



HAL
open science

Évaluation du comportement à la lixiviation de déchets stabilisés/solidifiés

N. Baskali, C. Fantozzi, L. Barna, P. Lantéri, C. de Brauer

► **To cite this version:**

N. Baskali, C. Fantozzi, L. Barna, P. Lantéri, C. de Brauer. Évaluation du comportement à la lixiviation de déchets stabilisés/solidifiés: Apport des méthodes d'analyses multivariées. Environnement, Ingénierie & Développement, 2005, N°36 - 4ème Trimestre 2004, pp.3-11. 10.4267/dechets-sciences-techniques.2135 . hal-03176864

HAL Id: hal-03176864

<https://hal.science/hal-03176864>

Submitted on 22 Mar 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

ÉVALUATION DU COMPORTEMENT À LA LIXIVIATION DE DÉCHETS STABILISÉS/SOLIDIFIÉS APPORT DES MÉTHODES D'ANALYSES MULTIVARIÉES

N. Baskali*, C. Fantozzi**, L. Barna**, P. Lanteri*, C. de Brauer**

Laboratoire de chimio-métrie & École supérieure de chimie physique électronique - Villeurbanne

Laboratoire d'analyse environnementale des procédés et des systèmes industriels - Villeurbanne

La méthode d'analyse en composantes principales (ACP) et la méthode d'analyse factorielle des correspondances (AFC) ont été utilisées pour aider à l'interprétation des résultats d'un test de lixiviation sur bloc monolithique (TLM). Ce test a été appliqué à des matrices cimentières contenant moins de 5 % d'un polluant organique modèle, le naphthalène, en utilisant des lixiviants constitués d'eau déminéralisée et de 0, 5 ou 10 % de méthanol. L'étude a permis d'analyser le comportement à la lixiviation de ces matériaux et de mettre en lumière des correspondances entre la teneur en polluant d'une part, la composition du lixiviat d'autre part et la dynamique de relargage du polluant, du calcium, du sodium et du potassium. L'étude de la corrélation entre les données expérimentales et les données simulées a permis de confirmer la qualité du modèle développé pour prédire à long terme le comportement de ces matériaux.

Experimental data supplied from a Leaching Test on Monolith (TLM) were analysed using multivariate techniques such as Principal Component Analysis (PCA) and Correspondence Factor Analysis (CFA). The test was applied to cement matrix containing less than 5% of an organic pollutant (naphthalene). The leachant was demineralised water or water/methanol mixtures which alcohol content were 5 or 10 %. This study permits to analyse the leaching behaviour of these monolithic matrix. It reveals some relationships between the quantity of naphthalene incorporated in the cement matrix or the composition of the leachant and the release dynamics of the analysed species (naphthalene, calcium, sodium and potassium). The analysis of the correlations between experimental and simulated data ascertain the quality of the model developed for the long-term prediction of organic and inorganic species release.

INTRODUCTION

Actuellement, les procédés de stabilisation/solidification les plus utilisés pour traiter des déchets spéciaux inorganiques ultimes destinés à la mise en décharge de type

classe I sont ceux à base de liants hydrauliques. Étendre leur domaine d'application au traitement de déchets contenant une faible charge de polluants organiques serait intéressant économiquement. En effet, ces procédés se situent aux environs de 100 à 200 €/tonne contre 300 à 1 000 € pour l'incinération. D'un point de vue environnemental, ils permettraient d'éviter les effets potentiellement néfastes de l'incinération (effet de serre, production d'imbrûlés et de polluants post-formés comme les dioxines et les furannes). Toutefois, il s'avère nécessaire de vérifier que ces procédés assurent un piégeage effectif et pérenne des polluants afin que les déchets stabilisés/solidifiés ne représentent pas une source de pollution en site de stockage par contact avec de l'eau^[1, 2, 3, 4].

L'étude présentée dans cet article s'inscrit dans un programme visant à développer et à valider une méthodologie d'évaluation du transfert des polluants inclus dans des matériaux résultant de la stabilisation/solidification par liant hydraulique de déchets majoritairement inorganiques contenant une faible charge de polluants organiques. Cette méthodologie repose sur des tests de lixiviation directement inspirés de tests normalisés appliqués pour l'évaluation de matériaux poreux massifs obtenus par stabilisation/solidification de déchets minéraux. Les premières adaptations portent essentiellement sur la durée des tests et sur la nature du lixiviant. L'objectif est de parvenir à quantifier l'incidence de la matière organique dissoute dans les eaux naturelles sur le partage des polluants organiques entre les phases solide et liquide et donc sur leur disponibilité et leur transport. De par la complexité de la matière organique dissoute, son influence sur les flux de polluants lixiviés (organiques et inorganiques) est difficile à appréhender. Dans un premier temps, l'action solubilisante de la matière organique dissoute exogène est simulée par l'ajout de 5 ou 10 % de méthanol dans l'eau.

Dans cet article, nous utilisons les méthodes d'analyse de données multivariées (plus précisément la méthode d'analyse en composantes principales (ACP) et la

méthode d'analyse factorielle des correspondances (AFC)) pour aider à l'interprétation des résultats des tests de lixiviations sur bloc monolithique (TLM) qui informent sur la dynamique de relargage des espèces polluantes. Cette dynamique a été simulée en posant des hypothèses sur les mécanismes et en s'appuyant sur les nombreuses données physico-chimiques obtenues avec les tests d'équilibre (par exemple, la composition de l'eau des pores du matériau), qui ont été mis en œuvre simultanément mais qui ne sont pas présentés ici. Nous avons étudié la corrélation entre les données expérimentales et les données simulées afin d'évaluer la qualité du modèle destiné à la prédiction à long terme du comportement des matériaux. Par ailleurs, Nous avons recherché d'éventuelles corrélations entre la teneur en polluant organique dans la matrice et la dynamique de relargage des différentes espèces minérales suivies. Nous avons également étudié l'influence de la teneur en co-solvant dans le lixiviat sur cette dynamique.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Matériaux étudiés

L'étude est réalisée sur un matériau témoin (T) sans polluant servant de référence et 2 matériaux nommés N1 et N5 contenant respectivement 1 et 5 % d'un polluant organique choisi comme modèle: le naphthalène (N). Les formulations de ces matériaux, préparés selon un protocole expérimental inspiré de la norme CEN EN 196-1, sont décrites dans le tableau 1. La période de cure est de 28 jours.

Tableau 1 : Formulations des matériaux étudiés

Matériau	Ciment CPA-CEM I (%)	Sable normalisé (%)	Eau (%)	Polluant (Naphthalène) (%)
T	33,00	55,00	12,00	néant
N1	33,35	54,45	11,18	1,02
N5	33,34	50,48	11,20	4,98

Test de lixiviation sur monolithe (TLM)

Principe

Ce test a pour but de caractériser la dynamique du relargage des espèces organiques et inorganiques contenues dans un matériau monolithique poreux. Un bloc monolithique de dimensions connues est mis en contact avec un volume fixé d'une solution de lixiviation. Cette solution est renouvelée à des durées de contact choisies de manière à ne jamais atteindre la saturation d'une quelconque des espèces suivies.

Protocole expérimental

Les éprouvettes (4x4x4 cm³) soumises à la lixiviation sont obtenues par tronçonnage à sec du matériau non

séché, dépoussiérées à l'air comprimé, mesurées et pesées. Le lixiviant est soit l'eau déminéralisée soit un mélange d'eau et de cosolvant (5 ou 10 % de méthanol). Le rapport volume de liquide/surface du bloc est de 10 cm³/cm². Les éprouvettes sont déposées sur des verres de montre au fond des flacons pour permettre au lixiviant de baigner toutes les faces du cube assurant ainsi un transfert de matière optimal. Le volume des flacons est choisi de manière à limiter le volume d'air et donc le risque de carbonatation de la solution qui peut perturber le test. Pour cette même raison, les flacons sont soigneusement fermés afin d'éviter au maximum l'admission d'air, l'évaporation des solutions et la volatilisation des polluants organiques.

Les tests de lixiviation en présence de cosolvant ont duré 12 mois alors que celui réalisé dans l'eau déminéralisée a été poursuivi 24 mois. Ces durées sont nettement supérieures à celles utilisées habituellement (3 mois).

À chaque renouvellement, la concentration en naphthalène dans le lixiviat est déterminée par chromatographie liquide haute performance. Les teneurs en calcium, sodium et potassium sont mesurées par ICP- AES.

Modélisation

Un modèle couplé prenant en compte les principales réactions chimiques et le transport des solutés a été mis au point. Le modèle est capable de décrire le comportement des espèces minérales suivies (Na, K, Ca) et le comportement du naphthalène dans les essais de lixiviation dynamique des monolithes. Le comportement des espèces majeures d'un matériau à base de ciment soumis à la lixiviation a été déjà modélisé^[5, 6, 7].

Nous exposons ici brièvement son principe. La diffusion est considérée comme le principal mécanisme limitant de transport des solutés dans le système poreux du matériau. Les espèces citées proviennent de la dissolution de phases minérales telles que la portlandite pour le calcium (solubilité connue), de phases très solubles (entièrement mises en solution) et des silicates à faible solubilité pour Na et K (solubilités inconnues, ajustées sur les données expérimentales). Le pH du milieu est le paramètre déterminant pour la solubilité du calcium et il est calculé en tenant compte de la concentration des espèces solubles et de leur évolution spatio-temporelle dans le système poreux (du cœur du monolithe vers la surface en contact avec le lixiviat). La concentration dans le lixiviat est calculée en prenant en compte les flux émis par le monolithe et aussi la dissolution d'une faible épaisseur de matériau au contact direct avec le lixiviat (conditions agressives de pH). Ce processus de dissolution superficielle a une cinétique de premier ordre et est important pour les 30 premiers jours de lixiviation. Le comportement du naphthalène a été modélisé en prenant en comp-

te sa solubilité déterminée expérimentalement dans les conditions de l'eau des pores chargée en espèces minérales et en présence ou pas de co-solvant. Le lixiviat se charge en composé organique par le flux provenant du monolithe et par la dégradation de la surface du matériau. Les paramètres physico-chimiques identifiés pour chaque espèce sont cohérents : coefficients de diffusion très proches, même cinétique de dégradation et même épaisseur de surface dégradée pour les différents échantillons.

Les méthodes d'analyse multivariées

Depuis une trentaine d'années, les méthodes d'analyse des données ont largement démontré leur efficacité dans l'étude des grandes masses d'information complexes. Elles ont été largement utilisées dans différentes études liées à l'environnement^[8, 9, 10, 11]. Ce sont des méthodes dites multidimensionnelles en opposition avec les méthodes statistiques classiques descriptives qui ne traitent guère qu'une ou deux variables à la fois. Elles permettent donc la confrontation de nombreuses informations, ce qui est beaucoup plus riche de renseignements que leur examen séparé. Ces techniques d'analyse ont fondamentalement un objectif commun : à partir de données interactives trop nombreuses pour être appréhendées directement, elles extraient les tendances les plus marquantes, les hiérarchisent et éliminent les effets marginaux ou ponctuels qui perturbent la perception globale des faits.

Parmi les méthodes d'analyse des données, l'analyse factorielle^[12] tient une place primordiale. Cette place de choix tient en partie aux représentations géométriques qui transforment en distances euclidiennes des proximités statistiques entre éléments. Trois méthodes^[13-14] maintenant classiques constituent les outils de bases des analyses factorielles : l'analyse en composantes principales (ACP), l'analyse factorielle des correspondances (AFC) et l'analyse des correspondances multiples (ACM). Les analyses factorielles mises en œuvre dans cette étude sont principalement l'ACP et l'AFC.

L'ACPI^[15, 16] traite des tableaux croisant les individus (lignes) et les variables qui caractérisent ces individus (colonnes). Elle permet de représenter les nombreuses relations entre les variables par un petit nombre de facteurs. D'autre part, les observations ou individus peuvent être projetés sur les axes factoriels. Les n variables initiales sont transformées en " n " nouvelles variables synthétiques appelées composantes principales. Cela revient à traduire ces variables par autant de points géométriques situés dans une sphère. Chaque variable est représentée par un vecteur ayant pour origine le centre de la sphère et pour extrémité le point géométrique. Techniquement, l'angle de vue choisi pour réaliser la première projection est celui qui reflète le mieux la dispersion des données d'origine, il prend en considération les deux premiers axes factoriels (premières compo-

santes) et s'octroie ainsi la plus grande part possible de l'inertie originelle. Ce seul graphique suffit assez souvent à révéler les principales tendances des données d'origine, mais il faut parfois faire appel à d'autres angles d'observations complémentaires pour se faire une idée précise de la réalité étudiée. De plus, à l'issue des calculs, on dispose d'une palette de paramètres arithmétiques qui permettent de conforter ou modérer les impressions graphiques, d'évaluer la quantité d'information encore disponible et de traquer les erreurs de perspective et autres pièges qu'il convient de parfaitement connaître pour envisager une juste interprétation.

L'AFC^[17] traite des tableaux de fréquence et, de ce point de vue, on peut considérer en première approche que c'est un mode de représentation graphique des tableaux de contingence. Elle permet, à l'inverse de l'ACP, de visualiser la dépendance entre les variables figurant en ligne et en colonne. L'AFC permet donc de visualiser l'interdépendance entre les deux variables croisées, en rapprochant graphiquement les modalités de l'une et de l'autre qui sont associées. Comme n'importe quelle autre technique factorielle, elle ne donne pas de lien de cause à effet entre les variables, mais par les représentations synthétiques qu'elle fournit, elle aide l'analyste à formuler un tel lien, en fonction de sa connaissance qualitative du domaine. L'indice servant de base à ces comparaisons est la valeur du Chi-deux, alors que pour l'analyse en composantes principales, cet indice est la distance géométrique (euclidienne) entre deux variables. Les propriétés de cet indice permettent de représenter sur le même graphique les points lignes et les points colonnes de la matrice de contingence. L'AFC met en relation d'une manière symétrique les deux ensembles de variables.

L'utilisation de ces outils, est certes plus complexe que ne pourrait le laisser entrevoir cet exposé, d'autant que d'autres méthodes d'analyses factorielles existent. Notre but n'est pas de présenter l'intégralité des notions et subtilités interprétatives de ces techniques, mais d'éclairer pour mieux percevoir la philosophie, les enjeux de ces approches descriptives, et de permettre une lecture plus aisée de ces analyses.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Nomenclature

La nomenclature choisie pour représenter les différents essais traduit :

- un répliquât par la lettre r (exemple : Car pour le répliquât du calcium).
- des données simulées par la lettre s (exemple : Cas pour la simulation du calcium).
- la lettre e suivant le symbole d'une matrice indique que le lixiviant utilisé lors du test est l'eau déminéralisée (exemple : Te signifie matrice T lixiviée à l'eau).
- Le chiffre 5 suivant le symbole d'une matrice indique

Tableau 2 : Pentas des droites log (flux) – log(T) des différentes espèces lors des tests de lixiviation.

	Ca	Car	Cas	Na	Nar	Nas	K	Kr	Ks	N	Nr	Ns
Te	-0,5411	-0,5348	-0,5747	-0,5464	-0,5416	-0,5440	-0,6899	-0,6943	-0,6447	0,0000	0,0000	0,0000
N1e	-0,5572	-0,5629	-0,5602	-0,5423	-0,5348	-0,5150	-0,7053	-0,7029	-0,6753	-0,5351	-0,5627	-0,5522
N5e	-0,4845	-0,4605	-0,5431	-0,4796	-0,4747	-0,5220	-0,7508	-0,7364	-0,6994	-0,4535	-0,4526	-0,4775
T5	-0,5748	-0,6157	-0,6089	-0,5373	-0,5683	-0,5780	-0,6680	-0,7017	-0,6447	0,0000	0,0000	0,0000
N15	-0,6254	-0,6155	-0,6162	-0,6012	-0,5946	-0,5730	-0,6876	-0,6798	-0,6006	-0,6212	-0,6473	-0,6281
N55	-0,6126	-0,6384	-0,6162	-0,5194	-0,5406	-0,5750	-0,6565	-0,6714	-0,6326	-0,5483	-0,5406	-0,5139
T1	-0,5938	-0,5988	-0,6468	-0,5735	-0,5836	-0,5770	-0,6904	-0,7010	-0,6447	0,0000	0,0000	0,0000
N11	-0,6052	-0,6261	-0,6162	-0,6195	-0,6129	-0,5760	-0,6843	-0,6805	-0,6006	-0,6705	-0,6425	-0,6507
N51	-0,6274	-0,6201	-0,6162	-0,5836	-0,5730	-0,5710	-0,6819	-0,6779	-0,6332	-0,5736	-0,5616	-0,5325

que le lixiviant contient 5 % de méthanol (exemple: N15 signifie matrice N1 lixiviée avec 5 % de méthanol).

- Le chiffre 1 suivant le symbole d'une matrice indique que le lixiviant contient 10 % de méthanol (exemple: N11 signifie matrice N1 lixiviée avec 10 % de méthanol).

Données analysées

Les résultats des tests de lixiviation TLM sont exprimés sous la forme du flux relargué pour chaque espèce suivie (calcium, sodium, potassium et naphthalène) en fonction du temps moyen T_i calculé selon:

$$T_i = [(\tau_{i-1}^{0,5} + \tau_i^{0,5})/2]^2$$

où les τ_i et τ_{i-1} sont respectivement le temps initial et final de chaque séquence de lixiviation.

Sur les représentations logarithmiques des flux en fonction du temps, les points représentatifs des données sont alignés sur des droites^[18] dont les pentes ont été calculées. Le tableau 2 présente ces pentes pour le Na, K, Ca et le naphthalène pour chaque test, chaque répliquât et chaque simulation.

L'analyse en composantes principales (ACP) et l'analyse factorielle des correspondances (AFC) ont été réalisées en utilisant les données figurant au tableau 2. Les calculs et les représentations graphiques correspondantes ont été effectués en utilisant les logiciels Statbox (Grimmer logiciels) V2.5 (AFC) et Lumière V 3.0 (ACP).

Résultats des analyses

Les analyses factorielles mises en œuvre dans cette étude (ACP et AFC) ont essentiellement eu pour objet d'évaluer les corrélations entre paramètres ou plus exactement leur co_influence ou leur co-évolution. Nous nous sommes ainsi essentiellement intéressés aux graphiques traduisant l'inertie des variables. Le premier plan factoriel s'est révélé suffisant pour traduire l'essentiel de cette inertie, ce qui simplifie la lecture des résultats. Chaque variable est représentée par un point dans le repère formé par les deux premiers axes factoriels et l'intensité de la relation entre deux variables s'apprécie en terme de proximité. Il convient cependant de souligner qu'un graphique d'ACP ne se lit pas comme un gra-

phique d'AFC. Pour une AFC c'est la simple distance entre les points qui traduit le niveau de ressemblance des profils et souligne ainsi la communauté d'évolution des variables, et leurs éventuelles influences réciproques. Pour une ACP, chaque point correspondant à une variable représente l'extrémité d'un vecteur dont l'origine est à l'intersection des axes factoriels définissant le plan. Ce sont les directions des vecteurs qui sont à prendre en considération. La liaison, au sens statistique, entre deux variables sera d'autant plus forte que leurs directions vectorielles seront proches, que l'angle formé par les deux vecteurs sera petit. Un angle de 0° traduit une "corrélation positive absolue" des variables, de 90° une "indépendance", de 180° une "corrélation négative absolue".

Deux familles de graphiques (nuages de points) constituent les résultats de base de l'analyse en composantes principales (ACP). Associées aux lignes et aux colonnes des tableaux d'origine, elles illustrent respectivement la typologie des individus et celle des variables ou de leurs modalités.

Première étude

Cette première étude est limitée à l'étude de Ca, Na et K dans les différents matériaux. Les analyses ACP et AFC ont été donc réalisées à partir des données du tableau 3.

- ACP

L'analyse des données du tableau 3 par l'ACP se traduit par les graphiques présentés dans les figures 1 et 2. La projection des variables (ici les espèces chimiques) dans le plan des deux premiers axes factoriels (Axe1/Axe2) (figure 1) représente la plus grande part d'inertie originelle (89,35 % d'inertie expliquée). Ce graphique révèle donc les principales tendances des variables d'origine. La représentation du cercle de corrélation permet de constater dans un premier temps que les données relatives à chaque espèce chimique (Ca, K et Na) sont corrélées entre elles (angles obtus entre les vecteurs représentant X, Xr et Xs avec X = Ca, K ou Na). Cette corrélation nous permet de conclure à la bonne reproductibilité des essais et à la qualité du modèle de simulation développé pour prédire la dynamique de relargage dans

**Tableau 3 : Pentas des droites log(flux)-log(T)
des différentes espèces minérales suivies lors des tests de lixiviation.**

	Ca	Car	Cas	Na	Nar	Nas	K	Kr	Ks
Te	-0,5411	-0,5348	-0,5747	-0,5464	-0,5416	-0,5440	-0,6899	-0,6943	-0,6447
N1e	-0,5572	-0,5629	-0,5602	-0,5423	-0,5348	-0,5150	-0,7053	-0,7029	-0,6753
N5e	-0,4845	-0,4605	-0,5431	-0,4796	-0,4747	-0,5220	-0,7508	-0,7364	-0,6994
T5	-0,5748	-0,6157	-0,6089	-0,5373	-0,5683	-0,5780	-0,6680	-0,7017	-0,6447
N15	-0,6254	-0,6155	-0,6162	-0,6012	-0,5946	-0,5730	-0,6876	-0,6798	-0,6006
N55	-0,6126	-0,6384	-0,6162	-0,5194	-0,5406	-0,5750	-0,6565	-0,6714	-0,6326
T1	-0,5938	-0,5988	-0,6468	-0,5735	-0,5836	-0,5770	-0,6904	-0,7010	-0,6447
N11	-0,6052	-0,6261	-0,6162	-0,6195	-0,6129	-0,5760	-0,6843	-0,6805	-0,6006
N51	-0,6274	-0,6201	-0,6162	-0,5836	-0,5730	-0,5710	-0,6819	-0,6779	-0,6332

Toutes ces données analysées sous forme essentiellement de tableaux rectangulaires (ACP) nous ont permis d'avoir des réponses relatives au comportement des variables étudiées pour les différents tests de lixiviation.

- AFC
Les données du tableau 3 sont soumises à l'analyse factorielle des correspondances simples

(AFC), afin d'identifier des associations ou des affinités entre toutes les variables considérées à savoir: la teneur en naphthalène dans la matrice, le taux de méthanol dans le lixiviant et les pentes des droites log (flux) – log(T) calculées pour les différentes espèces. Il en découle une meilleure connaissance des phénomènes qui interviennent lors des tests de lixiviation et par conséquent une meilleure prédiction du comportement à long terme des matériaux. La meilleure analyse de situation est fournie par la figure 3, qui situe dans l'espace vectoriel les différentes matrices étudiées (en tenant compte de la nature du lixiviant) et les éléments chimiques relargués les uns par rapport aux autres. Ces deux premiers axes factoriels expriment respectivement 82 % et 11,6 % de la variance totale.

le temps des principales espèces chimiques de la matrice. D'après cette première analyse, la dynamique de relargage du calcium est similaire à celle du sodium et varie inversement avec celle du potassium.

La figure 2 représente la projection des individus (c'est-à-dire les différentes matrices T, N1 et N5) dans le plan principal (axe1/axe2). Plus l'individu est proche de l'axe et loin du centre plus il contribue à l'axe. On remarque donc que c'est essentiellement N5e qui contribue à l'axe 1. On remarque également que deux groupements d'individus apparaissent. Ils se différencient en fonction de la nature de lixiviant à savoir les matrices lixiviées à l'eau (Te, N1e et N5e) et celles lixiviées en présence de méthanol (T1, N11, N51, T5, N15 et N55).

Analyse en composantes principales du tableau 3
Inertie expliquée : 89,35 %

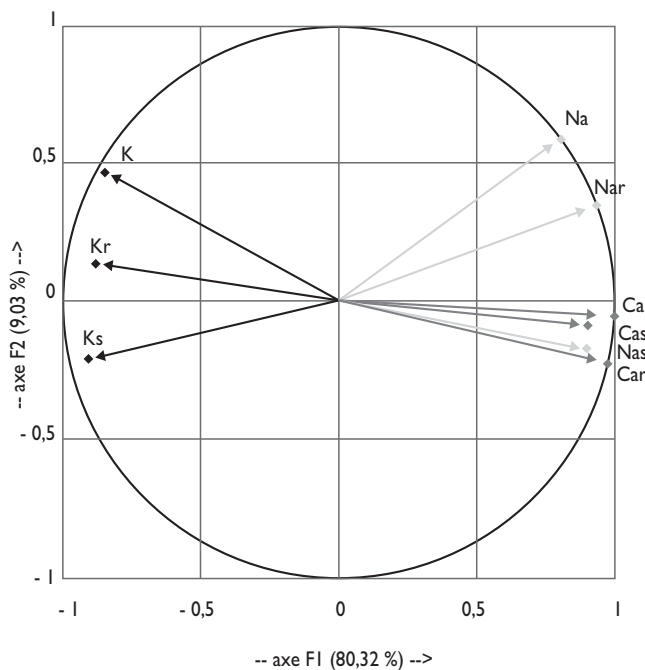


Figure 1 : Projection des variables sur les deux premières composantes, ACP des données du tableau 3.

Analyse en composantes principales du tableau 3
Inertie expliquée : 89,35 %

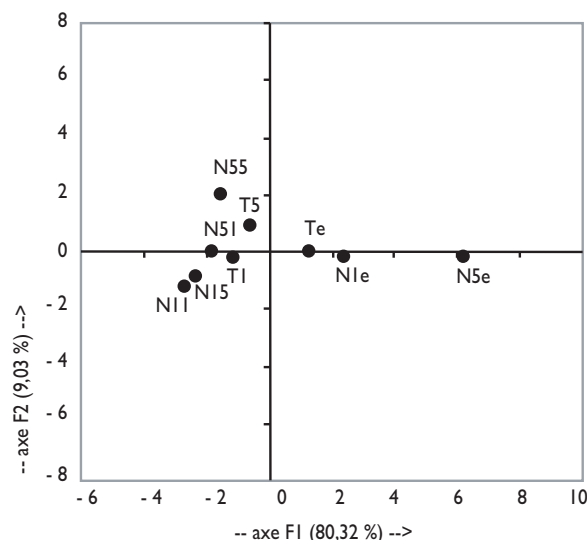


Figure 2 : Projection des individus sur les deux premières composantes, ACP des données du tableau 3.

Analyse factorielle des correspondances du tableau 3

Inertie expliquée : 93,26 % F1 : 81,67 % / F2 : 11,59 %

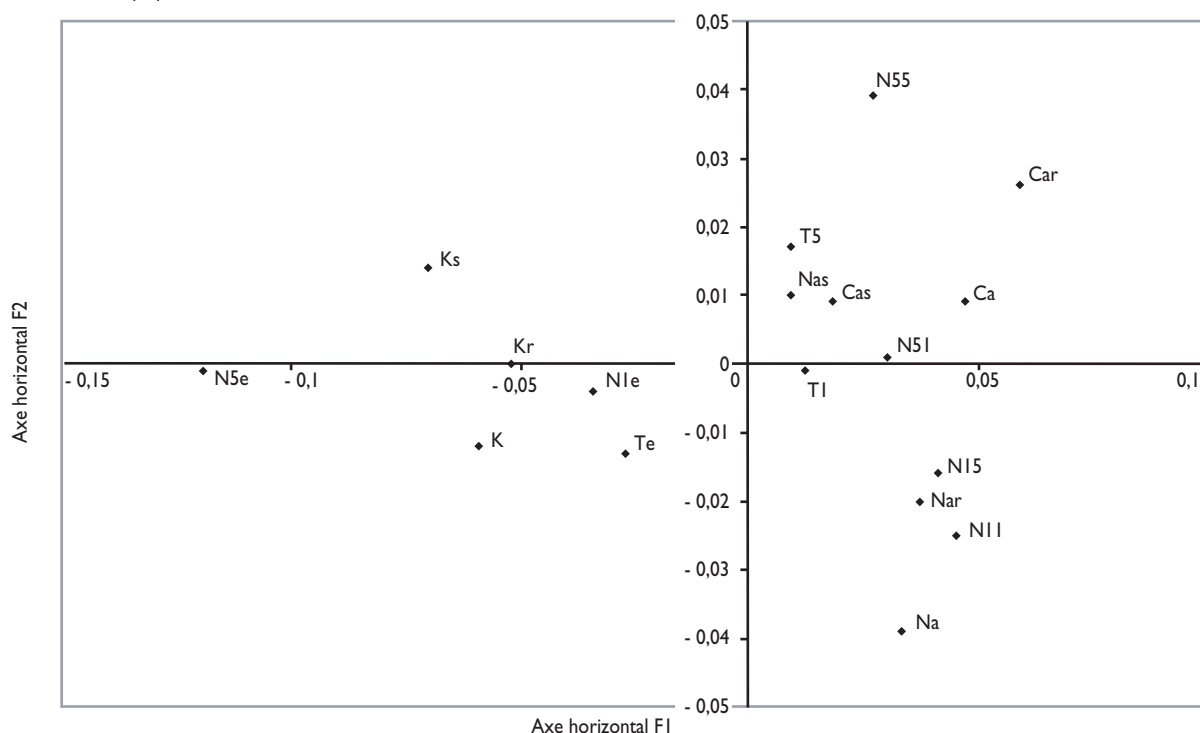


Figure 3 : AFC des données du tableau 3, projection dans le plan factoriel F1/F2

On remarque que les matrices lixiviées à l'eau (Te, N1e et N5e) contribuent à l'axe 1 et sont corrélées entre elles. Ceci confirme la tendance constatée avec les résultats de l'ACP. Parmi les espèces suivies, le potassium contribue le plus à cet axe et toutes ses données (K, Kr et Ks) forment un second nuage et se projettent du même côté que le nuage représentant les matériaux lixiviés à l'eau. Toutes les matrices polluées lixiviées en présence de cosolvant (T1, T5, N11, N15, N51 et N55) sont regroupées en un troisième nuage. Les points correspondants à toutes les données expérimentales et simulées relatives au sodium et au calcium (Na, Nar, Nas, Ca, Car et Cas) constituent deux nuages relatives à chaque espèce. Le regroupement en nuage des points formant une famille donnée manifeste des types de comportement similaire à la lixiviation.

Seconde étude

Dans cette seconde étude nous nous proposons d'analyser les données du relargage du naphthalène dans les matrices polluées. Nous allons donc reprendre les calculs à partir des données du tableau 4 qui exclut les matrices témoins.

- ACP

L'analyse ACP des données du tableau 4 montre que les deux premières composantes expriment 95,6 % de l'inertie originelle. Le cercle de corrélation dans ce plan (axe1/axe2) est représenté dans la figure 4.

Cette analyse conduit aux mêmes regroupements mis à jour par l'étude précédente en ce qui concerne le potassium, le sodium et le calcium. Les données relatives au naphthalène sont regroupées avec celles du nuage rassemblant les données du calcium et du sodium. Cette

Tableau 4 : Pentes des droites log(flux)-log(T) des différentes espèces lors des tests de lixiviation de toutes les matrices polluées

	Ca	Car	Cas	Na	Nar	Nas	K	Kr	Ks	N	Nr	Ns
N1e	-0,5572	-0,5629	-0,5602	-0,5423	-0,5348	-0,5150	-0,7053	-0,7029	-0,6753	-0,5351	-0,5627	-0,5522
N15	-0,4845	-0,4605	-0,5431	-0,4796	-0,4747	-0,5220	-0,7508	-0,7364	-0,6994	-0,4535	-0,4526	-0,4775
N11	-0,6254	-0,6155	-0,6162	-0,6012	-0,5946	-0,5730	-0,6876	-0,6798	-0,6006	-0,6212	-0,6473	-0,6281
N5e	-0,6126	-0,6384	-0,6162	-0,5194	-0,5406	-0,5750	-0,6565	-0,6714	-0,6326	-0,5483	-0,5406	-0,5139
N55	-0,6052	-0,6261	-0,6162	-0,6195	-0,6129	-0,5760	-0,6843	-0,6805	-0,6006	-0,6705	-0,6425	-0,6507
N51	-0,6274	-0,6201	-0,6162	-0,5836	-0,5730	-0,5710	-0,6819	-0,6779	-0,6332	-0,5736	-0,5616	-0,5325

Analyse en composantes principales du tableau 4
Inertie expliquée : 95,57 %

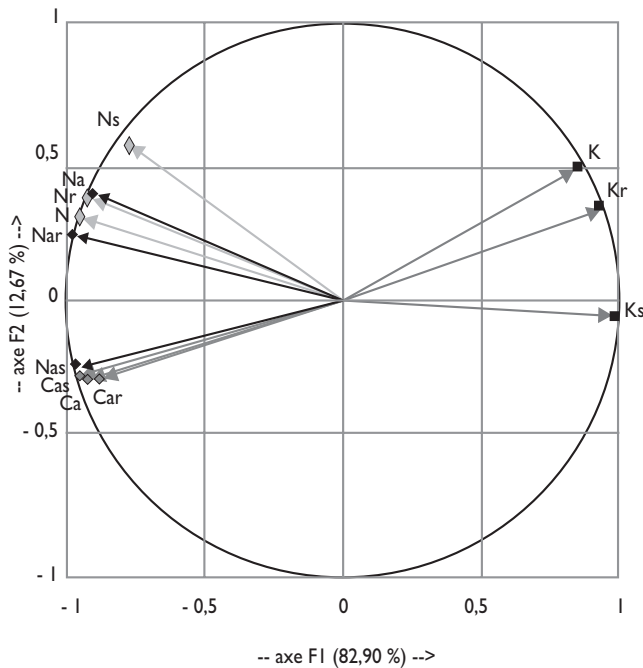


Figure 4: Projection des variables sur les deux premières composantes, ACP des données du tableau 4

corrélation vient compléter la première étude. La projection des individus dans le plan principal (figure 5) montre, comme dans la première étude, un éclatement du nuage des matrices polluées lixivées en présence de co-solvant en deux groupes caractérisés par la teneur en naphthalène.

Analyse en composantes principales du tableau 4
Inertie expliquée : 95,57 %

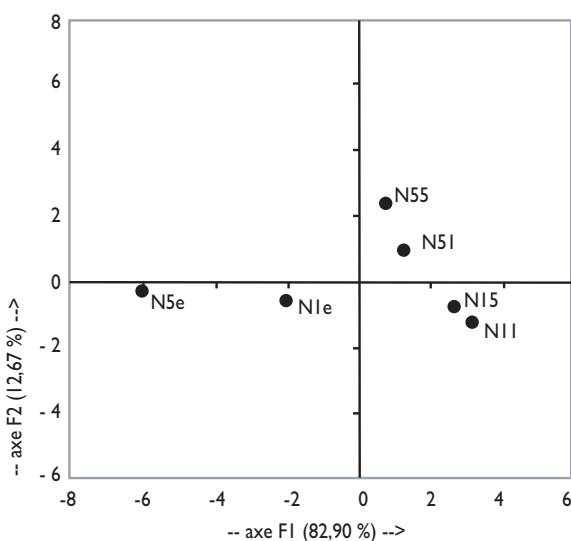


Figure 5: Projection des individus sur les deux premières composantes, ACP des données du tableau 4

- AFC

L'analyse factorielle des correspondances des données du tableau 4 a conduit aux résultats présentés dans la figure 6. Cette projection est sensiblement proche de celle obtenue avec les données du tableau 3 (figure 3). En ce qui concerne les espèces chimiques, on observe maintenant un regroupement des données relatives au relargage du naphthalène et du sodium. Les points relatifs aux données du calcium se projettent en proximité des matrices à 5 % en naphthalène lixivées en présence du cosolvant alors que les points relatifs aux données du naphthalène et du sodium se projettent en proximité des matrices à 1 % en naphthalène également lixivées en présence du cosolvant. Cela pourrait signifier que le relargage du naphthalène et du sodium se feraient plus rapidement dans une matrice à faible teneur en polluant et en présence d'un cosolvant, tandis que le relargage du calcium est plus rapide quand on a affaire à des matrices à plus forte teneur en polluant et en présence de cosolvant.

Il est à noter que les matrices à différents taux de pollution lixivées à l'eau déminéralisée n'ont toujours pas le même comportement à la lixiviation.

INTERPRÉTATION

Le travail présenté ici a pour objectif de contribuer à l'évaluation de nouveaux tests de lixiviation développés dans le but de caractériser le comportement à la lixiviation de matrices obtenues par stabilisation/solidification de déchets minéraux contenant une faible charge de polluants organiques. Cette approche par les méthodes d'analyse statistiques (ACP et AFC) est totalement nouvelle. Ces méthodes sont appliquées aux données issues de tests sur matériaux monolithiques. Ces données comportent le suivi du relargage des espèces organiques (naphthalène) et inorganiques (calcium, sodium et potassium) dans différentes matrices à différents taux de pollution (0, 1 ou 5 % en naphthalène) lixivées à l'eau contenant différentes fractions de méthanol (0, 5 ou 10 %). Ces tests ont été suivis pendant une durée exceptionnelle de 24 mois en présence d'eau et de 12 mois en présence des mélanges eau/méthanol alors que la durée habituelle de ce type de test est de 3 mois. Il est très important de noter que ces méthodes statistiques d'analyse fournissent une analyse globale du comportement à la lixiviation sur la durée totale des tests.

Les deux approches par ACP (sur l'ensemble des données ou en excluant les matrices témoins) ont montré les mêmes regroupements par espèce chimique. La première conclusion est que les données expérimentales et les données obtenues par simulation sont parfaitement corrélées. L'analyse statistique ACP atteste donc de la qualité du modèle développé pour prédire à long terme le comportement à la lixiviation de ce type de matériau. Elle a également mis en évidence une corrélation entre le comportement global du calcium et du sodium et des

Analyse factorielle des correspondances du tableau 4

Inertie expliquée : 95,48 % F1 : 78,65 % / F2 : 16,83 %

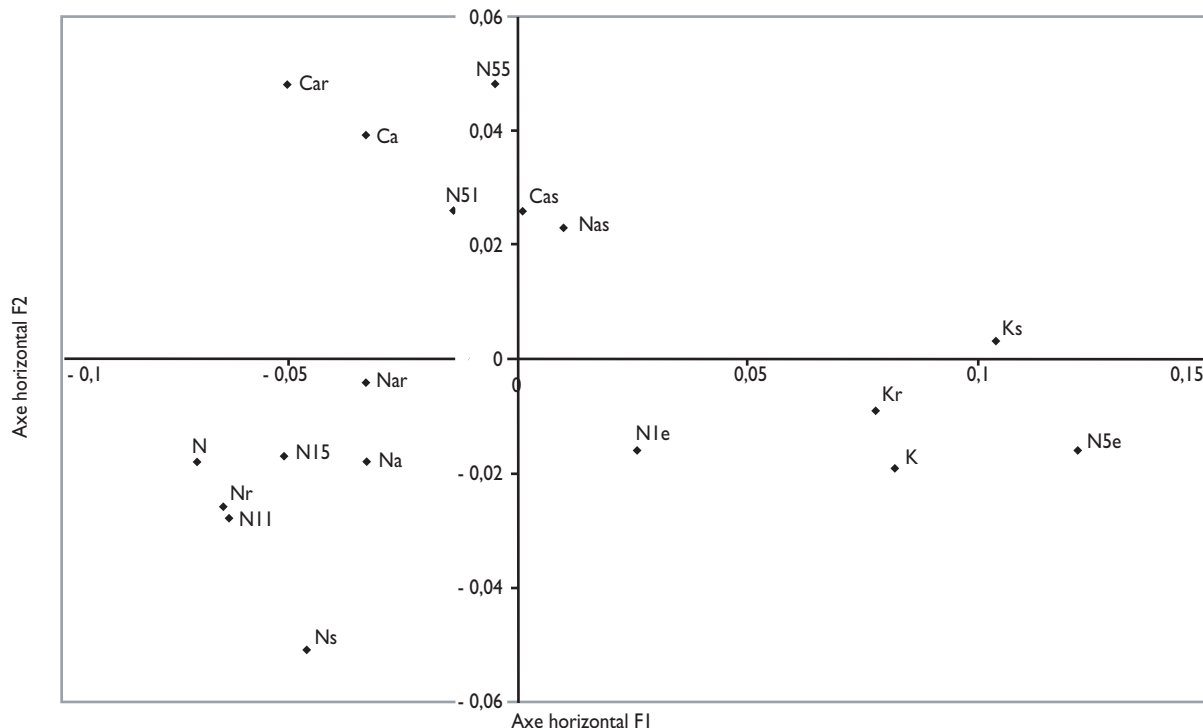


Figure 6: AFC des données du tableau 4, projection dans le plan factoriel F1/F2

différences par rapport au potassium. Cette conclusion est confirmée par l'analyse des flux relargués en fonction du temps de lixiviation. Les trois espèces minérales ont un comportement diffusionnel au début du processus de lixiviation suivi par un relargage limité par la solubilité (flux constant en temps). La différence entre le potassium d'une part et le calcium et le sodium d'autre part, consiste en la durée différente du régime diffusionnel du fait de l'épuisement plus rapide de la fraction très soluble du potassium. Le comportement du naphthalène est assez similaire du point de vue des mécanismes physico-chimiques (solubilisation et diffusion). Quantitativement, son relargage dépend aussi de la teneur initiale dans le matériau.

Ce résultat apparaît également dans l'analyse statistique ACP des données réduites aux matrices polluées qui a permis en outre de souligner une différence de comportement suivant la teneur en polluant de la matrice. L'AFC confirme les résultats obtenus par l'ACP. Elle permet, de plus, de mieux observer les correspondances entre les espèces chimiques et les différentes matrices de déchet ainsi que l'influence du cosolvant sur la lixiviation. L'AFC du tableau des données réduites aux seules matrices polluées a permis de confirmer le comportement différent des matrices suivant leur teneur en polluant observé en ACP. Elle montre de plus des correspondances d'une part entre le relargage du calcium et les matrices à forte teneur en polluant, et d'autre part

entre le relargage du sodium et du naphthalène avec les matrices à faible teneur en polluant. Ces correspondances peuvent être expliquées en partie par l'analyse des données directes des tests TLM à savoir les masses cumulées de sodium, calcium, potassium et naphthalène relarguées par les différentes matrices en présence des différents lixivants. Les matrices polluées relarguent beaucoup plus de calcium en présence de cosolvant que dans l'eau. L'accroissement de la masse de calcium relarguée en présence de cosolvant est d'autant plus fort que la matrice est plus riche en naphthalène. De même, la présence de méthanol accroît la solubilisation du naphthalène et, quelque soit le pourcentage de cosolvant, la matrice contenant 5 % de naphthalène relargue 5 fois plus de polluant que la matrice N1. L'hypothèse qui a été formulée pour expliquer la corrélation du calcium avec la teneur en naphthalène de la matrice est que la dissolution massive de naphthalène ouvre des pores qui favorisent la solubilisation du calcium.

La masse cumulée relarguée de sodium augmente avec la teneur en naphthalène de la matrice. Cependant, elle est nettement plus forte en présence d'eau déminéralisée qu'en présence de cosolvant quel qu'en soit la teneur. Il en découle que les écarts de comportement liés à la teneur en naphthalène de la matrice sont amoindris en présence de cosolvant. Le comportement du sodium est donc nettement tributaire des interactions méthanol-eau. Il pourrait être mieux analysé en multi-

pliant les essais à différents teneurs en naphthalène et pour divers pourcentages de cosolvant.

Si les données du potassium sont corrélées entre elles, elles ne présentent aucune correspondance avec les autres données concernant les matrices polluées. Cela s'explique par le fait que d'après la comparaison des masses cumulées relarguées, le potassium est le seul élément inorganique dont le relargage est indifférent à la nature du lixiviant.

CONCLUSION

Cette étude est une première approche satisfaisante de l'application des méthodes d'analyse multivariées sur ce type de données. Il serait intéressant d'appliquer ces analyses pour différents temps de lixiviation étant donné que plusieurs mécanismes physico-chimiques contribuent à la dynamique globale de relargage du polluant organique et des espèces minérales suivies.

N. BASKALI, P. LANTERI

UMR 5180 des sciences analytiques, Laboratoire de chimométrie
Université Claude Bernard Lyon I & École supérieure de chimie physique électronique
43, Bd du 11 Novembre 1918, Bât 308 – 69622 Villeurbanne
France.
n_baskali@hotmail.com, Tel. (33) 0472432793

C. FANTOZZI, L. BARNA, C. de BRAUER

Laboratoire d'analyse environnementale des procédés et des systèmes industriels (Laepsi)
INSA Lyon
9, rue de la Physique – 69622 Villeurbanne
France.
Christine.De-Brauer@insa-lyon.fr, Tel.(33) 0472438373

Bibliographie

[1] Moszkowicz, P., Barna, R., et Méhu, J. *Évaluation approfondie des procédés de stabilisation/solidification – Document 3: Propositions finales pour la procédure française*. Villeurbanne: Polden – Insalvalor SA. P. 47, 1994. Rapport d'étude effectué à la demande de l'Ademe.

[2] Van der Sloot, H.A., Heasman, L., Quevauviller, Ph. *Harmonisation of Leaching/Extraction Tests*. Amsterdam: Elsevier, Chapter 9-10, p 171-208, 1997.

[3] U.S. Environmental Protection Agency. *Technical Ressource Document: Solidification/Stabilisation and its Application to waste materials*, Cincinnati, Ohio, p. 369, 1993.

[4] Imyim, A., Moszkowicz, P., Tiruta-Barna, L., Sanchez, F., Barna, R., Méhu, J. *Mise au point d'une boîte à outils de tests de lixiviation pour l'évaluation du flux de polluants émis d'un déchet solide*, Déchets - Sciences et

Techniques, 18, 15-23, 2000.

[5] Tiruta-Barna, L., Imyim, A. et Barna, R., *Long term prediction of pollutant leaching behaviours of solidified wastes under disposal/utilisation scenarios*, *Advances in Environmental Research*, 8, 697-711, 2004.

[6] Tiruta-Barna, L., Imyim, A., Barna, R. et Méhu, J., *Prediction of inorganic pollutant release from various cement based materials in disposal/utilisation scenario based on the application of a multi-parameter leaching tool box*, in "Waste materials in construction: Science and engineering of recycling for environmental protection", edited by GR Wooley, JMM Goumans and PJ Wainwright, Pergamon, 318-324, 2000.

[7] Tiruta-Barna, L., Barna, R., Imyim, A. et Méhu, J., *Reuse of cement-based S/S MSWI fly ash for landfill disposal: Modelling for long term environmental impact prediction*, *Sustainable Construction: Use of Incinerator Ash*, Ed.: R.K.Dhir, T.D.Dyer, K.A.Paine, Dundee, Ecosse, 437-446, 20-21 mars 2000.

[8] Van der Oost, R., Vindimian, E., Van der Brink, P.J., Satumalay, K., Heida, H., Vermeulen, N.P.E., *biomonitoring aquatic pollution with feral eel (Anguilla anguilla). III. Statistical analyses of relationships between contaminant exposure and biomarkers*. *Aquatic Toxicology*, 39, 45-75, 1997.

[9] Janicot, S., et Fontaine, B., *Évaluation saisonnière des corrélations entre précipitations en Afrique guinéenne et températures de surface de la mer (1945-1994)*. *Géophysique Externe, climat et environnement*, 324 série II a, 785-792, 1997.

[10] Ho, K.F., Lee S.C., and Chiu, G. M.Y., *Characterization of selected volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds at a roadside monitoring station*, 36, 57-65, 2002.

[11] Jeannée, N., et de Fouquet, C., E. Pereira, W., Hostettler, F.D., and Rapp, J. B., *Distributions and fate of chlorinated pesticides, biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments along a contamination gradient from a point source in San Francisco Bay, California*, 41, 3, 299-314, 1996

[12] Benzecri, J.-P., et coll., *L'analyse des données (tomes I et 2)*, Dunod Ed., 1973.

[13] Benzecri, J.P., et coll., *Pratique de l'analyse des données (tome 1, tome 2)*, Dunod Ed., 1980.

[14] Benzecri, J.P., et coll., *Pratique de l'analyse des données (tome 3)*, Dunod Ed., 1984.

[15] Stella, C., Seuret, P., Rudaz, S., Carrupt, P.A., Gauvrit, J.-Y., Lanteri, P., Veuthey, J.-L., *Characterization of chromatographic supports for the analysis of basic compounds*, *J. Sep. Sci.*, 25, 1351-1363, 2002.

[16] Stella, C., Seuret, P., Rudaz, S., Tchaplal, A., Gauvrit, J.-Y., Lanteri, P., Veuthey, J.-L., *Simplification of a chromatographic test methodology for evaluation of base deactivated supports*, *Chromatographia*, 56, 665-671, 2002.

[17] Escofier B., et Pagès J., *Analyses factorielles simples et multiples*, Dunod Ed., 1990.

[18] Barna, R., *Étude de la diffusion des polluants dans les déchets solidifiés par liants hydrauliques*. Thèse: Doctorat: Institut national des sciences appliquées de Lyon, 1994, 210 p.