complexation d'une mole de calcium, diminue avec l'augmentation du pH en raison de l'augmentation de la dissociation des fonctions acides. Ainsi, à pH 5, seules les fonctions acides, types COOH aromatique et en position ortho les OH phénoliques, sont dissociées, alors qu'à pH 9, les fonctions acides plus faibles sont aussi en partie dissociées (ARAI et KUMADA, 1977). Les deux solutions humiques utilisées présentent des différences uniquement à pH 5 (la plus importante, avec 0,66 mole pour TN et 0,81 mole pour TT) et à pH 6 (0,40 mole pour TN et 0,46 mole pour TT). En corrélation avec les constantes de dissociation, à pH 5 et pH 6, la dissociation des fonctions de $\text{pK}_a = 5,9$ est plus

TABLEAU 3. — Moles de H^+ libérées lors de la complexation d'une mole de calcium.

Tourbe naturelle	0,66	0,40	0,38	0,34	0,30
Tourbe traitée	0,81	0,46	0,38	0,34	0,30

importante que celle des fonctions de $pK_a = 6,2$ et la complexation du calcium se traduit donc par une libération de protons moins importante pour le produit TN que pour le produit TT.

La solution humique extraite de la tourbe traitée par les oxydes d'azote (TT) présente un pouvoir complexant vis-à-vis du calcium plus élevé que la solution extraite de la tourbe naturelle (TN), en particulier pour des $pH \geq 7$. A $pH 5$ et a $pH 6$ la formation des complexes substances humiques-calcium provoque une libération de H^+ plus importante avec TT. Ce phénomène pourrait être avantageusement utilisé pour la libération du phosphore «rétrogradé» dans les sols agricoles.

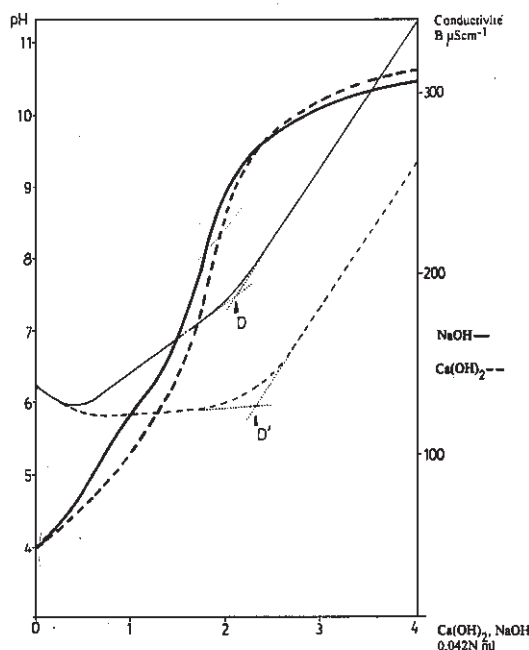


FIG. 3. — Variations potentiométriques et conductimétriques lors de l'ajout de quantités croissantes de NaOH ou $Ca(OH)_2$ 0,042 N à une solution de substances humiques (15 mg SH/100 ml) extraites de tourbe traitée aux oxydes d'azote (TT).

BIBLIOGRAPHIE

- AMOROS B., ANDRE L. et LACOUT J.L.: Influence de la matière humique sur l'évolution en solution du phosphate monocalcique. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Série II* 303, 1315 (1986).
- APLINCOURT M., BEE-DEBRAS A. et PRUDHOMME J.C.: Complexes du cuivre II avec des molécules de synthèse et implications pour l'interaction du cuivre avec la matière organique des sols. *Science du Sol* 26, 157 (1988).
- ARAI S. and KUMADA K.: Fractional determination of functional groups of humic acids by conductometric titration. *Geoderma* 19, 307 (1977).
- BAR-NESS E. and CHEN Y.: Manure and peat based iron-organo complexes: I. Chemical characterization and enrichment methods. Iron nutrition and interactions in plants, CHEN and HADAR (eds), *Kluwer Academic Publishers, Netherlands*, 47 (1992).
- BIDEGAIN R.: Composition d'un amendement organo-phosphaté obtenu par traitement aux oxydes

- d'azote de composés ligno-cellulosiques; Valeur agronomique comparée à un compost. Thèse Institut National Polytechnique de Toulouse, 190 (1995).
- BORGGAARD O.K.: Titrimetric determination of acidity and pK values of humic acid. *Acta Chemica Scandinavia A28*, 121 (1974).
- BRUN G., SAYAG D. and ANDRE L.: The potentiometric and conductimetric characterization of the complexing power of humic substances. In «Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health», Ed. N. Senesi and T. Miano, Elsevier, 193 (1992).
- FINCK A.: Fertilizers and Fertilization: introduction and practical guide to crop fertilization. Verlag Chemie, Basel, 438 (1982).
- GARAPIN G.: Influence de molécules organiques et de matière humique sur la solubilisation d'une hydroxyapatite. Thèse Institut National Polytechnique de Toulouse, 118 (1989).
- GAUR A.C.: Studies on the availability of phosphate in soil as influenced by humic acid. *Agrochimica 14*, 62 (1969).
- HAFIDI M.: Matières humiques et coefficient d'utilisation des phosphates. Thèse Institut National Polytechnique de Toulouse, 155 (1990).
- HAFIDI M.: Enrichissement des composts par addition des phosphates. Thèse d'Etat, Fac. Sc., Marrakech, Maroc (1996).
- HAFIDI M., I. CHECKOURI, M. KAEMMERER, J.C. REVEL and J.R. BAILLY: Effect of humic substances on phosphorus absorption in italian Ray-Grass. *Agrochimica*, 41, 42 (1997).
- INSKEEP W.P. and SILVERTOOTH J.C.: Inhibition of hydroxyapatite precipitation in the presence of fulvic, humic, and tannic acids. *S.S.S.M.J.* 52, 41 (1988).
- KAEMMERER M., GUIRESSE M., REVEL J. C., KOETZ P., FACAL P. and REY F.: Conductimetric behaviour of Humic Acids with Cu(II) ions. *Analisis* (sous presse) (1998).
- REVEL J.C., KAEMMERER M., KOETZ P., FACAL P. and REY F.: Application of Conductimetric Measurements to the study of the Interactions between Metallic Cations and Environmental Samples: System Cu(II) - Cgal Humic Acid. V International Symposium on Analytical Methodology in the Environment Field, Coruña. Galicia, España (1998).
- ROBINSON J.S. and SYERS J.K.: Effect of solution calcium concentration and calcium sink size on the dissolution of Gafza phosphate rock in soils. *J. Soil Sci.*, 42, 389 (1991).
- ROUQUET N., ANDRE L. et LACOUT J.L.: Influence de la concentration en composés humiques sur la dissolution du phosphate dicalcique dihydraté. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris Série II*, 307, 1419 (1988).
- SCHNITZER M. and SKINNER S.L.M.: Organometallic interactions in soil: 1. Reactions between a number of metal ions and the organic matter of a podzol Bh horizon. *Soil Sci.* 96, 86 (1963).
- SPOSITO G., HOLTZCLAW K M. and LEVESQUE MADORE C.S.: Calcium ion complexation by fulvic acid extracted from sewage sludge soil mixture. *S.S.S.A.J.* 42, 600 (1978).

RESUME. – La complexation du calcium par les substances humiques (SH) extraites d'une tourbe naturelle (TN) et d'une tourbe traitée aux oxydes d'azote (TT) a été suivie par conductimétrie et potentiométrie, à pH variable et à pH constant.

Le pouvoir complexant augmente avec l'élévation du pH: le calcium complexé est de 130 cmol.kg⁻¹ S.H. (TN) et 135 cmol.kg⁻¹ S.H. (TT) à pH 5, et de 330 cmol.kg⁻¹ S.H. (TN) et 410 cmol.kg⁻¹ S.H. (TT), à pH 9. Ces réactions font intervenir différents groupements fonctionnels de pKa1 < 4 pour TN et TT, pKa2 = 5,9 pour TN et pKa2 = 6,2 pour TT; elles s'accompagnent d'une libération d'acidité dans le milieu.

La complexation du calcium par les SH extraites de TT pourrait alors favoriser l'efficacité de la nutrition phosphatée des plantes.

SUMMARY. – The study of the complexation of calcium by humic substances extracted from a natural peat (TN) and from a peat treated with nitrogen oxides (TT) was followed by conductimetry and potentiometry with pH variable and pH constant.

The complexing capacity increases as the pH rises: complexed calcium is 130 cmol.kg^{-1} S.H. (TN) and 135 cmol.kg^{-1} S.H (TT) with pH 5, and 330 cmol.kg^{-1} S.H (TN) and 410 cmol.kg^{-1} S.H (TT) with pH 9. These reactions involve various functional groupings of $pK_{a1} < 4$ for TN and TT, $pK_{a2} = 5,9$ pour TN and $pK_{a2} = 6,2$ for TT; in all cases, the medium has exhibited an increase in acidity.

The complexation of calcium by HS extracted from TT could then enhancing the efficiency of the phosphatic nutrition plants.