

DÉTERMINATION DES FORMES DU CARBONE ORGANIQUE DANS LES DÉCHETS APPLICATION AUX MÂCHEFERS D'ORDURES MÉNAGÈRES (MIOM)

Guillaume Pépin, Bernard Bartet, Michel Nominé*
Institut national de l'environnement industriel et des risques (Ineris)

Cette étude propose une alternative fiable à la perte au feu. Plusieurs techniques analytiques spécifiques et les modes de préparation des échantillons sont testés pour des mâchefers d'UIOM. Les méthodes d'oxydation par voie sèche, munies d'un détecteur sensible pour le dosage du CO₂ sont les mieux adaptées.

This study proposes a reliable alternative to the loss on ignition. Several specific analytical techniques and the preparation of the samples are tested on MSW incineration bottom ashes. The carbon dry oxidation methods with a sensible detector for CO₂ are the best suited.

Le taux de matière organique est une caractéristique indispensable à connaître pour qualifier un déchet et l'orienter vers le mode de traitement, de destruction, de stabilisation ou de valorisation le plus adéquat.

La méthode la plus couramment utilisée pour le déterminer est la mesure du taux d'imbrûlés par perte au feu à 500°C, pendant 4 heures, sur le déchet préalablement séché à 103°C. Ce test est transposé de tests destinés à déterminer la fraction utile des combustibles solides. Cette technique peut donner, dans le cas des mâchefers, des résultats très éloignés de la valeur réelle du taux de matières organiques. En effet la perte au feu mesure une perte de masse sans distinction de nature. Elle ne permet pas de différencier les phénomènes d'oxydation de la matière carbonée des autres processus chimiques tels que la décomposition d'hydrates, de certains carbonates et la volatilisation de certains sels, ce qui peut se traduire d'ailleurs par une augmentation du taux d'imbrûlés dans le temps. Or, ce paramètre est déterminant dans la « circulaire mâchefers du 9 mai 1994 ». Ainsi, des mâchefers considérés comme valorisables à la date T peuvent ne plus l'être à la date T + 6 mois, du fait de leur évolution (augmentation notable du taux d'imbrûlés dans le temps). Ceci, pose un problème important à tous ceux qui sont concernés par la valorisation.

Il est donc de l'intérêt de toutes les parties, producteurs, utilisateurs et pouvoirs publics de disposer d'une méthode d'analyse plus juste et plus fiable susceptible de fournir des

informations plus spécifiques sur la nature du carbone dans les déchets.

LES MÉTHODES DE DOSAGE DU CARBONE

En dehors de la mesure du taux d'imbrûlés par perte au feu à 500°C, la plupart des méthodes utilisées actuellement pour caractériser l'élément carbone dans les déchets dérivent directement de techniques mises au point pour l'analyse des sols sous l'angle agronomique^{1,2,3,4,7}.

Un des premiers problèmes à résoudre, commun à tous les types de détermination sur déchets, est celui de la constitution de l'échantillon pour analyse⁵. Il a été démontré que le mode de préparation de l'échantillon, en particulier le séchage avant broyage, modifie la composition en carbone organique par perte de composés organiques volatils⁶ et/ou réactions d'oxydation à basse température.

Les méthodes d'analyse existantes permettent d'effectuer la détermination du carbone organique soit par différence (carbone total - carbone inorganique total), soit après élimination du carbone inorganique total. Elles doivent faire l'objet d'un examen attentif quant à leur applicabilité aux déchets.

Le carbone total (CT)

Les méthodes se classent en deux grandes familles, par voie sèche ou par voie humide.

Méthode par voie sèche

Sous l'action conjuguée d'une élévation de température (au-delà de 800°C) et d'un courant d'oxygène, le carbone inorganique (essentiellement carbonates) est décomposé et le carbone organique est oxydé, ce qui conduit globalement à la production de CO₂^{1,6,8,9}. Le dosage de CO₂ ne pose pas de problème particulier. Des méthodes plus ou moins sensibles sont disponibles telles que titrimétrie, volumétrie, spectrophotométrie, absorption IR, conductimétrie, chromatographie, etc. Les points à examiner pour l'application aux déchets sont essentiellement :

– la taille de la prise d'essai qui, à cause de l'hétérogénéité doit être relativement importante pour des raisons de représentativité,

- la variabilité des teneurs en carbone à mesurer⁵ sur différents types de déchets (de 0,1 % à 15 % en masse). Pour une bonne précision, la méthode de dosage doit être adaptée à celle-ci,
- la maîtrise des interférences liées aux hétéro-atomes pour les méthodes basées sur un train d'absorption.

Méthode par voie humide

Elle repose sur l'oxydation par le dichromate de potassium en milieu acide qui conduit à l'émission de CO₂ que l'on dose. Cette méthode de faible coût et facile à mettre en œuvre est adoptée comme référence pour les sols dans une optique agronomique^{1,11}. Il en existe un certain nombre de variantes qui diffèrent par la nature des réactifs, la température de réaction, la méthode de dosage du CO₂, les plus courantes étant la titrimétrie et la gravimétrie. L'application aux déchets impose de prêter attention à la présence d'ions chlorure pouvant conduire à la formation de Cl₂, qui interfère dans le dosage du CO₂.

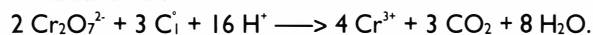
Le carbone inorganique total (CIT)

Essentiellement constitué de carbonates et bicarbonates, il est facilement transformé par attaque acide en CO₂ qui est dosé selon les méthodes déjà évoquées¹ (la méthode volumétrique fait l'objet d'une norme Iso DIS 10693). La présence de sulfures peut conduire à une interférence par H₂S. Cette interférence peut être éliminée par purification du gaz ou par ajout de HgCl₂ dans le milieu réactionnel.

Le carbone organique total (COT)

Le COT peut être déterminé :

- par différence entre le carbone total (CT) et le carbone inorganique total (CIT). On cumule dans ce cas les incertitudes sur chacune des déterminations ;
- par dosage du carbone total (CT) sur un échantillon débarrassé au préalable de son CIT par prétraitement. La méthode Iso DIS 10694¹² prévoit par exemple un traitement à l'acide (HCl), un balayage pour chasser le CO₂ formé, puis une oxydation par voie sèche et dosage du CO₂. L'excès d'acide utilisé au niveau du prétraitement peut conduire à une émission d'HCl lors de l'oxydation et à des corrosions du matériel ;
- par oxydation rapide au dichromate. Cette méthode facile à mettre en œuvre, rapide et de faible coût est très pratiquée dans le domaine agronomique. La réaction exploitée est la suivante :



Le dosage porte soit sur le Cr₂O₇²⁻ non utilisé (dosage en retour) soit sur le Cr³⁺ formé. Le calcul du COT repose sur l'hypothèse que tous les atomes de carbone sont à l'état d'oxydation 0 et qu'il n'existe pas d'autres substances oxydables. Il existe plusieurs variantes dont les différences concernent :

- la composition du mélange chromique d'oxydation,
- la température de réaction,
- la méthode de détermination de la quantité de K₂Cr₂O₇

ayant réagi.

Les normes NF X 31-109 et Iso DIS 14235 reposent sur ce principe. Elles préconisent un chauffage à reflux et un dosage spectrophotométrique du Cr³⁺.

L'application aux déchets soulève un certain nombre de questions. La présence de certaines espèces minérales conduit à des valeurs par excès (Cl⁻, Fe⁺⁺, substances minérales oxydables en général...) ou par défaut (MnO₂) mais surtout, l'hypothèse selon laquelle le carbone est à l'état d'oxydation 0 n'est pas vérifiée dans le cas des déchets¹⁰. On soupçonne en outre certaines substances organiques carbonées d'être réfractaires à l'oxydation rapide par le bichromate.

Au terme de cette étude bibliographique, un programme expérimental a été engagé pour valider un certain nombre de ses conclusions sur un déchet de type mâchefer d'UIOM.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

L'étude expérimentale a comporté deux phases. La première avait pour but d'étudier l'influence du mode de préparation des échantillons.

Préparation de l'échantillon.

La procédure suivie est représentée en figure 1.

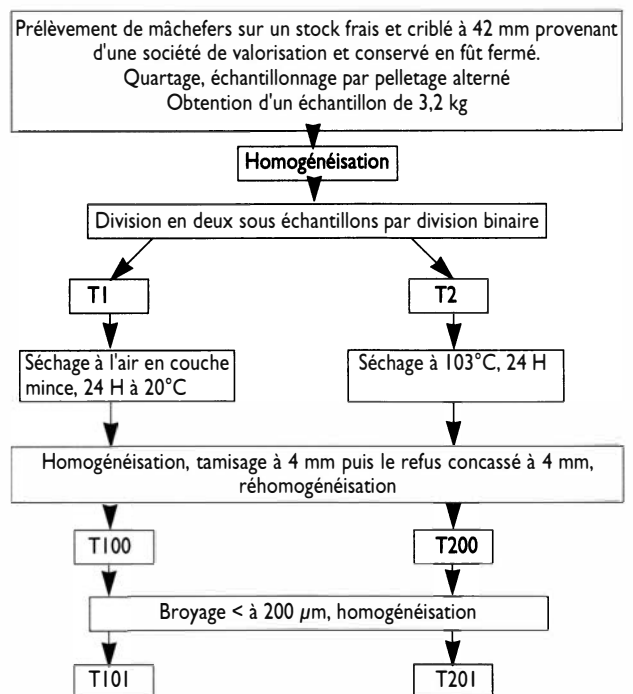


Figure 1 : Procédure de suivi

Les échantillons T100 et T200 ont été soumis au test de perte au feu en l'état. Les échantillons T101 et T201 ont été soumis aux analyses suivantes.

- Mesure du taux d'humidité résiduel selon la méthode Karl Fischer et détermination du taux de matière sèche par séchage 103°C, durant 24 heures,
- perte au feu à 500°C pendant 4 heures sans séchage préalable,

- détermination du carbone total (CT) par oxydation à 1300°C en four tubulaire et dosage du CO₂ formé par volumétrie (NF Iso 10694),
- dosage des carbonates (CIT) (traitement par l'acide chlorhydrique et dosage du CO₂ formé par volumétrie gazeuse (appareil de type Hermann-Moritz) - (NF Iso 10693)).
- détermination du carbone total (CT) par oxydation en atmosphère d'oxygène pur à 900°C et dosage du CO₂ formé par absorption infrarouge (Analyseur automatique Leco) - (NF ISO 10694).
- dosage du carbone organique par oxydation rapide au dichromate avec dosage en retour du dichromate en excès (Essai à chaud, essai à froid) - (NF X31-109 modifiée suivant la température).

Cette première phase d'étude a conduit aux conclusions suivantes :

- L'essai de perte au feu sur le non-broyé (T100 et T 200) donne des résultats très dispersés, sans doute en raison d'une prise d'essai trop faible compte-tenu de l'hétérogénéité du déchet.
- Toutes les méthodes de dosage utilisées sur les échantillons broyés font apparaître une perte relative variable mais significative (13 à 30 %) en carbone ou assimilé pour l'échantillon séché en étuve à 103°C par rapport à l'échantillon séché à l'air.

A la suite de ces travaux, les modes opératoires et en particulier les prises d'essai ont été ajustées pour améliorer la précision et la répétabilité.

L'échantillon pour laboratoire a donc été extrait d'un lot de mâchefers d'UIOM et préparé selon la figure 2.

Tous les essais de la seconde phase ont été réalisés sur l'échantillon pour analyse ainsi obtenu.

Comparaison des méthodes de mesure du COT

Le programme de la 2^{ème} phase a été établi sur ces bases et défini comme suit :

- mesure du taux d'humidité résiduel selon la méthode Karl-Fischer,

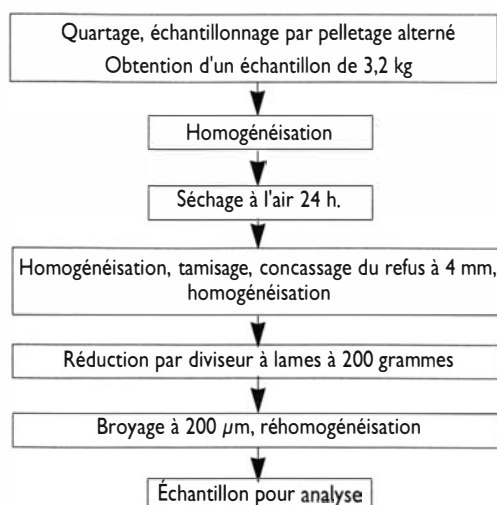


Figure 2 : Préparation de l'échantillon pour laboratoire

- perte au feu à 500°C pendant 4 heures,
 - détermination du carbone total (CT) par oxydation à 1300°C en four tubulaire et dosage du CO₂ formé par volumétrie gazeuse (NF ISO 10694),
 - dosage des carbonates (CIT) par traitement par l'acide chlorhydrique et dosage du CO₂ formé par volumétrie gazeuse (appareil de type Hermann-Moritz) - (NF Iso 10693),
 - détermination du carbone total par oxydation en atmosphère d'oxygène pur à 920°C et dosage du CO₂ par spectrométrie infrarouge (Analyseur automatique Leco) - (NF Iso 10694),
 - dosage du carbone organique par oxydation rapide au dichromate avec dosage en retour du dichromate en excès (Essai à chaud, essai à froid) - (NF X31-109 modifiée suivant la température),
 - dosage du carbone organique total par voie humide (Dichromate de potassium) et dosage du CO₂ formé par volumétrie gazeuse (appareil de type Hermann-Moritz).
- Chaque type d'essai a été réalisé sur 10 échantillons au moins. Les résultats sont résumés, technique par technique :

Perte au feu

Tableau 1 : Prise d'essai 2 g

	Perte totale sur l'échantillon séché à l'air ¹ en % de la masse sèche	Perte corrigée du taux d'humidité résiduelle en % de la masse sèche
Moyenne	8,92	2,37
Écart-type	0,5	0,53
Coefficient de variation	5,58	22,45

1. Humidité résiduelle du sec à l'air = 6,7 % (Karl-Fischer)

La répétabilité du test est assez bonne si on considère les résultats exprimés sur sec à l'air ; elle l'est beaucoup moins si l'on corrige la perte due au départ de l'eau résiduelle.

Oxydation thermique à 1300°C et dosage du CO₂ formé par volumétrie

Tableau 2 : Prise d'essai 250 mg

	Carbone total en % de la masse sèche (a)	Carbone inorganique total en % de la masse sèche (b)	Carbone organique total en % de la masse sèche (a) - (b)
Moyenne	1,49	0,42	1,06
Écart-type	0,18	0,005	0,18
Coefficient de variation	12,14	1,22	17,02

Le taux de matière sèche est déterminé par séchage à 103°C en étuve pendant 24 heures. La répétabilité sur le carbone organique total n'est pas très bonne. Ce résultat est presque entièrement attribuable à la mesure du carbone total en four tubulaire à 1300°C. Une telle température permettant d'assurer que l'oxydation de matières carbonées et la décomposition des carbonates sont complètes, il faut chercher l'origine de cette mauvaise répétabilité dans la méthode volumétrique de dosage du CO₂ formé qui semble trop peu précise à ce niveau de concentration. Le CIT ayant été déterminé lui aussi par volumétrie de CO₂, les incertitudes se cumulent à ce niveau.

Dosage du COT par différence entre la détermination du CT par analyseur LECO et la détermination du CIT par acidification et volumétrie gazeuse

Les résultats sont exprimés en % matière sèche.

Cette méthode donne des résultats d'une excellent répétabilité. Elle est facile à mettre en œuvre, rapide et automatisable mais la taille de la cellule de détection impose une prise d'essai assez faible (de l'ordre du mg). Le problème de la réalisation d'un échantillon représentatif finement broyé (< 200 µm) est donc tout à fait crucial. Les risques de dénaturation liés à ce broyage et au séchage préalable nécessaires devront en particulier être examinés.

Tableau 3 : Prise d'essai 250 mg

	Carbone total en % (a)	Carbone inorganique total en % (b)	Carbone organique total en % (a) - (b)
Moyenne	1,62	0,42	1,20
Écart-type	0,02	0,005	0,02
Coefficient de variation	1,18	1,22	1,38

Oxydation rapide par le dichromate avec dosage en retour du dichromate en excès (tableau 4)

Les résultats sont exprimés en % sur matière sèche.

Les méthodes d'oxydation au dichromate donnent des résultats extrêmement dispersés, avec des valeurs de blancs très élevées vis à vis des teneurs de l'échantillon, aussi bien à chaud qu'à froid. Elles semblent donc inadaptées pour le dosage du carbone organique total dans les mâchefers.

Tableau 4

	Oxydation à chaud en %	Blanc à chaud en %	Oxydation à froid en %	Blanc à froid en %	COT en %
Moyenne	1,89	0,4	0,12	0,09	1,5
Écart-type	0,26	0,026	0,05	0,02	0,28
Coefficient de variation	13,7	6,45	42	24	19

Oxydation au dichromate et dosage du CO₂ formé

Les essais réalisés dans cette configuration n'ont pu être exploités car les réactions sont difficilement contrôlables en raison d'emballements intempestifs conduisant à des dégagements de CO₂ très brutaux et à un débit gazeux difficilement contrôlable.

CONCLUSIONS

Cette étude a mis en évidence la nécessité de l'optimisation de la procédure de préparation de l'échantillon en vue de la détermination du COT et de la fixation d'un mode commun. Elle a attiré l'attention sur le problème du séchage avant analyse : la dispersion de mesures sur un échantillon séché 24 h à 103°C est bien plus faible que sur un échantillon séché à l'air mais on constate en contrepartie une perte de COT qui peut atteindre 30 % et qui est probablement fonction du type de mâchefer. Une étude préliminaire sur la pertinence du mode de séchage doit donc être effectuée pour chaque application nouvelle.

Les travaux ont également permis de conclure que la déter-

mination du taux d'imbrûlés par la perte au feu n'est pas représentative de la teneur en COT qu'elle surestime largement. En outre, la répétabilité de la méthode est médiocre. Le remplacement de ce test par un test plus pertinent nous paraît devoir être recommandé.

Enfin, l'étude a montré que les méthodes mises au point pour le dosage du carbone dans les sols dans le cadre de la caractérisation agronomique ne sont pas transposables aux déchets sans précaution. Les méthodes utilisant l'oxydation au dichromate par voie humide se révèlent par exemple inadéquates. Les méthodes par voie sèche sont mieux adaptées mais elles doivent être néanmoins validées sur un ensemble de composés de référence, notamment des composés fortement carbonatés. Le choix de la méthode de dosage du CO₂ formé est de ce point de vue fondamental car il conditionne la précision et la répétabilité de la mesure. Le mode de préparation de l'échantillon et sa représentativité doivent être également étudiés de manière approfondie car les méthodes d'oxydation par voie sèche ne peuvent être appliquées en général qu'à des prises d'essai de masses faibles.

Sous réserve d'une validation sur un ensemble de MIOM de diverses provenances et degrés de maturation, ces méthodes de dosage du COT, plus pertinentes pour l'évaluation du potentiel polluant, pourraient à terme remplacer le test du « taux d'imbrûlés ».

* **Guillaume Pépin, Bernard Bartet, Michel Nominé**

Institut national de l'environnement et des risques (Ineris) - Parc Technologique Alata - BP 2 - 60550 Verneuil-en-Halatte

Bibliographie

- Nelson, D.W. et L.E.Sommers. (1982) Total carbon, organic carbon and organic matter. In *Methods of soil analysis Part 2*, A.L.Page (eds), Soil Sci. Soc. Amer., Madison Wisconsin USA, p 574-577.
- Confronto di metodi di determinazione del carbonio organico in R.S.U. Olimpia castagnoli, *Inquinamento* n° 7/8, 1987
- Determination of carbon, nitrogen and sulfur in soils, sediment and wastes : a comparative study, J.F.Artila, *International Journal of Environment and Analytical Chemistry*, Vol 41 pp 159-171, 1990.
- Method for macrodetermination of Carbon and Hydrogen in solid wastes, D.L. Wilson, *Environmental science and technology* Vol 5 Nb 7, July 1971.
- Kostengünstiges Schnellverfahren zur bestimmung des kohlenstoffs unterschiedlicher Bindungart in abfällen, W.Schweizer, *GIT Fachz. Lab.* 27 714-721. (1983).
- Automated instruments for determination of total Carbon, Nitrogen, and sulfur in soils by combustion techniques, M.A. Tabatabai et J.M. Bremner, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* (1985).
- Simultaneous Determination of total C, total N, and N¹⁵ on soil and plant material. J.S. Schepers, D.D Francis and M.T. Thompson, *Commun. in soil sci. plant anal.*, 20 (9 et 10), 949-959 (1989).
- Verschiedene Methoden zur bestimmung des organischen, anorganischen und Gesamtkohlenstoffgehaltes (TOC, TIC, TC) in ausgewählten festen abfallmatrizes, *Müll und Abfall* 3/93, (1993).
- An automatic microanalysis method for the determination of organic carbon in wastes, A.F. Navarro, J.Cegarra, A.Roig, and M.P.Bernal, *Commun. in soil sci. plant anal.*, 22 (19 et 20), 2137-2144 (1989).
- Towards a standard method for the measurement of organic carbon in sediments, C. M. Lee and D.L. Macalady, *International Journal of Environment and Analytical Chemistry*, Vol 35 pp 219-225.
- NF X 31-109, Norme française, Qualité des sols, Méthodes chimiques, Détermination du carbone organique par oxydation sulfochromique.
- ISO/DIS 10694, Norme internationale, Qualité du sol, Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche.