

Mémoire de fin d'étude

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : Licence
Filière : Chimie
Option : Chimie Analytique

THÈME :

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE
BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES
ENGRAIS ET LEURS
ANALYSES

Préparé par :
M^{elle} Khelifa Naima.
M^{elle} Benfedila Imane.

Soutenu le : 22/06/2013

Devant le jury :

Président : M^r M.R.KHALLADI.
Rapporteur : Pr N. CHELLALI.
Examineur : M^{me} H. FAYED.

Année Universitaire 2012-2013

Remerciements :

*Aucun travail ne s'accomplit que dans la solidarité. Je tiens donc à exprimer mes plus sincères remerciements à monsieur **Nacer Eddine CHELLALI**, professeur à l'université de Mouhamed El-Bachir El-Ibrahimi de Bourdj Bou Arreridj pour nous avoir proposé ce sujet. Son encadrement, son aide mais également ses critiques, son soutien, et sa confiance.*

*Nous remercions le docteur **MouhamedReda KHALLADI**, qui a eu l'amabilité de présider ce jury.*

*Nous remercions madame **Hayet FAYED** d'avoir accepté de juger notre travail.*

Enfin, nous remercions également l'ensemble de tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.

Liste des abréviations :

K_2SO_4 : Le sulfate de potassium.

MAP: Mono-Ammonium Phosphate ($NH_4H_2PO_4$).

ASP: Ammonium Sulfo-Phosphate ($NH_4H_2HPO_4.(NH_4)_2SO_4$).

DAP: Di-Ammonium Phosphate.

N, P et K : Azote, Phosphore et Potassium.

PNT : Phosphate naturel de Tahoua.

SAA : Spectrométrie d'absorption atomique.

ml : Millilitre.

nm : Nanomètre.

mm : Millimètre.

V : Volt.

mV : Millivolt.

K : Kelvin.

FIAS : Flow Injection Atomic Spectrometry.

EDTA :

l : Litre.

mg : Milligramme.

g : Gramme.

μg : Microgramme.

ICP : Plasma à couplage inductif.

DCP : Plasma à courant continu.

ANC : D'Apport nutritionnels conseillés.

SA : Le sulfate d'ammonium.

UV : Ultra-Violet.

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Quelques engrais importants.....	10
Tableau 2 : Engrais binaires et ternaires-teneurs en éléments nutritifs.....	11
Tableau 3 : Quelques effets des oligo-éléments.....	21

Liste des figures :

Figure 1 : quelques engrais chimiques ou minéraux.....	5
Figure 2 : exemple d'étiquetage des engrais.....	6
Figure 3 : quelques engrais simples.....	9
Figure 4 : quelques engrais composés.....	12
Figure 5 : appareillage d'une spectrométrie d'absorption atomique.....	28
Figure 6 : lampe à cathode creuse.....	29
Figure 7 : schéma du four graphite.....	33
Figure 8 : conception de base d'un spectromètre d'émission atomique.....	37

Table des matières :

Dédicace

Remerciements

Liste des abréviations

Liste des tableaux et des figures

- **Introduction générale**
- **Chapitre I : Les engrais**

1 Généralité des engrais.....	2
2 Définition d'un engrais	3
3 La fertilisation organo-minérale.....	3
4 Engrais organo-minéraux.....	3
4.1 Les engrais organique.....	3
4.2 Les engrais minéraux.....	4
5 Les engrais retard.....	5
6 Etiquetage des engrais.....	6
7 Classification des engrais.....	7
7.1 Nature physique.....	7
7.2 Nature chimique.....	7
8 Les différents types d'engrais.....	7
8.1 Les engrais simples.....	8
8.1.1 Les engrais simples les plus importants.....	8
8.1.2 Les éléments secondaires.....	11
8.2 Les engrais composés.....	11
8.2.1 Les catégories d'engrais binaires ou ternaires.....	12
A Engrais complexes.....	12
B Engrais composés granulés.....	12
C Engrais de mélanges.....	12

8.2.2 Les teneurs courantes en éléments nutritifs des engrais NPK et NP.....	12
A Engrais complexe / composés NPK.....	12

Table des matières

B Engrais complexes / composés NP.....	12
8.2.3 Les éléments nutritifs.....	13
A Les macro-éléments.....	13
A.1 Les principaux éléments.....	13
A.2 Les éléments secondaires.....	14
B Les oligo-éléments ou éléments traces.....	14
9 Catégories d'engrais.....	15
9.1 Les engrais azotés.....	15
9.2 Les engrais phosphatés.....	16
9.3 Les engrais potassiques.....	16
10 Expression de la teneur des engrais.....	17
11 Production des catégories des engrais.....	17
11.1 Engrais azotés.....	17
11.2 Engrais phosphatés.....	17
11.3 Engrais potassiques.....	19
12 Méthodes d'application des engrais.....	19
13 Les oligo-éléments.....	19
13.1 Définition des oligo-éléments essentiels.....	19
13.2 Essentiels des oligo-éléments.....	20
13.3 Toxicités des oligo-éléments.....	20
14 Efficacité des engrais minéraux.....	22
✓ La matière organique améliore l'efficacité des engrais.....	22
15 Sol et plantes.....	23
15.1 Définition d'un sol.....	23
15.2 Plante.....	23
16 Les effets des engrais sur le sol et sur l'environnement.....	24
16.1 Sur le sol.....	24
16.2 Sur l'environnement.....	24

➤ **Chapitre II : Les techniques de dosage des engrais**

Introduction

1 Spectromètre d'absorption atomique.....	27
1.1 Définition.....	27

1.2 Appareillage et principe.....	27
1.2.1 Appareillage.....	27

Table des matières

A Lampe à cathode creuse.....	28
B Nébuliseur.....	29
C La flamme.....	29
1.2.2 Principe.....	29
1.3 Atomisation.....	30
1.4 La loi d'absorption en SAA.....	30
1.5 Méthode de séparation des échantillons.....	31
1.6 Cellules de mesure.....	31
1.6.1 La flamme.....	31
1.6.2 Le four graphite.....	32
1.7 Quelques application.....	33
1.8 Exemple de dosage par spectroscopie d'AA.....	33
2 Spectromètre d'émission atomique.....	36
2.1 Définition et avantages.....	36
2.2 Principe de l'analyse par émission atomique.....	36
2.3 Application de spectromètre d'émission atomique.....	37
2.4 Spectroscopie d'émission de flamme.....	38
2.5 Spectroscopie d'émission utilisant la source plasma.....	41
2.6 Quelque dosage des métaux alcalins par photomètre de flamme.....	41
CONCLUSION GENERALE.....	43
Références Bibliographique.....	44

INTRODUCTION GENERALE

Les engrais sont des substances organiques ou minérales destinées à apporter aux plantes les compléments d'éléments nutritifs de façon à améliorer leurs croissances.

Les engrais doivent apporter au sol les carences des éléments de base. Ces derniers sont composés d'azote, de potassium et de phosphore. On parle d'engrais ternaire de type NPK ou binaire (NP, NK ou PK).

Le présent travail donne un aperçu global sur les engrais et leurs effets sur les cultures.

Dans le premier chapitre, nous présentons une revue bibliographique sur les engrais et leurs compositions.

Le deuxième chapitre résume les techniques de dosage utilisées pour l'analyse des engrais.

Généralités sur les engrais :

Justus von Liebig (1803-1873) est considéré comme le fondateur de la chimie agricole. C'est effet grâce à ses travaux qu'il fut établi que la croissance normale des plantes impliquait des besoins en substances minérales que les végétaux puisaient dans le sol, avec leurs racines, sous la forme de solutions nutritives.

Ces travaux du début du 19^{ème} siècle furent à la base de l'utilisation rationnelle des matières fertilisantes et du développement considérables de l'industrie des engrais.

Les matières fertilisantes sont des produits d'origine naturelle, agricole ou industrielle ; elles comprennent les amendements et les engrais.

Les amendements ont pour fonction principale d'améliorer les propriétés physiques, chimiques et biologiques des sols alors que les engrais doivent apporter aux végétaux les éléments fertilisants nécessaires à leur nutrition.

Le but de l'apport d'engrais par l'agriculteur est de compenser les pertes de certains éléments chimiques par le sol et plus particulièrement par la partie supérieure des champs d'une profondeur d'environ 30 cm. La principale cause de pertes est naturellement la récolte elle-même notamment en raison de l'intensification des cultures. [1]

2 Définition d'un engrais :

Un engrais est un produit inorganique ou organique qui est apporté pour fournir les quantités suffisantes de un ou de plusieurs éléments essentiels pour les plantes. Les récentes préoccupations sur les effets des engrais sur l'environnement, la faible efficacité des engrais, leurs prix élevés et les prix faibles des produits agricoles ont rendu urgent le développement d'une approche rationnelle pour choisir les engrais à utiliser. Dans ce bulletin, nous allons nous intéresser aux engrais contenant les trois éléments N,P et K. [2]

Un engrais est une substance incorporée au sol pour en maintenir ou en augmenter la fertilité, généralement par apport d'AZOTE, de sels de POTASSIUM et de PHOSPHATES. Les engrais organiques sont composés principalement de déjections d'animaux et de poudre d'os. [3]

3 La fertilisation organo-minérale :

Les fertilisations minérales et organiques sont complémentaires. Les éléments minéraux apportent à la plante des nutriments rapidement disponibles. En revanche, les éléments nutritifs des produits organiques ne deviennent disponibles qu'après solubilisation et transformations chimiques et biochimiques. Un bon fonctionnement du sol favorise ces transformations, l'apport de matières organiques en qualité et en quantité suffisante garantit la bonne santé du sol et la mise à disposition des éléments minéraux pour la plante. [4]

4 Engrais organo-minéraux :

Les engrais organo-minéraux apportent généralement les autres éléments majeurs, phosphore et potassium en proportion variable. Souvent des éléments secondaires comme le magnésium et le soufre sont aussi déclarés dans la formule qui doit s'adapter aux besoins spécifiques de chaque production agricole. La matière organique qui constitue une partie de l'engrais comporte aussi des oligo-éléments indispensables au développement des plantes. [4]

4.1 Les engrais organiques :

Les engrais organiques sont des déchets d'origine animale ou végétale qui contiennent de l'azote et, dans certains cas, des phosphates. Ils se distinguent des fertilisants organiques par leur teneur relativement élevée en éléments nutritifs.

Lorsque ces matériaux sont ajoutés au sol, l'azote organique qu'ils contiennent se transforme en nitrates, non organique, dans une proportion qui varie avec le type d'engrais organique ou avec la taille des particules. Les expériences montrent que l'azote des engrais organiques n'a jamais plus d'effet que celui des engrais non organique ; souvent cet effet est moins visible. Les phosphates des

Chapitre I Les engrais

engrais organiques sont insolubles et, en général, leurs effets se révèlent moins spectaculaires que celui des phosphates hydrosolubles des engrais non organiques. [10]

Sont des engrais de fond sous forme solide à base de farine animale, corne torréfiée, sang séché, poudre d'os, tourteaux de colza, excrément d'animal, cendres, ect.

Ils sont composés des trois éléments de base (N, P, K) et très souvent d'oligo-éléments qui se trouvent également et tout naturellement dans le mélange.

Ce type d'engrais s'applique en général une fois tous les deux mois. [11]

4.2 Les engrais minéraux :

Les minéraux forment une vaste famille d'éléments inorganiques que l'on trouve dans notre alimentation et qui sont, pour certains, des substances indispensables.

Parmi ces substances indispensables, on distingue :

- Les macro-éléments ou éléments minéraux majeurs : Na, K, Cl, P, Mg.
- Les oligo-éléments ou éléments en traces : Fe, Zn, Cu, Se, I,...

Tout comme les vitamines, les minéraux font l'objet d'Apport nutritionnels conseillés (ANC).

Les macro-éléments se différencient des oligo-éléments entre autres par les quantités quotidiennes que nous devons apporter à notre organisme. Les besoins en macro-éléments sont de l'ordre du gramme (g) ou du dixième de gramme par jour tandis que ceux en oligo-éléments sont de l'ordre du milligramme (mg) ou du centième de milligramme (μg). [9]

Existent sous forme liquide ou solide, poudre ou granulé à diffusion rapide ou lente.

On peut les trouver sous forme simple (N), (P), (K) ou sous forme (N, P, K).

Les oligo-éléments se trouvent également sous forme liquide séparée, cela permet de faire des apports quand on le désire pour parer à une carence. L'engrais chimique sera distribué une fois toutes les une ou deux semaines en dose diminuée de moitié afin d'éviter tout risque de brûler les racines qui signifierait la mort de l'arbre. La figure 1 représente quelques engrais minéraux. [11]



Figure 1 :Quelques engrais chimiques ou minéraux. [11]

5 Les engrais retard :

Les engrais à action lente ou contrôlée contiennent un élément nutritif (généralement l'azote) sous une forme qui, après épandage, retarde sa disponibilité pour être prélevée par les plantes pendant une période significativement plus longue que dans le cas d'un engrais ordinaire. Cette action lente est obtenue soit par enrobage d'un engrais (azoté ou NPK) ordinaire avec du soufre ou avec un polymère (semi-perméable) ou en utilisant un procédé spécial de formulation de composés chimiques azotés. Puisque la libération de l'azote contenu dans un engrais retard ou à action

contrôlée dépend aussi généralement de la température et de l'humidité du sol, la disponibilité de l'azote est ainsi ajustée en fonction de la croissance de la plante.

Le principal avantage de ces engrais réside dans l'économie en main d'œuvre ou en temps de travail (au lieu de plusieurs applications fractionnées, il suffit d'en effectuer une seule pour toute la période de croissance végétale), dans leur faible toxicité pour les plantules même appliqués à des doses élevées, et dans l'économie de quantité d'engrais à utiliser grâce à une plus grande efficacité

de l'azote appliqué (en apportant 15 à 20 % moins d'azote, on a obtenu le même rendement que celui donné par la dose d'azote normale). [12]

6Étiquetage des engrais :

La composition détaillée de l'engrais donne une indication sur son effet nutritif azoté dans le temps. Un engrais organo-minéral garantit au minimum 1% d'azote organique. De plus les matières organiques utilisées sont précisées sur l'étiquetage et l'azote organique d'origine animale se libère en moyenne plus rapidement que l'azote d'origine végétale.

Les engrais organo-minéraux apportent généralement d'autres éléments nutritifs essentiels, phosphore, potassium, magnésium, soufre indique sur l'étiquette. La figure 2 présente un exemple d'étiquetage des engrais.

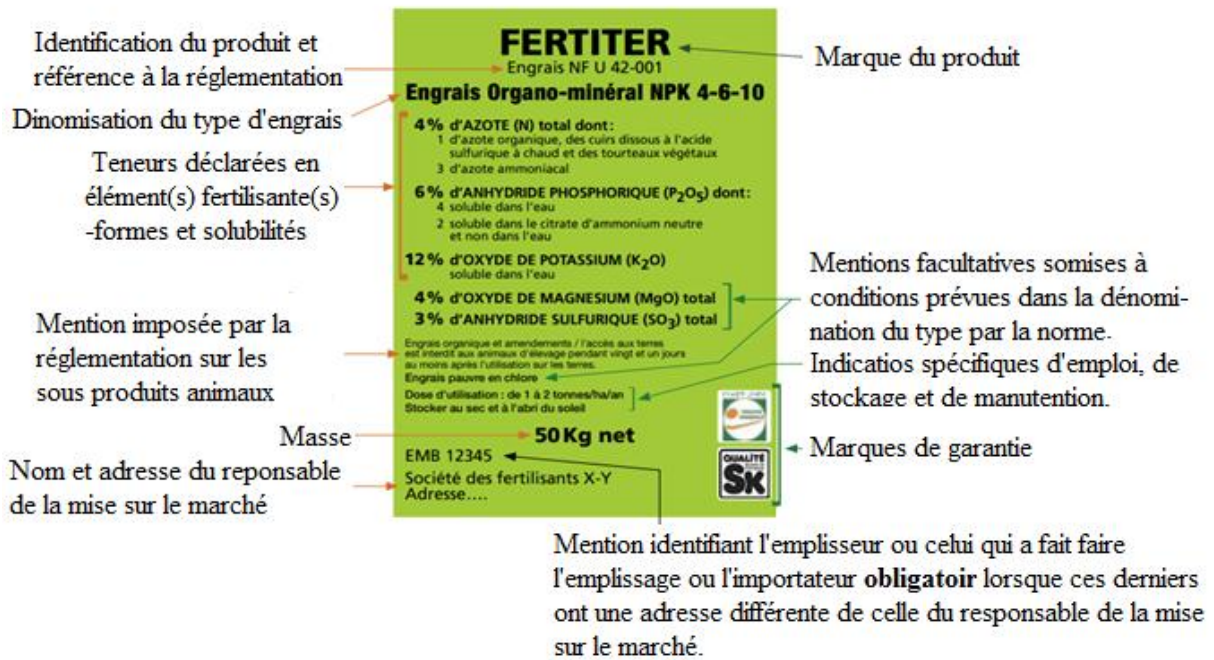


Figure 2 : Exemple d'étiquetage des engrais. [4]

7 Classification des engrais :

Les engrais sont classés suivant leur nature physique et leur nature chimique.

7.1 Nature physique :

Les engrais solides se présentent soit sous forme d'une poudre constituée de fines particules, il s'agit alors d'engrais pulvérulents qui sont actuellement de moins en moins utilisés, soit sous forme de particules solides de taille comprise entre environ 1 et 4 mm et on les appelle alors engrais granulés ; ils sont obtenus par prilling.

Le terme "perle" (en anglais prill) désigne un granulé très sphérique obtenu par solidification de gouttelettes dans des tours comme dans le cas de l'urée ou par granulation en lit fluidisé. Il s'oppose au terme "grain" obtenu par grossissement de particules solides enrobées par des couches successives.

Les engrais liquides sont des éléments fertilisants commercialisés en phase aqueuse. Ils ne sont parfaitement limpides que dans le cas de produits très solubles tels que l'ammoniac, l'urée, le nitrate d'ammonium et on leur réserve dans ce cas le nom de solutions.

Il existe enfin des suspensions d'engrais dans le cas de produits insolubles ou de produits relativement peu solubles en équilibre avec leur solution saturée ; l'engrais est alors conditionné par maintien de particules solides en suspension au sein de la phase liquide au moyen d'additifs appropriés.

7.2 Nature chimique :

On distingue les engrais simples et les engrais composés.

a- engrais simples : ne contiennent qu'un seul élément fertilisant majeur, c'est le cas du nitrate d'ammonium NH_4NO_3 .

b- engrais composés : peuvent être binaires et contenir les couples NP, NK ou PK ou ternaires avec la présence simultanée des trois éléments fertilisants majeurs NPK. [1]

8 Les différents types d'engrais :

Les engrais ne refermant qu'un seul élément nutritif majeurs sont dits engrais simples. Ceux qui en contiennent deux ou trois sont appelés engrais binaires (deux éléments) ou ternaires (trois éléments).

8.1 Les engrais simples :

8.1.1 Les engrais simples les plus importants :

L'urée, dont la teneur en azote est de 46 %, est l'engrais azoté le plus utilisé dans le monde grâce à sa forte concentration en azote et de son prix à l'unité d'azote, généralement intéressant. Cependant, son application exige des pratiques agricoles exceptionnellement bonnes afin d'éviter surtout les pertes par volatilisation sous forme d'ammoniaque. L'urée devrait être épandu uniquement dans le cas où l'on peut, après épandage, l'enfuir ou l'incorporer immédiatement dans le sol ou quand on s'attend à une pluie qui va tomber dans les quelques heures qui suivent son épandage.

*Le sulfate d'ammonium (SA) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ qui contient 21 % d'azote (sous forme ammoniacale) n'est pas aussi concentré que l'urée. Toutefois, il contient en plus de l'azote, 23 % de soufre, un élément nutritif dont l'importance est grandissante. Il est à utiliser de préférence sur les cultures irriguées et partout où le besoin en soufre se manifeste. Il en est de même du nitrate de SA qui

contient 26 % de N (dont 2/3 environ sont sous forme ammoniacale et un 1/3 sous forme nitrique) et 13 à 15 % de soufre.

*L'ammonitrate de calcium (NAC) dont la teneur en azote peut atteindre 27 % (sous forme N-ammonical et N-nitrique, en proportion égale) est à utiliser de préférence sur les cultures conduites en conditions semi-arides et subtropicales.

*Le superphosphate simple (SSP) ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), qui titre 16 à 20 % de P_2O_5 , contient en outre 12 pour cent de soufre et plus de 20 pour cent de calcium (Cao).

*Le superphosphate triple (TSP) ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$), dont la teneur en P_2O_5 est de 46 % contient moins de calcium que le superphosphate simple et ne contient pas de soufre. Ces deux types d'engrais phosphatés contiennent du phosphore soluble-eau sous forme assimilable par la plante. Une quantité importante de phosphore est apportée sous forme d'engrais binaires NP [denitrophosphate, de phosphate monoammonique (MAP) ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) et de phosphate diammonique (DAP) ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)] et d'engrais ternaires NPK.

Le chlorure de potassium qui titre 60 % de K_2O est l'engrais potassique simple le plus couramment utilisé. Le sulfate de potassium K_2SO_4 , avec une teneur de 50 % de K_2O et 18 % de soufre est conseillé pour les cultures sensibles au chlore ou pour celles qui ont un besoin en soufre assez important. Cependant, comme dans le cas des engrais phosphatés, la majeure partie de K_2O est apportée sous forme d'engrais NPK et PK. Le tableau 1 résumé quelques engrais importants. [12]

La figure 3 représente quelques engrais simples.

Chapitre I

Les engrais

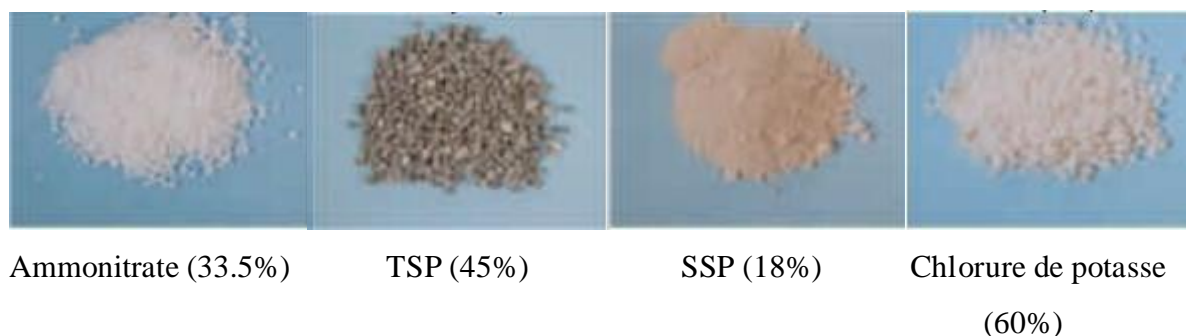


Figure 3 : quelques engrais simple. [2]

Le tableau 1 représente quelques engrais importants.

Tableau 1 : quelques engrais importants. [12]

Noms usuels (formules)	Composition centésimale ou teneur				
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Mg	S
Engrais azotés					
Sulfate d'ammonium (NH ₄) ₂ SO ₄	21	0	0	-	23
Nitrate d'ammonium NH ₄ NO ₃	33-34.5	0	0	-	-
Ammonitrate de chaux NH ₄ NO ₃ +CaCO ₃ (nitrate d'ammonium et de calcium)	20.5-26	0	0	-	-
Urée	45-46	0	0	-	-

CO(NH ₂) ₂					
Sulfonitrated'ammonium NH ₄ NO ₃ (NH ₄) ₂ SO ₄	26	0	0	-	15
Engrais phosphatés					
Superphosphate simple Ca(H ₂ PO ₄) ₂ +CaSO ₄	0	16-20	0	-	12
Superphosphate triple ou conc. Ca(H ₂ PO ₄) ₂	0	46	0	-	-
Phosphate naturel broyé (minerai phosphaté)	0	20-40	0	-	-
Engrais potassiques					
Chlorure de potassium KCl	0	0	60	-	-
Sulphate de potassium K ₂ SO ₄	0	0	50	-	18
Sulphate de potassium et de magnésium K ₂ SO ₄ . 2MgSO ₄	0	0	26-30	5-7	16-22

Chapitre I

Les engrais

8.1.2 Eléments secondaires :

Par le passé, les éléments nutritifs secondaires, notamment le soufre, n'étaient pas indiqués sur les sacs ou emballages d'engrais. Actuellement, ceci n'est plus le cas.

En plus des engrais simples présentés ci-dessus et qui contiennent du magnésium, soufre et/ou calcium, le gypse contient du soufre (16 à 18%), le sulfate de potasse et de magnésium fournit à la fois du magnésium (6% Mg) et du soufre (16 à 22% S) facilement assimilables par les plantes.
[12]

8.2 Engrais composés :

Le marché mondial offre aux agriculteurs un grand nombre d'engrais binaires ou ternaires (contenant 2 ou 3 éléments fertilisants). Au tableau 2 est présentée la gamme des teneurs en éléments nutritifs des types d'engrais NP, PK et NPK les plus courants.

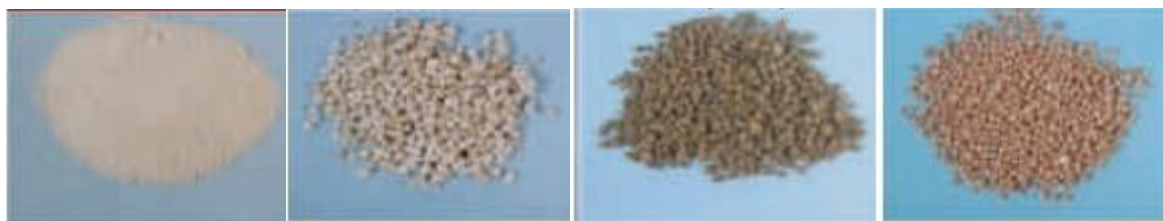
Tableau 2 : Engrais binaires ou ternaires-teneurs en éléments nutritifs. [12]

Type d'engrais		%N	%P ₂ O ₅	%K ₂ O
Engrais NPK		5-26	5-35	5-26
Phosphates d'ammoniaque	DAP	16-18	42-48	-
	MAP	11	52	-
Nitrophosphates	NP	20-26	6-34	-
Engrais binaires PK	PK	-	6-30	6-30

Les avantages les plus remarquables de ces types d'engrais sont :

- facilité de manutention / transport / stockage faciles ;
- facilité d'application ;
- teneur élevée en éléments nutritifs ;
- répartition uniforme des éléments nutritifs dans le champ ;
- fertilisation équilibrée : disponibilité de l'azote, du phosphore et de la potasse dès le démarrage de la culture et en fonction de ses besoins ; et
- efficacité très élevée. [12]

La figure 4 représente quelques engrais composés.



MAP (11-55-0)

ASP (19-38-0)

DAP (18-46-0)

17-16-12 + 10 SO₃

Figure 4 : quelques engrais composés. [2]

8.2.1 Les catégories d'engrais binaires ou ternaires :

D'une manière générale, on peut distinguer trois catégories d'engrais binaires ou ternaires :

A-Engrais complexes :

Produits par des méthodes faisant intervenir une réaction chimique entre les matières premières contenant plusieurs éléments nutritifs choisis (chaque granule contient le même ratio d'éléments fertilisants déclaré sur l'étiquette).

B-Engrais composés granulés :

Ils consistent en une granulation après un mélange à sec d'engrais simples. Les granules résultant de ce mélange contiennent des teneurs différentes en éléments nutritifs ;

C-Engrais de mélanges :

Engrais contenant plusieurs éléments nutritifs, obtenus par mélange physique de matières premières. (Le mélange peut ne pas être homogène s'il n'est pas fait avec un grand soin).

8.2.2 Les teneurs courantes en éléments nutritifs des engrais NPK et NP sont :

A-Engrais complexes / composés NPK :

Ils sont symbolisés comme suit :

22-22-11, 19-19-19, 17-17-17, 14-35-14, 14-28-14, 15-15-15, 13-13-21, 12-24-12, 12-12-17, 11-22-22, 10-26-26.

B-Engrais complexes / composés NP :

Ils sont symbolisés comme suit :

28-28-0, 26-14-0, 24-24-0, 23-23-0, 20-20-0, 18-46-0, 16-20-0.

En plus des éléments nutritifs principaux (azote, phosphore et potassium), un certain nombre de formules d'engrais contiennent aussi des éléments secondaires, tels que magnésium, soufre et calcium. D'autres contiennent également des oligo-éléments tels que fer, cuivre, zinc, manganèse, bore et molybdène. Grâce à ces différentes formulations, l'agriculteur a donc la possibilité d'en choisir celle qui lui permet d'appliquer en une seule fois tous les éléments nutritifs nécessaires. [12]

8.2.3 Les éléments nutritifs :

A l'exception du carbone (C), qui sera examiné sous la rubrique "Photosynthèse", les éléments nutritifs sont tous prélevés par la plante dans la solution du sol. On les répartit en deux catégories (classification quantitative) :

1-Les macro-éléments, répartis en "éléments majeurs" et "éléments secondaires" ; et

2-Les oligo-éléments ou les éléments traces.

A-Les Macro-éléments : sont nécessaires en grandes quantités et des applications importantes peuvent être indispensables si le sol est carencé en un ou plusieurs de ces éléments. Les sols peuvent être pauvres en éléments nutritifs, soit naturellement, soit à cause des prélèvements

effectués par les cultures pendant plusieurs années ou encore du fait que l'on cultive des variétés à haut rendement qui sont plus exigeantes en éléments nutritifs que les variétés locales.

Contrairement aux macro-éléments, des quantités infimes de micro-éléments ou oligo-éléments suffisent à croissance correcte des plantes et ceux-ci doivent être apportés en très petites quantités lorsque le sol n'est pas en mesure de les fournir.

A.1 Les principaux éléments :

Parmi les macro-éléments, dont la plante a besoin en grandes quantités pour sa croissance, les principaux éléments sont l'azote, le phosphore et le potassium.

Les engrais complexes NPK sont généralement plus chers que les engrais composés ou mélangés. Cependant, le manque à gagner sur le plan qualité et quantité de la récolte peut facilement dépasser de loin l'économie réalisée par l'achat et l'application de produits de qualité inférieure. L'agriculteur doit se rendre compte de ces conséquences, parce que l'argument le plus convaincant pour les agricultures, que ce soit dans les pays développés ou en développement, c'est le revenu que l'exploitation agricole recevra en contrepartie de l'application des engrais à sa culture au cours de la même campagne agricole. Aussi, dans toute promotion de la nutrition équilibrée des plantes, faut-il lever le défi en démontrant à l'agriculteur les avantages économiques de la fertilisation équilibrée.

Azote (N) : Il est le moteur de la croissance végétale. Il représente 1 à 4 % de la matière sèche végétale. Il est prélevé dans le sol sous forme soit nitrique (NO_3^-) soit ammoniacale (NH_4^+). Il se combine aux composés du métabolisme des hydrates de carbone de la plante pour donner des acides aminés et des protéines. Etant le constituant essentiel de protéines, il intervient dans les principaux processus de développement de la plante et de détermination du rendement. Un bon apport d'azote à la plante est aussi important pour l'absorption d'autres éléments nutritifs.

Phosphore (P) : Il compte pour 0.1 à 0.4 % de la matière sèche, et joue un rôle déterminant dans le transfert d'énergie. Ainsi il est indispensable à la photosynthèse et aux autres processus chimico-physiologiques de la plante. Il est essentiel à la différenciation cellulaire et au développement des

Chapitre I

Les engrais

jeunes tissus à partir desquels se fait la croissance de la plante. La plupart des sols cultivés et ceux non cultivés sont carencés en phosphore ou ont une fixation élevée vis-à-vis du phosphore, limitant ainsi sa biodisponibilité. [12]

Le phosphore élémentaire est très réactif chimiquement et il ne se retrouve pas à l'état pur dans la nature. Il est toujours en combinaison avec d'autres éléments. La plupart de ces composés ne sont pas disponibles pour les plantes puisqu'ils sont insolubles. [13]

Potassium (K) : Il représente 1 à 4 % de la matière sèche de la plante et ses fonctions sont multiples. Il active plus de 60 enzymes (substances chimiques qui gouvernent la vie). Il joue ainsi

un rôle vital dans la synthèse des hydrates de carbone et des protéines. K améliore le régime hydrique de la plante et accroît sa tolérance à la sécheresse, au gel et à la salinité.

Les plantes bien alimentées en potassium sont moins sensibles aux maladies.

A.2 Les éléments secondaires : sont le magnésium, le soufre et le calcium. Ils sont également absorbés par les plantes en grandes quantités.

Magnésium (Mg) : Il est le constituant central de la chlorophylle, le pigment vert des feuilles qui capte l'énergie fournie par le soleil : c'est ainsi que 15 à 20 % du magnésium contenu dans la plante se trouvent dans les parties vertes. Mg intervient aussi dans les réactions enzymatiques relatives au transport de l'énergie dans la plante.

Soufre (S) : Il est un constituant essentiel des protéines. En outre, il intervient dans la formation de la chlorophylle. Il représente dans la plupart des plantes 0.2 à 0.3 (0.05 à 0.5) % de la matière sèche. Il joue un rôle aussi important que le phosphore et le magnésium dans la croissance des plantes mais son rôle est souvent sous-estimé.

Calcium (Ca) : Il est indispensable pour la croissance des racines et aussi comme constituant des matériaux de la membrane cellulaire. Bien que la plupart des sols soient abondamment pourvus en calcium assimilable, une carence en Ca peut se produire en sols tropicaux fortement épuisés en calcium. Toutefois, l'application de Ca est généralement considérée comme un chaulage qui vise à corriger l'acidité du sol. [12]

B-Les oligo-éléments ou éléments traces : sont le fer (Fe), le manganèse (Mn), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le molybdène (Mo), le chlore (Cl) et le bore (B). Ils font partie des substances clés de la croissance des plantes et sont comparables aux vitamines dans la nutrition humaine. Comme ils sont absorbés en quantités infimes, leur apport pour obtenir leur seuil optimal se situe à des niveaux très faibles. Leur disponibilité pour les plantes (biodisponibilité) dépend principalement de la réaction du sol. Une application abondante de bore peut avoir un effet défavorable sur la culture suivante dans la rotation.

Certaines cultures peuvent tirer avantage d'autres éléments nutritifs utiles tels que le sodium (Na) pour la betterave, et la silice (Si) pour les céréales, qui renforce leurs tiges et, ainsi, leur résistance à

Chapitre I

Les engrais

la verse. Le Cobalt (Co) joue un rôle important dans le processus de fixation de l'azote par les légumineuses.

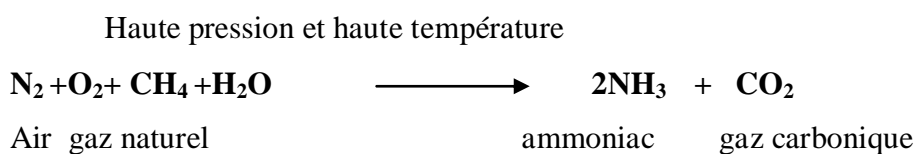
Par ailleurs, certains oligo-éléments peuvent être toxiques aux plantes, mais à des concentrations plus ou moins élevées par rapport à la normale. Dans la plupart des cas, cette toxicité se manifeste quand le pH est faible à très faible. Les toxicités aluminiques et manganiques sont les plus courantes. Elles ont une relation directe avec les sols acides.

Il est important de savoir que tous les éléments nutritifs, que leurs besoins pour la plante soient importants ou très faibles, jouent chacun un rôle propre pour la croissance des plantes et la production alimentaire – il ne peut donc y avoir de substitution d'un élément par un autre. [12]

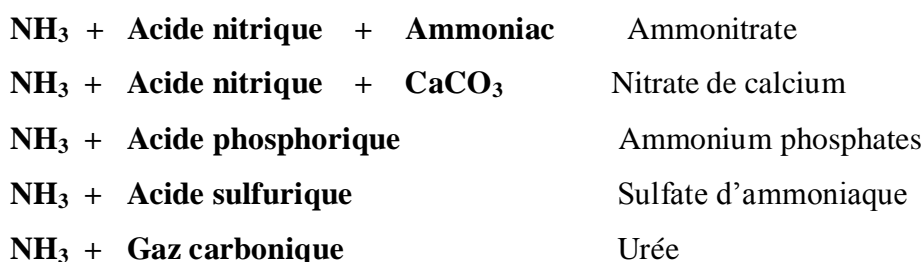
9 Catégories d'engrais :

9.1 Les engrais azotés :

L'azote de l'atmosphère est la principale source de l'azote utilisé par les plantes. Ce gaz inerte représente 78% des gaz de l'atmosphère. Dans l'industrie des engrais, l'azote de l'atmosphère est fixé chimiquement pour former l'ammoniac selon la réaction suivante :



L'ammoniac est ensuite combiné avec d'autres produits pour donner naissance à d'autres engrais azotés :



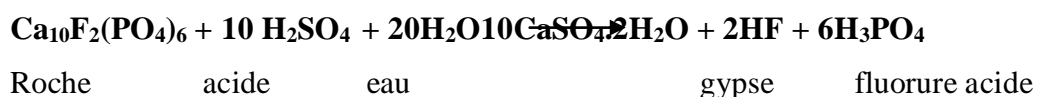
9.2 Les engrais phosphatés :

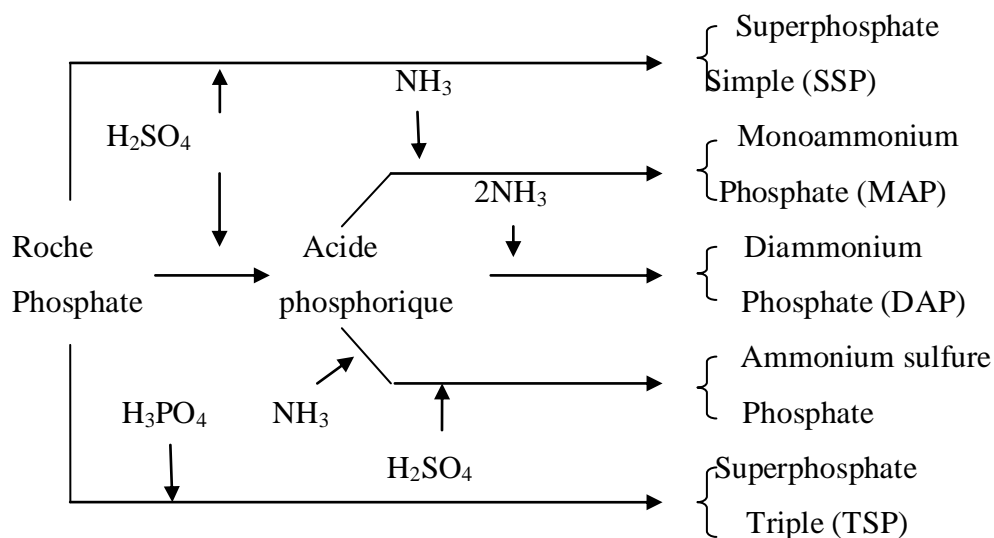
Les engrais phosphatés sont fabriqués à partir des roches phosphatées qui sont extraites de la terre. Le phosphore présent dans ces roches n'est pas disponible pour les plantes surtout dans les sols basiques. Pour rendre le phosphore soluble, ces roches sont attaquées avec l'acide sulfurique pour produire de l'acide phosphorique. Les processus de fabrication aboutissent au superphosphate simple ou triple qui sont utilisés directement comme engrais phosphatés. Ils sont aussi utilisés en

Chapitre I

Les engrais

combinaison avec d'autres sources d'azote ou de potassium pour fabriquer des engrais composés.[2]





En plus du NPK triple 15, de l'urée et du DAP vendus en 2010, la Centrale d'approvisionnement propose de nouveaux engrais phosphatés avec le STP, le SSP et surtout le retour du phosphate naturel de Tahoua (PNT). [14]

9.3 Les engrais potassiques :

Le potassium provient de dépôts, souterrains ou marins, de mélanges KCl et de NaCl. Pour leur extraction, ces minerais sont soit dissous dans l'eau soit extraits en tant que solides.

Le chlorure de potassium sert pour la fabrication des autres engrais, tel que le sulfate de potassium, par l'action de l'acide sulfurique. [2]

10 Expression de la teneur des engrais :

Les engrais sont caractérisés d'une façon usuelle par les teneurs des 3 éléments fertilisants NPK exprimées de la façon suivante :

N : azote exprimé en pourcentage massique d'azote contenu dans la formule de l'engrais.

P_2O_5 : phosphore exprimé en pourcentage massique d'anhydride phosphorique ; il faut noter que P_2O_5 devrait être en toute rigueur représentée par la formule P_4O_{10} .

Chapitre I

Les engrais

K_2O : potassium exprimé en pourcentage massique d'oxyde de potassium ; là encore on utilise souvent le terme impropre de teneur en (potasse). [1]

11 Production des catégories engrais :

La consommation mondiale d'engrais azotés, d'engrais phosphatés et d'engrais potassiques s'élève à environ 140 Mt d'éléments fertilisants soit 340 Mt de produits chimiques divers. Il s'agit donc d'une industrie lourde d'une industrie stratégique car elle est directement liée à la production agricole et donc à l'alimentation de l'humanité.

11.1 Engrais azotés :

La production mondiale d'engrais phosphatés est d'environ 80Mt (en azote). Les principaux engrais simples classés par ordre d'importance décroissante sont les ammonitrates NH_4NO_3 , les solutions (urée, nitrate d'ammonium eau), l'urée NH_2CONH_2 , le sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, l'ammonium utilisé sous forme liquide par injection dans le sol ou en solution aqueuse.

Ces engrais sont dans tous les cas des dérivés de l'ammoniac ; la seule exception parmi les engrais de synthèse est la cyanamide calcique CaCN_2 obtenue par la réaction suivante:

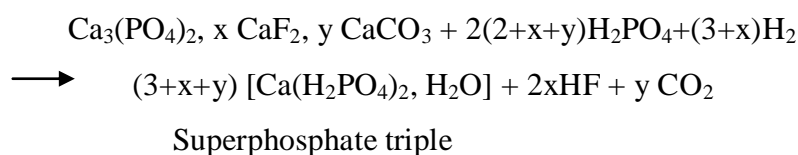
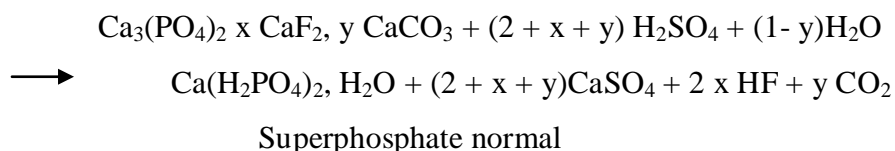


Environ 25% des engrais azotés sont des engrais composés binaires (NP, NK) ou ternaires (NPK).

11.2 Engrais phosphatés :

La production mondiale d'engrais phosphatés est d'environ 37Mt (en P_2O_5). Les principaux engrais simples sont les superphosphates, les scories et les phosphates naturels.

Les superphosphates sont des engrais solides résultant de la réaction d'un phosphate naturel soit avec H_2SO_4 (on obtient alors un superphosphate normal), soit avec H_3PO_4 (on obtient alors un superphosphate triple noté TSP). Les réactions peuvent être schématisées de la façon suivante :



Le constituant essentiel est donc le phosphate monocalcique $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Les scories sont des sous-produits des opérations sidérurgiques d'affinage de la fonte au convertisseur. Il s'agit plus spécialement de la déphosphoration de la fonte phosphoreuse provenant

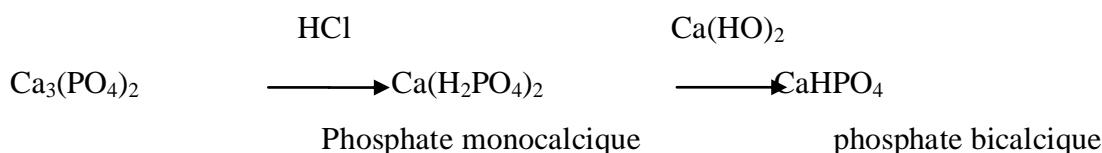
Chapitre I

Les engrais

de la réduction de minerais de fer contenant du phosphore. Lors de ces opérations d'affinage, P_4O_{10} forme des scories qui sont des silicophosphates tels que $5\text{CaO}, \text{P}_2\text{O}_5, \text{SiO}_2$ utilisés directement après un fin broyage.

Les phosphates naturels sont des minéraux tels que le phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ou les apatites $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaX_2 (souvent notées) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ où $\text{X} = \text{F} ; \text{Cl} ; \text{OH}$. Ils sont finement broyés et utilisés notamment sur des sols acides.

En général, les phosphates naturels doivent subir une attaque acide pour être assimilés par les plantes. Ceci peut être réalisé par action de l'acide chlorhydrique ; on obtient ainsi les phosphates monocalcique et bicalcique.



En fin, l'attaque nitrique des phosphates naturels semble être promise à un développement intéressant car d'une part la matière première pour l'obtention de HNO_3 est le gaz naturel et d'autre part le coproduit qui est le nitrate de calcium est une source d'azote pouvant donner un engrais composé NP.

Dans les cas des engrais phosphatés, les engrais composés sont largement majoritaires puisqu'ils représentent environ 80% du tonnage total de production. Parmi les plus importants figurent les engrais binaires NP notamment les phosphates d'ammonium obtenus par neutralisation d'acide orthophosphorique (ou polyphosphorique) par l'ammoniac. On obtient alors le phosphate diammonique DAP $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; le phosphate monoammonique MAP $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ et des polyphosphates d'ammonium.

Les désignations mono, bi, tri se rapportent à l'anion c'est-à-dire respectivement H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ceci entraîne dans certains cas des appellations pouvant sembler illogiques telles que phosphate bicalcique pour CaHPO_4 .

11.3 Engrais potassiques :

La production mondiale d'engrais potassiques est d'environ 25Mt (en K_2O). L'engrais simple très largement majoritaire est le chlorure de potassium KCl. On utilise aussi le sulfate K_2SO_4 et des engrais composés PK, NK et NPK. [1]

12 Méthodes d'application des engrais :

Les engrais peuvent être apportés au sol, par pulvérisation foliaire et dans l'eau d'irrigation (fertigation).

Les applications des engrais sur le sol sont les plus fréquentes. La plupart des engrais utilisés sont suffisamment solubles dans l'eau du sol.

Les produits utilisés dans la fertigation peuvent être des produits fertilisants solides facilement solubles ou des produits liquides. Les caractéristiques de ces produits doivent avoir :

- Une grande solubilité dans l'eau.
- Une pureté de la solution fertilisante : les impuretés peuvent provenir de la solubilisation d'un des produits utilisés ou de la réaction des plusieurs produits. Elles provoquent l'obstruction du réseau d'irrigation (tuyaux, émetteurs,...). Ces problèmes peuvent être aggravés par la présence d'algues et de microorganismes variés dans l'eau d'irrigation.
- Une compatibilité entre les produits utilisés de sorte à éviter la formation de composés insolubles.

Les apports d'engrais en pulvérisation foliaire servent à corriger des carences aiguës en azote et/ou en oligo-éléments. Afin d'éviter les brûlures des feuilles, il est recommandé d'utiliser des concentrations faibles d'urée ayant des teneurs en biurets (composés proches de l'urée produits pendant la fabrication de cet engrais et toxiques pour les plantes) inférieures à 2%. [2]

13 Les oligo-éléments :

13.1 Définition des oligo-éléments essentiels :

Les oligo-éléments constituent une classe de nutriments dont la définition ne repose ni sur des propriétés chimiques ni sur des propriétés biologiques homogènes.

Leur définition donnée au début du siècle par Gabriel Bertrand est avant tout analytique, par opposition aux éléments chimiques majeurs du corps humain, les oligo-éléments sont présents à une teneur inférieure à 1 mg/kg de poids corporel.

Toutefois Gabriel Bertrand avait déjà pressenti le caractère indispensable de certains d'entre eux. [15]

13.2 Essentialité des oligo-éléments :

Les oligo-éléments essentiels sont ceux qui répondent aux critères fixés par Cotzias :

- Être présents dans tissus vivants à une concentration relativement constante.
- Provoquer, par leur retrait de l'organisme, des anomalies structurelles et physiologiques voisines dans plusieurs espèces.
- Prévenir ou guérir ces troubles par l'apport du seul élément.

Actuellement grâce aux progrès des méthodes d'analyse, de la purification des nutriments de base (eau, glucides, protéines, vitamines), à l'amélioration des conditions d'élevage (cages en

quartz, air ultrafiltre) un nombre croissant d'oligo-éléments ont été démontrés essentiels à des doses infimes chez l'animal.

Or, pour les derniers éléments (Cd, Pb, As), dont les carences expérimentales ont montré des perturbations chez l'animal, aucun signe de carence n'a encore pu être observé chez l'homme. Compte tenu du niveau élevé d'apport par la pollution de notre environnement ces oligo-éléments se trouvent dans notre organisme à un niveau moyen plus proche du niveau toxique. [15]

13.3 Toxicité des oligo-éléments :

Une des particularités des oligo-éléments est effectivement qu'ils peuvent tous provoquer des désordres importants lorsqu'ils sont apportés à des taux trop élevés dans l'alimentation humaine.

Il convient de ne jamais oublier cette particularité que l'effet de l'apport d'un oligo-élément dépend de la dose. Lorsque l'oligo-élément est essentiel l'absence comme l'apport massif seront létaux.

On peut distinguer :

- Les oligo-éléments essentiels à risque de carence démontré chez l'homme : Iode, Fer, Cuivre, Zinc, Sélénium, Chrome, Molybdène, (fluor^{*}).
- Les oligo-éléments essentiels à faible risque de carence (non prouvée chez l'homme) : Manganèse, Silicium, Vanadium, Nickel, Étain, (Cobalt^{*}). [15]

Le tableau3 représente quelques effets des oligo-éléments.

Eléments	Effets
Chrome	Le chrome intervient essentiellement dans les métabolismes glucidique (sucre) et lipidique. Il assure en outre la préservation de la cornée et du cristallin.
Fer	Le fer joue un rôle prépondérant dans la formation des globules rouges.
Fluor	Le fluor contribue au renforcement des dents et des os et en pérennise la solidité.
Iode	L'iode joue un rôle essentiel dans le fonctionnement de la thyroïde et est une composante fondamentale des hormones thyroïdiennes.
Cuivre	Le cuivre joue un rôle prépondérant dans la formation des globules rouges et intervient de manière clé dans le fonctionnement du système nerveux central. Il participe par ailleurs au métabolisme des pigments.
Manganèse	Le corps a besoin de manganèse pour former les enzymes et développer les os, surtout le cartilage et de tissus osseux. Le manganèse joue également un rôle prépondérant dans la libération d'insuline et est un élément constitutif de l'enzyme pancréatique. Il est indispensable pour la néoformation de glucose et la formation de neurotransmetteurs comme la dopamine.
Molybdène	Dans le corps humain le molybdène déploie ses effets dans plusieurs enzymes et intervient dans plusieurs métabolismes et liaisons avec d'autres oligo-éléments. Il a notamment un effet bactériostatique dans les dents (où il stoppe la croissance des bactéries).
Sélénium	Le sélénium est un oligo-élément particulièrement important car il agit comme détoxifiant dans le corps. Il contribue en outre à l'activation des hormones thyroïdiennes.
Vanadium	Le vanadium intervient dans la croissance et la préservation des os et des dents, ainsi que dans la régulation de certains processus métaboliques du corps.
Zinc	Le zinc est surtout présent dans le sang (globules rouges), les yeux, la peau, les cheveux, le foie et la prostate. Il est vital pour le corps humain car il intervient dans les métabolismes glucidique, lipidique et de la vitamine A. Il est en outre indispensable au bon fonctionnement de certaines hormones, comme l'insuline, les hormones de croissance, les hormones thyroïdiennes et les hormones sexuelles. Il joue également un rôle déterminant dans le fonctionnement du système immunitaire.
Cobalt	Chez les ruminants, le cobalt est requis pour la synthèse de la vitamine B ₁₂ par les micro-organismes du rumen. On supplémente le cobalt dans les aliments, encore par l'intermédiaire du sel cobalté.[6]

14 Efficacité des engrais minéraux :

Nous avons le devoir (et l'intérêt financier) d'utiliser les engrais minéraux le plus efficacement possible : L'intérêt financier, quand ils sont chers, évidemment ! Mais aussi le devoir, dans le cadre d'une agriculture durable, parce qu'ils ne sont pas aussi inépuisables qu'on l'imaginait. La production d'azote nécessite de l'énergie. Les phosphates et la potasse sont localisés et concentrés dans les gisements qui résultent de phénomènes géologiques anciens.

La forme a de l'importance : Pour l'azote, entre nitrate, ammoniac et urée c'est le délai (en jours) entre l'apport et le moment où la plante en a besoin qui est déterminant. La méthode des bilans est assez précise pour calculer la dose totale, et le fractionnement est bien maîtrisé.

Pour le phosphore, entre du phosphate naturel sous forme **tricalcique** (la roche d'origine seulement broyée) et du phosphate rendu plus soluble dans l'eau (et/ou le citrate), c'est-à-dire transformé en **monocalcique**, il n'y a pas de différence. Dans une culture avec un pH correct, le phosphate naturel est très peu efficace. Il vaut mieux mettre moins d'unités, mais des unités assimilables par les plantes.

Pour le magnésium et le calcium, c'est un peu la même chose : chaque unité apportée gagne en efficacité quand elle a subi un traitement acide auparavant, ce qui est le cas lors de la granulation des engrais composés. En terre acide, c'est la finesse de l'amendement qui est essentielle pour apprécier l'efficacité réelle de ces deux éléments. Le potassium des engrais composés (sulfate ou chlorure) est toujours soluble dans l'eau, et le soufre présent dans les engrais sous forme de sulfate, est généralement très assimilable.

Le moment des apports est aussi important : Apportés juste avant les besoins, c'est-à-dire en début de printemps, tous ces éléments passent dans la solution du sol et assurent un bon départ à la culture, tandis que le fond de fertilité du sol sera d'avantage pourvoyeur d'éléments nutritifs plus tard en raison, quand les conditions de températures et l'humidité favorisent une minéralisation naturelle. [16]

✓ **La matière organique améliore l'efficacité des engrais :**

Les engrais organiques sont souvent à la base de l'obtention de meilleurs résultats de l'utilisation des engrais minéraux. La combinaison d'engrais organiques et minéraux (Systèmes Intégrés de Nutrition des Plantes, SINP) crée les meilleures conditions de production pour les cultures, car la matière organique ou les engrais organiques améliorent les propriétés du sol alors que les engrais minéraux apportent aux plantes les éléments nutritifs qui leur sont nécessaires.

Cependant, la fumure organique ou la matière organique seule ne suffit pas ; souvent elle n'est pas disponible en grandes quantités pour assurer le niveau de production agricole escompté par l'agriculteur. Elle doit être complétée par l'application d'engrais minéraux. Même dans les pays où

une forte proportion des déchets organiques est employée comme engrais et amendements organiques, les consommations en engrais minéraux augmentent régulièrement. [12]

15 Sol et plantes :

15.1 Définition d'un sol :

Le sol est un matériau qui représente la couche la plus superficielle de la terre qui s'est transformée lentement par altération sous l'action du climat, de la végétation et de l'homme. La roche-mère à partir de laquelle s'est formé le sol peut être constituée par la roche sous-jacente ou par des sédiments provenant des rivières et des mers (sols alluviaux) ou de l'action du vent (sols éoliens tels que lœss) ou sols de cendres volcaniques.

Le sol supporte la plante en lui fournissant une couche perméable pour ses racines. Il se comporte comme un entrepôt des éléments nutritifs et de l'eau. Les sols ne se ressemblent pas. Selon leur composition, ils ont une aptitude différente à fournir aux plantes les divers éléments nutritifs. Contrairement à une idée répandue, la couleur du sol en dit très peu sur sa fertilité. [12]

Le sol remplit trois rôles :

Physique : support des racines des plantes ;

Chimique : nutrition minérale des plantes ;

Biologique : il se comporte comme un milieu vivant.

Le sol est constitué principalement de cailloux, de sables, de limons, d'argile, de calcaires et d'humus. Ses propriétés physiques (humidité, température, aération) et sa fertilité dépendent de sa structure et de sa texture (composition granulométrique). [19]

15.2 Plante :

Le constituant principal des plantes est l'eau dont la teneur varie de 50 à 90% et il est bien compréhensible que l'utilisation des engrais ne peut être bénéfique à l'agriculture que dans des lieux où l'eau est largement présente, soit du fait des conditions climatiques, soit du fait de l'irrigation.

En se référant à la masse d'extrait sec d'une plante standard, l'analyse montre que de 99% de cet extrait sera constitué de 9 éléments.

A partir de l'air (gaz carbonique, eau) et du sol (Ca, Mg, S) les plantes extraient les 6 éléments qui y sont présents en large excès. Par contre, pour l'azote, le phosphore et le potassium, les quantités disponibles ne suffisent pas à assurer les rendements désirés.

L'apport d'engrais azotés, phosphatés et potassiques permet alors de compléter l'apport naturel du sol. Ce sont donc les 3 éléments fertilisants majeurs N, P, K qui font l'objet de cette étude limitée aux quatre engrais principaux : nitrate d'ammonium, urée, chlorure de potassium, engrais granulés NPK. [1]

16 Les effets des engrais sur le sol et sur l'environnement :

16.1 Sur le sol :

La dissolution des engrais minéraux dans le sol a plusieurs effets sur les propriétés du sol, parmi lesquels la salinité et le pH du sol sont les plus apparents. Ces effets varient avec les engrais. L'indice de salinité global de chaque engrais est une valeur relative à l'indice de salinité de nitrate de soude pris comme référence avec un indice global de salinité égal à 100. Pour comparer les effets salinisants des engrais, il est préférable d'utiliser l'indice partiel de salinité qui correspond à la salinisation qui est générée par l'apport de 1kg de l'élément nutritif sous forme de l'engrais considéré, par exemple, pour un apport d'une même dose d'azote, le sulfate d'ammoniaque est plus salinisant que l'ammonitrate et l'urée est le moins salinisant des engrais azotés simples.

L'effet de l'engrais sur le pH du sol est déterminé par la capacité de cet engrais à générer des ions H^+ ou OH^- par leurs réactions dans le sol. L'effet acidifiant peut réduire la productivité des cultures dans les sols acides. Par contre dans les sols calcaires, cette acidification peut contribuer à améliorer la disponibilité de certains éléments nutritifs tels que le phosphore, le fer, le manganèse et le zinc. [2]

16.2 Sur l'environnement :

L'utilisation des engrais pour augmenter les rendements des cultures a récemment été l'objet de préoccupations environnementales. Parmi les effets négatifs attribués aux engrais, on peut citer :

- Ils polluent le sol par des métaux lourds toxiques, tel que le cadmium.
- Ils polluent les eaux souterraines, ce qui affecte la potabilité de l'eau et augmente les dangers de santé.
- Ils polluent les rivières et les eaux côtières, ce qui peut entraîner l'eutrophisation et affecter la vie des poissons et autres vies aquatiques.
- Ils polluent l'atmosphère à travers la dénitrification et la volatilisation de l'ammoniac et contribuent ainsi au réchauffement global de la terre.

Ces effets négatifs des engrais sont le résultat de leur mauvaise utilisation plutôt que des propriétés intrinsèques de ses produits. Actuellement ces problèmes se posent surtout dans les pays industrialisés à forte utilisation des engrais. [2]

Introduction :

Quand une solution contenant un sel (ou tout autre composés) métallique est aspirée dans une flamme (par exemple de l'acétylène brûlant dans l'air), il peut se former une vapeur contenant des atomes du métal. Certains de ces atomes métalliques à l'état gazeux peuvent être à un niveau d'énergie suffisamment élevé pour qu'il y ait émission d'une radiation caractéristique de l'élément, par exemple la couleur jaune que confèrent à une flamme les composés contenant des atomes de sodium. Cette émission est à la base de la spectroscopie d'émission de flamme, nommé autrefois photométrie de flamme.

Toutefois, un nombre beaucoup plus grand de ces atomes métalliques à l'état gazeux restent généralement dans un état non excité, c'est-à-dire à l'état fondamental. Ils sont capables d'absorber une énergie rayonnante correspondant à leur propre longueur d'onde précise de résonance, qui est, en général, celle de la radiation qu'ils émettraient s'ils étaient excités à partir de l'état fondamental. Ainsi, quand une flamme contenant les atomes métalliques est traversée par un rayonnement monochromatique de cette longueur d'onde, une partie des photons sont absorbés proportionnellement au nombre d'atomes présents dans la flamme à l'état fondamental. C'est le principe fondamental de la spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

Quand une solution contenant un dérivé approprié du métal étudié est aspirée dans une flamme, le processus conduisant à des atomes métalliques à l'état gazeux peut être décrit comme une succession rapide d'étapes :

1. Evaporation du solvant, conduisant à un résidu solide.
2. Vaporisation du solide avec dissociation en ses atomes constitutifs, initialement à l'état fondamental.
3. Excitation de certains des atomes par l'énergie thermique de la flamme les portant à des niveaux énergétiques plus élevés, tels que ces atomes peuvent
4. émettre de l'énergie rayonnant.

Le spectre d'émission obtenu consiste donc en un ensemble de raies provenant d'atomes ou d'ions excités. On représente généralement ces processus sous forme d'un diagramme. [8].

Compte tenu des énergies mises en jeu (quelques eV, lumière visible et proche UV), les transitions électriques impliquent uniquement les niveaux périphériques des atomes. Elles correspondent au passage d'un électron de la sous-couche non remplie à une sous-couche inoccupée d'énergie supérieure (absorption) ou au retour d'un électron sur la sous-couche de valence (émission). Les niveaux de cœur ne sont absolument pas concernés. [20]

1 Spectrométrie d'absorption atomique (SAA):

1.1 Définition :

La spectrométrie d'absorption atomique permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de trace (quelques mg/litre). L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental, et on utilise à cet effet en général des solutions sauf dans le cas des hydrures. Une préparation est donc souvent nécessaire, par exemple, dissolution d'un alliage.

La méthode est :

- Quantitative.
- Relative : il faut donc faire une courbe d'étalonnage.

Cette méthode présente de nombreux avantages :

- Elle est très sélective, il n'y a pas d'interférences spectrales ou lorsqu'elles sont connues.
- La technique est simple si on sait préparer les solutions initiales.
- Elle est très documentée : tous les pièges sont connus et répertoriés dans le manuel livré avec l'appareil.

Cependant, on peut noter un certain nombre de limites :

- Pour des raisons technologiques et non de principes, certains éléments, comme les gaz rares, les halogènes... ne peuvent être analysés par spectrométrie, leur énergie d'absorption n'étant pas comprise entre 180 et 1000 nm.
- Les concentrations doivent être à l'échelle de trace afin de rester dans le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert, car sa dynamique est limitée.
- L'existence d'interférences chimiques sévère complique parfois (exemple : calcium/phosphore).
- L'aspect non qualitatif de la technique impose la connaissance des éléments à doser afin de choisir la source adaptée.
- Les réglages préliminaires se basent sur des paramètres qui ne sont pas toujours indépendants. [17]

1.2 Appareillage et principe :

1.2.1 Appareillage :

Le dispositif expérimental utilisé en SAA se compose :

1. Une source monochromatique (la lampe à cathode creuse).
2. Un brûleur et un nébuliseur.

3. Un monochromateur.
4. Un détecteur.

La figure 5 représente un appareillage d'une spectrométrie d'absorption atomique.

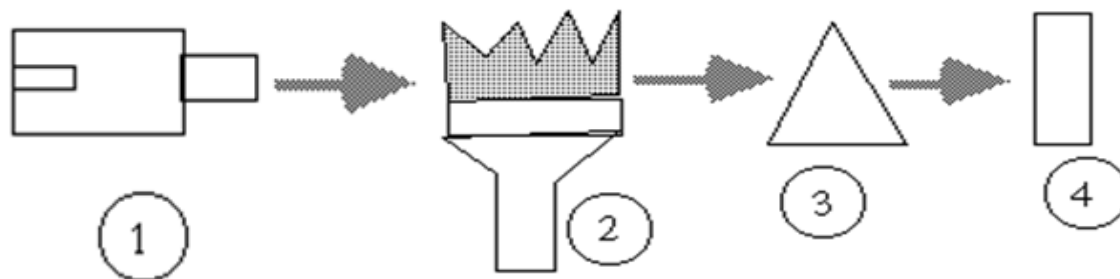


Figure 5 : Appareillage d'une spectrométrie d'absorption atomique.

A Lampe à cathode creuse :

Elle est constituée d'une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'échantillon que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieure de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (Ne ou Ar), sous une pression de quelques mm de Hg lorsqu'on applique une différence de potentiel entre les deux électrodes, une décharge s'établie. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent la cathode arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse.

La particularité du rayonnement émis qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.

La figure 6 présentes lampes à cathode creuse.

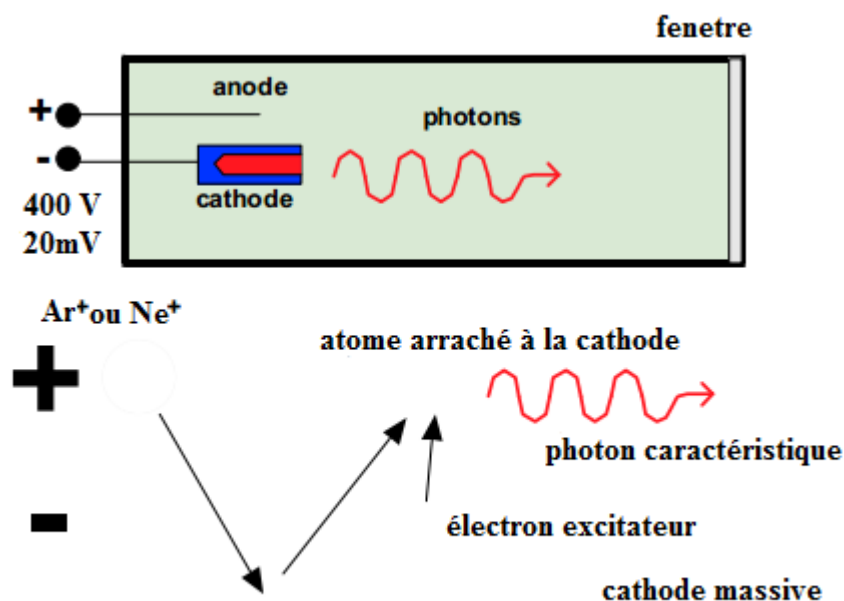


Figure 6 : Schéma d'une lampe à cathode creuse.

B Nébuliseur :

Lorsque l'échantillon à analyser est une solution, celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par un nébuliseur. Puis elle est pulvérisée en aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre dans la chambre d'une nébulisation pour faire éclater les gouttelettes et d'éliminer des plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le bruleur.

C La flamme :

L'aérosol pénètre dans le bruleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé il reste les sels ou les produits solides qui sont alors fondus, vaporisés, puis atomisés.

La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500°C environ.

1.2.2 Principe :

L'absorption des radiations électromagnétiques des régions visibles et UV du spectre par atomes libres résulte d'un changement dans la structure électronique. On l'observe lorsque la radiation caractéristique (de résonance en général) d'un élément passe dans un nuage de vapeur atomique de

l'échantillon. L'échantillon est vaporisé par aspiration de la solution dans une flamme ou par évaporation d'une surface chauffée électriquement. [18]

1.3 Atomisation :

Il s'agit donc obtenir des atomes à l'état fondamental, relier l'absorption causée par ces atomes à leur nombre et ensuite ce nombre à leur concentration dans la solution à doser. Pour obtenir des atomes libres, deux méthodes sont possibles suivant les éléments que l'on a à doser.

Si l'on doit doser du mercure ou des éléments pouvant former des hydrures, ceux-ci sont facilement libérés sous forme atomique. Pour les autres éléments, il faut atomiser. Pour obtenir des atomes libres à partir d'un échantillon, une technique consiste à chauffer l'échantillon de telle sorte que l'énergie thermique, dissocie les particules (atomes, ions ou molécules). D'autres méthodes sont également détaillées dans la mise en œuvre. Dans bien des cas, il faudra un chauffage énergétique et une température élevée pour obtenir des atomes isolés.

La méthode de dosage par absorption atomique nécessite d'avoir les atomes à l'état fondamental, afin d'observer les raies caractéristiques de l'élément. Or, on pourrait penser que l'atomisation dans la flamme fournit essentiellement des atomes dans des états excités, puisque la température de la flamme est usuellement de l'ordre de 2000 à 3000 K. [17]

1.4 La loi d'absorption en SAA :

L'intensité d'absorption dépend directement d'un nombre de particules absorbant la lumière selon la loi de Beer-Lambert selon laquelle l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique a , et au trajet optique l (longueur de la flamme) et à la concentration c .

$$A = a l c. \quad \text{ou} \quad A = \log I_0/I.$$

I : Intensité après l'absorption par les atomes.

I_0 : Intensité initial de la source lumineuse.

Cependant en pratique, cette relation n'est pas toujours vérifiée. On n'obtient pas toujours une droite d'étalonnage. C'est le cas si la concentration devient trop élevée. La gamme de dosage est le domaine dans lequel la droite d'étalonnage est pratiquement une droite. Il est limité pour les faibles concentrations par la limite de détection et pour les fortes concentrations par l'erreur sur la fidélité :

à une très forte variation de concentration correspond une faible variation de l'absorbance. La gamme de dosage est généralement donnée par le constructeur. Elle dépend de la raie de dosage utilisée. [18]

1.5 Méthode de séparation des échantillons :

Pour accéder à des atomes libres, il existe plusieurs moyens suivant l'état du produit, mais il faudra de toute façon en détruire une partie. Il faudra de plus que le nombre d'états obtenus soit représentatif de leur proportion dans le produit pour pouvoir rendre un résultat quantitatif. Il existe plusieurs méthodes d'obtention d'atomes libres à partir d'échantillon :

- Chauffer l'échantillon de telle sorte que l'énergie thermique dissocie les particules (atomes, ions ou molécules). Dans bien des cas, il faudra un chauffage énergique et une température pour obtenir des atomes isolés.
- Soumettre l'échantillon à un bombardement d'électrons ou d'ions : arc ou étincelle électrique ou pulvérisation cathodique (métaux et alliage) dans lesquels les atomes seront alors excités et ionisés, ce qui conduira plutôt à une spectrométrie d'émission.
- Chauffer l'échantillon dans un four à très haute température ou l'introduire dans une flamme ou un plasma capable de dissocier les particules.

Dans ce cas, pour des raisons techniques, il est préférable d'introduire une solution obtenue à partir d'une dissolution de l'échantillon (introduction plus faible et plus fidèle de l'échantillon, préparation d'étalons identiques aux échantillons, suppression d'interactions possibles et mal connues à haute température ...). [17]

1.6 Cellules de mesure :

Les cellules d'absorption les plus utilisées en spectrométrie sont la flamme et le four graphite qui sont capables, à partir d'éléments présents en solution, de fournir des atomes libres en proportion suffisante pour utiliser la technique d'absorption.

Il existe également des méthodes FIAS (Flow Injection Atomic Spectrometry) et FIAS Hydrures/Mercure dans certains cas particuliers. [17]

La FIAS est associée à la colorimétrie à la réfractométrie ou encore à la chromatographie. Actuellement, l'emploi de cette technique tend à s'appliquer à de très nombreux outils analytiques indépendamment de la cellule de mesure qui est utilisé. [17]

Le système Mercure / Hydrure est utilisé pour la détermination à haute sensibilité du mercure et d'éléments qui forment des hydrures métalliques tels que As, Se, Sb, Te, Bi et Sn. [17]

1.6.1 La flamme :

Quand on utilise la flamme, on nébulise la solution grâce à un capillaire et un venturi qui fournit un fin aérosol de la solution (gouttelettes de quelques micros de diamètre), entraîné dans la flamme par les gaz qui l'alimentent.

Il faut noter que seulement quelques pour-cent de la solution se retrouvent dans la flamme qu'après des phénomènes complexes de vaporisation plus ou moins forte d'atomes libres susceptibles d'absorber le rayonnement.

C'est pour cela que l'on est obligé de préparer des étalons ayant une composition (une matrice) aussi voisine que possible que celle des échantillons afin de maîtriser au mieux les phénomènes physico-chimiques (nébulisation, vaporisation, réactions chimiques) qui interviennent dans l'obtention des atomes libres à l'état fondamental. [17]

A la place d'une flamme, on peut également utiliser un four cylindrique en graphite pour atomiser l'échantillon. [18]

6.1.2 Le four graphite :

La température de tube est programmée. Le tube est chauffé par effet Joule. Le procédé d'atomisation se déroule en plusieurs étapes :

- On introduit une goutte de l'échantillon dans le tube.
- Le chauffage jusqu'à 500-600°C permet la minéralisation (élimination de la matière organique).
- Chauffage rapide jusqu'à 2000-3000 K : l'atomisation est rapide (1 à 2 secondes) et le signal d'absorption se présente sous la forme d'un pic qu'il faut intégrer. [17]
- Cette méthode a un avantage particulier : elle consomme peu de solution. En effet, une seule goutte d'échantillon peut suffire pour le dosage.
- Les éléments les plus noble comme le cuivre, l'argent ou l'or ont des rendements d'atomisation élevés et se retrouvent pratiquement tous à l'état d'atomes libres. [17]

La figure 7 représente schéma du four graphite.

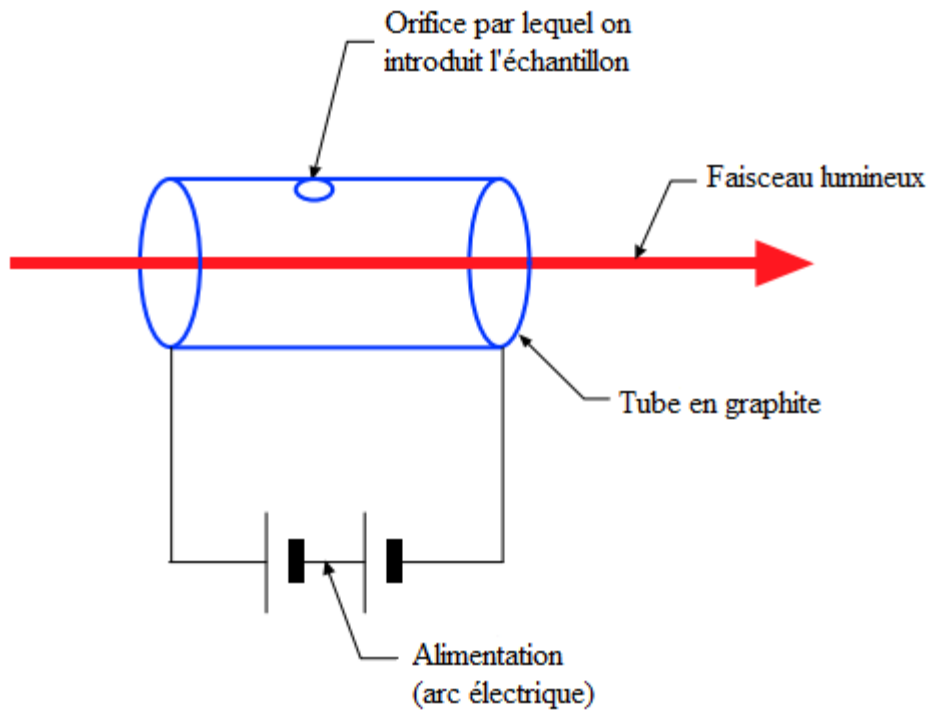


Figure 7 : schéma du four graphite.

1.7 Quelques applications :

La SAA permet de dosage de nombreux matériaux inorganiques (roche et minerais, les métaux, alliage...). Elle est donc très adaptée à l'étude du matériel archéologique. Citons notamment :

- En métallurgie : l'analyse des altérations des bronzes et les effets des produits de nettoyage de l'argent.
- L'analyse des constituants majeurs des céramiques archéologiques.
- Le dosage de Ca, Sr, Zn dans les Os.
- L'analyse des éléments de trace pour identification des pierres.
- La dégradation des verres.

L'SAA trouve aussi des applications à l'étude et la conservation des documents graphiques.
[18]

1.8 Exemple de dosage par spectroscopie d'AA:

Dosage du calcium dans l'eau du robinet :

Le calcium est plus complexe ; de nombreuses interférences chimiques avec l'analyte sont possibles quand on utilise une flamme air-acétylène, et il est nécessaire d'employer des agents tels que le chlorure de strontium, le chlorure de lanthane ou l'EDTA pour libérer les atomes. Quand on utilise la flamme plus chaude du mélange acétylène-oxyde nitreux, la seule interférence importante provient de l'ionisation du calcium ; dans ces conditions, on ajoute à la solution étudiée un tampon d'ionisation comme le chlorure de potassium.

Préparation de solutions étalons :

Dans la méthode 1, il est nécessaire d'incorporer un agent de libération des atomes dans les solutions étalons. Il en existe trois pour le calcium : (a) le chlorure de lanthane, (b) le chlorure de strontium, et (c) l'EDTA. On préfère généralement le chlorure de lanthane, mais les deux autres conviennent aussi.

a)-Préparer une solution mère d'ions lanthane ($50\ 000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en dissolvant 67 g de chlorure de lanthane ($\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) dans 100mL d'acide nitrique à $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Chauffer doucement pour dissoudre le sel, puis refroidir la solution et compléter à 500mL dans une fiole jaugée.

b)-Préparer une solution mère de strontium en dissolvant 76g de chlorure de strontium ($\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans 250mL d'eau déminéralisée et compléter à 500mL dans une fiole jaugée.

c)-Préparer une solution mère d'EDTA en dissolvant 75g du sel disodique d'EDTA (pour analyses) dans 800mL d'eau déminéralisée. Chauffer lentement jusqu'à dissolution complète du sel, puis refroidir et compléter à 1 L dans une fiole jaugée.

La méthode 2 nécessite l'emploi d'un tampon d'ionisation, ce qui conduit à préparer une solution mère d'ions potassium ($10\ 000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Dissoudre 9,6 g de chlorure de potassium dans de l'eau déminéralisée et compléter à 500mL dans une fiole jaugée.

Préparer une solution mère d'ions calcium ($1\ 000\text{mg.L}^{-1}$) en dissolvant 2,497g de carbone de calcium sec dans un volume minimal d'acide chlorhydrique à 1mol.L^{-1} ; 50mL environ sont nécessaires. Après dissolution complète, transférer la solution dans une fiole jaugée de 1 L et compléter jusqu'au trait à l'eau déminéralisée. On prépare aussi une solution mère intermédiaire en transférant à la pipette 50mL de la solution mère dans une fiole de 1L et en complétant à l'eau déminéralisée.

Dans le cas de la méthode 1, les solutions étalons doivent contenir entre 1 et $5\mu\text{g.L}^{-1}$ de Ca^{2+} ; elles sont préparées en mélangeant des volumes convenables de la solution mère intermédiaire (utiliser une pipette de classe A) avec des volumes appropriés de la solution de l'argent choisi de

libération des atomes, puis compléter à 50mL dans une fiole jaugée ; le volume de la solution d'argent de libération des atomes est mesuré dans une éprouvette de 25mL. Préparer 5 solutions étalons contenant respectivement 1,0 ; 2,0 ; 3,0 ; 4,0 ; et 5,0mL de la solution mère intermédiaire et, ou bien 10mL de l'argent (a) de libération des atomes, ou bien 5mL de l'un ou l'autre des agents (b) ou (c). On prépare de manière analogue une solution à blanc, sans ajouter la solution mère

Intermédiaire de calcium. Dans le cas de la méthode 2, préparer les solutions étalons, comme pour la méthode 1, en remplaçant la solution de l'argent de libération des atomes par 10mL de la solution mère d'ions potassium.

Il est généralement nécessaire de diluer la solution dosée (l'eau du robinet), pour que sa valeur d'absorbance entre dans la courbe d'étalonnage, et de rajouter le même volume de l'argent de libération des atomes (méthode 1) ou du tampon d'ionisation (méthode 2) que pour les solutions étalons. Ainsi, si l'eau contient de l'ordre de $100\mu\text{g.L}^{-1}$ de calcium, on en transfère 25mL à la pipette dans une fiole jaugée de 100mL et l'on complète jusqu'au trait avec de l'eau dés ionisée. On transfère alors 5mL de cette solution dans une fiole jaugée de 50mL et, si l'on suit la méthode 1, on ajoute ou bien 10mL du réactif (a) ou bien 5mL des réactifs (b) ou (c), puis on complète à 50mL. Si l'on choisit la méthode 2, on utilise 10mL de la solution mère de potassium à la place de l'agent de libération des atomes. Si un trouble apparaît au cours de la préparation de la solution finale, ajouter 1mL d'acide chlorhydrique à 1mol.L^{-1} avant de compléter la solution jusqu'au trait de jauge.

Méthode 1 : Installer la lampe à cathode creuse de calcium et sélectionner la raie à 422,7nm. En suivant les recommandations du manuel d'utilisation de l'appareil, régler les débits d'acétylène et d'air de façon à disposer d'une flamme pauvre. Le protocole expérimental pour l'étalonnage est semblable à celui décrit plus haut dans le cas du magnésium. Cependant, le fait d'aspirer de l'eau déminéralisée dans le brûleur entre chaque mesure est ici encore plus important en raison des concentrations relativement élevée des sels présents en tant qu'agents de libération des atomes ; se

rappeler que de l'eau déminéralisée doit être aspirée dans le bruleur durant quelques minutes après chaque série de mesures.

Méthode 2 : S'assurer que l'appareil est bien équipé du bon bruleur pour une flamme d'acétylène et d'oxyde nitreux, installer la lampe à cathode creuse de calcium et sélectionner la raie à 422,7nm. Comme indiqué dans le manuel d'utilisation de l'appareil, régler les débits de gaz afin de disposer d'une flamme riche. Effectuer les mesures d'essais à blanc, puis avec les solutions étalons et, enfin, avec la solution à doser, toutes ces solutions contenant le tampon d'ionisation. Chaque mesure doit être suivie d'un traitement à l'eau déminéralisée (voir la méthode 1). Tracer la droite d'étalonnage et calculer la concentration inconnue. [8]

2 Spectrométrie d'émission atomique :

2.1 Définition et avantages :

L'analyse par spectrométrie d'émission atomique constitue une méthode générale de dosage des éléments qui repose sur l'étude des radiation émises par les atomes passés dans un état excité, généralement ionisé. Plusieurs procédés sont utilisés pour dissocier les échantillons en leurs éléments constitutifs, notamment par l'effet de températures très élevées générées par des plasmas. Les spectres étant beaucoup plus complexes qu'en émission de flamme, il faut des instruments dont l'optique soit de très grande qualité pour résoudre les situations d'interférences de raies et les effets de matrice.

Le domaine analytique de cette technique très sensible recouvre une gamme dynamique étendue. Utilisée depuis ses débuts dans les laboratoires métallurgiques, elle est devenue un outil indispensable de l'analyse chimique.

Elle est arrivée à un point d'automatisation où du personnel peu expérimenté peut l'utiliser.

Les spectromètres sont capables d'analyser en routine plusieurs éléments simultanément ou de façon séquentielle. Elle coexiste avec l'absorption atomique comparativement à laquelle elle est plus complémentaire que concurrente. Elle est enfin moins coûteuse que la spectrométrie de masse appliquée aux éléments mais ne convient pas à l'analyse des éléments légers. [7]

Les techniques d'émission atomique présentent deux avantages majeurs :

- Certains éléments peuvent être analysés avec une plus grande sensibilité et moins d'interférences.
- L'émission atomique permet d'effectuer des analyses qualitatives, ce qui n'est pas le cas en absorption. En effet, c'est l'échantillon lui-même qui est la source de lumière dans une

spectroscopie d'émission. Cela signifie que plusieurs éléments peuvent être analysés simultanément, ce qui représente un gain de temps appréciable, et donc un gain d'argent, même si un spectromètre d'analyse multi-éléments en émission coûte beaucoup plus cher qu'un spectromètre d'absorption atomique. [17]

2.2 Principe de l'analyse par émission atomique :

Un spectromètre d'émission atomique comporte (figure 8) :

- Un dispositif pour introduire et dissocier l'échantillon à l'état d'atomes ou d'ions ;
- Un système optique pour séparer les différentes émissions optiques ;
- Un système de détection et d'analyse du rayonnement émis ;

- Un système informatique pour réaliser l'interface avec l'utilisateur.

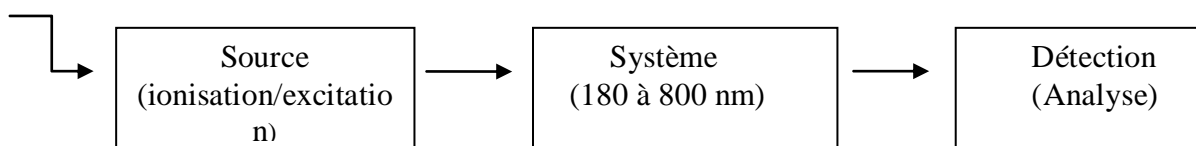


Figure 8 : Conception de base d'un spectromètre d'émission atomique.

Comme en émission de flamme, la source lumineuse du spectromètre n'est autre que l'échantillon dont tous les atomes sont excités simultanément. On peut donc faire une analyse de composition, du moins qualitative, même si l'échantillon est inconnu au départ. Cela marque une différence importante avec l'absorption atomique qui ne peut doser que les éléments pour lesquels l'appareil a été préparé (par le choix de la lampe à cathode creuse). Avec une seule prise d'essai, on obtient en quelques minutes une analyse multi-élémentaire, contrairement à l'absorption atomique. Cependant on ne peut véritablement doser que les éléments pour lesquels l'étalonnage a été soigneusement réalisé.

Chaque atome, après avoir été porté dans un état excité, peut perdre son excédent d'énergie par émission d'un ou plusieurs photons dont les énergies peuvent prendre des valeurs distinctes et caractéristiques. Le système dispersif fait donc apparaître une multitude de radiation de longueurs d'onde et d'intensités différents. Sachant que pour un échantillon la matrice (ensemble des autres éléments présents et solution) est également émissive, l'identification d'un élément, qui peut être présent à l'état d'ultratrace, de même que son dosage, reposent sur des mesures effectuées à plusieurs longueurs d'onde (une sorte d'empreinte).

L'analyse par émission atomique exige donc un matériel très performant capable de repérer des radiations faibles situées à proximité d'autres beaucoup plus intenses. C'est pourquoi, quand on peut choisir, il est préférable d'utiliser des appareils dont la gamme dynamique exploitable est grande. [7]

2.3 Application de la spectrométrie d'émission atomique :

Le très grand nombre d'éléments dosables par émission atomique rend cette méthode d'analyse incontournable. Elle permet soit de doser des éléments choisis par avance soit d'identifier les éléments présents dans un échantillon quelconque. En dehors des applications analytiques dans l'industrie en général-recherche, par exemple, des métaux d'usure trouvés dans les huiles de vidange des moteurs d'automobile ou d'aviation, sans démontage c'est sans doute dans le domaine de l'environnement qu'elle est devenue indispensable.

Il peut s'agir aussi bien d'analyses sur les productions végétales ou animales (viande, lait), sur les eaux, sur l'air (poussières émises par les incinérateurs), ou enfin sur les sols, pour lesquels certains éléments sont présents dans des rapports énormes de concentration, (en relation avec l'épandage des boues industrielles sur les terres agricoles).

Cette méthode a reçu également diverses applications dans le domaine médico-légal ou en médecine clinique (analyse de tissus ou de liquides biologiques). Un de ses avantages est celui de la linéarité de la réponse sur une très grande gamme de concentrations, ce qui permet d'analyser des matrices complexes, avec un minimum de préparation. Ainsi, avec une seule solution il est possible de passer du dosage d'un élément concentré à un autre, présent à l'état de trace. [7]

2.4 Spectroscopie d'émission de flamme :

On utilise maintenant deux méthodes principales de spectroscopie d'émission de flamme, SEE. La méthode d'origine, connue sous le nom de photométrie de flamme, est maintenant essentiellement utilisée pour l'analyse des métaux alcalins, en particulier dans les tissus et fluides d'origine biologique. L'appareil utilisé maintenant est simplement un spectromètre d'absorption atomique de flamme fonctionnant en mode émission ; la flamme servant dans ce cas de source de rayonnement, la lampe à cathode creuse et le dispositif de modulation du signal devient inutile. La spectroscopie d'émission de flamme peut 'avérer plus sensible que celle d'absorption atomique de flamme. Cela est particulièrement net pour des éléments pour lesquels les raies de résonance correspondent à des énergies relativement faibles (généralement pour des longueurs d'onde

supérieur à 400nm). Ainsi, par exemple, la spectroscopie d'émission de flamme montre une forte sensibilité dans le cas du sodium (raie d'émission à 689,0nm) et du lithium (à 670,8nm). [8]

Photomètre de flamme :

La flamme constitue des sources d'excitation beaucoup plus faibles que celles faisant appel à un courant électrique. Par voie de conséquence, un spectre de flamme ne comporte que quelques raies d'émission. De plus, on utilise généralement des flammes froides, par exemple obtenues par des mélanges air-propane. Dans un appareil de photomètre de flamme, les radiations émises sont séparées au moyen d'un filtre optique (généralement un filtre interférentiel), et le photodétecteur permet d'obtenir de signaux électriques. La figure 9 représente le schéma de principe d'un appareil de photométrie de flamme à simple faisceau. [8]

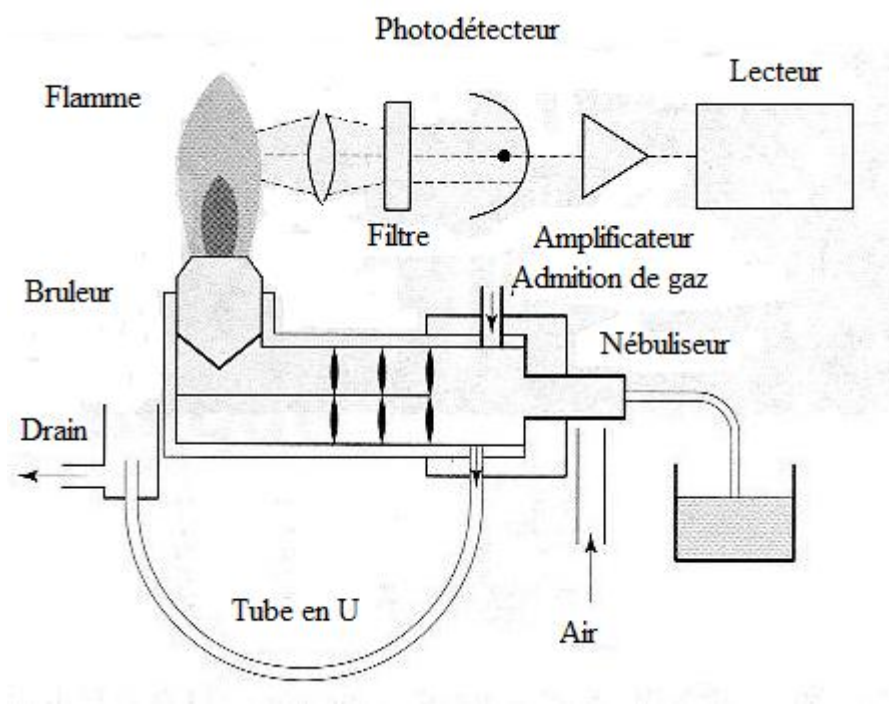


Figure 9 : Appareil simple de photométrie de flamme.

Eléments essentiels d'un photomètre de flamme :

L'air, à une pression donnée, est introduit dans un atomiseur ou, par effet Venturi ; il aspire la solution de l'échantillon, qui se mélange à l'air sous forme d'un fin brouillard ; il arrive ensuite

dans le brûleur ou, au niveau d'une petite chambre de mélange, il rejoint le carburant (souvent du propane), délivré au brûleur à pression constante, où la combustion du mélange se produit. Le rayonnement émis par la flamme traverse une lentille, puis un filtre optique (généralement un filtre interférentiel) qui permet aux seules radiations caractéristiques de l'élément étudié d'atteindre le photodétecteur (un photomultiplicateur). Le signal de sortie est enregistré par un système digital.

La précision de la technique peut être améliorée en utilisant un appareil à double faisceau (à étalon interne). La figure 10 représente le schéma de principe d'un appareil de photométrie de flamme à double faisceau. On enregistre alors, de façon continue, le signal correspondant à la solution d'étalon interne, à base de sel de lithium, cela afin de garantir une bonne précision au cours d'une même mesure. Le système de référence optique utilise un filtre interférentiel ne transmettant que la raie du lithium. On peut obtenir le rapport des intensités des raies de Na et Li ou bien de K et Li à partir des photodétecteurs appropriés. Le circuit électronique est conçu pour permettre une lecture directe des concentrations en sodium et en potassium. En plus de ces différentes possibilités, l'appareil comporte un dispositif intégré de dilution, qui permet de diluer automatiquement tous les

types d'échantillons (sérum ou plasma sanguin et urine), évitant ainsi les longues opérations manuelles de prédilution.

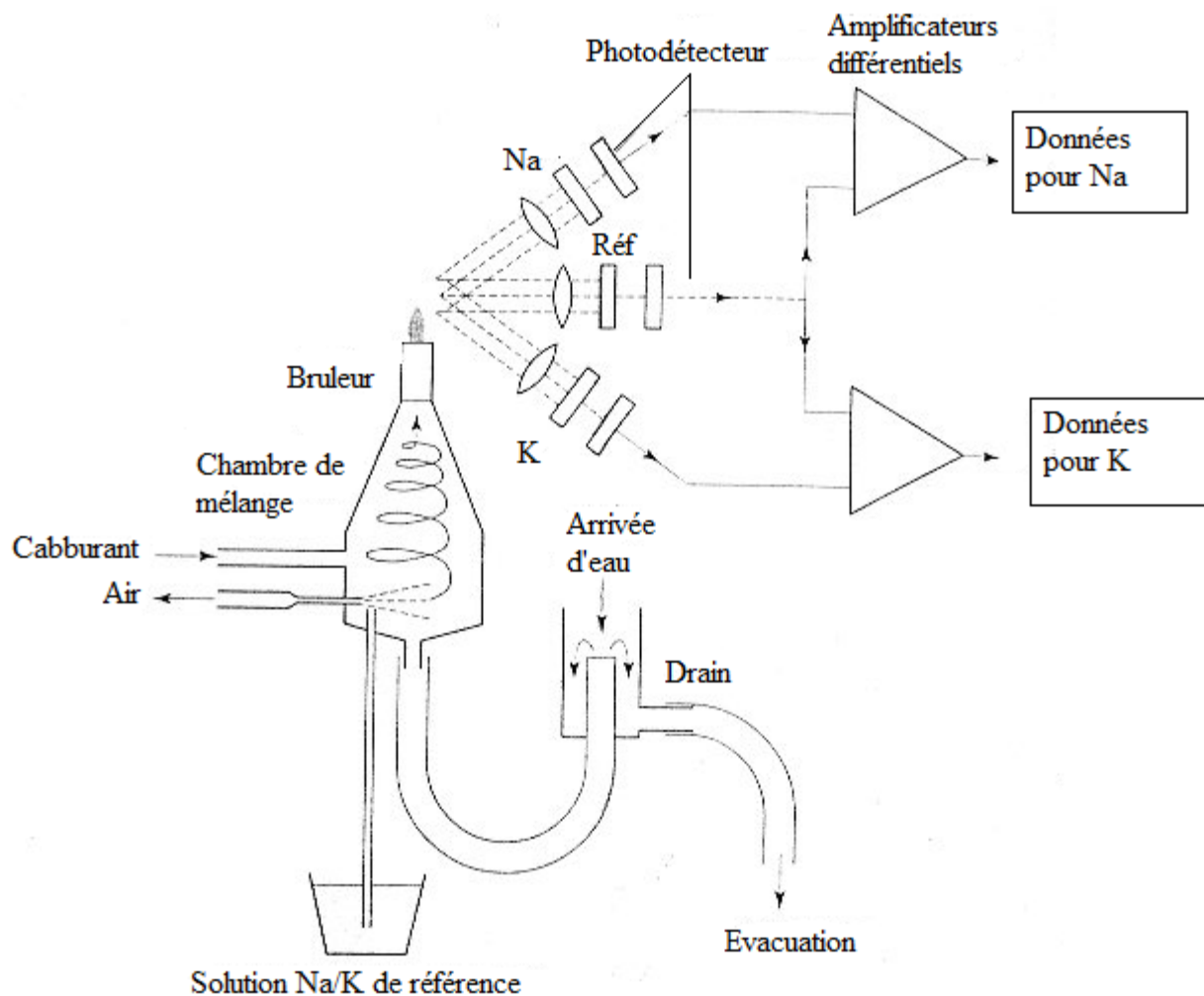


Figure 10 : Appareil de photométrie de flamme à double faisceau.

Pour convertir en concentration d'analyse les résultats obtenus en intensités de radiations émises, on peut suivre l'une des méthodes suivantes :

- Méthode de la courbe d'étalonnage.
- Méthode des additions connus.
- Méthode de l'étalon interne. [8]

La méthode de l'étalon interne nécessite d'ajouter à l'échantillon et à la solution étalon une quantité fixe d'une substance de référence (l'étalon interne). Lors de l'excitation, on mesure simultanément les énergies émises par l'élément analysé et par l'étalon interne à l'aide de deux photodétecteurs. Dans le cas des appareils à double-faisceau, ce rapport est obtenu directement, et l'on peut donc le porter sur un graphique en fonction de la concentration de l'élément analysé.

L'étalon interne permet de compenser tout changement quant au fonctionnement du nébuliseur et au débit des deux gaz (carburant et comburant). [8]

2.5 Spectroscopie d'émission utilisant une source plasma :

L'utilisation d'un plasma comme d'atomisation en spectroscopie d'émission a bénéficié d'un large développement au cours des 25 dernières années, et le champ d'application de cette technique s'en est trouvé considérablement élargi. On peut définir un plasma comme étant un nuage de gaz ionisé, composé d'ions, d'électrons et de particules neutres ; généralement, plus de 1% des atomes sont ionisés.

Dans cette méthode, le gaz, souvent de l'argon, est ionisé sous l'influence d'un fort champ électrique, soit par un courant continu, soit par une radiofréquence. Les deux types de décharge produisent un plasma, le plasma à courant continu DCP ou le plasma à couplage inductif ICP. Les sources plasma permettent de reproduire les conditions d'atomisation avec un degré de précision très supérieur à ce que l'on peut obtenir dans le cas de la spectroscopie classique à arc ou à étincelle. [8]

2.6 Quelque dosage des métaux alcalins par photomètre de flamme :

Bien que les mesures d'émission de flamme peuvent aussi être effectuées à l'aide d'un spectromètre d'absorption de flamme en mode émission, on utilisera ici un photomètre de flamme à simple faisceau. Avant d'utiliser l'appareil, bien lire la notice d'utilisation fournie par le fabricant. Préparer des solutions étalons d'ions sodium, potassium, calcium et lithium, comme indiqué ci-dessous. [8]

Solutions étalons :

Sodium : Dissoudre 2,542g de chlorure de sodium dans 1L d'eau déminéralisée dans une fiole jaugée. Cette solution contenant l'équivalent de 1,000mg de Na par mL, on la diluera pour obtenir quatre solutions respectivement à 10, 5, 2,5 et $1\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ d'ions sodium.

Potassium : Dissoudre 1,909g de chlorure de potassium dans 1L d'eau déminéralisée. Cette solution contenant l'équivalent de 1,000mg de K par mL, on la diluera pour obtenir quatre solutions respectivement à 20, 10, 5 et $2\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ d'ions potassium.

Calcium : Dissoudre 2,497g de carbonate de calcium dans un peu d'acide chlorhydrique dilué, puis compléter à 1 L avec de l'eau déminéralisée. Cette solution mère contenant l'équivalent de 1,000mg de Ca par mL, on la diluera pour obtenir quatre solutions respectivement à 100, 50, 20 et $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ d'ions calcium.

Lithium : Dissoudre 5,324g de carbonate de lithium dans un peu d'acide chlorhydrique dilué, puis compléter à 1L avec de l'eau déminéralisée. Cette solution mère contenant 1,000mg de Li par ml, on la diluera pour obtenir quatre solutions respectivement à 20, 10, 5 et $2\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ d'ions lithium.

Dosages :

Potassium dans le sulfate de potassium : Peser avec précision $\approx 0,20\text{g}$ de sulfate de potassium que l'on dissout dans 1L d'eau déminéralisée. Diluer à 100ml un volume de 10ml de cette solution et doser le potassium par le photomètre de flamme en utilisant le filtre à potassium.

Potassium et sodium en mélange : Mélanger des volumes appropriés des deux solutions mères ci-dessus pour que la solution résultante contienne de l'ordre de 4 à $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de Na et de 10 à $15\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de K. Doser le sodium et le potassium en utilisant les filtres appropriés. Comparer les valeurs obtenues avec les valeurs théoriques.

Sodium, potassium et calcium en mélange : Mélanger des volumes appropriés des trois solutions mères ci-dessus pour que la solution résultante contienne, par exemple, $5\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de Na, $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de K et $40\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de Ca. Doser le sodium et le potassium en utilisant des filtres appropriés. Comparer les valeurs obtenues avec les valeurs théoriques.

Potassium et sodium en mélange : Si l'on dispose d'un photomètre de flamme à double-faisceau, par exemple, on peut utiliser le lithium comme étalon interne. Préparer les solutions étalons comme décrit plus haut, mais chaque étalon et chaque solution à doser doivent contenir $100\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de lithium. Comparer les résultats obtenus par cette méthode avec ceux du deuxième dosage. [8]

Conclusion générale

L'objet de notre travail consiste à faire une synthèse bibliographique sur les engrais, leurs compositions, leurs effets et leurs applications.

Dans le chapitre premier, nous avons détaillé les différents types d'engrais ternaires ou binaires utilisés dans les milieux de cultures.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les techniques utilisées pour leurs analyses. Il s'agit de la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et la spectrométrie d'émission de flamme.

Nous avons expliqué le principe d'analyse de ces deux techniques avec des exemples concrets.

Il apparaît ainsi que l'utilisation et l'étude des engrais au niveau mondial reste un sujet d'actualité.

Références bibliographiques:

[1] Robert Perrin, Jean-Pierre Scharff.

Chimie industrielle, préface de Pierre Fillet, 2^{ème} édition, vol 1164, DUNOD, 2002.

[2] Lhoussaine Moughli.

Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, Transfert de technologie en agriculture ; Les engrais minéraux ; Caractéristiques et utilisation, vol 4, n°72 Septembre 2000.

[3] La nouvelle encyclopédie des jeunes conception JOHN PATON.

[4] Gilles Poidevin; Laurence Planquette-Philippe Eveillard

La lettre de l'Unifa (Union des Industries de la Fertilisation), vol 11, n°17, 2^{ème} Septembre 2008.

E-mail : documentation@unifa.fr

Site : www.unifa.fr

[5] COOP vitality. Oligo-éléments. Disponible sur :

[http : // www.coop.ch / pb / site / vitality / node / 69282542 / Lfr /](http://www.coop.ch/pb/site/vitality/node/69282542/Lfr/)

[6] Dany.Cinq-Mars

Agronome Nutrition et alimentation MAPAQ/Direction des services technologiques, Révisé le 13 mars 2011.

[7] Mendham, Denney, Barnes, Thomas.

Analyse chimique quantitative de VOGEL, 6^{ème} édition (1^{ère} édition en 2006), vol 889, De Boeck.

[8] Francis Roeussac, Annick Roeussac.

Analyse chimique Méthodes et techniques instrumentales, 7^{ème} édition (1^{ère} édition en1992), DUNOD.

[9] Apports nutritionnels conseillés pour la population française, 3^{ème} édition, CNERNA-CNRS, 2001.

[http : // www.coop.ch / pb / site / la population française / node / 69282542 / Lfr /](http://www.coop.ch/pb/site/la%20population%20fran%C3%A7aise/node/69282542/Lfr/)

[10] Frédéric Guérin.

Consultant indépendant en agrobiologie; Formation-Gestion et suivi de projets; Pesticides naturels-Compostage-Fertilités des sols.

Site internet avec documents à télécharger :

www.Fibl.org ; www.Srinadagascar.org.

www.composthumus.com.

[11] Gabriel C, Mai 2009.

[12] Institut mondial du phosphate.

Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agricultures; Association internationale de l'industrie des engrais; Les engrais et leur application, Précis à l'usage des agents de vulgarisation agricole, vol 84, Rabat, 2003.

[13] Québec, document disponible sur le site agri-réseau

Le site : [http://www.agrireseau.qc.ca/Grandescultures/\(mais/régie/fertilisation\)](http://www.agrireseau.qc.ca/Grandescultures/(mais/régie/fertilisation))

[14] Les nouveaux engrais phosphatés de la centrale d'approvisionnement ; Réseau National des chambres d'Agriculture du Niger, Rédaction équipe technique RECA, Note d'information/Intrant n°15, 25 Janvier 2011.

[15] Les oligo-éléments. Université Médicale Virtuelle Francophone, Collège des Enseignants de Nutrition, 2010-2011.

[16] JM Parmentier

www.rosier.eu/Files/rosier/peleinchamp-paysage-numéro-1.pdf.

[17] Méthodes Spectrométriques d'Analyse et de Caractérisation, Spectrométrie d'Absorption Atomique, vol 43, Axe Génie des procédés, centre SPIN
Ecole des Mines de Saint-Etienne.

[18] Floréal Daniel

Centre de recherches sur la conservation des documents graphiques (CRCDG), La spectrométrie d'absorption atomique.

[19] MANUEL.

Société De Fertilisation d'Algérie Fertial SPA ; Laboratoire Agronomique; Utilisation des engrais, Grandes cultures Arboriculture, culture maraichères et industrielles.

Fertial SPA/Groupe Villar Mir

Email : Contact@fertial-dz.com.

Site: www.fertial-dz.com.

[20] Philippe Galez.

Techniques spectroscopiques d'analyse/Absorption atomique & émission de flamme, Mesures Physiques Annecy – MPh2 SE3 ME3 – 2011, vol 18.