Granulés de pneus recyclés « SBR » - Gazon synthétique – Protocoles d'échantillonnage et d'analyses chimiques

Préambule

En Wallonie, il n'existe, à ce jour, aucun protocole d'analyse des granulés de pneus recyclés « SBR » qui sont utilisés comme matériau de remplissage de la majorité des terrains sportifs en gazon synthétique. Cette situation a été confirmée récemment par l'ISSEP, laboratoire de référence en Wallonie.

Afin de remédier rapidement à cette situation, Infrasports, propose à l'ensemble des laboratoires agréés un protocole commun qui permettra, dans un premier temps, de pouvoir comparer les résultats des analyses de l'ensemble des laboratoires agréés.

Ce protocole comprend différentes parties :

- Méthode d'échantillonnage
- Analyse de la matière (métaux, paramètres organiques)
- Tests de lixiviations et analyse des lixiviats (métaux, paramètres organiques)
- Test de migration de certains éléments (métaux)
- Analyse de l'eau de drainage (métaux, test d'écotoxicité)

Pour rappel, toutes ces analyses doivent être réalisées par des laboratoires agréés déchets en Wallonie à l'exception de l'analyse de l'eau de drainage qui doit être réalisée par des laboratoires agréés « eau » en Wallonie.

Toute information complémentaire concernant ce protocole peut être obtenue auprès d'Infrasports – jeanfrancois.renuart@spw.wallonie.be

Méthodes de prélèvement et d'échantillonnage

1. Prélèvement et échantillonnage des granulés sur le terrain

L'échantillon supposé représentatif est en fait constitué d'un certain nombre d'échantillons élémentaires prélevés sur le terrain synthétique à différents endroits.

La prise d'échantillons doit être réalisée sur au moins 9 secteurs bien distincts répartis sur les diagonales du terrain ainsi qu'au niveau des points de pénalty (pour les terrains de football) et des zones d'en but (pour les terrains de rugby).

A chaque secteur, il est préconisé d'utiliser un balai ou un râteau propre (ou autre instrument propre) et de récupérer environ 100 g de matière dans un récipient propre.

Tous les granulés ainsi collectés sont rassemblés dans un seau et *in fine* mélangés manuellement à l'aide, par exemple, d'une spatule propre

Les granulés récoltés sont transférés dans un flacon en verre.

Un rapport d'échantillonnage est exigé pour chaque terrain.

Les opérations de prélèvement, d'échantillonnage et la rédaction du rapport sont réalisées par un membre du personnel du laboratoire agréé.

2. Prélèvement des granulés dans un stock sur site (big bag ou autre)

Effectuer un prélèvement de l'ordre de 1.000 g dans le stock de matériau de remplissage à l'aide d'un outil propre et adapté ou à l'aide des mains équipées de gants propres et transvaser le tout dans un récipient en verre.

Un rapport de prélèvement est exigé pour chaque stock de matériau.

Les opérations de prélèvement et la rédaction du rapport sont réalisées par un membre du personnel du laboratoire agréé.

Si un stock de matériau de remplissage est disponible, il est préconisé de procéder à des analyses distinctes de celle du matériau prélevé sur le terrain.

3. Prélèvement et échantillonnage de l'eau de drainage

La prise d'échantillons doit être réalisée dans la chambre de visite située à l'extrémité du réseau de drainage, avant le rejet dans un collecteur ou en milieu naturel (fossé, ruisseau, puits perdu, …).

Pour le test d'écotoxicité, un échantillon de minimum 1 litre doit être prélevé dans une bouteille en verre munie d'un capuchon hermétique.
Pour le screening des métaux lourds, un échantillon de minimum 500 ml doit être prélevé dans un flacon en plastique muni d'un capuchon hermétique.

Un rapport d'échantillonnage est exigé pour chaque terrain.

Les opérations de prélèvement, d'échantillonnage et la rédaction du rapport sont réalisées par un membre du personnel du laboratoire agréé.

Analyses réalisées sur la matière (synthèse)

1. Paramètres généraux

a. La teneur en humidité est évaluée en portant une partie de l'échantillon dans une étuve à 40°c jusqu'à obtention d'un poids constant.
b. EOX : microcoulométrie

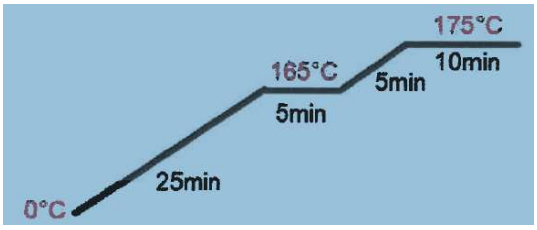
2. Dosage des métaux

a. Prétraitement des granulés SBR

- Séchage de minimum 10g de matière à 40°C sous enceinte ventilée (calcul de l'humidité)
- Aucun broyage préalable

b. Minéralisation (digestion) des granulés SBR au four à micro-ondes

- Pesée de 0,3g en réplicas dans des récipients en téflon (éviter les fibres de gazon à la prise)
- Ajout de 8ml d'HNO_3 et de 2ml d'H_2O_2 dans chacun des tubes
- Lancement du programme de minéralisation



- Filtration du minéralisat dans un ballon de 100ml

c. Analyse des granulés SBR

- Analyse sur ICP (OES ou MS) pour les minoritaires et éventuellement AFS (Atomic Fluorescence Spectrometry) pour le mercure (ou ICP-MS)
- Eléments ciblés : arsenic, nickel, chrome, vanadium, cuivre, cobalt, cadmium, plomb, molybdène, zinc, antimoine, étain, manganèse, thallium, mercure, aluminium, fer

3. Dosage des HAP's

Quantification des18 congénères dont impérativement les 8 HAP's suivants :

- Benzo(a)pyrène (BaP) N o CAS 50-32-8
- Benzo(e)pyrène (BeP) N o CAS 192-97-2
- Benzo(a)anthracène (BaA) N o CAS 56-55-3
- Chrysène (CHR) N o CAS 218-01-9
- Benzo(b)fluoranthène (BbFA) N o CAS 205-99-2
- Benzo(j)fluoranthène (BjFA) N o CAS 205-82-3
- Benzo(k)fluoranthène (BkFA) N o CAS 207-08-9
- Dibenzo(a, h)anthracène (DBAhA) N o CAS 53-70-3

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont extraits de l'échantillon au dichlorométhane au moyen d'un système ASE (Accelerated Solvant Extractor)
L'extrait obtenu est transféré par le cyclohexane avant de subir une purification sur oxyde d'alumine puis concentré par évaporation sous flux d'azote. Cet extrait concentré est injecté et analysé par GC-MS (méthode SIM)
La quantification est réalisée en utilisant de préférence une colonne HP-5MS (L=30m ; id = 0.25 mm ; film 0.25µm) ou équivalent

4. Détermination des polychlorobiphényles (PCB) – 7 congénères de Ballschmieter

La procédure développée permet de quantifier et confirmer la présence des 7 congénères Ballschmieter de la famille des polychlorobiphényles (PCB) : PCB 28,52, 101, 118, 138, 153, 180

- **PCB 28** : 2, 4, 4' – trichlorobiphényle
- **PCB 52** : 2, 2', 5, 5' – tétrachlorobiphényle
- **PCB 101** : 2, 2', 4, 5, 5' - pentacholorobiphényle
- **PCB 118** : 2, 3', 4, 4', 5 – pentacholorobiphényle
- **PCB 138** : 2, 2', 3, 4, 5, 5' - hexachlorobiphényle
- **PCB 153** : 2, 2', 4, 4', 5, 5' – hexachlorobiphényle

  PCB 180 : 2, 2', 3, 4, 4',5, 5' – heptachlorobiphényle

La méthode est basée sur la norme ISO10382 -2002

Pour l'extraction la technique de l'ASE est préconisée en utilisant comme solvant d'extraction le cyclohexane.

L'extrait obtenu par ASE (Accelerated Solvant Extractor) est alors séché avec du Na_2SO_4 sur laine de verre et récupéré dans un erlenmeyer de 250 ml.

Plusieurs étapes de purifications sont à prévoir si nécessaire conformément à la norme ISO 10382-2002

- Première purification : Elimination des graisses saponifiables
- Deuxième purification : Elimination du soufre élémentaire
- Troisième purification : Elimination des composés polaires interférents
- Purification additionnelle pour l'élimination de phtalates

Concentration de l'extrait purifié
L'extrait total purifié est évaporé sous flux d'azote réduit à 30°C jusqu'à ce que le volume final soit proche de 500 µl.
La quantification est réalisée par GC-ECD (colonne : HP-5MS (30 m – 0.25 mm – 0.25 µm) ou équivalent

5. Dosage des phtalates

a. Substances ciblées

- Dyméthyl phtalate
- Diéthyl phtalate
- Diisobutylphtalate
- Dibutylphalate
- Bis (Butylbenzyl)phtalate
- Di(éthylhexyl)phtalate
- Dioctylphtalate

b. Analyse sur la matière

- Extraction des composés organiques au dicholorométhane au moyen d'une ASE (Accelerated Solvant Extractor)
- Filtration de l'extrait organique sur Na_2SO_4
- Réduction de volume de l'extrait
- Analyse par GC-MS/MS

6. Dosage des composés volatils

Entre 1 à 2 g d'échantillon sont contenus dans un flacon serti. Celui-ci est maintenu dans une étuve portée à 70°C durant 10 minutes.
Une prise d'échantillon de l'air du flacon est ensuite transférée vers le GC-MS en vue d'être analysée.
Technique utilisée : GC-MS muni du headspace
Substances ciblées : VOC's, HAP's légers

Tests de lixiviation

Deux tests de lixiviation sont à réaliser consécutivement selon la norme NBN EN 12457-4.
Les lixiviats obtenus après 24h et 48h feront l'objet d'un dosage des métaux lourds dissous, du carbone organique dissous et des EOX.
Les substances organiques retrouvées sur la matière seront à doser sur le premier lixiviat.

Analyses à réaliser sur les 2 lixiviats

1. **Dosage des métaux**

   - Analyse sur ICP OES (ISO 22036) ou MS (ISO 17294-1 + ISO 17294-2) pour les minoritaires et éventuellement AFS (ISO 17852) pour le mercure (ou ICP-MS)
   - Si présence de chrome total dans un des deux lixiviats, dosage du Cr^{6+} par spéciation IC-ICP-MS et/ou par méthode colorimétrique (MA 2000 Cr VI 1.0 Edition : 2001-04-29 révision : 2003-10-22 (2))
   - Eléments ciblés : arsenic, nickel, chrome total, chrome hexavalent, vanadium, cuivre, cobalt, cadmium, plomb, molybdène, zinc, antimoine, étain, manganèse, thallium, mercure, aluminium, fer
   -

2. **Autres paramètres**
   Carbone organique dissous : EN 1484

Analyses à réaliser uniquement sur le premier lixiviat

1. **Dosage des HAP's**

Cette méthode est destinée au dosage des 18 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans des matrices « aqueuses » par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

REFERENCES

Compendium wallon des méthodes d'échantillonnage et d'analyse, CWEA SIII-3-2 : « Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques par GC MS »

Les HAP présents dans la matrice aqueuse sont extraits (extraction liquide-liquide) à l'aide de cyclohexane. L'extrait est concentré et le résidu analysé par le GC- MS

Colonne HP-5MS (L=30m ; id = 0.25 mm ; film 0.25µm) ou équivalent

- Peser 1000 ml.
- Ajouter 50ml de cyclohexane.
- Ajouter 20 µl de ISTD.
- Agiter vigoureusement pendant minimum 1 heure afin d'extraire les HAP présents dans l'échantillon.
- Transvaser dans une ampoule à décanter afin de séparer la phase aqueuse et organique.
- Dans une fiole de reconcentration, sécher sur filtre plissé avec Na_2SO_4 anhydre la phase organique.
- Concentrer la phase organique jusque +/- 1ml dans un évaporateur sous flux d'azote à 40°C.
- Mettre en vial et lancer une séquence d'analyse sur le GC-MS

Norme EN 71-3 - Analyse des métaux lourds migrants

1. Introduction

Cette méthode est basée sur la norme NBN EN 71-3 (matériau de catégorie III) qui permet de simuler l'ingestion des granulés de SBR et d'analyser les éventuels transferts de métaux (Aluminium, antimoine, arsenic, baryum, bore, cadmium, chrome III, chrome VI, cobalt, cuivre, plomb, manganèse, mercure, nickel, sélénium, strontium, étain, étain organique, zinc).

2. Principe

Les éléments solubles sont extraits des granulés dans des conditions simulant un contact du matériau sur les sucs gastriques pendant une certaine durée après ingestion. Les concentrations des éléments solubles sont déterminées quantitativement selon les méthodes suivantes : norme ISO 11885 par ICP/OES, norme ISO 17294-2 par ICP/MS ; norme ISO 17852 (AFS) pour le mercure, norme MA-200-cr Hex 1.0 Québec pour le chrome hexavalent.

3. Méthodologie

En utilisant le récipient de taille appropriée, mélanger la prise d'essai ainsi préparée avec 50 fois sa masse d'une solution aqueuse d'HCl à 0.07 mol/l à 20°C environ. Agiter pendant 1 minute au moins. Si nécessaire, vérifier l'acidité du mélange. Si le pH est supérieur à 1,3, ajouter goutte à goutte, tout en agitant le mélange, une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à environ 2 mol/l pour le ramener à 1.2+/-0.1. Protéger le mélange de la lumière. L'agiter à (37+/-2)°C pendant 1h en continu, puis le laisser reposer pendant 1h à (37+/-2)°C.

Séparer la matière solide de la solution par filtration au travers d'un filtre à membrane afin de retirer la matière solide visible. Utiliser des filtres ayant une porosité de 0.45µm. La séparation doit être réalisée le plus tôt possible après la période de repos.

La solution de migration est ensuite analysée. Les valeurs obtenues sont rapportées en mg/kg par rapport à la matière sèche.

EAU DE DRAINAGE

1. Dosage des métaux

L'analyse s'effectuera sur l'échantillon non filtré et sera à minéraliser comme une eau usée

- Procédure de minéralisation : cf norme ISO 15587-1
- Analyse sur ICP-OES (ISO 22036) ou ICP- MS (ISO 17294-1 + ISO 17294-2) pour les minoritaires et éventuellement AFS (ISO 17852) pour le mercure (ou ICP-MS)
- Eléments ciblés : arsenic, nickel, chrome, vanadium, cuivre, cobalt, cadmium, plomb, molybdène, zinc, antimoine, étain, manganèse, thallium, mercure, aluminium

2. Test d'écotoxicité « Daphnies »

Méthode utilisée : test d'immobilisation de Daphnia Magna selon la norme ISO 6341