

Dr. Marx GmbH – Gewerbepark 1 – 66583 Spiesen-Elversberg

Dipl.-Chem. A. Ewen
Tel. : 0049 6821 / 97 18 – 26
Fax : 0049 6821 / 97 18 – 51
alfred.ewen@drmarxgmbh.de
www.drmarxgmbh.de

Analyse déchet B10 Echantillon n° 1 (réf. Dr. Marx : 16-03696)

Client : MDPA
Avenue Joseph ELSE
68310 WITTELSHEIM

Auteur: Alfred EWEN, chef du laboratoire

Date: 04.05.2016

Sommaire

1	Introduction	3
2	Objectifs	3
3	Analyses et résultats	4
3.1	Matières organiques	4
3.1.1	Perte au feu à 550 °C	4
3.1.2	Carbone total et carbone organique total	5
3.2	Pyral	6
3.2.1	Arsenic	6
3.2.2	Sodium	6
3.3	Chaux	7
3.4	Zirame	7
3.4.1	Soufre	7
3.4.2	Zinc	7
3.4.3	Perte au feu et COT	8
3.4.4	Zirame (molécule entière)	8
3.7	Redox	15
4	Conclusion	15

1 Introduction

MDPA a confié au laboratoire Dr. Marx GmbH la réalisation d'analyses chimiques sur un déchet classifié B10 (résidu phytosanitaire non organique) par STOCAMINE afin de vérifier les informations fournies dans la fiche d'identification de déchet pour mise en mine du 8 février 2001.

Dans cette fiche d'identification, le déchet est défini comme étant de l'arsénite de soude (NaAsO_2), de nom commercial PYRAL. Il est également précisé que le produit a subi un pré-traitement : neutralisation et solidification à la chaux.

Selon l'ADEME (Responsable du déchet), le déchet est constitué de :

- 25 % de trioxyde d'arsenic (As_2O_3) (probablement une erreur, il doit s'agir d'arsénite de soude NaAsO_2)
- 23,2 % de Zirame (diméthylthiocarbamate de sodium $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2$)
- 16 % de Soprophor (agent de surface anionique) : tristirylphénol ethoxylé phosphate ?
- 8 % d'antimousse
- 1 % de Rhodopol (gomme Xanthane, $\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{O}_{29}$)
- 26,8 % de chaux (CaO)

2 Objectifs

A la demande de MDPA, des analyses chimiques ont été réalisées dans le but de vérifier la composition chimique du déchet déclarée dans la fiche d'identification, de vérifier si le zirame est toujours présent dans le mélange et, le cas échéant, si le zirame présent dans le déchet est susceptible de passer en solution dans une saumure saturée de composition définie par MDPA.

Ci-dessous la liste des paramètres mesurés :

Sur échantillon brut :

Perte au feu à 550 °C

Carbone total et carbone organique total

Arsenic

Calcium

Sodium

Soufre

Zinc

Zirame

Potentiel Redox

Sur résidu de calcination à 550 °C :

Carbone total et carbone organique total

Arsenic

Sur éluat obtenu après essai de lixiviation dans la saumure :

Zirame

3 Analyses et résultats

3.1 Matières organiques

3.1.1 Perte au feu à 550 °C

La détermination de la perte au feu à 550 °C permet de connaître la part organique contenue dans le déchet.

A 550 °C, les matières organiques sont oxydées et se dégagent sous forme de dioxyde de carbone (CO₂).

La perte au feu de l'échantillon 16-03696 est de 15,7 % MS (32,2 % MB).

3.1.2 Carbone total et carbone organique total

La teneur théorique en carbone dans le Pyral est de 23,6 %.

La teneur déclarée en Pyral dans l'échantillon étant comprise entre 20 et 30 % et considérant par approximation que le carbone dans le déchet provient majoritairement du Pyral, on devrait mesurer entre 4,7 et 7,1 % de carbone total dans le déchet.

Dans l'échantillon de déchet brut, la teneur en carbone total (CT) mesurée par le laboratoire est de 5,64 % MS, ce qui ne contredit pas la déclaration.

La teneur en carbone organique total (COT) est de 3,28 % MS.

Une fraction de 2,36 % du carbone n'est donc pas de nature organique mais provient de carbonates. Ces carbonates pourraient être le résultat de la réaction de la chaux avec le dioxyde de carbone (CO₂) de l'air.

Dans l'échantillon calciné, la teneur en carbone total mesurée par le laboratoire est de 0,47 % MS et la teneur en carbone organique total de 0,07 % MS.

Remarque : Comparée au carbone organique total (3,28 %), la perte au feu est inhabituellement élevée (15,7 %). En effet, le rapport entre perte au feu et carbone organique total est souvent proche de 1,72 (perte au feu en % = carbone organique en % x 1,72).

Il y a au moins deux hypothèses qui pourraient partiellement expliquer ce phénomène :

- 1) Il semblerait qu'il y ait des carbonates dans le déchet (voir ci-dessus). Même si en théorie, ceux-ci ne devraient pas se décomposer pendant la calcination à 550 °C, les résultats d'analyses du carbone dans le déchet et ses cendres semble montrer le contraire : La teneur en carbone inorganique total (CIT), qui correspond au carbonates (et bicarbonates), est calculée par la différence entre le carbone total (CT) et le carbone organique (COT). Dans le déchet, elle est de 2,36 %. Au cours de la calcination, 15,7 % du résidu sec ont été dégagés, alors le CIT – s'il n'y a pas de dégradation des carbonates – devrait monter à 2,8 %. Par contre, le CIT mesuré dans les cendres n'est que de 0,4 % (0,47 % – 0,07 %). Il semblerait donc qu'une partie des carbonates ait été décomposée ce qui augmente le facteur Perte au feu / TOC.

2) Le rapport perte au feu / TOC est relativement élevé pour le zirame à cause d'une fraction élevée d'hétéroatomes (Rapport molaire C : S : N = 3 : 2 : 1). Par une décomposition totale du zirame à 550 °C (il ne resterait que l'oxyde de zinc), le résidu calciné (masse molaire zirame – masse molaire zinc) / masse molaire zirame) serait de 21 %, la perte au feu ainsi de 100 % - 21 % = 79 %.

Or le taux de carbone organique total théorique du zirame est de 23,6 %. Le rapport Perte au feu / TOC est donc de 79 / 23,6 = 3,35 au lieu des 1,72 habituels.

3.2 Pyral

Le Pyral est le nom commercial de l'arsénite de sodium NaAsO_2 .

3.2.1 Arsenic

La teneur théorique en arsenic dans le Pyral est de 57,7 %.

La teneur déclarée en Pyral dans l'échantillon étant comprise entre 20 et 30 %, on devrait retrouver entre 11,5 et 17,3 % d'arsenic dans le déchet en supposant qu'il s'agit en effet d'arsénite de sodium.

La teneur en arsenic mesurée par le laboratoire (minéralisation à l'eau régale et dosage de l'arsenic par ICP-OES) est de 16,0 % ce qui correspondrait à **27,7 % MS de Pyral**.

3.2.2 Sodium

La teneur théorique en sodium dans le Pyral est de 17,7 %.

La teneur déclarée en Pyral dans l'échantillon étant comprise entre 20 et 30 %, on devrait retrouver entre 3,5 et 5,3 % de sodium dans le déchet.

La teneur en sodium mesurée par le laboratoire (minéralisation à l'eau régale et dosage de l'arsenic par ICP-OES) est de 3,6 % ce qui correspondrait à **20,3 % MS de Pyral**.

Les teneurs en Pyral calculées à base de l'arsenic et du sodium diffèrent légèrement (moyenne 24 %) mais restent tous les deux dans la fourchette de la déclaration.

3.3 Chaux

La teneur théorique en calcium provenant de la chaux dans le déchet est de 10 et 40 % (entre 14,3 et 55,4 % de chaux déclarés dans le mélange, teneurs calculées par différence 100 % - somme des composés déclarés mini et maxi).

La teneur en calcium mesurée par le laboratoire (minéralisation à l'eau régale et dosage de l'arsenic par ICP-OES) est de 14 % ce qui correspondrait à 19,6 % de chaux (CaO). Cette valeur ne contredit pas la déclaration.

3.4 Zirame

3.4.1 Soufre

La teneur théorique en soufre dans le Zirame est de 41,9 %.

La teneur déclarée en Zirame dans l'échantillon étant comprise entre 20 et 30 %, on devrait retrouver entre 8,3 et 12,6 % de soufre dans le déchet.

La teneur en soufre déterminée par le laboratoire (minéralisation à l'eau régale et dosage de l'arsenic par ICP-OES) est de 7,6 % ce qui correspondrait à une concentration initiale **18,1 % de Zirame**. Néanmoins, cette analyse ne permet pas de déterminer si le Zirame a été décomposé ou non, même s'il est très probable que la teneur en soufre ne soit pas altérée par le traitement à la chaux. En effet, une fuite de CS₂ à température ambiante et en milieu basique ne semble pas trop probable.

3.4.2 Zinc

La teneur théorique en zinc dans le Zirame est de 21,4 %.

La teneur déclarée en Pyral dans l'échantillon étant comprise entre 20 et 30 %, on devrait retrouver entre 4,3 et 6,4 % de zinc dans le déchet.

La teneur en zinc déterminée par le laboratoire est de 3,43 % ce qui correspondrait à une concentration initiale **16,0 % de Zirame**. Néanmoins, cette analyse ne permet pas de déterminer si le Zirame a été décomposé ou non, puisque la teneur en zinc n'est pas affectée par le traitement à la chaux.

Les teneurs initiales en Zirame calculées à base du soufre et du zinc diffèrent légèrement (moyenne 17 %) mais restent tous les deux dans la fourchette de la déclaration.

3.4.3 Perte au feu et COT

Comme décrit au paragraphe 3.1.2, le Zirame a une perte au feu théorique de 79 %. Si toute la perte au feu du déchet est attribuée au Zirame, le résultat de 15,7 % pour le déchet correspondrait à 19,9 % de Zirame. Cette valeur – qui est probablement surestimée à cause de la présence d'autres substances organiques (Soprophor, antimousse, ...) ne contredit pas la déclaration et est voisine des résultats obtenus par la détermination du zinc et du soufre.

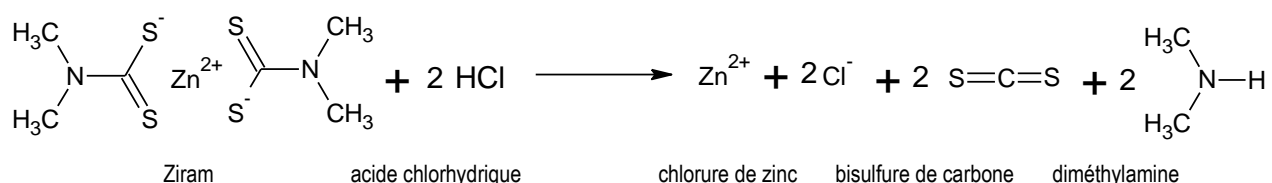
De même, si tout le carbone organique du déchet provenait du Zirame, sa teneur dans le déchet serait de 14,3 % ce qui ne contredit pas non plus la déclaration et reste dans le même ordre de grandeur que les résultats calculés par les teneurs en soufre, en zinc et par la perte au feu.

Les valeurs mesurées pour la perte au feu et le COT dans le déchet semblent néanmoins basses vu le fait qu'il y a d'autres substances organiques déclarées dans le déchet. Ceci pourrait éventuellement s'expliquer par un dégagement de diméthylamine lors du traitement du déchet à chaux. Ceci reste à vérifier par l'analyse de la molécule Zirame elle-même.

3.4.4 Zirame (molécule entière)

Méthodes d'analyse

Il n'existe pas de normes ou de méthodes de référence pour la détermination du Zirame dans les déchets. Par contre, il existe des normes pour la « détermination des résidus de dithiocarbamates et de bisulfures de thiurame » dans des aliments non gras. Les normes NF EN 12396-1 (méthode spectrométrique) et -2 (méthode par CPG) ont l'inconvénient qu'elles procèdent par une hydrolyse en milieu acide pour décomposer la molécule et déterminer le bisulfure de carbone formé :



Print of window 66: Calibration Curve

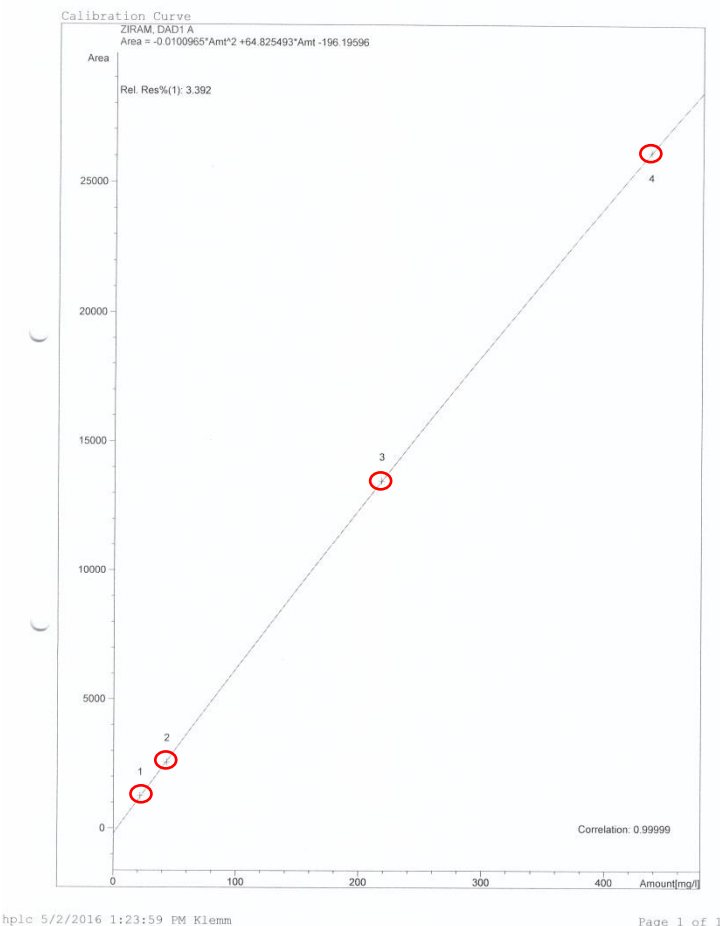


Fig. 1: Courbe d'étalonnage du zirame par CLHP à 247 nm

Ces méthodes ne sont pas appropriées parce qu'elles ne permettent pas de distinguer si la molécule était intacte avant l'extraction et les bisulfures de carbone formés lors de la détermination ou si la molécule était déjà décomposée par le traitement à la chaux. Dans ce cas-là les bisulfures de carbone issus de ce traitement à la chaux auraient été extraits et déterminés. Les bisulfures de carbone éventuellement formés lors du traitement à la chaux devraient rester en phase liquide adsorbés dans le déchet puisque le point d'ébullition est de 46,3 °C même si les fûts ne sont pas tout à fait étanches.

Toute autre méthode de détermination du zirame par CPG est également inappropriée puisqu'il n'est pas possible d'évaporer le zirame sans le détruire.

La seule technique capable de déterminer si la molécule intégrale est intacte – ou au moins l'anion sans le zinc – est la CLHP. Nous nous sommes inspirés d'une méthode partiellement validée de l'OSHA (*Occupational Safety and Health Administration*, administration de la sécurité et l'hygiène de travail des Etats-Unis) développée pour la détermination du zirame dans l'air.

Étalonnage

Puisque des tests ont montré que le ziram est bien soluble dans l'acétonitrile, nous avons préféré ce solvant au chloroforme prévu par l'OSHA. Il est plus facile d'injecter un extrait à l'acétonitrile dans une phase mobile composée d'acétonitrile et d'une solution aqueuse. Cette phase mobile (80 % acétonitrile / 20 % eau contenant 1 mmol/l d'une solution chélate de zinc et 0,13 mol/l acétate d'ammonium) s'approche par contre bien de celle proposée par l'OSHA (86 % de méthanol et 14 % de la même solution aqueuse).

La méthode a été étalonnée avec quatre solutions de 21,8, 43,6, 218 et 436 mg/l de ziram dans l'acétonitrile. Même si les tests statistiques ont montré qu'une régression linéaire était suffisante (coefficient de corrélation 0,99984), nous avons retenu une courbe d'étalonnage quadratique avec un coefficient de corrélation de 0,99999. La courbe d'étalonnage se trouve en figure 1 (page précédente). L'identité a été vérifiée en comparant le spectre UV de l'étalon avec le spectre UV publié par l'OSHA :

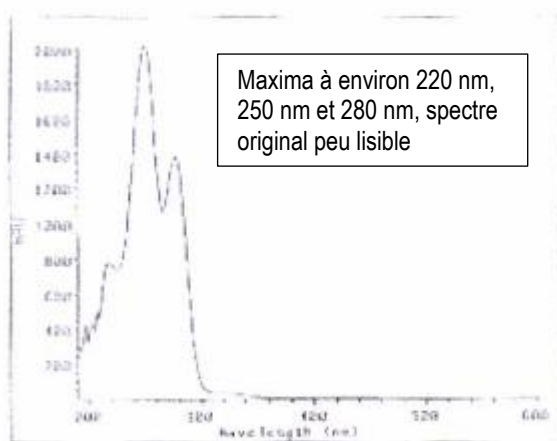
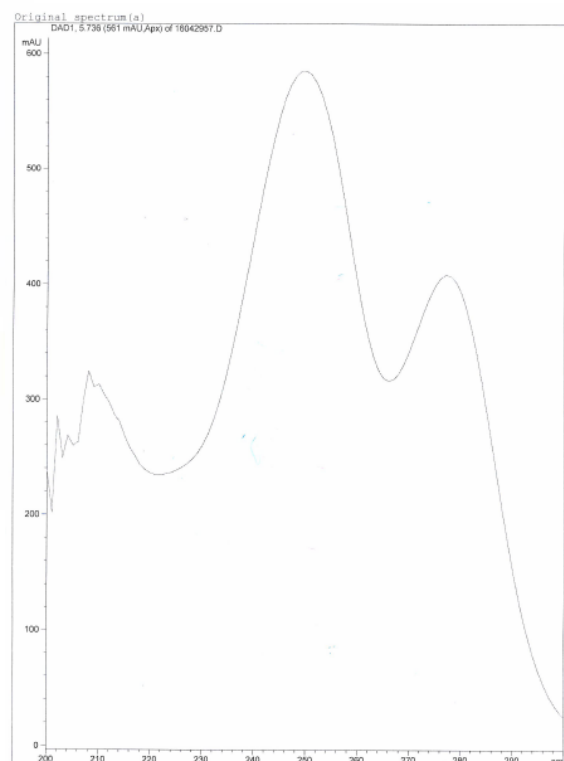


Figure 1.1.4
UV Scan of Ziram in Mobile Phase

Fig. 2:

En haut : Spectre UV publié par l'OSHA. Le spectre est déjà presque illisible dans l'original, les maxima sont à environ 280, 250 et 220 nm.

A droite : Spectre UV de l'étalon 246 mg/l obtenu lors de l'étalonnage. Maxima à 280 et 247 nm, le troisième maximum à 220 nm n'est pas exploitable à cause de l'absorption UV de l'eau et de l'acétonitrile.



Nous pouvons donc conclure que notre méthode est capable d'identifier et de quantifier le zirame. Il faut bien préciser que la méthode est loin d'être optimisée, la forme du pic étant trop large avec un tailing et le temps de rétention dépendant de la concentration du zirame. Néanmoins nous la jugeons suffisante pour décider si le zirame a été dégradé lors du traitement à la chaux ou non.

Extraction

Dans un premier essai, 1 g du déchet a été extrait dans 2 ml d'acétonitrile pendant 30 min aux ultrasons à température ambiante. L'extrait a été filtré (0,45 µm) et analysé par CLHP-barrette de diodes. L'extrait dilué au 10^{ème} rentre bien dans la gamme de travail et a été retenu. Le résultat est de 0,65 % de zirame (l'extrait dilué au 100^{ème} donne 0,67 %).

Raptor C18, 150 x 4.6 mm, 5µm (S/Nr/: 14081859T, Charge 140811P)
0.5 ml/min mit ACN / H2O 80 : 20 bei 25°C (1mM Chelat, 0.13 M Ammoniumacetat). Detektion bei 249 nm und 277 nm

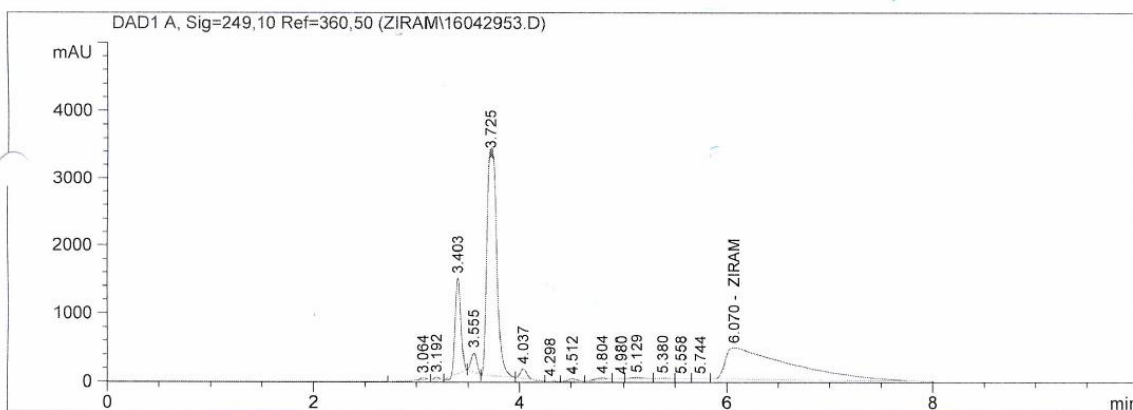


Fig. 3 : Chromatogramme de l'extrait à l'acétonitrile dilué au 10^{ème} (1,029 g déchet et 2 ml acétonitrile)

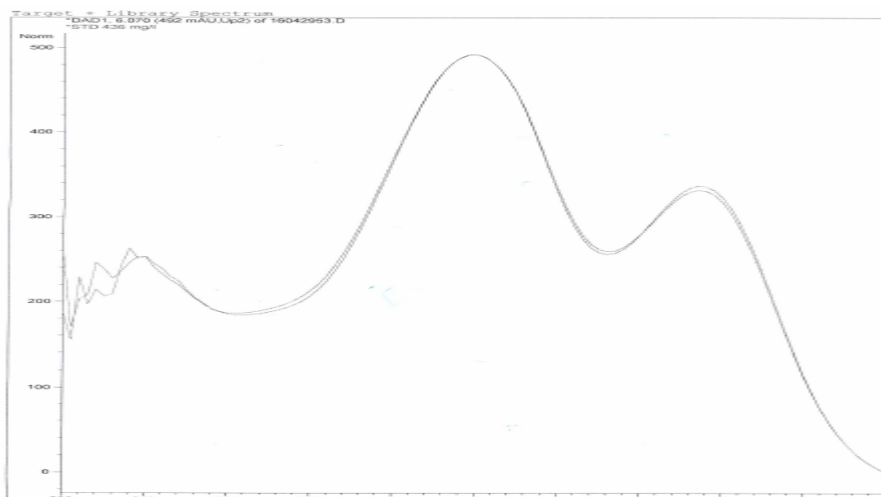


Fig. 4 : Superposition des spectres UV de l'étalon zirame et du pic dans l'extrait du déchet à l'acétonitrile

Pour vérifier si l'extraction a été quantitative, nous avons effectué trois autres extractions (environ 1 g de déchet et 50 ml de solvant) avec 3 solvants différents (acétonitrile, mélange acétonitrile et 0,1 mol/l EDTA (1 : 1), chloroforme).

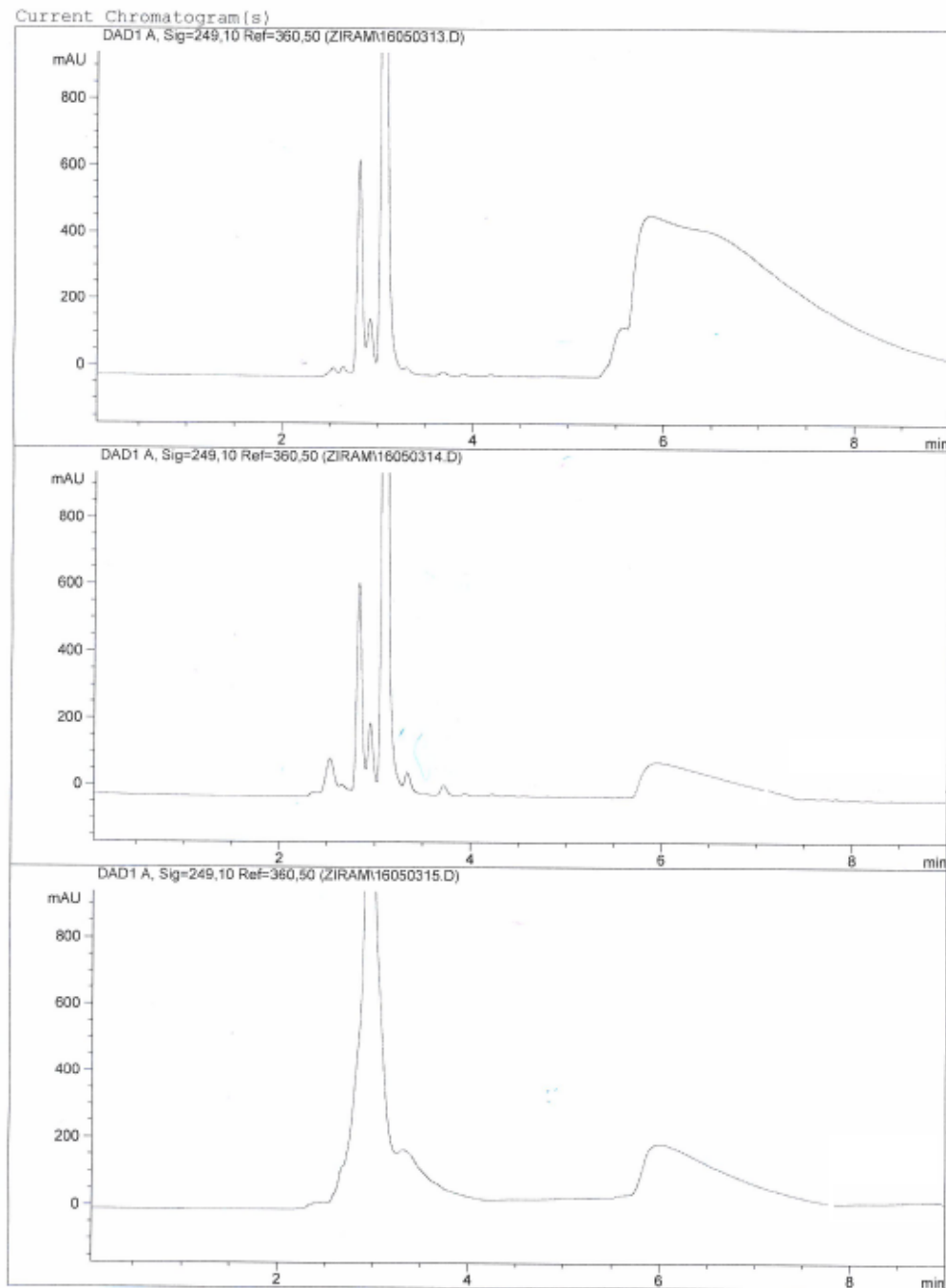


Fig. 5 : Comparaison de l'extraction à l'acétonitrile (en haut), à un mélange d'acétonitrile et EDTA 0,1 mol/l (1 : 1) (au milieu) et au chloroforme (en bas). Ces résultats montrent que l'acétonitrile comme solvant d'extraction est approprié. Les temps de rétention du zirame ont été normalisés afin de pouvoir les superposer.

Les essais ont montré que l'acétonitrile est le bon choix comme solvant d'extraction, les concentrations extraites par les deux autres mélanges / solvants sont beaucoup plus faibles. Par contre, en augmentant le rapport acétonitrile / déchet pour l'extraction, nous avons pu constater que lors du premier essai (1 g sur 2 ml), la solubilité pour le zirame a été dépassée (solution saturée). En extrayant 1 g de déchet avec 50 ml d'acétonitrile, nous trouvons déjà 5,1 % de zirame.

Pour finir, nous avons extrait 0,5 g de déchet avec 100 ml d'acétonitrile (analyse en triple) et 0,1 g de déchet avec 100 ml d'acétonitrile (analyse en double). Tous les résultats sont regroupés dans la figure 6 :

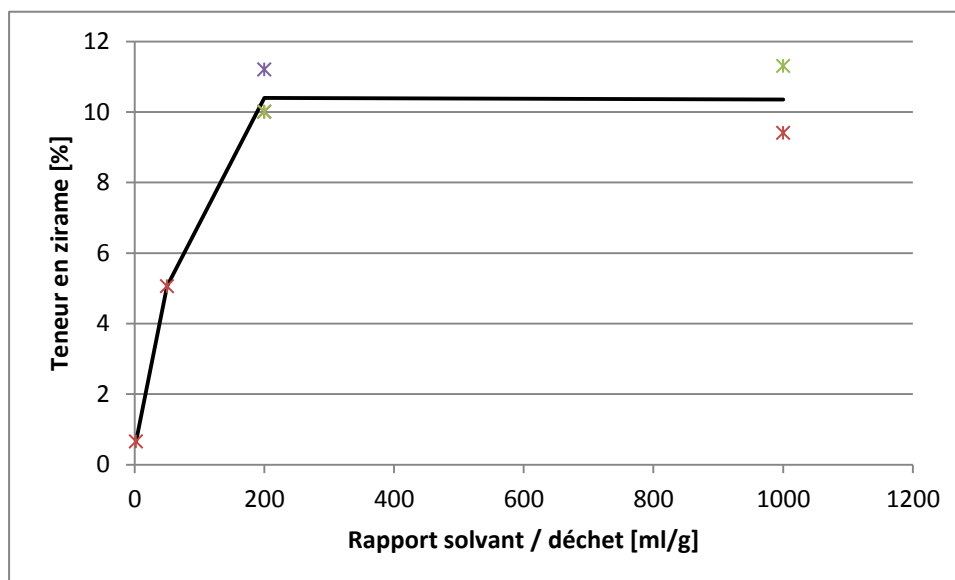


Figure 6 : Concentration de zirame mesurée en fonction du rapport volume solvant / prise d'essai du déchet

Puisque la concentration mesurée est identique avec un rapport de 200 (0,5 g avec 100 ml) et de 1000 (0,1 g avec 100 ml), nous pouvons considérer avoir extrait la totalité du zirame présent. Le résultat est de 10,4 % dans les deux cas (facteur 200 : 10,0 %, 10,0 % et 11,2 %, facteur 1000 : 9,4 % et 11,3 %).

Il est difficile de quantifier les incertitudes de mesure. Si nous négligeons les incertitudes de la méthode CLHP (la courbe d'étalonnage ayant un coefficient de corrélation de 0,99999 et un écart-type relatif de 0,6 %), l'incertitude est principalement issue de l'étape d'extraction (homogénéité du déchet, taux de rendement de l'extraction).

Le coefficient de variation des 5 résultats obtenus avec les facteurs 200 et 1000 étant de 8,3 %, l'incertitude relative élargie (facteur d'élargissement de 2) serait donc de 17 %. Etant donné que la méthode n'est ni standardisée ni normalisée et que nous ne pouvons pas quantifier toutes les sources d'incertitudes, nous estimons l'incertitude relative élargie entre 25 et 30 %.

Si nous supposons que la teneur initiale en zirame était de 17,0 % (cf. chapitre 3.4.2), la teneur restante de 10,4 % correspondrait à un taux de dégradation de 39 % (entre 20 % et 57 % en tenant compte de l'incertitude de mesure).

Après une étude bibliographique il semblerait que le zirame soit très vite décomposé en milieu acide. Ceci est décrit dans plusieurs méthodes d'analyses (NF EN 12396-1 et -2, review de Crnogorac et Schwack) et dans l'avis de l'afssa dossier n° 2006-0751. L'agence française de sécurité sanitaire des aliments précise que « l'hydrolyse du zirame est rapide aux pH acides et neutres (DT_{50} de 10,4 minutes à 25 °C et pH = 5 et 17,7 heures à pH = 7). L'hydrolyse du zirame est plus lente aux pH basiques (DT_{50} de 6,3 jours à 25 °C et pH = 9) ». De ce fait le traitement à la chaux effectué (cf fiche d'identification de déchet pour demande de mise en mine du 8 février 2001) ne nous semble pas justifié.

Solubilisation dans la saumure

Pour modéliser la solubilisation des déchets après ennoiement de la mine par la saumure, nous avons vérifié la lixiviation du zirame dans la saumure. MDAP nous a communiqué les masses et volumes mis en jeu : 44.000 t de déchet et entre 7.000 m³ et 70.000 m³ de saumure. Ceci correspondrait à un volume de 0,16 ml à 1,59 ml de saumure par gramme de déchet. Le premier rapport liquide/solide (0,16 ml/g) ne peut pas être réalisé car un volume si faible de saumure ne permettrait pas de récupérer une phase liquide après lixiviation. Même avec un rapport 1,59 ml/g la séparation des phases était difficile mais nous a permis de récupérer environ 0,5 ml de lixiviat filtré pour effectuer les analyses.

Nous avons extrait trois fois environ 1 g de déchet avec 1,59 ml de saumure artificielle (250 g/l NaCl et 126 g/l KCl) et encore trois fois environ 1 g avec 1,59 ml de la même saumure artificielle à pH 10 (ajout de quelques gouttes d'une solution NaOH 1 mol/l). Les échantillons ont été agités pendant 16 h et passés aux ultrasons pendant 30 min.

Tableau 1 : Résultats des lixiviations

Lixiviat	Saumure artificielle	Saumure artificielle pH 10
1 Concentration en mg/l Zirame	81,3	128,4
2 Concentration en mg/l Zirame	106,8	83,3
3 Concentration en mg/l Zirame	81,0	118,8
Moyenne	89,7	110,2
Ecart-type	14,8	23,8
Coefficient de variation	16,5 %	21,6 %

Les deux moyennes ne diffèrent pas de manière significative (niveau 95%). Si nous calculons avec une moyenne de 100 mg/l, environ 159 mg zirame / kg déchet ont été solubilisés (0,01 % TM). Comparés au 10,4 % zirame présent dans le déchet, ceci signifierait que seulement 0,1 % du zirame restant après traitement à la chaux a été solubilisé (ou 0,06 % du zirame initialement mise en mine).

3.7 Redox

La mesure du potentiel rédox a été réalisée dans une solution obtenue par mise en contact de 1 g de zirame avec 10 ml d'eau déminéralisée. Le potentiel est de 305 mV U_H .

4 Conclusion

- La mesure de la concentration en calcium dans le déchet conduit à un résultat qui ne contredit pas la teneur en chaux déclarée dans le déchet initial.
- Les mesures de l'arsenic et du sodium dans le déchet conduisent à des résultats qui ne contredisent pas les teneurs déclarées en Pyral dans le déchet initial.
- Les mesures du zinc et du soufre dans le déchet conduisent à des résultats qui ne contredisent pas les teneurs déclarées en Zirame dans le déchet initial.
- Les mesures du zirame dans le déchet conduisent à des résultats qui ne contredisent pas les teneurs déclarées en Zirame dans le déchet initial. Par contre, elles montrent que le Zirame n'est que partiellement dégradé lors du traitement à la chaux.

- La concentration de zirame passée en solution sans la saumure est relativement faible. Par contre, nous ne pouvons pas estimer si la solubilisation du zirame à long terme serait plus importante ni dans quelle mesure une hydrolyse potentielle ferait diminuer la concentration dans la saumure.

Spiesen-Elversberg, le 4 mai 2016

Dipl.-Chem. Alfred Ewen

(chef du laboratoire)

Bibliographie :

- 1) OSHA (Occupational Safety & Health Administration) / United States Department of Labor
Method PV 2073: ZIRAM
- 2) NF EN 12396-1: Aliments non gras – Détermination des résidus de dithiocarbamates et de disulfures de thiurame – Partie 1 : Méthode spectrométrique
- 3) NF EN 12396-2: Aliments non gras – Détermination des résidus de dithiocarbamates et de disulfures de thiurame – Partie 2 : Méthode par chromatographie en phase gazeuse
- 4) Goranka Crnogorac, Wolfgang Schwack : « Residue analysis of dithiocarbamate fungicides ». Trends in Analytical Chemistry, Vol. 28, No. 1, 2009