Burgat Aude 12 mai-05 juillet 2014

RAPPORT DE STAGE
BTS Chimiste
Lycée Déodat de Séverac

SUJET : La chimie du sol

Stage effectué au Laboratoire «Évolution et Diversité Biologique» de l'ENFA
2 route de Narbonne 31326 Castanet Tolosan,
Sous la direction de Christine Ducamp, enseignant-chercheur
Du 12 mai au 5 juillet 2014

Sommaire

Remerciements …….. 2
Présentation de l'entreprise ……... 4
I. Introduction ……..10

II. Quelques generalites sur les sols …… 11
a) Les differents types de sols ……..11
b) Definition du pH d'un sol ……...11
c) La capacite d'echange des cations (CEC) ……. 11

III.La floculation des acides humiques …….. 13
a) Definition : …….. 13
b) Floculation et dispersion : …… 14
1) Avec un acide et une base: ……. 14
c) Pouvoir de floculation et de dispersion des differents ions: …… 14
1) Les cations trivalents et bivalents: ……14
2) Les cations monovalents : ……...15
d) Mecanismes de la floculation et consequences : ……...15
1) Mecanisme permettant la floculation : ……...15
2) Consequences : ……15
Protocole floculation des acides humiques: ……17
e) Conclusion : ……..24

IV.La complexation des ions metalliques du sol ……..24

V.Cations echangeables dans un sol……32

VI.La capacite d'echange cationique et l'influence de certains parametres ……... 43

VII.Cations acides et cations d'acidites negligeables (CAN) ……48

VIII.Conclusion …….. 63
Bibliographie ……... 72

I. Introduction

Du 12 mai au 5 juillet, j'ai effectué un stage au sein de l'entreprise de l'ENFA située sur le complexe agricole de Auzeville-Tolosane. Au cours de celui-ci, dans le département EAT (environnement agriculture territoire), j'ai pu m'intéresser à la chimie du sol et à ses phénomènes.

Ce stage a été l'opportunité pour moi de mettre en application mes connaissances en chimie que j'ai pu acquérir lors de ma première année de BTS chimiste. Mais aussi d'en apprendre plus sur le secteur de l'agronomie et le mettre en relation avec la chimie.

Au delà d'enrichir mes connaissances, ce stage m'a permis de comprendre dans quelle mesure le domaine de la chimie peut m'ouvrir certaines portes pour mon avenir.

L'élaboration de ce rapport a pour but de décrire les activités et expériences auxquelles je me suis confrontée pour comprendre les phénomènes du sol liés à la chimie.

Lors de ce stage j'ai donc pu m'intéresser aux phénomènes suivants :

- Complexation des ions Fe^{3+}
- Application de la complexation : acidité des cations dans l'eau
- Floculation des acides humiques
- Cations d'acidité négligeable
- Basicité de la chaux vive et éteinte
- Capacités d'échanges des cations (C.E.C)

Chaque protocole que j'ai pu établir sont dans un premier temps testés avec des solutions à 1 mol/L, puis à 0,1 mol/L pour des raisons de sécurités. On choisira également les conditions les plus optimales pour que ces protocoles puissent être réalisés dans le cadre de l'enseignement.

II. Quelques généralités sur les sols

a) Les différents types de sols :

Les sols sont classés dans différentes catégories.
Il existe :

- les sols sableux, qui sont peu fertiles et ne retiennent presque pas les éléments nutritifs tel que les ions Ca^{2+}, Mg^{2+} ou encore NH_4^{+}.
- Les sols argileux qui au contraire absorbent facilement les cations nutritifs cités précédemment.
- Les sols calcaires, souvent très riche en chaux. Ils sont très basiques et les cations y sont mal retenus, ce qui peut entraîner par exemple un manque de fer pour les plantes (chlorose ferrique).
- Les sols humifères qui sont légèrement acides et riches en humus[1], et retiennent facilement l'eau et les nutriments.

b) Définition du pH d'un sol:

Le pH est une mesure permettant de déterminer l'acidité d'un sol (concentration en ions H^+).
On peut classer le sol selon son acidité de la manière suivante:

- $pH < 4 \rightarrow$ sol très acide
- $4,5 < pH < 6,5 \rightarrow$ sol faiblement acide
- $6 < pH < 7 \rightarrow$ sol avec une bonne qualité minéral et nutritive
- $pH > 7 \rightarrow$ sol calcaire et salin (sol basique)

c) La capacité d'échange des cations (CEC)

La terre et la matière organique présente dans celle-ci porte une charge résultante négative. Pour assurer sa neutralité électrique, des cations sont nécessaires. Ces derniers sont donc adsorbés par un complexe absorbant. Les cations sont attirés donc adsorbés. Mais des mécanismes très différents sont possibles, comme **l'échange de cations adsorbés, qui sont responsables de la CEC (capacité d'échange cationique).**

1 Humus: résulte de la décomposition de la matière organique.

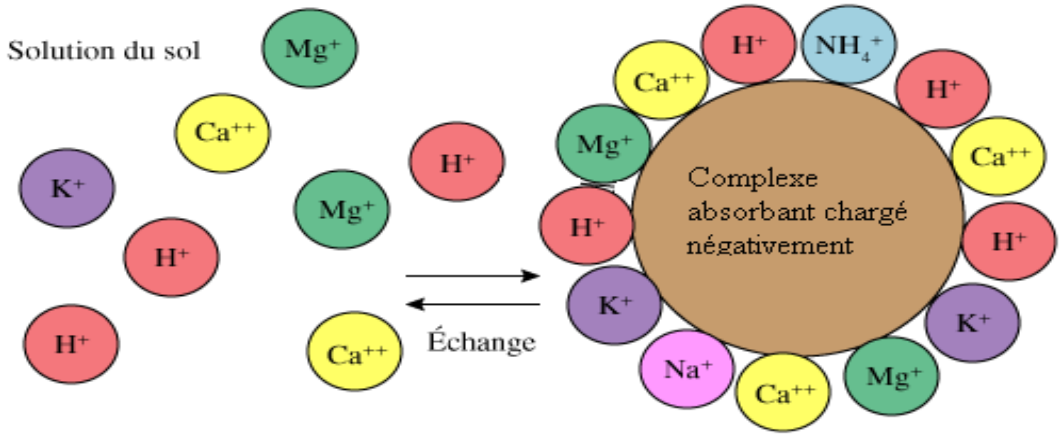
Burgat Aude 12 mai-05 juillet 2014

La capacité d'échange cationique d'un sol est la quantité de cations (ions chargés positivement) que celui-ci peut retenir grâce à un complexe absorbant à un pH donné.
L'unité de la CEC est la mol/kg.
Chaque sol a une CEC précise qui correspond à la quantité de cations qu'il peut fixer à un pH donné. Ces cations ont des propriétés acides (fortes ou faibles).
Il est préférable que ce soit des acides faibles qui occupent les sites de fixations comme Ca^{2+},Mg^{2+}, K^+ ou NH_4^+ car les cations d'acidité faible sont plus nutritifs pour le sol.

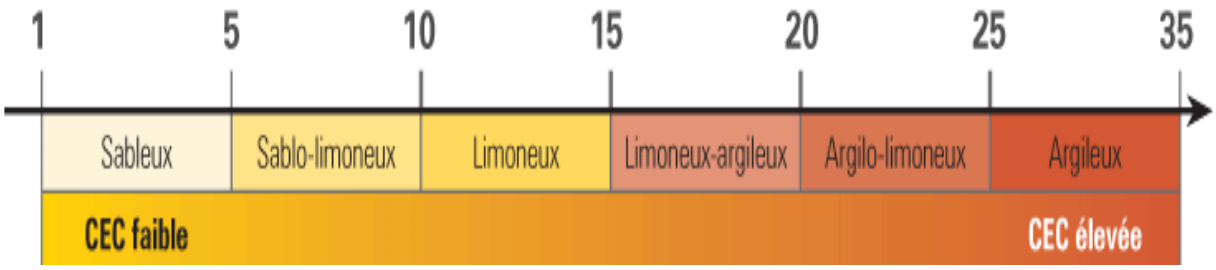
La CEC s'estime à différentes valeurs de pH: le pH du sol (CEC effective) et un pH imposé (CEC Metson à pH 7).

- La valeur de la CEC effective dépend de la nature du cation dominant sur le système absorbant, la nature du cation saturant. C'est la CEC que l'on mettra en évidence lors de nos expériences.

<u>Remarque :</u> Les cations H^+ peuvent eux aussi être absorbés par les complexes ; ces cations ont des propriétés acides qui augmentent le pH du sol. Par méthode de chaulage (apport de $Ca(OH)_2$), les H^+ seront échangés par les ions Ca^{2+}.
La capacité d'échange d'un sol est saturée (taux de saturation) quand tous les H^+ du complexe sont remplacés par des cations tel que Ca^{2+}, Mg^{2+} et K^+.



→ Nous allons mettre au point différentes expériences pour mettre en évidence l'intensité de l'absorbance de certains cations, le phénomène de la CEC effective et le faire évoluer en fonction de certains paramètres comme le pH et le type de terre.



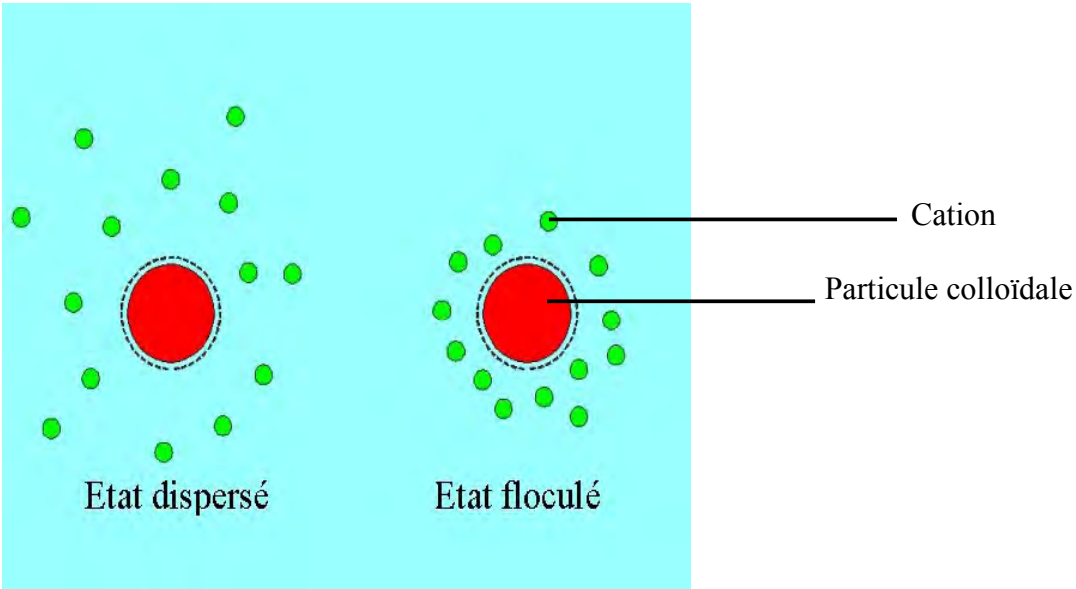
III. La floculation des acides humiques

a) Définition :

- *Floculation: Processus au cours duquel des matières en suspension s'agglomèrent pour former des particules plus grosses. La floculation peut-être un processus naturel ou être accéléré par des agents floculants. Les agents floculants neutralisent, à la surface des particules colloïdales d'acides humiques, les charges négatives et permettent leurs agrégations.*

A leur surface, les particules colloïdales sont chargées négativement, comme les acides humiques[2] ou les argiles, et attirent donc les cations. Les cations bivalents ou trivalents se lient plus facilement à ces charges négatives que les cations monovalents. C'est la *floculation cationique.*

Lorsqu'il n'y a pas floculation, les macros-particules minérales sont à l'état de dispersion. Elles ne forment pas une solution avec l'eau, c'est ce que l'on appelle une suspension colloïdale.



2 Acide humique : Constituant majoritaire de l'humus il est capable de se lier fortement à d'autres corps présents dans le sol.

b) Floculation et dispersion :

1) Avec un acide et une base:

Lors de notre expérience, on a ajouté à un extrait humique d'une part une solution d'acide chlorhydrique et d'une autre une solution d'hydroxyde de sodium.
Par l'ajout de l'acide chlorhydrique, on a pu observer le phénomène de floculation par les ions H^+ qui ont été libérés.

AcideHumique$^-$ + H$^+$ = [AcideHumique H]

D'une autre part, lors de l'ajout de l'hydroxyde de sodium, des ions OH^- sont libérés. Ces ions étant chargés négativement éloignent les cations Na^+ des micelles et provoquent la dispersion de l'acide humique.

Conclusion : Lors de l'ajout d'un acide, les ions H^+ provoquent la floculation des acides humiques. Si on y rajoute une base, les anions OH^- forment avec les cations H^+ des molécules H_2O. La concentration en ions H^+ a donc diminué et provoque la dispersion des acides humiques.

c) Pouvoir de floculation et de dispersion des différents ions:

Les ions K^+ et Na^+ ont un très faible pouvoir floculant. Ce sont des ions monovalents fortement hydratés ne pouvant pas se rapprocher des particules colloïdales.
Au contraire, les ions Ca^{2+}, Mg^{2+} et Al^{3+} sont des cations plurivalents et peu hydratés et ont donc un pouvoir de floculation très rapide.

1) Les cations trivalents et bivalents:

Les cations Ca^{2+} et Mg^{2+} ont tous deux un pouvoir floculant assez important pour le sol. Les ions calcium sont les floculants majoritaires, car ils sont nutritifs et apportés à des terres acides par la méthode du chaulage.
L'ion Mg^{2+} a une action analogue à celle de Ca^{2+}, mais il est moins énergique. Comme on le verra lors de notre expérience, Mg^{2+} ne permet pas une floculation aussi rapide que Ca^{2+}.

Les ions calcium et magnésium sont très présents dans les sols neutres ou légèrement basiques ; ce sont leurs principaux floculants.
Dans un sol acide (ou milieu acide), les cations Al^{3+} appliquent de façon importante leur action floculante.

L'ion H^+ (H_3O^+) est un cation plurivalent qui a un pouvoir floculant assez important. La floculation des acides humiques par les ions H^+ est possible grâce à l'établissement de multiples liaisons hydrogènes.

2) Les cations monovalents :

Les cations monovalents tel que K^+ et Na^+ sont des ions très hydratés qui ne peuvent se rapprocher des particules colloïdales des acides humiques.

d) Mécanismes de la floculation et conséquences :

1) Mécanisme permettant la floculation :

La floculation est due à l'existence de nombreuses liaisons.
Il existe les liaisons hydrogènes qui s'établissent avec les fonctions acide carboxylique RCOOH et les ions carboxylate $RCOO^-$, présent dans les acides humiques.
Les liaisons de complexations sont aussi responsables de la floculation. Les extraits humiques sont chargés négativement. En présence de cations, ils établissent des liaisons avec ces derniers.

2) Conséquences :

Les cations permettant la floculation, sont important pour la stabilité du sol. Mais en fonction du pH, ces cations ne sont pas forcement disponibles. Comme on peut le voir sur la figure suivante, les cations Ca^{2+}, Mg^{2+} et Al^{3+} ne sont pas disponibles à un pH compris entre 5,5 et 6,5. A ce pH, on trouve donc un sol peu stable et qui se dissocie facilement.

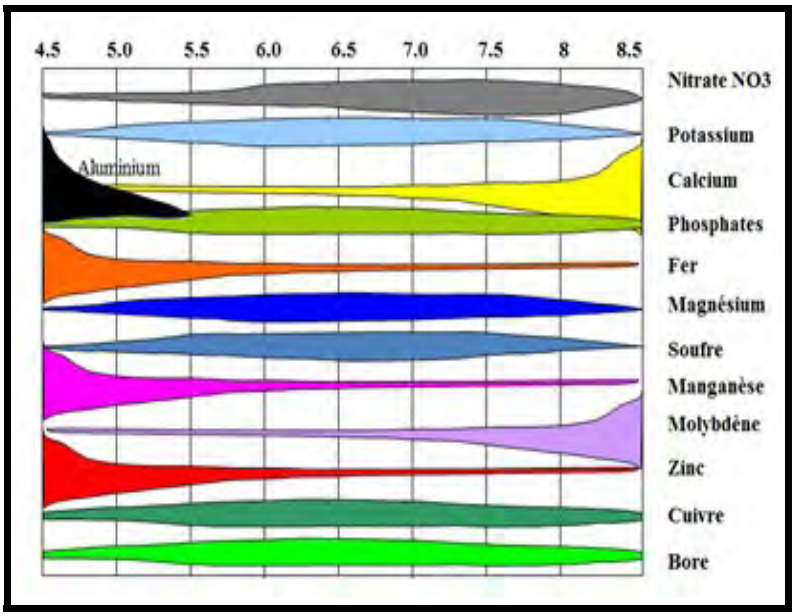


Diagramme représentant la disponibilité des ions en fonction du pH du sol, d'après Truog.

Burgat Aude 12 mai-05 juillet 2014

Protocole floculation des acides humiques:

Matériel :

- ✗ Extraits humiques
- ✗ Hydroxyde de sodium à 1 mol/L et 0,1 mol/L
- ✗ Acide chlorhydrique à 0,1mol/L et 1mol/L
- ✗ Chlorure de potassium ($K^+ + Cl^-$) de magnésium ($Mg^{2+} + 2Cl^-$), de calcium ($Ca^{2+} + 2Cl^-$) et d'aluminium ($Al^{3+} + 3Cl^-$) à 1mol/L et 0,1mol/L.
- ✗ Eau de chaux ($Ca^{2+} + 2OH^-$)
- ✗ Tubes à essai
- ✗ Tourbe

Préparation de l'extrait humique :

Dans un bécher, ajouter environ 20g de tourbe avec une solution d'hydroxyde de sodium à 1 mol/L. Laisser décanter pendant 1 semaine. Prélever le surnageant, ajouter de l'eau jusqu'à avoir un pH neutre.

Protocole test de floculation:

- **Dans 8 tubes à essai, verser 3mL d'extrait humique.**
- **Dans le tube :**
  - (2) ajouter 3mL d'eau de chaux
  - (3) ajouter 3 mL d'acide chlorhydrique à 1mol/L
  - (4) ajouter 3mL d'une solution de chlorure de potassium à 1 mol/L
  - (5) ajouter 3mL d'une solution de chlorure de magnésium à 1 mol/L
  - (6) ajouter 3mL d'une solution de chlorure de calcium à 1 mol/L
  - (7) ajouter 3mL d'une solution de chlorure d'aluminium à 1 mol/L
  - (8) ajouter 3mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 1mol/L
- **Homogénéiser les 7 tubes.**
- **Laisser reposer.**
- **Réaliser la même expérience avec une concentration de 0,1mol/L**

Résultats :

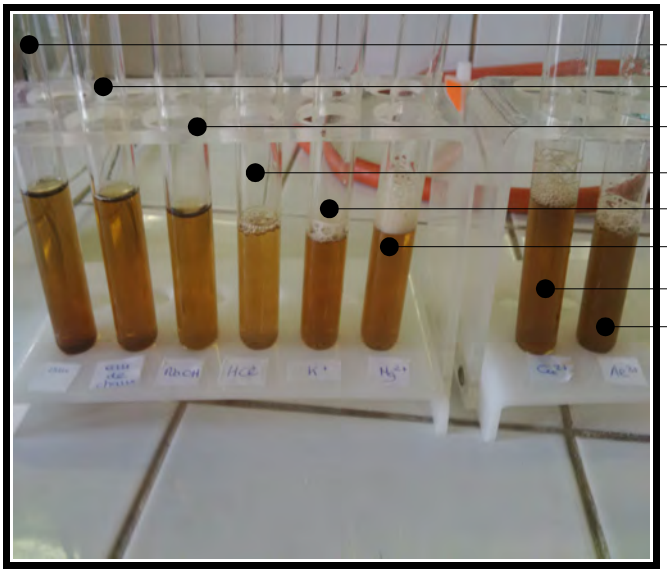
A 1mol/L

	T= 0	**T = 1h**	**T=2h**	**T=4h**	**T=24h**	**PH**
Eau de chaux	+	++	+++	+++	+++	11
(H^+ + Cl^-)	++	++	+++	+++	+++	1
(K^+ + Cl^-)	-	-	-	-	-	6
(Na^++ OH^-)	-	-	-	-	-	11
(Mg^{2+} + 2Cl^-)	-/+	+	++	+++	+++	6
(Ca^{2+} + 2Cl^-)	+++	+++	+++	+++	+++	6
(Al^{3+} + 3Cl^-)	+++	+++	+++	+++	+++	3

A 0,1 mol/L

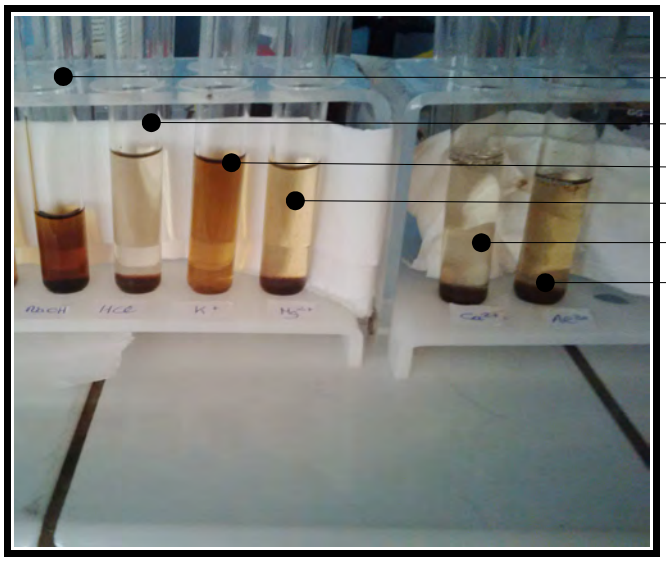
	T= 0	**T = 1h**	**T=2h**	**T=4h**	**T=24h**	**PH**
Eau de chaux	+	++	+++	+++	+++	11
(H^+ + Cl^-)	++	++	+++	+++	+++	1
(K^+ + Cl^-)	-	-	-	-	-	6
(Na^++ OH^-)	-	-	-	-	-	11
(Mg^{2+} + 2Cl^-)	-	+	++	+++	+++	6
(Ca^{2+} + 2Cl^-)	++	++	+++	+++	+++	6
(Al^{3+} + 3Cl^-)	++	++	+++	+++	+++	4

Légende :
+ : début de floculation
++ : floculation
+++ : floculation importante
- : pas de floculation



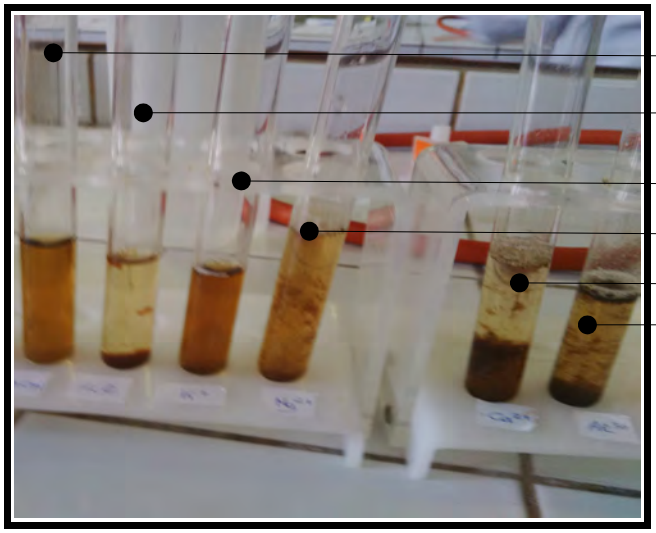
Eau
Eau de chaux
Hydroxyde de sodium
Acide chlorhydrique
Chlorure de potassium
Chlorure de magnésium
Chlorure de calcium
Chlorure d'aluminium

A t = 0



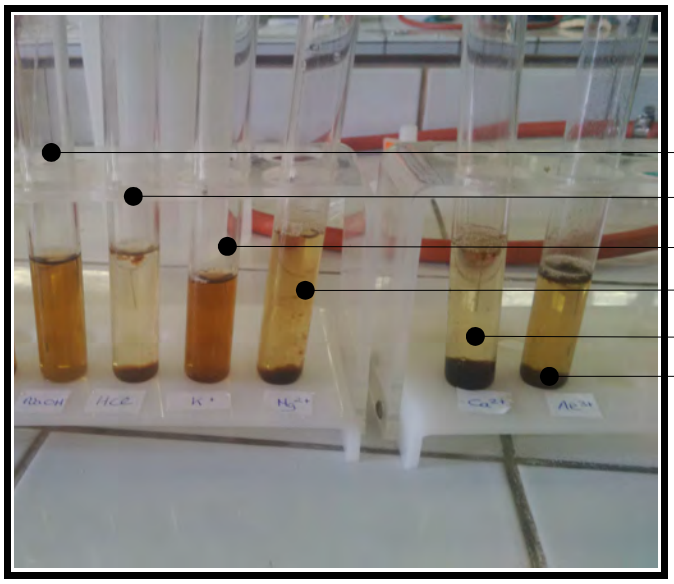
Hydroxyde de sodium
Acide chlorhydrique
Chlorure de potassium
Chlorure de magnésium
Chlorure de calcium
Chlorure d'aluminium

A t = 2h pour des solutions à 1mol/L

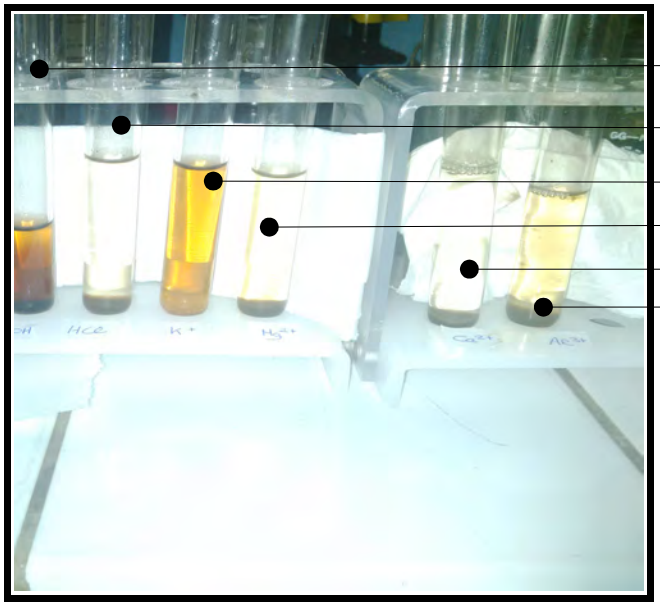


Hydroxyde de sodium
Acide chlorhydrique
Chlorure de potassium
Chlorure de magnésium
Chlorure de calcium
Chlorure d'aluminium

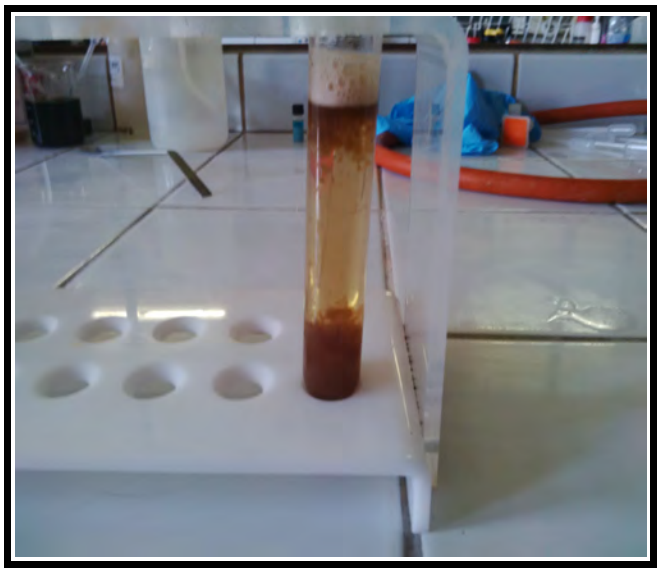
A t = 3h pour les solutions à 1 mol/L



A t = 2h pour des solutions à 0,1mol/L



A t = 3h pour des solutions à 0,1mol/L



Avec l'eau de chaux

<u>Conclusion</u>
Les ions monovalents ont un pouvoir floculant inexistant. Tandis que les ions plurivalents permettent une floculation rapide.
On a testé l'eau de chaux ($Ca^{2+} + 2OH^-$) et le chlorure de calcium ($Ca^{2+} + 2Cl^-$) car ils ont l'ion Ca^{2+} en commun, afin de démontrer qu'ils réagissent de la même façon. Cela car la chaux est utilisée pour la méthode de chaulage de la terre, tandis que le chlorure de calcium ne peut y être ajouté.
Les manipulations précédentes sont observables dès 30 minutes de repos et peuvent donc être réalisé dans le cadre de l'enseignement.
Pour des raisons de sécurité, on utilisera les solutions à une concentration de 0,1mol/L.

e) Conclusion :

Les principaux cations permettant la floculation sont Ca^{2+}, Mg^{2+} et Al^{3+}.
En agronomie, la floculation est la formation d'agrégats cimentés de colloïdes et de particules solides du sol. Les minéraux dissous (ions), la matière organique morte et les bactéries sont des floculants naturels. Ainsi les argiles sont généralement floculés dans les lacs et les cours d'eau.

VIII. Conclusion

Lors de mon stage au cours duquel j'ai pu travailler sur la chimie du sol, j'ai pu comprendre certains phénomènes comme l'échange cationique, l'acidité des cations ou encore la complexation de Fe^{3+}. Pour chaque phénomène j'ai dû optimiser les protocoles initiaux (diminution des concentrations des solutions, utiliser des quantités de produits les plus faibles possibles...).
- L'échange cationique dépend de la matière organique présente dans le sol, il permet également la nutrition des plantes étant donné que certains cations sont plus nutritifs que d'autres.
- Les cations d'un sol sont plus ou moins acides, certains ont une acidité négligeable. Ces cations d'acidité négligeable sont des éléments nutritifs pour le sol qui n'influent pas sur le pH.
- Dans le sol des réactions de complexations se font. Certaines formes de complexes sont insolubles ce qui entraîne un problèmes de disponibilité des cations.

Ce stage m'as permis de mettre en application mes compétences en chimie générale et inorganique principalement.

Annexe 1

Protocole floculation des acides humiques:

Matériel :

- ✗ Extraits humiques
- ✗ Hydroxyde de sodium à 0,1 mol/L et 1 mol/L
- ✗ Acide chlorhydrique à 0,1mol/L
- ✗ Chlorure de potassium (KCl), de magnésium ($MgCl_2$), de calcium ($CaCl_2$) et d'aluminium ($AlCl_3$) à 0,1mol/L
- ✗ Eau de chaux $Ca(OH)_2$
- ✗ Tubes à essai
- ✗ Tourbe

Préparation de l'extrait humique :

Dans un bécher, ajouter environ 20g de terre avec une solution d'hydroxyde de sodium à 1 mol/L. Laisser décanter pendant 1 semaine. Prélever le surnageant, ajouter de l'eau jusqu'à avoir un pH neutre.

Protocole test de floculation:

- **Dans 8 tubes à essai, verser 1mL d'extrait humique.**
- **Ajouter 5ml d'eau distillée dans chacun.**
- **Dans le tube :**
  - (2) ajouter 3mL d'eau de chaux
  - (3) ajouter 3 mL d'acide chlorhydrique à 0,1mol/L
  - (4) ajouter 3mL d'une solution de chlorure de potassium à 0,1 mol/L
  - (5) ajouter 3mL d'une solution de chlorure de magnésium à 0,1 mol/L
  - (6) ajouter 3mL d'une solution de chlorure de calcium à 0,1 mol/L
  - (7) ajouter 3mL d'une solution de chlorure d'aluminium à 0,1 mol/L
  - (8) ajouter 3mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1mol/L
- **Homogénéiser les 7 tubes.**
- **Laisser reposer pendant 30 minutes.**

Annexe 2 :

Produits	Pictogrammes
Hydroxyde de sodium	
Acide chlorhydrique	
Ammoniaque	
Acide éthanoïque	
Chlorure de calcium	
Chlorure de potassium	
Chlorure de magnésium	
Chlorure d'aluminium	
Eau de chaux	
Chlorure de fer III	
Sulfate de fer III	
Nitrate de fer III	
Eau oxygénée à 33%	

Nitrate d'argent à 10%	
Acide picrique à 10%	
Carbonate de calcium	\
Bleu de thymol	\
Oxyde de calcium	

Bibliographie

- **http://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/pleins_textes_6/Idt/05147.pdf** **:** P.Pelloux , service des sols / laboratoire de chimie , Capacité d'échange des cations, 1971

- **http://www.jymassenet-foret.fr/cours/pedologie/PEDO5.pdf** : J-Y. Massenet, chimie du sol, Mars 2013

- **http://www.vdsciences.com/pages/sciences-agronomiques-de-base/pedologie-sols-et-proprietes-des-sols/pedologie-6.html** : Biodis site scientifique et culturel

- **http://www.jymassenet-foret.fr/cours/pedologie/PEDO3.pdf** : J-Y Massenet, les constituants solides du sol, janvier 2010

- **http://books.google.fr/books?id=5l7g5L8x5VgC&pg=PA37&lpg=PA37&dq=oxydor%C3%A9duction+dans+le+sol&source=bl&ots=4x37IjSz1v&sig=BpE6wcGn6yeWoFUhDbr-4W7a0wI&hl=fr&sa=X&ei=4cOOU87kMsmu0QWjk4GoBg&ved=0CCgQ6AEwAg#v=onepage&q=oxydor%C3%A9duction%20dans%20le%20sol&f=false** **:** Raoul Calvet, Le sol : propriétés et fonctions, France Agricole, Dunod

- Oxydoréduction : concept et expériences, J. Sarrazin, Paris : ELLIPSES

- Fiches de sécurités : **https://fr.vwr.com/app/Home**