

Université des Sciences et Technologies de Lille

THESE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

Discipline : Instrumentation et analyses avancées

présentée par

Pascal Gossart

**Contribution à l'étude des interactions de la matière
organique des sols avec les métaux lourds
Etude structurale et analytique de molécules modèles**

Soutenue publiquement le 18 décembre 2001 devant le jury :

Mr Jean Pierre HUVENNE, Professeur, Université des Sciences et Technologies de Lille,
Villeneuve d'Ascq

Mr Ahmed ADDOU, Professeur, Université de Mostaganem, Algérie

Mr Jean Louis BRISSET, Professeur, Université de Rouen

Mr Baghdad OUDDANE, Maître de conférences, Université des Sciences et Technologies
de Lille, Villeneuve d'Ascq

Mr Emile PUSKARIC, Professeur, Université du Littoral – Cote d'Opale, Wimereux

Mr Ahmed SEMMOUD, Maître de conférences, Université des Sciences et Technologies de
Lille, Villeneuve d'Ascq

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman au sein de l'équipe caractérisation moléculaire et chimiométrie.

Je tiens tout d'abord à remercier particulièrement Monsieur Semmoud et Monsieur Huvenne pour le suivi et la patience qu'ils m'ont accordé tout au long de ce travail.

Je remercie Monsieur Addou et Monsieur Brisset d'avoir accepté de juger mes travaux ainsi que Monsieur Puskaric et Monsieur Ouddane.

Je remercie toutes les personnes ayant collaboré à mes travaux dans le cadre de leur DEA ou de stage au sein de notre équipe. Je pense particulièrement à Mouloud, Leila, Nourradin, M'hamed, Mohamed et Oussama.

Enfin, mes remerciements vont naturellement aux membres du laboratoire et surtout à Bernard, Christophe, Cyril, Ludovic et Yves pour m'avoir supporté au quotidien et apporté leur bonne humeur durant ces trois années.

Sommaire

Introduction	7
Chapitre I	9
Rôle de la matière organique des sols dans le cadre d'une pollution métallique.....	9
1. Le sol et la matière organique	10
1.1. Evolution de la chimie des sols.....	10
1.2. Le sol.....	11
1.3. La matière organique.....	13
1.4. L'humus.....	14
2. Techniques utilisées pour l'étude des substances humiques	17
2.1. Analyses élémentaires et caractérisation des groupements fonctionnels	18
2.1.1. Analyse élémentaire	18
2.1.2. Dosage de l'acidité totale (COOH + OH phénolique et/ou énolique)	19
2.1.3. Dosage des groupements carboxyliques (COOH)	19
2.1.4. Dosage des groupements OH totaux.....	19
2.2. Etude structurale des acides humiques et fulviques par des méthodes de dégradation	20
2.3. Approches spectroscopiques.....	21
2.3.1. Spectroscopie d'absorption ultraviolet (UV)-visible	21
2.3.2. Spectroscopie infrarouge (IR).....	22
2.3.3. Spectrométrie RPE	22
2.4. Caractérisation par RMN et pyrolyse.....	24
2.4.1. La résonance magnétique nucléaire (RMN)	24
2.4.2. La pyrolyse	25
3. Conclusion.....	27
Chapitre II.....	28
Caractérisation des échantillons et méthodes d'analyse.....	28
1. La pollution des sols.....	29
1.1. Introduction.....	29

1.2. Sites industriels	30
1.3. Echantillons du PRC.....	32
2. Echantillons étudiés.....	33
2.1. Matrice sol	33
2.2. Acides humiques.....	35
3. Techniques analytiques	37
3.1. Calcul du taux de cendres.....	37
3.2. Dosage des acidités des fonctions carboxyliques et totales.....	37
3.3. Analyse élémentaire	39
3.4. ICP-AES.....	40
4. L'infrarouge à transformée de Fourier.....	42
4.1. Introduction.....	42
4.2. Théorie Vibrationnelle	42
4.2.1. Modèle Harmonique	43
4.2.2. Modèle Anharmonique	44
4.3. Interaction du rayonnement infrarouge et des molécules.....	45
4.4. Instrumentation	46
4.4.1. Description d'un spectromètre IRTF	46
4.4.2. Interférométrie : l'interféromètre de Michelson	47
4.4.3. La transformée de Fourier	49
4.4.4. Résolution.....	50
4.5. Facteurs correctifs appliqués à l'interférogramme.....	51
4.5.1. Fonctions d'apodisation.....	51
4.5.2. Zero filling factor.....	53
4.6. Techniques d'échantillonnage	54
4.7. Echantillonnages.....	57
4.7.1. La transmission.....	57
4.7.2. L'ATR Diamant.....	57
5. Conclusion.....	58
Chapitre III	59
Résultats analytiques et spectroscopiques.....	59
1. Échantillons du PRC	60
1.1. Echantillons bruts	60
1.2. Matière organique	63

1.2.1. Extrait à l'acétone	63
1.2.2. Fractions	64
2. Acides humiques	68
2.1. <i>Acide Humique extrait de MT2-C5</i>	68
2.2. <i>Acide Humique Fluka</i>	69
2.3. <i>Acide Humique issu de la leonardite</i>	75
3. Molécules modèles	77
3.1. <i>Modèles aromatiques</i>	79
3.2. <i>Modèles aliphatiques</i>	80
3.3. <i>Interprétation des modèles</i>	83
4. Conclusion	87
Chapitre IV	88
Interaction avec les métaux lourds.....	88
1. Interaction avec le plomb	89
1.1. <i>Les molécules modèles</i>	89
1.2. <i>Les acides humiques</i>	92
2. Interaction avec le zinc et le cadmium	96
2.1. <i>Les molécules modèles</i>	96
2.2. <i>Les acides humiques</i>	99
3. Résultats et discussion	102
4. Conclusion	105
Chapitre V	106
Applications au cas du plomb.....	106
1. Influence de la concentration	107
2. Influence du pH	112
3. Déplacement de la bande de vibration d'élongation antisymétrique des carboxylates ...	113
4. Conclusion	114
Conclusion générale.....	115
Bibliographie	117
Index des figures	126
Index des tableaux	128

Annexes.....	130
Annexe A : Protocole d'extraction des acides humiques de l'IHSS	130
Annexe B : Protocole de purification des acides humiques Fluka	131
Annexe C : Protocole d'interaction entre les acides humiques et les métaux	131
Annexe D : Produits commerciaux utilisés	132
Annexe E : Limite de détection des éléments dosés par ICP-AES	133

Introduction

La fin du XX^e siècle a été marquée par la prise de conscience de l'énorme importance de notre patrimoine naturel et des conséquences néfastes de la pollution humaine sur l'environnement et la santé. Historiquement, des sites industriels avaient contaminé certains secteurs par émission d'effluents gazeux dans l'atmosphère contenant des particules chargées en espèces métalliques qui se sont déposées sous forme de poussières sur les sols et aussi par émission d'effluents liquides chargés en espèces métalliques et composés organiques. Bien que les sources de pollutions aient été maîtrisées dans les dernières décennies, il est indispensable d'étudier le devenir des secteurs pollués pour envisager leur remédiation.

Dans ce contexte, a été mise en place une étude des sites pollués (friches industrielles) afin de comprendre le fonctionnement et les mécanismes de la pollution. Cette thématique est à l'heure actuelle un axe prioritaire de notre laboratoire (Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman - CNRS) dont les compétences acquises dans le domaine de la spectroscopie ont été un atout non négligeable à cette discipline encore nouvelle. De même, ces travaux entrent dans le cadre d'un Programme de Recherche Concertée (PRC) issu d'un Contrat de Plan Etat-Région (Nord-Pas de Calais). L'ensemble de ces recherches a permis, par le biais de différentes collaborations et des compétences de chacun, d'aborder la thématique sous un aspect original.

En liaison avec les objectifs fixés dans ces programmes de recherche, une abondante bibliographie établit que la migration ou la fixation des polluants dépend non seulement de la nature même des espèces chimiques rejetées et de la nature des minéraux, mais aussi de la matière organique des sols et des sédiments qui les composent. C'est donc vers les études d'interaction entre les biopolymères organiques et les éléments traces métalliques (ETM) que s'est orienté ce travail.

Les analyses chimiques par spectrométries atomiques utilisant des techniques de plus en plus performantes ont montré leur efficacité dans le domaine de la chimie de l'environnement. Par contre, pour accéder aux mécanismes moléculaires des processus, il est indispensable d'utiliser des techniques de spectroscopie moléculaire qui ont fait leurs preuves dans d'autres domaines.

La spectroscopie moyen infrarouge à transformée de Fourier est envisagée pour l'étude des problèmes liés aux sols et au diagnostic de la pollution. Cette technique constitue une investigation rapide et commode au niveau moléculaire. Le spectre IR apporte sur le mélange étudié des informations sur chacune des espèces présentées et sur les interactions qui existent dans ce mélange.

Face à la complexité des macromolécules naturelles qui constituent la matière humique, il a été nécessaire de s'intéresser préalablement à des modèles chimiques comportant des motifs représentatifs des sites actifs réels. Sur la base des résultats expérimentaux, qui permettent, à ce niveau de complexité, une interprétation rigoureuse des observations spectroscopiques, une transposition est d'abord envisagée à des acides humiques de référence. Un acide humique provenant de l'International Humic Substance Society (IHSS) et un acide humique commercial (Fluka) sont alors étudiés et utilisés en comparaison aux comportements des sols.

Dans les deux premiers chapitres, il est proposé :

- Une synthèse de la connaissance sur le sol, ses composants organiques et les différentes techniques analytiques appliquées.
- Un descriptif détaillé des différents échantillons de l'étude, ainsi que des différentes techniques utilisées.

Les chapitres III, IV et V énoncent :

- Les résultats analytiques et structuraux des échantillons étudiés (sol, acides humiques et molécules modèles).
- Les interactions entre des molécules modèles et les métaux (Pb, Zn, Cd) afin d'élucider, à petite échelle, les mécanismes d'interaction et de valider la spectroscopie IRTF comme outil de mesure de l'interaction.
- Le suivi des mécanismes à différentes conditions opératoires (pH, degré de pollution).

Enfin, une synthèse des résultats et la présentation des diverses perspectives concluront ce travail.

Chapitre I

Rôle de la matière organique des sols dans le cadre d'une pollution métallique

Le sol est un milieu complexe contenant une fraction organique et une fraction minérale. Ces deux fractions sont sensibles à la pollution, facteur généralement associé à une perturbation du milieu environnant. Les effets de ces perturbations ne sont pas tous maîtrisés à l'heure actuelle. Dans ce milieu, l'importance de la matière organique est beaucoup plus grande que ne laisse supposer la proportion matière organique/matière minérale, qui est en général assez basse.

Dans ce chapitre, nous présenterons sommairement le sol et la matière organique qui lui est associée. Des précisions sont ensuite apportées sur la partie dite stable de la matière organique des sols, l'humus et ses divers composants.

Nous détaillerons les diverses techniques chimiques et structurales mises en place afin de caractériser l'humus et ses différents composants.

1. Le sol et la matière organique

1.1. Evolution de la chimie des sols

La chimie des sols, sous-discipline de la science du sol, doit son origine aux travaux de recherche de J.T. Way (1850), chimiste anglais de la 'Royal Agricultural Society'. En effet, il a effectué un certain nombre d'expériences sur l'habilité des sols à échanger les ions. Il a constaté que les sols avaient une forte capacité à adsorber cations comme anions et que ces ions pouvaient être échangés avec d'autres. Il a noté que ces échanges étaient rapides, que les argiles étaient un élément primordial pour les adsorptions des cations et que les sols chauffés ou traités par un acide fort diminuaient ces capacités à adsorber les ions.

Par la suite, entre 1850 et 1900, la plupart des travaux en chimie des sols ont été une extension des travaux de J. T. Way. Un grand nombre d'équations sur les échanges ioniques ont été développées afin d'expliquer et prédire les réactions entre deux ions dans les argiles et les sols.

Linus Pauling (1930) a mené quelques études sur la structure des couches silicates qui se sont étendues par l'intermédiaire des chimistes du sol et minéralogistes à l'étude des argiles dans les sols. Une découverte majeure, initiée par Hendricks et ses collaborateurs (Hendricks et Fry, 1930) et par Kelley et ses collaborateurs (1931), a concerné la structure des argiles. Elle s'est révélée être cristalline et des études par rayon X ont conduit à l'identification des argiles et leurs structures. Par la suite, des études sur la rétention des cations et anions sur les argiles, les oxydes et les sols et de leurs mécanismes de rétention ont été proposées, notamment par Schofield et Samson (1953) et Mehlich (1952). Ces études ont été à l'origine d'un autre thème important de la chimie des sols : la chimie de surface associée aux sols.

Une partie intéressante et importante de la chimie des sols a consisté en l'étude de l'acidité des sols. L'acidité d'un sol a été en premier lieu attribuée aux éléments hydrogène ou aluminium et a été à l'origine de nombreuses études durant ce siècle. Coleman et Thomas (1967), Rich et ses collaborateurs (Rich et Obenshain, 1955 ; Hsu et Rich, 1960), se basant sur de nombreux travaux, ont conclu que l'aluminium est la principale cause de l'acidité des sols. Les différentes formes Al sont les hydroxydes trivalents, les formes monomères d'hydroxydes (un ion Al) et les formes polymères d'hydroxydes (plus d'un ion Al).

Durant les décennies suivantes, les études sur l'acidité des sols, les échanges ioniques et la rétention des ions par les sols ou un de ses composants ont été les thèmes majeurs de recherche en chimie des sols.

Depuis les années 70, les principales thématiques de recherche ont été les suivantes :

- Taux et mécanismes des interactions chimiques entre les métaux lourds, les radionucléides, les pesticides ou autres constituants organiques et le sol.
- Effet de colloïdes mobiles sur le transport des polluants.
- Chimie de l'aluminium dans les sols, en particulier sur l'effet des pluies acides sur les processus chimiques dans les sols.
- Phénomène d'oxydo-réduction.

Ces trente dernières années ont été marquées par une prise de conscience de notre environnement et la recherche en chimie des sols s'en est trouvée dynamisée : Recherche sur la réduction de la pollution industrielle et étude poussée sur des composés toxiques. Des lois anti-pollution ont été mises en place que ce soit en terme de qualité de l'air, de l'eau et du sol.

1.2. Le sol

Le sol est une matrice complexe composée, en première simplification d'une partie minérale et d'une partie organique. C'est un milieu vivant, en perpétuelle évolution. La nature et l'activité d'un sol dépendent d'un nombre important de facteurs. Il y a des conditions naturelles telles que le climat (température, taux d'humidité,...) et le type de faunes et de flores présentes ainsi que des conditions liées à l'activité humaine (agriculture, urbanisme,...) et toutes activités polluantes (rejets industriels, ménagers, utilisation de fertilisants et pesticides en agriculture,...). L'aspect dynamique de la formation des sols peut être perçu par la succession de plusieurs phases : jeunesse, maturité, c'est à dire relative stabilité dans la mesure où les conditions du milieu restent inchangées, enfin, dans certains cas, vieillissement et fossilisation. Au cours de cette évolution, le sol se différencie en couches superposées appelées horizons, dont l'ensemble constitue le profil. La notion de profil, caractérisé par une succession verticale d'horizons a servi de base à la plupart des classifications. L'élaboration d'un système international de classification accepté par tous les pays concernés s'est faite très lentement et a donné naissance à la classification FAO-UNESCO en 1975. Cette classification a été récemment remaniée et complétée par une commission internationale, sous la

dénomination de World Reference Base for Soil Resources (WRB). Elle a été officiellement adaptée par l'UISS, lors du 16^{ème} congrès international de Montpellier en 1998. Sans entrer dans le détail, la nomenclature actuelle des principaux horizons est présentée sur le Tableau 1.

Horizons principaux	
A	: horizon de surface, contenant de la M.O., souvent appauvri.
(B)	: B « structural » ou d'altération différant d'une part de la roche-mère par son degré d'altération plus fort (présence de Fe ₂ O ₃ libre), d'autre part de l'horizon de surface A par sa structure différente (= Bw)
B	: horizon enrichi par illuviation en éléments fins ou amorphes : argile, oxydes de fer et d'aluminium, parfois humus.
C	: matériau originel aux dépens duquel sont formés A et (B) ou B.
H	: horizon organique tourbeux.
G	: horizon de couleur gris verdâtre, riche en fer ferreux, à taches rouille, se formant au sein ou à la limite supérieure d'une nappe.
R	: roche dure sous-jacente.
Subdivisions des horizons principaux	
<i>Horizons A</i>	
A ₀₀ (ou L)	: litière, débris végétaux identifiables.
A ₀ (ou O)	: horizon organique à structure originelle modifiée ou détruite (plus de 30 % de matière organique).
A ₁ (ou Ah)	: horizon mixte contenant en mélange de la matière organique (moins de 30 %) et de la matière minérale.
Ap	: horizon humifère labouré, homogénéisé, à limite inférieure nette.
A ₂ (ou Ae, E)	: horizon pauvre en matière organique, souvent lessivé en argile et en sesquioxydes, couleur claire (horizon dit « éluvial »).
A/B	: horizon de transition entre l'horizon éluvial et illuvial marquant un début d'accumulation des éléments fins ou amorphes.
<i>Horizons B et G</i>	
Bw	: équivalent de (B) (w = weathering, alteration).
Bt	: accumulation d'argile (t = Ton, argile en allemand).
Bh	: accumulation humique.
Bs (ou Bfe)	: accumulation dominante de sesquioxydes.
Bb	: horizon placique : bande aliotique sinueuse.
Bo	: horizon oxydique riche en oxydes métalliques libres.
Go	: gley oxydé à taches et concrétions.
Gr	: gley réduit, gris verdâtre à fer ferreux dominant.
Certaines lettres peuvent s'appliquer à des horizons principaux différents, A B ou C :	
g	: pseudogley, à hydromorphie temporaire, bariolage de taches grises, blanches et rouilles, parfois de concrétions noires.
ca ou k	: horizon enrichi en carbonate de calcium (<i>horizon calcique</i>).
y	: horizon gypsique (accumulation de sulfate de calcium).
sa	: horizon enrichi en sels.
x	: fragipan.
m	: horizon cimenté ou induré.

Tableau 1 : Désignation internationale des principaux horizons

Tous ces facteurs déterminent la nature et l'état du sol dont sont conditionnées les différentes proportions des fractions organiques et minérales. Ces fractions peuvent être

totalemment séparées et/ou intimement liées. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons essentiellement à la fraction organique des sols.

1.3. La matière organique

La Matière Organique Fraîche (MOF), fraction organique encore peu transformée, est constituée de débris végétaux et animaux de toute nature qui se superposent au sol minéral (litières forestières), ou qui lui sont incorporés (milieux cultivés). Les molécules complexes de la MOF subissent d'abord une décomposition microbienne qui libère des composés simples, le plus souvent solubles. Une partie subit d'abord le processus de minéralisation (obtention de composés minéraux solubles ou gazeux) appelé minéralisation primaire. Une autre partie échappe à la minéralisation et sert de matériau à l'édification de molécules nouvelles, de plus en plus complexes, de nature colloïdale et de couleur foncée, dont l'ensemble constitue l'humus au sens strict : c'est l'humification. Ces composés humiques se minéralisent à leur tour, mais plus lentement que la MOF (minéralisation secondaire) comme il est présenté sur la

Figure 1.

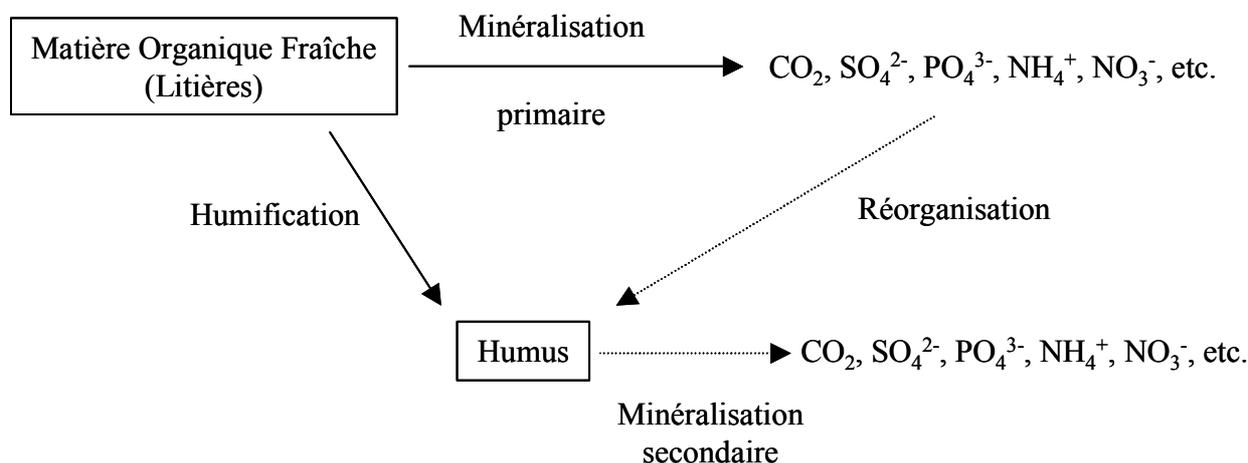


Figure 1 : Décomposition de la matière organique fraîche : humification et minéralisation

La vitesse de minéralisation du carbone s'évalue en général, au laboratoire, par incubation d'un échantillon de sol humifère, dans des conditions optimales de température et

d'humidité ; on obtient une courbe cumulative d'émission de CO₂ qui permet de calculer le taux de minéralisation par unité de temps et donc de définir le renouvellement (ou turnover) de l'humus.

Si le turnover est rapide pour un apport déterminé de litière, le stock d'humus incorporé au sol reste faible, le taux de minéralisation annuelle étant élevé.

Si le turnover est lent, le stock d'humus incorporé est beaucoup plus élevé et le taux de minéralisation est faible.

Dans d'autres cas, c'est la minéralisation primaire qui est fortement ralentie ; la MOF, incomplètement décomposée s'accumule à la surface du sol en formant un horizon A₀ (ou O), superposé au sol minéral (tourbes).

1.4. L'humus

Le type d'humus d'un sol donné dépend d'une part de la MOF, d'autre part des conditions écologiques externes : climat général, matériau minéral, économie de l'eau. En fait, ces deux facteurs, végétation et milieu, ne sont pas indépendants l'un de l'autre (sauf si l'homme intervient) : dans les conditions naturelles, le milieu oriente et détermine les associations végétales (Van Breemen, 1995).

La plupart des laboratoires utilisent, depuis longtemps, les solutions alcalines (pyrophosphates de Na, 0,1M) pour l'extraction des composés humiques ; on obtient ainsi une solution foncée, qui, après acidification, donne un précipité floconneux brun (acides humiques, AH), alors que les acides fulviques (AF) restent insolubles. Les AH peuvent être eux-mêmes subdivisés en fractions, plus ou moins 'condensées' : acides humatométriques, acides humiques bruns, peu condensés, acides humiques gris, très condensés et très stables. Mais cette méthode d'extraction alcaline ne dissout pas la totalité de la fraction humifiée ; on désigne globalement sous le nom d'humine, la fraction non extractible, et pourtant transformée plus ou moins complètement par voie microbienne, donc différente de la MOF. Le fractionnement et la caractérisation de l'humus peuvent être résumés sur la Figure 2 (Stevenson, 1965).

Le fractionnement est une étape nécessaire pour la caractérisation de la matière organique des sols. L'objectif premier du fractionnement est de faciliter l'application de différentes techniques analytiques en réduisant les hétérogénéités des composants isolés.

Les propriétés générales des substances humiques sont résumées dans le Tableau 2 (Scheffer et Ulrich, 1960 ; Stevenson et Butler, 1969) en se basant sur un système de polymères.

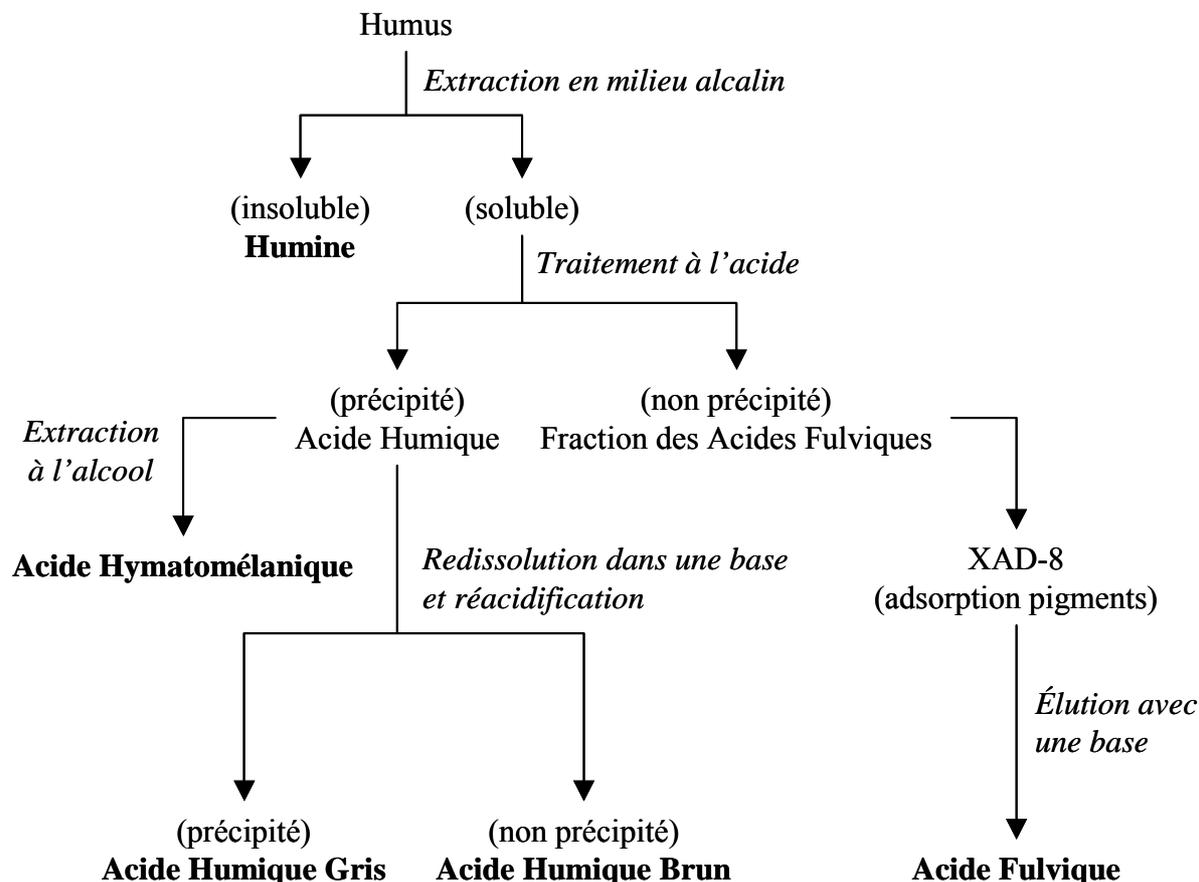


Figure 2 : Schéma du fractionnement de la matière organique des sols (humus)

La nature acide des substances humiques dépend essentiellement des groupements carboxyliques et des groupements hydroxyles acides (surtout les OH phénoliques). Il est clair que les quelques propriétés énoncées sont générales et ne permettent pas d'expliquer entièrement les différences entre AH et AF.

Les connaissances actuelles se limitent à des études comportementales, à des hypothèses de structure de ces macromolécules (modélisation, mise en évidence de fragments) mais la biochimie de formation des substances humiques reste l'un des aspects les moins connus de la chimie de l'humus, du à l'importance du nombre de paramètres et conditions existant au départ. Un certain nombre de voies concernant la synthèse de l'humus ont été étudiées ou sont à l'étude. Les résultats apporteront une aide en termes de

connaissance de la structure et de compréhension sur le cycle du carbone et des changements que génèrent les rejets organiques sur la décomposition de la MOF par les microorganismes. En complément d'informations sur le sujet, on citera les ouvrages et travaux de Haider et al. (1975), Kononova (1966), Martin et Haider (1971), Flaig (1988), Hatcher et Spiker (1988), Hedges (1988) et Francois (1990).

Acide Fulvique		Acide Humique	
Acide Crenique	Acide apocrenique	AH bruns	AH Gris
Jaune clair	Marron jaune	Marron foncé	Noir-gris
— Augmentation du degré de polymérisation —>			
2 000	Augmentation de la masse moléculaire		300 000
45 %	Augmentation du taux de carbone		62 %
48 %	Diminution du taux d'oxygène		30 %
1400	Diminution de l'acidité		500

La masse moléculaire est en g/mol
L'acidité est en cmol/Kg

Tableau 2 : Classification et propriétés générales des substances humiques

Au cours de tous ces travaux, il a été constaté, au vu de leurs structures, le fort potentiel de complexation des substances humiques pour un grand nombre de rejets considérés comme polluants ou non. Il est donc important de développer les techniques principales associées à ce type de constituants, étape analytique incontournable à la bonne compréhension du phénomène d'interaction.

2. Techniques utilisées pour l'étude des substances humiques

L'inventaire des différentes techniques décrites par la suite va permettre d'appréhender globalement la complexité à laquelle sont confrontés les chercheurs dans le domaine des substances humiques. Comme Lichtfouse l'a décrit lors de l'élaboration d'un dossier spécial sur les substances humiques dans *Analisis*, 'les substances humiques sont un véritable défi pour l'analyste' (Lichtfouse, 1999), il est devenu inévitable, en première étape, d'appliquer toutes ces techniques analytiques afin d'établir un profil d'un sol, ou d'un de ses composants à étudier. Ces techniques sont complémentaires et contribuent à la résolution de ces macromolécules que sont les substances humiques.

Le domaine de la chimie analytique fournit, par sa diversité et ses évolutions, des informations sur les principaux groupements fonctionnels d'une molécule, sur la structure d'une molécule par des méthodes de dégradation. Le domaine de la spectroscopie contribue à apporter des informations sur la nature et la composition chimique par des techniques telles que la RMN ou la pyrolyse et sur les éventuelles interactions liées à la molécule. Sur la base de toutes ces informations, il est aussi important de noter les énormes progrès effectués en modélisation et dynamique moléculaire.

A titre d'exemple, on présente la structure modèle de Stevenson (1982), qui est généralement la plus citée et permet de donner une idée de la complexité structurale de ce type de molécule (Figure 3).

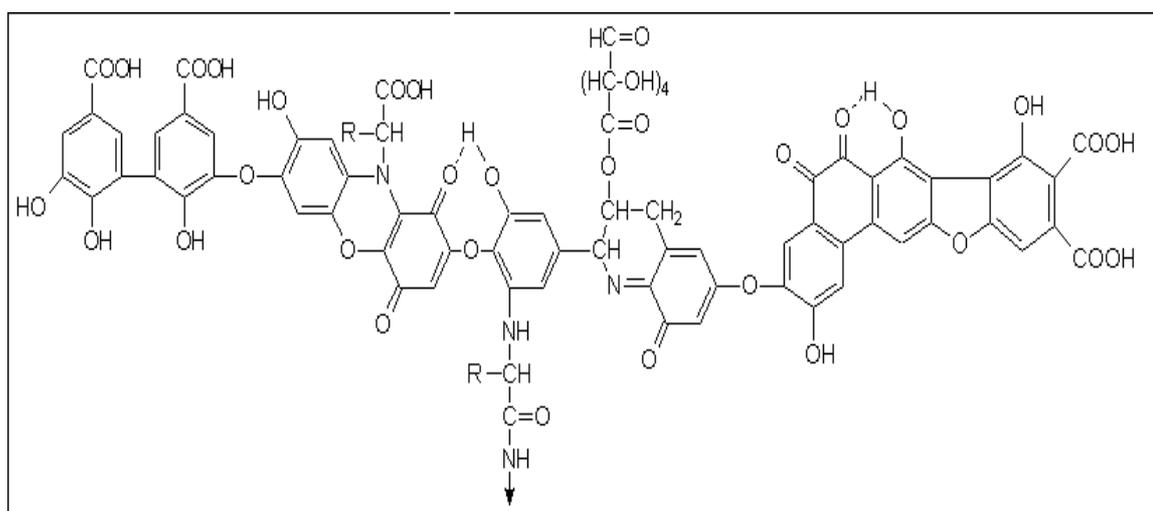


Figure 3 : Modèle d'acide humique proposé par Stevenson (1982)

2.1. Analyses élémentaires et caractérisation des groupements fonctionnels

Une variété de groupements fonctionnels, incluant les COOH, les OH phénoliques, les OH énoliques, les quinones, les hydroxyquinones, les lactones, les éthers et les OH alcools, ont été répertoriés dans les substances humiques. La quantification de ces groupements, ainsi que le calcul des taux par élément chimique et de leur distribution est un atout pour l'élaboration de la structure des substances humiques.

2.1.1. Analyse élémentaire

Les deux éléments majeurs des acides humiques (AH) et fulviques (AF) sont le carbone et l'oxygène. Leurs teneurs ainsi que celles de l'azote, l'hydrogène et le soufre sont reprises dans le Tableau 3 proposé par Steelink (1983).

Élément	Acides Humiques	Acides fulviques
Carbone	53,8 - 58,7 %	40,7 - 50,6 %
Oxygène	32,8 - 38,3 %	39,7 - 49,8 %
Hydrogène	3,2 - 6,2 %	3,8 - 7,0 %
Azote	0,8 - 4,3 %	0,9 - 3,3 %
Soufre	0,1 - 1,5 %	0,1 - 3,6 %

Tableau 3 : Composition élémentaire des acides humiques et fulviques

Ces valeurs sont spécifiques aux AH et AF étudiés par Steelink. De manière générale, les teneurs en C des AH sont supérieures aux AF et inversement les teneurs en O des AH sont inférieures aux AF. Les teneurs plus élevées en O pour les AF sont associées au fait que celles-ci contiennent plus de groupements carboxyliques (COOH) ou d'hydrates de carbone.

Le rapport O/C permet de différencier les AH et AF. On a $O/C \approx 0,5$ pour les AH et $O/C \approx 0,7$ pour les AF. Le rapport H/C est inversement proportionnel à l'aromaticité ou au degré de condensation.

2.1.2. Dosage de l'acidité totale (COOH + OH phénolique et/ou énolique)

La méthode la plus courante de dosage est l'utilisation de l'hydroxyde de baryum. Cette méthode est proposée par Brooks et Sternhell (1957) pour sa simplicité de mise en place puis a été développée et comparée à d'autres méthodes par Schnitzer et Gupta (1965).

Une autre approche consiste à opérer en une méthylation avec le diazométhane (CH_2N_2) de l'échantillon (Wershaw et Pinckney, 1978). Les groupements COOH, OH phénoliques et énoliques produisent des groupements OCH_3 avec un dégagement de diazote. Il ne reste plus qu'à doser les OCH_3 par la méthode de Zeisel (1955).

Enfin, deux autres méthodes ont été proposées : une avec le diborane (B_2H_6) par Martin et ses collaborateurs (1963) et Dubach et ses collaborateurs (1964) et une autre avec LiAlH_4 .

2.1.3. Dosage des groupements carboxyliques (COOH)

La méthode courante est l'utilisation de l'acétate de calcium. Comme la méthode avec l'hydroxyde de baryum, elle est basée sur des échanges ioniques et s'effectue par dosage en retour (Schnitzer et Gupta, 1965). Néanmoins, celle ci entraîne quelques problèmes tels que l'attaque de certains groupements OH acides (Martin et al., 1963 ; Dubach et al., 1964).

Il existe d'autres méthodes basées sur la procédure de méthylation (ajout de CH_2N_2) suivi d'une saponification avec le méthanol.

La méthode iodométrique (Wright et Schnitzer, 1960) est aussi basée sur des échanges ioniques et donne des résultats surestimés par rapport à ceux de la méthode par l'acétate de calcium.

Enfin, une dernière méthode est basée sur la décarboxylation des fonctions acides aromatiques par la quinoline, libérant ainsi CO_2 que l'on peut doser.

2.1.4. Dosage des groupements OH totaux

Il existe deux méthodes fréquemment utilisées. La première consiste à traiter l'échantillon dans une solution de diméthylsulfate ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$) en milieu alcalin et ensuite à doser les groupements OCH_3 formés par la méthode de Zeisel (1955). Seuls les groupements OH phénoliques et alcools subissent la méthylation.

La seconde méthode, utilisée plus largement, consiste à effectuer une acétylation avec l'anhydride acétique $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. Cette réaction avec les groupements OH aboutit à la

formation de groupements esters et d'acide acétique (CH_3COOH). Il suffit d'effectuer un dosage en retour de l'acide formé (Schnitzer, 1972).

D'autres types de dosages existent en ce qui concerne les groupements OH alcools et phénoliques, les groupements carbonyles, les quinones, les groupements NH_2 présents dans les substances humiques et sont résumés dans l'ouvrage de Stevenson (1994).

2.2. Etude structurale des acides humiques et fulviques par des méthodes de dégradation

Une approche intéressante pour la caractérisation des AH et AF est d'effectuer par dégradation un fractionnement de ces macromolécules (Hayes et Swift, 1978 ; Bracewell et al., 1989 ; Griffith et Schnitzer, 1989 ; Hayes et O'Callaghan, 1989 ; Parsons, 1989 ; Stevenson, 1989). L'objectif premier de ce type d'étude est d'aboutir à des fragments simples représentatifs d'unités structurales principales des macromolécules humiques. Il est donc important d'utiliser des procédés entraînant un faible niveau de dégradation sinon on récupérerait des fragments de type CO_2 , H_2O , acide acétique, inutiles pour la bonne compréhension de la structure de départ. Le Tableau 4 résume les principales techniques existantes. Les dégradations occasionnées dépendent de la méthode choisie.

Hydrolyse	Réduction	Oxydation	Autres
Eau	Amalgame de sodium (NaHg)	CuO-NaOH	Dégradation par le sulfure de sodium (Na_2S)
Base	Distillation poussière de Zn	Nitrobenzène-solution alcaline	Dépolymérisation
Acide		KMnO_4 -solution alcaline	
		Acide nitrique	
		Acide peracétique ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$)	
		Hypochlorite de sodium (NaOCl)	
		Peroxyde hydrogène (H_2O_2)	

Tableau 4 : Différentes approches de dégradation

Les principaux résultats de ces diverses méthodes sont :

- Par réduction des substances humiques avec un amalgame de sodium (NaHg), des composés phénoliques sont produits, nous permettant d'identifier la source de ces substances comme étant la lignine ou un produit de synthèse par les microorganismes.

- Par fusion ou distillation par la poussière de Zn, des structures aromatiques polycycliques ont été détectées, permettant de conclure à l'existence d'un noyau central constitué d'hydrocarbures polycycliques sur lequel d'autres constituants tels que les phénols, les peptides et les saccharides sont attachés.

- Par oxydation avec KMnO_4 , il y a production de substances aliphatiques (alcanes, acides gras, acides carboxyliques aliphatiques) en parallèle avec l'obtention d'acides phénoliques et benzoïques.

2.3. Approches spectroscopiques

Les mesures spectroscopiques dans les différentes régions du spectre électromagnétique ont connu de larges applications pour l'étude de la matière organique des sols, spécialement pour les substances humiques. Ces méthodes sont intéressantes dans la mesure où elles sont non destructives et demandent une faible quantité d'échantillons. L'apport de chacune de ces techniques va donc être détaillé. Des compléments d'informations peuvent être trouvés dans les travaux de Schnitzer (1971), MacCarthy et Rice (1985), Bloom et Leenheer (1989), Senesi et Steelink (1989) et Senesi (1990).

2.3.1. Spectroscopie d'absorption ultraviolet (UV)-visible

La spectroscopie UV-visible est basée sur les transitions électroniques des électrons de valence par absorption. Cet outil est très pratique pour les analyses quantitatives (utilisation de la loi de Beer-Lambert). Les spectres d'absorption des AH et AF, que ce soit dans l'UV ou le visible, ne contiennent pas de maximum ou minimum bien définis. De manière générale, ce type de spectres comprend un léger maximum dans la région 260-300 nm.

Le rapport des absorbances à 465 et 665 nm, noté E_4/E_6 , est le facteur le plus utilisé pour les études de caractérisation des substances humiques. Ce rapport est généralement inférieur à 5,0 pour les acides humiques alors que pour les acides fulviques, il est situé entre 6,0 et 8,5 (Schnitzer, 1971). Le rapport E_4/E_6 diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire de l'échantillon et est utilisé comme index d'humification.

2.3.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

Par rapport aux faibles bandes d'absorption observées dans la région de l'ultraviolet et du visible, les spectres infrarouge de substances humiques et de leurs dérivés organiques contiennent une variété de bandes spécifiques à leurs structures moléculaires (Stevenson et Butler, 1969 ; Schnitzer, 1971 ; Stevenson et Goh, 1972).

La spectroscopie IR a apporté une contribution importante dans le domaine des sciences de l'humus pour les raisons suivantes :

- Des informations importantes ont été obtenues sur la nature, la réactivité et les arrangements structuraux des groupements fonctionnels contenant des oxygènes dans les substances humiques.
- La présence de constituants tels que les protéines et les hydrates de carbone a pu être mise en évidence.
- La présence ou l'absence d'impuretés inorganiques (ions métalliques, argiles) dans les fractions humiques isolées sont détectables par cette technique.
- La spectroscopie IR est adaptée aux analyses quantitatives.

En parallèle à ces études structurales, la spectroscopie IR est aussi très employée dans l'étude d'interaction entre matière organique et métaux ou pesticides. C'est la raison pour laquelle la spectroscopie IR a été une technique majeure dans le cadre de cette étude et elle fera l'objet, dans les chapitres suivants, d'une étude plus détaillée, que ce soit au niveau instrumental qu'au niveau des interprétations spectrales.

2.3.3. Spectrométrie RPE

La spectrométrie RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) a permis de mettre en évidence un certain nombre de radicaux libres stables dans les substances humiques. La nature et les propriétés de ces radicaux ont été traitées dans les travaux de Steelink et Tollin (1967), Senesi et Steelink (1989) et Senesi (1990).

Sommairement, le principe est basé sur l'interaction entre un champ magnétique externe et les moments magnétiques propres à un composé étudié. Un centre paramagnétique est caractérisé par la présence, pour un atome ou un groupement d'atomes, d'un électron célibataire appelé radical libre. Lorsqu'une molécule contenant un ou plusieurs électrons célibataires est placée dans un champ magnétique B que l'on augmente pendant la mesure et qu'une radiation électromagnétique E est appliquée (domaine des micro-ondes), une énergie

est absorbée pour une valeur de B donnée (condition de résonance) et un pic d'absorption est enregistré pour chaque électron libre possédant un environnement différent. Un facteur g est calculé pour chacune des conditions de résonance provoquée ($h\nu = g\beta H$ où $h\nu$ est l'énergie de la radiation E , H est l'énergie du champ B et β est le magnéton de Bohr électronique).

La valeur du facteur g pour un électron libre est 2,0023 et la déviation de cette valeur est révélatrice de la mesure de l'interaction de l'électron avec son environnement.

Dans la réalité, la valeur g définit la position absolue de l'environnement de l'électron sur le spectre mais celui-ci est beaucoup plus complexe car il peut y avoir apparition d'une structure hyperfine due aux interactions électron-électron et aux interactions électron-noyau.

En pratique, les valeurs du facteur g de la plupart des substances humiques sont de l'ordre de 2,0040, ce qui est en accord avec la possibilité d'avoir une structure composée de radicaux semiquinones conjugués à des noyaux aromatiques (Senesi, 1990).

Les études effectuées par Atherton et ses collaborateurs (1967) ont montré que les spectres RPE des acides humiques peuvent être divisés en deux classes dépendant du pH du sol ou sédiment dont ils sont dérivés. Les signaux obtenus sont liés à des radicaux semiquinones (disparition du signal lors de la réduction de l'échantillon par la dithionite de sodium).

De manière générale, les principaux radicaux libres stables présents dans les substances humiques sont (Steelink et Tollin, 1967) : Les hydroxyquinones, les polymères semiquinones, les complexes minéraux-organiques et les radicaux piégés dans la matrice humique.

En résumé, toutes ces techniques spectroscopiques, lorsqu'elles sont combinées avec les approches chimiques apportent de précieuses informations concernant la structure des substances humiques. Il est à noter qu'une autre technique importante n'a pas été développée dans ce chapitre, c'est la spectroscopie de fluorescence qui est beaucoup plus adaptée à l'étude d'interaction avec les métaux qu'à une étude structurale.

2.4. Caractérisation par RMN et pyrolyse

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et la pyrolyse ont beaucoup contribué à l'étude de la nature et de la composition chimique de la matière organique des sols. A l'heure actuelle, la RMN ^{13}C est la plus utilisée. Concernant les techniques de pyrolyse, elles comportent un énorme potentiel mais sont peu utilisées en raison du coût élevé de ce type d'instrument et du faible nombre de laboratoires de recherche en étant équipés.

2.4.1. La résonance magnétique nucléaire (RMN)

Cette technique est basée sur l'interaction d'une radiation électromagnétique avec un noyau atomique. Comme pour la spectrométrie RPE, une condition de résonance est appliquée et l'étude du retour du système d'un état excité à un état stable est suivie. Le retour à cet état stable étant différent suivant l'environnement du noyau étudié, on peut en déduire un environnement structural de l'élément étudié.

Les deux principaux noyaux étudiés dans le domaine de la chimie des sols sont l'hydrogène (^1H) et le carbone (^{13}C). Parallèlement, quelques applications en RMN de l'azote (^{15}N) et du phosphore (^{31}P) ont été effectuées.

Concernant la RMN ^{13}C , l'étude peut être effectuée en solide ou en liquide mais il s'avère que la RMN à l'état liquide donne une meilleure résolution (Schnitzer et Preston, 1986). Les spectres RMN ^{13}C des substances humiques comportent un ensemble de bandes larges qui proviennent de la nature complexe et hétérogène de celles-ci. Néanmoins, ce type de spectre permet l'obtention d'un inventaire des différents types d'environnement du carbone. On peut découper un spectre RMN ^{13}C en plusieurs régions que l'on peut résumer dans le Tableau 5.

Environnement des carbones	Région du spectre (en ppm)
C aliphatique non substitué (alcane, acides gras,...)	0-50
N-Alkyle (Aminoacide, peptide, protéine-C) + C méthoxyle	50-60
C aliphatique-O (Hydrates de carbone)	60-110
C aromatique, constitué des C aromatiques non substitués et alkyles substitués (110-150 ppm) et des C phénoliques (150-160 ppm). C des alcènes	110-160
C carboxyle (incluant les ions carboxylates)	160-190
C carbonyle des esters et amides	190-200

Tableau 5 : Principales régions du spectre RMN ^{13}C

Les résultats obtenus par cette technique montrent que (Malcolm et MacCarthy, 1991) :

- Les acides humiques ou fulviques sont de nature plus aliphatique que ceux trouvés par d'autres techniques. Ces résultats ont modifié les premiers concepts développés à l'origine concernant la nature chimique et la composition des substances humiques.

- Les spectres RMN ^{13}C mettent bien en évidence les différences entre acide humique et fulvique en termes de composition et réactivité.

- Les acides fulviques sont moins aromatiques que les acides humiques.

- Des différences sont observées pour des acides fulviques ou humiques extraits d'environnements différents (sols, sédiments et eaux).

- Les acides humiques comportent une aromaticité de l'ordre de 35 % (1 carbone sur 3 est aromatique). Pour des acides humiques provenant de différents environnements, l'aromaticité, dans l'ordre décroissant, est la suivante : AH de la tourbe, AH du sol et AH marins. De même, pour les acides fulviques, on obtient dans l'ordre décroissant en aromaticité, les AF du sol, les AF de sédiment et les AF issus de cours d'eau.

En ce qui concerne la RMN ^1H , les spectres donnent généralement une résolution assez faible et cette approche a donné lieu à un certain nombre de critiques (Wershaw, 1985).

2.4.2. La pyrolyse

Il existe deux types de méthodes de dégradation appliqués à la matière organique des sols. Il y a les méthodes chimiques (hydrolyse, réduction et oxydation) (voir chap.I, paragraphe 6.2.) et les méthodes thermiques (pyrolyse).

La pyrolyse est couplée en général avec des méthodes de séparation telles que la chromatographie en phase gazeuse ou liquide et la spectroscopie de masse pour l'application à la matière organique des sols (Wershaw, 1985 ; Schulten, 1987 ; Bracewell et ses collaborateurs, 1989). Le principe de la pyrolyse consiste à envoyer une impulsion d'énergie thermique afin de provoquer la cassure des liaisons les plus faibles présentes dans l'échantillon. Cette dissociation provoquée permet la libération de molécules caractéristiques de la structure de départ. La technique la plus employée, appelée « méthode du point de Curie », consiste en un chauffage quasi instantané de l'échantillon (moins d'une seconde à 800K).

La pyrolyse (CPP, Curie-point pyrolysis en anglais) comporte certaines spécificités vis à vis des substances humiques et de la matière organique des sols :

- Elle permet d'obtenir en abondance des signaux dus aux polysaccharides tels que des unités pyridine et indole. La contribution de la lignine sur le caractère aromatique des substances humiques se retrouve par la détection de signaux liés aux monomères lignine (unités guaiacyle et syringyle).
- Elle permet de mettre en évidence les différentes formes de la matière organique dans le sol (lignine, polysaccharides, lipides, ...). Cette approche est utile pour déterminer la qualité de la matière organique d'un sol.

En résumé, la RMN ^{13}C et la pyrolyse offrent des possibilités importantes pour la caractérisation des composants de la matière organique des sols, notamment pour les acides humiques et fulviques. Ces techniques permettent de distinguer les principales classes et les principaux groupements fonctionnels de la matière organique du sol intact, sans utilisation de techniques d'extraction.

3. Conclusion

Le sol, essentiellement en surface, agit comme un accumulateur vis à vis de tous rejets organiques, métalliques ou autres. Que ce soit la partie minérale ou la partie organique des sols, elles possèdent toutes les deux une grande capacité à complexer, de manière indépendante ou ensemble (notion de complexes argilo-humiques). Les conditions extérieures (climat, type de faunes et flores, activité,...), la nature et l'état de l'évolution du sol sont autant de facteurs importants à la bonne compréhension de la complexation.

Le rôle de la matière organique est primordial en terme de productivité des sols en raison des effets multiples qu'elle génère. La matière organique fournit les principaux nutriments dont les plantes ont besoin, elle améliore les conditions physiques et biologiques du sol et accroît l'efficacité des fertilisants (Flaig et al., 1977 ; Bollag et Loll, 1983).

L'étude des systèmes de complexation naturelle du sol devient encore plus difficile lorsque le sol est pollué par une source extérieure. En effet, l'ajout de ces éléments ou molécules, perturbe totalement l'équilibre établi. Certains polluants, ayant une forte capacité complexante, remplacent par échange d'autres éléments essentiels à la productivité d'un sol. Cela a pour conséquence l'appauvrissement de ce dernier et le passage en masse de ces divers éléments toxiques dans la faune et la flore du site. De plus, ce type de pollution modifie le cycle de formation de l'humus, empêchant partiellement ou totalement la dégradation de la matière organique fraîche et accélérant de la même façon le processus de minéralisation.

Dans ce travail, notre étude est axée sur les interactions entre les substances humiques et les métaux lourds Pb, Zn et Cd. Nos objectifs sont de mettre en valeur les principaux sites d'interaction mis en jeu par des techniques chimiques et spectroscopiques préalablement choisies et de suivre ce comportement complexant suivant diverses conditions chimiques, toujours par ces mêmes techniques.

Chapitre II

Caractérisation des échantillons et méthodes d'analyse

L'analyse des sols, surtout dans les régions à forte activité humaine, conduit de plus en plus souvent à la détection d'éléments supplémentaires à la matrice d'origine. La présence de ces polluants, dont beaucoup se révèlent dangereux pour la santé humaine, nécessite la mise en place de systèmes de décontamination. Planifier une méthode de dépollution nécessite au préalable une étude purement analytique des lieux et une compréhension du phénomène de contamination. L'application de ces méthodes sur des sites pollués de type friche industrielle constitue alors un enjeu intéressant.

Dans ce chapitre, il est effectué un bref descriptif sur la pollution des sols et le cas des sites industriels est abordé. Les différents échantillons de l'étude sont ensuite détaillés, cela comprend des échantillons de sol brut ou fractionné du PRC ainsi que différents acides humiques.

En seconde partie, il sera explicité les différentes techniques chimiques et spectroscopiques utilisées pour la réalisation de ce travail.

Caractérisation des échantillons

1. La pollution des sols

1.1. Introduction

Toute étude d'un phénomène nécessite, dans un premier temps, l'observation du problème dans sa globalité afin d'établir l'ensemble des causes potentielles. Pour le cas d'une étude d'un secteur pollué, une analyse sur le terrain et une méthodologie précise de prises d'échantillons s'imposent avant toute étude du fonctionnement et des mécanismes d'une éventuelle pollution. Il est à noter que l'historique du secteur étudié peut facilement répondre à un certain nombre de questions.

Les types de pollution sont nombreux et le nombre de contaminants, organiques ou inorganiques, répertoriés ne cesse d'augmenter. On peut citer les espèces minérales telles que les nitrates et phosphates, les métaux lourds tels que le cadmium, le zinc et le plomb, les molécules organiques et les radionucléides. D'autres sources de contamination incluent notamment les fertilisants, les pesticides, les retombées acides, les retombées radioactives. Ces différents types de polluants et leurs sources associées se retrouvent logiquement dans les sols et les eaux du milieu naturel.

Le sol, réceptacle des pollutions atmosphériques, de déchets enfouis, de substances épandues plus ou moins contaminées...fonctionne globalement comme accumulateur de polluants (Robert, 1996). A l'heure actuelle, des interrogations de plus en plus nombreuses portent sur les risques en cours lors de fonctionnement, accidentel ou non, du sol comme émetteur de contaminants dans l'eau ou dans la chaîne alimentaire. Ce milieu complexe pose d'importantes interrogations concernant sa capacité à conserver les éléments tels que les métaux lourds. En effet, à la différence de la plupart des contaminants organiques, les éléments en trace dans les sols sont des substances non biodégradables. Leur présence est particulièrement problématique en raison de leur écotoxicité et de leurs effets adverses potentiels sur la santé.

Le stock d'éléments traces actuellement présents dans les sols représente la résultante de l'héritage du fond géochimique, des différents apports anthropiques et des différentes pertes de ce système vers d'autres composantes de l'environnement. L'ensemble est représenté sur la Figure 4.

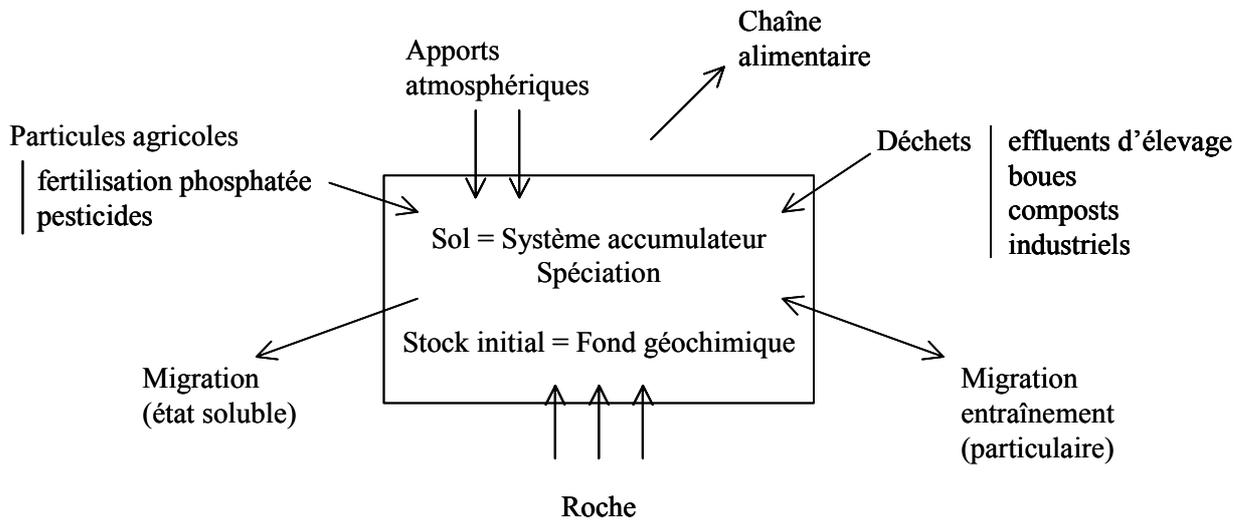


Figure 4 : Stock et flux d'éléments en trace dans les sols

1.2. Sites industriels

Les apports anthropiques répétés durant de longues périodes (50 à 100 ans) sont à l'origine de stocks importants d'éléments traces minéraux (ETM) dans les sols pouvant correspondre à des situations de pollution avérée.

Les pollutions ont une histoire. Les sites industriels ont souvent eu des activités qui ont varié au cours du temps. Les sites ont démarré, se sont étendus, les méthodes de production ont évolué, les produits utilisés dans les processus ont changé,... autant de facteurs à prendre en considération pour la prospection d'un site et de son périmètre. La connaissance des anciennes activités et des procédés industriels est essentielle pour présumer des pollutions potentielles présentes sur un site et y adapter les méthodes d'investigation. Pour adapter la prospection aux spécificités d'un site, il est nécessaire d'envisager comment les polluants ont été amenés et entreposés sur le site, et les mécanismes qui ont pu conduire à leur dispersion (activité anthropique, vent, nappe,...). La prospection a le double but d'identifier les plus fortes pollutions et de délimiter la distribution spatiale des contaminations.

Le cas d'étude d'une friche industrielle est intéressant. En effet, les concentrations en éléments traces peuvent atteindre plusieurs grammes par Kg de sol, ce qui implique des stocks en plomb ou en zinc dans les horizons de surface de l'ordre de plusieurs tonnes par hectare. Quand la pollution résulte de retombées atmosphériques, on assiste à une décroissance rapide de cette dernière dans un rayon de 3 à 4 Kms à partir de la source d'émission. Sur ces sites, la spéciation des ETM est bien caractéristique car souvent liée à la présence de scories ou de cendres. On peut ainsi mettre en évidence des espèces minéralogiques bien définies telles que les silicates, les sulfures (Pb, Zn, Cd) et les sulfates. Le site de Mortagne représente un excellent exemple de ce type de pollution industrielle générée par les retombées atmosphériques (Thiry, 1997).

Une fois le choix et l'histoire d'un site industriel effectués, il convient de passer au point sensible de toute reconnaissance de site : l'échantillonnage. C'est de lui dont dépendent les analyses ultérieures. Il convient d'établir une grille de prospection/échantillonnage. La taille de la grille est très subjective au départ. Elle dépend avant tout de l'hétérogénéité du site. Pour qu'un échantillon soit représentatif, il faut que des échantillons de faciès similaire aient été rencontrés. La grille d'échantillonnage prévue doit donc être suffisamment flexible pour pouvoir être ajustée en cours de prospection, resserrée ou relâchée selon la variabilité du matériel rencontré. Des points d'échantillonnages doivent aussi être prévus autour de la zone polluée pour s'assurer qu'il n'y a pas eu déplacement des polluants. Une prospection par étape est souvent appropriée, avec des points relativement espacés au départ, puis resserrement de la maille quand la variabilité d'un point à l'autre est grande.

La profondeur à laquelle des échantillons doivent être prélevés dépend aussi de la nature des matériaux rencontrés. Il convient en général de prendre au moins 3 échantillons de chaque excavation, un près de la surface, un en fond de trou et un autre à un point quelconque entre les deux. Pour des matériaux d'aspect homogène, il convient de prendre un échantillon entre 0,3 et 1 m, pour des matériaux hétérogènes de bien échantillonner tous les faciès. Le coût du prélèvement des échantillons est relativement peu élevé comparé au coût de moyens d'excavation (pelle ou sondeuse) et des analyses ultérieures. Par conséquent, il vaut mieux prélever trop d'échantillons que pas assez. La stratégie finale d'analyse et le niveau d'investigation 'requis' ne peuvent, en fait, être arrêtés qu'après reconnaissance complète du site.

1.3. Echantillons du PRC

Ce programme de recherche concertée concerne les sols localisés sur la commune d'Evin Malmaison (Pas-de-Calais), à environ une trentaine de kilomètres au sud de Lille à proximité de l'usine pyrométallurgique de Noyelles-Godault (Metaleurop) active depuis plus d'une centaine d'années. Une surface d'environ 40 Km² autour de cette usine présente des concentrations en plomb supérieures à 200 mg Pb/Kg terre sèche (Godin et al., 1985). Un gradient de concentration croissante en métaux a été mis en évidence lorsque l'on se rapproche de la source des métaux.

Cinq sols ont été prélevés en octobre 1996 sur cinq sites différents. Ces prélèvements ont été réalisés avec l'aide, pour la sélection de sols de même texture, de F. Douay (Institut Supérieur Agronomique, Lille), et pour le choix des sols suivant leurs teneurs en métaux trace et en matière organique, de T. Sterckeman (INRA, Arras) et M. Ranson (usine Metaleurop). Le choix de la situation des sites par rapport à l'usine et à son crassier n'a pas de lien direct avec la direction privilégiée locale des vents. Leur éloignement de l'usine varie de 650 à 1800 m à vol d'oiseau par rapport à un point de repère commun situé au milieu de l'usine. Le choix de ces sols a été grandement facilité par l'étude pédologique effectuée par l'ISA de Lille avec le concours de l'INRA d'Arras (ISA-INRA, 1996).

Le code adopté par la suite pour désigner ces 5 sols permet de les situer par rapport à leur classement dans le gradient des teneurs en métaux polluants (de MT1 le moins chargé en ETM à MT5 pour celui qui l'est le plus) et dans celui des teneurs en matière organique (de C1 à C5 par ordre croissant de cette teneur).

Chacun des sols a subi un fractionnement granulométrique par tamisage sous l'eau (Ducatoir et Lamy, 1995). Ce fractionnement effectué avec entraînement par l'eau sur une pile de tamis conduit, dans un premier temps, à la récupération de 5 fractions granulométriques dites globales (g) (< 20, 20-50, 50-100, 100-200 et 200-2000 µm).

Les fractions secondaires légères (l), riches en matière organique particulaire (MOP), et les fractions secondaires denses (d), riches en composés minéraux, ont été obtenues par tri densimétrique pour les classes de particules supérieures à 20 µm. Deux méthodes sont appliquées :

- A partir des fractions primaires globales, méthode de la battée par tri densimétrique dans l'eau (Turchenek et Oades, 1979 ; Feller, 1979 ; Balesdent et al., 1988 ; Christensen, 1992 ; Ducatoir et Lamy, 1995).

- A partir du sol entier, méthode par siphonnage d'une suspension d'un échantillon du sol après sédimentation (application de la loi de Stokes) et récupération par tamisage des particules légères des classes de particules 20-50 et 50-100 μm (Renaudat, 1996).

Dans le cadre du PRC, mon travail au LASIR s'insérant dans la thématique « étude d'un secteur pollué par les métaux », mes observations ont été faites à partir de ces divers échantillons, fractionnés ou non.

2. Echantillons étudiés

2.1. Matrice sol

Comme spécifié précédemment, une partie préliminaire au travail a été d'étudier différents échantillons issus d'une friche industrielle. Ces échantillons, localisés à proximité de l'usine pyrométallurgique de Noyelles-Godault (Metaleurop), contiennent des concentrations importantes en plomb, zinc et cadmium à des gradients de concentration différents. Il nous a semblé donc intéressant d'étudier dans un premier temps ces échantillons « naturels », sans appliquer de transformations chimiques ou physiques.

Dans le Tableau 6, on peut retrouver toutes les spécificités et caractéristiques des différents extraits. Toutes les analyses ont été effectuées par le laboratoire d'analyses des sols de l'INRA d'Arras.

Echantillons		pH	C organique g/Kg	Matière Organique g/Kg	N Kjeldhal g/Kg	C Fossile g/Kg	Carbonates g/Kg	Cd Total mg/Kg	Pb Total mg/Kg	Zn Total mg/Kg
MT1-C2	Maison Rouge	7,6	15,7	27,0	1,35	0,72	11	4,840	258,8	358,7
MT2-C5	Baye	7,6	45,2	77,8	3,67	9,77	245	7,461	443,1	632,2
MT3-C1	les Onze (OQS)	7,5	14,1	24,3	1,27	0,48	7	10,537	562,7	691,5
MT4-C4	Pré d'Anchin ; M7	7,8	16,7	28,6	1,48	7,47	39	12,685	727,4	1017,9
MT5-C3	Pré d'Anchin ; M6	7,5	16,2	27,9	1,24	0,03	14	18,768	975,1	1417,8

Tableau 6 : Principales caractéristiques des sols étudiés

Remarque : on appelle C Fossile, le C Total du sol moins le C Oxydable et le C des carbonates.

- MT1C2 provient d'une parcelle toujours en grande culture qui venait de recevoir des amendements calcaires après la récolte, le prélèvement est situé à 1500 m de l'usine.
- MT2C5 provient d'une parcelle toujours en grande culture, le prélèvement est situé à 1850 m de l'usine.
- MT3C1 provient d'une parcelle toujours en grande culture, le prélèvement est situé à 1250 m de l'usine.
- MT4C4 provient d'une parcelle récemment reconvertie en peupleraie et prairie, le prélèvement a eu lieu au pied de jeunes arbres, dans les parties du sol non remaniées lors de leur plantation et désherbées chimiquement, le prélèvement est situé à 750 m de l'usine.
- MT5C3 provient de la même parcelle que MT4C4 et le prélèvement est situé à 650 m de l'usine.

Tous les prélèvements ont été effectués sur la hauteur de la couche labourée, soit en général les 30 premiers centimètres de sol.

Chacun de ces sols a subi un fractionnement granulométrique et l'étude s'est effectuée essentiellement sur les fractions globales (g). Nous donnons dans le Tableau 7, les spécificités et caractéristiques de ces différentes fractions.

On observe pour ces fractions, les teneurs en éléments majeurs suivantes :

- Quatre de ces sols (MT1-C2, MT3-C1, MT4-C4 et MT5-C3) présentent deux maxima nets de teneurs situés dans deux classes de particules de taille extrême < 2 et 200-2000 μm pour les éléments C organique et N. La classe de particule 200-2000 μm se distingue pour tous les sols des autres classes de particules par ses teneurs élevées en matière organique. De manière générale, ce type de distribution du C organique est classique pour des sols limono-argileux.

- Le sol le plus riche en matière organique, MT2-C5, se distingue nettement. Pour cet échantillon et dans la fraction 200-2000 μm , ces taux élevés peuvent être liés à l'historique du sol (ancien marécage) mais aussi à la présence de C fossile important.

- Pour les ETM Cd, Pb et Zn et quel que soit le sol, les plus fortes teneurs se situent dans la fraction légère (< 2 μm). L'enrichissement des fractions globales fines en métaux est un résultat classiquement observé. Elles comprennent les constituants parmi les plus réactifs des sols, tels que les argiles, un mélange d'une matière organique à la fois très évoluée et jeune

(Balesdent et al., 1988) ainsi que des constituants minéraux plus ou moins bien cristallisés (oxyhydroxydes).

- Enfin, on peut remarquer que les profils de variation de C organique des fractions globales, mais aussi de N, sont semblables aux profils des teneurs en métaux.

Echantillons	Granulométrie	Répartition		C organique g/Kg	Matière Organique g/Kg	N Kjeldhal g/Kg	C Fossile g/Kg	Carbonates g/Kg	Cd Total mg/Kg	Pb Total mg/Kg	Zn Total mg/Kg
		Massique %									
MT1-C2	inf. à 2	18,5		38,4	66,1	5,23	0,0	49	16,188	1182,2	1501,7
	2-20	21,5		7,9	13,6	0,42	0,0	29	2,999	717,1	167,5
	20-50	47,5		7,7	13,3	0,49	0,0	17	1,819	199,0	142,7
	50-100	7,7		25,6	44,0	1,47	1,6	25	5,065	295,1	228,6
	100-200	1,9		35,2	60,6	2,26	3,1	42	5,812	206,8	245,2
	200-2000	2,9		65,2	112,1	3,26	32,8	61	10,658	495,3	1613,9
MT2-C5	inf. à 2	26,2		82,5	141,9	9,12	6,1	187	18,409	1248,4	1766,9
	2-20	27,5		22,8	39,1	1,49	2,8	346	4,421	434,0	265,8
	20-50	34,9		30,1	51,8	2,07	1,2	192	4,317	288,1	333,6
	50-100	4,9		89,8	154,5	4,33	30,1	275	7,525	429,8	492,1
	100-200	1,1		123,0	211,6	4,13	48,7	308	7,181	452,9	531,4
	200-2000	5,4		125,3	215,5	3,16	85,5	133	5,293	414,9	851,1
MT3-C1	inf. à 2	19,3		34,2	58,8	6,77	0,0	60	31,595	2034,9	2688,2
	2-20	22,1		7,9	13,6	1,45	0,0	24	7,269	955,8	341,4
	20-50	42,3		8,0	13,7	0,51	0,0	20	4,229	349,4	281,0
	50-100	10,1		16,1	27,7	0,85	0,0	28	8,187	449,1	332,3
	100-200	3,8		18,8	32,4	1,17	4,4	16	10,876	363,5	323,2
	200-2000	2,4		45,2	77,7	1,70	12,3	50	23,556	320,5	523,7
MT4-C4	inf. à 2	24,1		29,3	50,4	3,87	0,0	45	29,218	2036,8	2900,8
	2-20	22,3		11,5	19,8	0,60	0,0	60	14,370	1201,2	583,9
	20-50	35,7		10,7	18,5	0,68	0,0	20	5,374	428,9	442,1
	50-100	9,3		19,0	32,6	0,95	1,4	17	7,337	538,0	434,1
	100-200	4,7		31,8	54,7	1,46	11,3	24	10,679	626,5	545,1
	200-2000	3,9		53,0	91,1	2,04	40,5	55	8,662	770,4	867,2
MT5-C3	inf. à 2	16,5		43,5	74,7	5,17	0,0	46	60,279	3823,4	6326,1
	2-20	18,4		9,0	15,5	0,45	0,0	46	21,765	1103,3	813,4
	20-50	39,9		9,2	15,9	0,51	0,0	25	5,893	431,7	556,2
	50-100	16,6		14,0	24,0	0,72	0,0	25	7,859	546,7	547,7
	100-200	5,0		23,7	40,7	1,40	6,1	25	14,400	666,6	606,2
	200-2000	3,6		43,1	74,2	2,55	31,7	34	29,391	885,8	943,8

Tableau 7 : Principales caractéristiques des fractions globales des échantillons étudiés

2.2. Acides humiques

A l'heure actuelle, il n'existe pas de protocole d'extraction chimique spécifique et aucun d'eux ne permet de récupérer la totalité des AH d'un sol. Cependant, un protocole est majoritairement utilisé et celui ci est proposé par l'International Humic Substance Society (IHSS). Il s'avère être un des plus efficaces et a été mis en place afin d'uniformiser et

d'apporter une base commune aux chercheurs amenés à travailler dans ce domaine (Annexe A).

En raison des importants taux de matière organique compris dans les échantillons MT2-C5, l'extraction des AH a été effectuée avec la partie brute de ce sol. C'est donc un des acides humiques ayant servi de base à l'étude des interactions avec les métaux lourds.

Les deux autres acides humiques utilisés sont un acide humique commercial, fourni par la société Fluka (n° de lot 45729/1 50300) et un acide humique fourni par l'IHSS (standard leonardite).

L'acide humique Fluka (noté par la suite AHF), dont la provenance et la technique d'extraction utilisée ne sont aucunement spécifiées par le fournisseur est sujet à controverse quant à son utilisation en tant que représentant naturel d'AH d'un sol (Malcolm et MacCarthy, 1986). Il est utilisé comme modèle de comparaison qui se révélera efficace après passage par une phase de purification comme il sera expliqué dans la suite de ce travail.

L'acide humique issu de la leonardite (noté par la suite AHL), est considéré comme un standard naturel par l'IHSS. Il a été extrait selon le protocole détaillé en annexe A (Hayes, 1985). Il provient de la leonardite qui est une lignite (Lawson et Stewart, 1989 ; Ricca et al., 1993 ; Severini et al., 1995). Celle-ci a été découverte par L. Dave de l'université du Dakota Nord en 1919. La leonardite est localisée dans les états suivants : Dakota Nord, Utah et Nouveau Mexique et elle contient naturellement plus de 85 % d'acide humique.

Méthodes d'analyse

Comme techniques analytique et spectroscopique, nous avons utilisé la pHmétrie pour le dosage des acidités des COOH et totales, l'ICP-AES et l'analyse élémentaire pour le dosage des principaux atomes présents dans les AH et l'IRTF pour le suivi de la pollution.

3. Techniques analytiques

3.1. Calcul du taux de cendres

L'estimation du taux de cendres associé à un composé supposé organique permet de déterminer massiquement le taux d'impuretés inorganiques contenu dans celui-ci. Il se calcule de la manière suivante (Lu et al., 2000) :

$$\text{Équation 1} \quad \text{Taux de cendres (\%)} = (W_C/W_S) \times 100$$

W_C est la masse de l'échantillon après calcination pendant 6h à 800°C.

W_S est la masse de l'échantillon après séchage pendant 16h à 80°C.

3.2. Dosage des acidités des fonctions carboxyliques et totales

Les techniques appliquées pour nos échantillons sont le dosage par l'hydroxyde de baryum pour les acidités totales et par l'acétate de calcium pour les fonctions carboxyliques (Brooks et Sternhell, 1957 ; Schnitzer et Gupta, 1965).

Méthode par l'hydroxyde de baryum

Dans un erlenmeyer (125 mL) contenant entre 50 et 100 mg d'échantillon, on verse 20 mL d'une solution de Ba(OH)_2 de concentration 0,25N. Un blanc est préparé consistant à placer 20 mL de Ba(OH)_2 de concentration 0,25N.

Les deux solutions sont placées en atmosphère inerte (sous N₂) pendant 24h et sous agitation. Après ce temps, la suspension présente dans l'erenmeyer contenant l'échantillon est récupérée par filtration et le résidu est lavé à l'eau distillée dont on a pris soin au préalable d'éliminer le CO₂.

On détermine l'acidité totale à l'aide d'une solution standard de HCl (0,5N) jusqu'à pH = 8,4.

L'acidité totale est donnée par l'Équation 2.

Équation 2 Acidité totale = ((Titre de l'échantillon – Titre du blanc) × N_{HCl}) / masse de l'échantillon.

L'unité directement obtenue est le nombre de moles de protons acides par mg d'échantillon.

La méthode est un dosage en retour où globalement, pour le blanc, on dose le nombre de OH⁻ présents en solution après 24h et pour la solution avec échantillon, les OH⁻ n'ayant pas réagi avec les protons acides issus de l'échantillon. La différence permet d'obtenir la quantité d'OH⁻ consommés et donc de tous les protons acides de l'échantillon.

Méthode par l'acétate de calcium

Dans un erlenmeyer (125mL) contenant entre 50 à 100 mg d'échantillon, on verse 10 mL d'une solution d'acétate de calcium (1N) et 40 mL d'eau distillée sans CO₂. Un blanc est préparé consistant à placer 10 mL d'acétate de calcium (1N) et 40 mL d'eau distillée sans CO₂ dans un autre erlenmeyer.

Les deux solutions sont placées en atmosphère inerte (sous N₂) pendant 24h et sous agitation. Après ce temps, la suspension présente dans l'erenmeyer contenant l'échantillon est récupérée par filtration et le résidu est lavé à l'eau distillée dont on a pris soin au préalable d'éliminer le CO₂.

On détermine l'acidité des COOH à l'aide d'une solution standard de NaOH (0,1N) jusqu'à pH = 9,8.

L'acidité des COOH est donnée par l'Équation 3

Équation 3 Acidité des COOH = ((Titre du blanc – Titre de l'échantillon) × N_{NaOH}) / masse de l'échantillon.

L'unité directement obtenue est le nombre de moles de protons COOH par mg d'échantillon.

La méthode est un dosage en retour où globalement, pour le blanc, on dose la quantité d'acide acétique formé présente en solution après 24h et pour la solution avec échantillon, la quantité d'acide acétique formé provenant de l'apport des protons du blanc et de l'échantillon. La différence permet d'obtenir la quantité d'acide acétique formée uniquement par l'apport des protons de l'échantillon et donc de tous les protons COOH de l'échantillon.

3.3. Analyse élémentaire

Le carbone, l'hydrogène, l'azote et le soufre sont dosés à l'aide d'un analyseur élémentaire CHNS de type LECO (Laboratory Equipment Corporation) modèle 932. Cet appareil utilise des échantillons de l'ordre de 2 à 5 mg. Cette prise nominale faible permet son utilisation uniquement que pour des extraits organiques du sol.

Le principe de dosage est classique, il est basé sur la combustion de la matière organique dans l'oxygène et du dosage de chaque produit de combustion formé (CO_2 , H_2O , N_2 , SO_2) par une cellule infrarouge ou catharométrique (Hobson et Menzel, 1969). Les filtres sont placés à l'intérieur d'une fine feuille d'étain qui est pliée, roulée puis compressée pour former une pastille circulaire. A l'aide d'un carrousel de chargement, l'échantillon est introduit à l'intérieur d'un premier tube en quartz chauffé à 950°C avec simultanément une quantité d'oxygène (20 cm^3) très pur (N48). Il est oxydé en deux étapes :

- La première est réalisée par la fusion instantanée de l'étain (point de fusion : $231,9^\circ\text{C}$) qui est ensuite oxydé. Cette réaction d'oxydation étant très exothermique, la température atteinte est de l'ordre de $1700\text{-}1800^\circ\text{C}$. Les composés organiques sont brusquement volatilisés (Pella et Colombo, 1977).
- La combustion de l'étain est immédiatement suivie d'une étape d'oxydation quantitative des produits de la combustion catalysés par le trioxyde de tungstène (WO_3).

Les éléments chimiques, carbone, hydrogène, azote et soufre, réagissent avec l'oxygène pour former des oxydes. Ces réactions sont schématisées sur la Figure 5.

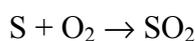
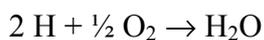
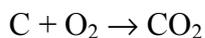


Figure 5 : Réactions d'oxydation lors de la combustion

L'excès d'oxygène réagit avec le cuivre métallique présent dans le tube d'oxydation. Les oxydes d'azote formés sont alors réduits par le Cu en azote N₂. L'hélium, utilisé comme gaz vecteur, transporte les produits d'oxydation formés (CO₂, H₂O, N₂ et SO₂) vers le système de détection. Une des méthodes physiques habituellement utilisées, pour la détection et la quantification du dioxyde de carbone, de l'eau et des oxydes de soufre, est la spectroscopie infrarouge. En effet, toutes les molécules, exceptées des espèces comme O₂ ou N₂, absorbent dans ce domaine électromagnétique de façon spécifique. Trois cellules infrarouge reliées en série assurent respectivement les mesures de l'eau, des oxydes de soufre et du dioxyde de carbone. Chaque cellule permet d'obtenir une absorbance. D'après le constructeur, les cellules infrarouge sont respectivement positionnées à 2336, 1515, 1355 cm⁻¹ pour le CO₂, H₂O et SO₂. Ces nombres d'onde correspondent à des modes normaux de vibration caractéristiques de chaque molécule. La mesure de l'azote est réalisée par l'intermédiaire d'un catharomètre. Préalablement à l'analyse, il est nécessaire d'effectuer une calibration à l'aide de standards (cystine, sulfaméthazine).

3.4. ICP-AES

La spectroscopie d'émission atomique, utilisant la technique du plasma d'argon induit par hautes fréquences (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry ICP-

AES) comme source d'ionisation et d'excitation, a connu un essor considérable ces trente dernières années. Aujourd'hui, cette méthode analytique multi-élémentaire est largement diffusée et employée en routine dans de nombreux laboratoires, dans des domaines extrêmement variés, notamment en sciences de l'environnement et/ou de la géologie (Riandey et al., 1982 ; Cresser et al., 1994).

Le terme plasma désigne des gaz partiellement ionisés, macroscopiquement électriquement neutres. La source ICP apparaît comme une flamme blanche, brillante et très intense. Sa température (> 5000 K) plus élevée que celles des flammes chimiques (3000 K) est à l'origine de l'intérêt qu'elle a suscité en analyse. En effet, à ces températures, non seulement la plupart des espèces moléculaires sont parfaitement dissociées, mais les rendements en atomes excités et/ou ionisés sont aussi bien supérieurs. Ceci permet l'analyse d'un grand nombre d'éléments avec une très bonne sensibilité (obtention de limite de détection dans l'eau de l'ordre du $\mu\text{g/l}$ pour beaucoup d'éléments).

Comme la plupart des techniques physico-chimiques, c'est une méthode comparative : les concentrations élémentaires de l'échantillon inconnu sont déterminées à partir de courbes d'étalonnage réalisées quotidiennement avec des solutions contenant des quantités connues des éléments à doser.

La principale application de la spectrométrie d'émission atomique est l'analyse d'échantillons liquides. Ceux-ci sont pompés et convertis en aérosols (ensemble de très fines particules liquides dans un flux gazeux) par nébulisation. Cet aérosol est ensuite transporté jusqu'au plasma où il est désolvaté, vaporisé, atomisé, excité et/ou ionisé. Les atomes et ions excités émettent des radiations caractéristiques des éléments en présence qui sont séparés par un spectromètre. Ces radiations sont détectées puis traitées en information pour l'analyste. Un appareil ICP-AES classique comprend donc les composants suivants :

- Un système d'introduction d'échantillon qui permet d'amener l'échantillon au plasma,
- Une torche,
- Un générateur haute fréquence,
- Un système optique qui analyse le spectre émis,
- Des systèmes de détection et de traitement du signal qui permettent les déterminations qualitatives et quantitatives à partir du rayonnement émis.

Tous les dosages ont été effectués sur un Varian, Axial view, Liberty Serie II. Les éléments dosés sont le plomb, le zinc ou le cadmium suivant l'étude de complexation et

systématiquement les principaux éléments majeurs des sols tels que Na, Ca, Mg, K, Fe, Al et Si. Les limites de détection des différents éléments figurent en Annexe E.

4. L'infrarouge à transformée de Fourier

4.1. Introduction

La lumière infrarouge (IR) est une radiation de nature électromagnétique située dans le domaine de nombres d'onde ($\bar{\nu}$) inférieurs à 12500 cm^{-1} . Ce domaine est sous divisé en trois catégories :

$12500 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$: Proche IR

$4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$: IR Moyen

inférieur à 400 cm^{-1} : IR Lointain

Pour le domaine IR, les transitions d'énergie observées sont de type vibrationnel ou rotationnel.

Pour rappel, les relations entre les diverses grandeurs sont présentées par l'Équation 4.

Équation 4 $\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$

ou $\bar{\nu}$ est le nombre d'onde (exprimé en cm^{-1})

λ est la longueur d'onde (exprimée en μm)

ν est la fréquence (exprimée en Hz ou s^{-1})

c est la vitesse de la lumière ($3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$)

4.2. Théorie Vibrationnelle

Une radiation IR est constituée d'un champ électrique E et d'un champ magnétique H perpendiculaires de haute fréquence qui se déplacent dans la direction de la lumière. L'amplitude du champ électrique ou magnétique peut être représenté comme un mouvement ondulatoire de type sinusoïdal (Équation 5).

Équation 5 $E = E_0 \sin(2\pi ct/\lambda) = E_0 \sin(2\pi ct \bar{\nu})$

La Figure 6 schématise une onde sinusoïdale, de longueur d'onde λ et d'amplitude E_0 .

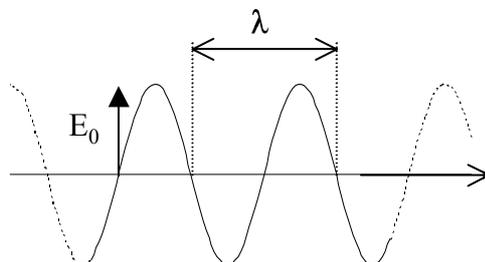


Figure 6 : Onde sinusoïdale d'amplitude E_0 et de longueur d'onde λ

4.2.1. Modèle Harmonique

L'approche classique de la théorie vibrationnelle consiste dans un premier temps à étudier le cas de l'oscillateur harmonique pour une molécule diatomique. Sans détailler les diverses étapes de calcul, largement explicitées dans divers ouvrages (Cohen-Tannoudji et al., 1996), on obtient les résultats suivants :

En mécanique classique, la fréquence de l'oscillateur harmonique est donnée par l'Équation 6.

$$\text{Équation 6} \quad \nu_h = \frac{1}{2\pi} \times \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{ou} \quad \bar{\nu}_h = \frac{1}{2\pi c} \times \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

avec $\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$ la masse réduite, m_1, m_2 les masses des 2 atomes et k la constante de force

(généralement en N.m^{-1}).

Dans cette représentation, toutes les valeurs d'énergie sont accessibles de 0 à ∞ .

En mécanique quantique, l'énergie est quantifiée de la manière suivante (Équation 7) :

$$\text{Équation 7} \quad E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \times h \times \nu_h = \left(v + \frac{1}{2}\right) \times h c \times \bar{\nu}_h$$

avec v le nombre quantique de vibration et h la constante de Planck ($6.626176 \cdot 10^{-34}$ J.s)

La Figure 7 représente la courbe d'énergie potentielle en fonction du déplacement.

On voit que seules certaines énergies sont permises et que même pour $v=0$, correspondant à la plus basse énergie, l'énergie de vibration n'est pas nulle. Cette énergie résiduelle est une conséquence du principe d'incertitude d'Heisenberg qui précise que l'on ne peut pas connaître simultanément la position et l'énergie d'une particule.

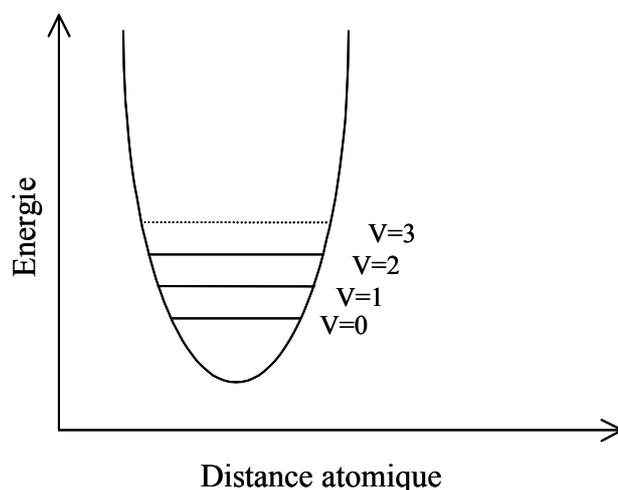


Figure 7 : Courbe d'énergie potentielle en fonction du déplacement dans le cadre du modèle harmonique

Le modèle harmonique est très simple et son application est limitée aux très faibles déplacements des atomes. Dans ce modèle, il est admis que les liaisons sont parfaitement élastiques. Or ces liaisons peuvent se briser quand l'amplitude des vibrations devient importante. La forme de la courbe d'énergie est donc plus compliquée qu'une simple parabole.

4.2.2. Modèle Anharmonique

Afin de remédier aux incertitudes générées par le modèle harmonique et d'obtenir une meilleure approximation des états vibrationnels des molécules réelles, le cas de l'oscillateur anharmonique a été mis en place. Pour cela, il a été nécessaire de modéliser la courbe de l'énergie potentielle en fonction des déplacements. Les principales approches sont l'utilisation de la fonction d'énergie potentielle développée en série de McLaurin, du potentiel de Morse (1929) ou du potentiel de Lippincott (1955).

De manière générale, on obtient une courbe d'énergie potentielle en fonction du déplacement comme le montre la Figure 8.

En mécanique quantique, l'énergie est quantifiée comme suit (Équation 8):

$$\text{Équation 8} \quad E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \times h \times \nu_a - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \times h \times \nu_a \times x_e$$

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \times hc \times \bar{\nu}_a - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \times hc \times \bar{\nu}_a \times x_e$$

$$\text{et } \Delta E = h\nu_a = hc \bar{\nu}_a$$

avec ν_a la fréquence d'oscillation, $\bar{\nu}_a$ le nombre d'onde d'oscillation et x_e la constante d'anharmonicité.

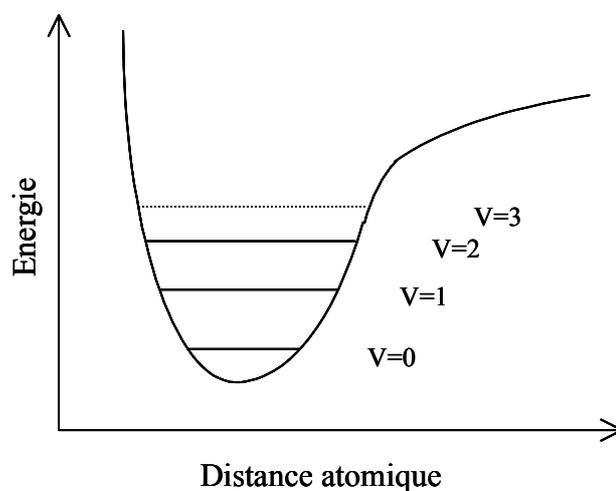


Figure 8 : Courbe d'énergie potentielle en fonction du déplacement dans le cadre du modèle anharmonique

Ces niveaux d'énergie autorisés sont obtenus en utilisant la formule de Morse pour la construction de l'hamiltonien de vibration et la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant l'approche de la théorie des perturbations. Comme précédemment, ce calcul n'est pas détaillé mais se trouve dans divers ouvrages.

4.3. Interaction du rayonnement infrarouge et des molécules

L'interaction entre une molécule et un rayonnement IR peut avoir lieu dans le cas où la molécule forme un dipôle. Pour le cas simple d'une molécule polaire comme HCl, l'électronégativité de l'atome de chlore se traduit par un excès de charges négatives tandis que l'atome d'hydrogène présente un excès de charges positives. Si cette molécule vibre, l'espacement des charges et leur répartition changent et elle peut réagir avec le champ

électrique du rayonnement infrarouge. Pour certaines fréquences, un photon peut être absorbé et augmente ainsi l'énergie de vibration de la molécule. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR diminue après l'interaction, ce qui conduit à l'apparition des bandes d'absorption. Pour des molécules comme N_2 ou H_2 , les charges électriques sont parfaitement symétriques puisque les deux atomes sont identiques. Les centres de gravité des charges positives et négatives sont confondus. Le moment dipolaire est égal à zéro et reste nul quand la molécule vibre. En conséquence, une telle molécule est inactive en infrarouge.

La majorité des vibrations fondamentales des molécules organiques se trouve dans le moyen IR. Les deux principaux types de vibration sont l'élongation symbolisée par ν (stretching) et la déformation symbolisée par δ (bending). Généralement, les élongations sont situées dans une gamme de nombres d'onde supérieure à celle des déformations.

Même si l'attribution des fréquences de vibration dépend fortement de μ et k (Équation 6), correspondant au cas simple harmonique, de nombreux facteurs internes ou externes à la molécule ont une influence sur la fréquence de vibration.

C'est le cas par exemple des changements de phase, de la taille et de l'électronégativité des atomes environnants, des liaisons hydrogènes. Dans les grosses molécules, les effets stériques et la conformation jouent également un rôle sur la fréquence de vibration.

4.4. Instrumentation

Un spectre peut être défini comme étant la mesure de l'absorption lumineuse en fonction de la longueur d'onde, de la fréquence ou de l'énergie de la lumière incidente. Les spectres sont par principe continus mais ils ne peuvent être enregistrés et stockés que sous la forme d'une succession de mesures effectuées en un nombre limité de points. Les spectres sont acquis à l'aide de spectromètres.

4.4.1. Description d'un spectromètre IRTF

Un spectromètre comporte quatre parties essentielles (Bellon-Maurel, 1992) :

- Une source lumineuse : pour notre cas, le global est utilisé pour le moyen IR. Il est constitué d'un bâtonnet en carbure de silicium (SiC) et fonctionne à des températures de

l'ordre de 1500°C. Il rayonne un spectre continu entre 1000 et 250 cm^{-1} (Gaussorgues, 1984a).

- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre de Michelson pour l'IRTF.

- Un système de présentation de l'échantillon : ce système dépend de la technique spectroscopique employée. Pour l'étude, des accessoires de transmission et de réflexion totale atténuée (ATR) ont été utilisés.

- Un ou plusieurs capteurs photosensibles : le spectromètre utilisé comporte un détecteur MCT. Il est constitué d'un monocristal en alliage de mercure cadmium tellure déposé sur un support inerte. Pour une plus grande sensibilité, ce détecteur est maintenu à la température de l'azote liquide (77 K) (Gaussorgues, 1984b).

Dans le cadre de cette étude, tous les spectres IRTF ont été effectués sur un Bruker IFS45.

Suite à cette description succincte du spectromètre IRTF, il semble intéressant de développer la notion d'interférométrie et de la transformée de Fourier.

4.4.2. Interférométrie : l'interféromètre de Michelson

L'interférométrie est l'utilisation des phénomènes d'interférence pour la mesure. Ces interférences sont générées par l'interféromètre de Michelson. Son schéma est décrit sur la Figure 9.

Le rayon lumineux provenant de la source frappe un miroir semi-transparent, appelé séparatrice. Ce rayon est passé au préalable par un système de miroirs afin d'entrer dans l'interféromètre sous la forme d'un rayon parallèle. Sous l'action de la séparatrice, le rayon est scindé en deux parties d'intensité égale, une réfléchi et une transmise. Chacun de ces rayons effectue un aller retour miroir-séparatrice. La particularité réside dans la différence de parcours optique de ces deux rayons. Le rayon transmis frappe un miroir fixe et a donc un parcours optique fixe alors que le rayon réfléchi frappe un miroir mobile qui peut se déplacer dans les directions indiquées sur le graphique ci dessus et possède donc un parcours optique dépendant du déplacement d de celui-ci. Au niveau de la séparatrice, ces deux rayons se combinent à nouveau et sont focalisés vers le compartiment échantillon puis le détecteur.

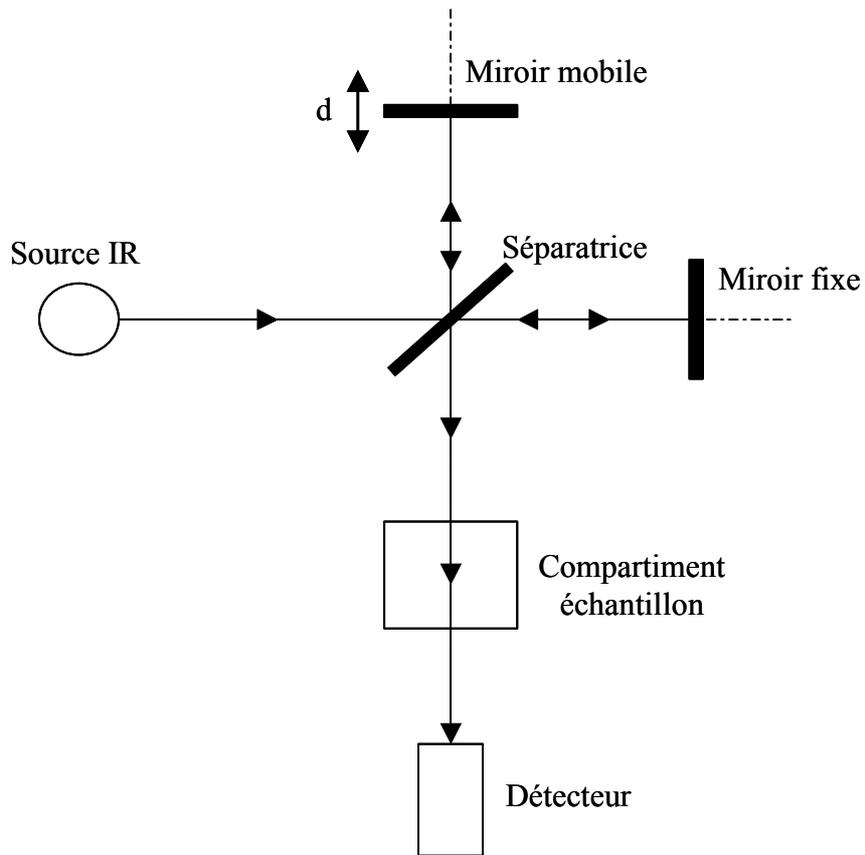


Figure 9 : Interféromètre de Michelson

Pour résumer, l'intensité du rayon lumineux en sortie de source dépend de la longueur d'onde et on ne peut mesurer qu'une intensité globale $S(\lambda)$. En sortie de l'interféromètre, suite au recombinaison en raison du déplacement du miroir mobile, on a artificiellement fait dépendre l'intensité globale du faisceau en fonction cette fois ci du déplacement de ce miroir. On l'exprime généralement $I(x)$ où cette longueur x est définie comme le retard, c'est à dire la différence des trajets optiques de la partie réfléchié et la partie transmise.

Donc, avant d'atteindre l'échantillon, l'intensité du rayonnement émis par la source subit la transformation $S(\lambda) \rightarrow I(x)$ au travers de l'interféromètre. Mathématiquement, la relation entre $S(\lambda)$ et $I(x)$ est une transformée de Fourier.

4.4.3. La transformée de Fourier

Dans l'interféromètre, le passage de l'intensité $S(\lambda)$ ou $S(\bar{\nu})$ en $I(x)$ correspond à une transformée de Fourier (TF). Il s'agit d'expliciter dans cette partie la relation entre $I(x)$ et $S(\lambda)$.

Pour le cas d'une onde monochromatique de longueur d'onde λ_1 , en suivant le cheminement du faisceau dans l'interféromètre (Figure 9), on constate aisément que le faisceau réfléchi et le faisceau transmis seront en phase lorsque le retard entre les deux miroirs est un multiple de λ_1 . On parle d'interférences constructives lorsque $x = 0, \lambda_1, 2 \lambda_1, \dots, n \lambda_1$ avec $n \in \mathbb{N}$.

De même, les faisceaux réfléchi et transmis seront en opposition de phase (interférences destructives) lorsque $x = 1/2 \lambda_1, 3/2 \lambda_1, \dots, (2n+1)/2 \lambda_1$ avec $n \in \mathbb{N}$.

Pour une onde monochromatique (ex. : laser) de nombre d'onde $\bar{\nu}_1$, on obtient (Équation 9):

$$\text{Équation 9} \quad I(x) = S(\bar{\nu}_1) \cos(2\pi x \bar{\nu}_1)$$

Par le même procédé, pour une source formée de deux rayonnements de nombres d'onde $\bar{\nu}_1$ et $\bar{\nu}_2$, on obtient (Équation 10) :

$$\text{Équation 10} \quad I(x) = S(\bar{\nu}_1) \cos(2\pi x \bar{\nu}_1) + S(\bar{\nu}_2) \cos(2\pi x \bar{\nu}_2)$$

Enfin, pour une source polychromatique, la formule s'écrit (Équation 11) :

$$\text{Équation 11} \quad I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\bar{\nu}) \cos(2\pi x \bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

Remarque :

Pour le spectromètre IRTF utilisé, conjointement au faisceau IR, un faisceau laser et une source émettant dans le visible (lampe blanche) traversent l'interféromètre :

Le laser, pour les systèmes fonctionnant dans le moyen IR, est un laser He-Ne émettant à la longueur d'onde $\lambda = 632,8 \text{ nm}$. Il a l'avantage d'être continu, peu coûteux et

adapté au système optique utilisé. Le laser permet de définir le nombre de points à enregistrer dans l'interférogramme et de connaître l'écart entre deux points. En effet, comme il a été vu précédemment, on aura des interférences destructives ($I(x) = 0$) lorsque $x = (2n+1)\lambda/2$. En conséquence, par le biais d'un détecteur adapté (photodiode), à chaque fois que l'on mesurera un $I(x)$ égal à zéro, l'écart x sera incrémenté ou décrémenté (suivant que le miroir mobile fasse l'aller ou le retour de sa trajectoire) de 632,8 nm. Donc, à chaque valeur de x relevée grâce au laser, on y attribue la valeur de l'intensité du faisceau infrarouge afin de construire l'interférogramme.

La lampe blanche permet quand à elle de définir précisément la position $x = 0$ dans l'interférogramme. En effet, pour cette onde polychromatique, on obtient une intensité maximum lorsque les faisceaux réfléchis et transmis dans l'interféromètre se recombinaient parfaitement, c'est à dire quand le miroir mobile et le miroir fixe sont à la même distance de la séparatrice. Un aller-retour du miroir mobile correspond à la prise d'un spectre et est communément appelé un scan.

4.4.4. Résolution

La notion de résolution est illustrée sur la Figure 10. Un écart d entre deux bandes sur l'échelle des nombres d'onde est observable lorsqu'une modulation périodique de $1/d$ est constatée sur l'interférogramme.

Cela illustre ce que l'on appelle le critère de Rayleigh où pour obtenir une séparation correcte de d entre deux bandes dans le domaine des nombres d'onde, il faut au minimum mesurer l'interférogramme sur une distance $1/d$.

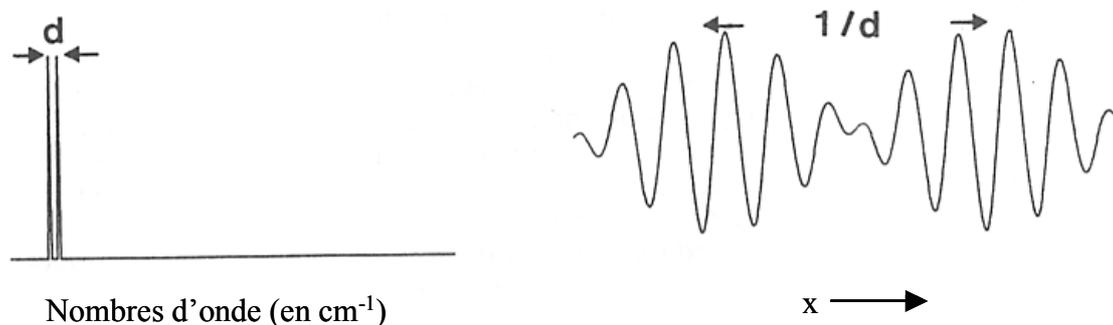


Figure 10 : deux bandes spectrales espacées de d (gauche) et leur interférogramme (droite)

Par exemple, une résolution spectrale de 4 cm^{-1} demandera au minimum un retard x de $0,25 \text{ cm}$. En conclusion, plus on augmente le parcours du miroir mobile, plus on augmente la résolution.

4.5. Facteurs correctifs appliqués à l'interférogramme

4.5.1. Fonctions d'apodisation

Comme spécifié précédemment, l'obtention d'un spectre s'effectue par transformée de Fourier (TF) inverse de l'interférogramme. On peut constater que la TF inverse d'une sinusoïde infinie donne un pic de Dirac. Or, en réalité, la mesure est effectuée pendant un temps t déterminé correspondant à un aller-retour du miroir. L'interférogramme subit donc une coupure nette quand $|x|$ est maximum et on est confronté au calcul d'une intégrale finie. On appelle cette coupure une coupure de type boxcar (Figure 11) et cela a pour conséquence, lorsque l'on a une bande d'absorption, l'apparition de bandes additionnelles (side lobes ou feets en anglais). Ces intensités additionnelles peuvent atteindre jusqu'à 22 % par rapport à l'amplitude de la bande principale. Cela signifie que l'on n'obtient pas nécessairement la forme naturelle de la bande mais aussi les influences liées à l'instrument.

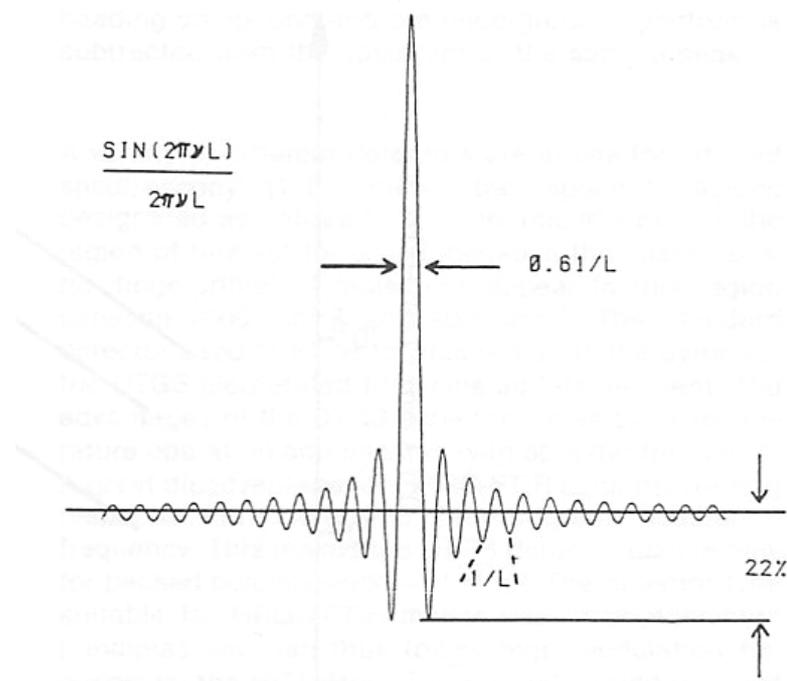


Figure 11 : Transformée de Fourier d'une coupure de type boxcar

Les solutions à ce problème sont soit d'acquérir l'interférogramme avec une grande résolution ou de tronquer l'interférogramme de manière moins abrupte que la coupure de type boxcar. On appelle ce procédé apodisation. Avant la TF inverse, l'interférogramme est multiplié par une fonction d'apodisation (Figure 12) afin d'atténuer ces bandes additionnelles. En contre partie, l'apodisation affecte la largeur de bande dans le sens où la suppression de ces bandes additionnelles implique toujours un élargissement de la bande principale.

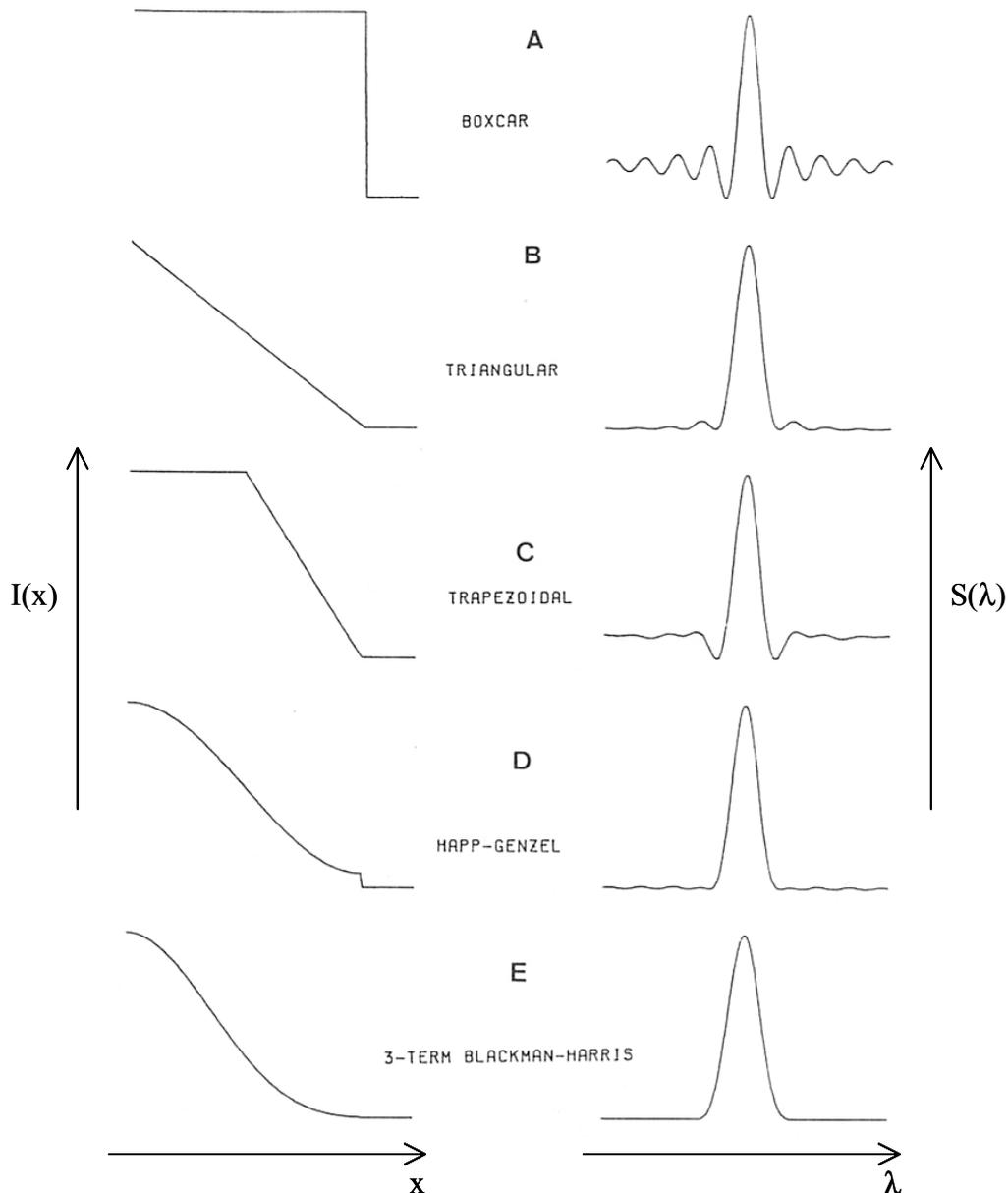


Figure 12 : Quelques fonctions d'apodisation (gauche) et leurs conséquences instrumentales après TF (droite)

4.5.2. Zero filling factor

Concernant la partie résolution spectrale, il est important de noter que la transformée de Fourier donne une information spectrale uniquement sur une grille de nombres d'onde discrète (Figure 13-A). On comprend donc aisément qu'à une résolution donnée, même très faible, on peut obtenir une information imprécise au sujet de la position d'un maximum d'une bande d'absorption. Ce problème s'applique plutôt au cas de bandes fines en raison des fortes variations d'intensité aux environs de ce maximum et cet effet est connu sous le nom de 'picket-fence effect'.

Afin de minimiser cet effet, l'astuce a été d'ajouter des zéros (zero filling en anglais) à la fin de l'interférogramme avant d'effectuer la transformée de Fourier. En augmentant ainsi le nombre de points dans l'interférogramme, on augmente le nombre de points calculés par nombre d'onde dans le spectre. Cela permet d'augmenter artificiellement la résolution d'un spectre par ajout de points supplémentaires sans introduire de facteurs d'erreur puisque l'on ne modifie en rien les données de l'interférogramme de départ.

On peut visualiser cet effet sur la Figure 13-B, où l'on définit le terme 'zero filling factor' (ZZF) de la manière suivante :

Un $ZZF = 2$ signifie que l'on double le nombre de points dans l'interférogramme par ajout de 0.

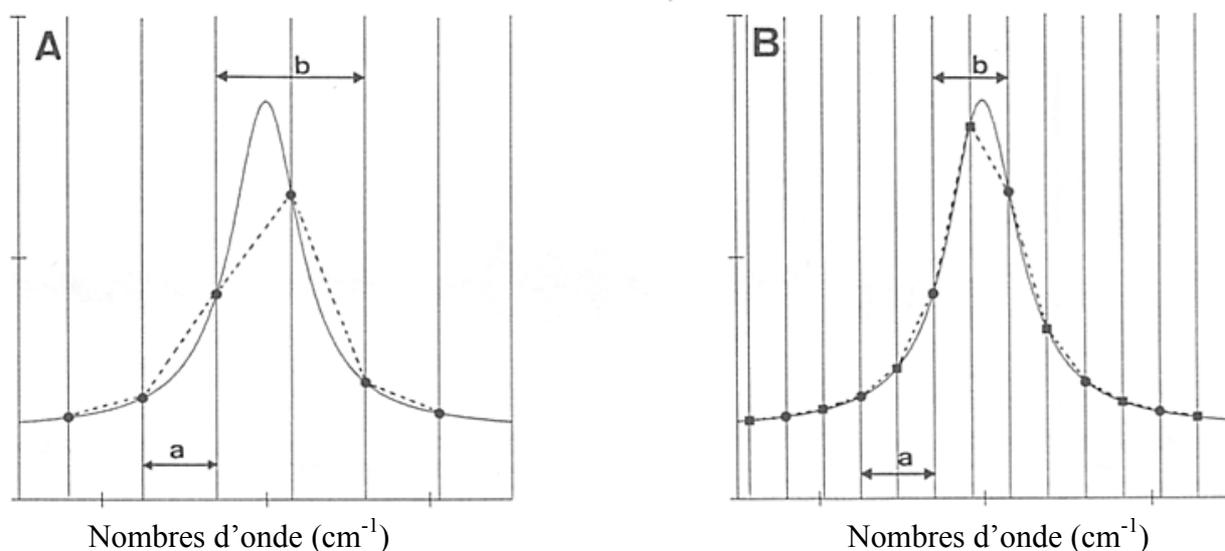


Figure 13 A et B : Effet d'une onde discrète sans ZZF (gauche) et avec un ZZF=2 (droite)

Enfin, il est important de souligner que l'ajout de 0 dans l'interférogramme ne fait qu'améliorer l'interpolation du spectre et on peut donc uniquement parler d'amélioration artificielle de résolution mais en aucun cas cet effet et la résolution ne sont liés par une quelconque relation. La résolution d'un spectre est liée au retard maximum x atteint.

En conclusion, l'utilisation du ZZF est un outil important dans le domaine de l'interférométrie puisqu'il apporte une réelle amélioration spectrale mais ne permettra en aucun cas l'interprétation de phénomènes observables à une résolution inférieure à la résolution réelle.

Suivant l'utilisation et le degré d'interprétation voulus pour un spectre, il convient de bien choisir la résolution et le ZZF convenables et adaptés à la manipulation. En effet, un choix de résolution très précise et d'un ZZF élevé n'est pas forcément le plus intéressant car d'une part cela engendre une quantité importante de points dans l'interférogramme et par conséquent des temps de calcul de TF longs et d'autre part, cela demande des capacités de stockage considérables. Il convient de réduire ces facteurs jusqu'au niveau voulu.

4.6. Techniques d'échantillonnage

Après passage dans l'interféromètre, l'interaction du rayonnement infrarouge et de l'échantillon a lieu dans le compartiment échantillon. Le choix de la technique d'échantillonnage dépend fortement de la nature de l'échantillon. Pour les travaux exposés dans ce mémoire, les techniques de transmission et de réflexion dite interne seront utilisées.

Transmission

Le phénomène de transmission est détaillé sur la Figure 14. On définit $I_{\text{source}}(x)$, l'intensité globale émise par la source en fonction du retard et $I(x)$ est l'intensité transmise après passage dans le spectromètre avec l'échantillon. Enfin, $I_0(x)$ est défini comme l'intensité transmise au détecteur après passage dans le spectromètre sans l'échantillon (souvent défini comme le blanc).

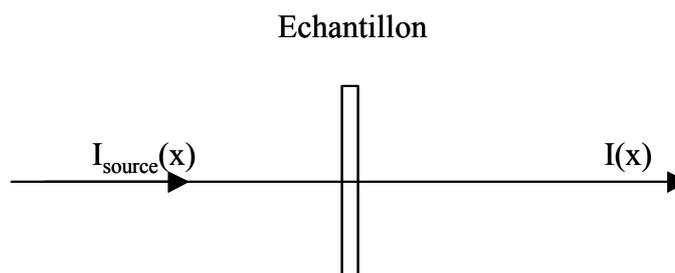


Figure 14 : Principe de la transmission

Suite à la mesure enregistrée par le détecteur et après conversion de l'intensité par transformée de Fourier inverse (passage de $I(x)$ en $S(\lambda)$), on définit le spectre soit en transmittance T , soit en absorbance A de la manière suivante (Équation 12) :

$$\text{Équation 12} \quad T(\lambda) = \frac{S(\lambda)}{S_0(\lambda)} \quad \text{et} \quad A(\lambda) = \log\left(\frac{S_0(\lambda)}{S(\lambda)}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right)$$

ATR Diamant

La deuxième technique employée est la réflexion totale atténuée sur diamant, communément appelée ATR (attenuated total reflection). Le principe de l'ATR diamant est détaillé sur la Figure 15.

$I_{\text{source}}(x)$ est l'intensité globale émise par la source en fonction du retard et $I(x)$ est l'intensité après réflexion sur l'échantillon. En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial traverse le diamant et subit une réflexion totale à l'interface diamant-échantillon puis est dirigé vers le détecteur. En effet, la particularité du diamant, outre sa haute résistance, est qu'il possède un indice de réfraction élevé ($n_1=2,43$) et dans la plupart des cas supérieur à celui de l'échantillon (n_2). En réalité, le phénomène peut être perturbé par l'existence d'une onde progressive transversale appelée évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le diamant. De ce fait, une partie de l'énergie lumineuse est retenue et la réflexion totale est dite atténuée.

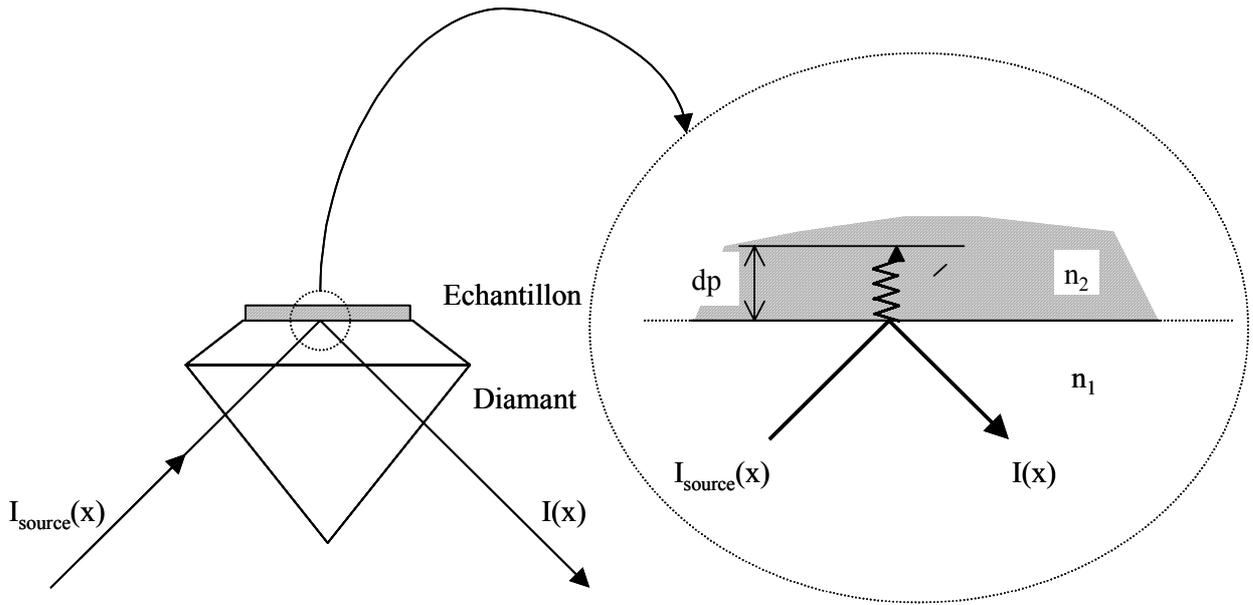


Figure 15 : Principe de la réflexion totale atténuée sur diamant

Il est établi que la profondeur de pénétration (dp) des ondes évanescentes dans l'échantillon dépend de la longueur d'onde λ , de l'angle Φ d'incidence du faisceau par rapport à la normale à l'intérieur du diamant et des indices de réfraction du diamant et de l'échantillon, nommés respectivement n_1 et n_2 selon la formule de Harrick (1979) :

Équation 13
$$dp = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi n_1 \left(\sin^2 \phi - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right)}}$$

Les spectres obtenus sont donnés en échelle de pseudo absorbance ou transmittance comme défini pour la transmission.

Au travers de la description d'un spectromètre, on observe donc que le faisceau IR interagit effectivement avec un échantillon mais que celui ci comporte entre la source et le détecteur un parcours optique où il est sujet à d'autres types d'interaction. On peut donc considérer l'échantillon comme un élément optique du spectromètre. Le spectre obtenu est donc le résultat de deux contributions : celle, escomptée, due aux vibrations moléculaires du produit étudié, et celle due à l'application des lois de l'optique qui modifie l'intensité du faisceau, soit de manière globale, soit en fonction de la longueur d'onde incidente. Il est donc

important de bien connaître le comportement du faisceau vis à vis du système optique utilisé afin d'éviter des interprétations spectrales qui n'ont pas lieu.

4.7. Echantillonnages

4.7.1. La transmission

Tous les spectres en transmission présentés dans ce rapport ont été effectués de la même manière. L'échantillon est étudié sous forme de pastille : en moyenne 1mg d'échantillon est complété à 100mg avec du KBr séché puis compressé (10 T/cm^2).

Les spectres sont pris sur 200 scans et la résolution a été choisie à 4 cm^{-1} . Au niveau de l'interférogramme, un ZZF de 2 et le choix de la fonction '3-term Blackman-harris' comme fonction d'apodisation (Figure 12) se sont révélés être les meilleurs compromis temps d'acquisition et de calcul / précision.

Au niveau des corrections spectrales, une correction de ligne de base, ainsi qu'une normalisation sont appliquées à tous les spectres entre 4000 et 400 cm^{-1} .

La correction de ligne de base est basée sur le principe suivant (méthode 'Rubber Band') : Le spectre d'origine est divisé en 64 parties selon l'axe des nombres d'onde et dans chacune de ces parties, la valeur en absorbance la plus faible est relevée. La nouvelle ligne de base est extrapolée à partir de ces 64 points.

La normalisation est effectuée en calculant tout d'abord la valeur moyenne des absorbances du spectre. Cette valeur est ensuite soustraite à tout le spectre. La somme des carrés de toutes les absorbances ainsi corrigées est enfin calculée et le spectre est divisé par la racine carrée de cette somme. Il en résulte que la norme du spectre est égale à 1.

4.7.2. L'ATR Diamant

Tous les spectres effectués en ATR Diamant ont été enregistrés de la même manière. La prise des spectres s'est déroulée sur 200 scans avec une résolution de 4 cm^{-1} . Comme pour la transmission, un ZZF de 2 et la fonction d'apodisation '3-term Blackman-Harris' ont été conservés.

Les spectres sont enregistrés entre 4000 et 700 cm^{-1} et subissent les mêmes corrections (ligne de base et normalisation) que les spectres pris en transmission.

5. Conclusion

Pour tous les échantillons étudiés, l'intérêt est donc porté sur la matière organique. Les travaux ont commencé à l'origine sur des échantillons bruts de sol pollué. Les fortes hétérogénéités de ce type de produits nous ont conduit à travailler aussi avec des acides humiques qui sont très représentatifs de la matière organique des sols.

La spectroscopie IRTF va permettre d'apporter des informations sur les fonctions carboxyliques et phénoliques, principaux groupements impliqués lors d'interaction avec les métaux. Les méthodes chimiques associées permettront de quantifier le phénomène d'interaction.

Chapitre III

Résultats analytiques et spectroscopiques

Le spectre infrarouge constitue une investigation au niveau moléculaire. Il apporte sur le mélange étudié, tel que le sol, des informations sur chacune des espèces présentes et sur les interactions qui existent dans ce mélange. Cela constitue un avantage important par rapport aux techniques séparatives utilisées traditionnellement. Comme la complexation des biopolymères organiques entraîne des variations structurales observables sur ces spectres infrarouge, ces biopolymères pourraient donc être utilisés comme des marqueurs indirects de pollution.

Nous avons étudié par IRTF des échantillons de sols bruts et de matière organique de ces sols pollués à différents taux de pollution. En plus, une analyse en composantes principales (ACP) est effectuée sur l'ensemble des échantillons afin de les classer selon leur degré de pollution.

1. Échantillons du PRC

Au cours de la spéciation , effectuée en collaboration avec l'école des Mines de Douai, il a été dégagé trois formes d'association du métal avec les constituants du sol :

- Fraction échangeable
- Fraction liée aux carbonates
- Fraction résiduelle

Pour notre étude, seule la fraction échangeable est prise en considération. Elle correspond à la quantité de métal qui peut être extraite du sol par échange cationique. Le métal est en fait absorbé sur les sites d'échange des argiles, de la matière organique (selon une ionisation des groupements carboxyliques par exemple) et des oxydes de fer (échangeurs d'anions) pour former un complexe argilo-humique stable.

On a abordé d'une part l'étude de l'échantillon brut et, pour s'affranchir de la partie minérale, on a procédé à une extraction de la matière organique de ce même échantillon de sol. L'objet est la détermination de l'influence des polluants métalliques sur le spectre IR de l'échantillon brut et de la matière organique.

1.1. Echantillons bruts

L'étude a porté sur 38 échantillons dont les concentrations en métaux ont été déterminées par l'INRA d'Arras. Il est apparu que la quantité de carbonate de calcium dans les échantillons joue un rôle important lors de l'échantillonnage par l'ATR Diamant. Aussi, on ne considère que les échantillons ne contenant pas plus de 10 g/Kg de carbonate.. Lorsque l'on compare les spectres IRTF de ces échantillons (Figure 16), on constate qu'ils sont relativement similaires. Les absorbances les plus importantes se retrouvent dans le domaine $1100 - 700 \text{ cm}^{-1}$, ce qui est caractéristique des composés minéraux avec principalement la silice (bande d'élongation Si-O située vers 1000 cm^{-1}).

L'allure de ces spectres est tout à fait normale au vu des données fournies dans le Chapitre II, Tableau 6. En effet, ces échantillons contiennent entre 24,3 et 77,8 g/Kg de matière organique et cela explique les faibles contributions spectrales dans la zone 2000 –

1250 cm^{-1} où l'on retrouve habituellement les bandes de vibration des produits organiques (vibrations d'élongation C=O, C=N, C=C, C-N et de déformation N-H, C-H pour ne citer que les principales) (Socrates, 1994).

Une analyse en composantes principales (ACP) dans la région 2000-1250 cm^{-1} a donc été effectuée. Les résultats obtenus selon le deuxième et le troisième axes principaux sont donnés sur la Figure 17. Tous les échantillons sont correctement classés en trois groupes en accord avec leur degré de pollution. Les échantillons A contenant plus de 600 mg/Kg de métaux, les échantillons B contenant entre 400 et 600 mg/Kg et les échantillons C contenant moins de 400 mg/Kg.

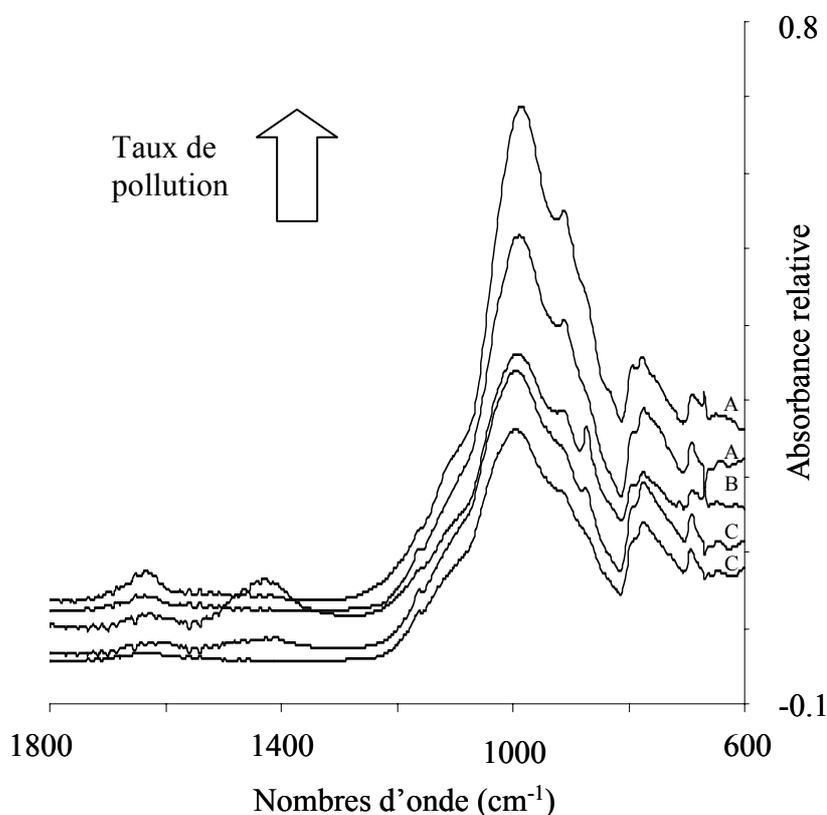


Figure 16 : Spectres IRTF des échantillons bruts du PRC

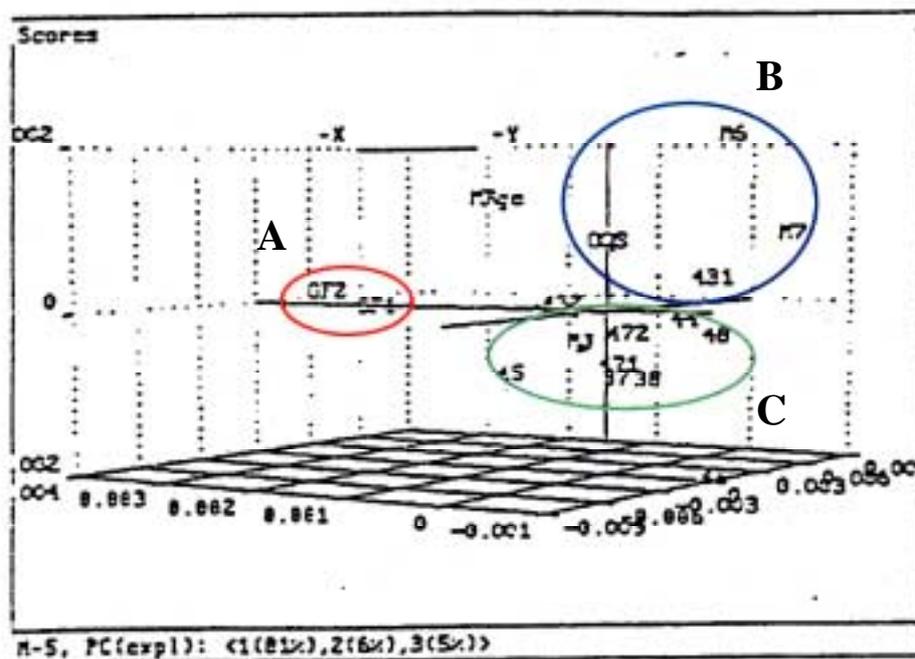


Figure 17 : Résultats de l'ACP sur les spectres IRTF des échantillons bruts

L'ACP est particulièrement bien adaptée à l'étude exploratoire des données spectrales. Cette méthode donne une représentation synthétique et visuelle. Elle permet d'obtenir des cartes factorielles ou cartes de ressemblance dans lesquelles chaque spectre est représenté par un point sur un graphique. Deux spectres présentant une similitude se placent à des positions voisines sur ces cartes. Les ouvrages de Bertrand et Dufour, 2000 ; Massart et al., 1997 présentent une bonne approche de cette méthode.

Cette méthode comparative permet donc d'envisager une classification éventuelle en fonction d'une pollution métallique globale, la présence de ces métaux pouvant, de manière directe ou indirecte, affecter un spectre IRTF. Cette classification établit la preuve de la présence d'indicateurs spectroscopiques de la pollution.

Cependant, la complexité de ce type de matrice ne permet pas dans l'immédiat de continuer les investigations dans cette direction. Il semble plus intéressant, dans un premier temps, d'améliorer la qualité des spectres et surtout la qualité du signal dans le domaine des longueurs d'onde spécifique aux composés organiques.

1.2. Matière organique

1.2.1. Extrait à l'acétone

L'utilisation d'un extractant est primordial car la faible teneur en fraction interchangeable des sols permet difficilement de travailler directement sur l'échantillon. Une extraction de la matière organique est donc à effectuer.

L'extractibilité et la spéciation des éléments en solution sont liées et dépendent de l'affinité des métaux pour les différents compartiments du sol ainsi que des caractéristiques physico-chimiques du réactif et du sol.

On s'est orienté vers une extraction de la matière organique à l'aide de solvants chimiquement inertes pour ne pas altérer les possibles interactions métaux-matière organique et ne pas modifier la nature de l'échantillon. L'acétone a été choisie comme extractant (Maniez, 1997).

La Figure 18 montre les spectres de quelques échantillons après extraction à l'acétone.

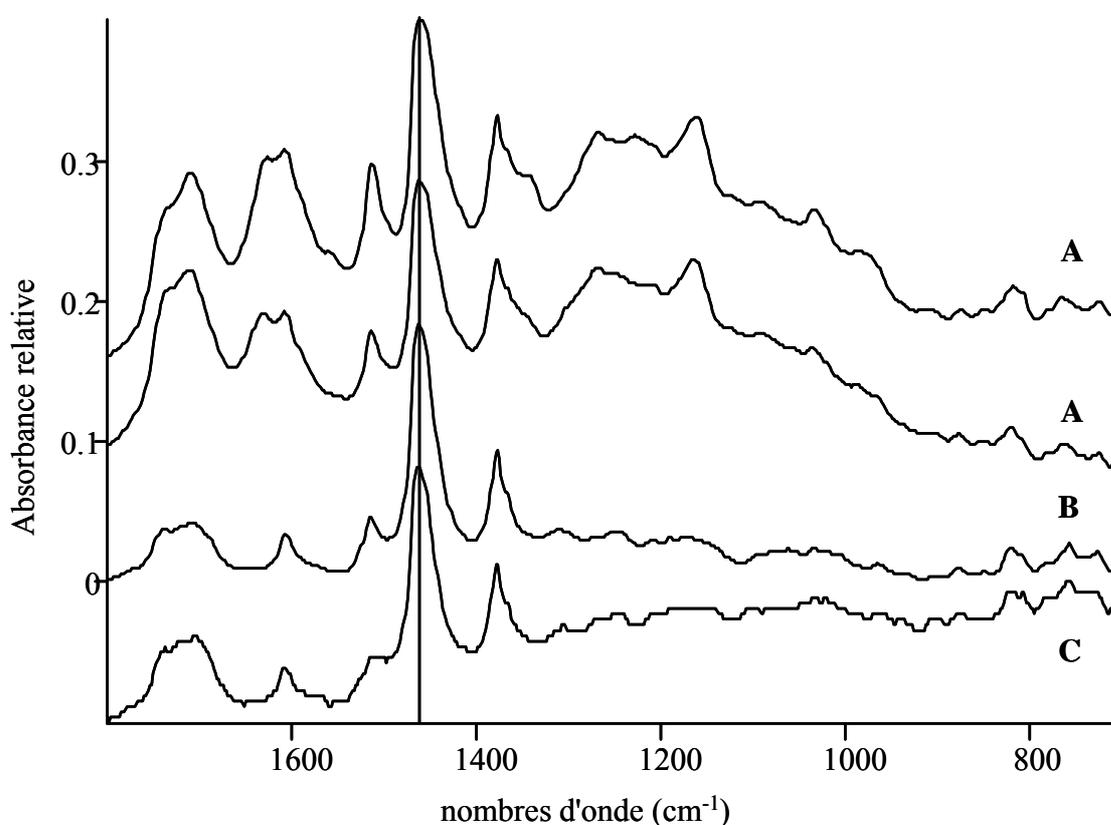


Figure 18 : Spectres IRTF des échantillons du PRC extrait à l'acétone

De la même manière que pour les échantillons bruts, les données spectrales traitées par analyse en composantes principales ont permis de nouveau d'effectuer une classification des échantillons. L'ACP a été réalisée sur le domaine spectral 2000-700 cm^{-1} en utilisant la dérivée des spectres. On retrouve les mêmes familles (Figure 19) déjà mentionnées pour les échantillons bruts et cela en fonction du taux de pollution.

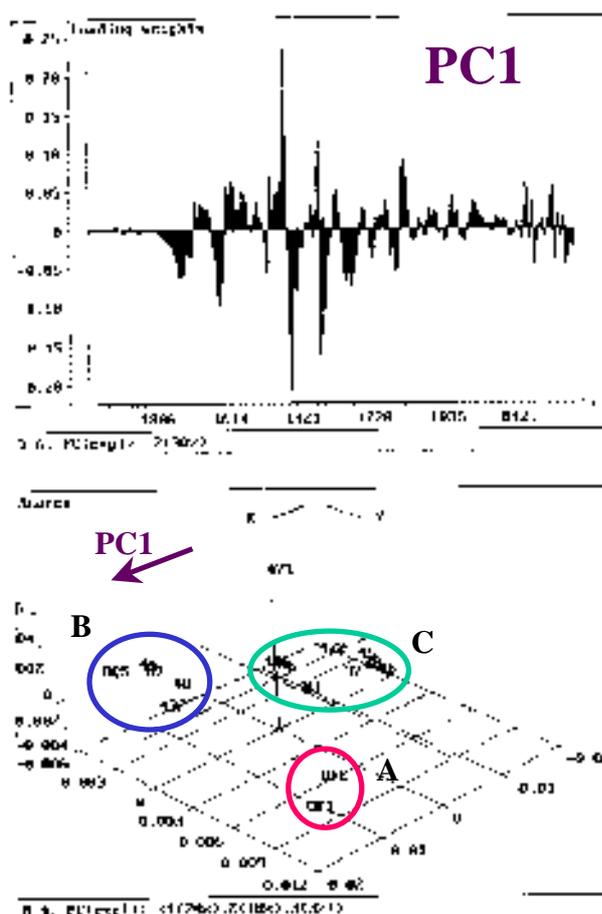


Figure 19 : Résultats de l'ACP sur les spectres IRTF des échantillons extraits à l'acétone

1.2.2. Fractions

Une autre méthode a été utilisée afin de récupérer des fractions très riches en matière organique. C'est le fractionnement granulodensimétrique (collaboration avec l'INRA Versailles). Le fractionnement de ces échantillons se fait en deux étapes :

- Un fractionnement granulométrique par tamisage sous l'eau donnant quatre fractions globales (g) par sol (20-50, 50-100, 100-200 et 200-2000 μm).

• Un fractionnement granulo-densimétrique permettant, à partir des fractions globales, d'obtenir des fractions légères (l) riches en matière organique et des fractions secondaires denses, riches en composés minéraux. De plus, ces fractions (l) ont subi une étape de fractionnement supplémentaire (ls) par un passage aux ultrasons. Cela a eu pour conséquence de casser certaines liaisons faibles et donc d'améliorer l'homogénéité des fractions. Le Tableau 8 résume les teneurs en matière organique des fractions légères.

	MT1-C2	MT2-C5	MT3-C1	MT4-C4	MT5-C3
20-50 l	373,8	335,7	358,9	409,0	465,4
50-100 l	363,8	497,9	366,1	407,0	388,0
100-200 l	412,1	542,3	422,7	495,6	463,1
200-2000 l	677,4	813,4	655,4	666,7	640,5

Toutes les teneurs sont en g/Kg

Tableau 8 : Teneurs en matière organique des fractions légères (l)

Les spectres en ATR des fractions légères pour un échantillon sont présentés sur la Figure 20.



Figure 20 : Spectres IRTF des fractions l et ls de MT4-C4

Comparativement aux spectres de la Figure 16, on constate que la contribution de la fraction organique est un peu plus marquée (zone 1800-1100 cm^{-1}) et se corrèle aux teneurs en matière organique déterminées. Néanmoins, la contribution spectrale de la partie minérale reste importante et empêche de bien mettre en évidence la contribution de la matière organique.

Pour compléter cette étude, la microscopie IR a permis d'obtenir des spectres de la matière organique et de la matière minérale pratiquement pure. En effet, cette technique permet d'obtenir de très bons spectres sur de petits échantillons, tels ceux qui peuvent être examinés sous le champ d'un microscope optique. La focalisation du faisceau IR sur une zone quasiment ponctuelle (quelques μm) permet de reconnaître la composition d'échantillons présentant une microstructure.

L'appareillage utilisé est un spectromètre IRTF Bruker IFS88 avec microscope. Il peut être utilisé en transmission ou en réflexion. Pour le cas de nos échantillons, la transmission s'est révélée efficace. Sur la Figure 21, on observe un cliché microscope d'un échantillon de sol du PRC et les spectres IR obtenus suivant les zones déterminées.

On constate dans un premier temps une hétérogénéité importante de l'échantillon qui se présente sous la forme d'un ensemble de grains de granulométrie assez proche mais comportant une forte diversité de teinte. Les observations réalisées grâce au microscope nous ont permis de mettre en évidence trois catégories de grains de transparence différente :

- Des grains d'aspect transparent, caractéristiques de la partie minérale (Figure 21-A)
- Des grains de couleur très foncée, représentatifs de la matière organique (Figure 21-C)
- Des grains de couleur semi-transparent, qui sont un mélange de matière minérale et de matière organique (Figure 21-B)

Ces deux parties sont généralement intimement liées (chapitre I, partie 1.2.), ce qui empêche, malgré les séparations granulo-densimétriques, l'étude directe de la matière organique. La microscopie IR donne des spectres exploitables mais malheureusement, la quantification de la matière organique par rapport à la matière minérale n'y est pas applicable.

On a donc constaté que l'étude directe sur des échantillons de sol pour l'interprétation des interactions matière organique – métaux lourds est complexe. Le recours au fractionnement chimique afin d'isoler la matière organique des sols et surtout les acides

humiques a été indispensable pour la contribution à la compréhension des interactions matière organique – métaux.

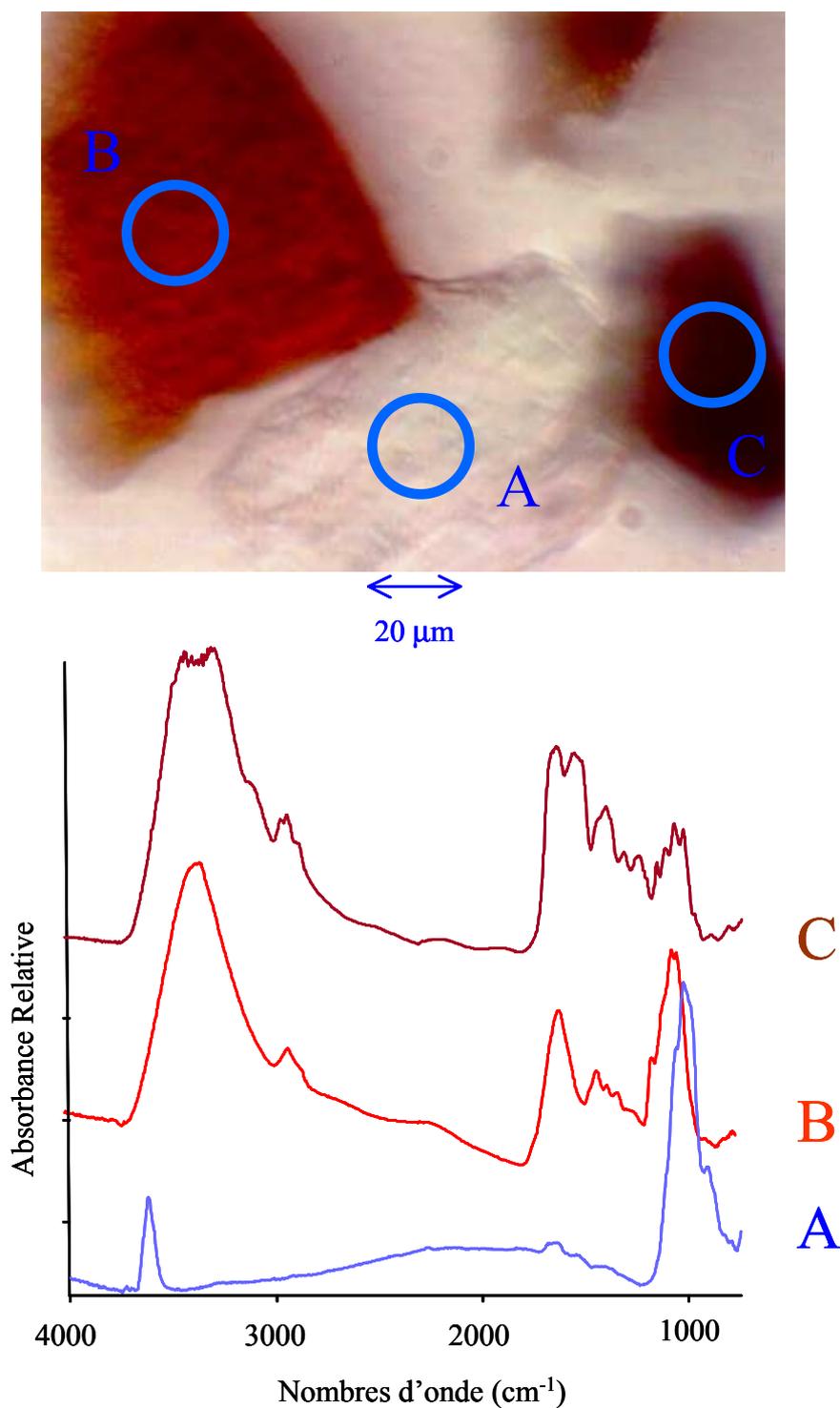


Figure 21 : Cliché au microscope d'un sol du PRC (haut) et spectres IRTF par microscopie des zones sélectionnées sur le cliché (bas)

2. Acides humiques

L'étude porte sur trois acides humiques (extrait de MT2-C5, commercial et IHSS) pour déterminer leurs caractéristiques chimiques et spectroscopiques.

2.1. Acide Humique extrait de MT2-C5

L'extraction d'AH à partir du sol MT2-C5 est obtenue en suivant principalement le protocole IHSS (Annexe A). Plusieurs lavages par HCl dilué sont nécessaires pour s'affranchir des carbonates. Le taux d'AH extrait est faible (de l'ordre de 2g pour 500g de terre brute).

Les spectres IRTF réalisés avant et après extraction sont représentés sur la Figure 22.

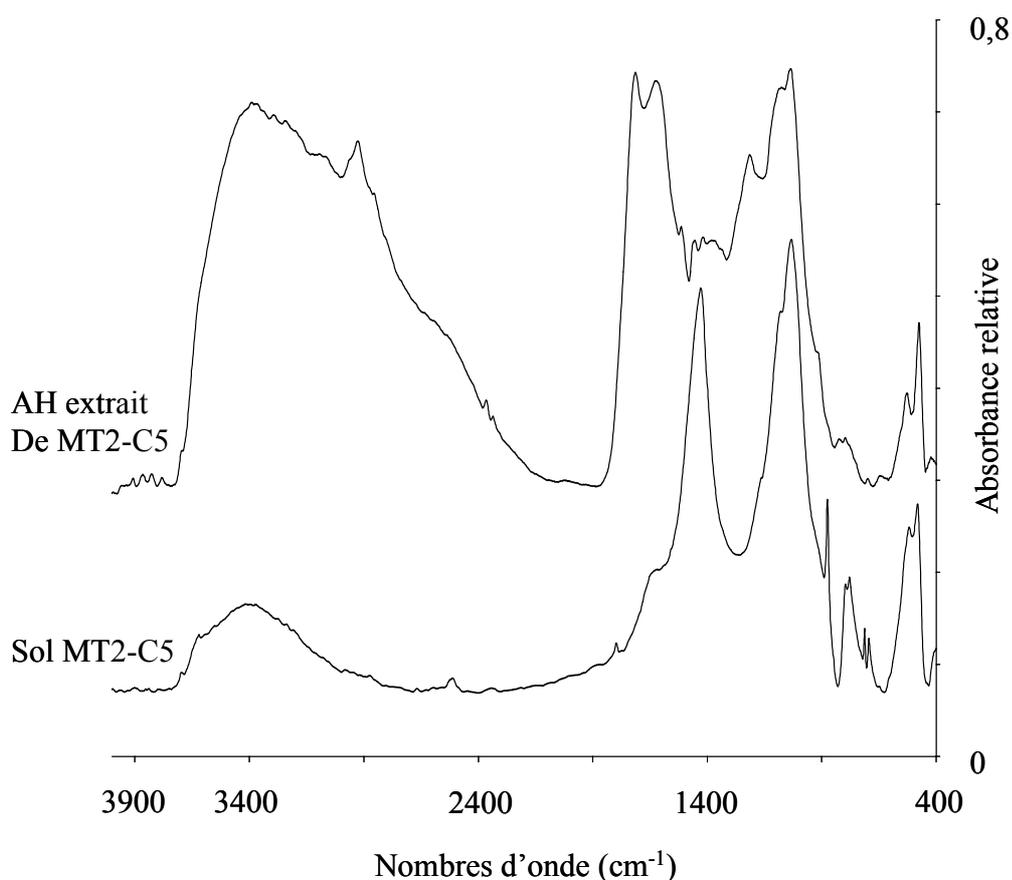


Figure 22 : Spectres IRTF de MT2-C5 brut et des extraits AH de MT2-C5

Seules les bandes associées aux carbonates ($1450 - 1410 \text{ cm}^{-1}$) et à la silice (environ 1000 cm^{-1}) sont visibles sur le spectre de l'échantillon brut. Par contre, le spectre des AH extrait de MT2-C5 contient beaucoup plus d'informations dans la zone $1800 - 1100 \text{ cm}^{-1}$. La présence de la bande des silicates laisse à penser que l'extrait n'est pas pur. En effet, il est très difficile de s'affranchir de la silice, comme il a été vu par microscopie IR (Figure 21), même parfois après traitement avec HF. Toutes ces impuretés minérales se caractérisent par un taux de cendres de 15,2 % et un taux d' H_2O de 6,08 %.

Sur le spectre des AH extraits de MT2-C5, on voit (comparativement au spectre de MT2-C5 brut), 3 bandes importantes situées à environ 1700 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} . En première approche, les bandes à 1714 et 1215 cm^{-1} peuvent être attribuées aux fonctions carboxyliques et la bande située à 1626 cm^{-1} peut être attribuée aux fonctions carboxylates.

	Na	Ca	Fe	Mg	Pb	Al	Zn	Cd	Cu	Ti
AH extrait de MT2-C5	5200	1400	18100	2500	10	18800	1000	1,25	18,75	1400

Toutes les valeurs sont en mg/Kg

Tableau 9 : résultat des dosages des principaux éléments présents dans les AH extrait de MT2-C5

La présence de bandes carboxylates, alors que l'extraction s'est déroulée en milieu acide, peut se corrélérer aux fortes proportions en éléments minéraux trouvées dans ces AH (Tableau 9). Fe et Al sont fortement présents mais sous formes d'oxydes. Le choix des éléments à doser s'est basé sur les éléments majeurs habituellement trouvés dans les sols (Pansu et al., 1998) ainsi que le plomb, le zinc et le cadmium.

2.2. Acide Humique Fluka

L'acide humique commercial étudié provient de la société Fluka (n° lot : 45729/1 50300). Diverses analyses chimiques et spectroscopiques ont été effectuées : un dosage élémentaire (Tableau 10), un dosage des éléments minéraux par ICP-AES (Tableau 11), un calcul du taux de cendres et d'eau, ainsi qu'un spectre IRTF en transmission (Figure 23).

L'analyse élémentaire donne un taux en oxygène largement supérieur à la fourchette 32,8 – 38,3 % habituellement trouvée (chapitre I, partie 6.6.1.). De même, le taux en carbone est bien inférieur à l'intervalle 53,8 – 58,7 % (Tableau 10).

AHF	N°1	N°2	N°3	Moyenne	Steelink, 1983
C (%)	44,820	46,100	43,910	44,943	53,8 - 58,7 %
H (%)	3,685	3,858	4,000	3,848	3,2 - 6,2 %
N (%)	0,748	0,776	0,735	0,753	0,8 - 4,3 %
S (%)	1,128	1,116	1,065	1,103	0,1 - 1,5 %
O (%)	49,619	48,150	50,290	49,353	32,8 - 38,3 %

Les pourcentages sont en masse

Tableau 10 : Analyse élémentaire de 3 extraits du même lot d'AHF

Cet acide contient un grand nombre d'impuretés (taux de cendres de 19,7 % et taux d'H₂O de 2,38 %). Les taux élevés en Si, Fe et Al montrent une forte proportion minérale généralement sous la forme de silice, d'alumine et d'oxyde de fer (Tableau 11), engendrant des teneurs en oxygène élevées. L'AHF contient aussi une quantité importante de Na et Ca. Leur présence est certainement due au mode d'extraction par passage de l'échantillon en milieu alcalin.

	Na	Ca	Fe	Mg	Pb	Si	Al
AHF	36800	21800	13800	4400	60	18000	9000

L'unité employée est le mg/Kg

Tableau 11 : Dosage des principaux éléments présents dans AHF par ICP-AES

L'interprétation des principales bandes du spectre IRTF de l'AHF (Figure 23), en tenant compte des données bibliographiques (Tableau 12), permet les attributions suivantes :

- 3419 cm⁻¹ : $\nu_{\text{O-H}}$ alcool et carboxylique (imprécision en raison d'une bande large)
- 2917 cm⁻¹ : $\nu_{\text{C-H}}$ antisymétrique aliphatique
- 2846 cm⁻¹ : $\nu_{\text{C-H}}$ symétrique aliphatique
- 1693 cm⁻¹ : $\nu_{\text{C=O}}$ carboxylique (imprécision en raison du recouvrement avec la bande des carboxylates)

- 1591 cm^{-1} : $\nu_{\text{C-O}}$ antisymétrique carboxylate
- 1387 cm^{-1} : $\nu_{\text{C-O}}$ symétrique carboxylate
- 1031 cm^{-1} : $\nu_{\text{Si-O}}$ silice

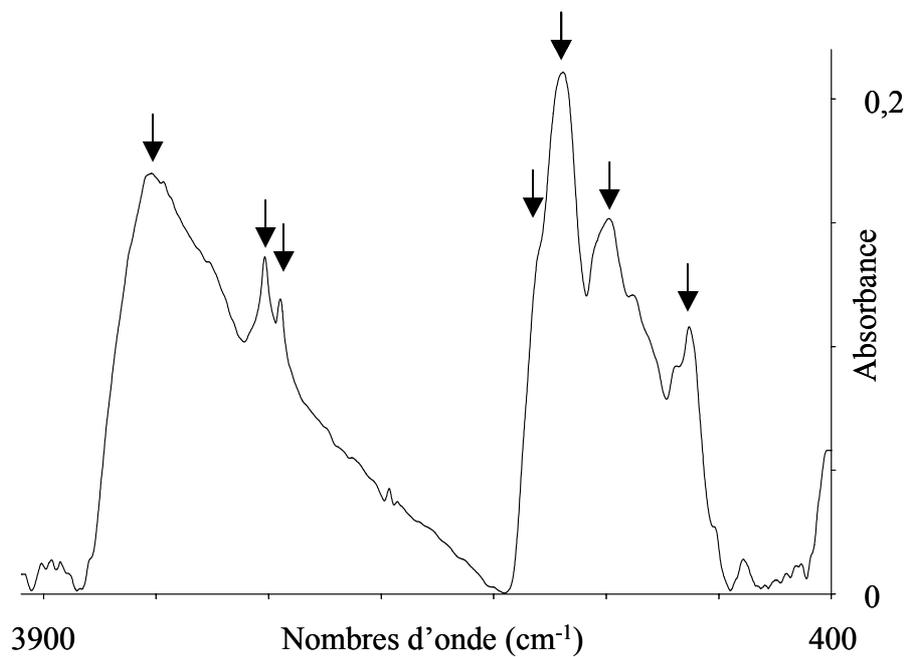


Figure 23 : Spectre IRTF de AHF

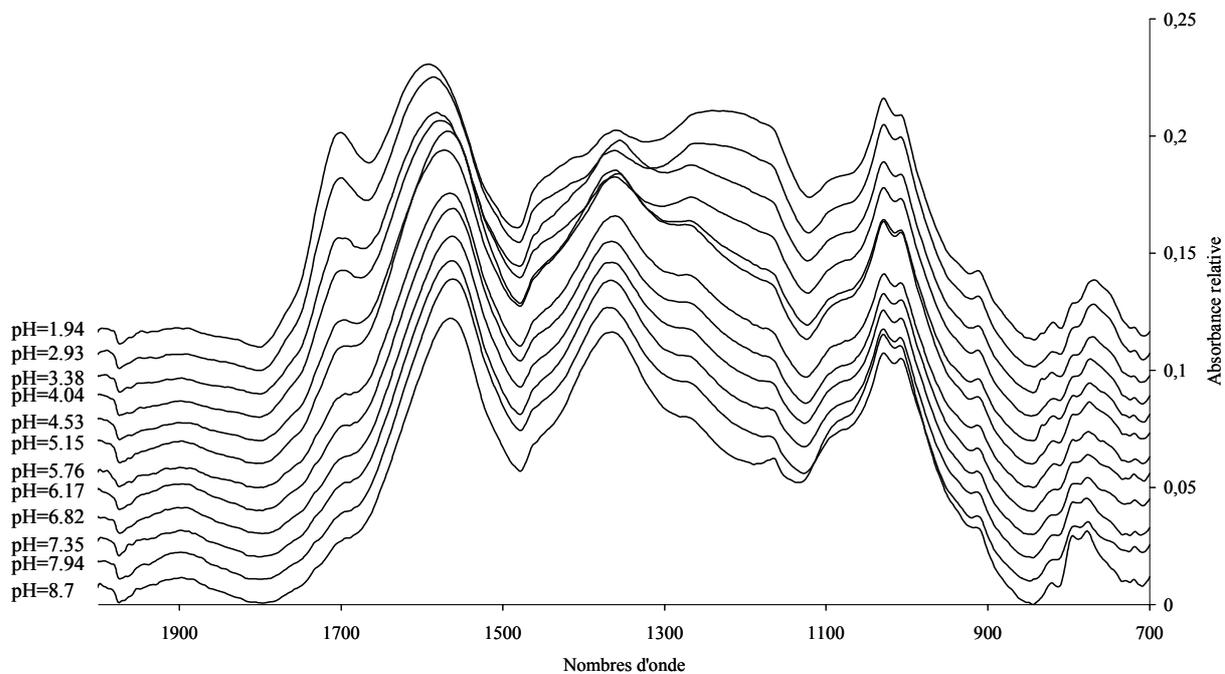


Figure 24 : Spectres IRTF de AHF à différents pH

Tableau 12 : Attribution de spectres IRTF de différents acides humiques

	Mishra et Srivastava (1991)	Mathur et Schnitzer (1978)	Baes et Bloom (1989)	Francioso et al. (1996)	Shin et al. (1994)	Schnitzer et Schuppli (1989)	Davies et al. (1997)	Rivero et al. (1998)	Celi et al. (1997)
$\nu_{\text{O-H}}$ alcool et carboxylique	3500-3300	env. 3400	3380	env. 3300	env. 3400	3420		3400	3450-3350
$\nu_{\text{C-H}}$ aromatique			3030						3090
$\nu_{\text{C-H}}$ aliphatique (CH, CH ₂ , CH ₃)	2920-2860	2960-2850	2930 (asym.) 2840 (sym.)	2930 (asym.) 2850 (sym.)	2900	2930 (asym.) 2840 (sym.)		2928-2924 2855-2851	2920 et 2850
$\nu_{\text{C=O}}$ carboxylique et cétone	1750-1700	1790-1715	1720	1720	1720	1720	1730-1715	1718-1716	1720-1710
$\nu_{\text{C-O}}$ asym. carboxylate, $\nu_{\text{C=C}}$ aromatique	1650-1600	1620	1610	env. 1600	1660-1600	1650-1630	1650-1630	1625-1617	1620-1600
$\nu_{\text{C=C}}$ aromatique			1525						
$\delta_{\text{C-H}}$ aliphatique	1450-1350	1400	1450	env. 1400	1420	1460	1460-1450		1450
$\nu_{\text{C-O}}$ sym. carboxylate			1350						1400
$\nu_{\text{C-O}}$ phénol			1270	env. 1270					
$\nu_{\text{C-O}}$ et $\delta_{\text{O-H}}$ carboxylate		1200	1225		1240	1230		1240-1230	1240-1200
$\nu_{\text{C-O}}$ alcool tertiaire	1150-1100								
$\nu_{\text{C-O}}$ alcool primaire et secondaire	1050-1000								
$\delta_{\text{C-H}}$ aromatique	950, 900 et 860		830 et 775					776-770	
bandes polysaccharide et silicate				1200-900					

toutes les valeurs sont en cm^{-1}

Les attributions des bandes carboxylates et carboxyliques ont été confirmées par les variations spectrales obtenues pour AHF à différents pH (Figure 24). Cela a permis d'affiner l'attribution des vibrations d'élongation C=O des carboxyliques à 1699 cm⁻¹.

Tous ces résultats montrent que l'acide humique Fluka est plutôt un sel de sodium et de calcium. Il contient une grande partie minérale et ne convient donc pas dans son état brut à notre étude d'interaction avec des métaux lourds. Il convient, au préalable, de le purifier en utilisant une méthode analogue à celle proposée par l'IHSS pour l'extraction des AH d'un sol (annexe B).

Par la suite, l'abréviation AHFP désignera l'acide humique Fluka ayant subi cette phase de purification.

L'analyse élémentaire (Tableau 13) montre des résultats plus proches des valeurs annoncées par Steelink (1983) (Chapitre I, partie 6.6.1.). Le taux en oxygène reste tout de même relativement élevé.

AHFP	N°1	N°2	N°3	Moyenne	Steelink, 1983
C (%)	51,790	50,430	50,560	50,927	53,8 - 58,7 %
H (%)	3,590	3,821	3,858	3,756	3,2 - 6,2 %
N (%)	1,071	0,836	0,815	0,907	0,8 - 4,3 %
S (%)	1,184	1,106	1,030	1,107	0,1 - 1,5 %
O (%)	42,365	43,807	43,737	43,303	32,8 - 38,3 %

Les pourcentages sont en masse

Tableau 13 : Dosage élémentaire de 3 extraits du même lot d'AHFP et moyenne

Les taux de cendres et d'H₂O pour AHFP sont respectivement de 3,5% et 2,96%. En comparaison au 19,7 % de taux de cendres trouvés pour AHF, le procédé de purification a permis d'éliminer environ 16 % de composé dont notamment la partie minérale et un grand nombre de cations inclus à l'origine dans la forme brute. L'acidification de AHF a provoqué une forte décationisation comme l'indiquent les résultats obtenus par ICP-AES (Tableau 14).

	Na	Ca	Fe	Mg	Pb	Si	Al
AHFP	3900	300	4300	0	30	8400	4400

L'unité employée est le mg/Kg

Tableau 14 : Dosage des principaux éléments présents dans AHFP par ICP-AES

L'effet de la décationisation se confirme sur le spectre IRTF de AHFP donné sur la Figure 25 où nous avons ajouté le spectre IRTF de AHF afin de mettre en valeur les évolutions spectrales.

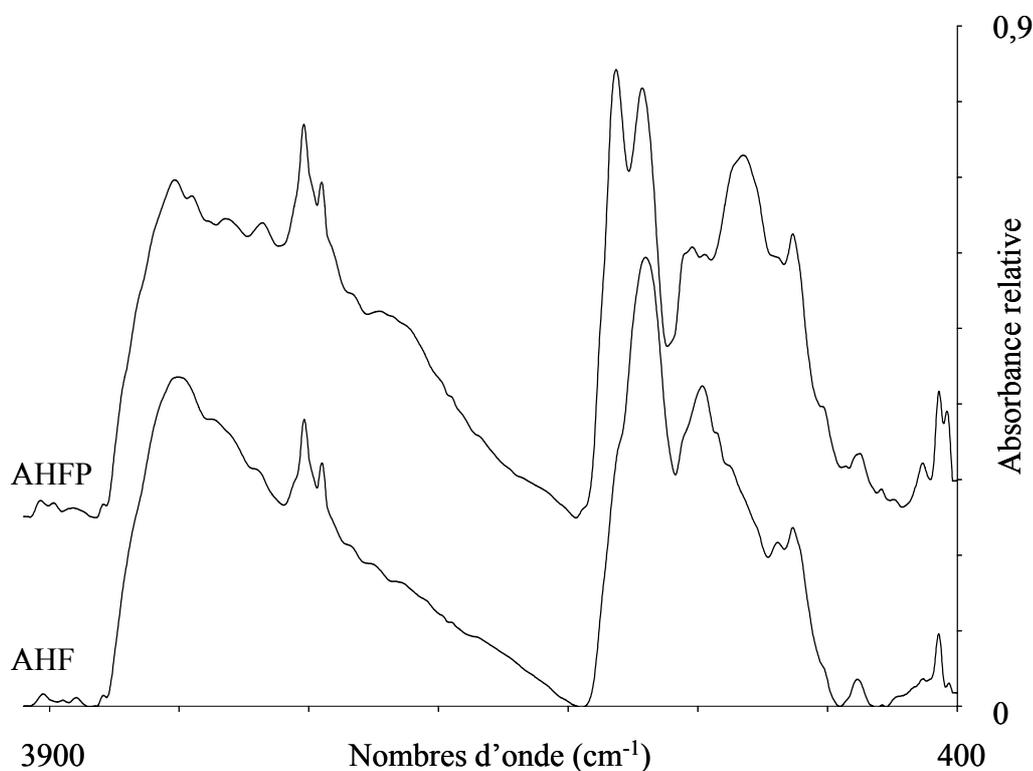


Figure 25 : Spectres IRTF de AHF (bas) et AHFP (haut)

Les contributions des bandes carboxyliques, faible pour AHF ($\nu_{C=O}$ vers 1699 cm^{-1}) sont beaucoup plus importantes pour AHFP ($\nu_{C=O}$ vers 1714 cm^{-1} et ν_{C-O} vers 1226 cm^{-1}). A l'inverse, les contributions des bandes carboxylates, respectivement situées vers 1591 et 1387 cm^{-1} (vibrations d'élongation C-O antisymétrique et symétrique) pour AHF diminuent sensiblement et sont situées vers 1612 et 1421 cm^{-1} pour AHFP. Les résultats obtenus par ICP-AES permettent d'avancer un environnement principalement sodium et calcium des fonctions carboxylates.

2.3. Acide Humique issu de la leonardite

A la différence des deux acides humiques précédents, l'acide humique extrait de la leonardite (AHL) contient nettement moins d'impuretés. Les taux de cendres et d'H₂O sont respectivement de 2,58 % et 7,2 %. Ce niveau de pureté est essentiellement dû à la bonne qualité des teneurs en acides humiques contenues dans la matrice extraite de départ. En effet, la leonardite contient à l'origine en moyenne 85 % d'acides humiques.

L'analyse élémentaire de AHL est présentée dans le Tableau 15. Les analyses ont été effectuées par le laboratoire Huffman (Wheat Bridge, Co, USA).

AHL	
C (%)	63,81
H (%)	3,70
N (%)	1,23
S (%)	0,76
O (%)	31,27

Les pourcentages sont en masse de l'élément/masse totale

Tableau 15 : Dosage élémentaire de AHL

Les quantités en élément oxygène de AHL sont inférieures à celles de AHF et AHFP. Cela s'explique par le fait que AHL, plus organique et plus pur, contient nettement moins d'oxydes de fer, d'aluminium ou de silicium. Lors de l'analyse de AHF et AHFP, l'oxygène de ces oxydes est aussi comptabilisé, engendrant une surestimation des teneurs pour ces deux acides.

Le dosage par ICP-AES de AHL confirme les résultats précédents (Tableau 16), les teneurs des principaux éléments majeurs minéraux trouvés dans les sols sont beaucoup plus faibles dans cet acide.

	Na	Ca	Fe	Mg	Pb	Si	Al
AHL	2000	3000	2000	40	65	150	2500

L'unité employée est le mg/Kg

Tableau 16 : Dosage des principaux éléments présents dans AHL par ICP-AES

Le spectre IRTF en transmission de AHL est présenté sur la Figure 26. Il comporte un profil proche de celui de AHFP.

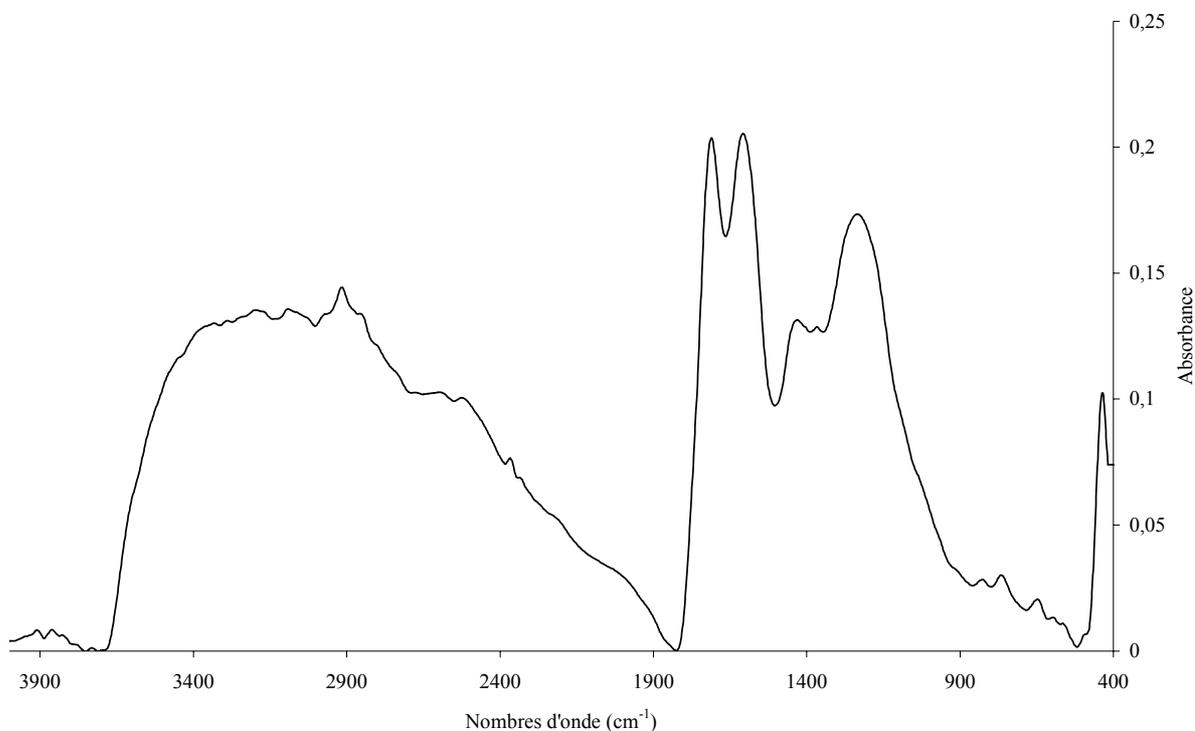


Figure 26 : Spectre IRTF de AHL

L'attribution des bandes principales sont les suivantes :

- 3330 cm^{-1} : $\nu_{\text{O-H}}$ alcool et carboxylique (imprécision en raison d'une bande large)
- 2914 cm^{-1} : $\nu_{\text{C-H}}$ antisymétrique aliphatique
- 2852 cm^{-1} : $\nu_{\text{C-H}}$ symétrique aliphatique
- 1709 cm^{-1} : $\nu_{\text{C=O}}$ carboxylique
- 1608 cm^{-1} : $\nu_{\text{C-O}}$ antisymétrique carboxylate
- 1429 cm^{-1} : $\nu_{\text{C-O}}$ symétrique carboxylate
- 1232 cm^{-1} : $\nu_{\text{C-O}}$ carboxylique

La contribution de la bande principale de vibration d'élongation Si-O de la silice située vers 1030 cm^{-1} n'est plus visible. Cet acide a un spectre IRTF de matière organique quasi-pure. Ce constat est important puisqu'il va permettre d'étudier correctement le comportement

de la matière organique (AHL) lors d'une interaction avec des éléments métalliques et d'en observer les modifications spectrales sans perturbation importante de la matière minérale. Il faut rappeler que la partie minérale des sols a aussi une forte capacité d'adsorption des métaux.

Les estimations des dosages des fonctions carboxyliques et phénoliques sont respectivement de 6,62 et 2,06 mol/Kg. L'acidité totale est généralement, pour ce type de macromolécules, la somme des deux acidités précédentes. Pour AHL, l'acidité totale est estimée à 8,68 mol/Kg (données fournies par le laboratoire de E. M. Perdue, Georgia Tech.).

3. Molécules modèles

Les acides humiques comportent un grand nombre de fonctions hydroxyles de type phénol, alcool et carboxylique. Il a été mis en évidence la participation de ces groupements fonctionnels dans la complexation des cations métalliques (Schnitzer et Skinner, 1974). Les résultats ont montré qu'en majorité, ce sont les groupements hydroxyles de type phénol et carboxylique qui interviennent dans les interactions (Figure 27, Figure 28 et Figure 29).



Figure 27 : Interaction des métaux avec un environnement salicylique

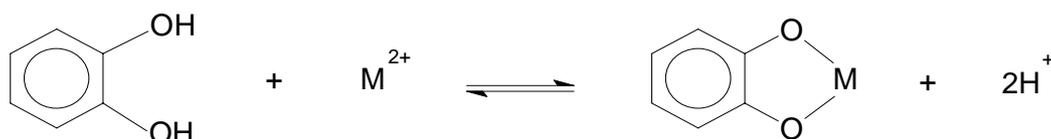


Figure 28 : Interaction des métaux avec un environnement catéchol

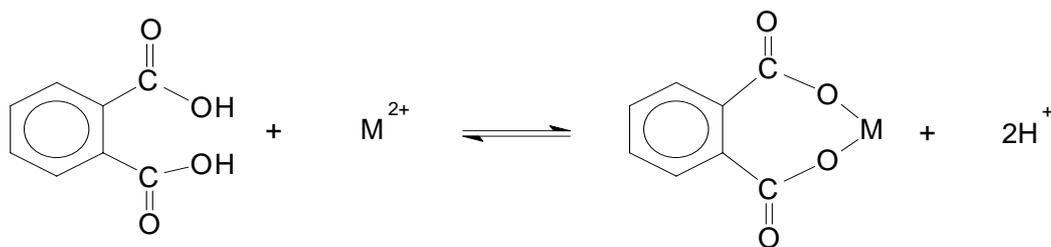


Figure 29 : Interaction des métaux avec un environnement phtalique

De plus, la complexité structurale des molécules humiques laisse supposer l'intervention d'autres processus :

- Interaction avec d'autres hétéroatomes tels que l'azote (Frimmel et Geywitz, 1983) et le soufre (Huljev et Strohal, 1983).
- Simple phénomène de physisorption.
- Saturation de la coordinence du métal dans une structure de type chélate (Mallevalle, 1974) comme il est présenté sur la Figure 30.

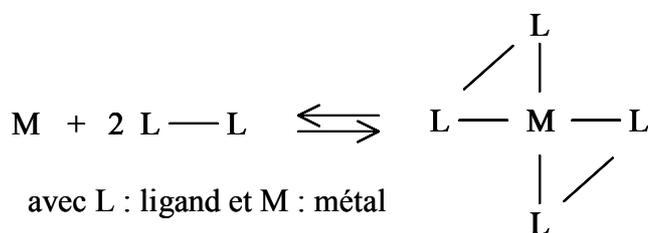


Figure 30 : Métal dans une structure de type chélate

Afin de mieux comprendre l'interaction entre métaux et acides humiques, on a choisi de modéliser cette interaction en sélectionnant des molécules modèles représentant des fragments des AH et on s'est intéressé plus particulièrement aux fonctions carboxyliques (COOH) et phénoliques (ϕ -OH).

Il convient de noter que le choix de molécules simples comme modèles d'interaction ne reflète pas directement le comportement d'une interaction entre un métal et un sol. Ces modèles vont permettre d'une part, d'envisager différentes pistes possibles pour une

interaction et d'autre part d'illustrer et valider l'IRTF comme technique de caractérisation de ces interactions.

Afin de créer des modèles à petite échelle de la structure des acides humiques, on a utilisé les différents résultats obtenus des études structurales détaillées dans le Chapitre I. Des modèles aliphatiques et aromatiques ont été mis en place contenant uniquement des fonctions carboxyliques, phénoliques et alcools. Les éléments N et S, même s'ils jouent aussi un rôle non négligeable au niveau de l'interaction avec les métaux lourds (Sparks, 1995), n'ont pas été inclus dans nos modèles.

3.1. Modèles aromatiques

Pour les modèles aromatiques, notre choix s'est porté sur le phénol, le catéchol, l'acide benzoïque, l'acide salicylique et l'acide phtalique (Figure 31).

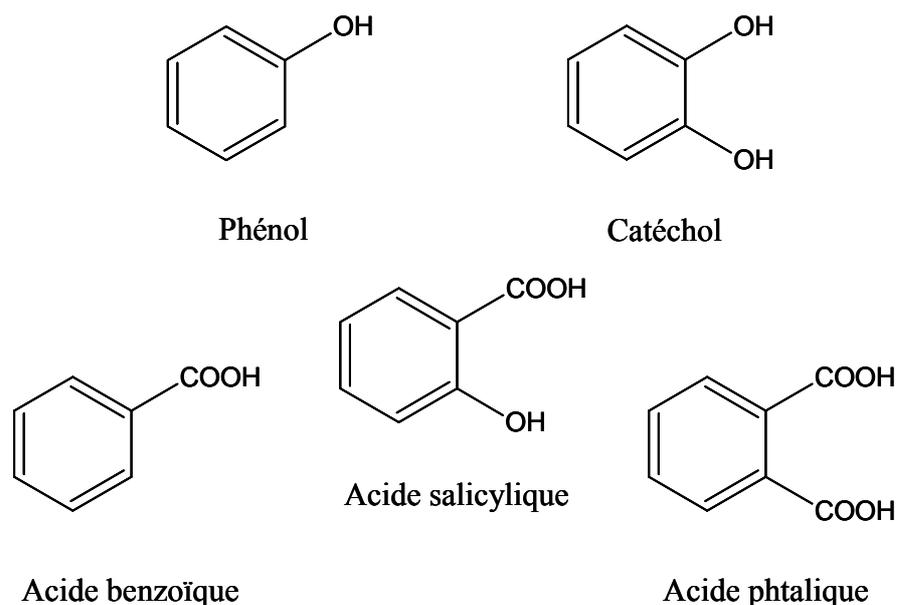


Figure 31 : Formules développées des modèles aromatiques

Les spectres et les attributions des bandes principales (fonctions carboxylique et phénolique essentiellement) sont présentés sur la Figure 33 et le Tableau 17.

	$\nu_{\text{O-H}}$ des OH alcool, phénol et carboxylique	$\nu_{\text{C=O}}$ de COOH (forme dimère)	$\delta_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-O}}$ de COOH (forme dimère)
Acide Benzoïque	/	1676	/	1287 et 1275
Acide Phtalique	/	1664	/	1267
Acide Salicylique	3200-2500	1655	1382	1241 et 1233
Phénol	3221	/	1367	/
Catéchol	3442 et 3318	/	1359	/

Toutes les unités sont en cm^{-1}

Tableau 17 : Attribution des bandes carboxyliques et phénols des modèles aromatiques

3.2. Modèles aliphatiques

Pour les modèles aliphatiques, l'étude a porté sur l'acide citrique, l'acide acétique et l'acide tartrique (Figure 32).

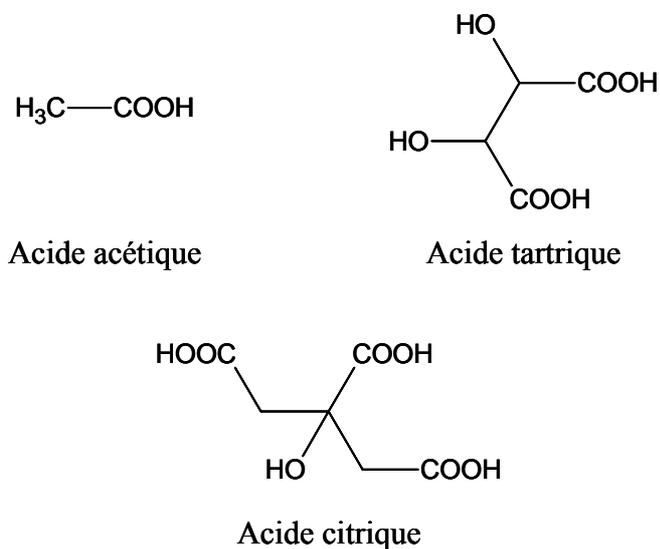


Figure 32 : Formules développées des modèles aliphatiques

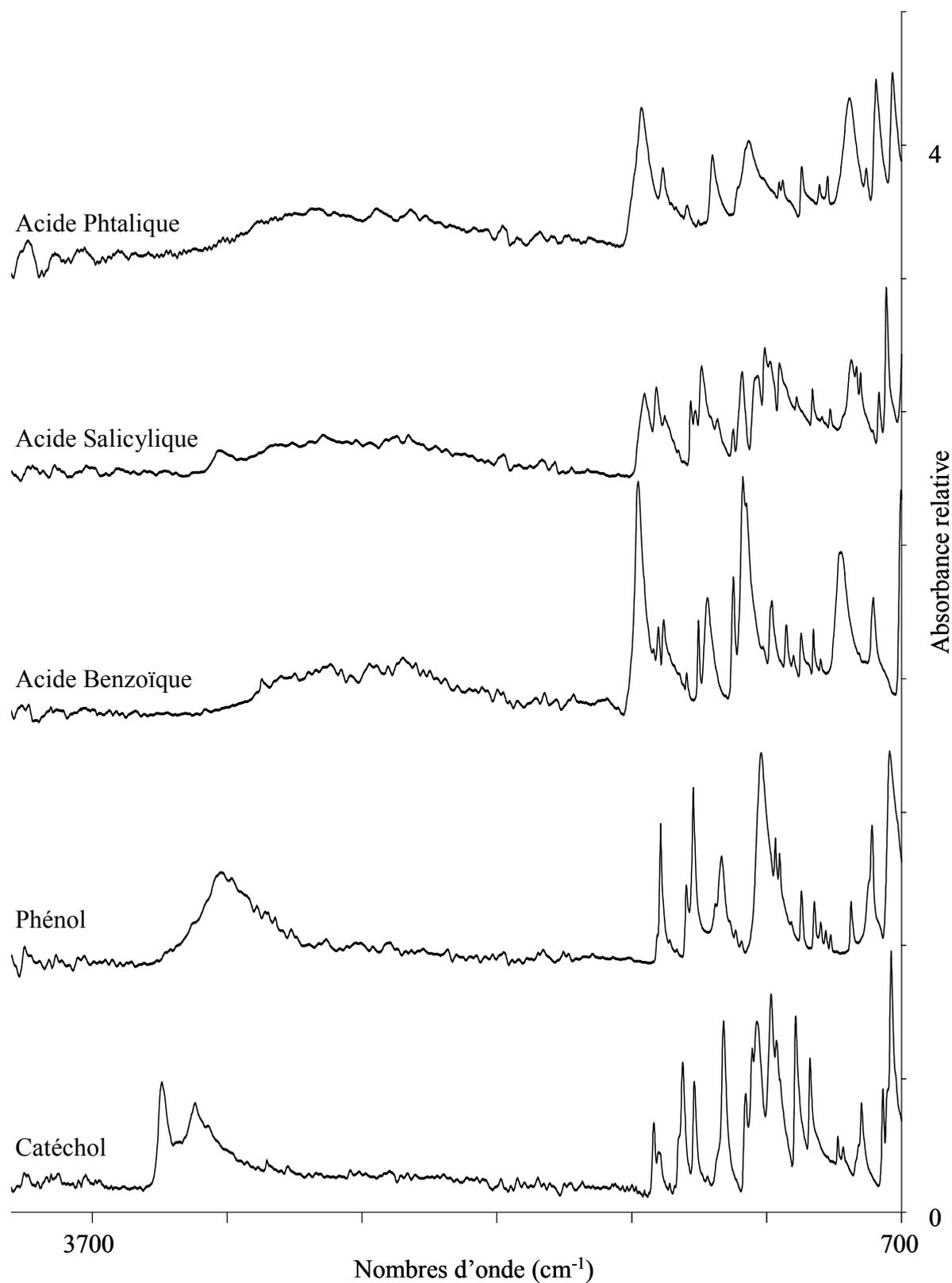


Figure 33 : Spectres IRTF des molécules modèles aromatiques

Les spectres IRTF en ATR diamant de ces molécules et une interprétation spectrale des bandes principales (fonctions carboxyliques et alcools essentiellement) sont présentés sur la Figure 34 et sur le Tableau 18.

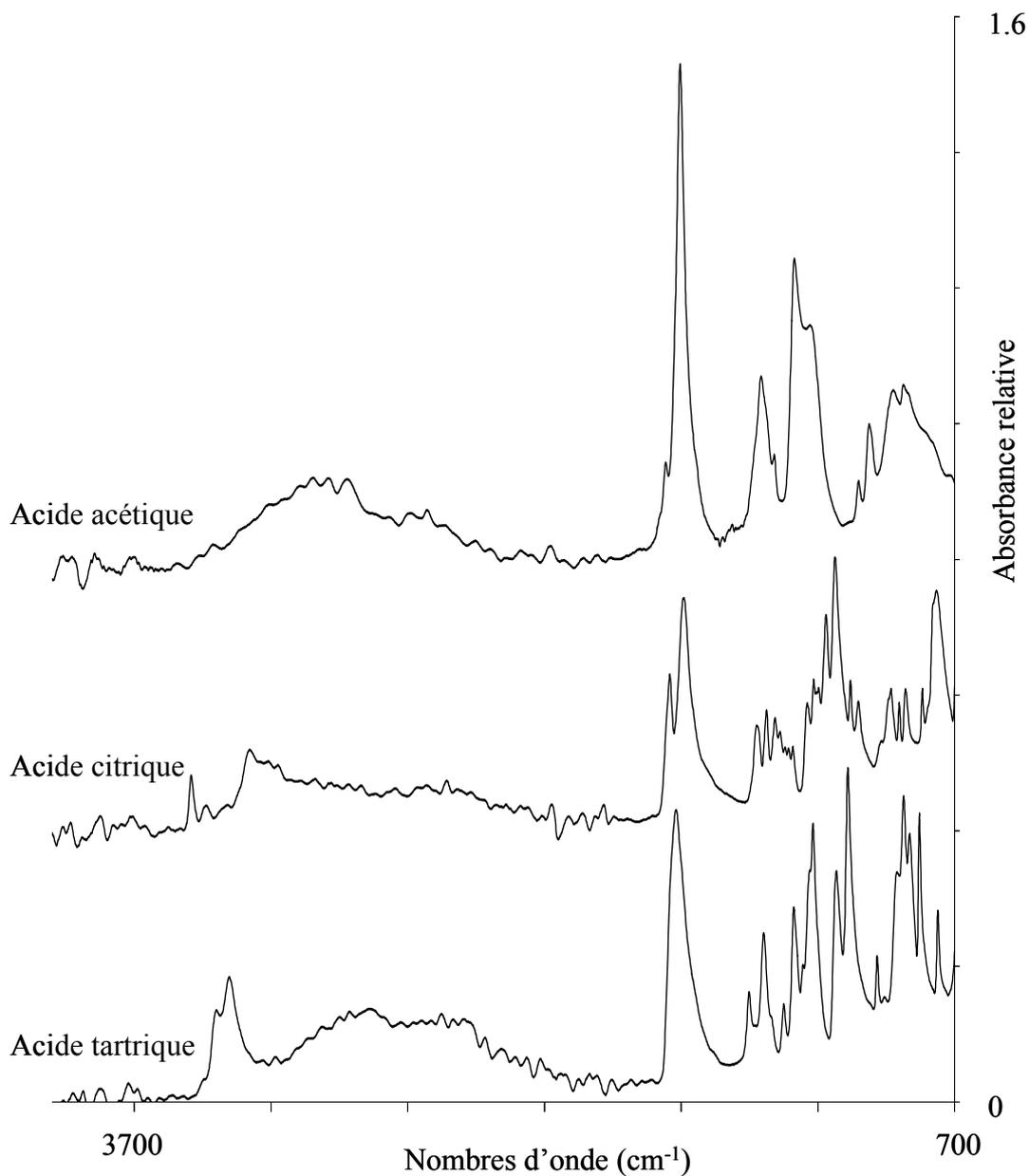


Figure 34 : Spectres IRTF des molécules modèles aliphatiques

	$\nu_{\text{O-H}}$ des OH alcool, et carboxylique	$\nu_{\text{C=O}}$ de COOH		$\delta_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-O}}$ de COOH	
		(monomère)	(dimère)		(dimère)	(monomère)
Acide Acétique	/	1757	1704	/	1286 et 1226	/
Acide Citrique	3492 et 3428	1752	1689	1410-1310	1321 et 1292	1170 et 1137
	3300-2700				1238 et 1215	1081
Acide Tartrique	3401 et 3352	/	1719	1350-1260	1287 et 1254	1133
	3200-2500				1231 et 1218	

Toutes les unités sont en cm^{-1}

Tableau 18 : Attribution des bandes carboxyliques et alcools des modèles aliphatiques

3.3. Interprétation des modèles

Les spectres IRTF des modèles, aromatiques et aliphatiques, sont bien résolus. Les principaux maxima des bandes carboxyliques, phénoliques et alcools sont identifiables avec une résolution de 4 cm^{-1} . On peut constater qu'il existe des différences non négligeables sur la position des maxima d'une même fonction. L'environnement d'une fonction donnée a donc une importance capitale sur la position d'un maximum de bandes. L'intérêt de ces modèles est, contrairement aux AH, de pouvoir quantifier précisément les perturbations spectrales d'une éventuelle interaction avec des métaux et d'en évaluer le comportement pour chaque métal choisi. Une fois l'étude effectuée, il sera possible d'extrapoler ce type de comportement aux macromolécules de type acide humique qui, sur les spectres, comportent uniquement des bandes larges, résultant d'un grand nombre d'environnements associés à un type de fonction.

De plus, l'utilisation de ces modèles n'a aucunement la prétention de caractériser le comportement réel entre une macromolécule de type acide humique et les métaux lourds. Les modèles ont pour objectif, d'une part de valider l'utilisation de l'IRTF pour un certain type d'interaction et d'autre part, d'amener une aide à l'interprétation des spectres IRTF de molécules plus complexes.

Les molécules modèles utilisées lors de ce travail ont servi à valider les méthodes de dosage des acidités totales (méthode par l'hydroxyde de baryum) et des acidités des fonctions carboxyliques (méthode par l'acétate de calcium). Nous donnons sur le Tableau 19 les résultats des différentes analyses. Chaque résultat du Tableau 19 est une moyenne de trois

mesures. Pour les molécules modèles, on obtient des résultats satisfaisants. On peut ainsi valider les résultats obtenus pour AHFP. Les données pour AHL sont fournies par le laboratoire de E. M. Perdue, Georgia Tech.

Molécules	Unité	Résultats de l'acidité des COOH		Résultats de l'acidité totale	
		Expérimentaux	Théoriques	Expérimentaux	Théoriques
Acide Salicylique	nombres de sites par molécule	1,18	1	2,17	2
Acide Benzoïque		0,96	1	1,15	1
Acide Citrique		3,01	3		
Acide Phtalique		2,04	2		
Acide Tartrique		1,94	2		
AHFP	nombres de sites par gramme d'échantillon	2,52E+21	/	5,90E+21	/
AHL		3,99E+21	/	5,23E+21	/

Tableau 19 : Résultats des dosages des acidités COOH et totale pour quelques molécules modèles et AHFP

En perspective, afin d'approcher les structures complexes des acides humiques, une deuxième série de modèles est mise en place au laboratoire. Les molécules choisies, proches de la première série (Figure 31 et Figure 32), contiennent plusieurs noyaux aromatiques et tiennent compte de la présence d'éléments tels que l'azote. Les formules développées de ces différentes molécules se trouvent sur la Figure 35.

Pour exemple, le spectre IRTF du Xanthène 9 acide carboxylique ainsi que sa forme sel de plomb sont présentés sur la Figure 36.

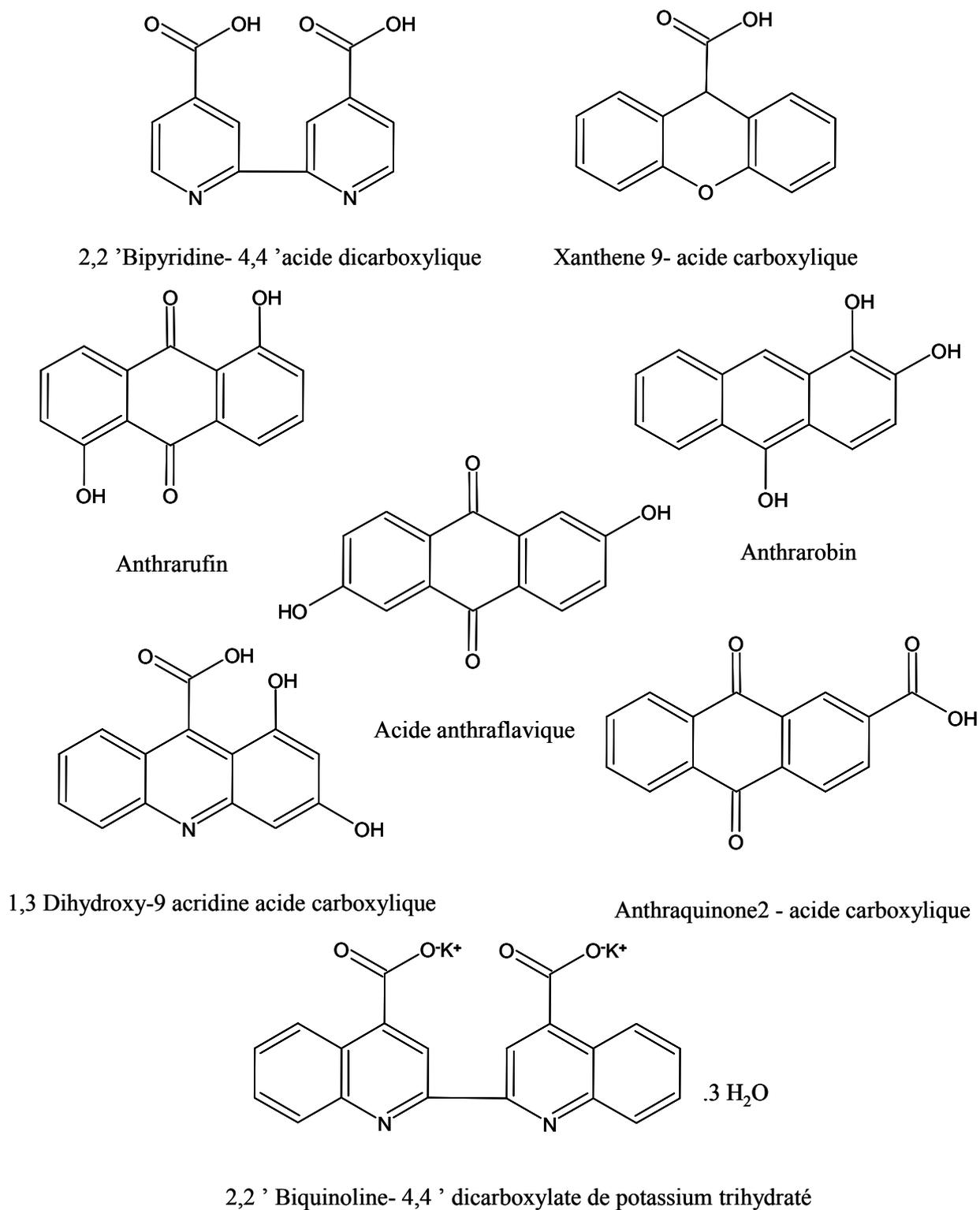


Figure 35 : Formules développées de la deuxième série de molécules modèles

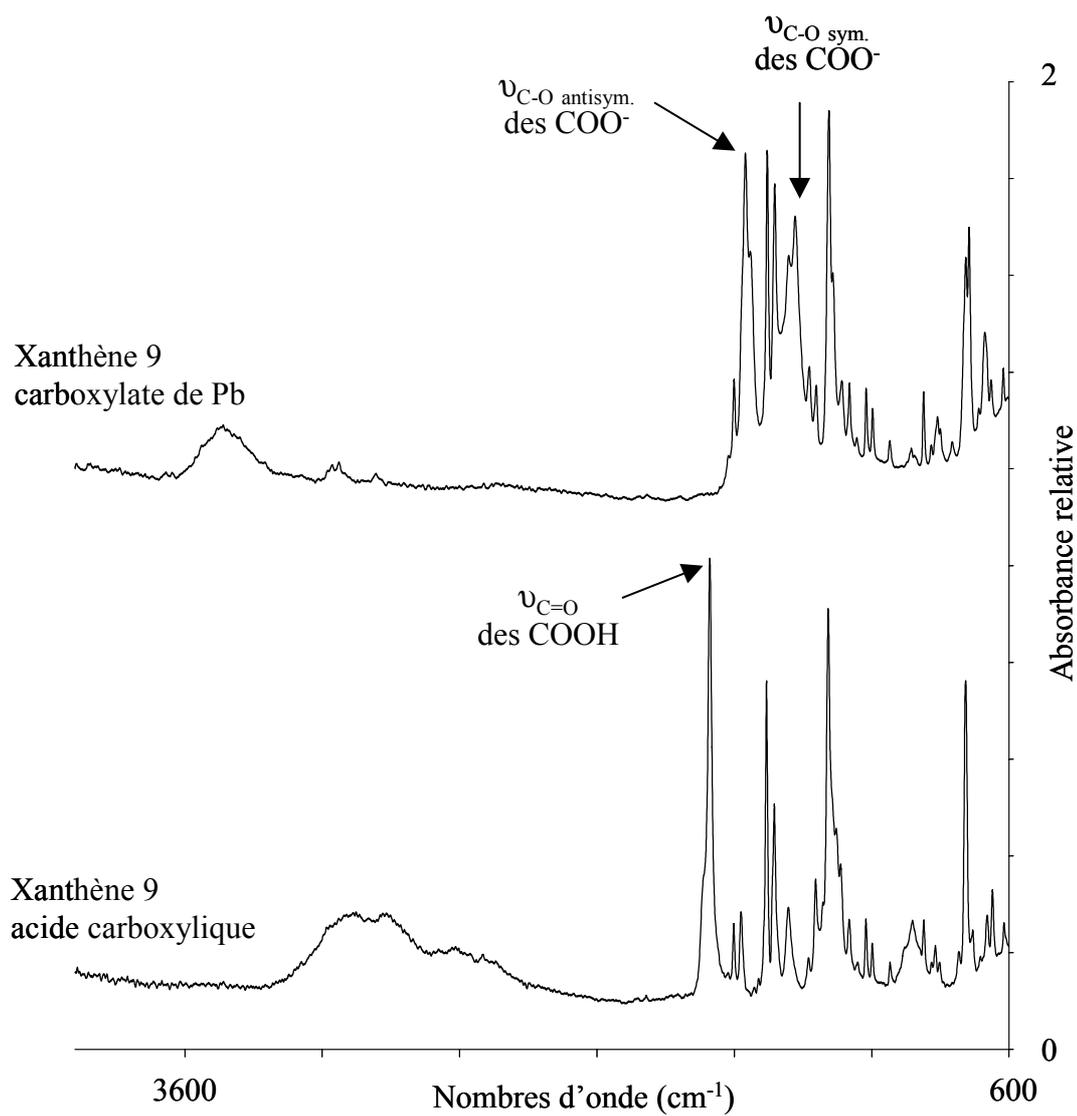


Figure 36 : Spectres IRTF du xanthène 9 acide carboxylique et carboxylate de plomb

4. Conclusion

L'étude directe sur des échantillons de sol pour l'interprétation des interactions matière organique – métaux lourds est difficile et nécessite obligatoirement la mise en place de systèmes simplifiés. Pour cela, une méthode d'extraction chimique de la matière organique des sols et plus particulièrement des acides humiques a été choisie.

Les interactions étudiées se situent au niveau des fonctions carboxyliques et phénoliques, groupements importants de la matière organique des sols. L'étude spectroscopique et analytique s'est axée sur ces fonctions afin de les caractériser au sein des acides humiques et des molécules modèles étudiés.

Chapitre IV

Interaction avec les métaux lourds

Les spectres IRTF des molécules modèles ainsi que leurs sels métalliques vont permettre de valider la méthode. L'application aux acides humiques est ainsi envisagée.

Les phénomènes d'interaction avec les métaux lourds sont explicités. Il s'agit d'évaluer les capacités d'adsorption de ces éléments et d'en définir les principaux sites d'interaction. Pour cela, l'apport de la spectroscopie IRTF a été primordial et constitue un outil de validation important.

On mettra l'accent sur l'implication des fonctions carboxyliques et phénoliques lors de ce type d'interaction.

1. Interaction avec le plomb

1.1. Les molécules modèles

Pour toutes les molécules modèles, la préparation des sels de plomb s'est déroulée de manière similaire. La neutralisation en premier lieu par NaOH de la forme acide suivie par l'ajout de nitrate de plomb(II) a permis la précipitation des sels de plomb (Figure 37).

Ces sels ont ensuite été étudiés par IRTF en utilisant l'ATR diamant et ont été comparés à leur forme acide. En raison des comportements similaires par IRTF du passage de l'état carboxylique à l'état carboxylate, ainsi que du passage de l'état phénol à l'état phénolate, seuls les spectres IRTF de l'acide benzoïque et du catéchol sont présentés respectivement sur la Figure 38 et Figure 39. Les attributions spectrales des principales bandes sont détaillées sur le Tableau 20.

	ν_{C-O} antisym. des COO^-	ν_{C-O} sym. des COO^-
Benzoate de plomb(II)	1500	1365
Phtalate de plomb(II)	1506	1367 et 1392
Salicylate de plomb(II)	1593, 1558 et 1495	1361
Acétate de plomb(II)	1501	1333
Tartrate de plomb(II)	1560 et 1536	1378 et 1343
Citrate de plomb(II)	1556 et 1537	1394 et 1379

Toutes les unités sont en cm^{-1}

Tableau 20 : Attribution des bandes IRTF carboxylates des différents sels de plomb

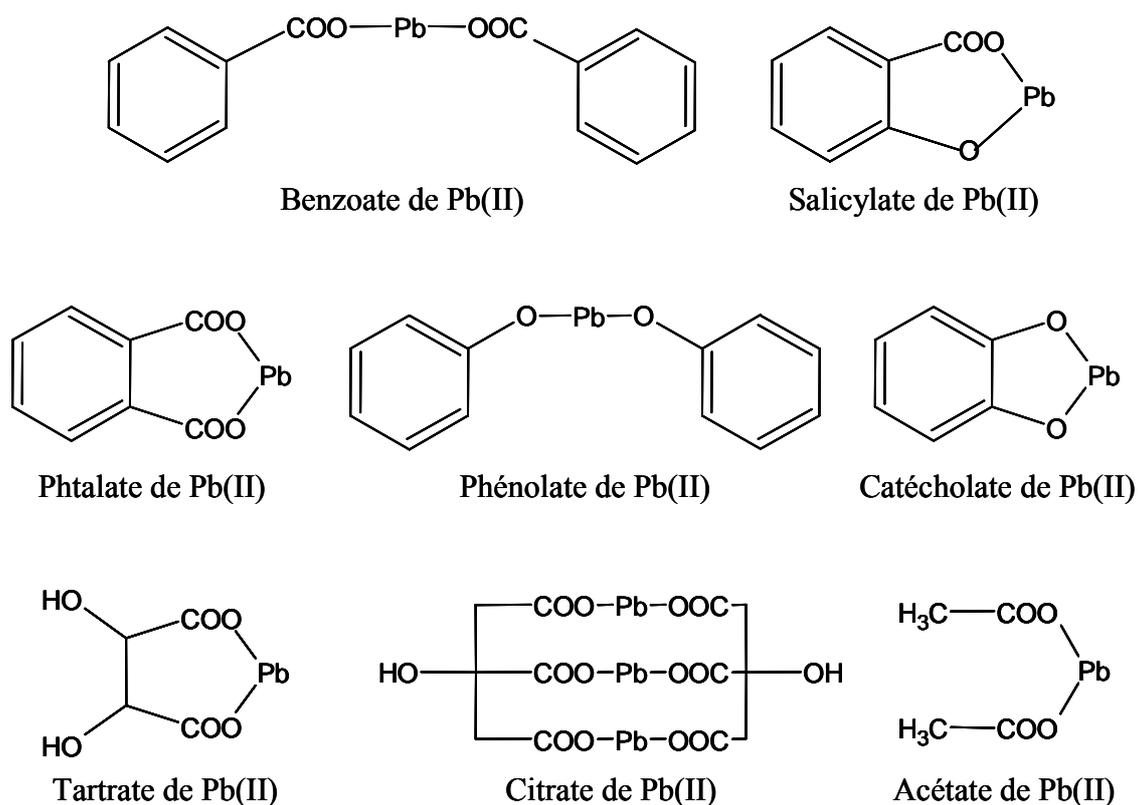


Figure 37 : Sels de Pb(II) des molécules modèles

Les nombres d'onde associés aux vibrations antisymétriques et symétriques des fonctions carboxylates sont variables suivant l'environnement présent dans la molécule (Tableau 20).

Sur ce type de molécules, les bandes caractéristiques de la forme carboxylique disparaissent lors de la salification au profit des bandes carboxylates de plomb (Figure 38).

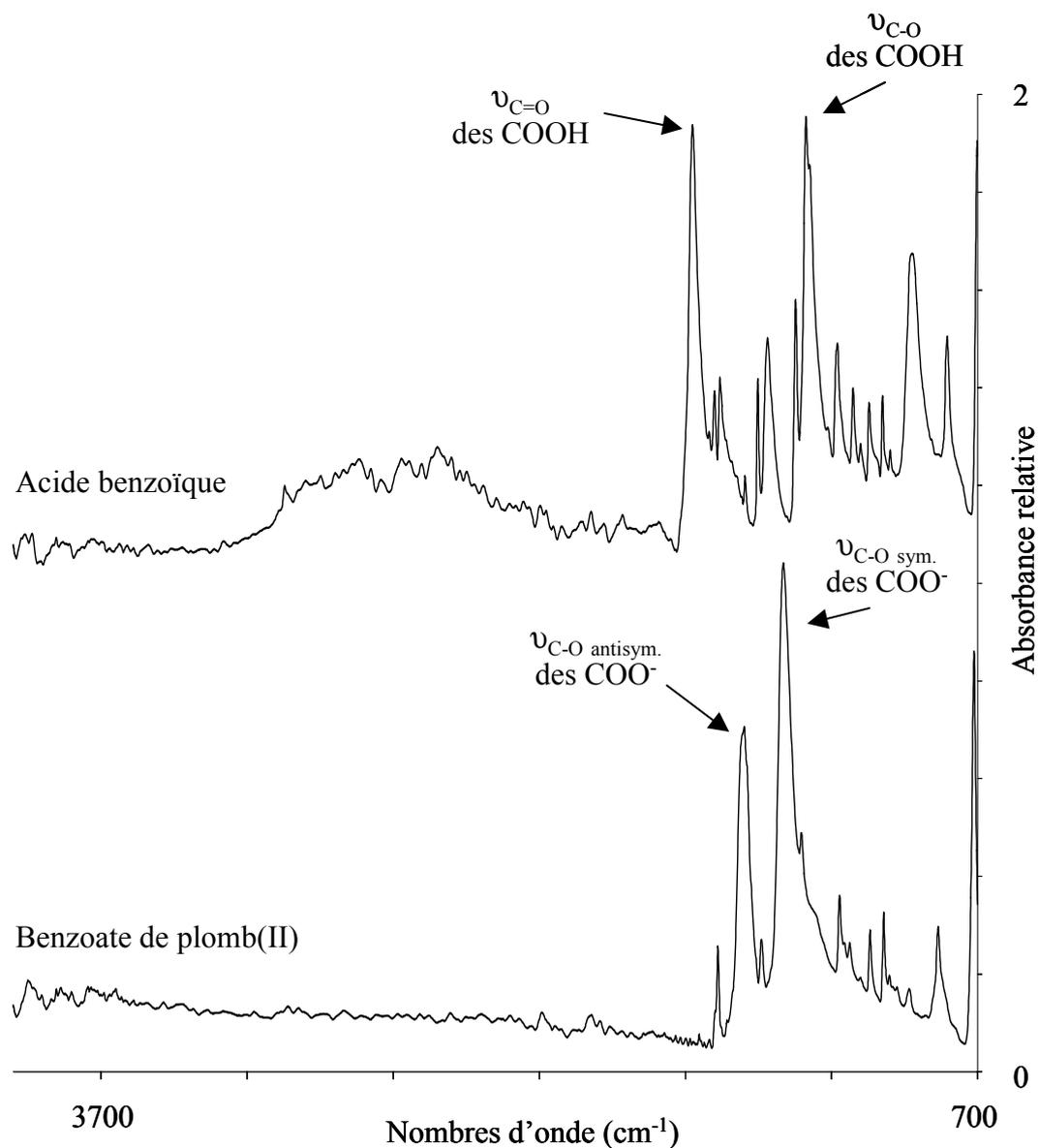


Figure 38 : Spectres IRTF de l'acide benzoïque et du benzoate de plomb

Les évolutions spectrales des formes phénols en phénolates de plomb se caractérisent surtout par la disparition des deux principales vibrations associées à la fonction hydroxyle (élongation O-H et déformation O-H). Par contre, dans la gamme spectrale étudiée, on ne peut pas observer les vibrations de type Pb-O, propres aux phénolates de plomb.

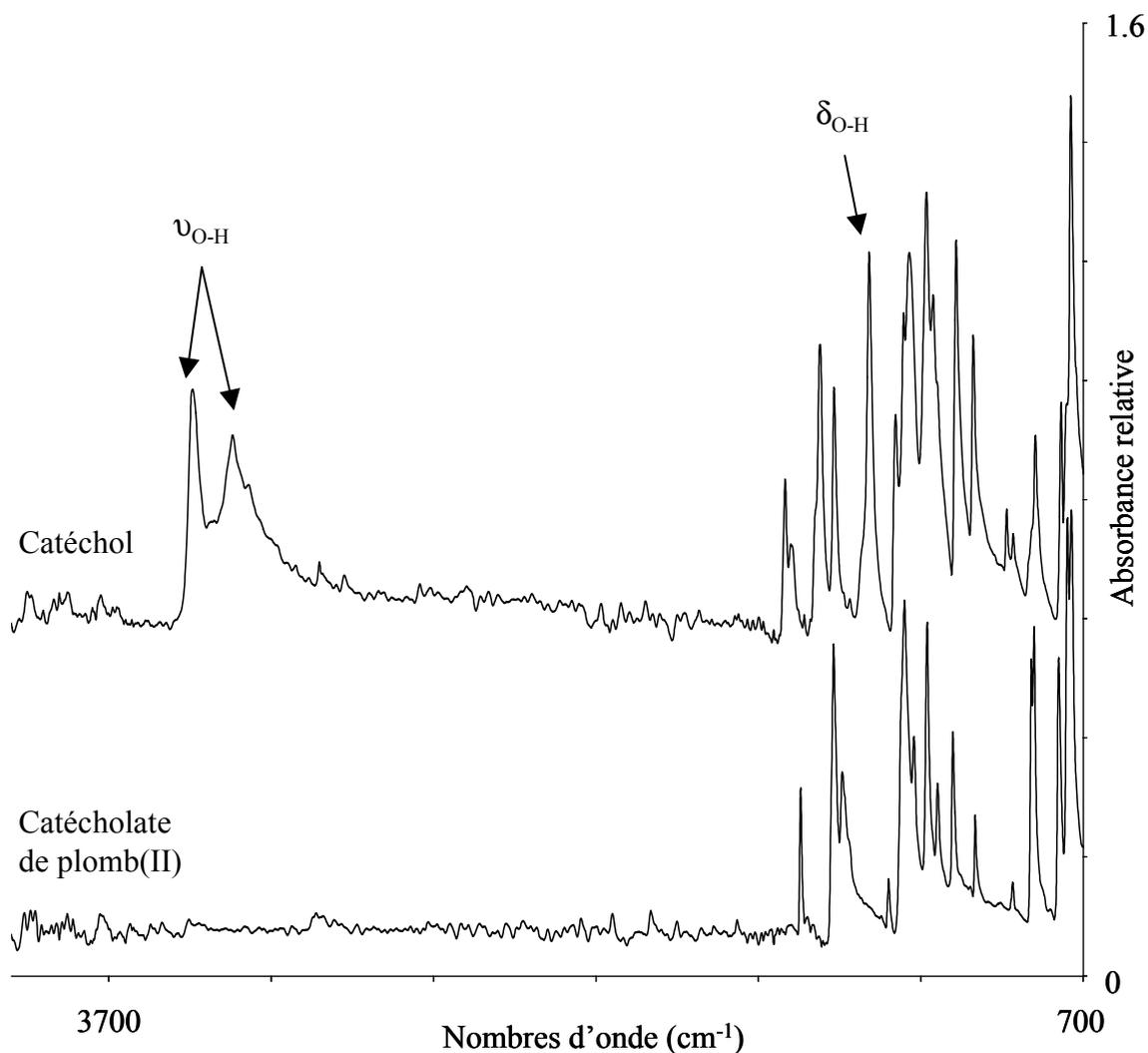


Figure 39 : Spectres IRTF du catéchol et du catéholate de plomb(II)

1.2. Les acides humiques

Afin d'observer les différents effets du plomb sur les acides humiques, ceux-ci ont été mis en contact avec une solution de plomb à 1g/L. Un relevé de pH est effectué avant le début de la réaction ($\text{pH}_{\text{initial}}$) et après 24h (pH_{final}). Le mode opératoire est détaillé en annexe C. La quantité de plomb utilisée au départ (1g/L) est volontairement importante afin, dans un premier temps, de permettre une meilleure observation des phénomènes d'interaction sur les spectres IRTF.

Trois séries de spectres IRTF sont présentées (Figure 40, Figure 41 et Figure 42) ainsi qu'un tableau comparatif des évolutions spectrales des fonctions carboxyliques et carboxylates (Tableau 21). Parallèlement à l'IRTF, un dosage des principaux cations présents

dans les AH a été effectué par ICP-AES sur chacun des échantillons. Le résultat de ce dosage figure sur le Tableau 22.

	$\nu_{C=O}$ des COOH	ν_{C-O} antisym. des COO ⁻	ν_{C-O} sym. des COO ⁻	ν_{C-O} des COOH
AH extrait de MT2C5	1714	1626	/	1215
AH extrait de MT2C5 + Pb 1g/L	1711	1610	1385	1213
AH Fluka purifié	1714	1614	/	1221
AH Fluka purifié + Pb 1g/L	1707	1601	/	/
AH Leonardite	1711	1608	1431	1234
AH Leonardite + Pb 1g/L	1707	1597	/	1250

Toutes les unités sont en cm^{-1}

Tableau 21 : Attributions des bandes carboxyliques et carboxylates des AH et AH + Pb (1g/L)

	Na	Ca	Fe	Mg	Pb	Si	Al		
AHFP	3900	300	4300	0	30	8400	4400	pH _{initial}	4,61
AHFP + Pb (1g/L)	1100	100	3000	0	140000	< 8400	<4400	pH _{final}	2,27
AHL	2000	3000	2000	40	65	150	2500	pH _{initial}	4,99
AHL + Pb (1g/L)	200	0	1075	0	104500	<150	<2500	pH _{final}	2,40
AH extrait de MT2-C5	5200	1400	18100	2500	40	600	18800	pH _{initial}	4,86
AH extrait de MT2-C5 + Pb (1g/L)					50			pH _{final}	2,40

Toutes les unités sont en mg/Kg

Tableau 22 : Dosage par ICP-AES des principaux cations présents dans les AH et les AH + Pb (1g/L)

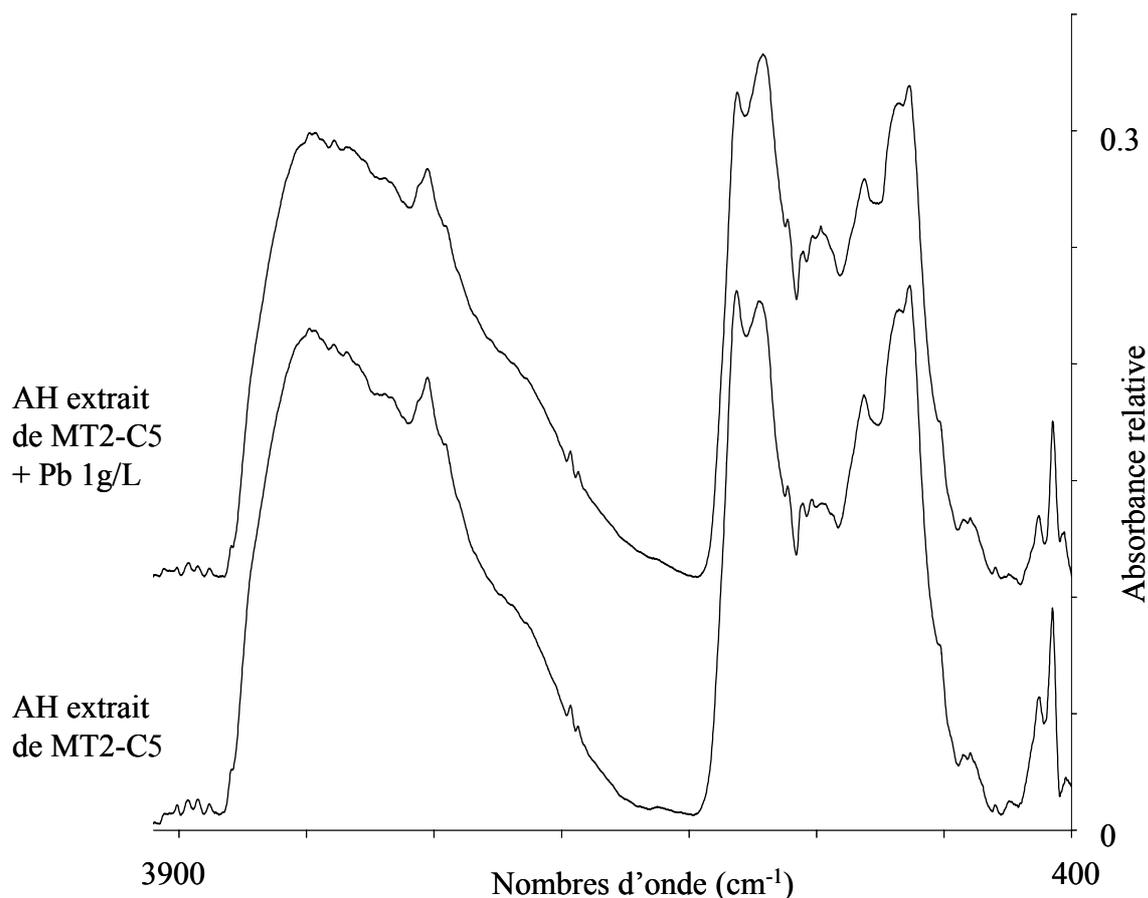


Figure 40 : Spectres IRTF de AH extrait de MT2-C5 pollué (1g/L) et non pollué en plomb

Dans tous les spectres IRTF, on constate le même comportement lors des passages des formes acides aux formes polluées en plomb. La contribution des bandes liées aux COOH sur les spectres diminue au profit des bandes liées aux COO⁻. Les résultats de l'ICP-AES montrent qu'il y a, dans chacun des cas, une libération de cations (surtout Na, Ca et Mg) et de protons (diminution du pH) et une importante adsorption de plomb.

Pour les trois AH, les pH initiaux sont acides (entre 4,61 et 4,99). Ces conditions vont permettre d'éviter une solubilisation trop importante des AH pendant leur interaction avec le plomb. Après 24h, deux comportements se sont révélés :

- Les AH extraits de MT2-C5 ont adsorbé très peu de plomb et se sont fortement solubilisés (22% de solubilisation) alors que le milieu final est très acide (pH=2,4). Une grande partie des fonctions carboxyliques de cet acide a libéré des protons et s'est transformée

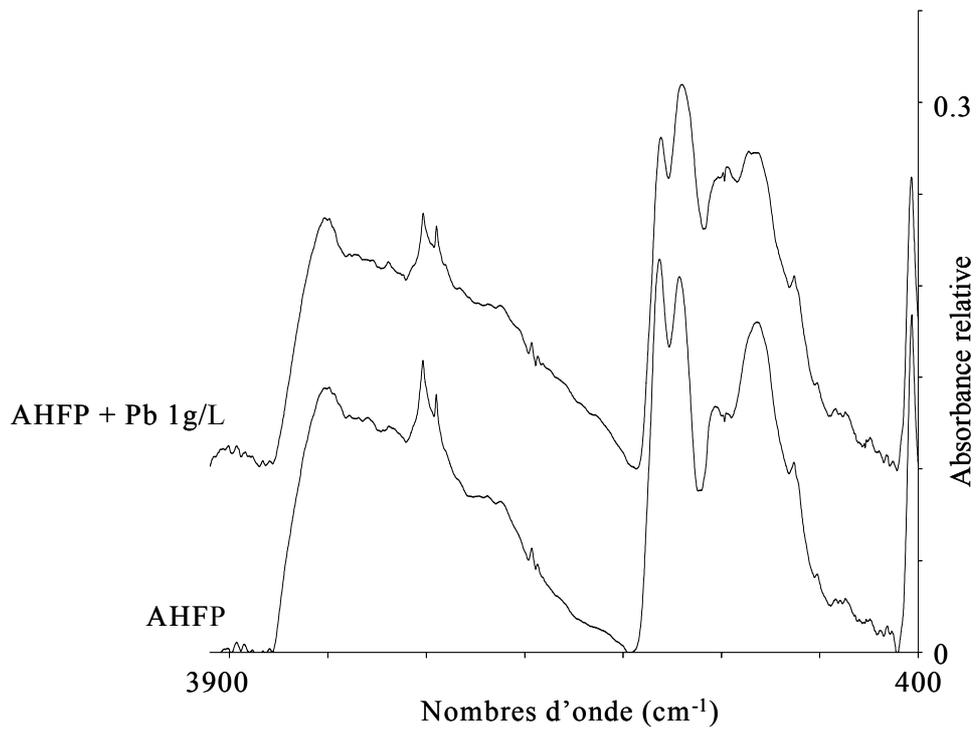


Figure 41 : Spectres IRTF de AHFP pollué (1g/L) et non pollué en plomb

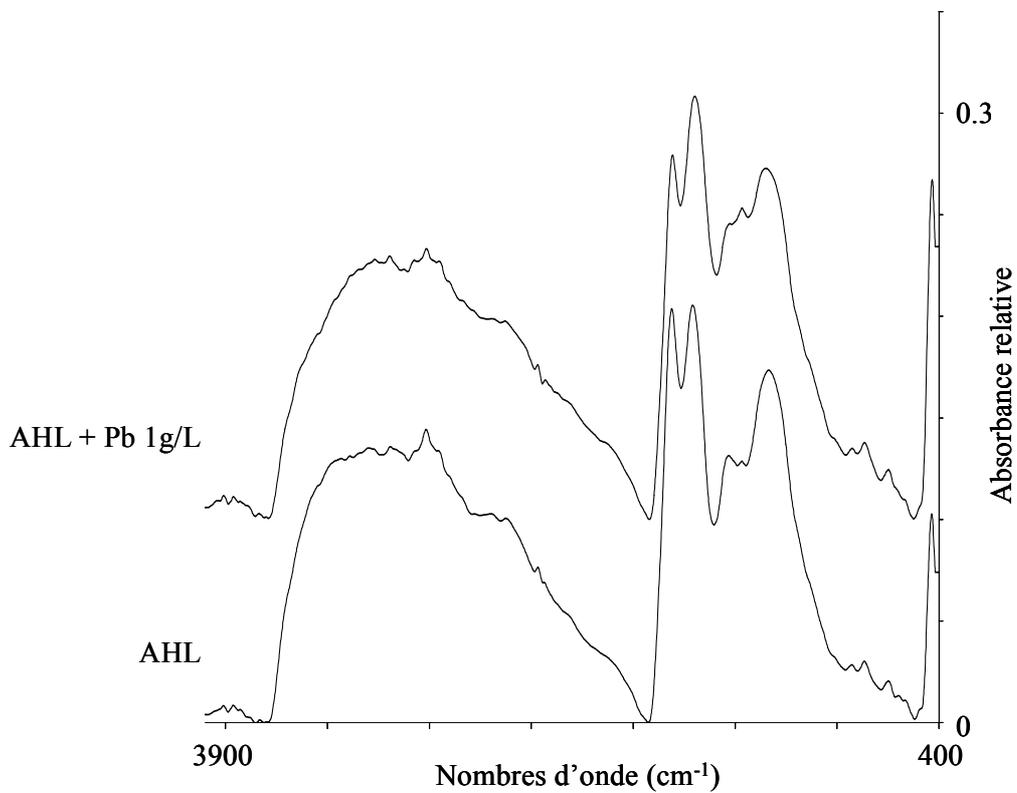


Figure 42 : Spectres IRTF de AHL pollué (1g/L) et non pollué en plomb

en espèce soluble, sans former de liaison avec le plomb, présent en forte quantité dans la solution.

- AHFP et AHL ont un comportement totalement différent puisqu'ils ont fortement adsorbé le plomb (respectivement 140000 et 104500 ppm). De la même manière que l'AH extrait MT2-C5, une forte libération de protons en solution a eu lieu (impliquant une diminution du pH). La forme carboxylate de plomb s'est formée, donnant des taux de solubilisation relativement faibles (9,4% pour AHFP et 2,5% pour AHL).

Le comportement de l'AH extrait de MT2-C5, différent des deux autres acides montre qu'il ne possède pas les mêmes propriétés. En effet, les AH extraits de MT2-C5 ont encore un taux de cendres très élevé (15,2%). De plus, il est tout à fait envisageable que l'on ait de grandes différences structurales entre cet acide et les deux autres (AHL et AHFP). Dans tous les cas, les interactions entre le plomb et cet AH sont extrêmement faibles et elles seront donc difficiles à mettre en valeur, contrairement à AHL et AHFP.

2. Interaction avec le zinc et le cadmium

Selon le même schéma que le plomb, l'étude s'est effectuée pour le zinc et le cadmium avec les molécules modèles et les acides humiques AHL et AHFP.

2.1. Les molécules modèles

Le principe de préparation des sels de zinc et de cadmium des molécules modèles est identique à celui appliqué pour les sels de plomb (voir paragraphe 2.1.). On obtient alors les formes carboxylates et phénolates de zinc(II) et de cadmium(II).

Les spectres IRTF de ces différents sels ont été effectués en ATR Diamant. Seuls le benzoate de zinc, de cadmium et l'acide benzoïque (Figure 43) ainsi que le catécholates de zinc, de cadmium et le catéchol (Figure 44) sont représentés. Les principales attributions associées aux bandes carboxylates de zinc et de cadmium sont respectivement détaillées sur le Tableau 23 et Tableau 24.

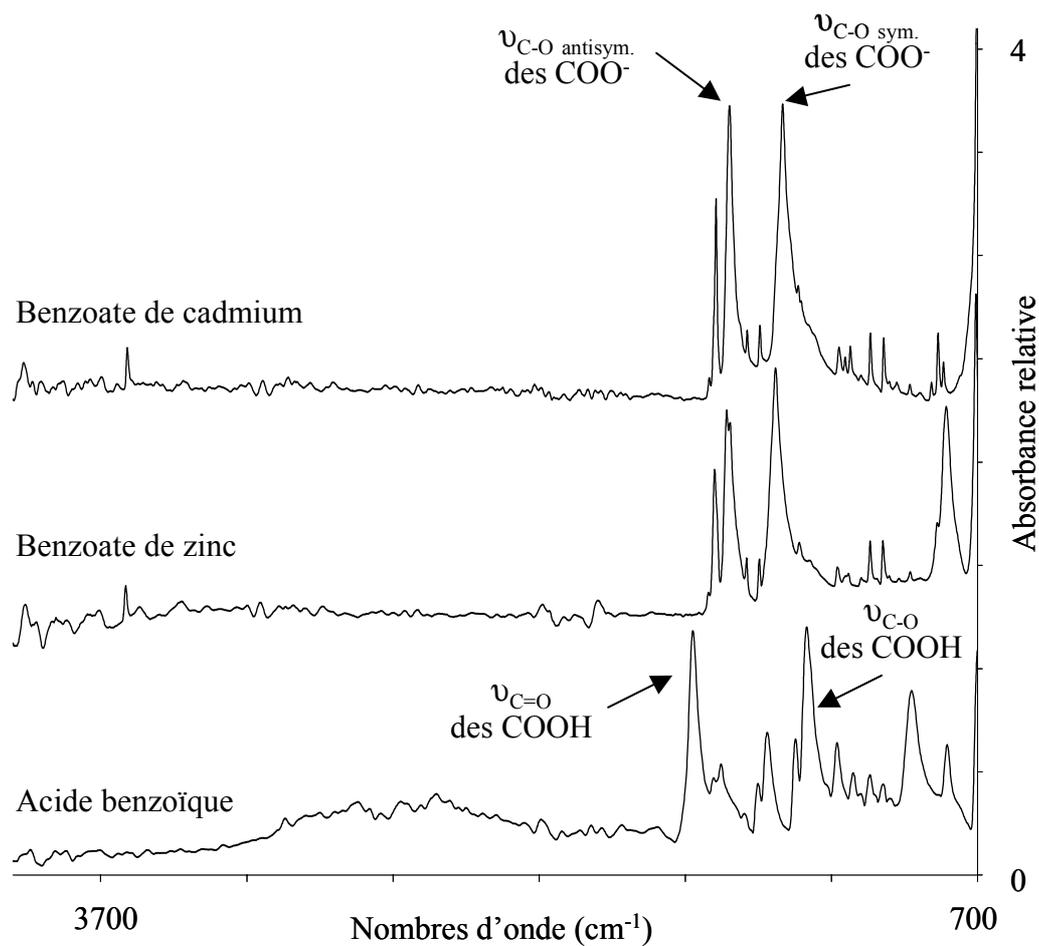


Figure 43 : Spectres IRTF de l'acide benzoïque, du benzoate de zinc et de cadmium

	ν_{C-O} antisym. des COO^-	ν_{C-O} sym. des COO^-
Benzoate de zinc(II)	1598 et 1554	1391
Phtalate de zinc(II)	1543	1404
Salicylate de zinc(II)	1571 et 1603	1450, 1466 et 1485
Acétate de zinc(II)	1560	1447
Tartrate de zinc(II)	1561	1314 et 1382
Citrate de zinc(II)	1572	1405

Toutes les unités sont en cm^{-1}

Tableau 23 : Attributions des bandes IRTF carboxylates des différents sels de zinc

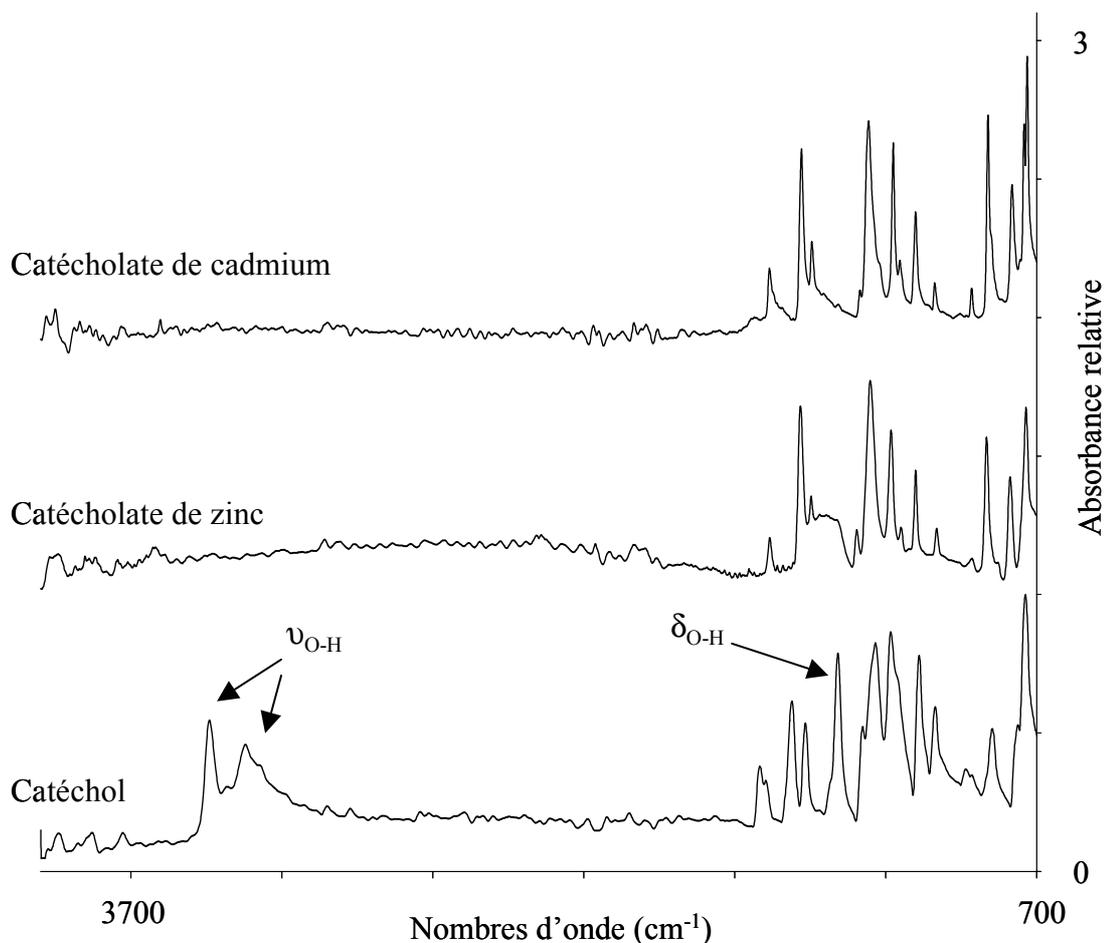


Figure 44 : Spectres IRTF du catéchol, du catécholite de zinc et de cadmium

	ν_{C-O} antisym. des COO^-	ν_{C-O} sym. des COO^-
Benzoate de cadmium(II)	1595 et 1549	1367
Phtalate de cadmium(II)	1522	1395
Salicylate de cadmium(II)	1595 et 1569	1430 et 1408
Acétate de cadmium(II)	1540	1388
Tartrate de cadmium(II)	1550	1379
Citrate de cadmium(II)	1539	1387

Toutes les unités sont en cm^{-1}

Tableau 24 : Attributions des bandes IRTF carboxylates des différents sels de cadmium

Les spectres IRTF présentés montrent qu'il est tout à fait possible de caractériser des interactions de type carboxylate de zinc ou cadmium. Les profils de bandes des fonctions

carboxyliques et carboxylates sont parfaitement reconnaissables et le passage d'une forme à une autre se distingue sans difficulté par IRTF.

Les évolutions spectrales des formes phénols en phénolates de zinc (ou cadmium) se caractérisent surtout par la disparition des deux principales vibrations associées à la fonction hydroxyle (élongation O-H et déformation O-H). Par contre, dans la gamme spectrale étudiée, on ne peut pas observer les vibrations de type Zn-O (ou Cd-O), propres aux phénolates de zinc (ou cadmium).

2.2. Les acides humiques

Des solutions de Zn et Cd concentrées à 1g/L ont été mises en contact avec AHFP, AHL et AH extrait de MT2-C5. Le troisième AH a été rapidement écarté de l'analyse en raison des faibles interactions rencontrées avec le zinc et le cadmium comme il a été constaté auparavant avec le plomb.

Seuls les spectres IRTF associés à AHFP sont présentés (Figure 45 pour le zinc et Figure 46 pour le cadmium). Les évolutions des spectres IRTF associés à AHL sont du même ordre. Les différentes attributions des bandes liées aux fonctions carboxyliques et carboxylates sont détaillées sur le Tableau 25 pour le zinc et le Tableau 26 pour le cadmium.

	$\nu_{C=O}$ des COOH	ν_{C-O} antisym. des COO ⁻	ν_{C-O} sym. des COO ⁻	ν_{C-O} des COOH
AH Fluka purifié	1714	1614	/	1221
AH Fluka purifié + Zn 1g/L	1713	1610	/	1236
AH Leonardite	1712	1612	/	1235
AH Leonardite + Zn 1g/L	1710	1603	/	1227

Toutes les unités sont en cm⁻¹

Tableau 25 : Attributions des bandes carboxyliques et carboxylates des AH et AH + Zn (1g/L)

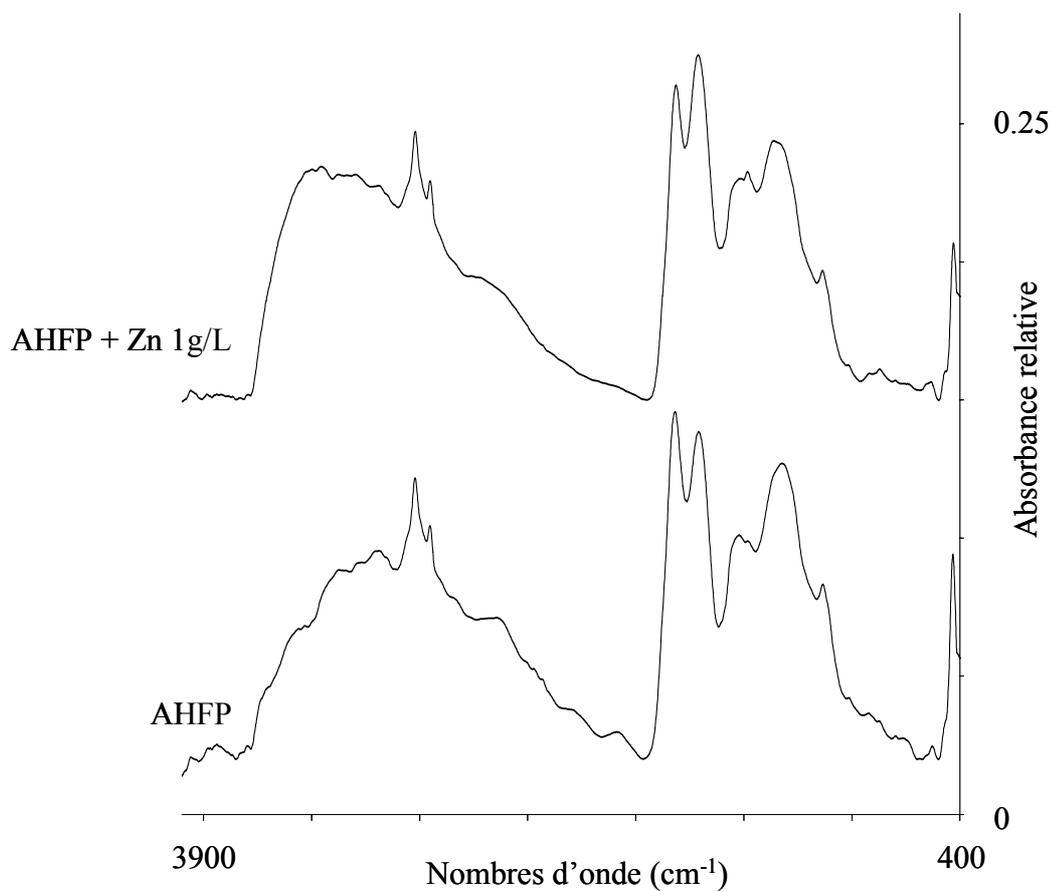


Figure 45 : Spectres IRTF de AHFP pollué (1g/L) et non pollué en zinc

	$\nu_{C=O}$ des COOH	ν_{C-O} antisym. des COO ⁻	ν_{C-O} sym. des COO ⁻	ν_{C-O} des COOH
AH Fluka purifié	1714	1614	/	1221
AH Fluka purifié + Cd 1g/L	1712	1612	/	1263
AH Leonardite	1712	1612	1431	1235
AH Leonardite + Cd 1g/L	1710	1601	/	1230

Toutes les unités sont en cm^{-1}

Tableau 26 : Attributions des bandes carboxyliques et carboxylates des AH et AH + Cd (1g/L)

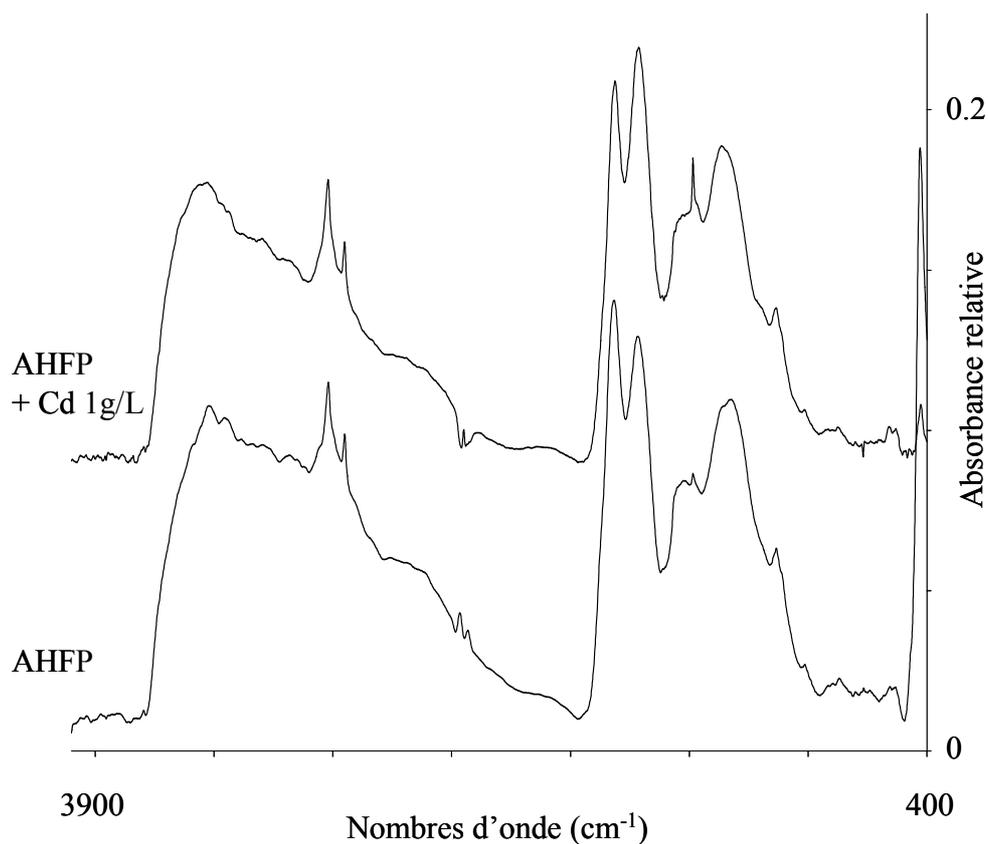


Figure 46 : Spectres IRTF de AHFP pollué (1g/L) et non pollué en cadmium

AHFP et AHL ont respectivement adsorbé 144500 ppm (2,22 mol/Kg) et 84000 ppm (1,29 mol/Kg) en cation zinc. Ces taux sont supérieurs aux taux de plomb adsorbés pour les mêmes conditions opératoires.

De même, suite aux interactions, 109700 ppm (0,98 mol/Kg) et 70500 ppm (0,63 mol/Kg) de Cd sont retrouvés respectivement dans AHFP et AHL. Ces taux sont inférieurs à ceux du zinc et supérieurs à ceux du plomb.

La spectroscopie IRTF permet donc d'observer des interactions entre le zinc ou le cadmium et les acides humiques. Les échanges cationiques permettant de passer d'une forme carboxylique à une forme carboxylate de zinc ou de cadmium se révèlent être correctement caractérisables sur les spectres.

3. Résultats et discussion

Modèles

Toutes les molécules modèles choisies donnent des formes sels de métaux (Pb, Zn et Cd). En utilisant la spectroscopie IRTF, on distingue clairement les formes acides (bandes liées aux acides carboxyliques et aux phénols) et les formes sels (bandes liées aux carboxylates et aux phénolates).

Les positions des bandes liées aux vibrations d'élongation antisymétrique des carboxylates pour chacun des modèles dépendent du rayon ionique du cation métallique présent. Cette corrélation, explicitée par Bellamy (1980), permet de distinguer, au sein d'un même environnement carboxylate, les cations métalliques Pb, Zn et Cd. On retrouve les nombres d'onde des $\nu_{\text{antisym.}}$ de COO^- de Pb inférieurs à ceux de Cd, eux mêmes inférieurs à ceux de Zn pour une même molécule (Tableau 20, Tableau 23 et Tableau 24).

Acides humiques

L'information spectroscopique principale que l'on peut observer est le rôle important que jouent les fonctions carboxyliques lors des interactions avec ces trois cations métalliques. A l'inverse, la caractérisation des interactions entre les fonctions de type phénol et les métaux est masquée sur les spectres IRTF par les différentes contributions organiques propres aux AH dans cette zone.

La corrélation observée pour les molécules modèles s'applique aux AH étudiés (AHL et AHFP). On retrouve une relation entre le cation métallique en présence et la position de la bande $\nu_{\text{antisym.}}$ des COO^- .

On peut comparer pour chaque AH, les taux de cations métalliques adsorbés. Les résultats figurent sur le Tableau 27.

	Pb	Cd	Zn	Acidité des COOH (nombre de sites/g)	Acidité totale (nombre de sites/g)
AHL	3,01E+20	3,79E+20	7,77E+20	3,99E+21	5,23E+21
AHFP	4,09E+20	5,90E+20	13,40E+20	2,52E+21	5,90E+21

Tableau 27 : Taux de cations métalliques adsorbés et des acidités pour AHFP et AHL

On constate que le cation le plus adsorbé est le zinc, puis le cadmium et enfin le plomb. En tenant compte du caractère divalent des liaisons de ces différents cations, on constate que leur quantité ne dépasse jamais le nombre de sites COOH présents dans les AH. L'hypothèse basée sur le fait que l'on ait uniquement des échanges cationiques lors des interactions étudiées est valable et reste très probable au vu des évolutions constatées par spectroscopie IRTF.

Les spectres IRTF des AHL ou AHFP pollués fortement en cations métalliques contiennent toujours la contribution des bandes spécifiques aux fonctions carboxyliques. Deux hypothèses sont envisageables (Piccolo et Stevenson, 1982) :

- Certains sites, en raison de la structure complexe des AH, ne sont pas accessibles aux cations métalliques (du aux encombrements stériques,...).
- Les interactions se déroulant en milieu acide, une compétitivité existe entre les protons présents en solution et les cations métalliques.

Pour illustrer ce phénomène, la Figure 47 contient 4 spectres dont AHF, AHFP, AHFP + solution de Pb^{2+} à 1 g/L (noté AHFPPb) et AHFPPb réacidifié. On constate que la bande d'élongation de C=O des COOH est toujours présente, même pour les formes sels. A l'inverse, un lavage acide d'une forme acide humique-plomb ne permet pas de libérer tout le plomb précédemment adsorbé. Pour l'exemple cité, sur les 140000 ppm de plomb adsorbé, il en reste 11000 ppm après lavage acide.

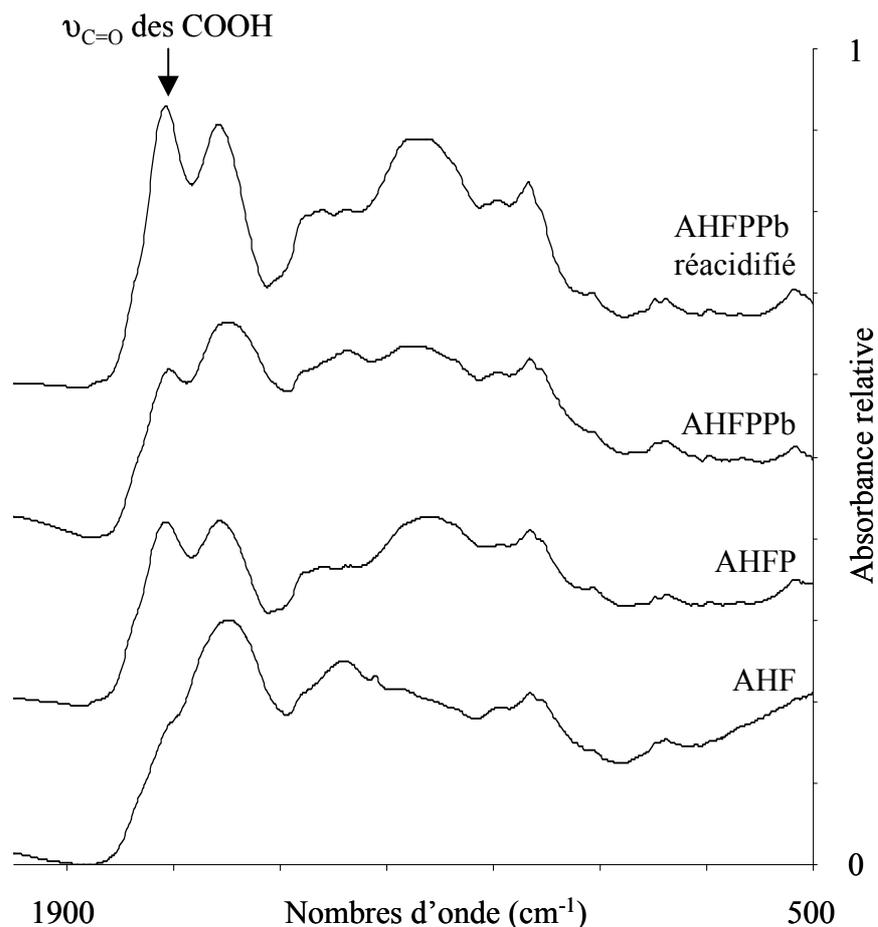


Figure 47 : Spectres IRTF des AHF, AHFP, AHFPPb et AHFPPb réacidifié

Les capacités d'interaction d'AHFP sont supérieures à AHL pour tous les cations métalliques.

L'hypothèse suivante est envisageable : Pour AHFP, beaucoup plus d'échanges cationiques ont lieu. Ce type d'échange se déroule plus facilement que l'échange COOH en COO-M (M : cations métalliques) en milieu acide. Dans ce cas, la capacité à interagir avec des cations métalliques n'est pas liée uniquement au nombre de sites COOH mais plutôt à la quantité des fonctions carboxylates et carboxyliques présentes dans les AH.

4. Conclusion

La spectroscopie IRTF a permis de caractériser les interactions AH – métaux se déroulant aux niveaux des fonctions carboxyliques et phénoliques, présentes en quantité importante dans les acides humiques.

Les mécanismes d'interaction observés sont des échanges cationiques et des échanges protons-cations au niveau des fonctions carboxylates et carboxyliques.

Les AH étudiés (AHL et AHFP) ont une forte capacité d'adsorption. Cette capacité est liée aux conditions telles que le pH, les concentrations en cations métalliques initiales et surtout la proportion en sites carboxylates par rapport aux sites carboxyliques.

Chapitre V

Applications au cas du plomb

Les évolutions spectrales étant correctement définies pour les interactions entre acides humiques et métaux lourds, il s'agit d'étudier maintenant les conditions dans lesquelles l'adsorption s'effectue et une partie des facteurs régissant ces interactions.

La comparaison des interactions entre un métal (le plomb) et différents acides humiques (AHL, AHFP et AHF) sous différentes conditions (pH et concentration en métaux) est abordée.

Suivant ces différentes conditions, il est mené une étude structurale et analytique afin de déterminer les interactions possibles entre H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , ... et Pb^{2+} pour les trois acides humiques.

1. Influence de la concentration

L'étude des interactions s'est effectuée pour un acide humique et un pH de départ imposé en faisant varier la concentration en cation plomb de 0 à 1 g/L. Le mode opératoire est détaillé en annexe C.

Les acides humiques étudiés sont les AHL, AHFP (forme acide) et AHF (forme sel). Les pH initiaux retenus correspondent soit aux pH des solutions de plomb de départ que l'on utilisera telles quelles, soit aux pH imposés à 3,0 et 4,5 (Tableau 28).

Pour un taux de plomb initial fixé à 0,1g/L, quelque soit l'AH et le pH initial, l'adsorption des cations plomb est de l'ordre de 90% à 98 %.

Pour les deux formes acides, quelque soit le pH initial et pour un taux de plomb initial de 1 g/L, les taux d'adsorption sont situés entre 42 % et 54 %.

Par contre, pour la forme sel, dans les mêmes conditions, les taux d'adsorption sont entre 93% et 96%.

Afin d'interpréter les différents phénomènes d'interaction suivant les AH utilisés, les résultats des dosages par ICP-AES des cations sodium, calcium et plomb sont détaillés pour les AHL (Tableau 29), AHFP (Tableau 30) et AHF (Tableau 31).

Les résultats montrent des similitudes de comportement entre les acides AHL et AHFP.

On constate qu'une fois les conditions d'équilibre atteintes, l'échange s'effectue essentiellement entre les protons et le plomb pour AHL et AHFP. En effet, pour ces deux éléments, les taux en calcium et sodium varient faiblement par rapport aux taux d'adsorption en cations plomb au cours des interactions et tous les pH finaux sont inférieurs aux pH initiaux.

AHF		Concentration initiale en Pb			
		Blanc	0,1 g/L	1 g/L	
non imposé		5,42	5,25	4,86	pH initial
		6,48	6,18	4,21	pH final
		0,0	5,8	50,3	Masse de Pb adsorbé (mg)
		1592	1584	1566	Bande de vibration asymétrique de COO⁻(cm⁻¹)
pH 3		3,00	3,00	3,00	
		6,00	5,66	3,75	
		0,0	6,0	48,6	
		1591	1584	1568	
4,5		4,50	4,50	4,50	
		6,26	6,07	4,08	
		0,0	5,9	50,0	
		1591	1590	1571	

AHFP		Concentration initiale en Pb			AHL		Concentration initiale en Pb		
		Blanc	0,1 g/L	1 g/L			Blanc	0,1 g/L	1 g/L
non imposé		5,47	5,13	4,61			5,74	5,02	4,99
		2,99	2,79	2,27	non imposé		3,19	2,95	2,4
		0,0	5,5	30,5			0,0	4,1	20,9
		1614	1615	1602			1608	1607	1596
pH 3		3,00	3,00	3,00	pH 3		3,00	3,00	3,00
		2,70	2,54	2,13			2,90	2,73	2,34
		0,0	5,5	29,1			0,0	5,2	25,6
		1615	1612	1603			1610	1610	1603
4,5		4,49	4,49	4,49	4,5		4,50	4,50	4,50
		2,93	2,81	2,17			3,21	2,94	2,43
		0,0	5,5	28,8			0,0	4,3	21,6
		1614	1614	1604			1611	1603	1604

Tableau 28 : Conditions opératoires et résultats des différentes séries avec AHF, AHFP et AHL

Lorsque l'on compare différents spectres IRTF de ces deux acides après interaction avec une solution de plomb (concentrée à 0,1 ou 1 g/L), on constate que la contribution des bandes spécifiques aux fonctions carboxyliques sont encore importantes. Les quantités maximum de plomb adsorbées dans nos conditions sont de l'ordre de 0,7 mol/Kg (Tableau 29 et Tableau 30). Les estimations du nombre de fonctions COOH présentes dans AHL et AHFP sont respectivement de 6,6 et 4,2 mol/Kg (Tableau 19).

On a constaté que pour les conditions à 1 g/L en plomb, les adsorptions sont de l'ordre de 50 % alors que les sites potentiels COOH sont largement suffisants. Il est clair que certains sites carboxyliques ne sont pas accessibles aux cations plomb.

Pour AHF, on a, en raison des fortes proportions en sodium et calcium, beaucoup d'échanges cations-cations qui doivent jouer un rôle important pour les conditions d'équilibre de ce système.

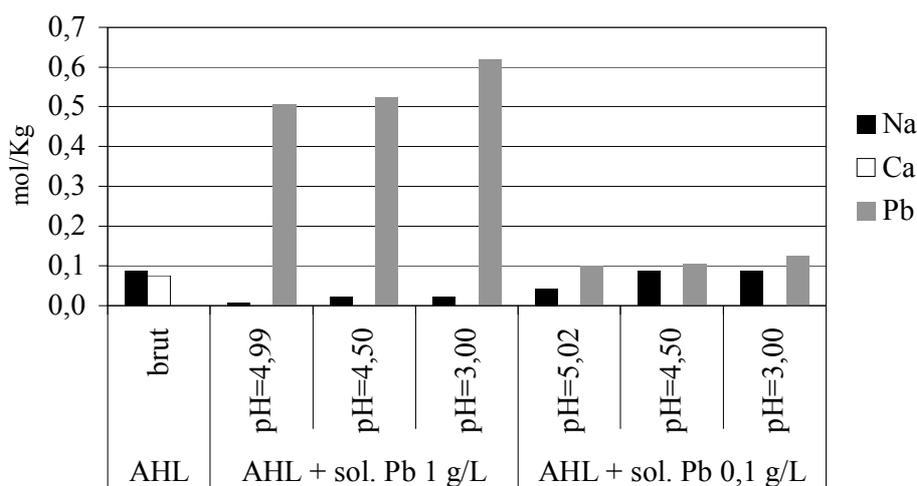


Tableau 29 : Résultats des dosages par ICP-AES pour AHL avant et après interaction avec Pb^{2+} (0,1 et 1 g/L)

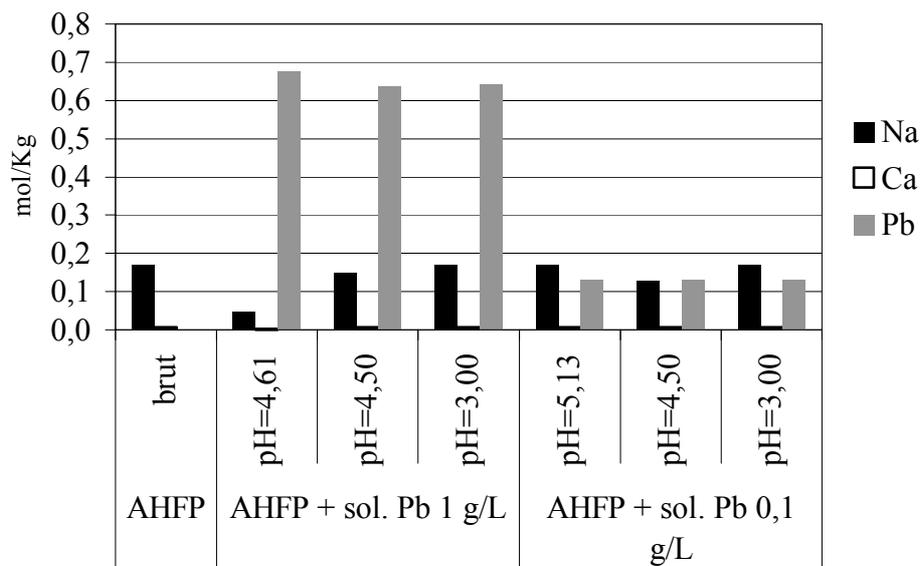


Tableau 30 : Résultats des dosages par ICP-AES pour AHFP avant et après interaction avec Pb^{2+} (0,1 et 1 g/L)

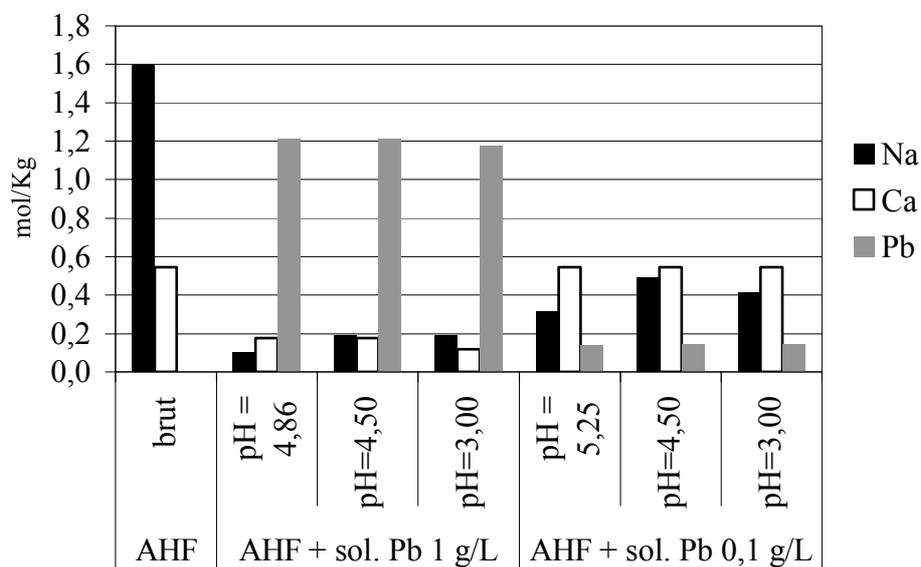


Tableau 31 : Résultats des dosages par ICP-AES pour AHF avant et après interaction avec Pb^{2+} (0,1 et 1 g/L)

Pour les trois séries étudiées, un dernier point important peut être souligné. Il existe une relation entre les données chimiques et spectroscopiques figurant dans le Tableau 28. Quelque soit le pH initial et pour un acide humique donné, plus les adsorptions en plomb sont importantes, plus la position de la bande de vibration d'élongation antisymétrique des COO^- décroît vers les bas nombres d'onde. Ce constat est illustré sur la Figure 48.

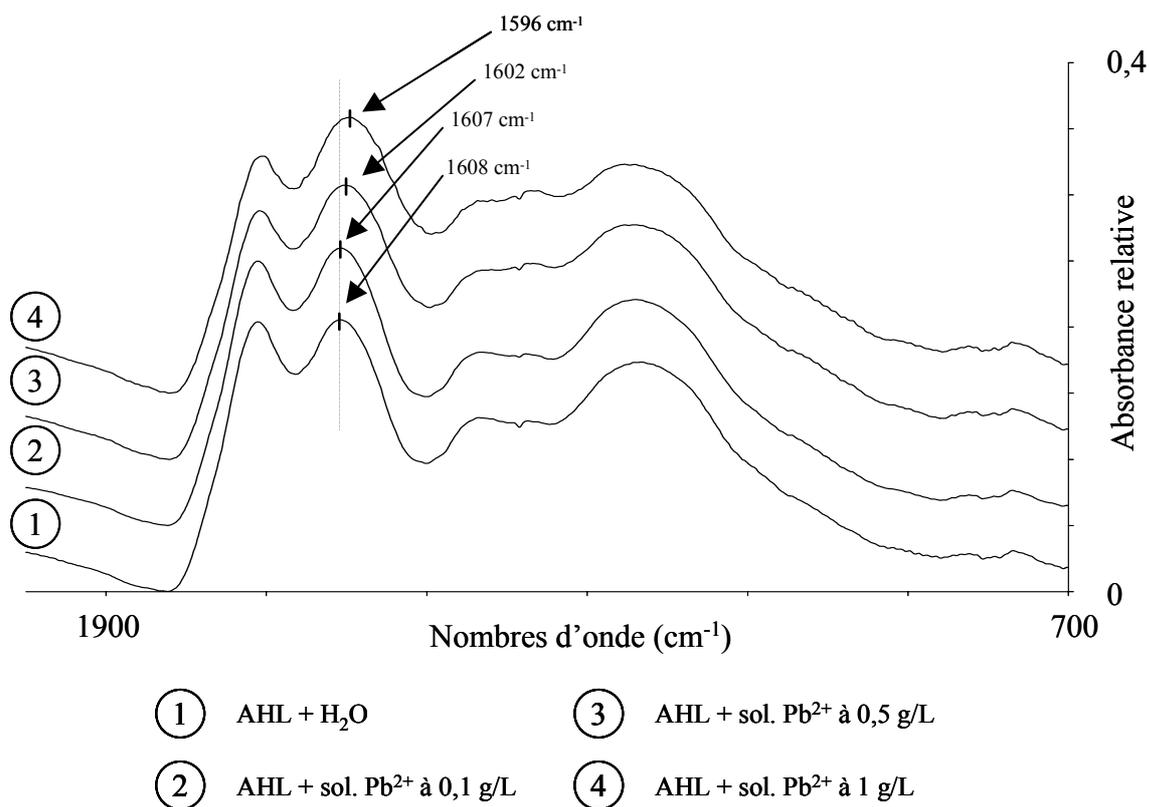


Figure 48 : Déplacement de la bande de vibration d'élongation antisymétrique des carboxylates en fonction de la concentration initiale en plomb pour le cas AHL

2. Influence du pH

pH initial de 3,00

- Pour les AHFP et AHL, tous les pH finaux sont inférieurs à 3,00. Ce comportement acide implique une libération de protons et cet effet est accentué quand la concentration initiale en plomb augmente. Des échanges ont essentiellement lieu entre les protons et le plomb. Les pourcentages de solubilisation sont très faibles.
- Pour les AHF, les résultats sont différents parce que tous les pH finaux sont supérieurs à 3,00. Cela correspond à une mise en solution de cations (particulièrement Na^+ et Ca^{2+}) et une absorption de H^+ . Cette absorption de protons décroît lorsque la concentration en Pb^{2+} augmente. Ces résultats sont confirmés par une forte solubilisation de l'AHF dans le blanc et la solution de Pb^{2+} à 0,1 g/L.

pH initial de 4,50

- Le même comportement que les séries effectuées à un pH = 3,00 pour AHL et AHFP est constaté.
- Pour AHF, le comportement diffère pour des solutions fortement concentrées en plomb (1 g/L). On n'a plus une absorption de protons mais une libération de ceux ci comme pour les autres cations. Dans ce cas, la conséquence est un pH final beaucoup plus faible que celui de départ.

pH initiaux non imposés

- On peut formuler les mêmes remarques que pour le cas d'un pH initial de 4,50 et cela pour les trois acides humiques étudiés.

3. Déplacement de la bande de vibration d'élongation antisymétrique des carboxylates

En ce concerne la variation de la bande de vibration d'élongation antisymétrique des fonctions carboxylates, une distinction est à effectuer entre AHF et les deux autres AH. Les déplacements observés sont entre la bande de l'AH (blanc) et celle du même AH mis en contact avec une solution de Pb^{2+} (1g/L) dans les mêmes conditions de pH initial.

Pour l'AHF, ces déplacements sont de l'ordre de 20 à 26 cm^{-1} et les taux d'adsorption en plomb sont d'environ 95 %.

Pour les deux autres acides humiques (AHL et AHFP), ces déplacements sont de l'ordre de 7 à 12 cm^{-1} et les taux d'adsorption en plomb sont compris entre 45 % et 55 %.

Lorsque l'on considère l'interaction entre l'AHF et une solution de plomb à 1 g/L, deux voies sont envisageables :

- Une interaction directe entre les deux composés (forme sel)
- Une interaction de manière indirecte en introduisant une phase de purification (passage par la forme acide).

Le taux d'adsorption en plomb est de 95 % pour la forme sel et de 55 % pour le passage par la forme acide.

Certaines fonctions COOH formées par la procédure de purification ne sont apparemment pas accessibles au cation plomb. Inversement, ces mêmes fonctions présentes sous forme de carboxylate de sodium et calcium essentiellement dans AHF sont accessibles. Deux hypothèses importantes peuvent alors être émises :

- Durant la transition d'une forme COO-Na ou COO-Ca en une forme COOH, des changements structuraux ont lieu. Ces changements structuraux ont pour conséquence une modification globale des propriétés de la molécule telle que la création de liaisons hydrogènes.

- De plus, le fait de travailler en milieu acide, semble faciliter les transitions de type COO-Na ou COO-Ca en COO-Pb plutôt que les transitions de type COOH en COO-Pb.

En définitif, les interactions entre le plomb et l'AHF se déroulent beaucoup mieux que celles avec les formes acides (AHL et AHFP).

4. Conclusion

Durant les interactions entre les acides humiques et le cation plomb, même si les spectres IRTF sont nettement moins résolus et beaucoup plus complexes que les spectres des molécules modèles, nous obtenons des informations et les évolutions spectrales entre les différents cas étudiés sont intéressantes. Pour un acide humique donné, il existe des relations entre les masses de plomb adsorbées et certaines bandes des spectres infrarouge.

Deux comportements ont été observés pour les acides humiques étudiés :

- Les formes acides AHL et AHFP entraînent de part leur structure une limitation au niveau des taux d'adsorption en plomb. Certains sites carboxyliques ne sont pas accessibles dans nos conditions.
- La forme sel AHF, à concentration identique aux deux autres acides, adsorbent beaucoup plus de cations plomb. Ce sont principalement des échanges cationiques qui régissent ce type d'interaction.

Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse s'intègre dans un programme de recherches concertées initié par la région Nord-Pas de Calais qui s'est fixée comme objectif « l'évaluation d'un site pollué en vue de sa requalification ». En effet, historiquement des sites industriels ont contaminé certains secteurs par émission de poussières chargées en espèces métalliques. La détermination de la fixation ou au contraire de la biodisponibilité des polluants métalliques dans les sols constitue maintenant une nécessité pour envisager le devenir des secteurs concernés. Cette approche des phénomènes moléculaires qui régissent la transformation des sols et la migration des métaux dans les sols puis vers la chaîne alimentaire est la seule qui permettra l'expression des véritables risques pour la santé humaine.

Dans ce contexte, notre travail s'intéresse plus particulièrement à la fraction organique échangeable des sols dans le but d'apporter une information moléculaire aux dosages atomiques réalisés par d'autres laboratoires régionaux. Avant d'entreprendre l'étude des extraits de sols représentatifs de la partie dynamique dont la forte réactivité est due aux fonctions carboxyliques et phénoliques, nous avons abordé l'étude par des molécules simples et des acides humiques de référence choisis comme modèles des systèmes naturels.

Une étude structurale et chimique a permis de mettre en évidence, d'une part, les propriétés communes aux acides humiques étudiés et les quantités importantes des fonctions carboxyliques et phénols qu'ils contiennent. Ces fortes quantités sont synonymes d'une forte activité en terme d'échange. Les acides humiques provenant de la leonardite (IHSS) et les acides humiques commerciaux purifiés se sont avérés adaptés à notre étude.

En ce qui concerne le suivi de l'interaction par la spectroscopie IRTF avec différents métaux lourds (Pb, Zn et Cd), les molécules modèles valident la méthode et les AH étudiés interagissent effectivement sur la fraction carboxylique. De plus, certaines informations spectrales sont liées au métal complexant. Suivant le métal choisi, on obtient des différences dans les spectres IRTF, différences confirmées par les modèles chimiques.

Les paramètres tels que le degré de pollution ainsi que le pH ont permis de constater que sous leur forme « acide » et « isolée », les AH sont de bons complexants mais ont des capacités bien inférieures aux mêmes AH sous la forme sel, plus proche des milieux naturels.

La forme acide leur procure une structure ou un arrangement de structure ne permettant plus certaines interactions observées sous la forme sel. Sous cette forme, les AH sont plus réactifs mais les transformations qu'ils subissent sont moins bien caractérisées par spectroscopie IRTF. En effet, les échanges protons-cations sont bien nets sur le spectre, contrairement aux échanges cations-cations moins spécifiques.

Enfin, les déplacements des bandes IRTF liées aux fonctions carboxyliques et carboxylates sont à étudier plus attentivement. Il existe un lien entre la position de ces bandes et le métal choisi, ainsi que la concentration en métal.

Les résultats obtenus sur des molécules modèles sont importants car ils semblent établir une capacité d'échanges importante des sites acides des AH lorsqu'ils sont à l'état de carboxylates, ce qui est vraisemblablement le cas dans les systèmes naturels. Cela est confirmé avec les résultats obtenus sur des échantillons réels puisqu'il avait été possible de les classer en fonction de leur taux de pollution sur la base d'informations spectroscopiques attribuables aux groupements carboxyliques-carboxylates. C'est dans cette voie que le travail devra être poursuivi. L'interprétation fine des résultats obtenus sur des échantillons naturels reste pour l'instant difficile. Des extractions spécifiques ne modifiant pas les interactions qui existent à l'état brut devront être mises en place. C'est finalement à ce niveau de l'investigation que seront valorisés les protocoles analytiques et spectroscopiques mis au point dans le présent travail.

Bibliographie

1850

WAY J. T., Journal of the Royal Agricultural Society of England, 11 (1850) pp 313-379.

1930

PAULING L., Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America, 16 (1930) pp 123-129.

HENDRICKS S. B. et FRY W. H., Soil Science, 29 (1930) pp 457-476.

1931

KELLEY W. P., DORE W. H. et BROWN S. M., Soil Science, 31 (1931) pp 25-55.

1952

MEHLICH A., Soil Science, 73 (1952) pp 361-374.

1953

SCHOFIELD R. K. et SAMSON H. R., Clay Minerals Bulletin, 2 (1953) pp 45-51.

1955

Association of Official Agricultural Chemists (AOAC), Methods of analysis, Banta, Menasha, Wisconsin (1955).

RICH C. I. et OBENSHAIN S. S., Proceedings - Soil Science Society of America, 19 (1955) pp 334-339.

1957

BROOKS J. D. et STERNHELL S., Australian Journal of Applied Science, 8 (1957) pp 206-221.

1960

HSU P. H. et RICH C. I., Proceedings - Soil Science Society of America, 24 (1960) pp 21-25.

SCHEFFER F. et ULRICH B., Humus and humusdüngung, Ferdinand Enke, Stuttgart (1960).

1963

MARTIN F., DUBACH P., MEHTA N. C. et DEUEL H., Zeitschrift für Pflanzenernährung
Düngung Bodenkunde, 183 (1963) pp 27-36.

1964

DUBACH P., MEHTA N. C., JAKAB T., MARTIN F. et ROULET N., Geochimica
Cosmochimica Acta, 28 (1964) pp 1567-1581.

1965

SCHNITZER M. et GUPTA U. C., Soil Science Society Proceedings, (1965) pp 274-277.

STEVENSON F. J., Methods of soil analysis, American Society of Agronomy, Madison,
(1965) pp 1409-1421.

1966

KONONOVA M. M., Soil organic matter, Pergamon, Oxford (1966).

1967

ATHERTON N. M., CRANWELL P. A., FLOYD A. J. et HAWORTH R. D., Tetrahedon, 23
(1967) pp 1653-1665.

STEELINK C. et TOLLIN G., Soil Biochemistry, Marcel Dekker, New York (1967) pp 147-
169.

1969

HOBSON L. A. et MENZEL D. W., Limnology and Oceanography, 14, 1 (1969) pp 159-163.

STEVENSON F. J. et BUTLER J. H. A., Organic Chemistry, Springer-Verlag, New York (1969) pp 534-557.

1971

MARTIN J. P. et HAIDER K., Soil Science, 111 (1971) pp 54-63.

SCHNITZER M., Soil Biochemistry, Vol. 2, Marcel Dekker, New York (1971) pp 60-95.

1972

SCHNITZER M., Proceedings - International Meetings on humic substances, Pudoc, Wageningen (1972) pp 293-310.

STEVENSON F. J. et GOH K. M., Soil Science, 113 (1972) pp 34-47.

1974

MALLEVIALLE J., Thèse, Université de Toulouse (1974).

SCHNITZER M. et SKINNER S. I. M., Soil Science, 118, 5 (1974) pp 322-331.

1975

HAIDER K., MARTIN J. P. et FILIP Z., Soil biochemistry, Vol. 4, Marcel Dekker, New York (1975) pp 195-244.

1977

FLAIG W., NAGAR B., SCOCHTING H. et TIETJEN C., FAO soil Bulletin, 35 (1977) pp 4-9.

1978

MATHUR S. P. et SCHNITZER M., Soil Science Society of America Journal, 42 (1978) pp 591-596.

PELLA E. et COLOMBO B., Mikrochimica Acta, 1 (1978) pp 271-286.

WERSHAW R. L. et PINCKNEY D. J., Science, 199 (1978) pp 906-918.

1979

FELLER C., Cahier de l'ORSTOM, série pédologique, XVII, 4 (1979) pp 339-346.

HARRICK N., Internal reflection spectroscopy. Harrick scientific corporation, New York (1979).

TURCHENEK L. W. et OADES J. M., Geoderma, 21 (1979) pp 311-343.

1980

BELLAMY L. J., The infrared spectra of complex molecules, volume two, Chapman and Hill, London (1980) pp 221-239.

1982

PICCOLO A. et STEVENSON F. J., Geoderma, 27, (1982) pp 195-208.

RIANDEY C., ALPHONSE P., GAVINELLI R. et PINTA M., Analisis, 10 (1982) pp 323-332.

1983

BOLLAG J. M. et LOLL M. J., Experientia, 39 (1983) pp 1221-1231.

FRIMMEL F. H. et GEYWITZ J., Fresenius Zeitschrift fur Analytische Chemie, 48 (1983) pp 3197-3204.

HULJEV D. et STROHAL P., Marine Biology, 73 (1983) pp 243-246.

STEELINK C., Humic substances in soil, sediment, and water, John Wiley, New York (1983) pp 457-476.

1984

GAUSSORGUES P., La thermographie infrarouge, principes-technologies-applications, Tec et doc Lavoisier, Paris (1984a) pp 63-72.

GAUSSORGUES P., La thermographie infrarouge, principes-technologies-applications, Tec et doc Lavoisier, Paris (1984b) pp 296-314.

1985

GODIN P., FEINBERG M. et DUCAUZE C., Environmental Pollution, Series B, 10 (1985) pp 97-114.

HAYES M. H. B., Humic substances in soil, sediment and water, John Wiley, New York (1985) pp 329-362.

MACCARTHY P. et RICE J. A., Humic substances in soil, sediment, and water, John Wiley, New York (1985) pp 527-559.

WERSHAW R. L., Humic substances in soil, sediment, and water, John Wiley, New York (1985) pp 561-582.

1986

MALCOLM R. L. et MACCARTHY P., Environmental Science and Technology, 20 (1986) pp 904-911.

SCHNITZER M. et PRESTON C. M., Soil Science Society of America Journal, 50 (1986) pp 326-350.

1987

SCHULTEN H. R., Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 12 (1987) pp 149-164.

1988

BALESDENT J., WAGNER G. H. et MARIOTTI A., Soil Science Society of America Journal, 52, 1(1988) pp 118-124.

FLAIG W., Humic substances and their role in the environment, Wiley, New York (1988) pp 75-92.

HATCHER P. G. et SPIKER E. C., Humic substances and their role in the environment, Wiley, New York (1988) pp 59-74.

HEDGES J. I., Humic substances and their role in the environment, Wiley, New York (1988) pp 45-58.

1989

BAES A. U. et BLOOM P. R., Soil Science Society of America Journal, 53 (1989) pp 695-700.

BLOOM P. R. et LEENHEER J. A., Humic substances II: in search of structure, Wiley, New York (1989) pp 409-446.

BRACEWELL J. M., HAIDER K., LARTER S. R. et SCHULTEN H. R., Humic substances II: in search of structure, Wiley, New York (1989) pp 181-222.

LAWSON G. J. et STEWART D., Humic substances II: in search of structure, Wiley, New York (1989) pp 641-687.

SCHNITZER M. et SCHUPPLI P., Soil Science Society of America Journal, 53 (1989) pp 1418-1424.

SENESI N. et STEELINK C., Humic substances II: in search of structure, Wiley, New York (1989) pp 373-408.

1990

FRANCOIS R., Reviews Aquatic Sciences, 3 (1990) pp 41-58.

SENESI N., Advances in Soil Science, 14 (1990) pp 77-95.

1991

MALCOLM R. L. et MACCARTHY P., Advances in soil organic matter research : The impact of agriculture and the environment, Redwood Press Ltd., Wiltshire, England (1991) pp 23-34.

MISHRA B. et SRIVASTAVA L. L., *Journal of the Indian Society of Soil Science*, 39 (1991) pp 635-640.

1992

BELLON-MAUREL V., Thèse de doctorat, Institut polytechnique de Toulouse (1992).

CHRISTENSEN B. T., *Advances in soil science*, Springer Verlag, New York (1992) pp 1-90.

1993

RICCA G., FEDERICO L., ASTORI C. et GALLO R., *Geoderma*, 57 (1993) pp 263-274.

1994

CRESSER M. S., AMSTRONG J., COOK J., DEAN J. R., WATKINS P. et CAVE M., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 9 (1994) pp 25R-85R.

SHIN H. S., MOON H., YANG H. B. et YUN S. S., *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 15, 9 (1994) pp 777-781.

SOCRATES G., *Infrared characteristic group frequencies*, Wiley, New York (1994) pp 11-17.

STEVENSON F. J., *Humus chemistry, genesis, composition, reactions*, 2nd ed., John Wiley, New York (1994) pp 212-235.

1995

DUCATOIR J. et LAMY I., *Analyst*, 120 (1995) pp 741-745.

SEVERINI F., RICCA G. et FRANCHI K., *Proceedings of the third national congress IHSS, Facolta di agraria, Universita di Bari publishers* (1995).

SPARKS D. L., *Environmental soil chemistry*, Academic press, San Diego (1995) pp 69-77.

VAN BREEMEN N., *Plant a. Soil n° spec. cycles biogéochimiques*, 168-169 (1995) pp 321-326.

1996

COHEN-TANNOUJDI C., DIU B. et LALOE F., Mécanique quantique, Tome I, Hermann, Paris (1996) pp 480-501.

FRANCIOSO O., SANCHEZ-CORTES S., TUGNOLI V., CIAVATTA C., SITTI L. et GESSA C., Applied Spectroscopy, 50 (1996) pp 1165-1174.

ISA de Lille, Laboratoire Sols et Environnement, INRA d'Arras, Laboratoire d'Analyses des Sols, PRC – Etude d'un secteur pollué par les métaux. Typologie et cartographie des sols (1996).

RENAUDAT E., DEA, Université Paris XII, Val de Marne, Créteil (1996).

ROBERT M., Le sol, une interface dans l'environnement, une ressource pour le développement. Masson, Paris (1996).

1997

CELI L., SCHNITZER M. et NEGRE M., Soil Science, 162, 3 (1997) pp 189-197.

DAVIES G., FATAFTAH A., CHERKASSKIY A., GHABBOUR E. A., RADWAN A., JANSEN S. K., PACIOLLA M. D., SEIN L. T., BUERMANN W., BALASUBRAMANIAN M., BUDNICK J. et XING B., Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, (1997) pp 4047-4060.

MASSART D. L., VANDEGINSTE B. G. M., BUYDENS L. M. C., DEJONG S., LEWI P. J. et SMEYERS-VERBEKE J., Handbook of chemometrics and qualimetrics : Part A, Elsevier, Amsterdam (1997) pp 519-556.

THIRY M., HUET-TAILLANTER S., MAUREL B., RAULO A., FORETTE N. et VAN OORT F., Rapport Ecole des Mines de Paris, LHM/RD/97/27 (1997) 89p.

1998

PANSU M., GAUTHEYROU J. et LOYER J.-Y., L'analyse du sol : échantillonnage, instrumentation et contrôle, Masson, Paris (1998) pp 205-229.

RIVERO C., PAOLINI J., SENESI N. et DIORAZIO V., Communications in Soil Science and Plant Analysis, 29 (1998) pp 2893-2904.

2000

BERTRAND D. et QANNARI E. M., La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques, Tec Doc, Paris (2000) pp 269-283.

LU X.Q., HANNA J.V. et JOHNSON W.D., Applied Geochemistry, 15 (2000) pp 1019-1033.

Index des figures

Figure 1 : Décomposition de la matière organique fraîche : humification et minéralisation ...	13
Figure 2 : Schéma du fractionnement de la matière organique des sols (humus)	15
Figure 3 : Modèle d'acide humique proposé par Stevenson (1982)	17
Figure 4 : Stock et flux d'éléments en trace dans les sols.....	30
Figure 5 : Réactions d'oxydation lors de la combustion.....	40
Figure 6 : Onde sinusoïdale d'amplitude E_0 et de longueur d'onde λ	43
Figure 7 : Courbe d'énergie potentielle en fonction du déplacement dans le cadre du modèle harmonique	44
Figure 8 : Courbe d'énergie potentielle en fonction du déplacement dans le cadre du modèle anharmonique	45
Figure 9 : Interféromètre de Michelson	48
Figure 10 : deux bandes spectrales espacées de d (gauche) et leur interférogramme (droite) .	50
Figure 11 : Transformée de Fourier d'une coupure de type boxcar	51
Figure 12 : Quelques fonctions d'apodisation (gauche) et leurs conséquences instrumentales après TF (droite)	52
Figure 13 A et B : Effet d'une onde discrète sans ZZF (gauche) et avec un ZZF=2 (droite) ...	53
Figure 14 : Principe de la transmission	55
Figure 15 : Principe de la réflexion totale atténuée sur diamant	56
Figure 16 : Spectres IRTF des échantillons bruts du PRC	61
Figure 17 : Résultats de l'ACP sur les spectres IRTF des échantillons bruts	62
Figure 18 : Spectres IRTF des échantillons du PRC extrait à l'acétone	63
Figure 19 : Résultats de l'ACP sur les spectres IRTF des échantillons extraits à l'acétone	64
Figure 20 : Spectres IRTF des fractions I et Is de MT4-C4.....	65
Figure 21 : Cliché au microscope d'un sol du PRC (haut) et spectres IRTF par microscopie des zones sélectionnées sur le cliché (bas)	67
Figure 22 : Spectres IRTF de MT2-C5 brut et des extraits AH de MT2-C5.....	68
Figure 23 : Spectre IRTF de AHF	71
Figure 24 : Spectres IRTF de AHF à différents pH.....	71

Figure 25 : Spectres IRTF de AHF (bas) et AHFP (haut)	74
Figure 26 : Spectre IRTF de AHL	76
Figure 27 : Interaction des métaux avec un environnement salicylique.....	77
Figure 28 : Interaction des métaux avec un environnement catéchol.....	77
Figure 29 : Interaction des métaux avec un environnement phtalique	78
Figure 30 : Métal dans une structure de type chélate	78
Figure 31 : Formules développées des modèles aromatiques.....	79
Figure 32 : Formules développées des modèles aliphatiques.....	80
Figure 33 : Spectres IRTF des molécules modèles aromatiques	81
Figure 34 : Spectres IRTF des molécules modèles aliphatiques	82
Figure 35 : Formules développées de la deuxième série de molécules modèles.....	85
Figure 36 : Spectres IRTF du xanthène 9 acide carboxylique et carboxylate de plomb	86
Figure 37 : Sels de Pb(II) des molécules modèles.....	90
Figure 38 : Spectres IRTF de l'acide benzoïque et du benzoate de plomb.....	91
Figure 39 : Spectres IRTF du catéchol et du catécholite de plomb(II).....	92
Figure 40 : Spectres IRTF de AH extrait de MT2-C5 pollué (1g/L) et non pollué en plomb..	94
Figure 41 : Spectres IRTF de AHFP pollué (1g/L) et non pollué en plomb	95
Figure 42 : Spectres IRTF de AHL pollué (1g/L) et non pollué en plomb	95
Figure 43 : Spectres IRTF de l'acide benzoïque, du benzoate de zinc et de cadmium.....	97
Figure 44 : Spectres IRTF du catéchol, du catécholite de zinc et de cadmium	98
Figure 45 : Spectres IRTF de AHFP pollué (1g/L) et non pollué en zinc	100
Figure 46 : Spectres IRTF de AHFP pollué (1g/L) et non pollué en cadmium.....	101
Figure 47 : Spectres IRTF des AHF, AHFP, AHFPPb et AHFPPb réacidifié	104
Figure 48 : Déplacement de la bande de vibration d'élongation antisymétrique des carboxylates en fonction de la concentration initiale en plomb pour le cas AHL.	111

Index des tableaux

Tableau 1 : Désignation internationale des principaux horizons.....	12
Tableau 2 : Classification et propriétés générales des substances humiques	16
Tableau 3 : Composition élémentaire des acides humiques et fulviques	18
Tableau 4 : Différentes approches de dégradation	20
Tableau 5 : Principales régions du spectre RMN ¹³ C.....	24
Tableau 6 : Principales caractéristiques des sols étudiés.....	33
Tableau 7 : Principales caractéristiques des fractions globales des échantillons étudiés.....	35
Tableau 8 : Teneurs en matière organique des fractions légères (l)	65
Tableau 9 : résultat des dosages des principaux éléments présents dans les AH extrait de MT2-C5	69
Tableau 10 : Analyse élémentaire de 3 extraits du même lot d'AHF	70
Tableau 11 : Dosage des principaux éléments présents dans AHF par ICP-AES	70
Tableau 12 : Attribution de spectres IRTF de différents acides humiques.....	72
Tableau 13 : Dosage élémentaire de 3 extraits du même lot d'AHFP et moyenne.....	73
Tableau 14 : Dosage des principaux éléments présents dans AHFP par ICP-AES.....	73
Tableau 15 : Dosage élémentaire de AHL.....	75
Tableau 16 : Dosage des principaux éléments présents dans AHL par ICP-AES.....	75
Tableau 17 : Attribution des bandes carboxyliques et phénols des modèles aromatiques	80
Tableau 18 : Attribution des bandes carboxyliques et alcools des modèles aliphatiques	83
Tableau 19 : Résultats des dosages des acidités COOH et totale pour quelques molécules modèles et AHFP	84
Tableau 20 : Attribution des bandes IRTF carboxylates des différents sels de plomb	89
Tableau 21 : Attributions des bandes carboxyliques et carboxylates des AH et AH + Pb (1g/L)	93
Tableau 22 : Dosage par ICP-AES des principaux cations présents dans les AH et les AH + Pb (1g/L).....	93
Tableau 23 : Attributions des bandes IRTF carboxylates des différents sels de zinc	97
Tableau 24 : Attributions des bandes IRTF carboxylates des différents sels de cadmium	98

Tableau 25 : Attributions des bandes carboxyliques et carboxylates des AH et AH + Zn (1g/L)	99
Tableau 26 : Attributions des bandes carboxyliques et carboxylates des AH et AH + Cd (1g/L)	100
Tableau 27 : Taux de cations métalliques adsorbés et des acidités pour AHFP et AHL	103
Tableau 28 : Conditions opératoires et résultats des différentes séries avec AHF, AHFP et AHL	108
Tableau 29 : Résultats des dosages par ICP-AES pour AHL avant et après interaction avec Pb^{2+} (0,1 et 1 g/L)	109
Tableau 30 : Résultats des dosages par ICP-AES pour AHFP avant et après interaction avec Pb^{2+} (0,1 et 1 g/L)	110
Tableau 31 : Résultats des dosages par ICP-AES pour AHF avant et après interaction avec Pb^{2+} (0,1 et 1 g/L)	110

Annexes

Annexe A : Protocole d'extraction des acides humiques de l'IHSS

Le protocole, détaillé par 22 étapes, est le suivant (Hayes, 1985) :

- 1) Séchage de l'échantillon
- 2) Passage de l'échantillon séché dans un tamis 2 mm
- 3) Ajout de HCl 1M pour obtenir un pH entre 1 et 2 à t° ambiante
- 4) Ajustage avec une solution de HCl 0,1M afin d'avoir un rapport 10mL/1g d'échantillon séché
- 5) Mise sous agitation pendant 1h et séparation (après décantation) par centrifugation légère
- 6) Neutralisation du résidu solide avec NaOH 1M jusqu'à pH=7,0 (à effectuer sous N₂)
- 7) Ajout de NaOH 0,1M pour obtenir un rapport 10:1 (à effectuer sous N₂)
- 8) Mise sous agitation au minimum 4h et collecte de la phase liquide par décantation ou centrifugation
- 9) Acidification de la solution avec HCl 6M sous agitation constante jusqu'à pH=1,0
- 10) Laisser reposer pendant 12 à 16h
- 11) Centrifugation et récupération de la phase solide (acides humiques)
- 12) Ressolubilisation des acides humiques avec un volume minimum de KOH 0,1M sous N₂
- 13) Ajout de KCl solide pour atteindre une concentration finale de 0,3M en K⁺
- 14) Centrifugation à grande vitesse et récupération de la solution
- 15) Reprécipitation des acides humiques par ajout de HCl 6M sous agitation constante jusqu'à pH=1,0
- 16) Laisser reposer le mélange durant 12 à 16h
- 17) Centrifugation et récupération de la phase solide (Acides humiques)
- 18) Dans un flacon plastique, ajout des acides humiques dans une solution 0,1M HCl/0,3M HF et mise sous agitation toute une nuit à t° ambiante
- 19) Centrifugation et calcul du taux de cendres

- 20) Répétition de l'opération 18) et 19) tant que le taux de cendres est supérieur à 1%
- 21) Dialyse avec H₂O distillée et répétition de l'opération tant qu'il y a des Cl⁻ libérés (test avec le nitrate d'argent)
- 22) Séchage des acides humiques

Annexe B : Protocole de purification des acides humiques Fluka

Le protocole de purification s'est déroulé de la manière suivante :

- 10g d'acide humique Fluka (AHF) sont mis en contact avec 100mL d'une solution de soude à 0,1M.
- Le mélange est effectué dans des flacons plastiques, bouchés et mis sous atmosphère inerte (N₂) et sous agitation mécanique pendant 24h.
- Le mélange est ensuite centrifugé pendant 1h à 2400 tours/min, puis passé au travers d'une membrane micropores 0,4μ.
- La solution récupérée est ensuite acidifiée par ajout de HCl 0,1M jusqu'à pH=1,00 et laissée à décanter 24h.
- La solution est à nouveau centrifugée pendant 1h à 2400 tours/min.
- La partie insoluble (AH) est enfin lavée par HCl 0,1M afin d'éliminer l'excès de NaCl formé durant la purification.

Annexe C : Protocole d'interaction entre les acides humiques et les métaux

Toutes les interactions entre acides humiques et cations métalliques se sont déroulées de la manière suivante :

- Le rapport 200 mg d'échantillon solide (tous types de AH) + 50 mL de solution (H₂O ou solution métallique) a été choisi pour toutes les manipulations. Pour les manipulations à des pH imposés, une solution de HNO₃ est employée pour amener et stabiliser au pH initial voulu.
- Le mélange est effectué dans des flacons plastiques, bouchés et mis sous atmosphère inerte (N₂) et mis sous agitation mécanique pendant 24h.
- Le mélange est ensuite centrifugé pendant 1h à 2400 tours/min, puis passé au travers d'une membrane micropores 0,4μ.

- La solution est conservée pour dosage par ICP-AES des métaux étudiés.
- La partie AH est séchée puis étudiée par spectroscopie IRTF.

Annexe D : Produits commerciaux utilisés

Produits chimiques	Société	Formule semi-développée
Acide Acétique	Fluka	CH ₃ -COOH
Acide Benzoïque	Fisher Chemicals	C ₆ H ₅ -COOH
Acide Citrique	Prolabo	HO-C-(COOH) (CH ₂ COOH) ₂
Acide Phtalique	Fluka	HOOC-C ₆ H ₄ -COOH
Acide Salicylique	Fluka	HO-C ₆ H ₄ -COOH
Acide Tartrique	Fisher Chemicals	HOOC-(HO-CH) ₂ -COOH
Catéchol	Prolabo	C ₆ H ₄ -(OH) ₂
Phénol	Prolabo	C ₆ H ₅ -OH
Anthrarobin	Aldrich	en raison de leur complexité de structure, ces diverses molécules sont représentées sur la Figure 35
Anthrarufin	Aldrich	
Acide anthraflavique	Aldrich	
2,2' bipyridine- 4,4' acide carboxylique	Aldrich	
Xanthène 9- acide carboxylique	Aldrich	
1,3 dihydroxy- 9 acridine acide carboxylique	Aldrich	
Anthraquinone 2- acide carboxylique	Aldrich	
2,2' biquinoline- 4,4' dicarboxylate de potassium trihydraté	Aldrich	
Nitrate de plomb(II)	Fluka	Pb(NO ₃) ₂
Nitrate de zinc(II)	Fluka	Zn(NO ₃) ₂
Nitrate de cadmium(II)	Fluka	Cd(NO ₃) ₂
Hydroxyde de sodium	Verbiese	NaOH
Acide chlorhydrique 36%	Verbiese	HCl
Acide nitrique 69%	Verbiese	HNO ₃
Acétate de calcium	Fluka	(CH ₃ COO) ₂ Ca
Hydroxyde de baryum	Fluka	Ba(OH) ₂
Bromure de potassium	Fluka	KBr

Annexe E : Limite de détection des éléments dosés par ICP-AES

Eléments	Limite de Détection ($\mu\text{g/L}$)
Al	1,50
Ca	0,03
Cd	1,50
Fe	1,50
K	10,00
Mg	0,10
Na	1,00
Pb	14,00
Si	5,00
Zn	0,90

Contribution à l'étude des interactions de la matière organique des sols avec les métaux lourds. Etude structurale et analytique de molécules modèles

Résumé : Dans de nombreux pays industriels (Etats-Unis, Europe,...) et en particulier en France dans la région Nord-Pas de Calais, les activités minières et de fonderie ont pollué les sols environnants ainsi que les sédiments des eaux fluviales en espèces métalliques. Il s'avère nécessaire dorénavant d'évaluer le comportement de ces éléments en terme de risques pour la santé humaine. Dans ce contexte, par le choix de modèles des systèmes naturels, la fraction organique échangeable des sols est étudiée du point de vue des interactions avec divers cations métalliques (Pb, Cd et Zn). Ces modèles, composés de molécules simples et de différents acides humiques, ont permis de mettre en évidence les fortes activités d'échanges des systèmes naturels. L'implication des groupements fonctionnels carboxyliques et phénols pour l'interaction se révèle importante et parfaitement caractérisable par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, outil complémentaire idéal pour l'obtention d'informations moléculaires. L'étude en fonction de paramètres chimiques tels que le degré de pollution ainsi que le pH a permis de constater que les acides humiques ont des capacités d'interactions différentes suivant leurs structures. Sous forme acide et isolée, un acide humique a des capacités bien inférieures à interagir par échange cationique que ce même acide humique sous forme de sel, généralement plus proche des systèmes naturels.

Mots clés : Acides humiques, Spectroscopie, Infrarouge, Matière organique, Sol, Pollution, Métaux lourds.

Contribution to the study of the interactions between soil organic matter and heavy metals. Structural and analytical study of model molecules

Summary : In many industrial countries (USA, Europe,...) and most particularly in the region of the north of France, mining and founding activities have polluted the surrounding soils as well as sediments of fluvial waters with metal species. Hence, it is now necessary to evaluate the behaviour of these elements in terms of risks to human health. In this context, with the help of models of natural systems, the exchangeable organic part of soils is studied with respect to interactions with metal cations (Pb, Cd and Zn). These model systems, composed of simple molecules and different humic acids, have revealed the great exchange capacity of natural systems. The implication of phenol and carboxylic functions for the interaction is important and well characterizable with Fourier transform infrared spectroscopy, an ideal complementary tool for obtaining molecular information. The study as a function of chemical parameters such as the degree of pollution and the pH, show that humic acids have different interaction capacities depending on their structures. In its protonated and isolated form, a humic acid is less capable of interacting via cationic exchange than is the same humic acid in its salt form, which is generally closer to that of natural systems.

Keywords : Humic acids, Spectroscopy, Infrared, Organic matter, Soil, Pollution, Heavy metals.

Discipline : Instrumentation et Analyses Avancées, Ecole Universitaire des Ingénieurs de Lille, EUDIL, USTL, 59655 Villeneuve d'Ascq, France.

Laboratoire : Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, LASIR, CNRS UMR 8516, USTL, Bat C5, 59655 Villeneuve d'Ascq.