



**HAL**  
open science

# Éco-conception par une Approche Multicritère d'un Système Polymère/Traceurs/Détecteur pour le tri automatisé par spectrométrie de fluorescence UV-VIS en vue d'augmenter la recyclabilité des produits

Elisabeth Maris

► **To cite this version:**

Elisabeth Maris. Éco-conception par une Approche Multicritère d'un Système Polymère/Traceurs/Détecteur pour le tri automatisé par spectrométrie de fluorescence UV-VIS en vue d'augmenter la recyclabilité des produits. Autre. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2014. Français. NNT : 2014ENAM0022 . tel-01078318

**HAL Id: tel-01078318**

**<https://pastel.hal.science/tel-01078318>**

Submitted on 28 Oct 2014

**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.

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

## Doctorat ParisTech

### THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

## l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Spécialité " Génie Industriel "

*présentée et soutenue publiquement par*

**Elisabeth MARIS**

le 16 juillet 2014

## Éco-conception par une Approche Multicritère d'un Système Polymère/Traceurs/Détecteur pour le tri automatisé par spectrométrie de fluorescence UV-VIS en vue d'augmenter la recyclabilité des produits

Directeur de thèse : **Améziane AOUSSAT**

Co-Directeur de thèse : **Emmanuel NAFFRECHOUX**

### Jury

**M. José-Marie LOPEZ CUESTA**, Professeur des Universités, Ecole des Mines d'Alès,  
**Mme Peggy ZWOLINSKI**, Professeur des Universités, GSCOP, INPG de Grenoble,  
**Mme Juliette BEAULIEU**, Docteur, Renault,  
**M. Jean-Michel ROGER**, Ingénieur en Chef des Ponts et des Forêts, Irstea, SupAgro,  
**M. Yves PERRETTE**, Docteur, EDYTEM CNRS, Université de Savoie,  
**M. Améziane AOUSSAT**, Professeur des Universités, LCPI, Arts et Métiers ParisTech,  
**M. Emmanuel NAFFRECHOUX**, Professeur des Universités, LCME, Université de Savoie,  
**M. Claude LAMBERT**, Docteur, Tracing Technologies,

Président  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Invité

T  
H  
È  
S  
E



## *Remerciements*

Je remercie mes directeurs de thèse Améziane et Emmanuel pour m'avoir aidée à réaliser mon projet de doctorat, je remercie les membres de mon jury et l'école doctorale qui m'a permis de suivre des formations en entrepreneuriat, merci à Henri Pironin, au CREDA sous la houlette du dynamique Patrice Dubois. J'espère avoir enthousiasmé les personnes qui ont travaillées avec moi, je pense à Yves Perette d'Edytem, aux quatre étudiants du CREDA qui ont fait leur formation sur mon projet dans le cadre de la création d'une entreprise. Merci à Joachim Rams de ARTS pour m'avoir toujours soutenue humainement et notamment dans ce projet. J'ai eu grand plaisir à travailler avec les membres de l'équipe de TRITRACE, Claude Lambert et Jean-Michel Hachin, Antoine Bourely de Pellenc, Dominique Chambellan du CEA, les échanges étaient ludiques et riches. Bénédicte Couffignal de RECORD m'a suivie encore une fois dans nos projets ! Markus Reuter et Antoinette Van Schaik qui sont engagés dans la voie du recyclage corps et âme, m'ont proposé des opportunités de publications notamment un handbook sur le recyclage et je les remercie pour leur amitié et confiance. Je pense aussi à Robert Lassartesses, Fabrice Abraham de Renault qui sont devenus des amis car nous avons bien rigolé en travaillant ensemble avec enthousiasme sur le sujet sérieux de l'Eco-conception des véhicules. J'ai toujours voulu être chercheur depuis ma petite enfance, mes deux préceptes ont été : il faut chercher pour trouver et avoir confiance dans son travail.

Je me suis toujours sentie accompagnée par l'équipe de l'école doctorale et l'équipe du LCPI, ce qui est une preuve de leur professionnalisme. Merci à Séverine Fontaine et Sabine Féroul. Merci à Damien, Dimitri, Vanessa, Laurent, Gaston et Enora.

Merci à mes chers Daniel mon mari et Simon, Andréa, Pierre et Aurélie, nos enfants, pour m'avoir soutenue dans mon travail, vous croyez aussi dans le développement durable. Merci à mes amis Hugues de Féraudy, Antoine Vandeputte, Jean Marie Del Vecchio, Manuel Munoz pour m'avoir transféré le virus du recyclage et guidé dans ma carrière d'ingénieur, merci à ma mère qui est fière d'avoir une fille docteur.



## **Glossaire**

MS: Matière secondaire

MPP : Matière première primaire

MPS : Matière première secondaire

VHU : Véhicule hors d'usage

DEEE : Déchet électrique électroménager, électronique

EEE : électrique électroménager, électronique

ABS: Acrylonitrile-butadiène/styrène

PA: Polyamide

PC+ABS: Polycarbonate+ABS

SAN: Styrène acrylonitrile

PA : Polyamide

PP copo, P/E : polypropylène copolymère

HIPS: High impact polystyrene

LDPE: Low density polyethylene

PE : Polyéthylène

MIR: Moyen Infrarouge

NIR: proche infrarouge

RB : résidus de broyage

UV : Ultraviolet

IE : Impacts environnementaux



# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>LE CONTEXTE DU RECYCLAGE DES POLYMERES ISSUS DE PRODUITS EN FIN DE VIE</b>	<b>1</b>
<b>CADRE DU PROJET DE THESE</b>	<b>2</b>
<b>PRESENTATION DU DEROULEMENT DE LA THESE</b>	<b>2</b>
<b>CHAPITRE 1: CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE</b>	<b>5</b>
<b>1.1 CONTEXTE : DU RECYCLAGE A L'ECO-CONCEPTION DES PRODUITS</b>	<b>5</b>
1.1.1 LES LIMITES DES PROCEDES DE RECYCLAGE DES POLYMERES	5
1.1.2 L'ECO-CONCEPTION POUR LE RECYCLAGE	5
1.1.2.1 Définition	5
1.1.2.2 La stratégie d'éco-conception pour le recyclage	6
1.1.2.3 L'éco-conception pour le recyclage est-elle moins impactante sur l'environnement ?	7
1.1.3 LES LIMITES ACTUELLES DES STRATEGIES D'ECO-CONCEPTION DE PRODUITS POUR LE RECYCLAGE	8
1.1.4 LA DEMANDE DU MARCHE EN MATIERES RECYCLEES (MPS)	10
1.1.5 ANALYSE DES BESOINS	11
1.1.5.1 QQQQCP : Qui, Quoi, Où, Quand, Comment, Pourquoi	12
1.1.5.2 Bête à corne générale	12
1.1.5.3 Analyse fonctionnelle externe :	12
1.1.5.4 Eco-concevoir : Faire évoluer le système Matériaux/Procédés de tri	14
1.1.5.5 Conclusion générale	16
1.1.5.6 Etat de lieux des stratégies de traçage des polymères pour le tri	16
1.1.6 CONCLUSIONS	17
<b>1.2 PROBLEMATIQUE DE RECHERCHE ET HYPOTHESES</b>	<b>18</b>
1.2.1 LA PROBLEMATIQUE DE RECHERCHE	18
1.2.2 LES HYPOTHESES	19
1.2.3 METHODE DE RESOLUTION DE RECHERCHE	20
<b>CHAPITRE 2: DEFINITION DU CONCEPT DE TRAÇAGE DES POLYMERES</b>	<b>21</b>
<b>2.1 LE CONCEPT DE TRAÇAGE DES MATIERES POUR LE RECYCLAGE</b>	<b>21</b>
<b>2.2 PROBLEMATIQUE GENERALE DU TRAÇAGE DES POLYMERES</b>	<b>23</b>
2.2.1 CHOIX DES POLYMERES A TRACER	23
2.2.1.1 La recyclabilité des matériaux	24
2.2.1.2 Les limites des procédés de tri existants	24
2.2.1.3 La demande du marché et la disponibilité des gisements	24
2.2.1.4 Les polymères candidats au traçage et leurs codifications	26
2.2.2 CRITERE CHOIX DES TRACEURS FLUORESCENTS	27
2.2.2.1 Introduction : limites des phénomènes de fluorescence	27
2.2.2.2 Les contraintes industrielles	28



2.2.2.3	Les familles de fluorophores-----	28
2.2.3	CRITERES DE CHOIX DE LA SOURCE ET DU SYSTEME DE DETECTION -----	29
2.2.3.1	Les facteurs limitatifs-----	29
2.2.3.2	Les contraintes industrielles-----	30
<b>2.3</b>	<b>TENUE DES PROPRIETES MECANIQUES ET DE FLUORESCENCE AVANT ET APRES VIEILLISSEMENT-----</b>	<b>30</b>
2.3.1	TENUES DES PROPRIETES MECANIQUES AVANT ET APRES LES TESTS DE VIEILLISSEMENT -----	30
2.3.1.1	Méthode-----	30
2.3.1.2	Résultats-----	31
2.3.2	LA TENUE DES PROPRIETES DE FLUORESCENCE AVANT ET APRES LES TESTS DE VIEILLISSEMENT-----	34
2.3.2.1	Conditions expérimentales :-----	34
2.3.2.2	Protocole d'expérience :-----	34
2.3.2.3	Résultats de détection des traceurs avant et après vieillissement-----	35
2.3.2.4	Les effets dus au vieillissement-----	35
2.3.2.5	Synthèse-----	37
<b>2.4</b>	<b>CONCLUSION-----</b>	<b>37</b>

**CHAPITRE 3: CHOIX DES CRITERES ENVIRONNEMENTAUX POUR L'EVALUATION DE LA TECHNOLOGIE DE TRAÇAGE POUR LE RECYCLAGE ----- 39**

<b>3.1</b>	<b>PRESENTATION GENERALE DE LA METHODE D'ANALYSE DE CYCLE DE VIE -----</b>	<b>39</b>
3.1.1	PRINCIPE DE L'ACV-----	39
3.1.2	LA RELATION ENTRE LES INVENTAIRES DE FLUX ET LES CATEGORIES D'IMPACT-----	41
<b>3.2</b>	<b>ANALYSE DE CYCLE DE VIE DU SYSTEME ETUDIE -----</b>	<b>45</b>
3.2.1	CONTEXTE ET OBJECTIF-----	45
3.2.2	DEFINITION DU CHAMP DE L'ETUDE -----	46
3.2.2.1	Description du système-----	46
3.2.2.2	Unité fonctionnelle-----	47
<b>3.3</b>	<b>FRONTIERES DU SYSTEME -----</b>	<b>47</b>
3.3.1	PRESENTATION DU SYSTEME CORRESPONDANT AU SCENARIO DE REFERENCE -----	47
3.3.2	DESCRIPTION DU SYSTEME-----	47
3.3.3	METHODOLOGIE D'EVALUATION DES IE-----	49
3.3.4	TYPE ET SOURCES DE DONNEES-----	49
3.3.5	QUALITE DES DONNEES-----	49
<b>3.4</b>	<b>INVENTAIRE DE CYCLE DE VIE-----</b>	<b>49</b>
3.4.1	PERIMETRE 1 : PRODUCTION DE POLYPROPYLENE MPP-----	49
3.4.2	PERIMETRE 2 : PRODUCTION DES TRACEURS -----	50
3.4.2.1	Composition des traceurs-----	50
3.4.2.2	Généralités sur les terres rares-----	52
3.4.2.3	Les fluorophores : cas du vanadate d'Yttrium dopé Europium-----	52
3.4.2.4	Hypothèses pour la modélisation des éléments constituant les 4 fluorophores testés-----	53
3.4.2.5	Données d'inventaire-----	57
3.4.3	PERIMETRE 3: PRODUCTION DE POLYPROPYLENE MPS (RECYCLE) -----	59
<b>3.5</b>	<b>CALCUL DES IMPACTS-----</b>	<b>61</b>
3.5.1	PROFIL ENVIRONNEMENTAL DES TRACEURS-----	61
3.5.2	COMPARAISON DES IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX DES TRACEURS -----	62

3.5.3	COMPARAISON DE LA PRODUCTION DE POLYPROPYLENE VIERGE ET DU TRACEUR T3	63
3.5.4	PROFIL ENVIRONNEMENTAL DU POLYPROPYLENE RECYCLE	65
3.5.4.1	Focus sur la chaine des procédés de recyclage	65
3.5.4.2	Focus sur le procédé de tri par fluorescence UV	67
3.5.5	COMPARAISON POLYPROPYLENE VIERGE TRACE VERSUS POLYPROPYLENE RECYCLE	68
3.5.5.1	Caractérisation	68
3.5.5.2	Score unique	69
3.5.6	ETUDE DE SENSIBILITE	70
3.5.6.1	Augmentation de l'impact du traceur T3 par 100	70
3.5.6.2	Comparaison du traceur YVO4: Eu <sup>3+</sup> avec les modules phosphate et oxyde de terres rares pour représenter l'extraction de l'Yttrium	70
<b>3.6</b>	<b>CONCLUSION</b>	<b>71</b>

**CHAPITRE 4: LA DETECTION PAR SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE UV DE MATERIAUX TRACES POUR LE RECYCLAGE** ----- **73**

<b>4.1</b>	<b>PRINCIPE GENERAL DE LA SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE UV</b>	<b>73</b>
4.1.1	PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT	73
4.1.2	L'ERREUR INSTRUMENTALE	74
4.1.2.1	Le dark	74
4.1.2.2	La correction des monochromateurs et détecteurs	75
<b>4.2</b>	<b>METHODE DE CALCUL DE LA LIMITE DE DETECTION ET LIMITE DE CONCENTRATION</b>	<b>75</b>
4.2.1	RISQUE D'ERREUR	75
4.2.2	METHODE DE CALCUL A PARTIR DE RESULTATS EXPERIMENTAUX	75
<b>4.3</b>	<b>EXPERIMENTATIONS</b>	<b>78</b>
4.3.1	MODE OPERATOIRE DE MESURE	78
4.3.2	METHODOLOGIE ADOPTEE POUR LES TESTS DE DETECTION	79
4.3.3	LA FLUORESCENCE DES MATRICES POLYMERES	80
4.3.4	LA FLUORESCENCE DES POLYMERES ET L'EFFET DES ADDITIFS HALOGENES	84
4.3.5	LA FLUORESCENCE DES TRACEURS	86
4.3.6	PHENOMENES DE FLUORESCENCE DES TRACEURS INCORPORES DANS DES POLYMERES	88
4.3.7	CALCUL DE LA LIMITE DE DETECTION	92
4.3.8	INFLUENCE DES TYPES DE POLYMERE SUR LA FLUORESCENCE DES TRACEURS	95
4.3.9	DISCUSSION	95
<b>4.4</b>	<b>CONCEPTION ET REALISATION DU SYSTEME EXPERIMENTAL</b>	<b>95</b>
4.4.1	DEFINITION DU CAHIER DES CHARGES POUR LA CONCEPTION D'UN SYSTEME EXPERIMENTAL	95
4.4.2	DESCRIPTION DU BANC OPTIQUE POUR L'IDENTIFICATION DE SYSTEME POLYMERE TRACEUR	96
4.4.2.1	Choix d'une source UV	97
4.4.2.2	Choix du système de détection et de traitement de l'information	98
<b>4.5</b>	<b>ESSAIS PRELIMINAIRES SUR BANC OPTIQUE AVEC UNE SOURCE MONOCHROMATIQUE</b>	<b>103</b>
4.5.1	SYSTEME EXPERIMENTAL	103
4.5.2	RESULTATS	104
4.5.3	SYNTHESE	106
<b>4.6</b>	<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>107</b>

**CHAPITRE 5: CONCEPTION D'UN SYSTEME EXPERIMENTAL DEDIE A LA DETECTION DES  
POLYMERES TRACES POUR LE RECYCLAGE ----- 109**

<b>5.1</b>	<b>LES CRITERES ET VARIABLES EN DYNAMIQUE -----</b>	<b>109</b>
<b>5.2</b>	<b>OPTIMISATION DU SYSTEME EXPERIMENTAL -----</b>	<b>110</b>
5.2.1	METHODE D'OPTIMISATION DES ANGLES INCIDENTS DE LA SOURCE ET DU SYSTEME DE COLLIMATION PAR RAPPORT A L'ECHANTILLON -----	110
5.2.1.1	Elimination des artefacts de la source laser -----	113
5.2.1.2	Optimisation de l'angle du laser -----	113
5.2.1.3	Optimisation de l'angle du collimateur -----	115
5.2.1.4	Variation de la distance à la focale -----	116
5.2.2	SYNTHESE DES RESULTATS -----	118
<b>5.3</b>	<b>ESSAIS EN DYNAMIQUE -----</b>	<b>118</b>
5.3.1	CONDITIONS EXPERIMENTALES -----	118
5.3.2	PROTOCOLE D'EXPERIENCE -----	122
5.3.3	RESULTATS DES TESTS -----	124
<b>5.4</b>	<b>COUPLAGE DU SYSTEME EXPERIMENTAL ET DU CONVOYEUR INDUSTRIEL -----</b>	<b>124</b>
5.4.1	MONTAGE EXPERIMENTAL -----	124
5.4.1.1	Protocole de mesure -----	126
5.4.1	METHODE DE CALCUL DES INDEX -----	126
5.4.1.1	Définition -----	127
5.4.1.2	Méthode de calcul -----	127
5.4.1.3	Résultats -----	128
<b>5.5</b>	<b>CONCLUSION -----</b>	<b>129</b>

**CHAPITRE 6: CONCLUSION GENERALE ----- 131**

<b>6.1</b>	<b>APPORTS ET PERSPECTIVES SCIENTIFIQUES -----</b>	<b>131</b>
<b>6.2</b>	<b>APPORTS ET PERSPECTIVES INDUSTRIELLES -----</b>	<b>134</b>
<b>6.3</b>	<b>COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES -----</b>	<b>136</b>

**REFERENCES ----- 139**

**ANNEXES ----- 145**

# FIGURES

<i>Figure 0-1 : L'utilisation de matières recyclées permet de consommer moins d'énergie en comparaison de l'utilisation de matières vierges. (Source: BIR Study on the Environmental Benefits of Recycling, 2009).....</i>	<i>1</i>
<i>Figure 1-1 : La roue de la stratégie d'éco-conception (Crul et al. 2009).....</i>	<i>6</i>
<i>Figure 1-2 : Principe de l'éco-conception de matériaux pour le recyclage.....</i>	<i>7</i>
<i>Figure 1-3 : Différences relatives entre les différents scénarios de traitement en fin de vie des polymères et le scénario de recyclage pour l'effet sur le changement climatique. La bulle est proportionnelle au nombre d'études et la valeur d'impact de même rang (WRAP 2010).....</i>	<i>8</i>
<i>Figure 1-4 : Schéma de traitement des produits en fin de vie.....</i>	<i>8</i>
<i>Figure 1-5 : Densité des polymères utilisés dans le secteur de l'automobile.....</i>	<i>9</i>
<i>Figure 1-6 : Comparaison des impacts environnementaux par kg de polymères , méthode Impact 2002 (Jolliet et al. 2005).....</i>	<i>10</i>
<i>Figure 1-7 : Principaux freins à l'utilisation de matières recyclées.....</i>	<i>11</i>
<i>Figure 1-8 : Représentation des fonctions principales et contraintes du système dans l'outil Pieuvre en phase d'utilisation.....</i>	<i>13</i>
<i>Figure 1-9 : Différence de durée de fluorescence de fluorophores (Bayer 1994).....</i>	<i>16</i>
<i>Figure 1-10 : Présentation de la problématique de recherche à partir de la problématique générale du recyclage.....</i>	<i>19</i>
<i>Figure 2-1 : Schéma de principe de détection des polymères marqués avec des traceurs.....</i>	<i>21</i>
<i>Figure 2-2 : Phases d'incorporation des traceurs dans la matière vierge.....</i>	<i>22</i>
<i>Figure 2-3 : Schéma d'une machine de tri spectrométrique automatisée.....</i>	<i>22</i>
<i>Figure 2-4 : Phases de traitement des polymères issus de produits arrivant en fin de vie et tracés pour le recyclage.....</i>	<i>22</i>
<i>Figure 2-5 : Schéma de principe du cycle de vie des polymères tracés.....</i>	<i>23</i>
<i>Figure 2-6 : Critères pour le choix des matériaux polymères à recycler.....</i>	<i>24</i>
<i>Figure 2-7 : Répartition de la demande du marché par secteur (PlasticsEurope 2012).....</i>	<i>25</i>
<i>Figure 2-8 : Taux de recyclage et valorisation énergétique des polymères en Europe en 2011 (PlasticsEurope 2012).....</i>	<i>25</i>
<i>Figure 2-9 : (a) Spectre d'une lampe au mercure, (b) spectre d'une lampe Xénon, (c) spectre d'une LED.....</i>	<i>29</i>
<i>Figure 2-10 : Module de traction.....</i>	<i>32</i>
<i>Figure 2-11 : Résistance au choc.....</i>	<i>32</i>
<i>Figure 2-12 : Contrainte à la rupture.....</i>	<i>33</i>
<i>Figure 2-13 : Déformation à la rupture.....</i>	<i>33</i>
<i>Figure 2-14 : Pertes de propriétés en pourcentage après des tests de vieillissement normalisés du PP.....</i>	<i>34</i>
<i>Figure 2-15 : Intensité du signal de fluorescence du traceur T3 dans du PP de couleur noire avant et après vieillissement.....</i>	<i>36</i>
<i>Figure 2-16 : Intensité du signal de fluorescence du traceur T1 dans du PP incolore avant et après vieillissement.....</i>	<i>36</i>
<i>Figure 2-17 : Signal de fluorescence du traceur T3 dans de l'ABS coloré en blanc avant et après vieillissement .</i>	<i>37</i>
<i>Figure 3-1 : Principales étapes de l'ACV.....</i>	<i>40</i>
<i>Figure 3-2 : Schéma général de la méthode ACV.....</i>	<i>42</i>
<i>Figure 3-3 : Méthode Impact 2002, catégories d'impacts intermédiaires et catégories de dommages.....</i>	<i>44</i>
<i>Figure 3-4 : Principe de la technologie de traçage des matériaux polymères pour le recyclage.....</i>	<i>46</i>
<i>Figure 3-5 : Etapes de fabrication de la résine de polypropylène à partir du pétrole et du gaz naturel.....</i>	<i>50</i>
<i>Figure 3-6 : Compositions des xenotime de Guandong et argiles latéritiques de Longnan en chine (Cordier 2012).....</i>	<i>54</i>
<i>Figure 3-7 : Schéma du modèle d'extraction, de concentration et de séparation des terres rares extraits de la bastnaésite (Althaus et al. 2007).....</i>	<i>55</i>

Figure 3-8 : Exemple de procédés de séparation des terres rares à partir de minerais Bastnaésite Monazite et Xenotime .....	56
Figure 3-9 : Schéma de traitement d'un véhicule hors d'usage .....	59
Figure 3-10 : Profil environnemental de 1kg de T1 .....	61
Figure 3-11 : Profil environnemental de 1kg de T2 .....	61
Figure 3-12 : Profil environnemental de 1kg de T3 .....	62
Figure 3-13 : Profil environnemental de 1kg de T10 .....	62
Figure 3-14 : Comparaison des impacts environnementaux des traceurs pour 1 kg (score unique) .....	63
Figure 3-15 : Profil environnemental du PP+T3 30ppm (caractérisation) .....	64
Figure 3-16 : Profil environnemental du PP+T3 30ppm (score unique) .....	65
Figure 3-17 : Impacts environnementaux des différents procédés de recyclage (score unique) .....	67
Figure 3-18 : Impacts environnementaux de détection et tri spectrométrie UV (score unique) .....	68
Figure 3-19 : Comparaison polypropylène vierge tracé versus polypropylène recyclé (caractérisation) .....	69
Figure 3-20 : Comparaison polypropylène vierge tracé versus polypropylène recyclé (score unique) .....	70
Figure 3-21 : Comparaison des modules « rare earth oxide » et « phosphate rock » .....	71
Figure 4-1 : Schéma de principe du spectromètre de laboratoire .....	74
Figure 4-2 : Limite de détection et limite de décision .....	76
Figure 4-3 : Loi normale, intervalle de confiance en fonction de la probabilité de présence des valeurs mesurées et de l'écart type sur les mesures .....	78
Figure 4-4 : Fluorescence du PP, sans colorant(a), avec des colorants TiO2(b) et noir de carbone(c) .....	80
Figure 4-5 : Fluorescence de l'ABS, sans colorant, avec des colorants TiO2 et noir de carbone .....	80
Figure 4-6 : Fluorescence du PA-GF35 avec du noir de carbone .....	80
Figure 4-7 : Fluorescence des matrices PA, ABS, PP à 325nm de longueur d'onde d'excitation .....	81
Figure 4-8 : Spectre 3D du PP+1%NC pour des longueurs d'onde d'excitation comprises entre 250 et 365nm .....	82
Figure 4-9 : Spectre 3D de l'ABS+1%NC pour des longueurs d'onde d'excitation comprises entre 250 et 365nm .....	82
Figure 4-10 : Spectre 3D du PA+1%NC pour des longueurs d'onde d'excitation comprises entre 250 et 365nm .....	83
Figure 4-11 : Spectre de fluorescence des polymères PP, ABS et PA avec 1% de noir de carbone à une longueur d'onde d'excitation de 325nm .....	83
Figure 4-12 : Spectres d'émission de fluorescence de trois polymères incolores PP, ABS et PA dans la bande passante 340, 640nm pour une excitation à 325nm .....	84
Figure 4-13 : Spectres de fluorescence d'ABS incolore à différentes concentrations de brome .....	85
Figure 4-14 : Spectres de fluorescence de l'ABS à différentes concentrations de chlore .....	85
Figure 4-15 : Spectre de transmission du verre .....	86
Figure 4-16 : Spectres d'excitation et d'émission (maximum) des poudres de traceurs .....	87
Figure 4-17 : Spectre en 3D des traceurs T1, T2, T3, T10, l'échelle des intensités/couleur n'est pas identique pour chaque traceur .....	88
Figure 4-18 : Spectre corrigé du PP vierge et PP+T1 1000ppm à une longueur d'onde d'excitation de 325nm .....	89
Figure 4-19 : Spectre du PP vierge et du PP+T2 1000ppm à une longueur d'onde d'excitation de 325nm .....	89
Figure 4-20 : Spectre du PP+T3 1000ppm à une longueur d'onde d'excitation de 325nm .....	89
Figure 4-21 : Spectre du PP+T10 1000ppm à une longueur d'onde d'excitation de 325nm .....	90
Figure 4-22 : spectre 3D de l'ABS + NC .....	90
Figure 4-23 : Spectre 3D de l'ABS+ NC+ T1 1000ppm .....	91
Figure 4-24 : Spectre 3D du PP +NC+ T2 1000ppm .....	91
Figure 4-25 : Spectre 3D du PP +NC+ T3-1000ppm .....	92
Figure 4-26 : Spectre 3D du PP +NC+ T10 1000ppm .....	92
Figure 4-27 : Droites de régression pour les traceurs T1, T3, T10 incorporés dans 3 matrices à 100, 500, 1000 ppm à une longueur d'onde d'excitation de 325nm .....	93
Figure 4-28 : Droite de régression des traceurs T1, T3, T10 à 100ppm .....	94
Figure 4-29 : Ecarts types relatifs sur les mesures d'intensité de fluorescence .....	94
Figure 4-30 : schéma de principe du système de lecture à concevoir .....	96

Figure 4-31 : Schéma de principe du dispositif.....	97
Figure 4-32 : Laser Helium-Cadmium (HeCd) .....	98
Figure 4-33 : Schéma de principe d'un spectromètre CCD .....	99
Figure 4-34 : Principe de conversion de la barrette CCD .....	99
Figure 4-35 : Schott glass filter data .....	100
Figure 4-36 : réflectivité du miroir traité SAG+ .....	100
Figure 4-37 : Réseaux disponibles pour le QE65000.....	101
Figure 4-38 : Fente d'entrée du spectromètre et coupe de la fibre optique .....	102
Figure 4-39 : Schéma du scanner MUESLI .....	103
Figure 4-40 : Traceur T1, c=0,1%, dans ABS+NC.....	104
Figure 4-41 : Traceur T2, c=0,1%, dans du PP (pmu) +NC .....	104
Figure 4-42 : Traceur T3, c=0,1%, dans du PP (bmu) +NC .....	105
Figure 4-43 : Traceur T10, c=0,1%, dans du PP (bmu) +NC .....	105
Figure 4-44 : Spectre de fluorescence du PP +NC à une longueur d'onde d'excitation de 325nm .....	105
Figure 4-45 : Spectre de fluorescence de l'ABS+NC à une longueur d'onde d'excitation de 325nm .....	106
Figure 4-46 : Spectre de fluorescence du PA+NC à une longueur d'onde d'excitation de 325nm .....	106
Figure 4-47 : Schéma de principe du système expérimental .....	107
Figure 5-1 : Schéma de principe du montage du système expérimental.....	111
Figure 5-2 : spectre laser configuration faisceau laser vertical.....	113
Figure 5-3 : spectre du traceur T3 et pics artéfacts à 650nm du au laser avant et après utilisation d'un filtre interférentiel à 325nm .....	113
Figure 5-4 : Configuration pour un angle variable de l'échantillon par rapport au faisceau laser .....	114
Figure 5-5 : Courbe d'intensité de fluorescence en fonction de l'angle du laser par rapport à la normale de l'échantillon.....	114
Figure 5-6 : Courbe d'intensité du signal en pourcentage en fonction de l'angle du laser par rapport à la normale à l'échantillon .....	115
Figure 5-7 : Configuration pour un angle variable du collimateur par rapport à la normale à l'échantillon .....	115
Figure 5-8 : Intensité de fluorescence en fonction de l'angle incident du système de collimation, TI=100ms ....	116
Figure 5-9 : Perte d'intensité de fluorescence en fonction de l'angle incident du collimateur, TI=100ms .....	116
Figure 5-10 : Schéma de principe .....	117
Figure 5-11 : intensité du signal de fluorescence .....	117
Figure 5-12 : Intensité du signal en pourcentage .....	118
Figure 5-13 : Durée de vie de fluorescence d'un fluorophore.....	120
Figure 5-14 : Durée de fluorescence pour différents traceurs .....	120
Figure 5-15 : Principe de la détection à v=1m/s.....	121
Figure 5-16 : Principe de la détection à v=3m/s.....	122
Figure 5-17 : Schéma du convoyeur industriel (en bleu) couplé au système source laser/système de détection (en orange) relié au spectromètre par une fibre optique connectée à un ordinateur pour le traitement du signal .	126
Figure 5-18 : couplage du système de laboratoire avec le convoyeur industriel.....	126
Figure 5-19 : Détermination graphique du seuil de décision et de la limite de détection par l'approche « prédiction » .....	127
Figure 5-20 : Spectres des traceurs et du tapis du convoyeur .....	128
Figure 5-21 : Index des traceurs T <sub>1</sub> , T <sub>3</sub> , T <sub>10</sub> ; v=3m/s et seuils de détection .....	129
Figure 5-22 : Index du traceur T <sub>1</sub> , v=1m/s, v=3m/s .....	129
Figure 6-1 : Caractéristiques de polymères dans les véhicules du constructeur Renault .....	135
Figure 6-2 : Intérieur d'un véhicule composé majoritairement de polymères de couleur sombre .....	135



# TABLES

<i>Table 1-1 : Etat de l'art sur les limites des techniques actuelles de tri des polymères</i> .....	9
<i>Table 1-2 : Stratégies d'éco-conception pour le recyclage</i> .....	15
<i>Table 1-3 : Etat de l'art sur la technologie de traçage pour le tri des polymères</i> .....	18
<i>Table 2-1 : Récapitulatif des critères pour le choix des polymères à tracer pour le recyclage</i> .....	26
<i>Table 2-2 : Proposition de candidats polymères pour le traçage/recyclage</i> .....	27
<i>Table 2-3 : Mélanges polymères/traceurs</i> .....	31
<i>Table 2-4 : résultats de la détection des traceurs avant et après vieillissement</i> .....	35
<i>Table 3-1 : Les 15 catégories d'impacts intermédiaires de la méthode Impact 2002</i> .....	44
<i>Table 3-2 : Catégorie d'impacts et dommages</i> .....	45
<i>Table 3-3 : Les unités des quatre catégories de dommage après normalisation et pondération de la méthode Impact 2002+</i> .....	45
<i>Table 3-4 : Données génériques Ecoinvent pour la production de polypropylène</i> .....	50
<i>Table 3-5 : Composition des traceurs en pourcentage massique</i> .....	51
<i>Table 3-6 : Concentration des éléments terres rares par type de minerais (source USGS)</i> .....	55
<i>Table 3-7 : Prix des TR en aout 2011 (Metal Page, <a href="http://www.metal-pages.com">http://www.metal-pages.com</a>)</i> .....	56
<i>Table 3-8 : Facteurs d'allocation attribués aux terres rares produites à partir de minerai Bastnaésite de la mine de Bayan Obo chine</i> .....	57
<i>Table 3-9 : Données d'inventaire du traceur <math>BaMgAl_{16}O_{27}:Eu^{2+}Mn^{2+}</math> (T1)</i> .....	57
<i>Table 3-10 : Donnée d'inventaire du traceur <math>BaMgAl_{16}O_{27}:Eu^{2+}</math> (T2)</i> .....	58
<i>Table 3-11 : Données d'inventaire du traceur <math>YVO_4:Eu^{3+}</math> (T3)</i> .....	58
<i>Table 3-12 : Données d'inventaire du traceur <math>Y_2O_3:Eu^{3+}</math> (T10)</i> .....	59
<i>Table 3-13 : Donnée d'inventaire du traitement d'un véhicule hors d'usage</i> .....	60
<i>Table 3-14 : Comparaison des impacts environnementaux des traceurs en Pt pour 1kg (score unique)</i> .....	63
<i>Table 3-15 : Profil environnemental du PP+ T3 30ppm (caractérisation)</i> .....	64
<i>Table 3-16 : Profil environnemental du PP+T3 30ppm (score unique)</i> .....	65
<i>Table 3-17 : Impacts environnementaux des différents procédés de de recyclage (score unique)</i> .....	66
<i>Table 3-18 : Impacts environnementaux de détection et tri spectrométrie UV (score unique)</i> .....	67
<i>Table 3-19 : Comparaison polypropylène vierge tracé versus polypropylène recyclé en % (caractérisation)</i> .....	68
<i>Table 3-20 : Comparaison polypropylène vierge tracé versus polypropylène recyclé en Pt (score unique)</i> .....	69
<i>Table 3-21 : Comparaison des résultats de la modélisation du traceur avec les modules phosphate et oxyde de terres rares pour la même concentration</i> .....	71
<i>Table 4-1 : Mélanges polymères, colorants, traceurs pour la validation du choix des traceurs</i> .....	79
<i>Table 4-2 : Caractéristiques générales des traceurs</i> .....	87
<i>Table 4-3 : Distribution granulométrique des traceurs</i> .....	87
<i>Table 4-4 : Valeurs des mesures de fluorescence pour 3 traceurs à des concentrations de 0, 100, 500, 1000ppm</i> .....	93
<i>Table 4-5 : Valeurs de la limite de détection YD et concentration limite XD pour un intervalle de confiance 95%, <math>z=1,96</math>, <math>2\alpha=0,05</math></i> .....	94
<i>Table 4-6 : Résolution en pixel du QE65000 avec un réseau H3</i> .....	102
<i>Table 4-7 : Résolution optique du QE65000 avec un réseau H3</i> .....	102
<i>Table 5-1 : critères et variable pour optimiser le signal</i> .....	109
<i>Table 5-2 : Protocole d'expérience</i> .....	112
<i>Table 5-3 : Résultats en dynamique</i> .....	125
<i>Table 5-4 : Comparaison des résultats en statique et dynamique</i> .....	125
<i>Table 5-5 : Plages de longueur d'onde pour <math>Ind_1</math></i> .....	127
<i>Table 5-6 : Calcul des index à <math>V=3m/s</math></i> .....	128





# PHOTOS

<i>Photo 0-1 : Images négatives pour le consommateur des impacts environnementaux des plastiques sur le milieu marin .....</i>	<i>1</i>
<i>Photo 5-1 : Montage du banc optique pour les mesures d'angle.....</i>	<i>112</i>
<i>Photo 5-2 : Photo du système motorisé pour donner une vitesse définie à l'échantillon qui passe au-dessus d'un tapis fixe de convoyeur situé à 2mm en dessous de l'échantillon .....</i>	<i>119</i>



## INTRODUCTION

### Le contexte du recyclage des polymères issus de produits en fin de vie

Certaines ressources pétrolières ou minérales sont de plus en plus rares et de plus en plus chères à extraire et génèrent lors de leur extraction des impacts environnementaux de plus en plus importants sur l'écosystème et la santé humaine. Comme beaucoup d'études le montrent, l'amélioration de la recyclabilité d'un produit est une des voies pour diminuer les impacts environnementaux et les coûts des matériaux. Par exemple, la production de plastiques recyclés permet d'économiser plus de 80% d'énergie par rapport à celle de matières vierges (Figure 0-1) et d'éviter des émissions importantes de gaz à effet de serre.

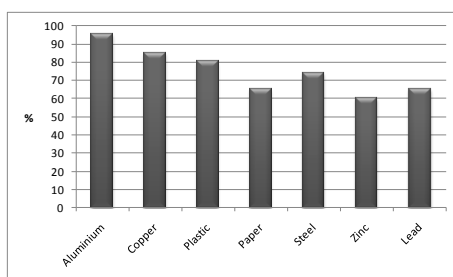


Figure 0-1: L'utilisation de matières recyclées permet de consommer moins d'énergie en comparaison de l'utilisation de matières vierges. (Source: BIR Study on the Environmental Benefits of Recycling, 2009)

Les métaux sont actuellement bien recyclés même si des efforts restent à faire pour améliorer la qualité des matières secondaires. Certains matériaux sont moins bien recyclés, c'est le cas des plastiques alors même qu'ils ont une mauvaise image auprès des consommateurs en raison de leur impact sociétal sur les milieux marins (Photo 0-1).



Photo 0-1 : Images négatives pour le consommateur des impacts environnementaux des plastiques sur le milieu marin

Une étude conduite par la WRAP (WRAP 2010) sur l'évaluation environnementale des scénarios de traitement des plastiques en fin de vie montre que le nombre d'études en faveur du scénario de recyclage est plus élevé que celles favorables aux scénarios incinération avec valorisation énergétique, enfouissement en centre technique et pyrolyse.

Malgré le développement de l'éco-conception des produits (Tonnelier et al. 2007, Millet 2003) et l'amélioration des technologies de recyclage, les polymères sont actuellement peu recyclés. Pourquoi sont-ils peu recyclés ? Le traitement en fin de vie des biens de consommation par broyage produit des mélanges complexes. Les méthodes actuelles physico chimiques (Reuter et al. 2006) ne

permettent pas de trier les mélanges complexes avec des taux de pureté élevés et les méthodes spectrométriques ne permettent pas de trier les matériaux polymères de couleur sombre. En 2009, 24,3 Mt de déchets plastiques ont été générés en Europe et seulement 22,5% en moyenne ont été recyclés tous secteurs confondus (PlasticsEurope 2009).

La présence d'impuretés dans les polymères liée à la mauvaise qualité du tri a des conséquences sur les performances du matériau recyclé. La qualité des matières recyclées est nécessaire pour trouver des débouchés nobles et élargir le nombre d'opportunités d'utiliser une matière performante, sûre et d'une valeur économique proche des plastiques vierges.

Enfin dans le contexte actuel, beaucoup de produits de grande consommation échappent à la collecte ou leur traitement est effectué dans des installations de taille moyenne. Les gisements massifiés de plastiques ne sont pas très abondants. Il serait donc judicieux de trouver des compromis entre le niveau de tri (par matrice, par additif,..), les propriétés et les volumes générés pour répondre aux demandes de grands donneurs d'ordres du marché.

L'objectif de ce travail de thèse est de comprendre ces limites technologiques et d'apporter une solution au verrou technologique qui est le tri des polymères de couleur sombre, une proposition est d'ajouter des traceurs spécifiques à des familles de polymères afin d'en faciliter le tri industriel automatisé et rapide par tri spectrométrique par fluorescence UV.

## **Cadre du projet de thèse**

Ce travail a été financé par le projet d'innovation technologique TRITRACE de la région Rhône Alpes avec les partenaires POAE, Groupe SEB, la société Tracing Technologies (TT) et l'ITECH ; une suite a été donnée avec le programme ANR (Agence Nationale de la Recherche) TRIPTIC Traceurs Répartis pour Identification des Polymères et Tri Industriel en Cadence (2010, 2014). Les partenaires sont la société TT qui a sélectionné et fourni les traceurs, le constructeur automobile Renault, l'équipementier automobile POAE qui a fabriqué les échantillons, le concepteur de machines de tri Pellenc ST, RECORD (Réseau Coopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement) et deux laboratoires IMP/INSA de Lyon et le LIST/CEA de Saclay.

Actuellement les investissements sur les filières de traitements des produits de consommation ont été faits sur la technologie du tri post broyage. Les produits arrivant en fin de vie sont broyés. Dans la logique du tout broyage il est nécessaire de trier des fractions complexes.

## **Présentation du déroulement de la thèse**

Le thème général de recherche est la recyclabilité des polymères. Le premier objectif de ce travail est de proposer une démarche pour améliorer la recyclabilité des polymères et diminuer leurs impacts environnementaux et sociétaux. Le deuxième objectif est de valider que la technologie de traçage est une voie industrielle possible pour le recyclage des polymères en concevant et en réalisant un prototype répondant à des contraintes de tri industriel. La partie la plus importante de ce travail de thèse est de résoudre ce problème technologique.

Répondre à ces deux objectifs a conduit à bien comprendre les limites des procédés actuels ainsi que les impacts environnementaux des polymères pendant leur cycle de vie. La démarche qui a été adoptée est celle de l'éco-conception. D'un point de vue expérimental, une connaissance des

phénomènes de fluorescence des polymères et des traceurs a été nécessaire avant de concevoir un prototype.

Le chapitre 1 pose le contexte et la problématique de thèse. Le contexte, les limites du tri des polymères, est présenté sur la base d'une synthèse bibliographique sur les procédés de tri et sur la démarche d'éco-conception pour améliorer leur recyclabilité. Une analyse fonctionnelle des besoins des utilisateurs a conduit à s'orienter vers la technologie de traçage après une recherche bibliographique sur les techniques de traçage pour le recyclage. Le choix technologique qui a été validé est la détection de traceurs incorporés dans des polymères vierges de couleur sombre par excitation dans le spectre UV et détection dans le spectre visible dans le but de permettre le tri des mélanges complexes issus de produits automobiles et EEE en fin de vie.

La problématique de recherche, ses hypothèses et la méthode de résolution sont ensuite présentées. La méthode est une approche d'optimisation multicritères.

Le chapitre 2 décrit le concept de traçage et les critères pour sélectionner les candidats polymères, les traceurs et la configuration du système de détection. La tenue des propriétés mécaniques et de fluorescence a été validée par des tests.

Le chapitre 3 présente une modélisation des impacts environnementaux du concept à différents stade de développement industriel.

Le chapitre 4 présente la démarche de calcul et les tests expérimentaux qui ont conduit au calcul de la concentration minimum détectable en statique. Ce travail est finalisé pas la définition d'un cahier des charges pour la conception et la réalisation d'un prototype de détection monocanal.

Le chapitre 5 décrit les tests réalisés qui ont permis d'optimiser la configuration du prototype en dynamique et les résultats des tests sur ce prototype. Ces résultats montrent les critères à prendre en compte sur le choix des traceurs et leur concentration minimum pour développer cette technologie.

Le chapitre 6 présente la conclusion sur les apports et perspectives scientifiques et industriels.



## **CHAPITRE 1: CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE**

Dans un premier temps, nous avons défini les limites actuelles des stratégies d'éco-conception des matériaux polymères en vue de leur recyclage pour répondre à la question « comment améliorer la recyclabilité des polymères ? ». Un premier élément de réponse a été de donner une définition de l'éco-conception pour le recyclage. Une relation a ensuite été établie entre les limites à prendre en compte et les contraintes sur la conception de produit. Parce qu'un matériau éco-conception doit être recyclable et répondre aux mêmes exigences que les matières vierges, une étude bibliographique a été réalisée afin de caractériser les limites des procédés de tri et la demande du marché en matière recyclée. Une analyse fonctionnelle externe a fait apparaître deux types de besoin celui du consommateur et celui des opérateurs des chaînes de tri. Pour y répondre, il fallait faire évoluer le système matériau/procédé de tri et donc concevoir un polymère et son procédé de tri associé. La solution proposée est un polymère identifiable pour le tri grâce à une signature de traceurs incorporés à faible concentration. L'état des lieux des techniques de traçage a permis de cibler une technologie de tri spectrométrique adaptée. La problématique de recherche, ses hypothèses et la méthode de résolution sont ensuite présentées.

### **1.1 Contexte : Du recyclage à l'éco-conception des produits**

#### **1.1.1 Les limites des procédés de recyclage des polymères**

Il existe des procédés de tri des fractions de polymères mais les technologies actuelles ne permettent pas de trier des mélanges de matériaux polymères de couleur sombre, de densités qui se chevauchent, de plus des limites existent aussi pour la détection par spectrométrie NIR pour certains polymères. Les fractions qui ne sont pas recyclées actuellement représentent des gisements importants.

Le problème se pose donc pour les polymères de couleur sombre et certains polymères clairs : comment les trier pour les recycler ?

#### **1.1.2 L'éco-conception pour le recyclage**

##### **1.1.2.1 Définition**

La conception pour le recyclage est une stratégie d'éco-conception. L'éco-conception est une approche systémique permettant de concevoir des produits plus respectueux de l'Environnement. Pour une entreprise qui a une stratégie de diminution de ses impacts environnementaux, la première étape est de réaliser une revue de tous les processus qui interviennent dans la conception d'un produit et de trouver des solutions pour diminuer les impacts sur le cycle de vie du produit. Plusieurs stratégies peuvent être adoptées et sont synthétisées dans (Figure 1-1). Dans la phase de choix des matériaux, on peut choisir des matériaux moins impactants, réduire les quantités de matériaux, améliorer les techniques de fabrication, le transport, la phase d'utilisation, optimiser la durée de vie et la fin de vie des produits.



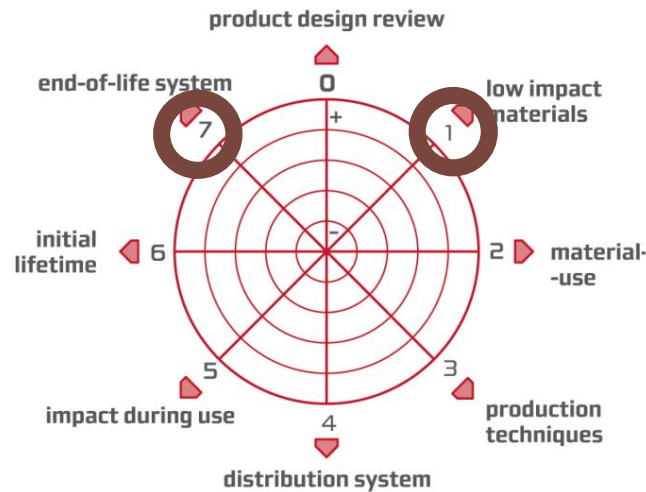


Figure 1-1 : La roue de la stratégie d'éco-conception (Crul et al. 2009)

Il est couramment admis que la phase d'utilisation est la plus impactante pour les produits consommant de l'énergie car ces impacts ont un effet direct sur le changement climatique. Pourtant les impacts de la phase de fabrication des produits ne doivent pas être oubliés car les effets sur les ressources minières et les énergies non renouvelables sont irréversibles. Ces ressources sont limitées et leur extraction est de plus en plus impactante en raison de leur concentration de plus en plus faible et par voie de conséquence de coûts de plus en plus élevés. Une solution est de réutiliser ou recycler les matériaux composants les produits en fin de vie.

### 1.1.2.2 *La stratégie d'éco-conception pour le recyclage*

Un matériau recyclable doit conserver ses propriétés mécaniques et chimiques et être triable par les filières de recyclage.

Eco-concevoir des matériaux recyclables c'est rendre les matériaux transformables et triables pour un rapport performance coût acceptable. Sur la roue de l'éco-conception la stratégie 1 est de prendre en compte les limites des ressources et la stratégie 7 de prendre en compte les limites des procédés de tri. Ces deux limites conduisent à des contraintes de conception sur le choix des matériaux et sur leur association (Maris et al. 2014b).

---

Repousser ces limites et contraintes c'est faire évoluer le couple matériaux et procédés de tri/recyclage, c'est la définition du processus d'éco-conception de matériaux (Figure 1-2).

---

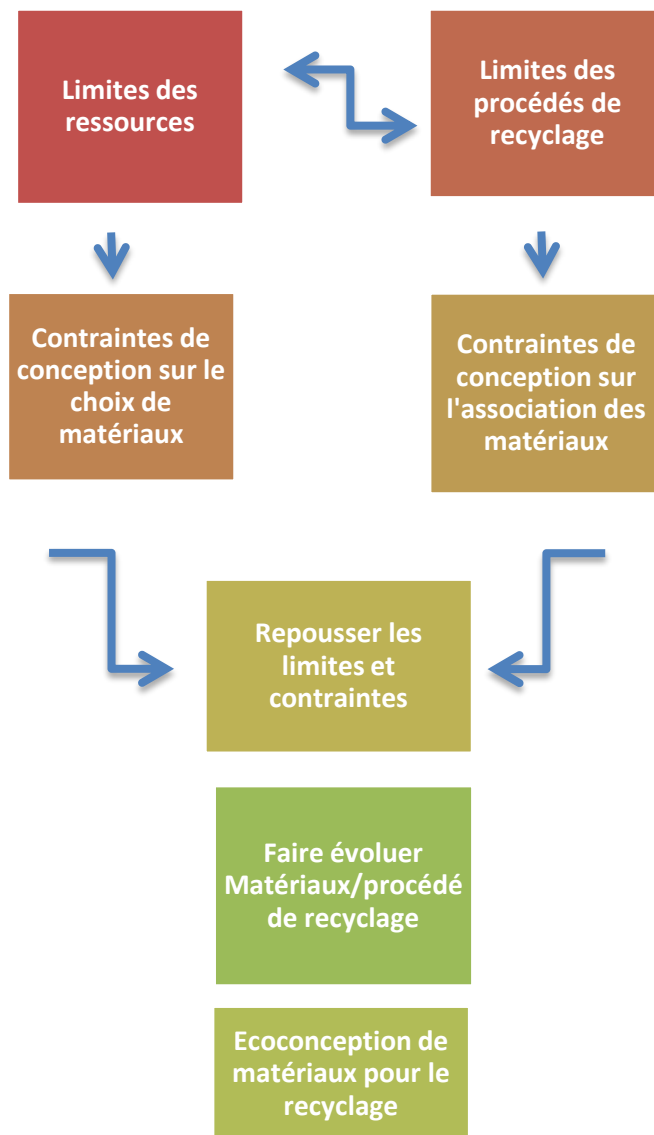


Figure 1-2 : Principe de l'éco-conception de matériaux pour le recyclage

### 1.1.2.3 *L'éco-conception pour le recyclage est-elle moins impactante sur l'environnement ?*

Pour les plastiques, il faut savoir que 95% de l'énergie nécessaire pour produire un kilogramme de plastique est due à l'extraction et au raffinage du pétrole (Johnstone 2005). Lorsque la matière plastique recyclée se substitue à de la matière plastique vierge à des taux de substitution proche de 100%, le recyclage est plus avantageux que la valorisation énergétique. De plus, certains polymères peuvent suivre plusieurs cycles de recyclage (Assadi 2002).

Une étude conduite par la WRAP (WRAP 2010) sur l'évaluation environnementale des scénarios de traitement des plastiques en fin de vie montre que le nombre d'études en faveur du scénario de recyclage est plus élevé que celles favorables aux scénarios incinération avec valorisation énergétique, enfouissement en centre technique et pyrolyse (Figure 1-3). Ceci est vrai pour toutes les catégories d'impacts et principalement pour l'impact sur le changement climatique et sur le prélèvement des ressources non renouvelables.

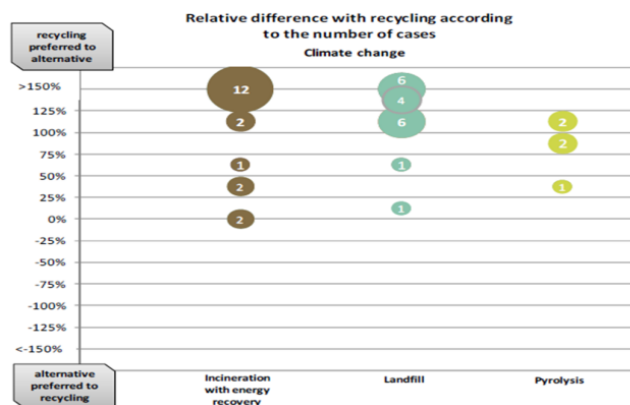


Figure 1-3 : Différences relatives entre les différents scénarios de traitement en fin de vie des polymères et le scénario de recyclage pour l'effet sur le changement climatique. La bulle est proportionnelle au nombre d'études et la valeur d'impact de même rang (WRAP 2010)

### 1.1.3 Les limites actuelles des stratégies d'éco-conception de produits pour le recyclage

Face aux prévisions de pénurie de certaines ressources à moyen terme, les efforts pour améliorer la recyclabilité des matériaux ont conduit les recycleurs de matières à améliorer les procédés de tri et les concepteurs à diminuer le nombre de matériaux dans les produits, à choisir des matériaux recyclables et associer les matériaux de façon à ce qu'ils soient potentiellement triables. Il existe encore plusieurs difficultés au recyclage des matières issues des produits arrivant en fin de vie. Ces produits sont collectés et traités en fin de vie, cela conduit après broyage à trier des mélanges complexes (Reuter et al. 2006) (Figure 1-4), issus d'un produit, pouvant être au départ, éco-conçu. Les mélanges sont définis comme complexes car ils sont composés de plusieurs familles de polymères pour la plupart incompatibles entre elles. Ces polymères sont de couleurs et d'épaisseurs différentes, de forme relativement plates et contaminés, lors du broyage d'automobiles par exemple, de films gras et de poussières (Maris et al. 2014a). La deuxième difficulté est liée aux deux types de technologies (Table 1-1) de tri industrielles les plus représentatives du secteur du recyclage qui ne permettent pas de trier des matériaux par tri physico-chimique comme le tri densimétrique quand les densités se chevauchent (Figure 1-5) et par tri spectrométrique rapide NIR quand les polymères sont de couleurs foncées. En 2009, 24,3 Mt de déchets plastiques ont été générés en Europe et seulement 22,5% en moyenne ont été recyclés tous secteurs confondus (PlasticsEurope 2009).

Collecte et broyage des produits



Tri de fractions complexes d'un mélange de polymères



Figure 1-4 : Schéma de traitement des produits en fin de vie

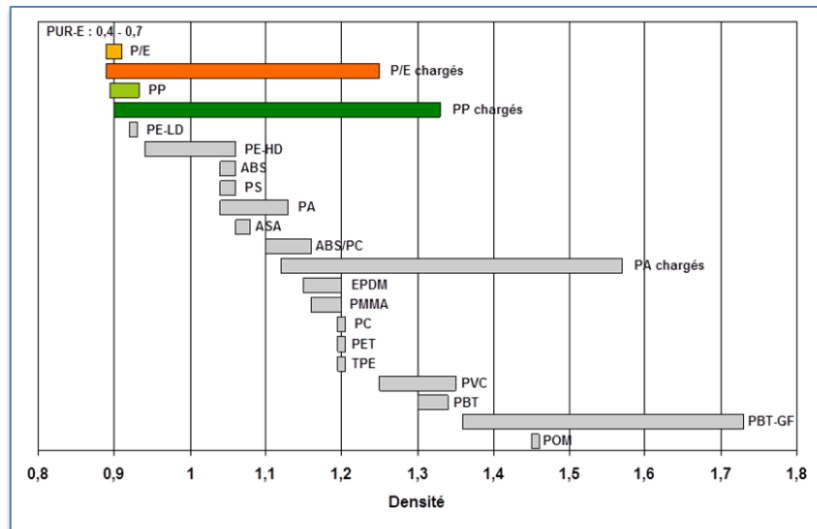


Figure 1-5 : Densité des polymères utilisés dans le secteur de l'automobile

D'autres choix ont été envisagés pour diminuer les impacts environnementaux par les concepteurs, par exemple le choix de matériaux biodégradables ou de matériaux biosourcés. Dans le premier cas, les impacts sur la fin de vie peuvent être diminués et évite l'accumulation de déchets dans les centres techniques d'enfouissement.

Table 1-1 : Etat de l'art sur les limites des techniques actuelles de tri des polymères

Tri Physico-chimique	<u>Tri densimétrique:</u> (Hwang 1995, Altland et al. 1995)	<ul style="list-style-type: none"> <li>☺ Faible coût, stade industriel</li> <li>☹ Pas adapté pour des densités proches &lt;0.12g/cm<sup>3</sup></li> </ul>
	<u>Tri par flottaison</u> (Fraunholz 2004)	<ul style="list-style-type: none"> <li>☺ Faible coût,</li> <li>☹ Technique complexe, stade laboratoire</li> </ul>
	<u>Tri Triboélectrique:</u> (Hearn et al. 2005)	<ul style="list-style-type: none"> <li>☺ Faible coût, stade industriel</li> <li>☹ Sensible à l'humidité et aux poussières, ne trie pas des mélanges complexes, limité à certains polymères</li> </ul>
Tri spectrométrique rapide	<u>Absorption NIR:</u> (Huth-Fehre et al. 1998)	<ul style="list-style-type: none"> <li>☺ Identification très rapide stade industriel</li> <li>☹ Ne détecte pas les plastiques de couleur sombre et les polymères de formulation proche</li> </ul>
	<u>Absorption Moyen infrarouge:</u> (Florestan et al. 1994)	<ul style="list-style-type: none"> <li>☺ Identification des polymères clairs et sombres</li> <li>☹ Sensible à l'état de surface, signal de réflectance pour les liaisons C-H très faible nécessite un traitement du signal coûteux en temps, durée d'analyse &gt;1</li> </ul>
	<u>Fluorescence X (XRF): Analyse élémentaire</u> (Khang et al. 2005, Biddle et al. 1999)	<ul style="list-style-type: none"> <li>☺ Rapide, industriel, détecte les additifs des polymères</li> <li>☹ Ne détecte pas les polymères, sauf pour le PVC</li> </ul>
	<u>XR par transmission (XRT): analyse par différence de densité atomique</u> (Mesina et al. 2007)	<ul style="list-style-type: none"> <li>☺ Rapide, utilisé pour le tri des métaux</li> <li>☹ Possibilité de détection pour les polymères par différence de densité atomique mais stade expérimental</li> </ul>
	<u>LIBS ( Laser-induced breakdown spectroscopy):</u> (Anzano et al. 2006)	<ul style="list-style-type: none"> <li>☺ Identification des polymères clairs</li> <li>☹ Signal très faible durée d'analyse &gt;1s</li> </ul>
	<u>Fluorescence UV:</u> (Pascoe 2003)	<ul style="list-style-type: none"> <li>☺ Permet de détecter les matières alimentaires au stade industriel</li> <li>☹ Pas de tri industriel pour les polymères</li> </ul>

Le deuxième cas semble diminuer le prélèvement sur les ressources non renouvelables mais en réalité il y a un transfert à un autre impact. Figure 1-6 montre les éco-profil par la méthode Impact 2001 avec des données Ecoinvent, de différents polymères de la phase d'extraction minière à la phase de production de granulés. La comparaison du PLA (polylactide), polymère issu de ressources agricoles et biodégradable et des autres polymères issus de résines fabriquées à base de composants pétroliers montre qu'il y a un transfert des impacts, le PLA ayant un impact significatif sur les ressources minières à cause des matières minérales comme les phosphates utilisés comme amendement pour la terre agricole.

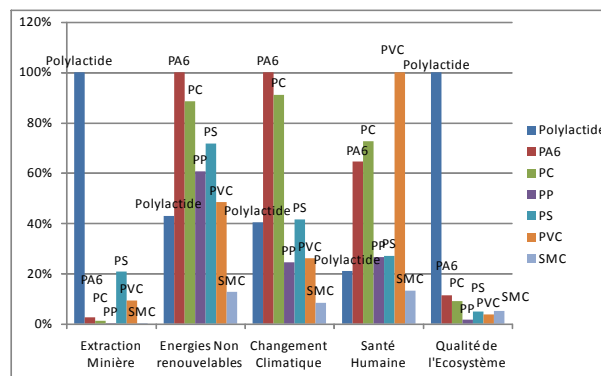


Figure 1-6 : Comparaison des impacts environnementaux par kg de polymères , méthode Impact 2002 (Jolliet et al. 2005)

Les ressources non renouvelables sont également significatives et dues à l'utilisation de fertilisants azotés issus du pétrole et de l'énergie utilisée par les machines agricoles.

L'amélioration de la conception des produits a conduit à améliorer la recyclabilité des produits mais des limites existent encore.

---

En conclusion les matériaux noirs non éco conçus pour le tri ne donnent pas satisfaction.

---

#### 1.1.4 La demande du marché en matières recyclées (MPS)

Le marché du recyclage est en plein développement (Johnstone 2005), les cours des matières recyclées existent pour les métaux et les polymères mais le marché n'est pas encore pérenne et les cours des matières sont plus volatiles pour certaines que pour celui des matières premières.

Dans le cadre d'une étude réalisée avec l'ADEME et le club d'industriels CREER (Maris 2007), une enquête a été conduite en 2008 sur l'acceptabilité des matières recyclées auprès de 8 groupes français au moyen d'entretiens et de questionnaires. Le taux de réponses a permis d'exploiter les données de 7 entreprises. Ces entreprises sont composées de constructeurs et équipementiers du secteur de la sécurité électrique, de l'automobile, du mobilier de bureau, et du petit électroménager ainsi que d'un collecteur/valorisateur de déchets. Cette enquête a été complétée par des entretiens avec un producteur de matières recyclées et une association de consommateurs.

La population ciblée par entreprise a été classée par approche : la direction générale, les acheteurs, les concepteurs, les marqueteurs, les personnes de la qualité et du service après-vente.

Les résultats de l'enquête montrent que toutes les entreprises utilisent des matières recyclées y compris pour certains types de composants dont les exigences de performances techniques peuvent

être assez élevées, mais qu'elles n'ont pas toutes intégrées cette utilisation dans leur stratégie. Les motivations des entreprises sont d'ordre économique avec l'augmentation des cours ou la rareté des matières premières primaires et d'ordre environnemental. Les freins principaux exprimés par les personnes interrogées (Figure 1-7) dans les entreprises lors de l'enquête sont :

- L'approvisionnement des matières recyclées en quantité et en qualité
- Les freins techniques dus aux contraintes sur les applications des produits des entreprises (exprimé par les recycleurs et les constructeurs).
- L'acceptation du consommateur

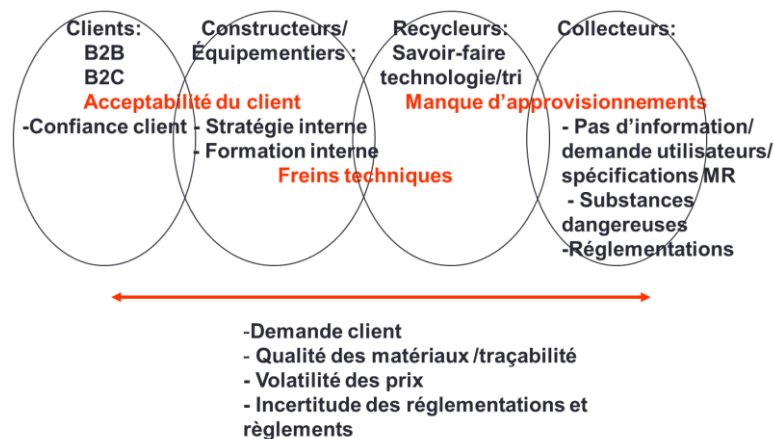


Figure 1-7 : Principaux freins à l'utilisation de matières recyclées

Selon les données publiées par Plastics Europe (PlasticsEurope 2009) les plastiques les plus vendus aux transformateurs sont le polyéthylène téréphtalate (PET), le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP) dans les secteurs de l'emballage, de l'automobile et des produits électroménagers et électriques. Les applications du PET sont surtout pour des matières incolores avec le PE, le PP est souvent coloré avec du noir de carbone selon les applications.

En conclusion si la demande existe déjà, il est nécessaire d'apporter des solutions aux problèmes liés aux risques dus au manque d'approvisionnement et à la traçabilité des matières recyclées. La traçabilité des matières est une condition pour qu'il y ait une bonne acceptabilité des utilisateurs et consommateurs.

### 1.1.5 Analyse des besoins

Comme il a été montré dans le paragraphe recherche bibliographique sur les procédés de tri actuels, il est difficile d'identifier et trier certains gisements de déchets plastiques à partir de leurs propriétés intrinsèques.

Il existe des associations de polymères en fin de vie que l'on ne sait pas trier avec les méthodes actuelles.

Il existe des polymères en fin de vie pour lesquels la demande du marché des matières premières n'est pas satisfaite.

Une meilleure traçabilité des matériaux recyclés améliore l'acceptabilité sociale des matériaux vierges et permet de développer le marché du recyclage en apportant une traçabilité sur l'origine des matières recyclées.

La question qui se pose est :

Comment concevoir un matériau recyclable et triable pour diminuer ses impacts environnementaux et sociétaux ?

Pour y répondre, une analyse fonctionnelle externe est réalisée pour définir les besoins de ce système, selon la norme NF (ISO 2011). L'objectif est de pouvoir déduire les fonctions principales et de contraintes que ce nouveau système devra suivre sur la phase d'utilisation du cycle de vie.

Cette partie débutera avec un QQQQCP, puis une bête à corne et une analyse fonctionnelle seront effectuées sur les principales phases de cycle de vie du système proposé afin de pouvoir déduire les fonctions principales et de contraintes que ce nouveau système devra suivre.

#### 1.1.5.1 **QQQQCP : Qui, Quoi, Où, Quand, Comment, Pourquoi**

Qui ? Les concepteurs et fabricants de produits.

Quoi ? Concept /service (ensemble de techniques) pour rendre un matériau recyclable lorsqu'il est associés à d'autres matériaux pendant la phase de traitement des produits en fin de vie,

Où ? En Europe.

Quand ? en 2015.

Comment ? Via le programme de recherche TRIPTIC.

Pourquoi ? Respecter les réglementations et les règlements REACH (Regulation on Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) et RoHS (Restriction of Hazardous Substances Directive 2002/95/EC), créer une filière innovante, traiter des matières qui sont actuellement incinérées ou mises en décharge, réduire les impacts sur l'environnement des matériaux.

#### 1.1.5.2 **Bête à corne générale**

Un matériau recyclable doit être triable après l'étape de dépollution/broyage des centres de traitements des produits en fin de vie lorsqu'il est associé à d'autres matériaux et être transformable par extrusion/injection en conservant ses propriétés mécaniques et chimiques et avoir une traçabilité afin d'être bien accepté par le consommateur.

L'utilisateur est le concepteur de produit et le producteur de matières polymères

Le Système : permet de rendre recyclable des matériaux polymères

#### 1.1.5.3 **Analyse fonctionnelle externe :**

L'analyse fonctionnelle (Figure 1-8) fait apparaître deux types de besoin, celui des utilisateurs, et celui des opérateurs de la chaîne de tri des produits usagés.

Les contraintes sont les consommateurs de produits neufs, les réglementations et normes sur les produits neufs et contraintes environnementales et l'environnement socio-économique.

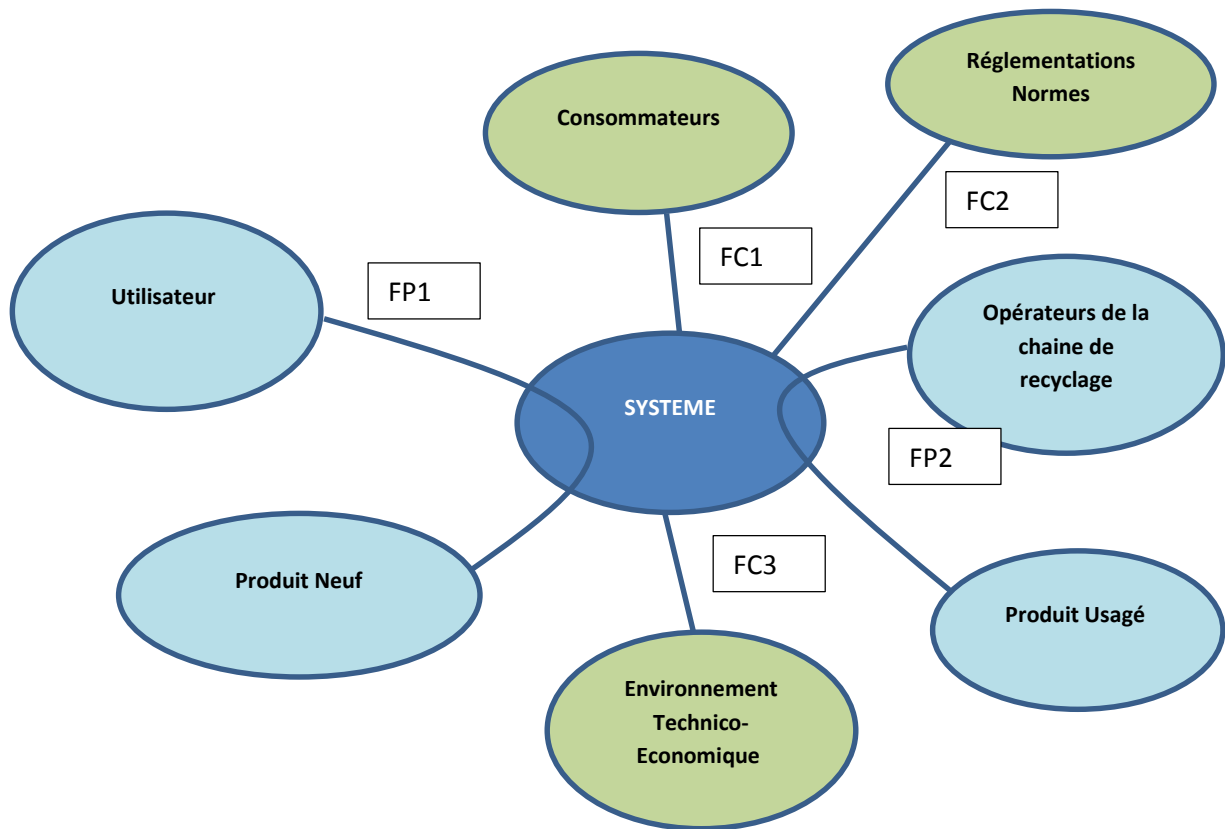


Figure 1-8 : Représentation des fonctions principales et contraintes du système dans l'outil Pieuvre en phase d'utilisation

Caractérisation des différents éléments de l'environnement du système :

Les utilisateurs sont le concepteur de produits neufs et les producteurs de matières première polymère.

Les opérateurs de la chaîne de recyclage comprennent les collecteurs, les broyeurs, les trieurs et les producteurs de matières recyclées.

Le produits neuf est le produit qui vient d'être fabriqué.

Le produit usagé est le produit dont le dernier détenteur se défait selon la directive déchets, le produit usagé passe du statut de déchet au statut de produit, du fait de son recyclage et que les matières recyclées répondent à des exigences pour leur mise sur le marché.

L'environnement socio-économique est la demande du marché en matières premières secondaires et les cours des matières.

Les directives européennes et normes sur l'environnement ont pour objectifs de diminuer les impacts environnementaux des produits pendant tout leur cycle de vie, de la fabrication à la fin de vie.



## Fonctions principales :

FP1 : Le système permet aux utilisateurs de concevoir des produits neufs recyclables

FP2 : Le système permet aux opérateurs de la chaîne de recyclage de recycler les produits usagés

Fonctions contraintes principales:

FC1 : Contrainte du consommateur :

- Non toxicité des matériaux
- Traçabilité des matières recyclées

FC2 : Contraintes du milieu technico-économique

- Coût compatible avec les cours des matières neuves
- Tri automatique industriel haute vitesse des polymères de couleur sombre à 3m/s et un temps de détection de 10ms avec une distance du système de détection/source à l'échantillon de 200mm, l'efficacité du tri doit être de 95%.
- Iso propriétés des matières recyclées avec les matières neuves
- L'efficacité de toute transformation de matières n'étant pas de 100%, les déchets ultimes produits doivent respecter les réglementations pour être acceptés en centre d'incinération ou d'enfouissement

FC3 : Contraintes réglementaires

Le système respecte les règlements REACH, RoHS sur la non toxicité des matières mises sur le marché, sur le respect des objectifs sur la recyclabilité des produits par exemple les réglementations sur l'homologation des produits(RRR) et les directives européennes sur le traitement des déchets.

### 1.1.5.4 *Eco-concevoir : Faire évoluer le système Matériaux/Procédés de tri*

La définition de l'éco-conception de matériaux en vue du tri et du recyclage est : ajouter de nouvelles propriétés ou modifier les propriétés existantes en refonctionnalisant le matériau ou par l'ajout d'additifs.

Dans le cadre de la thèse, la démarche d'éco-conception a été de modifier la fluorescence des matériaux polymères grâce à l'ajout de traceurs.

Plusieurs stratégies sont possibles en éco-conception pour améliorer la recyclabilité des polymères (Table 1-2) :

- Concevoir des produits avec des polymères de couleur claire,
- Développer des colorants sombres innovants en substitution du noir de carbone pour rendre les polymères détectables avec les technologies de tri existantes,
- Améliorer les technologies actuelles pour détecter les matériaux de couleur sombre,
- Développer des matériaux de couleur sombre recyclables et triables en modifiant leurs propriétés par exemple par l'addition de traceurs, et une technologie de tri associée.

La première stratégie est difficile à réaliser à cause des applications nombreuses des polymères sombres, le noir de carbone confère des propriétés renforçantes et anti UV, mais cette solution permettrait de trier une majorité de polymères par les techniques actuelles de tri spectrométrique automatisé.

Le développement de nouveaux colorants sombres est une solution viable à condition que ces nouveaux additifs soient stables peu coûteux et dont la teinte soit acceptée par les concepteurs. Il faut vérifier que ces nouveaux colorants permettent bien la détection des polymères en spectrométrie NIR (BASF 2006, BASF 2005).

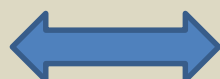
Les techniques de détection sont connues, les phénomènes physiques qui interviennent sont, l'absorption, la transmission, la réflexion spéculaire ou la fluorescence. Les techniques de détection peuvent être améliorées notamment en mettant en œuvre des sources d'excitation plus puissantes, par exemple les sources laser qui sont en constante évolution. Les technologies qui pourraient être prometteuses pour les polymères de couleur sombre sont le LIPS/LIBS (laser-induced plasma spectroscopy) et le MIR (moyen infrarouge), l'X par mesure d'une différence d'absorption et l'UV. La recherche bibliographique montre que ces techniques ne donnent pas actuellement de résultats satisfaisants.

Une autre stratégie est d'éco-concevoir des matériaux polymères recyclables et triables dans un contexte de tri industriel et de respect de l'environnement.

Comment ? A partir du constat que l'on ne peut pas trier les polymères à partir de leurs propriétés intrinsèques, une solution est de modifier les propriétés des matériaux pour qu'ils soient triables avec des techniques de tri existantes et adaptées. Ajouter des propriétés aux matériaux pour les identifier est la définition de la technique de traçage. Les traceurs potentiels peuvent être détectés par des techniques de tri magnétiques, spectrométrique par FX ou FUV. L'avantage de cette technologie de traçage est de permettre l'authentification des matériaux et la traçabilité des flux pour garantir la non toxicité des matériaux recyclés. Le choix s'est porté sur les techniques de tri spectrométrique pour leur potentiel et le peu d'études réalisées, les autres techniques physico chimiques ont fait déjà l'objet de nombreux travaux.

**Table 1-2 : Stratégies d'éco-conception pour le recyclage**

Matériaux	Procédé de tri
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Conception de produits avec des polymères clairs</li> <li>• Développement de nouveaux colorants sombres innovants en substitution du noir de carbone permettant d'identifier un polymère avec les technologies actuelles</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Développer de nouvelles technologies de détection</li> <li>• Faire évoluer les technologies actuelles par voies sèches comme le LIBS, MIR ou les technologies par voies humides comme la flottation à la mousse</li> </ul>
Modifier les propriétés spectrométriques des polymères neufs grâce à des traceurs	Détection de traceurs avec des technologies existantes mais adaptées



### 1.1.5.5 Conclusion générale

L'analyse fonctionnelle permet d'envisager plusieurs axes de recherche par rapport à la technologie de traçage pour le recyclage :

- Quels types de polymères faut-il tracer ?
- Quelle technologie de tri spectrométrique choisir ?
- Quels traceurs utiliser ?

### 1.1.5.6 Etat de lieux des stratégies de traçage des polymères pour le tri

Le concept de système de traçage des polymères vierges pour le tri s'est développé à partir des années 1993. Le premier brevet déposé (British Petroleum Company 1993) décrit une méthode d'identification des polymères par détection de fluorescence de certains traceurs à base de terres rares dans le domaine spectral de l'infrarouge proche (NIR) entre 700 et 900nm pour des concentrations de traceurs de 0.001ppm à 1ppm. La source utilisée est une diode laser qui émet dans le NIR à 670nm. L'inconvénient de cette méthode est la difficulté de détecter un signal en NIR lorsque la matrice est de couleur sombre. Le noir de carbone utilisé comme colorant absorbe la totalité des rayonnements dans le NIR (Eisenreich et al. 1992)

Un brevet déposé en 1994 (Bayer 1994) décrit deux systèmes de traceurs ayant des longueurs d'onde d'émission de fluorescence différentes et pour chaque système des traceurs ayant des durées de fluorescence différentes (Figure 1-9). Le principe d'identification permet une codification avec 4 traceurs. Cette méthode est utilisée actuellement dans le domaine de la biochimie, le système expérimental comprend une lampe flash et une caméra programmable pour différer le déclenchement de la prise d'image de quelques nano secondes après l'excitation par la source. Ce système permet donc d'identifier des molécules qui ont une même longueur d'onde d'émission de fluorescence mais pas une même durée. Cette méthode paraît difficile à mettre en place au niveau du tri rapide et automatisé car dans le cas des systèmes industriels les échantillons à trier sont éclairés en continu et dans ce cas, il est impossible de différencier les durées de fluorescence pour différencier des traceurs.

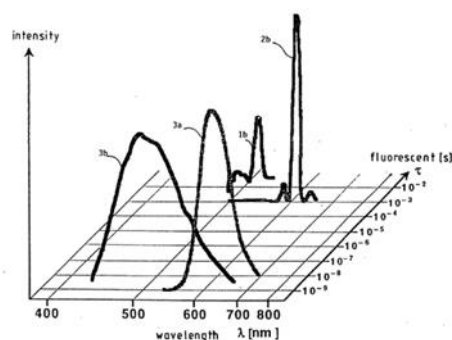


Figure 1-9 : Différence de durée de fluorescence de fluorophores (Bayer 1994)

En 1998 une autre étude financée (Simmons et al. 1998) (Ahmad 2004) par un programme européen a abouti à un premier pilote pour une application de tri des bouteilles en plastique du secteur de l'emballage. Le système permettait, à partir d'une codification basée sur des combinaisons de trois traceurs à des concentrations comprises entre 0,5 et 20 ppm, d'identifier des emballages de

bouteilles fabriquées en PEHD. Des brevets sur le système d'identification ont été déposés par les partenaires du programme (Lambert et al. 2004, 2007, 2010). Le banc pilote ne permettait pas d'identifier des polymères de couleur sombre et aucun test n'a été fait sur d'autres types de matrices polymères.

En 2005 un brevet (Eriez 2005) a été déposé sur le tri magnétique de polymères contenant des traceurs magnétiques. En 2007, une étude sur les traceurs a validé le tri rapide automatisé de polypropylène broyé de couleur noir (Froelich et al. 2007b).

Dans la même étude, un état de l'art a été réalisé sur les différentes technologies de traçage. Deux technologies ont été validées pour le tri du polypropylène de couleur noir : la détection de traceurs magnétiques et la détection en X rays fluorescence de traceurs à base de terres rares. En 2008, une thèse a été financée par l'ADEME (Agence pour le développement de l'environnement et la maîtrise de l'énergie) pour réaliser des tests de laboratoire pour la détection de fluorescence X (Bezati et al. 2010, Bezati et al. 2011, Bezati et al. 2012). Les résultats de ces travaux montrent que la détection par traceurs magnétiques est viable industriellement mais ne permet pas la codification avec plusieurs traceurs. La détection par fluorescence X permet de détecter des traceurs à base d'oxyde de terres rares à des concentrations de 1000ppm dans des polymères de couleur noire ou peints. L'absorption de la fluorescence X par les molécules de l'air ambiant, ne permet pas de diminuer les concentrations de traceurs à moins de 100ppm et les temps de détection sont encore longs par rapport aux contraintes industrielles de tri rapide. Le choix des traceurs est limité aux terres rares.

En conclusion ces différentes études (Table 1-3) ont toutes validées la technique de traçage des polymères. La technique qui a été choisie pour cette étude est la fluorescence UV-Visible car elle est permet de détecter de faibles concentrations et répondre aux contraintes des recycleurs et des utilisateurs finaux. Certains aspects de la fluorescence de systèmes traceurs polymères restent à approfondir comme les phénomènes d'atténuation du signal possible du à l'interaction entre les traceurs les polymères et leurs additifs comme le noir de carbone, l'influence du vieillissement du polymère sur la fluorescence, le choix de traceurs moins impactants sur les ressources.

#### **1.1.6 Conclusions**

Acceptation sociétale, limite de la conception des produits, limites des techniques de traitements de produits en fin de vie, contraintes réglementaires. La recherche bibliographique sur les technologies de traçage pour le recyclage montre que plusieurs technologies sont envisageables. La technologie de traçage avec des fluorophores détectables par spectrométrie de fluorescence UV-Vis est prometteuse mais des travaux de recherche restent à faire pour approfondir, la compréhension des phénomènes intervenant dans la détection.

---

Conclusions : La proposition de modifier les propriétés de fluorescence des polymères dans le domaine spectral UV-VIS en ajoutant des traceurs dans des polymères pour un tri spectrométrique a été retenue.

---

**Table 1-3 : Etat de l'art sur la technologie de traçage pour le tri des polymères**

Technique de Détection	Référence	Système Traceur	Longueur d'onde de détection	source	Matériaux plastiques	Stade de Développement
Intensité de fluorescence IR VIS	(British Petroleum Company 1993)	Terres rares 0.001 à 1ppm	Emission à 670 nm Détection entre 700 et 900nm	Diode	Polymères transparents	laboratoire
Durée de fluorescence UV VIS	(Bayer 1994)	Fluorophore ayant des durées de fluorescences différentes de de $10^{-2}$ a $10^{-9}$ s	450 à 640nm	Lampe flash	polyéthylène basse densité	laboratoire
Intensité de fluorescence UV VIS	(Simmons et al. 1998) (Ahmad 2004), (Lambert et al. 2004)	Phosphor technologie, Ltd' 0.5ppm à 20ppm	Excitation UV Détection : visible	Lampe xénon	Bouteilles transparentes ou légèrement colorées, déchets d'emballage...	pilote de tri à une vitesse de $3,5 \text{ ms}^{-1}$ , avec une pureté de 95% pour des polymères clairs
Détection magnétique	(Eriez 2005)	Particules ferromagnétiques : Polymag c=1%	Electromagnétique ou magnétique	Aimant ou détecteur de métaux	Chute de fabrication en ABS, PE, élastomères thermoplastiques: TPE	industriel
Intensité de fluorescence X	(Froelich et al. 2007b), (Bezati et al. 2010, Bezati et al. 2011)	Oxyde de terre rare 0.1%	Excitation X10 à 5keV émission : 20 à 50keVX	Générateur de rayon X	Polymères avec du noir de carbone	laboratoire

## 1.2 Problématique de recherche et Hypothèses

L'énoncé des verrous technologiques définis dans le chapitre 1 a permis de définir le problème général de recherche et définir un objectif à atteindre. La problématique et les hypothèses de thèse ont été ensuite déterminées et une méthode de résolution de recherche proposée.

### 1.2.1 La problématique de recherche

Le thème de recherche est la recyclabilité des polymères. Rendre recyclable des polymères permet de diminuer leurs impacts environnemental et sociétal. Les verrous technologiques : Les technologies actuelles par tri densimétrique ou tri spectrométrique ne permettent pas de trier des polymères de densité qui se chevauchent et des polymères de couleur sombre. Ces fractions ne sont donc pas recyclables. Elles représentent un gisement important qui actuellement est mis en centre technique d'enfouissement en classe de déchet dangereux. Le recyclage de ces polymères

permettrait de les faire passer du statut de déchet au statut de produit ayant une valeur économique.

Quelle est la problématique générale ? Comment concevoir un polymère qui soit recyclable et donc triable quand il se trouve dans un mélange complexe de plusieurs familles de polymères difficiles à différencier par leur propriétés propres.

Objectif :

« Améliorer la recyclabilité des produits en ajoutant la signature de traceurs incorporés dans des matériaux polymères noirs pour faciliter leur tri rapide, automatique par spectrométrie par fluorescence UV et assurer leur traçabilité au niveau qualité des matières ».

Problématique de thèse :

Est-ce que l'addition de traceurs dans des polymères de couleur sombre permet d'améliorer la détection et l'identification de ces polymères en fin de vie, sans modifier les propriétés des matériaux pendant leur cycle de vie et d'assurer un bilan environnemental positif.

Cette problématique amène à définir des indicateurs de fiabilité pour l'optimisation du système Polymère /traceur/ détection ». (Figure 1-10).

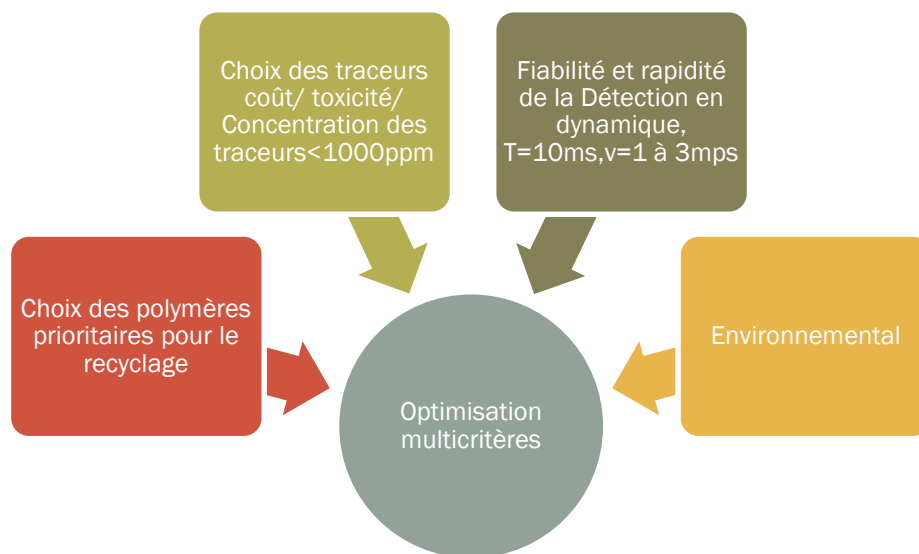


Figure 1-10 : Présentation de la problématique de recherche à partir de la problématique générale du recyclage

### 1.2.2 Les hypothèses

Quels sont les critères de choix de traceurs et de système de détection permettant d'optimiser le tri des polymères tracés ?

Hypothèse 1: Il existe des traceurs détectables dans des polymères de couleur sombre sans changer leurs propriétés mécaniques.

Hypothèse 2: le gain environnemental du recyclage pour des catégories d'impact pertinentes à définir est supérieur aux impacts dus à l'addition de traceurs.

Hypothèse 3 : Les techniques de tri spectrométrique industriel permettent d'identifier un polymère grâce à la détection et l'identification des codes traceurs à des concentrations répondant à un cahier des charges d'une application industrielle.

### 1.2.3 Méthode de résolution de recherche

Pour répondre à cette problématique et vérifier les hypothèses, 3 axes ont été explorés dans la thèse, les performances technico économiques du couplage polymère/traceur, les performances du système de détection et les performances environnementales:

- Comment sélectionner des polymères candidats au recyclage et les traceurs adéquats,
- Quelle est la faisabilité technique en utilisant une technique de tri par fluorescence UV.
- Est-ce que l'ajout de traceurs dans les polymères en vue de leur tri va bien apporter un bonus environnemental par rapport à leur stockage en tant que déchets spéciaux dans les CDSU (centre de stockage des déchets ménagers),

Une approche multicritères a été choisie. Des critères sont identifiés afin de valider la technologie de traçage pour le recyclage par rapport à un cahier des charges industriel :

- Critères de performance pour le choix du système polymères-traceurs-détecteur, (influence sur les propriétés mécaniques, tenue au vieillissement, concentration de traceur faible),
- Critères de performance du système de détection (concentrations limites de traceurs),
- Critères de performances environnementales par une approche multicritère d'analyse de cycle de vie (effet de serre, contenu énergétique, ressources non renouvelables, impact sur la santé humaine et les écosystèmes).

La recherche bibliographique nous a permis de déterminer des critères pour le choix des traceurs et des polymères.

La méthode d'analyse de cycle de vie a permis de modéliser les flux entrants et sortants du système considéré, de valider des scénarios et de déterminer si la technologie de traçage conduit bien à diminuer les impacts environnementaux des matériaux polymères.

La méthode expérimentale a permis de valider les critères pertinents de faisabilité technique pour la détection de polymère/traceur.

## CHAPITRE 2: DEFINITION DU CONCEPT DE TRAÇAGE DES POLYMERES

L'objectif de ce chapitre est de définir le concept de traçage des polymères pour leur recyclage et les critères techniques à prendre en compte pour le choix des polymères, des traceurs, du système de détection et de la tenue des propriétés mécaniques et de fluorescence des polymères additivés de traceurs.

### 2.1 Le concept de traçage des matières pour le recyclage

Cette technique permet d'identifier un matériau grâce à la signature d'un traceur et non par ses propriétés intrinsèques. Elle est déjà utilisée pour l'authentification d'objet comme les billets de banque.

Le traçage des polymères (Maris et al. 2012) consiste à incorporer dans un matériau une faible concentration de substance ayant des propriétés spécifiques de luminescence après irradiation par une source lumineuse et à effectuer une analyse spectrométrique du signal des substances incorporées dans le matériau afin de l'identifier selon le signal positif ou négatif (Figure 2-1).



Figure 2-1 : Schéma de principe de détection des polymères marqués avec des traceurs

Le concept de traçage des polymères pour le recyclage est différent de celui du marquage des pièces en polymère selon la norme (ISO 11469 standard 2000). Dans le cas de cette norme, les pièces neuves sont gravées par un code permettant d'identifier les matières : l'objectif est le recyclage des pièces par tri manuel.

L'ensemble des polymères candidats pour le traçage sont ceux qui ont été identifiés pour être difficile à trier par tri physico chimique ou tri optique avec les technologies actuelles. Ce sont essentiellement les polymères de couleurs sombres et de densités proches ou qui ont des charges qui modifient leur densité et qui sont, lorsqu'ils sont associés, incompatibles pour le recyclage (Froelich et al. 2007a).

La phase d'incorporation des traceurs est celle du compoundage, c'est la phase où tous les additifs comme les antis UV, stabilisant sont ajoutés (Figure 2-2).

L'incorporation de traceurs dans des polymères n'est viable qu'à l'échelle européenne et à condition qu'une directive européenne et une norme pour les procédures d'incorporation des traceurs soient décidées. Certaines applications immédiates sont possibles comme le marquage de matières ou produits labélisés. La difficulté n'est donc pas tant technologique que réglementaire au niveau de l'Europe.



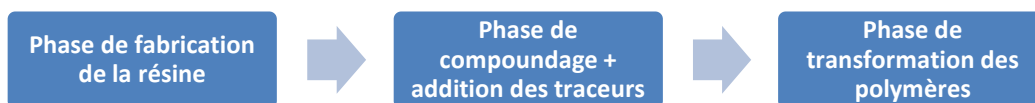


Figure 2-2 : Phases d'incorporation des traceurs dans la matière vierge

Pendant la phase d'usage d'un produit, les traceurs ne doivent pas modifier les propriétés des matériaux et se dégrader pendant la durée de vie du produit.

La technologie de traçage s'intègre dans la filière de traitement actuelle des produits usagés. La fraction des plastiques est extraite des autres fractions et se trouve sous forme d'un mélange complexe de particules broyées. Les polymères sont identifiés par un procédé de détection spectroscopique. Les plastiques sont irradiés par une source UV et la détection se fait dans le spectre visible. Les polymères sont identifiés et triés en fonction du code d'identité de chaque polymère (Figure 2-3, Figure 2-4, Figure 2-5).

Pendant la phase de recyclage la quantité de traceur est contrôlée et remise à niveau ainsi que la quantité d'additifs habituellement ajoutés, anti UV, antioxydants (Figure 2-5).

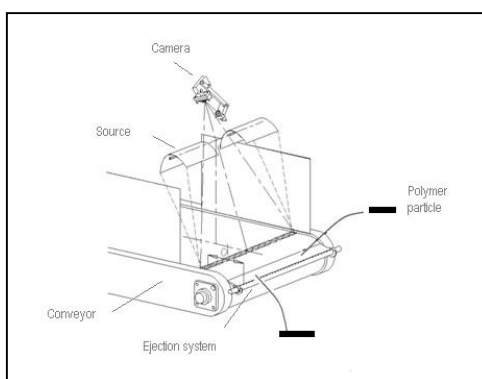


Figure 2-3: Schéma d'une machine de tri spectrométrique automatisée

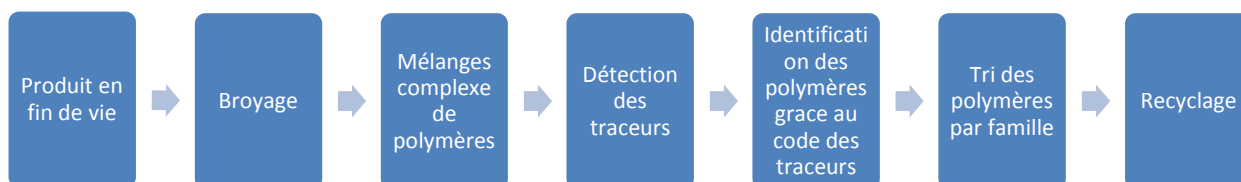


Figure 2-4: Phases de traitement des polymères issus de produits arrivant en fin de vie et tracés pour le recyclage

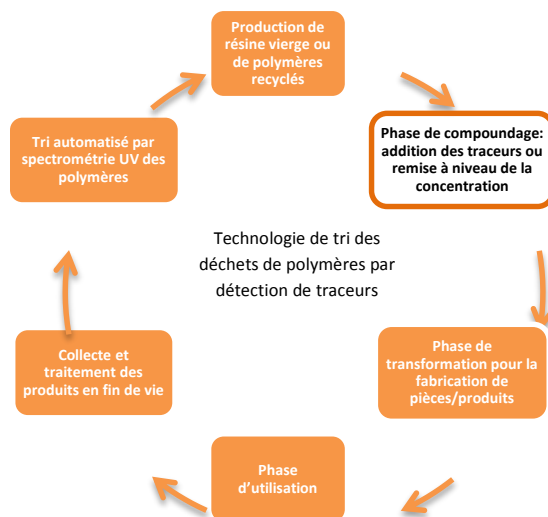


Figure 2-5 : Schéma de principe du cycle de vie des polymères tracés

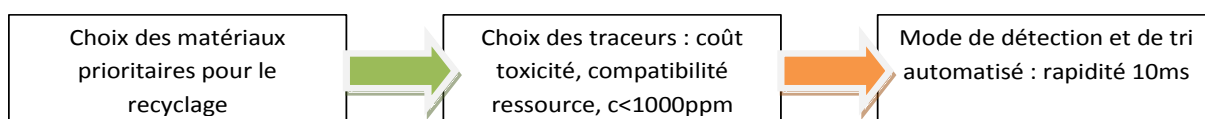
## 2.2 Problématique générale du traçage des polymères

La cible, à terme, étant la normalisation des traceurs pour le tri et le recyclage, il est nécessaire d’avoir une démarche globale pour valider la technologie du tri par traceur.

La première étape de cette démarche est le choix des polymères à tracer. Ce choix doit prendre en compte l’existence ou non de procédés ou filières de traitement de ces polymères, le positionnement du nouveau procédé dans la filière de traitement, les gisements potentiels, l’évolution des réglementations et l’intérêt environnemental.

La deuxième étape est le choix des traceurs qui devra répondre à un cahier des charges prenant en compte les spécificités des utilisateurs et les critères pour optimiser la détection de système polymère traceur, ainsi que la tenue des propriétés des polymères tracés.

La troisième étape est l’élaboration d’un cahier des charges technique et économique concernant la détection et le tri en cadence des systèmes polymères traceurs. Les contraintes sont celles des systèmes de tri automatisés en proche infrarouge fabriqués par Pellenc ST et celle de la détection de traceurs dans des matrices polymères de couleur sombre.



### 2.2.1 Choix des polymères à tracer

Des mesures réalisées sur des échantillons issus du broyage montrent que la couleur des polymères est majoritairement noire pour le secteur automobile et représente jusqu’à 40% des polymères du secteur des produits électriques et électroniques. Les quantités de polymères à tracer sont donc potentiellement importantes.

Le choix des polymères à recycler est défini par leur capacité à être recyclable, leur incapacité à être trié avec les technologies actuelles de tri industriel et leur compatibilité chimique, la demande du marché au niveau des volumes demandés et la disponibilité des gisements dans les déchets (Figure 2-6).

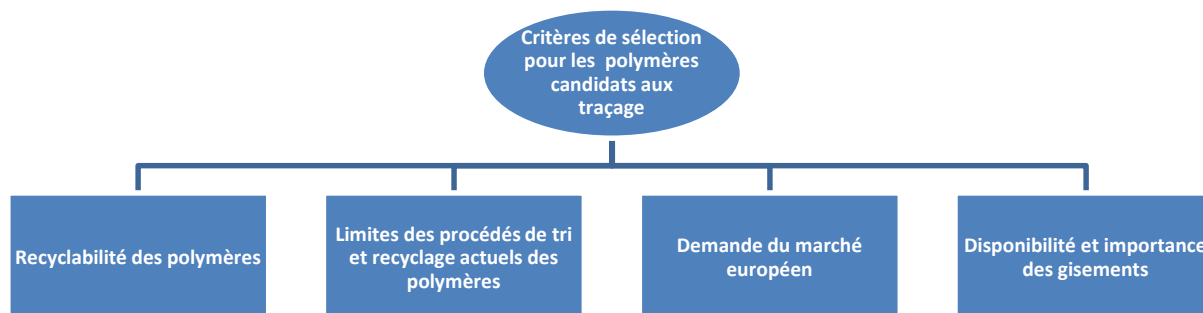


Figure 2-6: Critères pour le choix des matériaux polymères à recycler

### 2.2.1.1 *La recyclabilité des matériaux*

La directive sur les déchets définit la recyclabilité comme l'aptitude à être retiré du flux de fin de vie pour être recyclé. Le recyclage amène un déchet soit à la production de matières secondaires, soit à la production de matières premières secondaires. Cette définition n'inclut pas la production de matières secondaires comme combustible de substitution. Dans la norme sur la recyclabilité et la valorisabilité des véhicules routiers. La recyclabilité est définie comme la valorisation de déchets en produits, matériaux ou substances aux fins de leur fonction initiale ou à d'autres fins (NF ISO 22628 standard 2002).

La recyclabilité d'un polymère est définie ici comme l'aptitude d'un matériau à produire une matière première secondaire au fin de leur fonction initiale, c'est à dire que les propriétés mécaniques, le type d'utilisation et la valeur économique sont proches de celles du matériau vierge (Maris et al. 2013a).

### 2.2.1.2 *Les limites des procédés de tri existants*

Le tri électrostatique, la flottaison et le tri par spectrométrie NIR sont des techniques existantes (voir chapitre 1) qui ne sont pas validées pour des mélanges complexes issus de broyage de produits. Le tri densimétrique est performant lorsque les écarts de densité sont de 0,12 (XP R10-402 standard 1996). Pour les écarts inférieurs et dans le cas des densités qui se chevauchent, le tri densimétrique n'est pas possible au niveau industriel. Par exemple, c'est le cas de deux types de fractions de matériaux couramment trouvées dans les résidus de broyage automobiles et électriques/électroménagers/électroniques, tels que les PP (0.8-0.96 g/cm<sup>3</sup>), PEHD (0.94-0.95 g/cm<sup>3</sup>) et PEBD (0.92-0.93 g/cm<sup>3</sup>) ou les PP-T20 (1.04-1.06 g/cm<sup>3</sup>), HIPS (1.03-1.05 g/cm<sup>3</sup>) et de l'ABS (1.04-1.06 g/cm<sup>3</sup>). Ces polymères sont de plus incompatibles chimiquement entre eux.

Le tri spectrométrique en proche infrarouge permet d'identifier des polymères de couleur claire mais il est impossible pour les polymères de couleur sombre. Certains polymères de couleur claire sont difficiles à identifier avec un indice de confiance élevé lorsqu'ils sont associés à d'autres polymères de structure moléculaire proche, c'est le cas par exemple de l'ABS et ABS/PC ou du SAN.

### 2.2.1.3 *La demande du marché et la disponibilité des gisements*

La demande du marché européen est partagée par secteurs d'application (Figure 2-7). La demande la plus importante concerne le PE et le PP pour les secteurs de l'emballage, de l'automobile et des produits électriques et électroniques. Ces trois secteurs sont soumis à des contraintes réglementaires

comme la Directive européenne sur les déchets. Pour ces raisons ce sont donc des gisements potentiellement disponibles et importants.

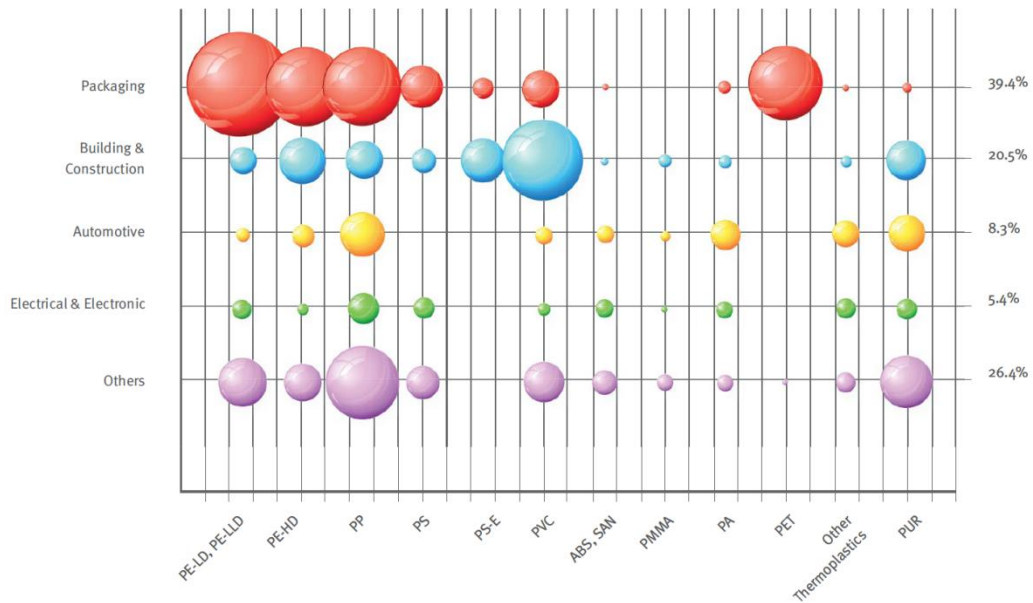


Figure 2-7 : Répartition de la demande du marché par secteur (PlasticsEurope 2012)

Actuellement, le taux de recyclage, relativement faible, est en moyenne en Europe de 25,1% (Figure 2-8). Il est de 30%, pour le secteur de l'emballage, de 10% pour l'automobile et 9,5% pour le secteur des produits électriques et électroniques, ce taux est très variable selon les pays.

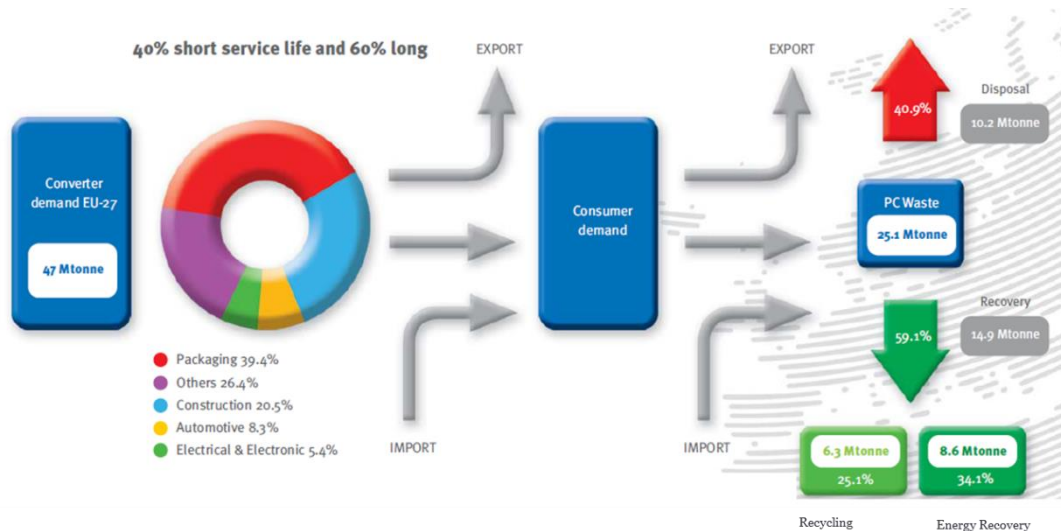


Figure 2-8 : Taux de recyclage et valorisation énergétique des polymères en Europe en 2011 (PlasticsEurope 2012)

La demande en polymères recyclés est importante et n'est pas satisfaite pour le marché actuel. Cette demande est forte pour les constructeurs automobiles. Avec le label Eco 2, le constructeur Renault s'est engagé à mettre au minimum 5% de plastiques recyclés, d'autres constructeurs comme PSA, Toyota, BMW ont une démarche similaire.

### 2.2.1.4 Les polymères candidats au traçage et leurs codifications

Les polymères qui doivent être recyclés en priorité sont ceux dont la demande est importante et qui doivent satisfaire des applications spécifiques dans chaque secteur industriel. Il s'agit donc des polyoléfines (PP, PEHD, PEBD) communs à tous les secteurs, des styréniques (HIPS, ABS, PC+ABS) et des polyamides (PA66) pour l'automobile et les produits électriques et électroniques.

Le tableau (Table 2-1) récapitule les critères pour le choix des matériaux à tracer pour le recyclage.

Les polymères thermoplastiques chargés sont recyclables à l'exception des polymères contenant des fibres de verre qui sont considérés comme non recyclables.

Les polymères difficiles à trier sont de couleurs sombres représentent 75% des gisements dans l'automobile (Menad 2012), 40% dans les produits EEE (Maris et al. 2014a) et 30% dans l'emballage.

Table 2-1 : Récapitulatif des critères pour le choix des polymères à tracer pour le recyclage

Critères pour le choix des matériaux polymères à tracer		Exemples de polymères
Recyclabilité		Polymères thermoplastiques
Valeur		Thermoplastiques techniques (PA6.6, PC, ...)
Demande du marché		Polyoléfines, Styréniques, Polyamides
Gisements importants		Polyoléfines
Indésirables		Composites PP fibres végétales, Matériaux recyclés, blend, PP, PE à basses propriétés, ou réticulés...
Capacité à être trié	Association de polymères difficiles à trier et incompatibles ou ayant des applications différentes	PP/PEBD, PP/PEHD, PEHD/PEBD, PP-TD20/ABS, PP-TD20/PS, ABS/PS, PA6/PA66
	Association de polymères difficiles à trier avec les technologies actuelles et compatibles	ABS/ SAN/ASA, PC+ABS/PC
	Association de polymères faciles à trier avec les technologies existantes et incompatibles	PP/T avec ABS, PP/PS, PE/ABS, PE/PS

Deux stratégies sont possibles pour la codification. Le tri se fait uniquement par la technologie de traçage ou bien une solution mixte technologies de traçage et technologies existantes. Pour des raisons de coût de traitement, la solution mixte semble la plus efficiente.

Au vu des données sur la demande du marché des polymères et les limites du tri pour certaines fractions en mélange (Froelich et al. 2010), trois polymères sont retenus pour le traçage pour le recyclage et sont présentés dans Table 2-2. Trois traceurs seraient nécessaires pour améliorer le tri dans l'hypothèse d'un pré-tri éventuel par densité.

Table 2-2 : Proposition de candidats polymères pour le traçage/recyclage

Plastiques à tracer	Plastiques à trier
Traceur 1: Oléfine PP	PP, PP + charges
Traceur 2: Oléfine PEHD	PEHD et PEBD
Traceur 3: Polyamide PA 6.6 et PA6	PA6, PA66
Traceur 4: Styréniques ABS, chargé ou pas	Famille ABS, HIPS et PP Chargé
Traceur 5: PC	PC+ABS, PC

Dans un premier temps, les constructeurs automobiles ont opté pour 3 traceurs afin de recycler PP, PEHD, PA.

## 2.2.2 Critère choix des traceurs fluorescents

### 2.2.2.1 Introduction : limites des phénomènes de fluorescence

La fluorescence est un processus d'émission lumineuse visible lors de la relaxation radiative spontanée d'un fluorophore excité par absorption d'un rayonnement incident.

Ce processus se fait donc en deux étapes, l'absorption d'un photon par la molécule fluorescente (fluorophore) suivie de l'émission d'un photon de plus basse énergie par ce même fluorophore.

La fluorescence est souvent émise à des longueurs d'onde supérieures à celle du rayonnement d'excitation. En régime d'excitation linéaire où le coefficient d'absorption ne dépend pas de l'intensité incidente, le rendement de fluorescence, ou facteur de Stern-Volmer, est défini par le rapport de l'énergie lumineuse réémise à l'énergie incidente absorbée.

Les fluorophores sont donc caractérisés par un spectre d'excitation et un spectre de fluorescence. La distance entre les deux pics de ces deux spectres est appelée déplacement de Stokes. L'étalement du spectre d'absorption est constitutif de l'existence des niveaux d'énergie intermédiaires entre les différents niveaux électroniques (diagramme de Jablonski). Les caractéristiques des fluorophores sont le rendement quantique de fluorescence (nombre de photons émis / nombre de photons absorbés), qui dépend de l'environnement dans lequel est ajouté le fluorophore, l'intensité de fluorescence et le temps de vie de fluorescence.

Certains phénomènes peuvent perturber la fluorescence, ce sont les phénomènes de quenching. Le quenching de la fluorescence est la diminution du rendement quantique d'un fluorophore. Il peut être:

- Dynamique : avec des espèces comme les halogènes, les amines, les acrylamides, ex : additifs fluorés, bromés, chlorés,
- Statique : Formation de complexes non fluorescents, exemple : interaction entre le polymère ou un additif avec le fluorophore,

- Atténuation de la lumière en présence de colorants soit à l'excitation soit à l'émission ou lors de la réabsorption, exemple : noir de carbone
- Du a une concentration élevée du fluorophore qui réabsorbe sa propre fluorescence.

Le choix des traceurs dépend aussi des émissions de fluorescence des matrices qui ont un spectre de fluorescence continu mais aussi avec des pics selon les longueurs d'onde d'excitation (Gachkovskii 1967). Il faut également tenir compte de l'effet des additifs que l'on ajoute dans les polymères pour les colorer par exemple le dioxyde de titane et le noir de carbone.

### 2.2.2.2 *Les contraintes industrielles*

Aux contraintes définies précédemment s'ajoutent d'autres contraintes comme l'hygiène et sécurité, l'environnement, le coût, etc... Le cahier des charges des traceurs devient finalement le suivant :

- non toxique d'après la réglementation RoHS (Restriction of Hazardous Substances Directive 2002/95/EC),
- ne pas dépasser 0.06€/kg de polymère,
- améliorer les techniques de détection et de tri,
- être compatible chimiquement avec tous les composants du polymère tracé,
- avoir une bonne capacité à être détecté malgré la présence de pigments dans la matière ou à sa surface, noir de carbone et peinture,
- être compatible par rapport à la fonction du polymère,
- ne pas modifier les propriétés mécaniques et de vieillissement du matériau,
- ne doit pas interférer avec l'émission de fluorescence des polymères,
- ne pas se dégrader dans le temps,
- pas d'interférences entre les traceurs dans le cas de combinaisons de traceurs,
- Concentrations faibles de traceur  $C < 1000 \text{ ppm}$ , en fonction des limites de détection.

### 2.2.2.3 *Les familles de fluorophores*

Le choix des fluorophores qui est très étendu a été limité aux molécules inorganiques et particulièrement à deux familles, celle des complexes à base de lanthanides et celle à base de Zn. Ces fluorophores ont la particularité lorsqu'ils sont excités aux UV entre 300 nm et 400nm d'avoir une fluorescence dans le spectre de la lumière visible. Ces fluorophores entrent dans la composition des lampes basses consommation et ont des propriétés stables avec une bonne tenue à la température.

Les lanthanides se trouvent naturellement sous forme de cation trivalent sauf l'Europium qui a deux formes 2+ et 3+ et le Cérium 3+ et 4+. Les lanthanides, après le Cérium, ont difficilement un degré d'oxydation 4+. L'absorption et l'émission d'ions lanthanide provenant de transitions ff sont des transitions dites «interdites», cela signifie que l'absorption et l'émission sont très faibles et lentes. Ces problèmes sont surmontés par complexation des ions avec un ligand.

En chimie inorganique, un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un ou de plusieurs cations (le plus souvent métallique) entouré de plusieurs ligands qui sont des molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation, formant ainsi des liaisons chimiques avec celui-ci.

Les complexes de lanthanides peuvent être des lanthanides dopés lanthanide ou des oxydes métalliques dopés de lanthanides. Il existe aussi des complexes de lanthanides dopé polymères et silice, les applications sont les diodes électroluminescentes.

L'oxyde d'yttrium dopé par des ions  $\text{Eu}^{3+}$  permet d'obtenir de l'ortho vanadate d'yttrium  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  ou de l'oxysulfure d'yttrium  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  (Lide 2008), ce sont des luminophores utilisés pour obtenir la couleur rouge dans les téléviseurs à tube cathodique. La couleur rouge en elle-même est produite par la désexcitation des atomes d'euporium. Les composés d'yttrium peuvent être dopés par différents cations lanthanides comme le  $\text{Tb}^{3+}$  (Terbium) pour obtenir une luminescence verte.

Les aluminates de baryum magnésium dopés europium  $\text{Al}_2\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ , l'aluminate de magnésium cérium terbium, l'aluminate, de Magnésium Cérium sont d'autres fluorophores possibles, ils entrent dans la composition de lampes basses consommation Philips.

## 2.2.3 Critères de choix de la source et du système de détection

### 2.2.3.1 Les facteurs limitatifs

Le choix de la source est un critère prédominant par rapport au choix des détecteurs. Le choix des sources est limité pour certaines longueurs d'onde dans l'UV. Trois critères sont à prendre en compte pour le choix des sources pour une application industrielle : La durée de vie des sources, l'adéquation entre le spectre des lampes et les spectres d'excitation des traceurs et la puissance de la source par unité de surface.

Les lasers, les diodes lasers et LED (light Emitting diode) n'existent pas dans toutes les longueurs d'onde, par exemple les LED n'existent pas pour la zone spectrale entre 290 et 330nm (Davitt et al. 2005). Les lampes Xénon ont un spectre continu mais avec des intensités variables selon les longueurs d'ondes, les lampes au mercure ont un spectre caractéristique et discontinu, les LED ont un spectre avec une bande passante courte (Figure 2-9). La durée de vie des lampes est plus courte (1000 à 4000h) que celle des LED (10 000h). Le choix des traceurs est donc dépendant de l'existence des sources pour des applications industrielles.

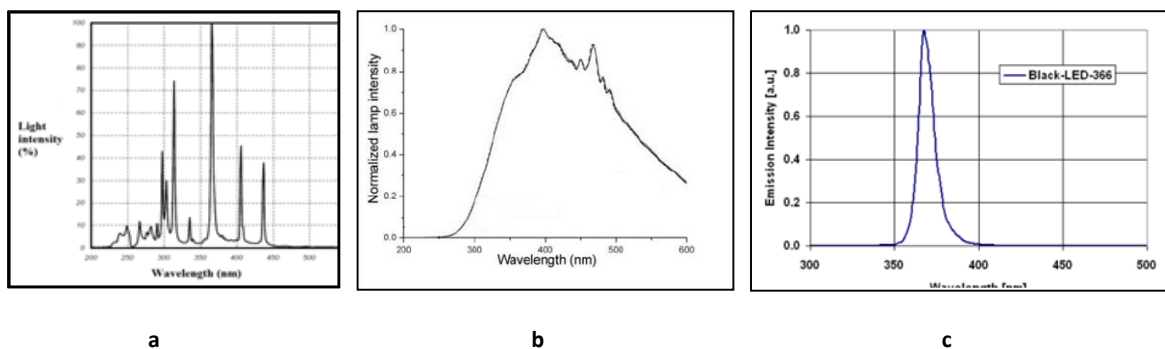


Figure 2-9 : (a) Spectre d'une lampe au mercure, (b) spectre d'une lampe Xénon, (c) spectre d'une LED



### 2.2.3.2 *Les contraintes industrielles*

Critères de choix du mode détection et tri :

- Rendement et taux de pureté des matières séparées élevés,
- Détection et tri des plastiques broyés de granulométrie d'environ 20mm,
- Les sources incidentes compatibles avec les longueurs d'ondes d'excitation des traceurs,
- Une durée de vie et un coût de la source compatible avec une application industrielle,
- Des détecteurs sensibles dans les longueurs d'onde d'émission de fluorescence de traceurs dans des polymères de couleurs claire et sombre et permettant une détection de 10ms,
- Des filtres permettant la détection de traceurs ayant des spectres avec des pics proches.

## 2.3 **Tenue des propriétés mécaniques et de fluorescence avant et après vieillissement**

Des éprouvettes et des plaques ont été réalisées à partir d'un mélange maître (concentré de traceurs dans un polymère). Celui-ci a été ensuite dilué à 0,5%, 1%, 2% et 4% pour obtenir une concentration finale comprise entre 25 et 250ppm. Des plaques ont été peintes pour tester l'adhésion de peintures. L'incorporation de traceurs à de faibles concentrations n'a posé aucun problème (Maris, E. 2012).

Les tests ont été réalisés avec une matrice polypropylène incolore et colorée avec du noir de carbone pour la couleur noire, et une matrice ABS colorée avec du dioxyde de titane. Deux traceurs ont été testés. Le premier a une fluorescence rouge et le deuxième une fluorescence verte, les mélanges sont présentés dans le tableau suivant (Table 2-3). Les concentrations de traceurs sont plus élevées avec des matrices polymères colorées en noir que les matrices de couleur claire car le noir de carbone limite l'émission de fluorescence dans la matrice.

### 2.3.1 **Tenues des propriétés mécaniques avant et après les tests de vieillissement**

#### 2.3.1.1 *Méthode*

Des tests normalisés sur les propriétés mécaniques avant et après vieillissement ont été réalisés afin de vérifier que l'incorporation des traceurs à des concentrations comprises entre 25 et 250 ppm n'avait pas d'influence sur les propriétés mécaniques des polymères. Les pièces en PP sont comparées soit brutes, soit peintes. Les pièces ABS sont comparées brutes. Les pièces subissent différents types de vieillissements (thermique, UV, immersion dans l'eau...). Les comparaisons sont également réalisées sur des pièces vieilles et non vieilles.

**Table 2-3 : Mélanges polymères/traceurs**

	Témoin	Traceur T1 Concentration (ppm)		Traceur T2 Concentration (ppm)		T1+T2 Concentration (ppm)	
PP homopolymère + noir de carbone (colorant noir)	0	100	200				
PP copolymère incolore	0			25	50		
ABS +TiO2 (colorant blanc)	0					25	50

### **Méthode de caractérisation des propriétés mécaniques :**

**Traction :** Les propriétés en traction uniaxiale ont été mesurées à l'aide de l'appareil testomeric M350-20CT accompagné d'un capteur de force de 2000kgf et d'un extensomètre mécanique. Les tests ont respecté la norme ISO527-2 :1996 à une température de 22°C ±2°. Les éprouvettes sont standardisées de dimension type 1A (150\*20\*4 mm). Le module d'Young est mesuré sur la première partie de la courbe. La vitesse appliquée pour la mesure du comportement en rupture est de 50mm/min. Pour chaque configuration, 5 éprouvettes sont testées.

**Flexion :** La flexion a été mesurée sur le même appareil en flexion 3 points suivant la norme ISO 178. La taille des éprouvettes est normalisée à 80\*10\*4mm. L'écartement entre les mors (portée) est de 64mm conformément à la norme (16 fois l'épaisseur de l'éprouvette). La vitesse d'essai est de 2mm/min pour 5 éprouvettes par configuration.

**Résistance au choc :** La résistance au choc a été testée à 22°C à l'aide d'un appareil ZWICK D7900 Type 5102-100/00 (pendule 4J) selon la norme ISO179. Les éprouvettes sont entaillées de 2mm (section vrai 8\*4mm), 10 éprouvettes par série ont été testées.

### **Tests de vieillissement :**

Les essais de vieillissement normalisés pour l'ABS ne sont pas les mêmes que pour les PP car l'ABS a une moins bonne tenue au vieillissement et des applications spécifiques.

Sur ABS : QUV (Accelerated Weathering testing) : à 55°C, sous 340 nm, durée de l'essai 400 H

Sur PP : WOM (Weather-Ometer) : selon D 27 1911/D Durée de l'essai = 2750h

#### **2.3.1.2 Résultats**

Aux pourcentages utilisés, dans les PP et ABS testés, les traceurs ne modifient pas de façon significative les propriétés telles que le module en traction et en flexion, la résistance aux chocs, la contrainte à la rupture et la déformation à la rupture (Figure 2-10, Figure 2-11, Figure 2-12, Figure 2-13). Après vieillissement les pertes de propriétés sont similaires entre le PP vierge et le PP additivé de traceur (Figure 2-14). Par exemple pour la déformation à la rupture, les pertes de propriétés pour le PP vierge sont de 60% et de 40% pour le PP additivé de traceur. Ce résultat s'explique par le fait que les traceurs ont le même effet que les additifs anti UV que l'on ajoute dans les polymères et qu'ils améliorent la tenue des propriétés au vieillissement.

De même les propriétés telles que l'adhérence, la brillance, la couleur du PP peint ne sont pas modifiées par la présence de traceurs.

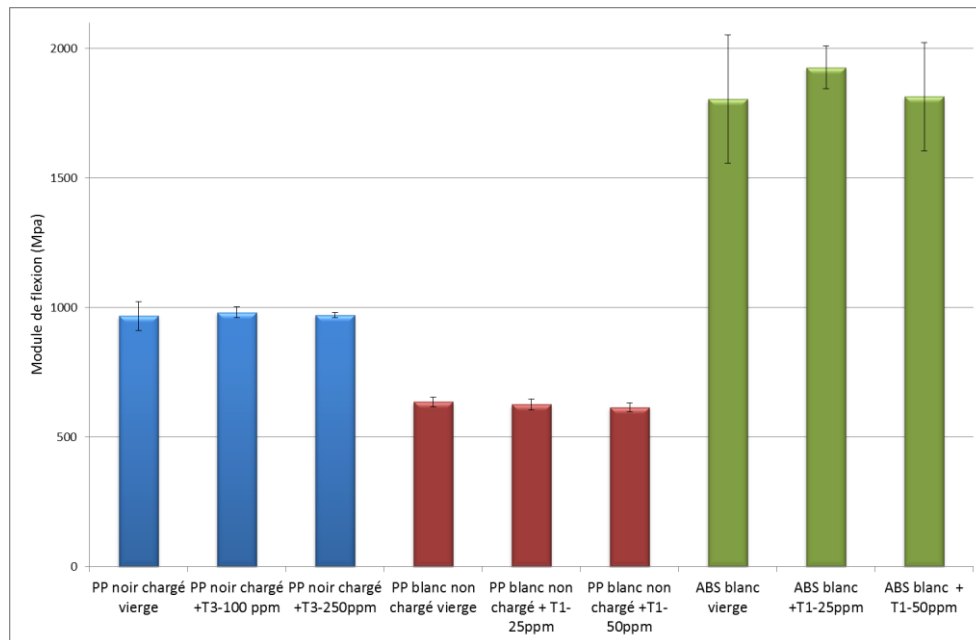


Figure 2-10 : Module de traction

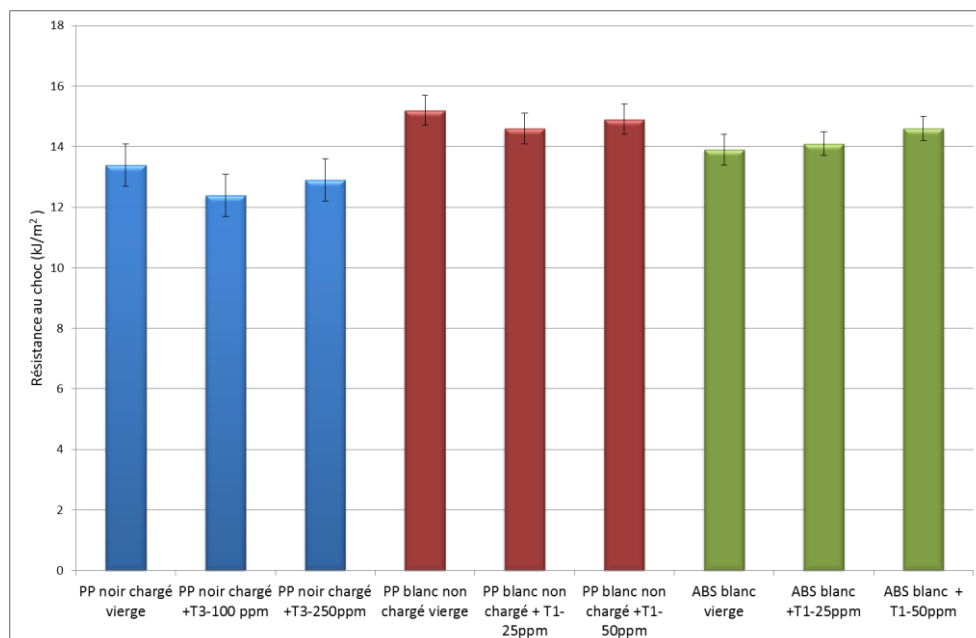


Figure 2-11 : Résistance au choc

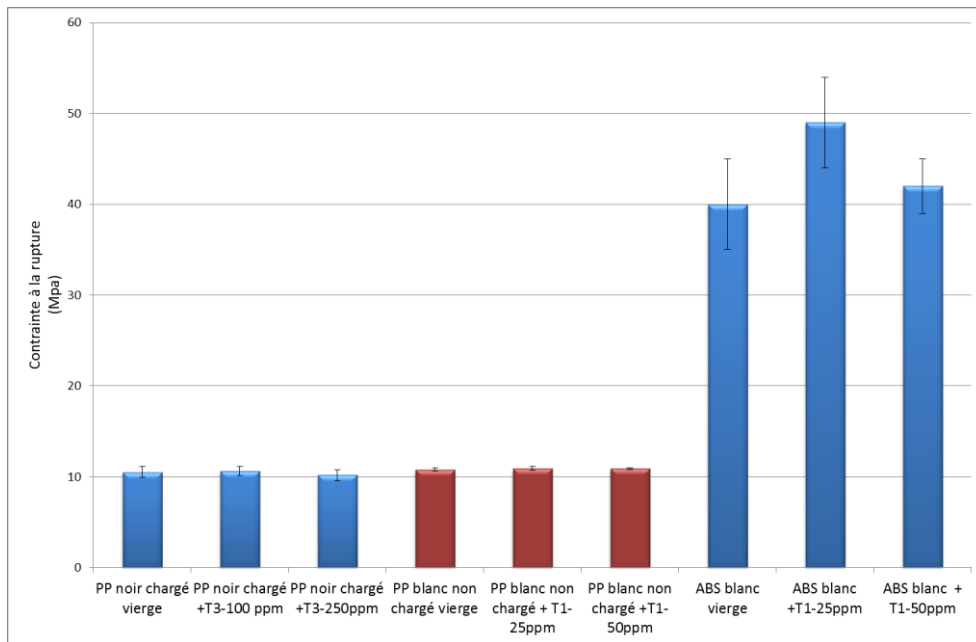


Figure 2-12 : Contrainte à la rupture

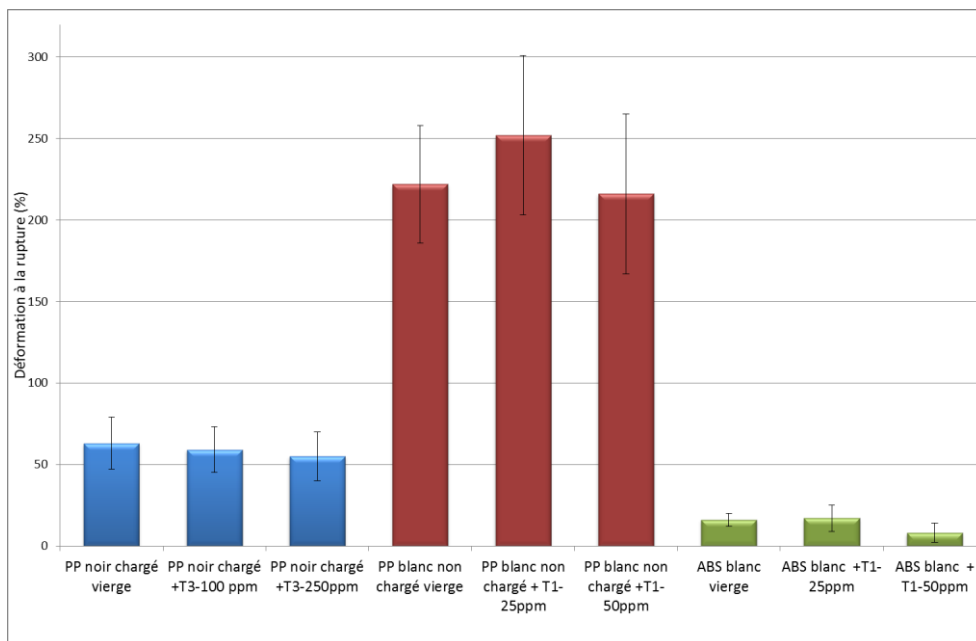


Figure 2-13 : Déformation à la rupture

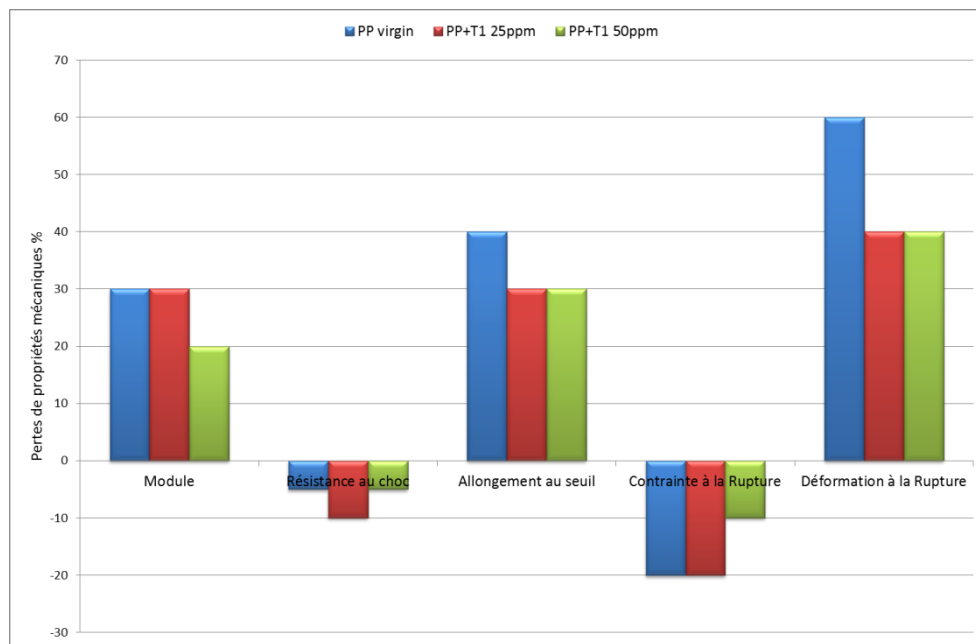


Figure 2-14 : Pertes de propriétés en pourcentage après des tests de vieillissement normalisés du PP

### 2.3.2 La tenue des propriétés de fluorescence avant et après les tests de vieillissement

L'objectif était d'identifier la fluorescence UV des traceurs sélectionnés dans différentes matrices polymères contenant deux colorants et après des essais normalisés de vieillissement.

#### 2.3.2.1 Conditions expérimentales :

Le système de détection comprend une source xénon, un filtre pass bas, un monochromateur d'excitation, une caméra CCD pour mesurer les longueurs d'onde spécifiques de chaque traceur et un système d'acquisition et de traitement des données.

Les critères principaux pour valider les mesures sont :

- Eliminer la diffusion Rayleigh par un filtre,
- Rechercher un périmètre de linéarité entre intensité du signal et concentration,
- Rechercher les longueurs d'ondes d'excitation et d'émission,
- Valider une longueur d'onde d'excitation permettant de discriminer la fluorescence des traceurs par rapport à celle de la matrice,
- L'intensité du signal de fluorescence du traceur doit être supérieure à 3 fois l'écart type de celui du blanc (signal de la matrice) pour être validé.

#### 2.3.2.2 Protocole d'expérience :

- 20 mesures par échantillon, sur les échantillons vieillis, la mesure se fait uniquement sur la face qui a été exposée pendant le test de vieillissement,
- Temps d'intégration 0,01s,

- Calcul d'incertitude sur les mesures,
- Les essais ont été validés par 2 campagnes d'essais et les résultats sont reproductibles.

L'incertitude relative des mesures due à l'appareil est inférieure à 1%, elle a été déterminée en réalisant 20 mesures sur une même surface. L'écart type relatif sur les mesures augmente lorsque la concentration en traceur diminue. La fenêtre de détection des traceurs a été optimisée par des essais préliminaires.

### 2.3.2.3 Résultats de détection des traceurs avant et après vieillissement

Les résultats sont validés quel que soient les concentrations prédéfinies (Table 2-4).

	PP +NC+ T3	PP incolore +T1	ABS +TiO2 + T3
Témoin	0	0	0
T3	X		X
T1		X	

**Table 2-4 : résultats de la détection des traceurs avant et après vieillissement**  
(X=identification, 0= pas de signal détecté)

Le traceur T1 est identifié dans le PP homopolymère noir et l'ABS blanc. Le traceur T2 est identifié dans le PP copolymère incolore.

Les mesures confirment les concentrations des traceurs dans les polymères pour le PP homopolymère noir et le PP copolymère incolore, les écarts types sont inférieurs à la différence de signal mesurée pour chaque concentration.

### 2.3.2.4 Les effets dus au vieillissement

Il semble que l'effet du vieillissement à la surface des deux polymères testé soit différent. Le signal des deux traceurs est plus intense après vieillissement du PP. Le signal de détection est moins intense pour l'ABS (Figure 2-15, Figure 2-16, Figure 2-17). Le vieillissement étant sous lumière UV, il y a probablement des mécanismes d'oxydation qui interviennent sur les matrices et modifient leur propriétés de surface. Lorsque l'on regarde visuellement l'état de surface des deux matrices avec et sans traceur, le PP a tendance à blanchir et l'ABS à jaunir fortement.

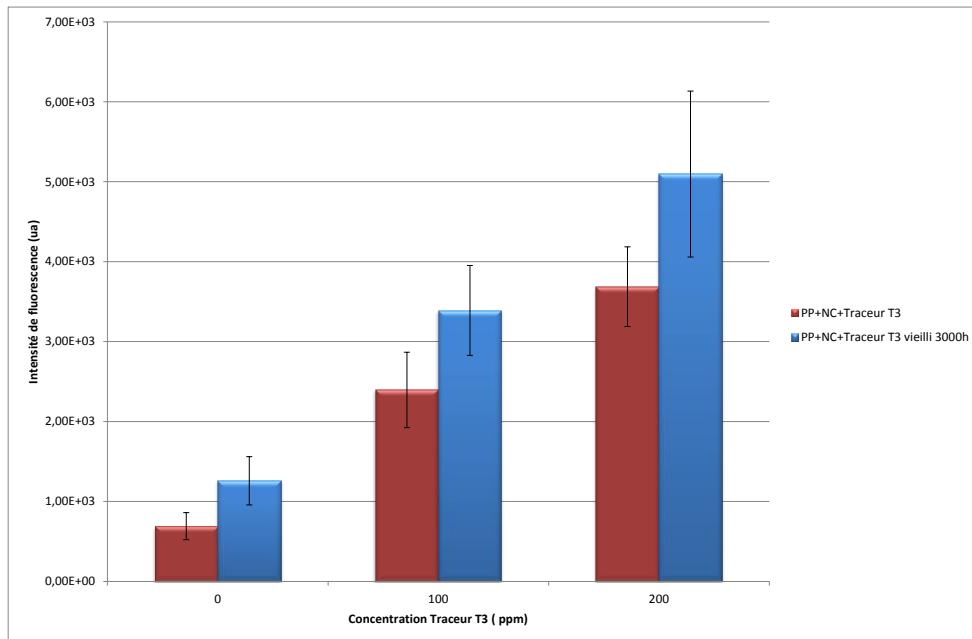


Figure 2-15 : Intensité du signal de fluorescence du traceur T3 dans du PP de couleur noire avant et après vieillissement

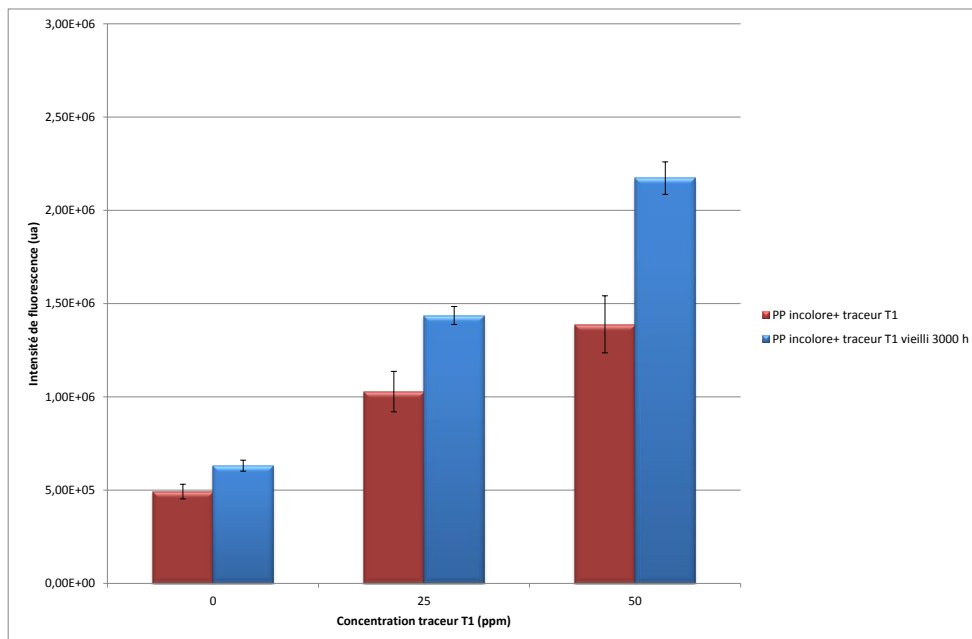


Figure 2-16 : Intensité du signal de fluorescence du traceur T1 dans du PP incolore avant et après vieillissement

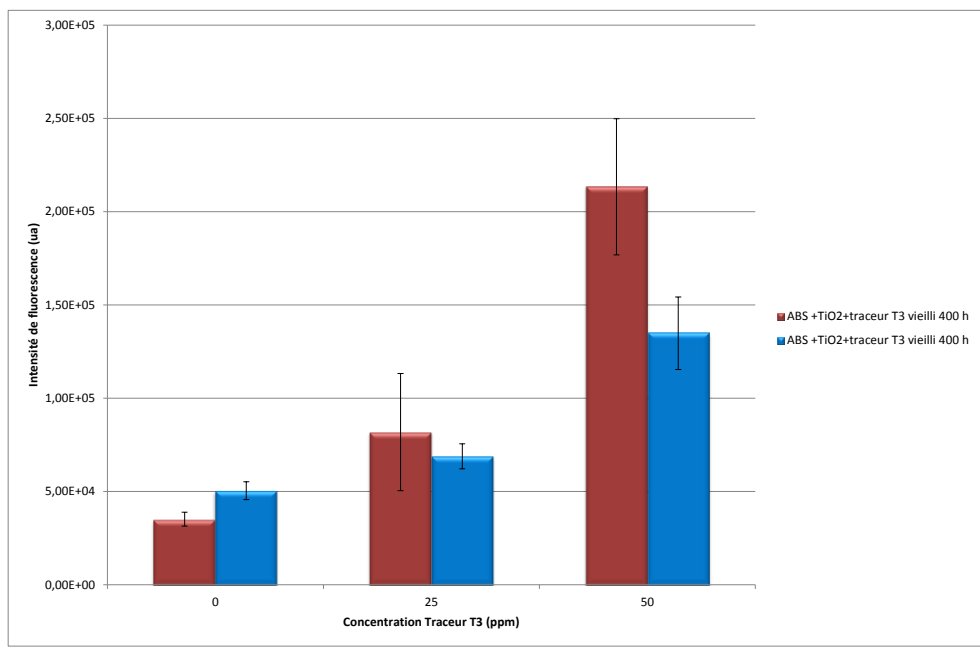


Figure 2-17 : Signal de fluorescence du traceur T3 dans de l'ABS coloré en blanc avant et après vieillissement

### 2.3.2.5 Synthèse

L'ajout de traceurs dans les matrices polymères ne modifie pas leurs propriétés mécaniques. Les deux polymères testés peuvent être identifiés par un traceur spécifique. Un des traceurs n'est pas détecté dans l'ABS à cause d'un phénomène de quenching. Les concentrations minimums détectées sont comprises entre 25 et 100ppm et sont compatibles avec le règlement REACH. La détection du polypropylène de couleur noire a été réussie. Les traceurs sont stables après des tests de vieillissement. Pour les concentrations incorporées, le signal mesuré est proportionnel à la concentration, il est donc possible de détecter les concentrations de traceurs dans les polymères et ainsi remettre à niveau la concentration de traceur pour des polymères recyclés.

## 2.4 Conclusion

Après avoir défini ce qu'était le concept de traçage pour le recyclage, la question qui s'est posé est de savoir comment définir les critères pour choisir des candidats polymères au traçage, des traceurs détectables dans des polymères sombres et du système de détection.

Ces critères doivent permettre de valider :

- des candidats au traçage,
- qu'il existe des traceurs qui ne modifient pas les propriétés mécaniques et d'aspect des polymères, que ces traceurs soient détectables dans des polymères de couleur sombre contenant du colorant à base de noir de carbone et que la fluorescence est stable après vieillissement normalisé,
- de vérifier qu'il existe par une recherche bibliographique des sources et des systèmes de détection compatibles avec des contraintes de tri industriel.



Des essais de laboratoire et une recherche bibliographique sur les équipements comme les sources et caméras ont permis de valider que la détection de traceurs dans des polymères de couleur noire était possible.

---

Dans ce chapitre nous avons répondu à l'hypothèse 1. Il existe des traceurs détectables dans des polymères de couleur sombre sans changer leurs propriétés mécaniques.

---

L'objectif du chapitre suivant est de démontrer la deuxième hypothèse et de vérifier que la technologie de traçage apporte un gain environnemental au recyclage des polymères.

## **CHAPITRE 3: CHOIX DES CRITERES ENVIRONNEMENTAUX POUR L'EVALUATION DE LA TECHNOLOGIE DE TRAÇAGE POUR LE RECYCLAGE**

L'objectif de l'analyse de cycle de vie est de montrer que l'ajout d'une signature par addition de traceurs dans un polymère ne dégrade pas l'impact environnemental d'un polymère recyclé par rapport à un polymère vierge. La modélisation de la phase de recyclage du polypropylène est relativement nouvelle. Elle a été réalisée avec des données collectées chez les partenaires du programme de recherche et des données bibliographiques. La modélisation des molécules de traceurs a permis de mettre en évidence la problématique de la production de certains traceurs fluorophores à base de terres rares. Les IE mis en évidence sont le prélèvement sur les ressources non renouvelables, le changement climatique et les dommages sur la santé humaine.

### **3.1 Présentation générale de la méthode d'analyse de cycle de vie**

L'Analyse de Cycle de Vie (ACV) permet d'évaluer les impacts environnementaux que génère un système comme un produit, procédé ou service dans le cadre d'une fonction particulière, tout au long de son cycle de vie. Il s'agit d'une méthode normalisée par le système de normalisation international. La norme ISO 14040 (ISO 14040 standard 2006) spécifie les principes et le cadre applicables à la réalisation d'analyses de cycle de vie. La norme ISO 14044 (ISO 14044 standard 2006) fixe, quant à elle, les exigences et fournit les lignes directrices pour la réalisation d'une ACV.

Il existe plusieurs outils pour réaliser une analyse de cycle de vie, les plus connus sont Simapro, Gabi, TEAM, Umberto, EIME. Ces outils comprennent des méthodes de calcul d'impact normalisées et des bases de données sur les procédés, les matériaux et la consommation d'énergie.

La méthode d'ACV peut avoir différentes applications. Elle peut par exemple être utilisée dans le cadre de la communication environnementale faite sur un système : déclaration environnementale relative à un produit, étiquetage écologique... Elle peut également être utilisée pour comparer les performances environnementales de plusieurs systèmes, ou pour identifier quelles sont les étapes du cycle de vie d'un système les plus impactantes. Elle peut enfin être considérée comme un outil d'aide à la décision pour l'éco-conception, permettant d'identifier les possibilités d'amélioration de la performance environnementale du système étudié, à chaque étape de son cycle de vie. Elle permet ensuite de valider les choix d'éco-conception, en vérifiant que les modifications apportées au système améliorent ses performances environnementales sans générer de transfert de pollution.

#### **3.1.1 Principe de l'ACV**

Le point de départ de l'ACV (Jolliet et al. 2005) est un inventaire des matières, substances et énergies entrantes et sortantes pour arriver à une évaluation de dommages. Dans l'analyse de cycle de vie il y a quatre étapes (Figure 3-1) :

- Définition des objectifs et du champ de l'étude,
- Réalisation de la phase « inventaire » du cycle de vie du produit,

- Evaluer les impacts significatifs de l'évaluation environnementale,
- Interprétation des résultats.

Pendant la phase d'inventaire, le modèle est réalisé en considérant les phases de fabrication, transport, utilisation et fin de vie du produit.

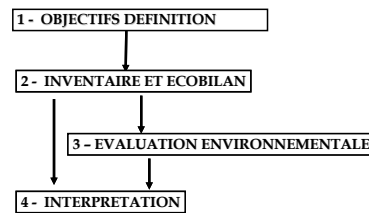


Figure 3-1 : Principales étapes de l'ACV

### Définition des objectifs et du périmètre de l'ACV :

Les objectifs et le champ de l'étude déterminent les règles selon lesquelles sera conduite l'ACV. Il est donc nécessaire de les fixer et de les décrire dans une première étape. La définition des objectifs consiste notamment à fixer la ou les future(s) application(s) de l'ACV. Les principaux éléments du champ de l'étude sont les suivants : Le système étudié, les limites du système, l'Unité Fonctionnelle (UF) du système étudié (fonction du système prise comme référence pour l'étude), les règles d'allocation (règles d'affectation des impacts entre les différents co-produits du système) la méthode d'évaluation d'impact (méthode choisie en fonction du système étudié et des objectifs de l'étude).

### La réalisation de l'inventaire :

L'inventaire des émissions et extractions des matières premières d'un système consiste à identifier et quantifier les échanges entrants et sortants qu'effectue le système avec l'environnement. Les « flux élémentaires » des entrants et sortants sont définis comme toute extraction ou émission de matière ou d'énergie, par le système dans l'environnement. On utilise deux types de données : des données spécifiques au système étudié et des données génériques sur les matériaux, la production d'énergie, les transports, le traitement des déchets etc.. Il y a deux phases pour réaliser l'inventaire :

- Collecte de données par questionnaire auprès des partenaires du projet permettant d'identifier et de quantifier chaque flux entrant ou sortant (inquant ou exquant), au niveau de chaque procédé (ou processus élémentaire), sur la base de l'unité fonctionnelle et du système choisi (scénario)
- Calcul de l'inventaire (Eco-bilan) des flux élémentaires à partir de ces données, par le logiciel SIMAPRO utilisant des données d'inventaire, disponibles dans des bases de données développées à cet effet, et dont la qualité des données (au travers des critères de complétude, représentativité, précision, correspondances géographique et temporelle avec le système étudié, ...) est l'un des points conditionnant la fiabilité des résultats de l'ACV.

Les résultats de l'inventaire contiennent une liste d'un millier de différentes substances, d'émissions et de ressources minières et énergétiques avec leur quantité.

## **L'évaluation environnementale :**

Les résultats de l'évaluation environnementale sont structurés par :

- La classification et la caractérisation des impacts,
- L'évaluation des dommages, la normalisation des résultats pour comparer les impacts, la pondération des impacts pour comparer des systèmes entre eux.

Quand les catégories d'impacts sont définies et que les résultats d'inventaire sont traduits en catégories d'impact, on utilisera un facteur de caractérisation pour calculer la valeur de l'impact du flux élémentaire.

Qu'est-ce qu'un facteur de caractérisation : Une substance qui contribue à une catégorie d'impact est multipliée par un facteur de caractérisation qui s'exprime en contribution relative de la substance. Par exemple le facteur de caractérisation du CO<sub>2</sub> dans la catégorie d'impact changement climatique est égal à 1 alors que le facteur de caractérisation du méthane est 25. Cela veut dire que le rejet de 1kg de méthane cause le même effet sur le changement climatique que 25kg de CO<sub>2</sub>.

### Evaluation des dommages

Dans le but de simplifier l'interprétation des résultats une procédure de regroupement des catégories d'impacts en catégories de dommage peut être utilisée. Toutes les catégories d'impact qui ont la même unité sont regroupées en catégories de dommage.

### Normalisation

La normalisation des résultats permet de mettre en évidence des catégories d'impact qui ont une contribution significative par rapport à l'ensemble des impacts. La normalisation est réalisée en divisant les indicateurs de catégories d'impact par une valeur normalisée, par exemple en déterminant un indicateur de catégorie d'impact pour une région donnée (L'Europe par exemple) pendant une année puis en divisant le résultat par le nombre d'habitant de cette région.

### Pondération des impacts

Les catégories d'impacts n'ont pas la même unité et ne peuvent pas être comparées. Une méthode consiste à multiplier chaque catégorie d'impact par un facteur de pondération afin de pouvoir sommer les scores et obtenir un score unique. Cette méthode permet par exemple de comparer les impacts environnementaux de deux produits en comparant leur score respectif.

## **L'interprétation des résultats :**

L'interprétation des résultats doit être réalisée conformément aux objectifs de l'étude. Elle doit notamment permettre d'identifier les principaux enjeux de l'étude et de proposer des recommandations pour l'éco-conception, le cas échéant. La normalisation et la pondération des résultats permettent de simplifier l'interprétation des résultats.

### **3.1.2 La relation entre les inventaires de flux et les catégories d'impact**

L'objectif des méthodes d'analyse d'impact est d'évaluer la contribution de chaque flux de substances, ressources,... de l'inventaire aux impacts environnementaux du système étudié.

Le résultat d'inventaire (Figure 3-2, step 1) correspond à la somme des flux de chaque substance émise par le système, tout au long de son cycle de vie. Ce mode de calcul permet de quantifier les émissions totales de substances. Dans la phase d'analyse de cycle de vie, des modèles des mécanismes environnementaux sont utilisés pour traduire les effets du système étudié en classe de catégories d'impacts comme l'acidification, le changement climatique, etc (Figure 3-2, step 1 à 2). Par exemple le CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> sont assignés à la catégorie d'impact « changement climatique », le SO<sub>2</sub> et le NH<sub>3</sub> à la catégorie d'impact « acidification », les émissions de NO<sub>x</sub> sont assignées à l'acidification et l'eutrophisation.

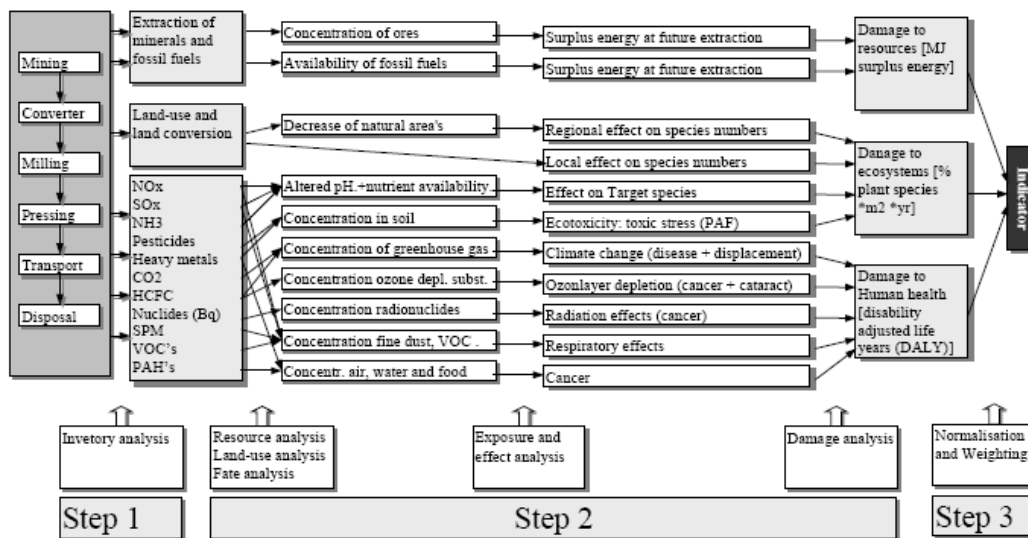


Figure 3-2 : Schéma général de la méthode ACV

Pour calculer l'impact à partir d'un flux de substances polluantes, on utilise la relation linéaire suivante :

$$I_p = \sum_i^n G_{ij} \times F_{ij}$$

L'impact potentiel pour la classe d'impact  $I_p$  est égal à la somme des produits des flux unitaires ( $F_{ij}$ ) des différentes substances polluantes par le facteur de gravité ( $G_{ij}$ ) correspondant à la substance polluante.

On s'aperçoit que cette relation simple atteint toutefois ses limites lorsque la notion de concentration de polluants ou de seuil tolérable est importante pour l'impact (écotoxicité, toxicologie, acidification, Eutrophisation...).

Elle constitue donc une approximation pour les impacts locaux et régionaux, mais est globalement satisfaisante pour les impacts globaux (Effet de serre, remédiation des ressources minérales et énergétiques,...)

Il existe plusieurs méthodes d'évaluation des impacts :

- ReCIPE
- Impact 2002+

- CML
- ILCD 2001
- EPS 2000
- TRACI...

D'une méthode à l'autre, au moins une dizaine d'impacts environnementaux d'origine essentiellement anthropique sont pris en compte :

- Changement climatique
- Remédiation des ressources naturelles
- Remédiation de l'ozone stratosphérique
- Eutrophisation
- Acidification
- Ecotoxicité
- Toxicologie
- Utilisation de surface
- Création d'ozone troposphérique
- Déchets
- ...

Il peut y avoir des définitions d'indicateurs sensiblement différentes. Par exemple une méthode choisira d'avoir un seul indicateur pour l'écotoxicité, alors qu'une autre choisira de différencier un indicateur pour l'écotoxicité marine et un autre pour l'écotoxicité terrestre. Cela fait que l'interprétation des résultats et les conclusions des ACV pourront donc être sensiblement différents d'une méthode à l'autre. Il n'existe pas à l'heure actuelle de consensus des experts pour des impacts complexes comme les problèmes de toxicologie, d'écotoxicité, d'ozone troposphérique... Par exemple, l'indicateur de la ressource « eau » n'est pas encore normalisé et ne reflète pas encore bien la réalité.

Seuls les impacts globaux de type changement climatique et remédiation des ressources naturelles font l'objet de consensus, car issus de groupes d'experts mondiaux comme le GIEC.

La méthode Impacts 2002 a (Jolliet et al. 2005) été choisie pour cette étude car elle donne directement les valeurs des émissions de polluants (Table 3-1) pour les catégories d'impacts intermédiaires.

Pour simplifier l'interprétation des résultats, les catégories d'impacts sont agrégées dans une même catégorie d'impact et une même catégorie de dommages. Pour cette raison, les impacts doivent s'exprimer dans une unité commune (Table 3-2). Dans la méthode Impacts, 2002 les flux d'inventaires sont traduits en catégories d'impacts, puis en catégories de dommages, ils sont caractérisés et après normalisation et pondération de ces dommages (Table 3-3) exprimés en un score unique (indicateur).

Table 3-1 : Les 15 catégories d'impacts intermédiaires de la méthode Impact 2002

Catégories d'impacts	Unité
Effets cancérigènes	kg équivalent C2H3Cl
Non cancérigènes	kg équivalent C2H3Cl
Effets respiratoires non organiques	kg équivalent PM2.5
Radiations ionisantes	Bq équivalent C-14
Couche d'ozone	kg équivalent CFC-11
Effets respiratoires organiques	kg équivalent C2H4
Ecotoxicité aquatique	kg TEG eau
Ecotoxicité terrestre	kg TEG sol
Acidification et eutrophisation terrestre	kg équivalent SO2
Occupation des sols	m2org.arable
Acidification aquatique	kg équivalent SO2
Eutrophisation	kg PO4 P-lim
Changement climatique	kg équivalent CO2
Energies non renouvelables	MJ primaire
Extraction minière	MJ surplus

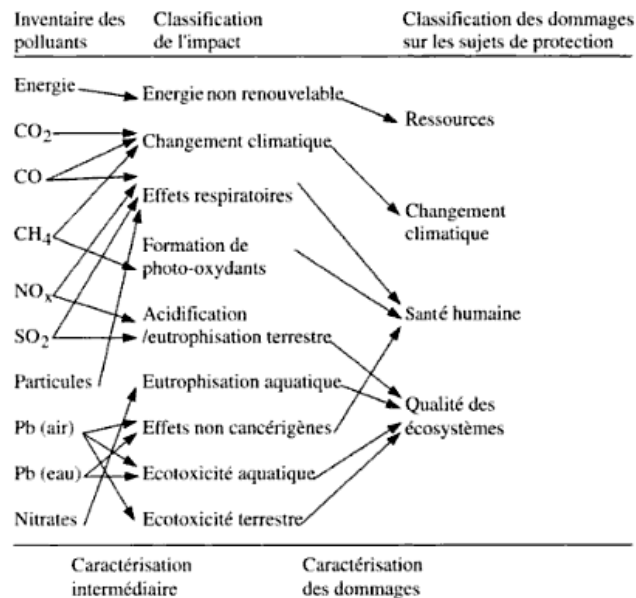


Figure 3-3 : Méthode Impact 2002, catégories d'impacts intermédiaires et catégories de dommages

Table 3-2 : Catégorie d'impacts et dommages

Catégories de dommages	Santé Humaine (Facteur de caractérisation pour les dommages)	DALY (Disability Adjusted Life Years)
Effets cancérigènes	0,0000028	DALY / kg C2H3Cl eq
Effets Non cancérigènes	0,0000028	DALY / kg C2H3Cl eq
Effets respiratoires non organiques	0,0007	DALY / kg PM2.5 eq
Radiations ionisantes	2,1E-10	DALY / Bq C-14 eq
Couche d'ozone	0,00105	DALY / kg CFC-11 eq
Effets respiratoires organiques	0,00000213	DALY / kg C2H4 eq
<b>Catégories de dommages</b>	<b>Qualité de l'Ecosystème</b>	PDF*m2*yr (Fraction d'espèces potentiellement disparues)
Ecotoxicité aquatique	0,0000502	PDF*m2*yr / kg TEG water
Ecotoxicité terrestre	0,00791	PDF*m2*yr / kg TEG soil
Acidification et eutrophisation terrestre	1,04	PDF*m2*yr / kg SO2 eq
Occupation des sols	1,09	PDF*m2*yr / m2org.arable
<b>Catégories de dommages</b>	<b>Changement climatique</b>	kg CO2 eq
Changement climatique	1	kg CO2 eq / kg CO2 eq
<b>Catégories de dommages</b>	<b>Ressources</b>	MJ primary
Energies non renouvelables	1	MJ primary / MJ primary
		MJ primary / MJ surplus (Energie supplémentaire qu'il faudra fournir pour une future extraction de la ressource consommée)
Extraction minière	1	

Table 3-3 : Les unités des quatre catégories de dommage après normalisation et pondération de la méthode Impact 2002+

Catégories de dommage	normalisation	Pondération	Unités
Santé humaine	141	1	DALYs (Disability Adjusted Life Years)/personne/an : Années équivalentes de vie perdue
Qualité de l'Ecosystème	7,30E-05	1	PDF (Fraction d'espèces potentiellement disparues)*m2*an/personne/an.
Changement climatique	1,01E-04	1	kg équivalent CO2/personne/an
Ressource	6,58E-06	1	MJ surplus (Energie supplémentaire qu'il faudra fournir pour une future extraction de la ressource consommée)/personne/an.

## 3.2 Analyse de cycle de vie du système étudié

### 3.2.1 Contexte et objectif

Le traçage des matériaux polymères pour le recyclage est une technologie du futur qui a pour objectif d'améliorer la recyclabilité d'un produit, c'est-à-dire son recyclage potentiel lorsqu'il est collecté et traité en mélange avec des produits conçus par différents constructeurs. Cette



technologie qui comprend le marquage des polymères et un procédé de tri associé peut conduire à une augmentation des impacts environnementaux du produit.

La question est de savoir si la technologie de traçage qui permet le recyclage des plastiques noirs mais nécessite des traceurs à base de terres rares apporte globalement un bonus écologique par rapport à une situation où les polymères noirs seraient enfouis en décharge en fin de vie des produits.

La méthode d'analyse de cycle de vie est utilisée pour modéliser les impacts environnementaux de cette nouvelle technologie (Figure 3-4) basée sur le tri des plastiques par détection de traceurs.

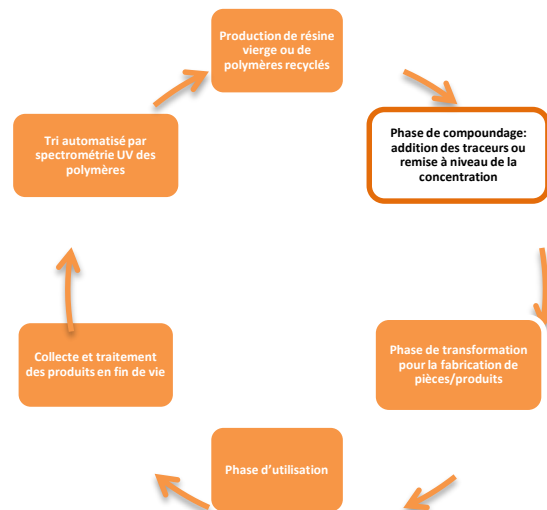


Figure 3-4 : Principe de la technologie de traçage des matériaux polymères pour le recyclage

L'objectif de l'ACV est de comparer :

- La production de 1kg de polypropylène recyclé issu de fractions de polymères issus de la filière de traitement des véhicules hors d'usage VHU et trié par spectrométrie de fluorescence UV,
- La production de 1kg de polypropylène vierge,
- La production de 1kg de polypropylène vierge contenant des traceurs.

### 3.2.2 Définition du champ de l'étude

#### 3.2.2.1 Description du système

Le système étudié est la production d'une nouvelle matière première recyclable. Cette nouvelle matière est du polypropylène vierge de couleur noire, contenant des traceurs répondant à un cahier des charges issu du secteur de l'automobile et de l'électroménager, (couleur, tenue des propriétés vieillissement,...). Le procédé de tri spectrométrique de polymères tracés s'intègre dans une chaîne de tri industrielle de la même manière que les systèmes de tri proche infrarouge qui trient actuellement les polymères de couleur clairs. Ce procédé comprend un convoyeur, une source de lumière et un spectromètre.

### 3.2.2.2 *Unité fonctionnelle*

L'unité fonctionnelle est : Produire 1kg de polypropylène de couleur noire recyclable et répondant au cahier des charges pour la fabrication d'un pare choc de voiture.

Les plastiques doivent répondre à un cahier des charges pour l'automobile ou le secteur de l'électroménager, à un coût maximum, au règlement RoHS sur la commercialisation de matières premières et à la réglementation sur les déchets.

## 3.3 **Frontières du système**

### 3.3.1 **Présentation du système correspondant au scénario de référence**

Le système étudié est le cycle du produit de la phase d'extraction minière à la production du matériau : le polypropylène.

Le système comprend trois blocs :

- La production du PP vierge correspondant à l'extraction du pétrole et des additifs,
- la production des fluorophores,
- la production du PP recyclé qui peut être considérée comme la phase de recyclage de plastiques issus de VHU de DEEE ou des produits ménagers.

Il n'est pas nécessaire de prendre en compte la phase d'usage car les matières répondent à la même fonction c'est-à-dire la fabrication d'un pare-chocs en polypropylène d'un poids, d'une résistance et d'un vieillissement identiques

### 3.3.2 **Description du système**

La filière de traitement est celle des VHU illustrée dans Figure 3-5. Le scénario de référence est la production de polypropylène de couleur noire. Les frontières du système étudié sont décrites dans Figure 3-6.

Pour la modélisation de la production de plastiques recyclés, les données sont issues des travaux de l'ADEME, d'une étude pour BMW et de travaux de (ADEME 2008, Froelich et al. 2011, MAUDET-CHARBUILLET 2009, Funazaki et al. 2003).

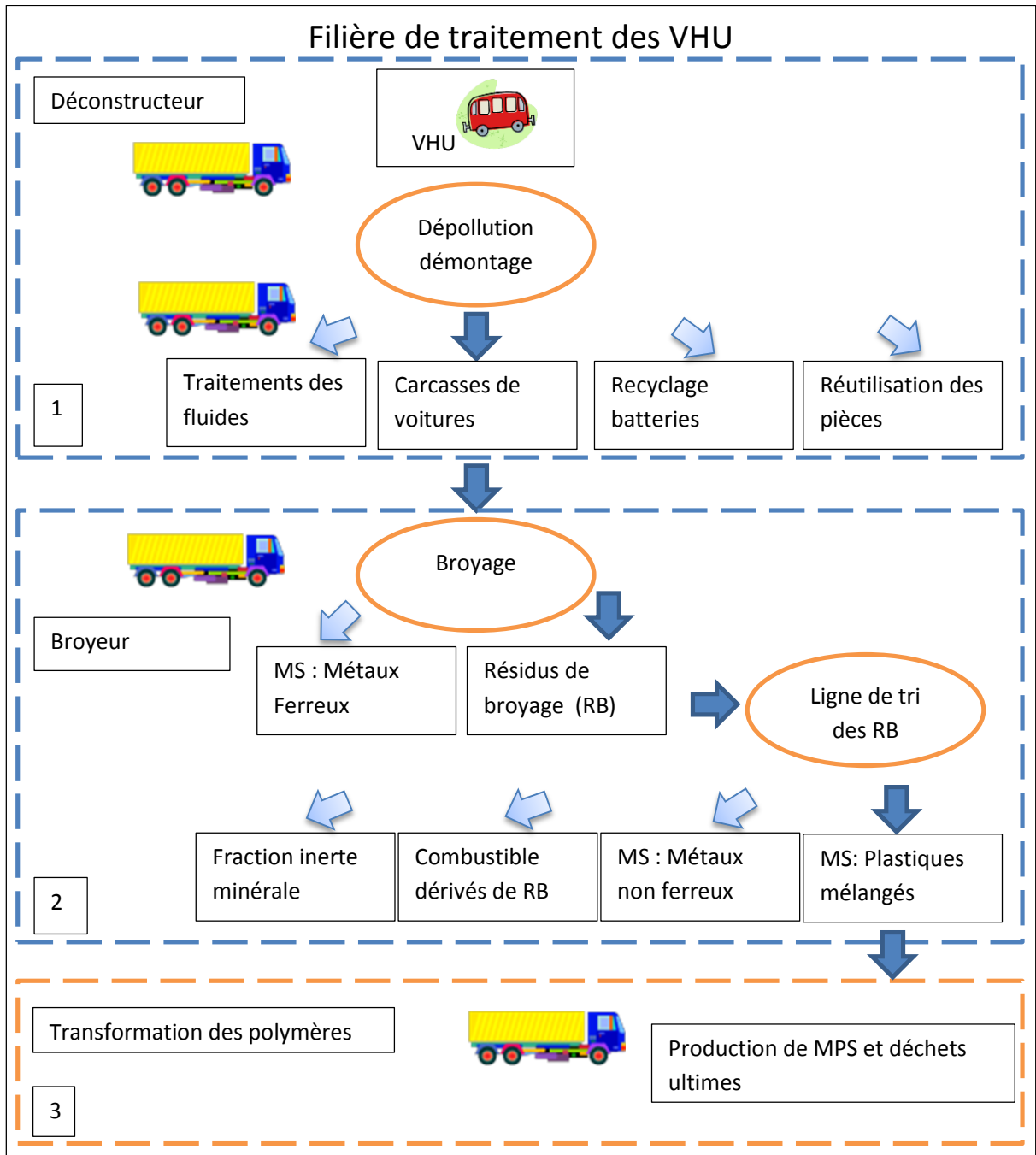


Figure 3-5 : Exemple de filière de traitement des VHU fin de vie actuel

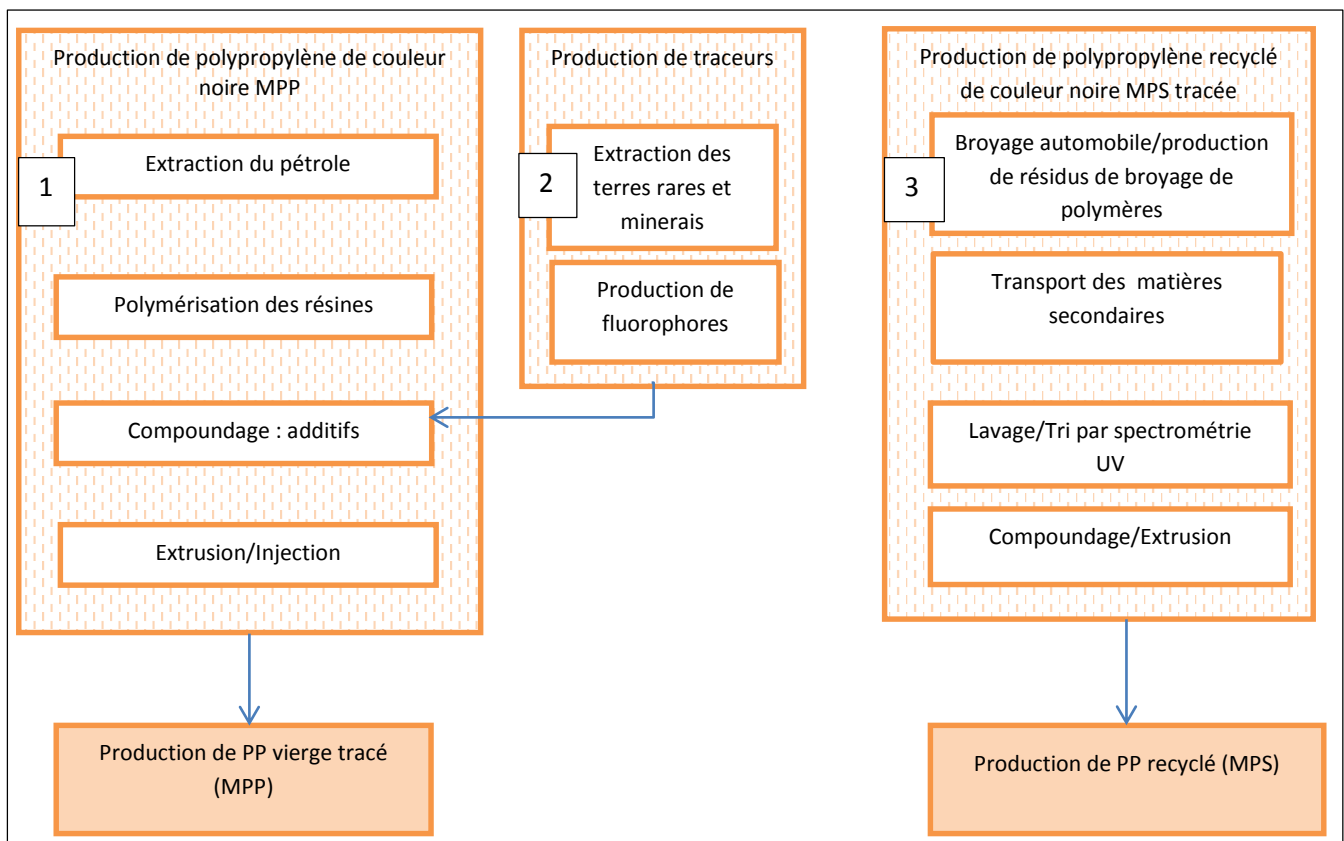


Figure 3-6 : Frontière du système étudié

### 3.3.3 Méthodologie d'évaluation des IE

La méthode Impact 2002+ a été choisie.

### 3.3.4 Type et sources de données

Des données génériques ECOINVENT et des données spécifiques collectées les partenaires du projet.

### 3.3.5 Qualité des données

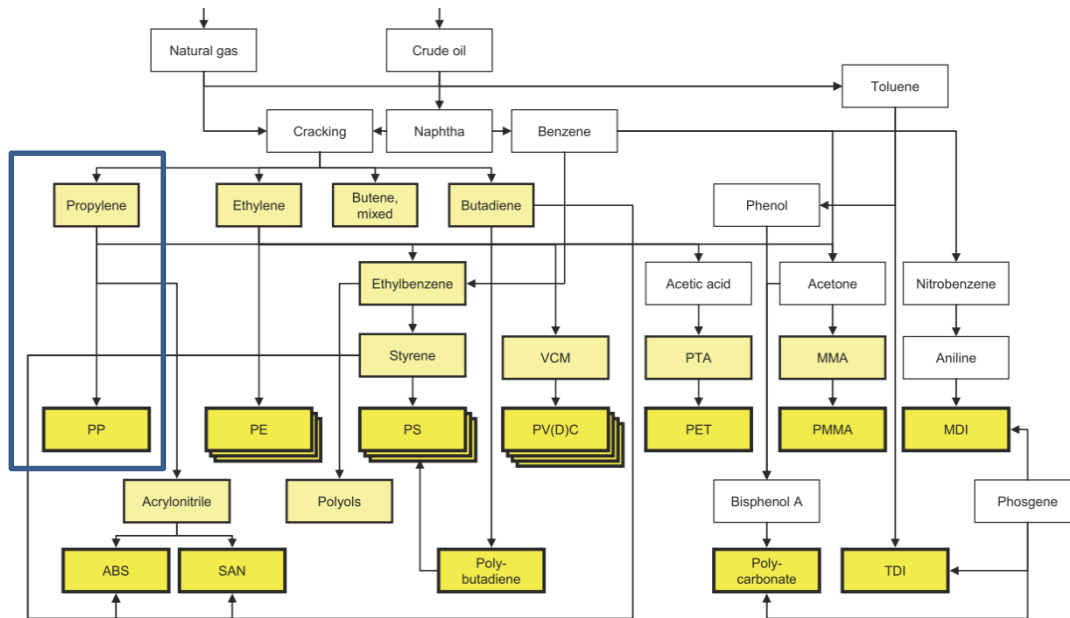
## 3.4 Inventaire de cycle de vie

### 3.4.1 Périmètre 1 : Production de polypropylène MPP

Le polypropylène est produit à partir du naphta (Figure 3-5) qui est une fraction issue de la distillation du pétrole. Le polypropylène qui sert à la fabrication de la résine PP est produit, ainsi que d'autres molécules comme l'éthylène, le butadiène, avec le craquage du naphta (Hischier 2007). Les données génériques de la base de donnée Ecoinvent ont été utilisées (Table 3-4).

**Table 3-4 : Données génériques Ecoinvent pour la production de polypropylène**

Polypropylène vierge	Granulé 1kg	Polypropylene granulate at plant/ RER U Source Ecoinvent
----------------------	-------------	--



**Figure 3-5 : Etapes de fabrication de la résine de polypropylène à partir du pétrole et du gaz naturel**

### 3.4.2 Périmètre 2 : Production des traceurs

Les impacts environnementaux de 4 traceurs ont été modélisés et évalués. Ces traceurs contiennent des oxydes métalliques avec ou sans terre rare dopés avec de l'euporium.

#### 3.4.2.1 Composition des traceurs

(Table 3-5)

Table 3-5 : Composition des traceurs en pourcentage massique

Eléments	Formule traceurs	BaMgAl <sub>16</sub> O <sub>27</sub> :Eu <sup>2+</sup> Mn <sup>2+</sup> , vert			BaMgAl <sub>16</sub> O <sub>27</sub> :Eu <sup>2+</sup> , bleu			YVO <sub>4</sub> : Eu <sup>3+</sup> , rouge			Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S: Eu <sup>3+</sup> , rouge		
		N mole	masse molaire	% massique	N mole	masse molaire	% massique	N mole	masse molaire	% massique	N mole	masse molaire	% massique
O	15,99	27	431,73	0,38	27	431,73	0,40	4	63,96	0,30	2	31,98	0,20
Mg	24,31	1	24,31	0,02	1	24,31	0,02						
Al	26,98	16	431,68	0,38	16	431,68	0,40						
S	32,06										1	32,06	0,20
V	50,94							1	50,94	0,24			
Mn	54,93	2,50	56,95	0,05									
Y	88,9							1	88,9	0,41	1	88,90	0,55
Ba	137,34	1	137,34	0,12	1	137,34	0,13						
Eu	151,96	2,50	56,95	0,05	2,37	53,95	0,05	0,32	10,73	0,05	0,21	8,05	0,05

### 3.4.2.2 *Généralités sur les terres rares*

Les terres rares (TR) font référence à un groupe de 17 éléments ayant des propriétés similaires. Ils sont classés en 2 groupes, selon leur masse atomique, les éléments légers et lourds. Le premier groupe qui va sur le tableau périodique du Lanthanium à l'Europium et le deuxième du Gadolinium au Lutétium, l'yttrium est ajouté à ce dernier groupe à cause de ses propriétés chimiques similaires. Les éléments de nombre atomique pair sont plus nombreux que les impairs et les éléments légers sont plus concentrés dans les minerais que les éléments lourds. Les TR sont trivalents à l'exception du Cérium (valence 4) et de l'Europium (valence 2). Les TR sont paramagnétiques à l'exception du Scandium, Yttrium, Lanthanium et Lutétium (Castor et al. 2006).

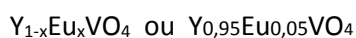
Les terres rares sous forme métal n'apparaissent pas naturellement mais se trouvent comme halides, carbonates, oxydes, phosphates et silicates. Les principaux gisements se trouvent dans 4 minerais, la Bastnäsite ((Ce, La)(CO<sub>3</sub>)F), Monazite ((Ce, La, Nd,Th)PO<sub>4</sub>), le Xenotime(YPO<sub>4</sub>) et les Latérites. Les deux premiers contiennent plutôt les éléments légers et le Xenotime et Latérite les éléments lourds. La Monazite contient des éléments radioactifs. Ces minerais apparaissent dans des dépôts ignés, sédimentaires ou dans des roches métamorphiques.

Dans les années 90 la production d'Yttrium provenant des Latérites du sud de la Chine a permis de répondre à la demande du marché à des prix plus compétitifs, ce qui a réduit la demande pour des concentrés d'Yttrium provenant de Monazite et Xenotime (Cordier 2012).

La Chine est le premier producteur d'Yttrium dans le monde. Les gisements les plus riches proviennent des argiles de Lognan/Jiangxi argile latéritique, des phosphates d'Yttrium (Xenotime) (YPO<sub>4</sub>) et des Monazites, concentrés respectivement en Yttrium à 65% et 59,3% et 2-3%.

Depuis 2009, le gouvernement chinois a annoncé des modifications à sa politique sur les minerais stratégiques. Ainsi, le gouvernement chinois a réduit ses quotas d'exportation et planifie de cesser entièrement l'exportation de certaines terres rares afin de garantir l'approvisionnement futur des industries chinoises. Par exemple, 95% de la production mondiale de HREO/Yttrium provient des argiles latéritiques chinoises de la région de Longnan/Jiangxi dans le sud de la Chine. Pour ces argiles, les experts estiment que la production se poursuivra au plus pour les 15-20 prochaines années.

### 3.4.2.3 *Les fluorophores : cas du vanadate d'Yttrium dopé Europium*



Le vanadate d'yttrium dopé avec de l'euporium (  $YVO_4 :Eu^{3+}$  ) est un luminophore rouge très efficace sous sa forme massive. Le spectre d'excitation possède une raie large et intense, dont le pic est situé vers 350 nm, correspond à l'absorption des groupements vanadates  $VO_4^{3-}$ . Les raies fines et peu intenses observées, par exemple à 396 nm et 467 nm, correspondent à des transitions  $4f_n - 4f_n$  de l'Europium. Le mécanisme d'excitation de luminescence (Valeur 2004) de l'ion Europium dans la matrice  $YVO_4$  se décompose en deux étapes successives :

- Une excitation via la matrice vanadate, à plus haute énergie,
- Un transfert d'énergie entre les groupements  $VO_4^{3-}$  et les ions  $Eu^{3+}$ .

Le mécanisme d'émission sous excitation UV a été étudié en détail et peut se décomposer en quatre étapes successives :

- Absorption de l'énergie excitatrice par les groupements vanadates (hôte)
- Migration de l'énergie absorbée au sein de la matrice
- Capture de l'énergie par un ion  $\text{Eu}^{3+}$  (activateur)
- Emission de l'Europium

Le rendement quantique de luminescence est fortement dépendant du taux de dopage et atteint une valeur maximale de 68% pour un optimum de concentration à 5% (Mialon 2009). La synthèse se fait par coprécipitation des sels d'Yttrium ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), d'Europium et d'orthovanadate ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Lors de la synthèse par précipitation de sels métalliques mise au point par Huignard, des nitrates d'Yttrium et d'Europium ont été utilisés comme sources d'ions  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$ , et de l'orthovanadate de Sodium comme source d'ions  $\text{VO}_4^{3-}$ .

Pour l'Aluminium Baryum Magnésium oxyde dopé Europium,  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ , le pourcentage atomique d'europium est compris entre 1 et 15% (Masaki et al. 2002).

#### 3.4.2.4 *Hypothèses pour la modélisation des éléments constituant les 4 fluorophores testés*

##### **Vanadium :**

Le Vanadium est un élément chimique, de symbole V et de numéro atomique 23. Les données d'impact environnemental sont issues de la base Idemat. L'extraction, la concentration et la fonte ainsi que les transports sont pris en compte dans la modélisation. Le contenu métallique moyen du minerai est 1,5 à 2,5 %. Les ressources évaluées sont 55,440 Mtonnes, par conséquent le vanadium n'est pas considéré comme un métal rare. Les pays producteurs principaux sont l'Afrique du Sud (49 %), la CEI (28 %), les États-Unis et la Chine. Transport à Rotterdam par bateau (Voir module Idemat sur SIMAPRO). Ces données sont anciennes (2000-2004) et donc de qualité faible.

##### **Yttrium :**

L'yttrium est un élément chimique, de symbole Y et de numéro atomique 39. L'yttrium n'est pas modélisé sur la base de données Ecoinvent. L'yttrium peut être extrait de minerai Xénotime et d'argiles latérites. Le Xenotime est un minerai concentré en Phosphate d'yttrium ( $\text{YPO}_4$ ). La concentration est comprise entre 59 et 61% selon les gisements exploités en Chine dans les mines du sud de Guangdong. Les argiles latéritiques (concentré en oxyde d'yttrium à 65%) (Figure 3-6) proviennent des mines de Longnan et ont une extrêmement faible quantité d'éléments radioactifs. La production d'yttrium provenant du minerai Xenotime et des argiles latéritiques n'est pas modélisée dans Ecoinvent. Les concentrations de ces deux types de minerais dépendent du gisement et de leur concentration (Table 3-6, Figure 3-6) et des techniques d'extraction utilisées (Figure 3-7).



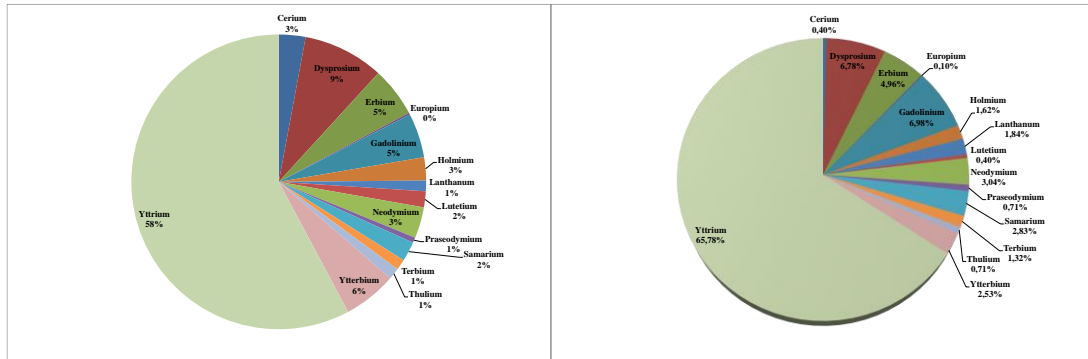


Figure 3-6 : Compositions des xenotime de Guandong et argiles latéritiques de Longnan en chine (Cordier 2012)

Le Xenotime et les argiles latéritiques sont des dépôts secondaires et leur extraction se fait respectivement dans des mines à ciel ouvert et in-situ. La bastnaésite est un minerai dur, il est extrait dans des mines à ciel ouvert ou souterraines. Les méthodes utilisées pour ces trois types de mines sont différentes. Généralement les mines à ciel ouvert sont plus économiques et plus sûres car elles ne nécessitent pas de forages. L'extraction de l'Yttrium des mines d'argiles se fait in situ en injectant des réactifs dans les couches de dépôt alors que pour les autres mines les minerais sont transportés après extraction dans des installations où ils sont broyés et concentrés.

*Discussion sur le choix des procédés d'extraction de l'Yttrium à partir des données génériques Ecoinvent :*

Deux études d'ACV sur l'impact des lampes basses consommation font références à l'Yttrium dans leur inventaire (Scholand et al. 2012, Garrett et al. 2009). Peu de données sont disponibles sur l'extraction de l'Yttrium à partir des argiles latéritiques. Les auteurs des deux études ont choisi respectivement : le module « phosphate rock » ou le module « rare earth concentrate, 70% REO, from bastnaésite, at beneficiation » pour modéliser la production de l'Yttrium

Le module Phosphate rock ( $P_2O_4$ ) peut être utilisé pour modéliser le procédé d'extraction du phosphate en prenant les concentrations de minerai du Xenotime. Le module Phosphate rock est représentatif de mines situées en Floride et au Maroc principalement à ciel ouvert comme en Chine où sont produits les phosphates d'Yttrium. Les procédés d'extraction sont similaires, le profil de production électrique est proche car les USA et la Chine utilise du charbon pour produire leur électricité.

La modélisation du Xenotime par le module « rare earth concentrate, 70% from bastnaésite n'est pas vraiment pertinent. Le minerai de xenotime se présente sous forme de sable alors que la Bastnaésite est un minerai plus dur et dont l'extraction est plus impactante. Par contre la Bastnaésite comme le Xenotime sont extraits dans des mines à ciel ouvert et en Chine.

### Europium :

L'Europium est un élément chimique, de symbole Eu et de numéro atomique 63. L'élément Europium est modélisé dans la base de données Ecoinvent (Althaus et al. 2007) (Figure 3-7) et provient du minerai de Bastnaésite extrait en Chine (Bayan Obo). Le minerai Bastnaésite est extrait de mines à ciel ouvert et concentré puis enrichi et enfin les différents oxydes de terres rares sont séparés. La méthode de concentration du minerai avec le solvant HCl est représentative de la méthode

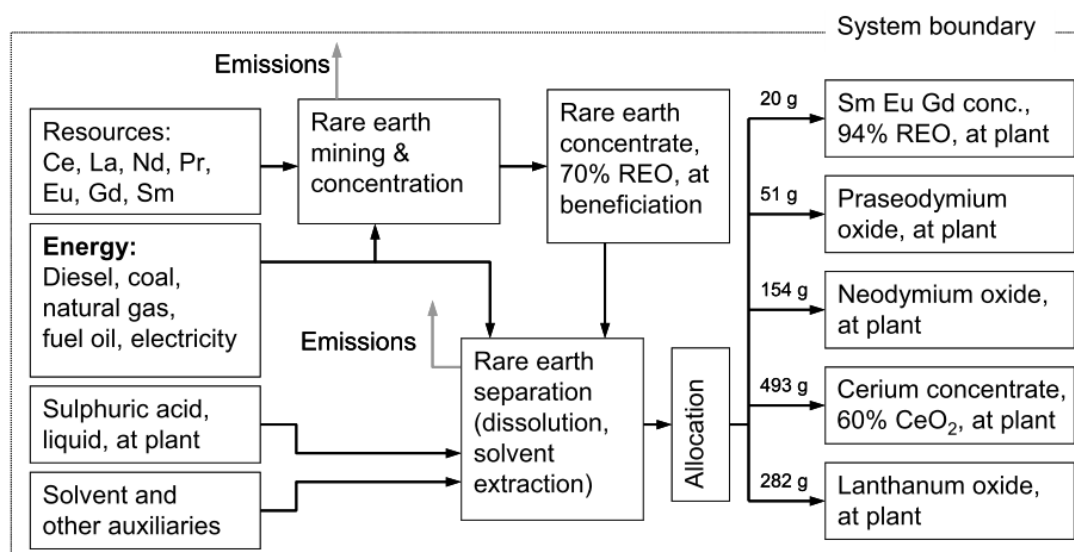
d'extraction en Chine, la méthode par calcination n'est pas pertinente car elle est uniquement représentative des méthodes d'extraction des mines des USA (Mountain Pass) (Figure 3-8).

**Table 3-6 : Concentration des éléments terres rares par type de minerais (source USGS)**

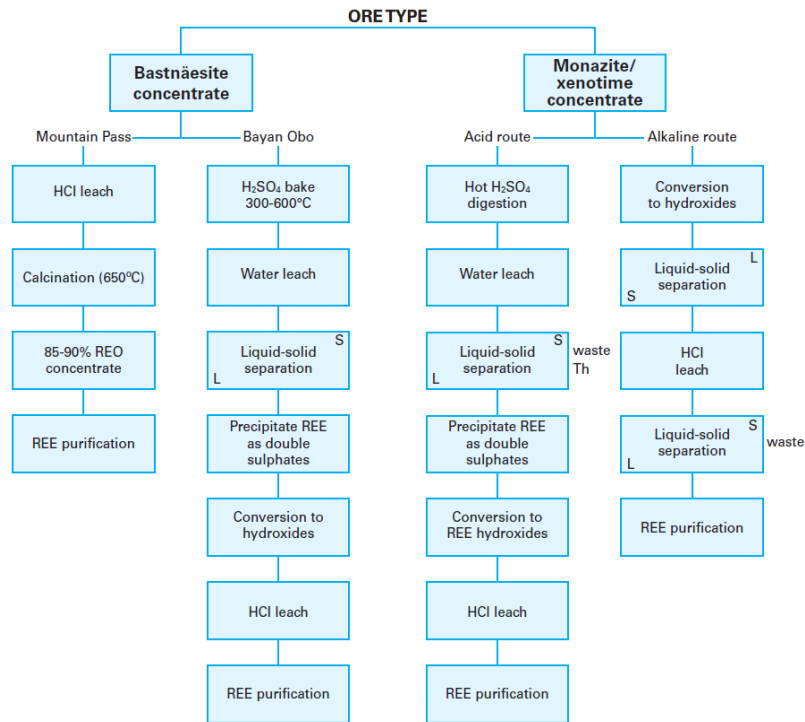
Rare earth	Bastnäsite		Monazite			
	Mountain Pass, CA, United States <sup>2</sup>	Bayan Obo, Inner Mongolia, China <sup>3</sup>	North Capel, Western Australia <sup>4</sup>	North Stradbroke Island, Queensland, Australia <sup>5</sup>	Green Cove Springs, FL, United States <sup>6</sup>	Nangang, Guangdong, China <sup>7</sup>
Cerium	49.10	50.00	46.00	45.80	43.70	42.70
Dysprosium	trace	0.1	0.7	0.60	0.9	0.8
Erbium	trace	trace	0.2	0.2	trace	0.3
Europium	0.1	0.2	0.053	0.8	0.16	0.1
Gadolinium	0.2	0.7	1.49	1.80	6.60	2.00
Holmium	trace	trace	0.053	0.1	0.11	0.12
Lanthanum	33.20	23.00	23.90	21.50	17.50	23.00
Lutetium	trace	trace	trace	0.01	trace	0.14
Neodymium	12.00	18.50	17.40	18.60	17.50	17.00
Praseodymium	4.34	6.20	5.00	5.30	5.00	4.10
Samarium	0.8	0.8	2.53	3.10	4.90	3.00
Terbium	trace	0.1	0.035	0.3	0.26	0.7
Thulium	trace	trace	trace	trace	trace	trace
Ytterbium	trace	trace	0.1	0.1	0.21	2.40
Yttrium	0.10	trace	2.40	2.50	3.20	2.40
Total	100	100	100	100	100	100

Rare earth	Monazite—Continued		Xenotime		Rare earth laterite	
	Eastern coast, Brazil <sup>8</sup>	Mount Weld, Australia <sup>9</sup>	Lahat, Perak, Malaysia <sup>2</sup>	Southeast Guangdong, China <sup>10</sup>	Xunwu, Jiangxi Province, China <sup>11</sup>	Longnan, Jiangxi Province, China <sup>11</sup>
Cerium	47.00	51.00	3.13	3.00	2.40	0.4
Dysprosium	0.4	0.2	8.30	9.10	trace	6.70
Erbium	0.1	0.2	6.40	5.60	trace	4.90
Europium	0.1	0.4	trace	0.2	0.5	0.10
Gadolinium	1.00	1.00	3.50	5.00	3.00	6.90
Holmium	trace	0.1	2.00	2.60	trace	1.60
Lanthanum	24.00	26.00	1.24	1.20	43.4	1.82
Lutetium	not determined	trace	1.00	1.80	0.1	0.4
Neodymium	18.50	15.00	1.60	3.50	31.70	3.00
Praseodymium	4.50	4.00	0.5	0.6	9.00	0.7
Samarium	3.00	1.80	1.10	2.20	3.90	2.80
Terbium	0.1	0.1	0.9	1.20	trace	1.30
Thulium	trace	trace	1.10	1.30	trace	0.7
Ytterbium	0.02	0.1	6.80	6.00	0.3	2.50
Yttrium	1.40	trace	61.00	59.30	8.00	65.00
Total	100	100	100	100	100	100



**Figure 3-7 : Schéma du modèle d'extraction, de concentration et de séparation des terres rares extraits de la bastnaésite (Althaus et al. 2007)**



**Figure 3-8 : Exemple de procédés de séparation des terres rares à partir de minerais Bastnaésite Monazite et Xenotime**

Dans la base de données Ecoinvent, les facteurs d'allocation des différents oxydes de terres rares extraits du minerai bastnaésite sont de type « économique » et ont été calculés à partir des cours des oxydes de terres rares en 2004 et 2012 pour l'Europium Samarium et gadolinium. Le principe de ce calcul est que, dans le cas de ressources coproduites, un facteur de contribution à l'impact le plus élevé est alloué à une ressource ayant une valeur élevée plutôt qu'à une ressource ayant une valeur moins élevée. Les cours 2012 (Table 3-7) ont été intégrés pour recalculer les facteurs d'allocation (Table 3-8). Pour respecter la méthode de calcul d'Ecoinvent la moyenne des prix du Praseodymium, Europium et Gadolinium a été faite. La conclusion est que les prix ont augmenté entre 2004 et 2012, mais les écarts des prix entre les matières sont restés proportionnellement identiques. Le facteur d'allocation des Praseodymium, Europium et Gadolinium était de 7,8% en 2004 et de 6% en 2012. L'écart étant faible, les facteurs d'allocations économiques de 2004 des données Ecoinvent ont été conservés.

**Table 3-7 : Prix des TR en aout 2011 (Metal Page, <http://www.metal-pages.com>)**

TR	Prix (US\$/kg) juin 2012	
	Métal	Oxyde
Cérium	41	22
Dysprosium	1500	1000
Europium	4000	2400
Gadolinium	160	101
Lanthanium	39	20
Néodymium	150	110
Praséodymium	175	110
Samarium	140	86
Terbium	3400	2000
Yttrium	160	130

**Table 3-8 : Facteurs d'allocation attribués aux terres rares produites à partir de minerai Bastnaésite de la mine de Bayan Obo chine**

Oxide purity 0,99%	pourcentage massique (%)	(\$/kg) 2004	(\$/%) massique	allocation (%)	(\$/kg) 2012	(\$/%) massique	allocation (%)
cerium oxide at plant	49,30	2	0,74	22,1	22	10,85	26
lanthanum oxide at plant	28,20	2	0,49	14,7	20	5,64	14
néodymium oxide at plant	15,40	9	1,37	40,9	110	16,94	41
Praseodymium oxide at plant	5,10	10	0,49	14,6	110	5,61	14
samarium europium gadolinium concentrate oxide at plant	2,00	13	0,26	<b>7,8</b>	115	2,30	<b>6</b>
<b>total</b>	100		3,35	100		41,33	100

### 3.4.2.5 *Données d'inventaire*

Les fluorophores n'étant pas modélisés dans les bases de données d'ACV, une approche de calcul stœchiométrique a été choisie. La proportion des éléments chimiques de la formule de chaque fluorophore a été utilisée (Table 3-9, Table 3-10, Table 3-11, Table 3-12).

**Table 3-9 : Données d'inventaire du traceur BaMgAl<sub>16</sub>O<sub>27</sub>:Eu<sup>2+</sup>Mn<sup>2+</sup> (T1)**

T1 : BaMgAl <sub>16</sub> O <sub>27</sub> :Eu <sup>2+</sup> Mn <sup>2+</sup> , vert	module	% selon la concentration du minerai	remarques
<b>Ba : 12%</b>	Magnesium, at plant/RER U	12%	La production de magnésium représente la production de baryum
<b>Mg : 2%</b>	Magnesium, at plant/RER U	2%	
<b>Al : 38%</b>	Aluminum, primary, at plant/RER U	38%	
<b>Eu : 5%</b>	Samarium, europium, gadolinium concentrate, 94% rare earth oxide, at plant/CN S	6,4%	La concentration du minerai n'étant pas de 100% il faut 6,4% au lieu de 5% d'oxyde
<b>Mn : 5%</b>	Manganese, at regional storage/RER U	5%	
<b>O : 38%</b>	Oxygen, liquid at plant/RER SNI	38%	

Table 3-10 : Donnée d'inventaire du traceur BaMgAl<sub>16</sub>O<sub>27</sub>:Eu<sup>2+</sup> (T2)

T2 : BaMgAl <sub>16</sub> O <sub>27</sub> :Eu <sup>2+</sup> (bleu)	module	% selon la concentration du minerai	remarques
<b>Ba : 13%</b>	Magnesium, at plant/RER U	13%	La production de Magnésium est similaire à la production de baryum
<b>Mg : 2%</b>	Magnesium, at plant/RER U	2%	
<b>Al : 40%</b>	Aluminum, primary, at plant/RER U	40%	La concentration du minerai n'étant pas de 100% il faut 6,4% au lieu de 5% d'oxyde
<b>Eu : 5%</b>	Samarium europium gadolinium concentrate, 94% rare earth oxide, at plant/CN S	6,4%	
<b>O : 40%</b>	Oxygen, liquid at plant/RER SNI	40%	

Table 3-11 : Données d'inventaire du traceur YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> (T3)

T3 : YVO <sub>4</sub> : Eu <sup>3+</sup> (rouge)	module	% selon la concentration du minerai	remarques
<b>Y : 41%</b>	Phosphate rock, as P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , beneficiated, dry, at plant/MA U	41%	Le phosphate représente la production de phosphate d'yttrium
<b>V : 24%</b>	Vanadium I	24%	
<b>Eu : 5%</b>	Samarium europium gadolinium concentrate, 94% rare earth oxide, at plant/CN S	6,4%	La concentration du minerai n'étant pas de 100% il faut 6,4% d'oxyde au lieu de 5%
<b>O : 30%</b>	Oxygen, liquid at plant/RER SNI	30%	

Table 3-12 : Données d'inventaire du traceur Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S: Eu<sup>3+</sup> (T10)

T10 : Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S: Eu <sup>3+</sup> (rouge)	module	% selon la concentration du minerai	remarques
Y : 55%	Phosphate rock, as P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , beneficiated, dry, at plant/MA U	55%	Le phosphate représente la production de phosphate d'yttrium
S : 20%	Secondary sulphur, at refinery/RER U	20%	
Eu : 5%	Samarium europium gadolinium concentrate, 94% rare earth oxide, at plant/CN S	6,4%	La concentration du minerai n'étant pas de 100%, il faut 6,4% au lieu de 5% d'oxyde
O : 20%	Oxygen, liquid at plant/RER SNI	20%	

### 3.4.3 Périmètre 3: Production de Polypropylène MPS (recyclé)

L'impact environnemental du polypropylène est égal à celui des procédés de la chaîne de recyclage. La modélisation de la chaîne de production de Polypropylène recyclé (MPS) issu de résidus de broyage automobile comprend dans une première étape (Figure 3-9), le traitement des VHU : la collecte, la dépollution, le broyage des VHU et la concentration d'une fraction de polypropylène issue des résidus de broyage, dans une deuxième étape, la transformation du PP en granulés : le transport des matières des sites de broyage au site du transformateur, le broyage de plastiques, le lavage, le tri et l'extrusion de granulés. Les données moyennées de ces deux étapes de traitement sont issues d'essais (Table 3-13) réalisés chez la société Galloo, BMW, PO publiées (Froelich et al. 2011) et de données internes. Les données accessibles pour le tri, broyage et extrusion sont principalement les consommations électriques. Il y a 1,39 kg en moyenne de concentré de PP qui sortent du broyeur de véhicules hors d'usage et qui entre chez le transformateur pour produire en sortant 1kg produit de PP granulés.

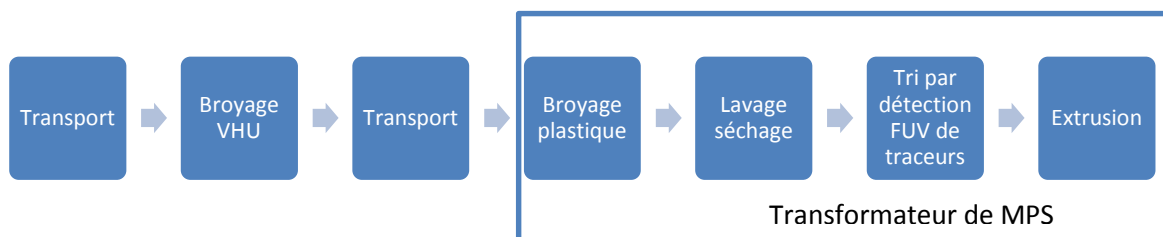


Figure 3-9 : Schéma de traitement d'un véhicule hors d'usage

**Table 3-13 : Donnée d'inventaire du traitement d'un véhicule hors d'usage**

<b>Traitement des VHU</b>	Transport Particuliers/déconstructeurs	15km/VHU	Transporteur passagers E3
	Transport déconstructeurs/broyeurs	400km/VHU	Lorry>32t E3
	Broyage VHU	2.5KWh/t	Electricity mix UCPTÉ U
	Transport Matière secondaire	1000km	Lorry>32t Euro3
<b>Lavage pour 1,39 t d'entrant concentré de PP</b>			
		200l d'eau	Rain water
		3,34 KWh/t	Electricity mix UCPTÉ U
<b>Tri pour 3,6 t entrantes par heure et 72% en masse de particules éjectées</b>			
<b>Transformation</b>	Consommation convoyeur	1,644KWh	Electricity mix UCPTÉ U
	Consommation spectro sans climatisation	1,922KWh	Electricity mix UCPTÉ U
	Consommation buse	0,44Kwh	Electricity mix UCPTÉ U
	Consommation compresseur d'air	87m <sup>3</sup> d'air	Compressor air >30KW, 7 bar gauge at supply network
	<b>Production de granulés pour 1 t</b>		
	Broyage, Homogénéisation, Extrusion, conditionnement en sac	500KWh	Electricity mix UCPTÉ U
	Ajout de colorant et antioxydant + anti UV	Noir de carbone : 5kg Antioxydant anti UV : 1kg	Carbone black chemical organic
	Enfouissement des déchets	0,390t de déchets	Disposal, plastics, mixture, 15.3% water, to sanitary landfill/CH U

## 3.5 Calcul des impacts

### 3.5.1 Profil environnemental des traceurs

Le profil environnemental des traceurs T1 et T2 montre que ce sont les productions d'Aluminium, de Europium et Baryum qui sont les plus impactantes pour toutes les catégories d'impact (Figure 3-11, Figure 3-10).

Le profil du traceur T3 montre que ce sont les productions de Vanadium et Europium qui sont les plus impactantes pour toutes les catégories d'impact et pour le T10 l'Europium (Figure 3-12, Figure 3-13).

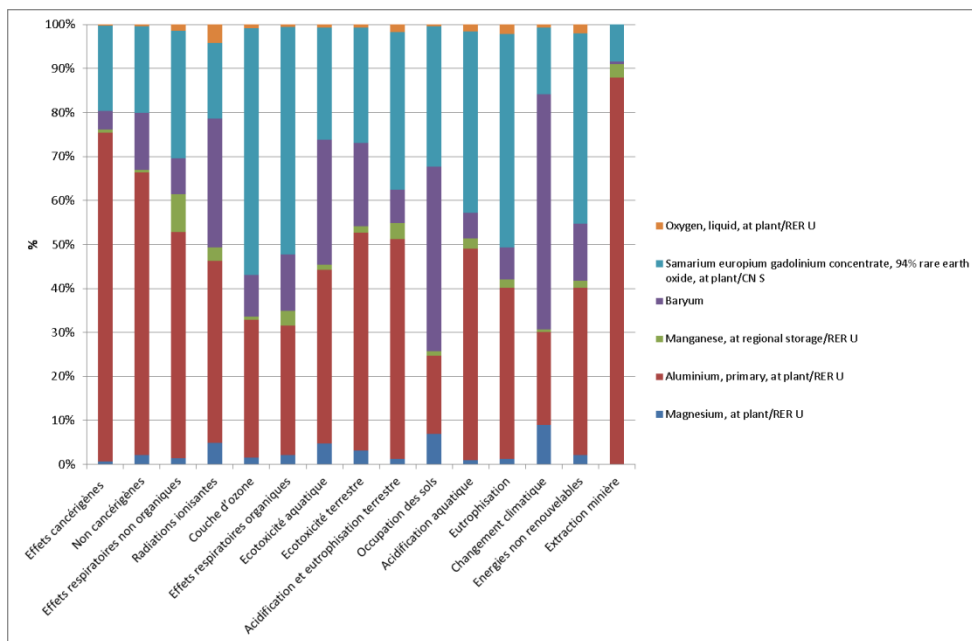


Figure 3-10 : Profil environnemental de 1kg de T1

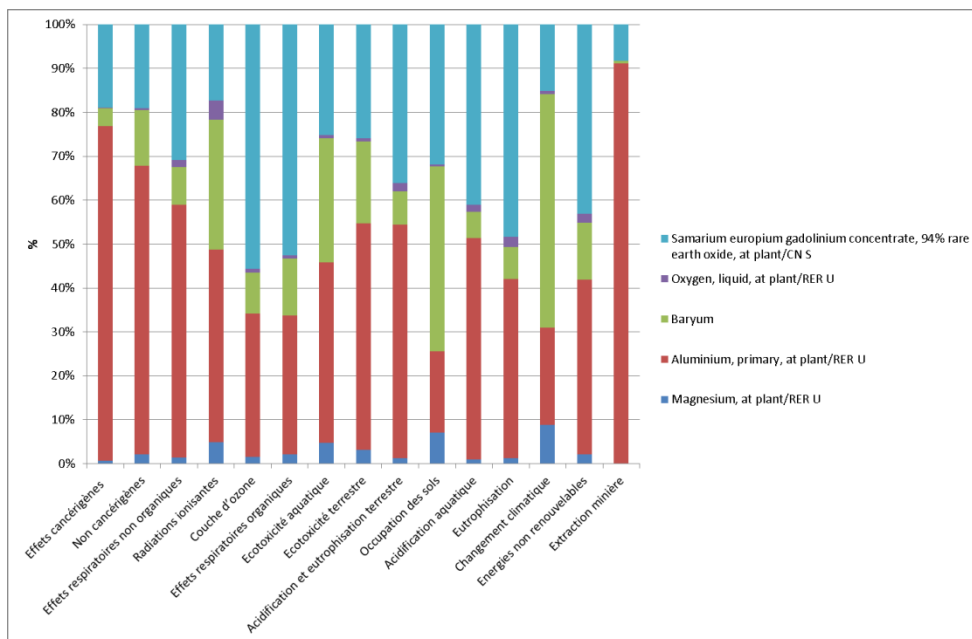


Figure 3-11 : Profil environnemental de 1kg de T2



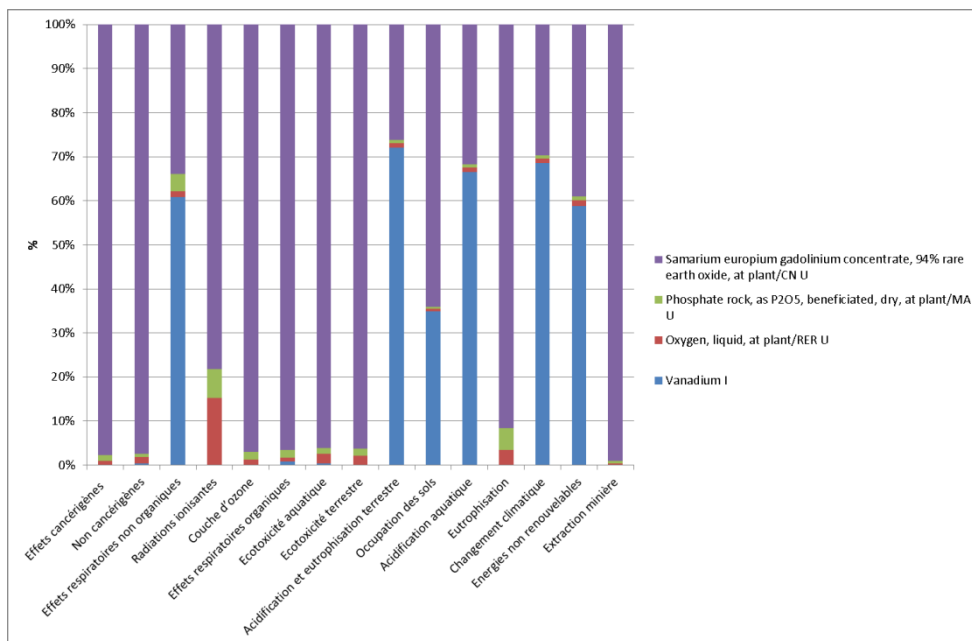


Figure 3-12 : Profil environnemental de 1k de T3

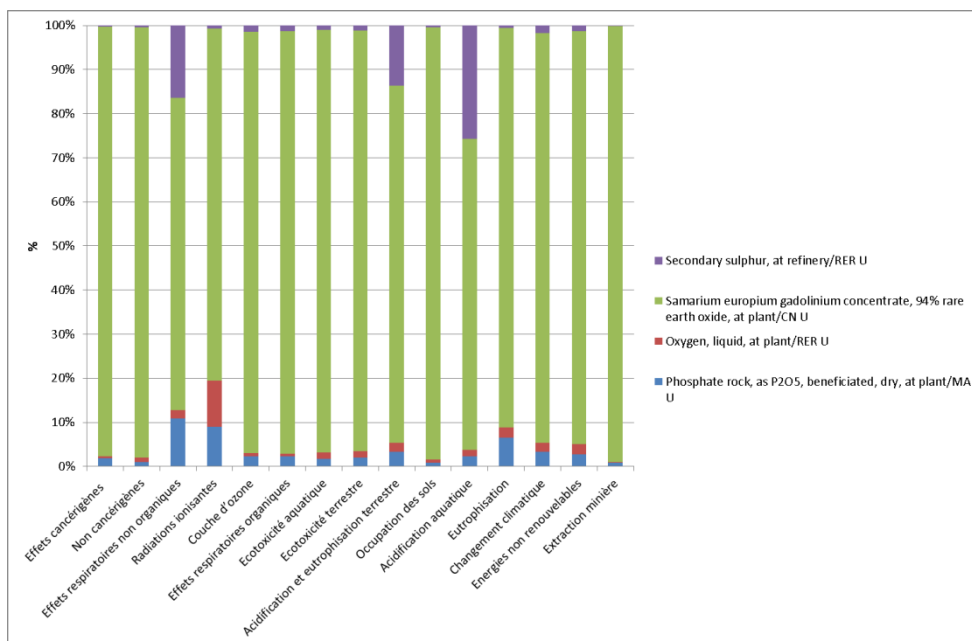


Figure 3-13 : Profil environnemental de 1kg de T10

### 3.5.2 Comparaison des impacts environnementaux des traceurs

Les catégories d'impacts les plus importants pour les quatre traceurs, après normalisation des résultats, sont les effets sur le changement climatique, le prélèvement sur les ressources non renouvelables et sur la santé humaine (Carcinogène, non carcinogène, effet respiratoire (particules de poussières fines) et pour le traceur T1 et T2 des effets sur la qualité de l'Ecosystème (écotoxicité terrestre) (Table 3-14, Figure 3-14). Ces impacts sont à comparer avec les impacts de la production de polypropylène.

Table 3-14 : Comparaison des impacts environnementaux des traceurs en Pt pour 1kg (score unique)

catégories	T1	T2	T3	T10
<b>Total</b>	4,48E-03	4,47E-03	3,10E-03	1,26E-03
<b>Total%</b>	100,00	99,60	69,09	28,19
<b>Effets cancérigènes</b>	9,61E-05	9,93E-05	1,91E-05	1,92E-05
<b>Non cancérigènes</b>	1,13E-04	1,16E-04	2,29E-05	2,28E-05
<b>Effets respiratoires non organiques</b>	7,69E-04	7,24E-04	6,58E-04	3,15E-04
<b>Radiations ionisantes</b>	9,01E-06	8,96E-06	1,98E-06	1,93E-06
<b>Couche d'ozone</b>	1,34E-07	1,35E-07	7,75E-08	7,87E-08
<b>Effets respiratoires organiques</b>	7,33E-07	7,19E-07	3,92E-07	3,94E-07
<b>Ecotoxicité aquatique</b>	3,84E-06	3,87E-06	1,01E-06	1,02E-06
<b>Ecotoxicité terrestre</b>	1,22E-04	1,24E-04	3,32E-05	3,36E-05
<b>Acidification et eutrophisation terrestre</b>	8,74E-06	8,65E-06	1,20E-05	3,86E-06
<b>Occupation des sols</b>	6,40E-06	6,40E-06	3,18E-06	2,08E-06
<b>Changement climatique</b>	2,29E-03	2,30E-03	1,17E-03	3,75E-04
<b>Energies non-renouvelables</b>	1,05E-03	1,06E-03	1,17E-03	4,89E-04
<b>Extraction minière</b>	8,03E-06	8,15E-06	6,84E-07	6,85E-07

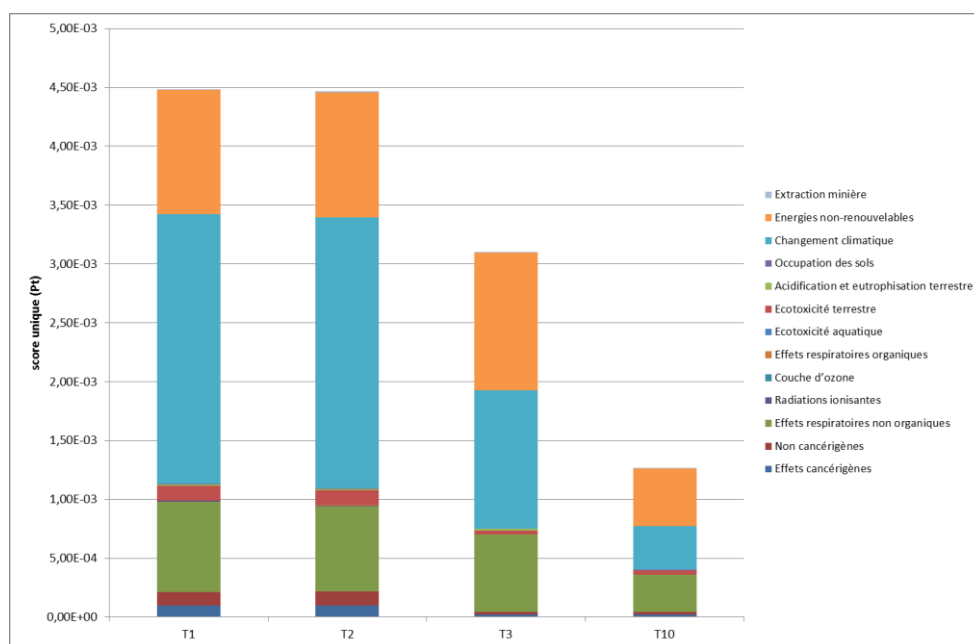


Figure 3-14 : Comparaison des impacts environnementaux des traceurs pour 1kg (score unique)

### 3.5.3 Comparaison de la production de Polypropylène vierge et du traceur T3

L'impact, en caractérisation (Table 3-16, Figure 3-15) et score unique (Table 3-16, Figure 3-16) du traceur T3 concentré à 30ppm représente 0,01% de celui du polypropylène.

Table 3-15 : Profil environnemental du PP+ T3 30ppm (caractérisation)

Catégorie d'impact	Polypropylène	YVO4: Eu3+
Effets cancérigènes	3,51E-01	1,45E-06
Non cancérigènes	4,97E-03	1,74E-06
Effets respiratoires non organiques	8,65E-04	2,00E-07
Radiations ionisantes	1,06E-01	2,00E-03
Couche d'ozone	5,31E-10	1,57E-11
Effets respiratoires organiques	2,25E-03	3,91E-08
Ecotoxicité aquatique	1,32E+01	8,31E-03
Ecotoxicité terrestre	7,72E-02	1,73E-03
Acidification et eutrophisation terrestre	2,19E-02	4,73E-06
Occupation des sols	5,46E-05	1,20E-06
Acidification aquatique	6,15E-03	1,67E-06
Eutrophisation	1,38E-04	3,71E-08
Changement climatique	1,81E+00	3,48E-04
Energies non renouvelables	7,58E+01	5,35E-03
Extraction minière	5,08E-05	3,12E-06

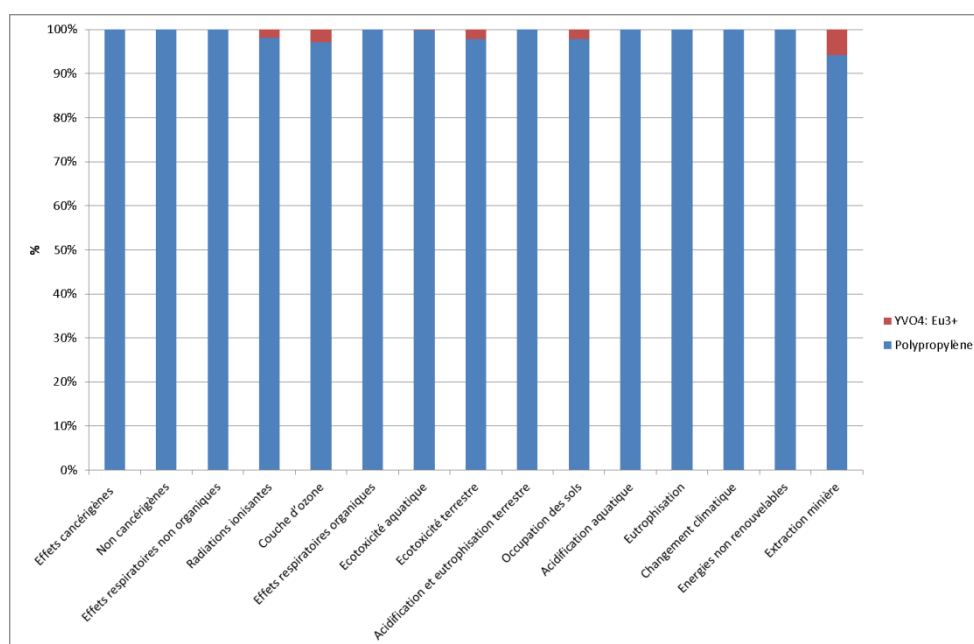


Figure 3-15 : Profil environnemental du PP+T3 30ppm (caractérisation)

Table 3-16 : Profil environnemental du PP+T3 30ppm (score unique)

Catégorie d'impact	Polypropylène, granulate, at plant/RER U	YVO4: Eu <sup>3+</sup>
<b>Total</b>	9,10E-04	9,29E-08
<b>Total %</b>	100	0,01
<b>Effets cancérigènes</b>	1,38E-04	5,74E-10
<b>Non cancérigènes</b>	1,96E-06	6,86E-10
<b>Effets respiratoires non organiques</b>	8,54E-05	1,97E-08
<b>Radiations ionisantes</b>	3,14E-09	5,93E-11
<b>Couche d'ozone</b>	7,86E-11	2,32E-12
<b>Effets respiratoires organiques</b>	6,75E-07	1,17E-11
<b>Ecotoxicité aquatique</b>	4,83E-08	3,04E-11
<b>Ecotoxicité terrestre</b>	4,46E-08	9,97E-10
<b>Acidification et eutrophisation terrestre</b>	1,66E-06	3,59E-10
<b>Occupation des sols</b>	4,35E-09	9,54E-11
<b>Changement climatique</b>	1,83E-04	3,52E-08
<b>Energies non-renouvelables</b>	4,99E-04	3,52E-08
<b>Extraction minière</b>	3,34E-10	2,05E-11

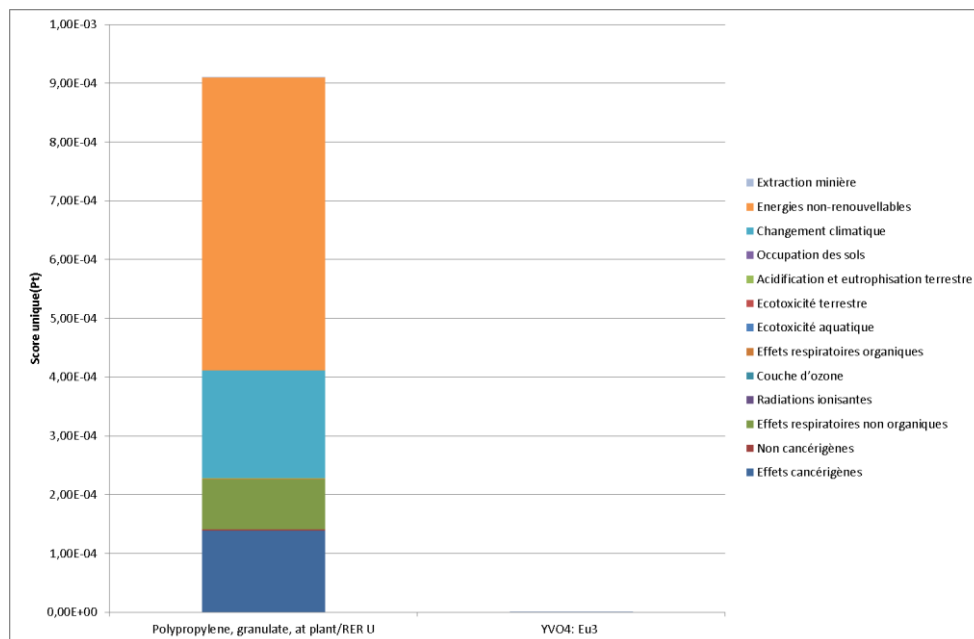


Figure 3-16 : Profil environnemental du PP+T3 30ppm (score unique)

### 3.5.4 Profil environnemental du polypropylène recyclé

#### 3.5.4.1 Focus sur la chaîne des procédés de recyclage

L'impact de la production de polypropylène recyclé MPS est égal à l'impact de la chaîne des procédés de recyclage.

L'étape la plus impactante des procédés de recyclage pour la production de PP recyclé est l'étape de « broyage/ extrusion » (Table 3-17, Figure 3-17), les autres procédés représentent quelques pourcentages chacun.

Les limites de la modélisation du PP recyclé sont géographiques, la modélisation n'est valable qu'en France.

Table 3-17 : Impacts environnementaux des différents procédés de de recyclage (score unique)

Catégorie d'impact	Broyage VHU	Logistique VHU	Lavage	Tri NIR	Broyage /Extrusion PP	Enfouissement déchets de plastique
<b>Total</b>	5,47E-06	9,25E-07	6,68E-07	1,56E-06	8,72E-05	4,01E-06
<b>Total%</b>	6,27	1,06	0,77	1,78	100,00	4,60
<b>Effets cancérigènes</b>	2,32E-08	9,51E-09	4,11E-09	7,57E-09	4,01E-07	3,00E-08
<b>Non cancérigènes</b>	4,29E-08	9,83E-09	7,21E-09	1,97E-08	6,61E-07	3,40E-08
<b>Effets respiratoires non organiques</b>	1,21E-06	3,07E-07	1,46E-07	3,46E-07	1,92E-05	8,66E-07
<b>Radiations ionisantes</b>	4,30E-08	7,06E-10	4,92E-09	1,31E-08	6,39E-07	3,28E-09
<b>Couche d'ozone</b>	1,27E-10	6,09E-11	1,52E-11	7,93E-11	2,89E-09	1,79E-10
<b>Effets respiratoires organiques</b>	5,08E-10	5,81E-10	7,02E-11	1,94E-10	9,12E-09	1,70E-09
<b>Ecotoxicité aquatique</b>	2,83E-09	5,63E-10	1,89E-08	1,38E-09	4,36E-08	2,08E-09
<b>Ecotoxicité terrestre</b>	7,55E-08	5,41E-08	9,90E-09	5,98E-08	1,19E-06	5,96E-08
<b>Acidification et eutrophisation terrestre</b>	1,65E-08	7,53E-09	1,99E-09	4,69E-09	2,58E-07	1,73E-08
<b>Occupation des sols</b>	2,94E-09	1,64E-09	1,41E-09	3,15E-09	4,59E-08	4,66E-08
<b>Changement climatique</b>	1,71E-06	2,52E-07	2,03E-07	4,63E-07	2,68E-05	2,11E-06
<b>Energies non-renouvelables</b>	2,33E-06	2,82E-07	2,71E-07	6,37E-07	3,81E-05	8,42E-07
<b>Extraction minière</b>	2,19E-10	1,60E-10	5,65E-11	2,46E-10	4,06E-09	6,77E-10

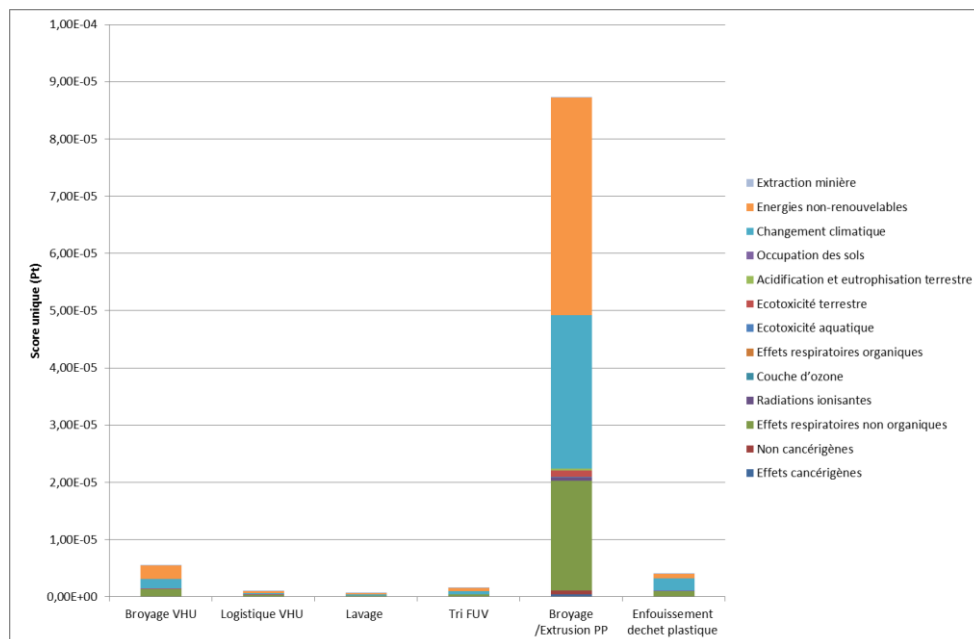


Figure 3-17 : Impacts environnementaux des différents procédés de de recyclage (score unique)

### 3.5.4.2 Focus sur le procédé de tri par fluorescence UV

L'étape la plus impactante du procédé de tri spectrométrique couplé à un convoyeur industriel est l'éjection (soufflettes à air comprimé) des particules de polymère après identification par le spectromètre UV (Table 3-18, Figure 3-18).

Table 3-18 : Impacts environnementaux de détection et tri spectrométrique UV (score unique)

Catégorie d'impact	Electricity mix UCPTE U	Compressed air, average installation, >30kW, 7 bar gauge, at supply network/RER U
<b>Total</b>	2,7E-07	1,28599E-06
<b>Total %</b>	21,01443	100
<b>Effets cancérigènes</b>	6E-10	6,96989E-09
<b>Non cancérigènes</b>	4,12E-09	1,55692E-08
<b>Effets respiratoires non organiques</b>	6,18E-08	2,84031E-07
<b>Radiations ionisantes</b>	3,65E-09	9,48627E-09
<b>Couche d'ozone</b>	5,08E-11	2,84939E-11
<b>Effets respiratoires organiques</b>	7,33E-11	1,20995E-10
<b>Ecotoxicité aquatique</b>	1,92E-10	1,18587E-09
<b>Ecotoxicité terrestre</b>	9,1E-10	5,88944E-08
<b>Acidification et eutrophisation terrestre</b>	8,94E-10	3,79445E-09
<b>Occupation des sols</b>	2,39E-09	7,55793E-10
<b>Changement climatique</b>	7,82E-08	3,84949E-07
<b>Energies non-renouvelables</b>	1,17E-07	5,1996E-07
<b>Extraction minière</b>	7,06E-12	2,39201E-10

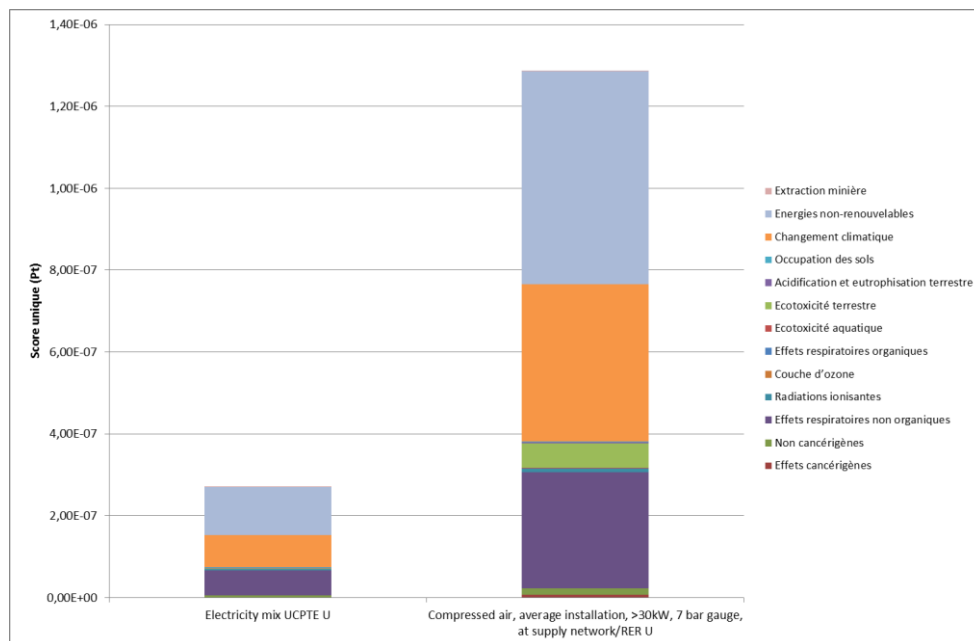


Figure 3-18 : Impacts environnementaux de détection et tri spectrométrie UV (score unique)

### 3.5.5 Comparaison polypropylène vierge tracé versus polypropylène recyclé

#### 3.5.5.1 Caractérisation

La comparaison des deux matières montre que la MPS est plus impactante en pourcentage pour certaines catégories d'impacts. En valeur absolue ces impacts sont peu significatifs comme le montre l'analyse des valeurs en score unique. Il n'y donc pas de transfert d'impact par le recyclage du PP (Table 3-19, Figure 3-19).

Table 3-19 : Comparaison polypropylène vierge tracé versus polypropylène recyclé en % (caractérisation)

Catégorie d'impact	PP +T3	PP RECYCLE (techno traçage)
Effets cancérigènes	100,00	0,34
Non cancérigènes	100,00	39,49
Effets respiratoires non organiques	100,00	25,81
Radiations ionisantes	0,45	100,00
Couche d'ozone	2,41	100,00
Effets respiratoires organiques	100,00	1,80
Ecotoxicité aquatique	69,65	100,00
Ecotoxicité terrestre	3,14	100,00
Acidification et eutrophisation terrestre	100,00	18,38
Occupation des sols	4,37	100,00
Acidification aquatique	100,00	23,37
Eutrophisation	100,00	69,64
Changement climatique	100,00	17,25
Energies non renouvelables	100,00	8,50
Extraction minière	6,55	100,00

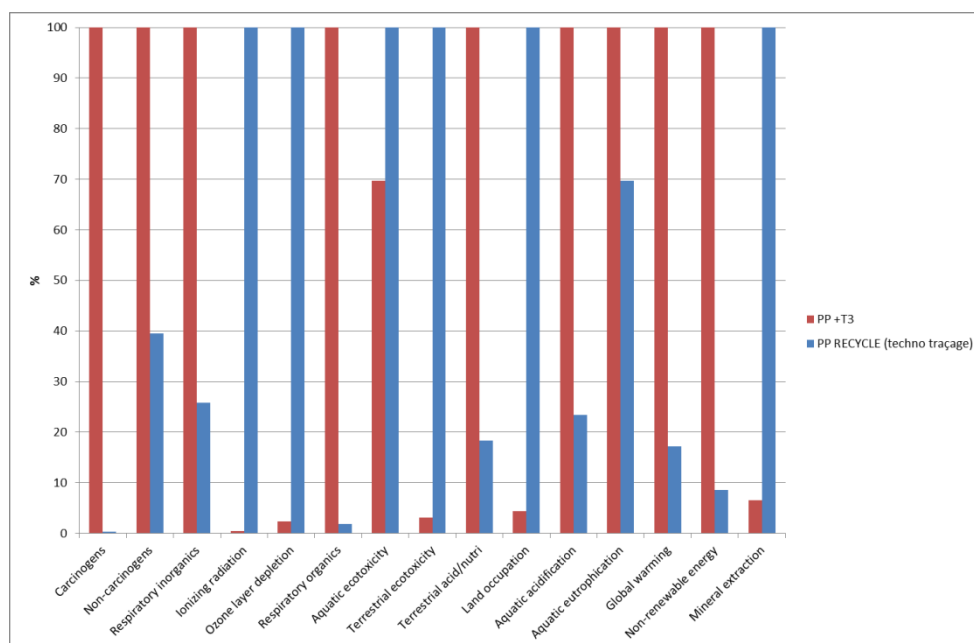


Figure 3-19 : Comparaison polypropylène vierge tracé versus polypropylène recyclé (caractérisation)

### 3.5.5.2 *Score unique*

(Table 3-20, Figure 3-20).

Table 3-20 : Comparaison polypropylène vierge tracé versus polypropylène recyclé en Pt (score unique)

Catégorie d'impact	PP +T3	PP RECYCLE (techno traçage)
<b>Total</b>	9,10E-04	9,99E-05
<b>Total%</b>	100,00	10,98
<b>Effets cancérigènes</b>	1,38E-04	4,76E-07
<b>Non cancérigènes</b>	1,96E-06	7,75E-07
<b>Effets respiratoires non organiques</b>	8,54E-05	2,2E-05
<b>Radiations ionisantes</b>	3,2E-09	7,04E-07
<b>Couche d'ozone</b>	8,09E-11	3,35E-09
<b>Effets respiratoires organiques</b>	6,75E-07	1,22E-08
<b>Ecotoxicité aquatique</b>	4,83E-08	6,93E-08
<b>Ecotoxicité terrestre</b>	4,56E-08	1,45E-06
<b>Acidification et eutrophisation terrestre</b>	1,66E-06	3,06E-07
<b>Occupation des sols</b>	4,44E-09	1,02E-07
<b>Changement climatique</b>	0,000183	3,15E-05
<b>Energies non-renouvelables</b>	0,000499	4,24E-05
<b>Extraction minière</b>	3,55E-10	5,42E-09



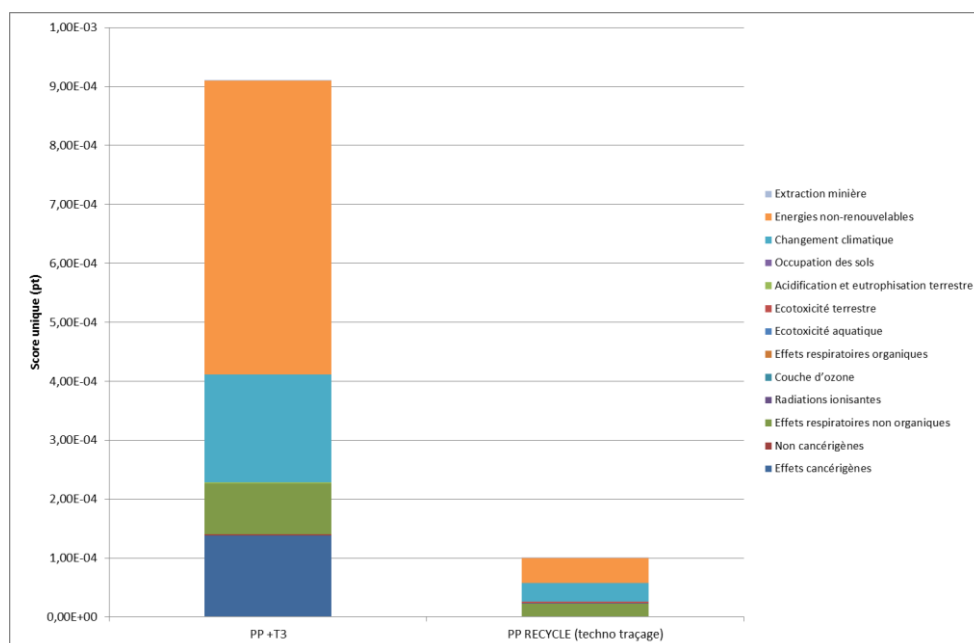


Figure 3-20 : Comparaison polypropylène vierge tracé versus polypropylène recyclé (score unique)

### 3.5.6 Etude de sensibilité

#### 3.5.6.1 Augmentation de l'impact du traceur T3 par 100

Dans le cas où l'impact du traceur T3 aurait été sous-évalué, si l'impact est multiplié par 100, soit une concentration de 3000ppm, l'impact du traceur serait de 1% par rapport à celui de la production de PP.

#### 3.5.6.2 Comparaison du traceur YVO4: Eu<sup>3+</sup> avec les modules phosphate et oxyde de terres rares pour représenter l'extraction de l'Yttrium

En comparant les deux modélisations, la différence en score unique est de 6 % supérieure pour l'oxyde de terre rare de la bastnaésite par rapport au phosphate (Table 3-21, Figure 3-21). Cette différence est négligeable par rapport à l'impact de la fabrication du polypropylène qui est 100 fois plus importante en ordre de grandeur.

Table 3-21 : Comparaison des résultats de la modélisation du traceur avec les modules phosphate et oxyde de terres rares pour la même concentration

Catégorie d'impact	YVO4: Eu3 (Rare Earth oxide)	YVO4: Eu3 (phosphate)
<b>Total</b>	3,28E-03	3,10E-03
<b>Total%</b>	100,00	94,38
<b>Effets cancérigènes</b>	2,05E-05	1,91E-05
<b>Non cancérigènes</b>	2,53E-05	2,29E-05
<b>Effets respiratoires non organiques</b>	0,000724	0,000658
<b>Radiations ionisantes</b>	2,32E-06	1,98E-06
<b>Couche d'ozone</b>	1,14E-07	7,75E-08
<b>Effets respiratoires organiques</b>	4,31E-07	3,92E-07
<b>Ecotoxicité aquatique</b>	1,32E-06	1,01E-06
<b>Ecotoxicité terrestre</b>	4,54E-05	3,32E-05
<b>Acidification et eutrophisation terrestre</b>	1,27E-05	1,2E-05
<b>Occupation des sols</b>	5,84E-06	3,18E-06
<b>Changement climatique</b>	0,001219	0,001173
<b>Energies non-renouvelables</b>	0,001225	0,001173
<b>Extraction minière</b>	7,52E-07	6,84E-07

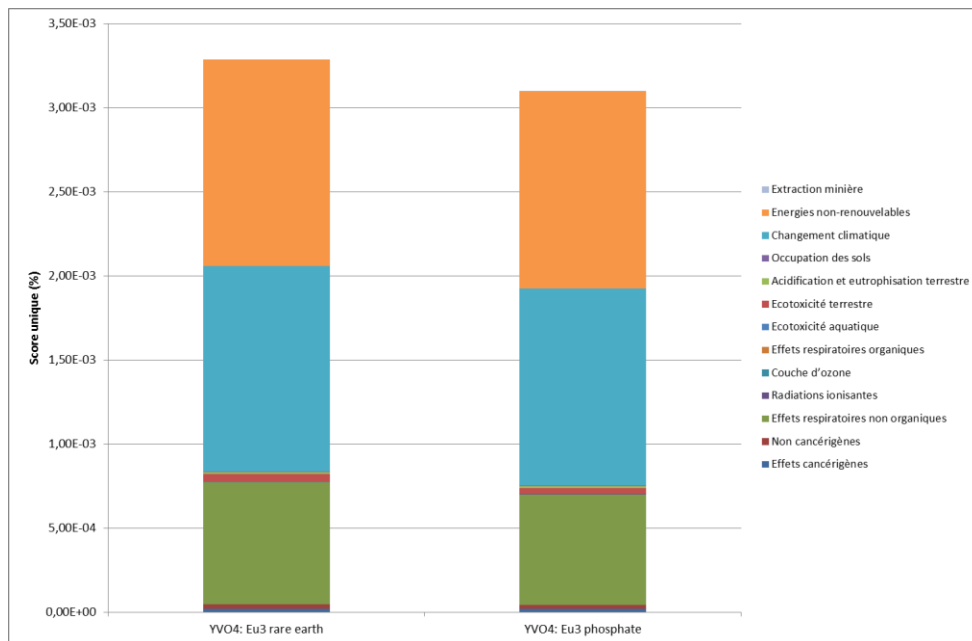


Figure 3-21 : Comparaison des modules « rare earth oxide » et « phosphate rock »

### 3.6 Conclusion

Il a été démontré que l'impact d'un traceur à base de terres rares à des concentrations inférieures à 1000ppm, représente moins de 1% de l'impact de la production de polypropylène vierge. Les catégories d'impacts des traceurs sont : le prélèvement d'énergies non renouvelable, le changement climatique, l'écotoxicité terrestre et les dommages sur la santé humaine.

L'impact du polypropylène de couleur noire qui a pu être recyclé grâce au traceur, est représenté par le calcul de l'impact du procédé de recyclage de résidus de fractions de plastiques issues du traitement de véhicules hors d'usage. Les résultats de la modélisation montrent que le polypropylène a un impact inférieur à celui du vierge d'un facteur dix, sur le changement climatique (émission des gaz à effet de serre) sur le prélèvement d'énergies non renouvelables et sur les impacts liés aux dommages sur la santé humaine.

L'hypothèse deux a été vérifiée. Le gain environnemental du recyclage pour les catégories d'impact les plus significatives telles que les ressources non renouvelables, le changement climatique et les dommages sur la santé humaines est supérieur aux impacts dus à l'addition de traceurs. L'impact environnemental du polypropylène recyclé représente seulement 10% de celui du PP vierge.

## **CHAPITRE 4: LA DETECTION PAR SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE UV DE MATERIAUX TRACES POUR LE RECYCLAGE**

Ce chapitre présente la partie expérimentale et exploratoire de la détection en statique de différents types de traceurs incorporés dans 3 types de polymères. Deux séries de plaques ont été injectées, celles de polymères vierges et celles avec une concentration de traceur définie. Le premier objectif est de caractériser le spectre de fluorescence des polymères sans traceurs afin de déterminer une zone du spectre propice en longueur d'onde à la détection de faibles concentrations de traceur pour des temps de détection de 10ms. Le choix des traceurs doit donc prendre en compte le spectre des polymères. Une fois la fenêtre favorable déterminée, la concentration limite de traceur détectable est évaluée. Le deuxième objectif est de définir le cahier des charge pour la conception d'un banc optique de laboratoire et optimiser un système polymère/ traceur/ détection/sources d'excitation en statique dans un contexte de tri industriel.

### **4.1 Principe général de la spectrométrie de fluorescence UV**

#### **4.1.1 Principe de fonctionnement**

L'appareil de laboratoire utilisé est un spectromètre de fluorescence UV Horiba Jobin Yvon de type Fluoromax. Une lampe au Xénon de 150W émet des photons sur un spectre de large énergie compris entre 250 et 900nm (Figure 4-1). Les photons arrivent sur le monochromateur d'excitation qui transmet sélectivement la lumière sur une longueur d'onde dans une bande centrée autour de la longueur d'onde d'excitation spécifiée. La lumière est réfléchi sur l'échantillon selon un angle optimisé puis transmise au monochromateur d'émission. Le photomultiplicateur amplifie ensuite le signal et compte un nombre de photons en coup par seconde.

Les réseaux, les détecteurs les miroirs les lentilles, les séparateurs de faisceaux ont une réponse qui dépend des longueurs d'onde. Ces caractéristiques s'ajoutent au spectre et pour certains types de mesure elles doivent être éliminées. L'acquisition d'un spectre corrigé est nécessaire pour caractériser un nouveau composant et pour des mesures de rendement quantique. La correction pour le spectre d'excitation est entre 240 et 600 nm et pour le spectre d'émission entre 290 et 850 nm (pour le détecteur R928P).

Une partie de l'intensité du signal détecté provient des photons de fluorescence mais une autre est due au bruit (dark count : distorsion du signal du détecteur).

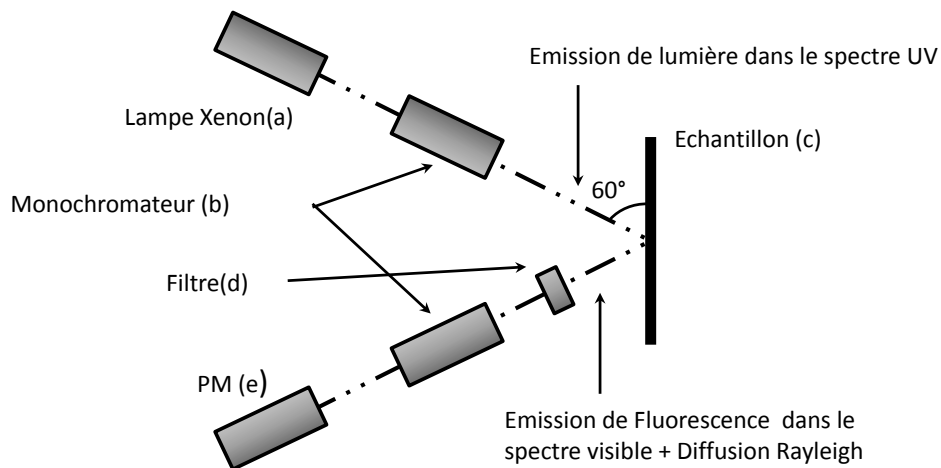


Figure 4-1 : Schéma de principe du spectromètre de laboratoire

Le temps d'intégration (TI) est l'intervalle de temps pendant lequel les données sont moyennées pour réduire le bruit et augmenter le rapport signal sur bruit. Le rapport signal sur bruit est donc fonction du temps d'intégration :

$$\frac{S}{N} = \sqrt{TI * I}$$

Si le temps d'intégration diminue d'un facteur 10 le bruit augmente d'un facteur  $\sqrt{10}$ . Lorsque le temps d'intégration est augmenté le signal  $I$  est moyenné sur une durée plus longue et donc le rapport signal sur bruit est amélioré. Le ratio S/N est amélioré d'un facteur  $t^{1/2}$  où  $t$  est le facteur d'augmentation du temps d'intégration. Si on double le temps d'intégration, on améliore le signal sur bruit d'environ 42%. Si on augmente le nombre de scan, le signal sur bruit est amélioré d'un facteur  $n^{1/2}$ ,  $n$  étant le nombre de scan.

Le choix de la bande passante (largeur de la fente) a un effet sur la résolution des spectres. Si la bande passante est trop large un pic étroit ne sera pas bien résolu. Si par exemple il y a deux pics dans une largeur de 5nm et que la bande passante est de 10 nm, les deux pics ne seront pas différenciés. En ajustant la largeur des fentes du spectromètre d'excitation on peut contrôler l'intensité de la lumière de la source mesurée, pour le spectromètre d'émission, l'intensité de la fluorescence est le signal mesuré par le détecteur du photomultiplicateur.

Bande passante (nm)=largeur de la fente en mm x Dispersion (nm/mm) la dispersion est de 4,25nm/mm.

## 4.1.2 L'erreur instrumentale

### 4.1.2.1 Le dark

Le dark est le signal dû au bruit du détecteur. Il peut être soustrait du signal brut. Si le signal est de l'ordre du million de coups, le dark est négligeable. Pour estimer le bruit du détecteur l'obturateur est fermé pendant 10 secondes.

#### 4.1.2.2 *La correction des monochromateurs et détecteurs*

Les monochromateurs et les détecteurs ne sont pas parfaits et leur efficacité est bonne sur une plage de longueurs d'onde définie. Il y a donc une déformation des spectres mesurés due à l'efficacité non linéaire des monochromateurs et des détecteurs. On utilise des facteurs de correction qui sont des courbes mathématiques pour rendre linéaire la détection des monochromateurs.

Pour corriger le signal du monochromateur d'émission, on utilise une lampe calibrée dont on connaît l'irradiance. Cette lampe est mise à la place de l'échantillon et son spectre est mesuré à travers le monochromateur d'émission et le détecteur. On obtient une courbe mesurée que l'on compare à la courbe théorique de la lampe en faisant le rapport de ces deux courbes, on obtient le facteur de correction en fonction des longueurs d'onde. Ce facteur de correction est multiplié au signal d'émission pour obtenir le signal corrigé.

Pour corriger le monochromateur d'excitation, un détecteur calibré est mis à la place de l'échantillon. On mesure le spectre de la lampe et on le compare avec celui de la diode de référence pour obtenir le facteur de correction du signal d'excitation.

L'intensité de la lampe xénon est variable selon les longueurs d'onde, l'intensité reçue sur l'échantillon est donc variable. On calcule donc un rapport signal d'émission sur signal d'excitation pour corriger la non-linéarité du signal de la lampe Xénon.

## 4.2 **Méthode de calcul de la limite de détection et limite de concentration**

Le calcul de la limite de détection permet de définir la concentration limite de la substance qu'il faut incorporer dans un matériau polymère afin qu'elle soit détectée avec un indice de confiance défini dans le périmètre du système de mesure.

### 4.2.1 **Risque d'erreur**

La limite de détection dépend :

- du bruit dû aux instruments : sources, détecteurs, optique, distances etc.
- du temps d'intégration
- du signal du matériau polymère et de ses additifs
- du signal caractéristique du traceur
- de l'homogénéité de la dispersion des particules de traceurs
- de la concentration du traceur
- des écarts de répétabilité des concentrations des traceurs lors du moulage des différents lots d'échantillons

### 4.2.2 **Méthode de calcul à partir de résultats expérimentaux**

La limite de détection exprimée par rapport à une quantité ou concentration de substance est la plus faible mesure qui peut être détectée du spectre de référence du polymère sans traceur (blanc) avec un niveau de confiance défini et pour une procédure de mesure définie (Lloyd A. 1999).

Le signal de fluorescence d'une substance se superpose aux émissions dues à l'environnement ici le matériau polymère et le bruit dû à l'instrumentation électronique. Ces émissions sont appelées le blanc.

La limite de détection est la concentration à laquelle on décide si un élément est présent ou pas et qui permet de le distinguer du signal du bruit de fond ou du blanc.

Le risque d'erreur est soit de détecter une valeur en réalité nulle (risque  $\alpha$ ) ou de ne pas détecter une valeur positive (risque  $\beta$ ). Le niveau de confiance est la probabilité de couvrir la valeur attendue d'un paramètre estimé avec un intervalle estimé ( $1-\alpha$ ). Le niveau de confiance peut être exprimé par un nombre entre 0 et 1, ou en pourcentage.

La limite de décision  $L_c$  (Figure 4-2) est la mesure du signal brut où la décision « détecté » ou « non détecté » est prise et telle que la probabilité de dépasser  $L_c$  est inférieure à  $\alpha$  (risque d'avoir une valeur en réalité nulle).

$$L_c = L_0 + z_{1-\alpha} \sigma_0$$

- $\sigma_0$  est l'écart type sur les mesures du blanc
- $z_{1-\alpha}$  est un facteur numérique fonction de l'intervalle de confiance
- $L_0$  est le signal du blanc

La limite de détection  $L_D$  est la valeur minimum détectable telle que la probabilité d'avoir une valeur réelle nulle ou faux négatif est  $\beta$ .

$$L_D = L_c + z_{1-\beta} \sigma_D$$

$$L_D = L_0 + z_{1-\alpha} \sigma_0 + z_{1-\beta} \sigma_D \text{ (Eq 1)}$$

Si on considère les risques  $\alpha$  et  $\beta$  identiques  $\alpha = \beta$

$$\text{Alors } L_D = L_0 + z_{1-\alpha} (\sigma_0 + \sigma_D) \text{ (Eq 2)}$$

- $\sigma_D$  est l'écart type sur les mesures de l'échantillon contenant la substance à détecter,
- $z_{1-\beta}$  est un facteur numérique en fonction de l'intervalle de confiance

La concentration limite peut être calculée avec la méthode de la droite de régression linéaire.

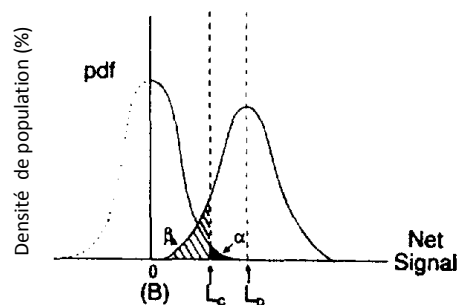


Figure 4-2 : Limite de détection et limite de décision

La limite de détection est calculée à partir de mesures sur des échantillons dans lesquels ont été incorporés des traceurs à différentes concentrations. Ces mesures permettent d'obtenir une droite donnant la concentration en fonction du signal mesuré. La droite ne passe pas par le centre puisque lorsque la concentration est nulle le blanc ou signal de la matrice n'est pas nul. Des mesures sont réalisées sur des échantillons sans traceur (blanc) et sur des échantillons avec différentes concentrations de traceur, ceci dans le but d'obtenir la concentration limite à partir des moyennes, écarts types et de la pente de la droite (en coups par seconde/concentration).

La droite est :

$$Y = aX + Y_0$$

$$\text{Avec } Y = S + B$$

- Y est la valeur du signal brut
- B est la valeur du blanc ou  $Y_0$
- S la valeur du signal net
- X la concentration en substance

$$S = AX$$

$$A = \frac{\partial y}{\partial x}$$

$$X = (Y - Y_0)/A$$

A : La sensibilité ou pente de la courbe de calibration

Les valeurs de Y et  $Y_0$  sont évaluées en calculant la moyenne d'un nombre de mesures suffisamment important. L'écart type sur les mesures du blanc  $\sigma_0$  et des échantillons  $\sigma_y$  sont calculés. La droite d'étalonnage est déterminée.

La  $L_D$  est déterminée à partir de la valeur de l'écart type du blanc et celui de l'échantillon et d'un indice de confiance. La limite de détection de la substance dépend de l'incertitude due à l'appareillage, l'incertitude sur la concentration de la substance, l'incertitude due à sa dispersion dans l'échantillon et l'incertitude due à la reproductibilité des échantillons.

$$\text{Limite de détection } Y_D = \bar{Y}_0 + z_{1-\alpha} \sigma_0$$

- $\bar{Y}_0$ : moyenne des mesures du blanc en CPS (coups par seconde)
- $z_{1-\alpha}$  facteur numérique choisi en fonction de l'indice de confiance,
- $\sigma_0$  écart type de la mesure du blanc (n mesure selon un protocole défini)
- $\alpha_D$  écart type à la limite de détection

$$Y_D = AX_D + \bar{Y}_0$$

$X_D$  est la concentration à la limite de détection



Donc :

$$X_D = z_{1-\alpha}(\sigma_0 + \sigma_D)/A$$

La sensibilité a été calculée pour une intensité de fluorescence correspondant à une concentration proche de la concentration limite, à 100ppm. Les différents traceurs n'ont pas le même rendement quantique ce qui explique les différences d'intensité fluorescence et de sensibilité entre les traceurs. La précision de la mesure, exprimée par l'écart type relatif, diminue en fonction de la concentration et du temps d'intégration.

Si la distribution de la population des mesures suit une loi normale (table loi normale) (Figure 4-3) pour un risque de  $2\alpha= 0,05$  soit un intervalle de confiance de 0,95, le facteur numérique est :  $z = 1,96$ , pour un risque  $2\alpha= 0,01$  et pour un intervalle de confiance de 0,99,  $z=2,58$ .

$$\text{Pour } z = 1,96 \quad Y_D = 1,96 (\sigma_0 + \sigma_D)$$

$$\text{Pour } z = 2,58 \quad Y_D = 2,58 (\sigma_0 + \sigma_D)$$

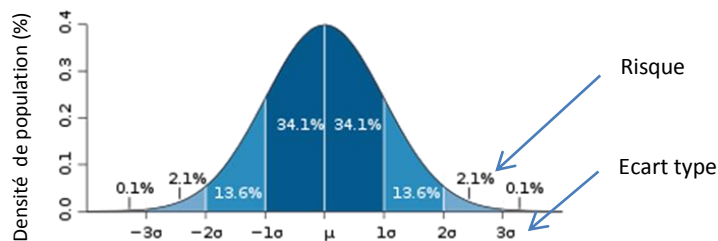


Figure 4-3 : Loi normale, intervalle de confiance en fonction de la probabilité de présence des valeurs mesurées et de l'écart type sur les mesures

## 4.3 Expérimentations

### 4.3.1 Mode opératoire de mesure

La limite de détection a été évaluée par la méthode de la droite de régression et des écarts types sur le signal de fluorescence détecté. L'équation de cette droite a été déterminée à partir de blancs d'échantillons sans traceur et de signaux issus d'échantillons avec des concentrations différentes de traceurs. Cette équation est caractéristique d'un système polymère/traceur et d'un système de détection (source, détecteur et montage optique). L'écart type sur les mesures dépend de l'instrumentation, de la dispersion des traceurs et de la reproductibilité de la fabrication des échantillons ; n mesurages sont faits sur un échantillon et donnent n résultats de moyenne  $\bar{Y}$ , ces mesures sont faites sur p échantillons. Le nombre d'échantillons pour le blanc et pour les échantillons contenant des traceurs est identique.

Les tests ont été réalisés pour plusieurs familles de polymères, le polypropylène copolymère chargé de 20% de talc (P/E-T20), le polyéthylène haute densité (PEHD), l'acryl butadiène styrène (ABS) et le polyamide (PA). Ces grades sont couramment utilisés dans l'industrie automobile.

Deux colorants ont été incorporés dans les polymères incolores, le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et le noir de carbone (NC). Ces colorants sont représentatifs pour les produits automobiles.

Trois types de familles de traceurs ont été incorporés dans les polymères, l'un étant du type complexe de terres rares dopé terres rares, des complexes d'oxydes métalliques dopés terres rares et des complexes sans terre rare à base de zinc. Des tests ont été effectués par analyse enthalpique différentielle (DSC), les thermogrammes ne mettent pas en évidence de réaction endothermique ou exothermique de ces traceurs à des températures comprises entre 25°C et 450°C sous azote avec une montée en température de 10°C/mn. Ces résultats montrent que les traceurs sélectionnés sont stables pour les températures correspondant à la mise en œuvre des polymères.

#### 4.3.2 Méthodologie adoptée pour les tests de détection

Les tests sont réalisés avec un appareil de détection de laboratoire afin de valider le choix des traceurs, leur concentration limite détectable et les paramètres optiques pour la conception d'un système expérimental de tri automatisé rapide.

Des spectres en 3D des polymères vierges avec ou sans colorant, des traceurs en poudre puis des échantillons de polymères contenant des traceurs (Table 4-1) ont été réalisés. Les spectres sont réalisés sur des séries de 2 éprouvettes rondes d'un diamètre de 30mm et 20 scans par éprouvette.

Les essais de détection ont permis de caractériser :

- Le spectre 3D des matrices polymères afin d'identifier des zones spectrales d'excitation et d'émission favorables pour la détection d'un traceur et de mesurer l'atténuation du signal de fluorescence des polymères avec deux colorants,
- Le spectre de 3 catégories de traceurs,
- Le spectre 3D des systèmes polymère-traceur à une concentration définie,
- La concentration limite de traceurs détectables dans chaque polymère en présence de colorant noir de carbone.

**Table 4-1: Mélanges polymères, colorants, traceurs pour la validation du choix des traceurs**

Polymères	Références commerciales	sans ajout de colorant	Noir de carbone	Blanc TiO <sub>2</sub>	Traceur
P/E incolore	Basell PPU 1752	x	x	x	0,1% T2
P/E-TD10 noir	EXXON BMU 133	x			0,1% T3 0,1% de T10
PP-TD20 noir	EXXON HMU202	x			
PEHD noir	Total Petrochemicals FINATHENE MS 201B	x			
ABS	DOW MAGNUM 3525	x	x	x	0,1% T1
PA –GF35		x	x	x	

### 4.3.3 La fluorescence des matrices polymères

Les résultats montrent que les matrices polymères ont une fluorescence dans le domaine du spectre UV et visible mais avec des intensités différentes selon les longueurs d'onde d'excitation et d'émission (Figure 4-4, Figure 4-5, Figure 4-6, Figure 4-7).

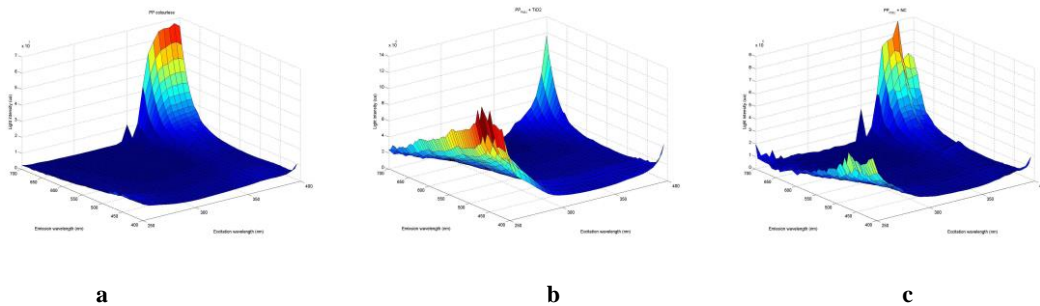


Figure 4-4 : Fluorescence du PP, sans colorant(a), avec des colorants TiO2(b) et noir de carbone(c)

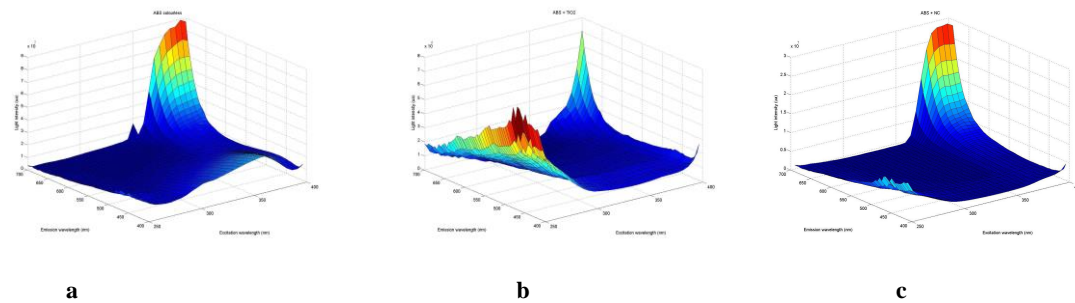


Figure 4-5 : Fluorescence de l'ABS, sans colorant, avec des colorants TiO2 et noir de carbone

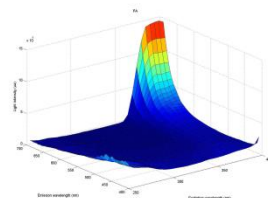


Figure 4-6 : Fluorescence du PA-GF35 avec du noir de carbone

Les deux colorants testés ont un effet d'atténuation sur la fluorescence par rapport à des matrices incolores. Les rapports d'atténuation entre le signal de fluorescence des polymères incolores et celui de polymères contenant du dioxyde de titane et du noir de carbone sont respectivement de l'ordre de 10 et de 100 (Figure 4-7).

Les colorants, selon leur concentration, ont un effet de filtre lors de l'absorption de l'énergie du rayon incident de la source d'excitation et de même pour l'émission de fluorescence.

Les spectres sont similaires quels que soient les polymères entre les longueurs d'onde d'excitation étudiées mais leur intensité de fluorescence respective est différente. Les polymères incolores n'ont pas le même taux de cristallinité ce qui a une conséquence sur la transparence aux UV et peut expliquer la différence d'intensité entre famille (Trotignon et al. 2006).

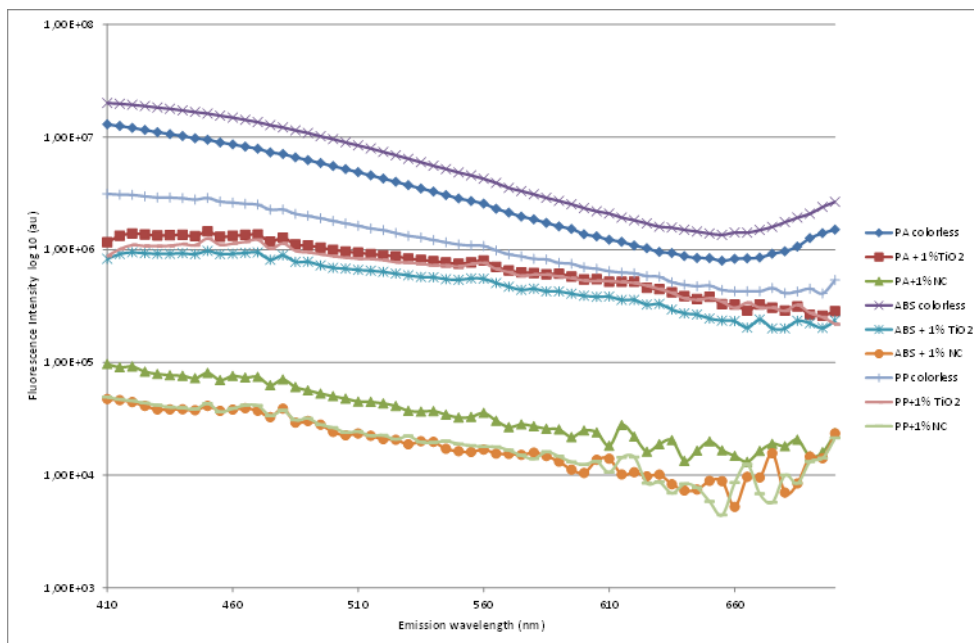


Figure 4-7 : Fluorescence des matrices PA, ABS, PP à 325nm de longueur d'onde d'excitation

#### Longueurs d'onde d'excitation :

Pour limiter les concentrations de traceurs à incorporer, il est important de choisir des longueurs d'onde d'excitation correspondant à une émission de fluorescence du polymère la plus faible possible. La fluorescence des 3 matrices polymères est moins élevée entre les longueurs d'onde d'excitation comprises entre 250nm et 350nm. Au-dessus d'une longueur d'onde d'excitation de 350nm, le spectre d'émission est élevé à partir d'une longueur d'onde de 630nm. Le spectre de fluorescence dans le visible dans cet intervalle est similaire pour le PP, l'ABS et le PA-GF35. Dans les longueurs d'onde inférieure ou supérieure, la fluorescence des matrices polymères est très importante. Dans ce cas les photons de fluorescence émis par de faibles concentrations de traceur s'ajouteraient à ceux du polymère, le signal du traceur étant faible, il pourrait être difficile de le discriminer de celui du polymère qui est important.

#### Longueurs d'onde d'émission :

L'intensité de l'émission de fluorescence n'est pas constante pour une même longueur d'onde d'excitation. Cette variation d'intensité peut être mise en évidence en divisant les spectres en 3 parties correspondant aux longueurs d'onde centrée sur des longueurs d'onde de 450nm (émission dans le bleu), 525nm (émission dans le vert) et 620nm (émission dans le rouge). La zone autour de 620nm est la plus plate et la plus favorable à la détection de la fluorescence d'un traceur, la zone bleue est la moins favorable car elle correspond à une intensité de fluorescence du polymère la plus élevée. Sur les Figure 4-8, Figure 4-9, Figure 4-10, Figure 4-11, un spectre en 3D a été réalisé pour des longueurs d'excitation (coordonnées en z) comprise entre 250 et 365nm, une émission de fluorescence mesurée entre 410nm et 695 nm.

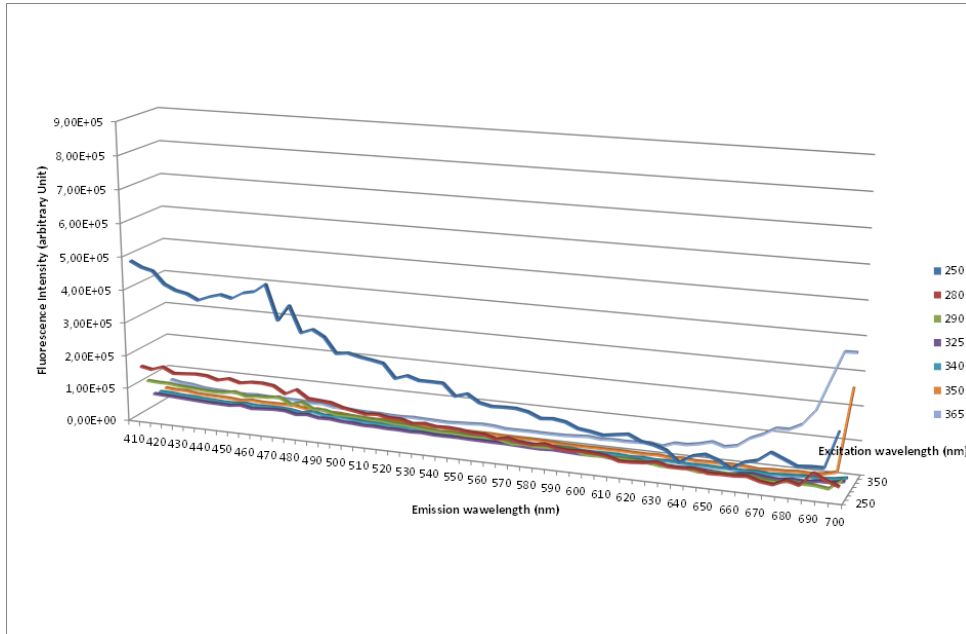


Figure 4-8 : Spectre 3D du PP+1%NC pour des longueurs d'onde d'excitation comprises entre 250 et 365nm

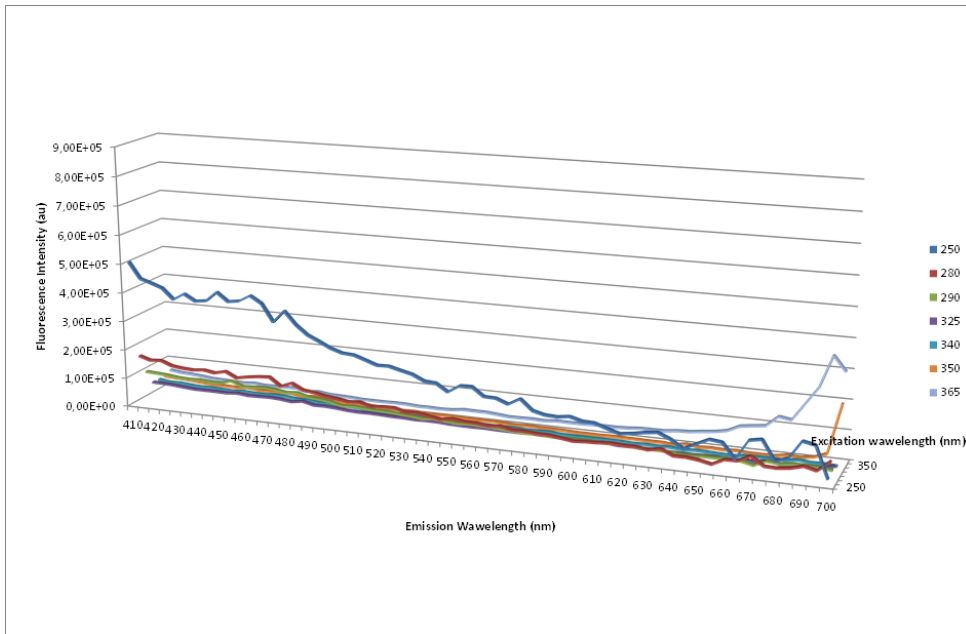


Figure 4-9 : Spectre 3D de l'ABS+1%NC pour des longueurs d'onde d'excitation comprises entre 250 et 365nm

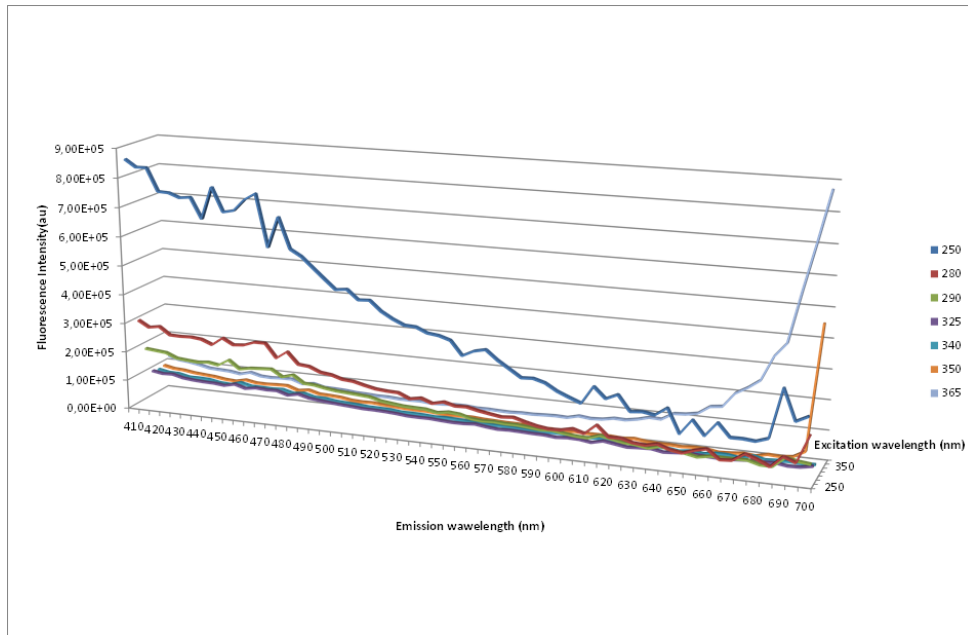


Figure 4-10 : Spectre 3D du PA+1%NC pour des longueurs d'onde d'excitation comprises entre 250 et 365nm

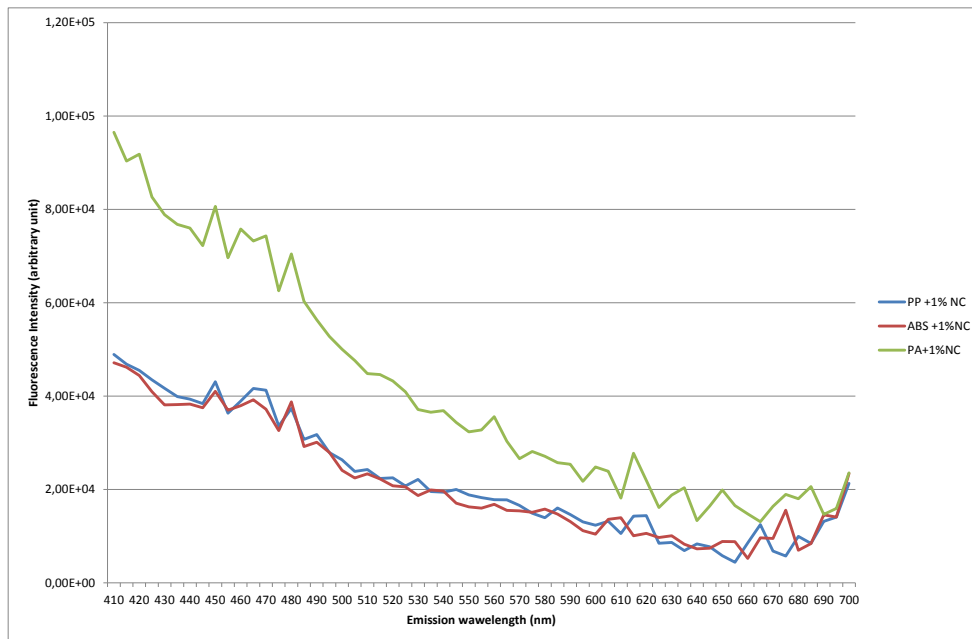


Figure 4-11 : Spectre de fluorescence des polymères PP, ABS et PA avec 1% de noir de carbone à une longueur d'onde d'excitation de 325nm

La Figure 4-12 montre les spectres d'émission de fluorescence des 3 matrices polymères incolores dans la bande passante en nm de [340;500] pour une longueur d'onde d'excitation à 325nm. Il est difficile de discriminer les polymères par un pic caractéristique dans les longueurs d'onde explorées. Les pics observés correspondent à la fluorescence des liaisons carbone (Tanaka et al. 2003).

Les systèmes conjugués carbonyle (liaison C=O), alcènes(C=C), absorbent de l'énergie à des longueurs d'onde spécifiques. Plus le système  $\pi$  est élevé (doubles liaisons), plus la longueur d'onde ( $\lambda$ ) d'absorption augmente (Sauer et al. 2010).

Les spectres UV-VIS des polymères ne représentent généralement pas de bandes d'absorption suffisamment caractéristiques pour permettre d'identifier des familles de polymères mais plutôt leurs additifs (Gardette 1998) (Maris et al. 2013b).

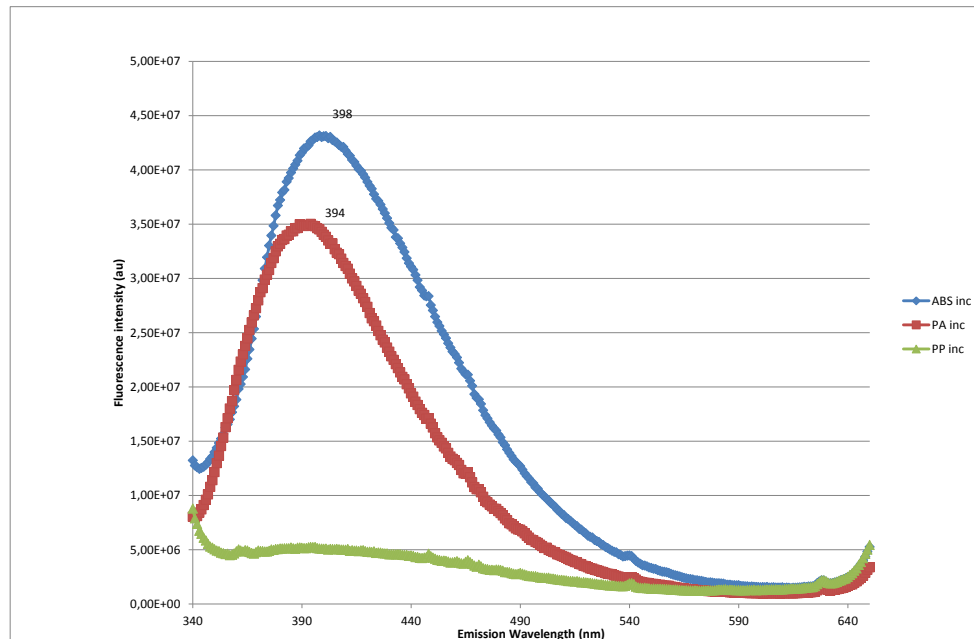


Figure 4-12 : Spectres d'émission de fluorescence de trois polymères incolores PP, ABS et PA dans la bande passante 340, 640nm pour une excitation à 325nm

#### 4.3.4 La fluorescence des polymères et l'effet des additifs halogénés

Des éprouvettes en ABS incolore ont été réalisées avec différentes concentrations de molécules halogénées à base de brome (PPBE) et de chlore (Phosphate chloré), la fluorescence des polymères est fortement atténuée pour des concentrations respectivement de 10 et 20% et 5 et 15%. Les molécules halogénées sont connues pour produire des phénomènes de quenching dynamique dans les matrices polymères (Figure 4-13, Figure 4-14).

D'autres charges, comme Les fibres de verre sont transparentes aux longueurs d'onde supérieures à 300nm (Figure 4-15), il n'y a donc pas d'effet à priori sur l'absorption et l'émission de fluorescence.

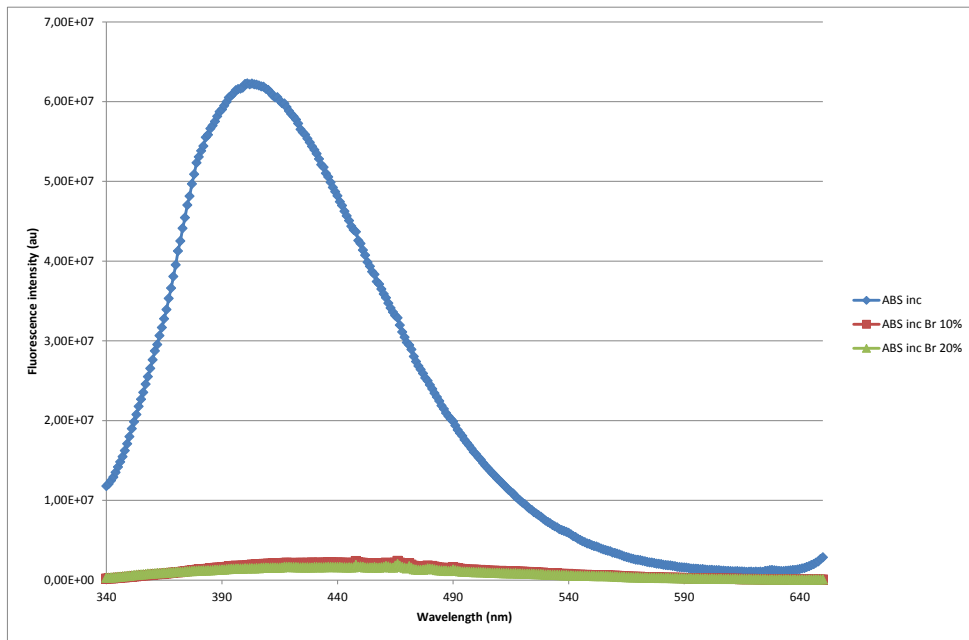


Figure 4-13 : Spectres de fluorescence d'ABS incolore à différentes concentrations de brome

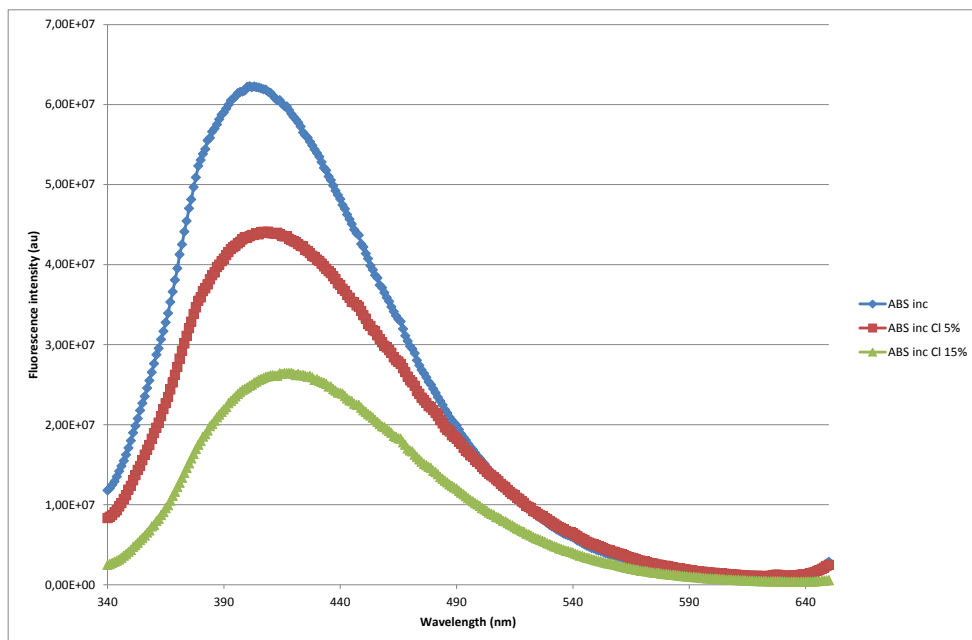


Figure 4-14 : Spectres de fluorescence de l'ABS à différentes concentrations de chlore



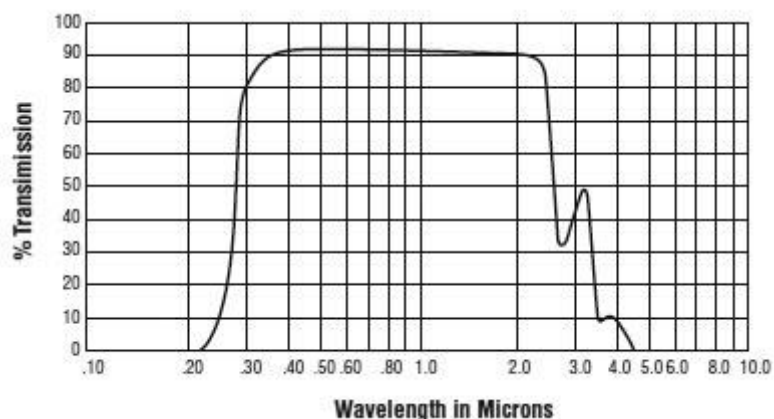


Figure 4-15 : Spectre de transmission du verre

#### 4.3.5 La fluorescence des traceurs

Six traceurs ont été testés parmi plusieurs traceurs commerciaux. Leur formule chimique, leur répartition granulométrique et leur spectre sont présentés dans Table 4-2, Table 4-3 et Figure 4-16, Figure 4-17. Les traceurs sont classés en 3 catégories :

- T1 et T2 sont des aluminates de baryum magnésium dopés europium,
- T3 et T10 sont des terres rares dopées europium,
- T14 et T16 sont des sulfures de zinc dopés de métaux sans terre rare.

Le spectre d'excitation est un critère important par rapport au choix des sources d'excitation disponibles sur le marché, le spectre d'émission est important car il doit être discriminé du spectre des polymères par leur longueur d'onde et leur intensité. L'intensité de fluorescence est un facteur lié à la concentration des traceurs incorporés dans les polymères. La stabilité des traceurs a été validée jusqu'à une température de 450°C par une analyse enthalpique différentielle (ANNEXE N°1).

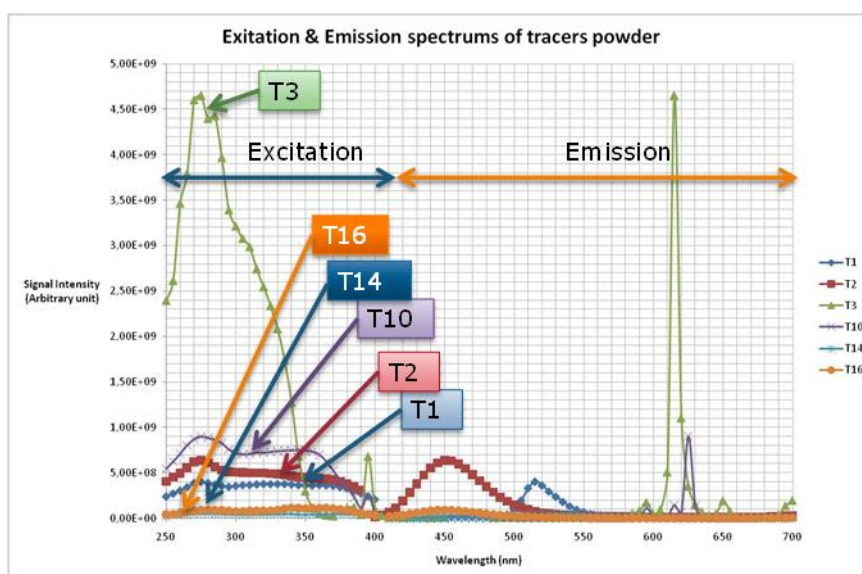
Le traceur T3 est celui qui a le « pic maximum » de fluorescence le plus important et la largeur de bande d'excitation la plus restreinte. Les spectres d'émission de T3 et T10 ont plusieurs pics caractéristiques des complexes de terres rares et d'une largeur à la base du pic de l'ordre de 5 nm. Les traceurs T1 et T2 ont un seul pic d'une largeur à la base respective de 50 et 100nm (Figure 4-16, Figure 4-17). Les trois longueurs d'onde d'émission de fluorescence dans le visible correspondent aux couleurs, vert, bleu et rouge. La durée de vie de la fluorescence est de l'ordre de  $10^{-3}$ s pour les lanthanides ( $10^{-9}$ s pour les traceurs organiques). Les traceurs T14 et T16 qui ne contiennent pas de lanthanides, n'ont pas été testés après incorporation dans des polymères à cause de leur faible efficacité de fluorescence par rapport aux autres traceurs. La plage commune d'excitation pour les quatre traceurs est comprise entre 260 et 340nm (Figure 4-16).

**Table 4-2 : Caractéristiques générales des traceurs**

Traceur	Longueur d'onde au maximum de fluorescence	N° CAS	Formule	
T1	515nm (vert)	102110-17-8	Aluminium baryum Manganèse magnésium oxyde dopé Manganèse	BaMgAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub> :Mn <sup>2+</sup>
T2	450nm (bleu)	63774-55-0	Aluminium baryum magnésium oxyde dopé europium (pourcentage atomique 10%) [ Aoki, Masaki Mino-shi, Osaka 562-0024 (JP) EP 1 267 383 A1, 2002]	BaMg <sub>2</sub> Al <sub>16</sub> O <sub>27</sub> :Eu <sup>2+</sup>
T3	617nm (rouge)	68585-81-9	Vanadate d'Yttrium dopé europium	YVO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup>
T10	Rouge 625nm (rouge)		Oxysulfure d'yttrium dopé europium	Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S: Eu <sup>3+</sup>
T14	535 nm (vert)		Sulfure de zinc dopé cuivre	ZnS : Cu <sup>2+</sup>
T16	450nm (bleu)		Sulfure de zinc dopé argent	ZnS : Ag <sup>+</sup>

**Table 4-3: Distribution granulométrique des traceurs**

	Vol. %	5	25	50	75	95
TRACEUR TRIPTIC T1	µm	1.2	1.7	2.2	2.9	4.5
TRACEUR TRIPTIC T2	µm	1.2	1.9	2.4	3.0	4.1
TRACEUR TRIPTIC T3	µm	1.4	2.2	2.9	3.7	4.9
TRACEUR N° T 10	µm	2		6		14
TRACEUR N°T 14	µm	0,1		6,5		17
TRACEUR N° T 16	µm	0,1		2,5		8,5



**Figure 4-16 : Spectres d'excitation et d'émission (maximum) des poudres de traceurs**

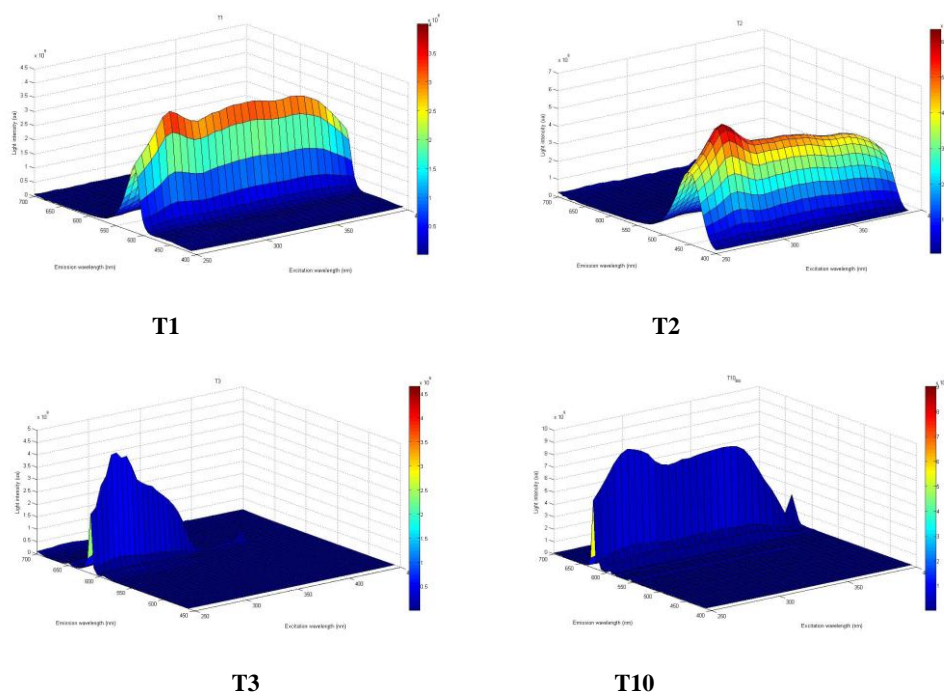


Figure 4-17 : Spectre en 3D des traceurs T1, T2, T3, T10, l'échelle des intensités/couleur n'est pas identique pour chaque traceur

#### 4.3.6 Phénomènes de fluorescence des traceurs incorporés dans des polymères

La fluorescence de la matrice colorée avec 1% de noir de carbone n'est pas un facteur limitant à la détection de certains traceurs pour des concentrations de 100 à 1000ppm, c'est le cas du traceur T3. Les traceurs testés n'ont pas tous la même efficacité de fluorescence pour une même concentration. Pour des concentrations plus faibles, il faut tenir compte du signal du système polymère traceur car le signal de fluorescence des polymères n'est plus négligeable.

La longueur d'onde d'excitation a été déterminée en choisissant une longueur d'onde commune pour les 4 traceurs et correspondant à une faible excitation des polymères pour observer une émission de fluorescence dans le visible. Les caractéristiques de détection sont les longueurs d'onde d'excitation et d'émission de fluorescence, la largeur de fente des monochromateurs d'excitation et d'émission pour ne pas saturer le détecteur et rester dans une zone de linéarité entre le signal et la concentration de traceur, pour un temps d'analyse de 10ms. La détection des systèmes polymère-traceur a été testée pour des longueurs d'onde d'excitation comprises entre 250 et 400nm et 400 et 700 pour l'émission. Des mesures du blanc (signal de la matrice) et des mesures avec des concentrations de traceurs différentes ont été réalisées. Vingt mesures ont été réalisées et les écarts types calculés

Le signal des systèmes traceur polymère est corrigé. Pour le traceur T1 le pic 515nm de largeur [500;550] nm (Figure 4-18), est bien discriminé par rapport au signal du polymère mais la ligne de base de la courbe du spectre n'est pas plane. Pour le traceur T2 le pic 450nm de largeur [400 ; 500] nm est discriminé (Figure 4-19), mais le spectre du polymère avec ses nombreux pics s'additionnent dans cette plage de longueurs d'onde, ce qui produit un spectre qui n'est pas lisse. Le traceur T3 a plusieurs pics caractéristiques (480, 614, 617, 700nm) par rapport à celui du polymère (Figure 4-20) de même pour le traceur T10 (615 et 625nm pour les pics max) (Figure 4-21). Pour ces deux derniers traceurs, la ligne de base est plane.

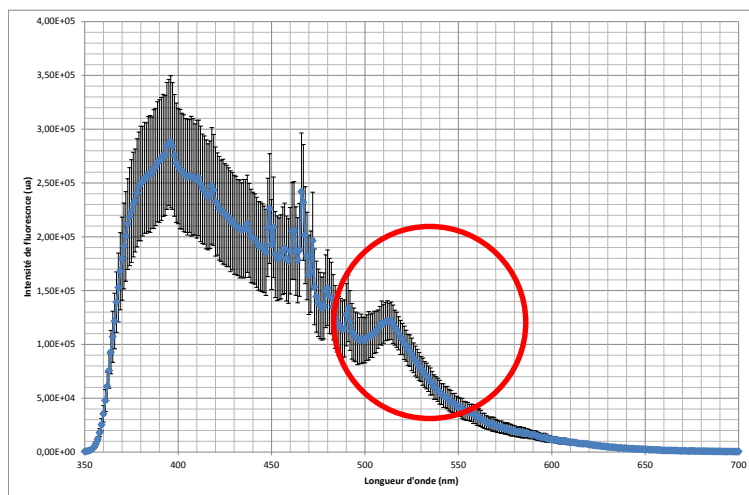


Figure 4-18 : Spectre corrigé du PP vierge et PP+T1 1000ppm à une longueur d'onde d'excitation de 325nm

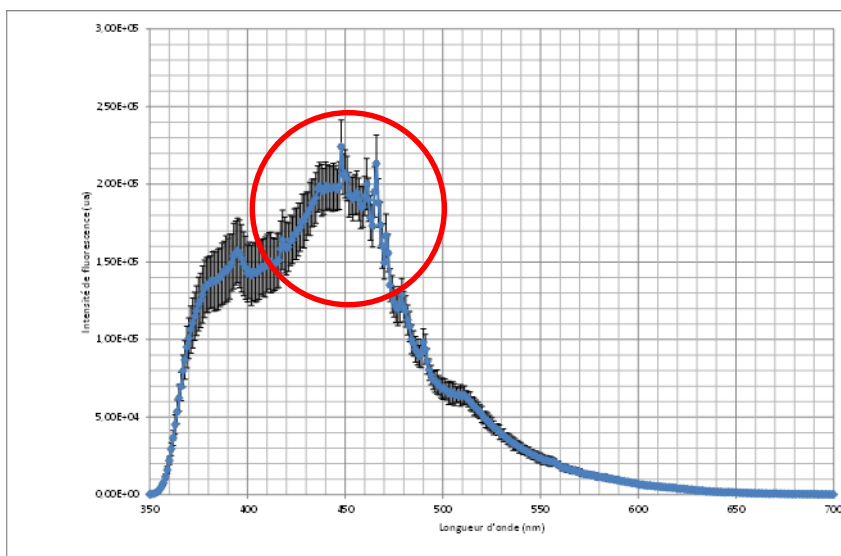


Figure 4-19 : Spectre du PP vierge et du PP+T2 1000ppm à une longueur d'onde d'excitation de 325nm

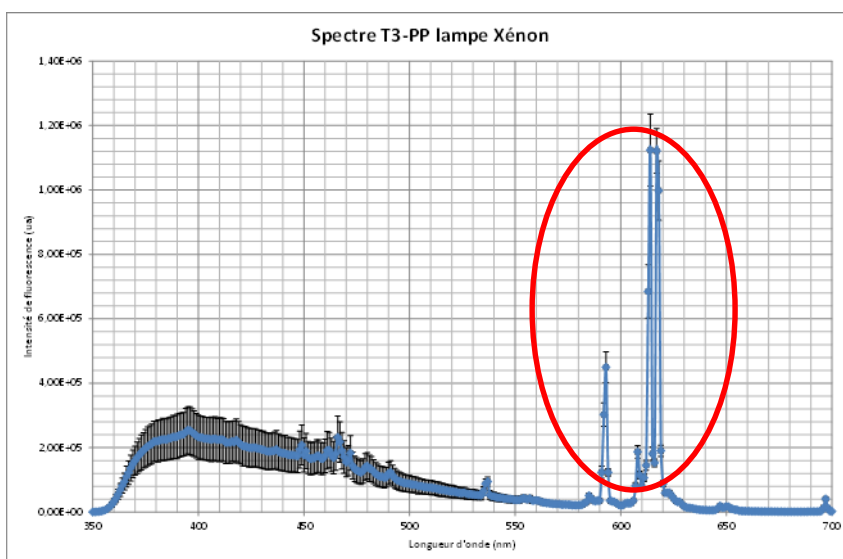


Figure 4-20 : Spectre du PP+T3 1000ppm à une longueur d'onde d'excitation de 325nm

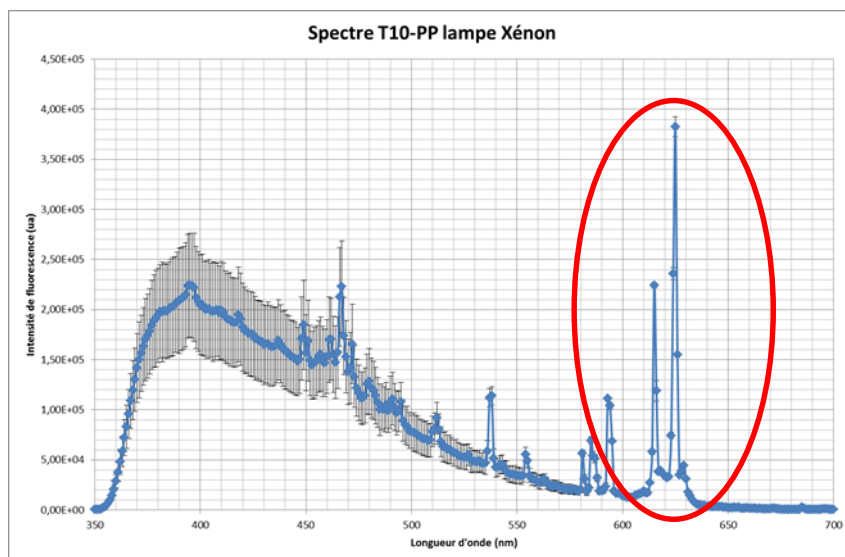


Figure 4-21 : Spectre du PP+T10 1000ppm à une longueur d'onde d'excitation de 325nm

Les figures suivantes présentent des spectres 3D pour une plage d'excitation de 250 à 400 nm. Le signal des traceurs sélectionnés est parfaitement observable dans la zone de 250 à 350nm, au-delà la fluorescence des polymères (Figure 4-22) est élevée par rapport à celle des traceurs T1 (Figure 4-23), T2 (Figure 4-24) et T10 (Figure 4-26) et l'intensité du signal pour une même concentration dépend des traceurs, celle du T3 est la plus élevée (Figure 4-25).

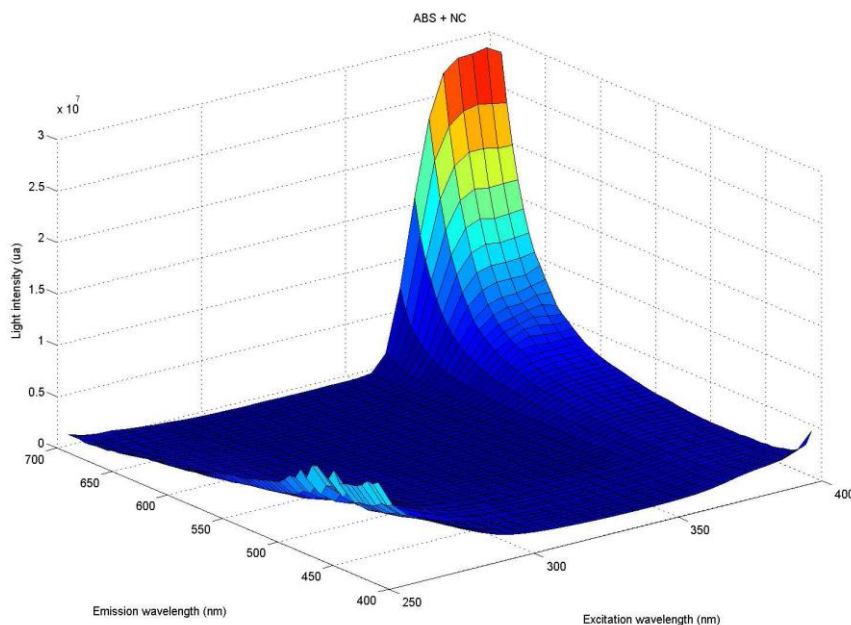


Figure 4-22 : spectre 3D de l'ABS + NC

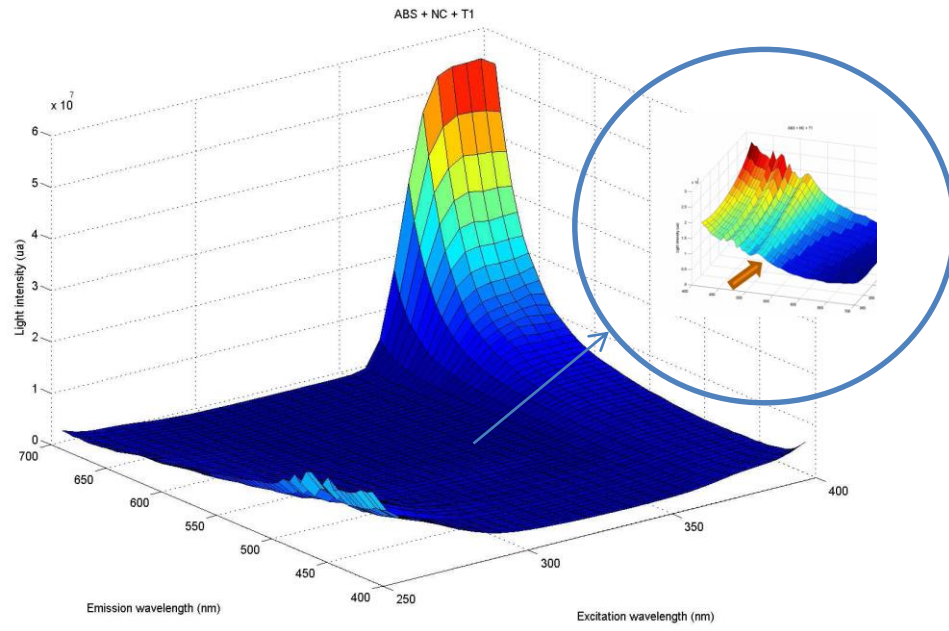


Figure 4-23 : Spectre 3 D de l'ABS+ NC+ T1 1000ppm

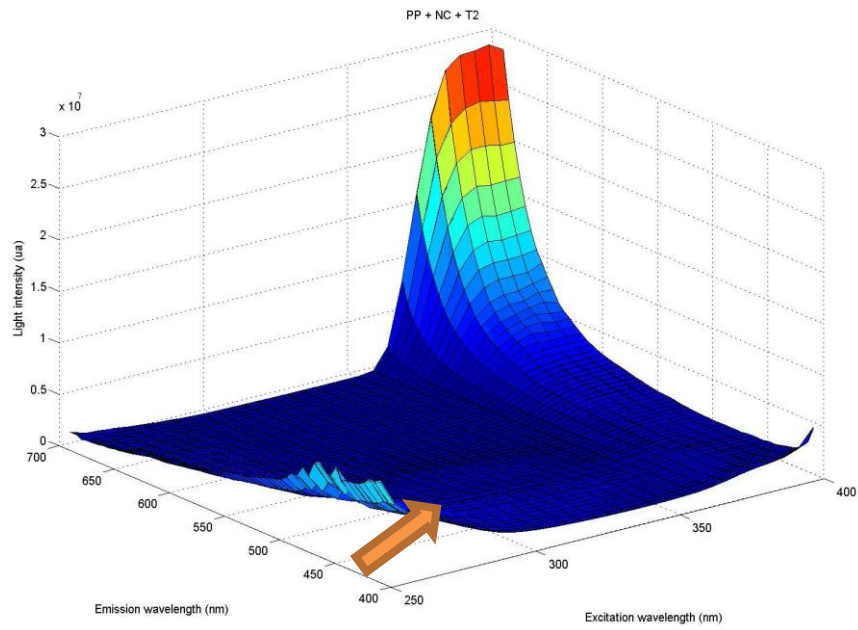


Figure 4-24 : Spectre 3D du PP +NC+ T2 1000ppm

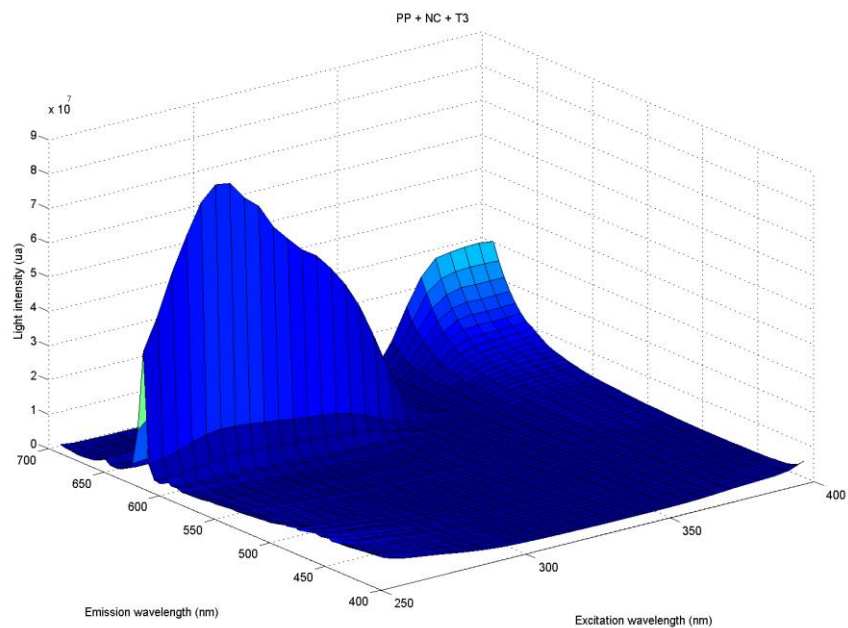


Figure 4-25 : Spectre 3D du PP +NC+ T3-1000ppm

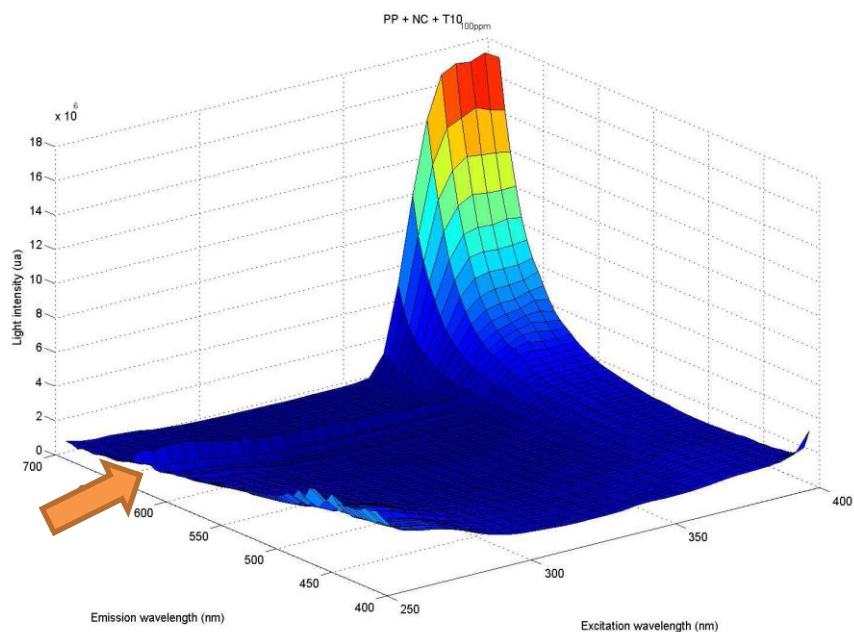


Figure 4-26 : Spectre 3D du PP +NC+ T10 1000ppm

#### 4.3.7 Calcul de la limite de détection

La limite de détection ( $Y_D$ ) et la concentration limite ( $X_D$ ) ont été calculées par la méthode de régression linéaire. L'intervalle de confiance choisi est de 95% soit un coefficient  $z = 1,9$  (Maris et al. 2014).

$$Y_D = \bar{Y}_0 + z_{1-\alpha} \sigma_0$$

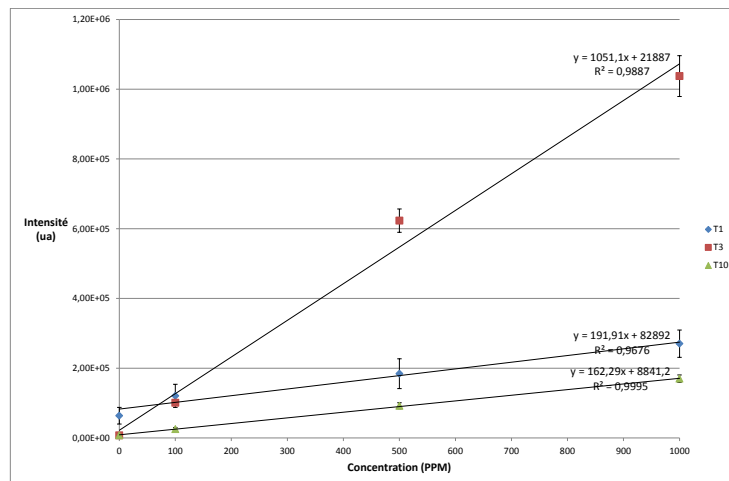
$$X_D = z_{1-\alpha} (\sigma_0 + \sigma_D) / A$$

La Table 4-4 présentent les résultats des essais de détection réalisés avec un appareil de laboratoire avec un temps d'intégration de 0,01s une bande passante pour le monochromateur d'excitation et d'émission respectivement de 15nm (soit une largeur de fente de 3,52mm) et 0,6 nm (soit une largeur de fente de 0,14mm) et une longueur d'onde d'excitation de de 325nm.

**Table 4-4 : Valeurs des mesures de fluorescence pour 3 traceurs à des concentrations de 0, 100, 500, 1000ppm**

Traceurs	Valeur	Concentration (ppm)			
		0	100	500	1000
T1	$\bar{Y}$ (CPS)	6,36E+04	1,21E+05	1,84E+05	2,70E+05
	$\sigma$	2,39E+04	3,32E+04	4,29E+04	3,92E+04
	ETR	37,6%	27,5%	23,3%	14,5%
T3	$\bar{Y}$ (CPS)	7,52E+03	1,01E+05	6,23E+05	1,04E+06
	$\sigma$	2,49E+03	7,21E+03	3,34E+04	5,85E+04
	ETR	33,1%	7,1%	5,4%	5,6%
T10	$\bar{Y}$ (CPS)	7,52E+03	2,53E+04	9,22E+04	1,70E+05
	$\sigma$	2,49E+03	4,30E+03	8,62E+03	1,07E+04
	ETR	33,1%	17,0%	9,3%	6,3%

L'intensité de fluorescence en fonction des concentrations est linéaire pour des concentrations inférieures à 1000ppm d'après la courbe Figure 4-27 pour les trois traceurs considérés. Les différents traceurs n'ont pas le même rendement quantique, ce qui explique les différences d'intensité de fluorescence pour des concentrations identiques. La sensibilité a été calculée pour une intensité de fluorescence correspondant aux concentrations proches de la concentration limite à 100ppm (Figure 4-28). Les écarts type relatifs augmentent lorsque la concentration diminue (Figure 4-29).



**Figure 4-27: Droites de régression pour les traceurs T1, T3, T10 incorporés dans 3 matrices à 100, 500, 1000 ppm à une longueur d'onde d'excitation de 325nm**



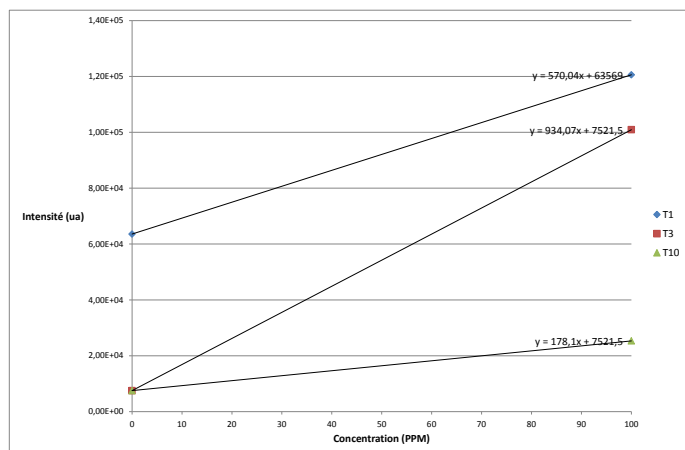


Figure 4-28 : Droite de régression des traceurs T1, T3, T10 à 100ppm

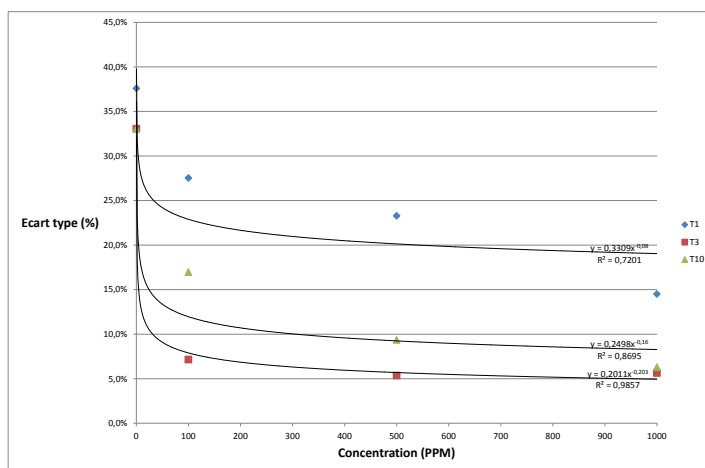


Figure 4-29 : Ecart type relatif sur les mesures d'intensité de fluorescence

Les calculs des concentrations limites  $X_D$  de détection sont exprimés dans Table 4-5. Les concentrations limites pour T1, T3, T10 sont respectivement 20, 196, 75ppm.

Table 4-5 : Valeurs de la limite de détection  $Y_D$  et concentration limite  $X_D$  pour un intervalle de confiance 95%,  $z=1,96$ ,  $2\alpha=0,05$

	T1	T3	T10
$Y_D$ (CPS)	1.75E+05	2.65E+04	2.96E+04
A (CPS/ppm)	5,70E+02	9,34E+02	1,78E+02
$X_D$ (ppm)	196	20	75

#### 4.3.8 Influence des types de polymère sur la fluorescence des traceurs

Il n'y a pas d'influence des polymères sur la fluorescence des traceurs dans les bandes passantes présentées. Mais certains polymères contenant des atomes de chlore pourraient produire des phénomènes de quenching sur les traceurs.

#### 4.3.9 Discussion

La longueur d'excitation de 325nm a été validée car elle est favorable à la détection de fluorescence des traceurs.

Les principales caractéristiques à prendre en compte pour le choix des traceurs sont :

- le spectre d'excitation,
- le spectre d'émission de fluorescence,
- Le rapport du signal net du traceur sur celui de la matrice polymère,
- l'intensité de fluorescence.

La longueur d'onde d'excitation doit être commune à tous les traceurs utilisés. L'existence de sources d'excitation est donc à prendre en compte dans le choix des traceurs.

Le choix des traceurs est fait en fonction du rapport signal brut du traceur qui doit être supérieur au signal minimum détectable d'un système de détection avec un intervalle de confiance défini.

### 4.4 Conception et réalisation du système expérimental

Les spécificités imposées par le tri automatique haute vitesse, les résultats des essais réalisés en laboratoire et les solutions retenues ont permis de concevoir un système expérimental. Certains modules ont été préalablement testés sur le spectro MUESLI du laboratoire EDYTEM de l'université de Savoie.

#### 4.4.1 Définition du cahier des charges pour la conception d'un système expérimental

Les contraintes techniques données par la société Pellenc ST sont les suivantes :

- Distance minimale de détection : 200 mm,
- Temps maximal de détection : 1 à 10 ms,
- Caractéristiques du tapis roulant : bande de 15 cm de large défilant à 1 à 3 m/s,
- Taille des particules : particules broyées de granulométrie d'environ 30 à 40 µm,
- Durée de vie des sources d'excitation supérieure à 10 000 h,
- Largeur de l'impact du faisceau : environ 5 mm de diamètre,
- Le système doit être compatible avec un convoyeur industriel.

Les essais de laboratoire avec un spectromètre d'analyse UV-VIS ont confirmé plusieurs paramètres et contraintes pour la faisabilité d'un système expérimental :

- Longueur d'onde d'excitation dans le spectre UV: la plage de longueurs d'onde d'excitation doit être comprise entre 300 et 340 nm. Cette fenêtre de longueurs d'onde provoque une faible émission de fluorescence des polymères et constitue une fenêtre d'excitation commune aux traceurs testés,
- Longueur d'onde d'émission de fluorescence dans le spectre visible : L'intensité de fluorescence de (s) la matrice (s) décroît entre 410nm et 650nm. Cette zone regroupe 3 plages de longueurs d'onde correspondant au bleu vert et rouge. L'intensité du signal de fluorescence des polymères dans le rouge est la moins élevée et la plus lisse. Cette zone est donc la plus favorable à la détection de traceurs émettant dans le rouge. Les deux autres zones bleue et verte nécessitent un traitement du signal approprié pour la détection des traceurs car le spectre de fluorescence des polymères est moins lisse.

Le système de lecture à concevoir comprend :

- Une source UV,
- Un système de détection du signal de fluorescence (visible),
- Un système de traitement du signal pour identifier le système polymère-traceur,
- Un tapis sur lequel sont déposés les échantillons.

La configuration du système de lecture devra s'adapter à un convoyeur industriel pour le tri automatisé des déchets plastiques soit sur un tapis soit en chute libre et à la taille des particules de matériaux broyés de granulométrie comprise entre 20mm et 60mm pour une vitesse des particules de préférence de 1 à 3m/s (Figure 4-30).

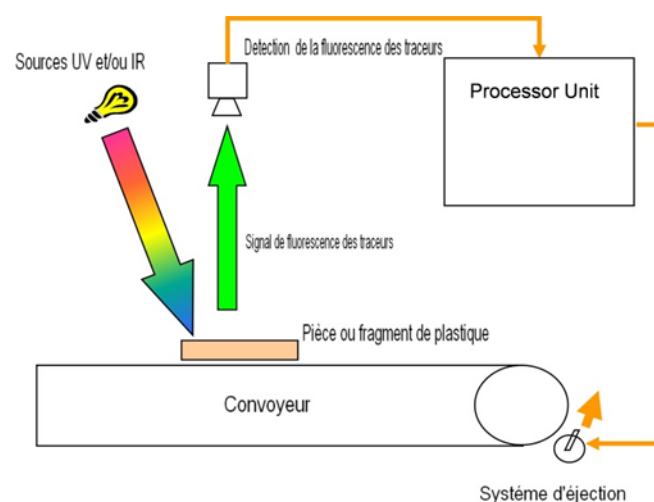


Figure 4-30 : schéma de principe du système de lecture à concevoir

#### 4.4.2 Description du banc optique pour l'identification de système polymère traceur

Figure 4-31 illustre la configuration de matériel adaptée à la détection rapide de traceurs sur un convoyeur.

Le choix des traceurs et leur concentration sont dépendants du système de détection et de la fluorescence des polymères, la taille des particules et leur vitesse sur le convoyeur. La source utilisée est un laser dont le faisceau est renvoyé vers le tapis du convoyeur grâce à un miroir coudé de forme parabolique ou à angle droit et le signal du laser balaye la section du convoyeur.

La détection de fluorescence se fait dans le visible mais pourrait être étendue dans le domaine de l'UV et de l'Infrarouge. Le système de détection comprend un système de collimation à focale courte de 30mm et diamètre de 25mm. Le système de collimation est à 200 mm de hauteur par rapport au tapis du convoyeur. Cette pièce optique est reliée à un spectromètre grâce à une fibre optique. Ce système est répété tous les 10 cm par exemple pour détecter les particules de plastiques qui défilent sur un convoyeur de 50 à 100 cm de large. La détection des systèmes polymères- traceur peut aussi se faire en chute libre dans ce cas le système de collimation est situé en dessous du tapis et avant les soufflettes d'éjection.

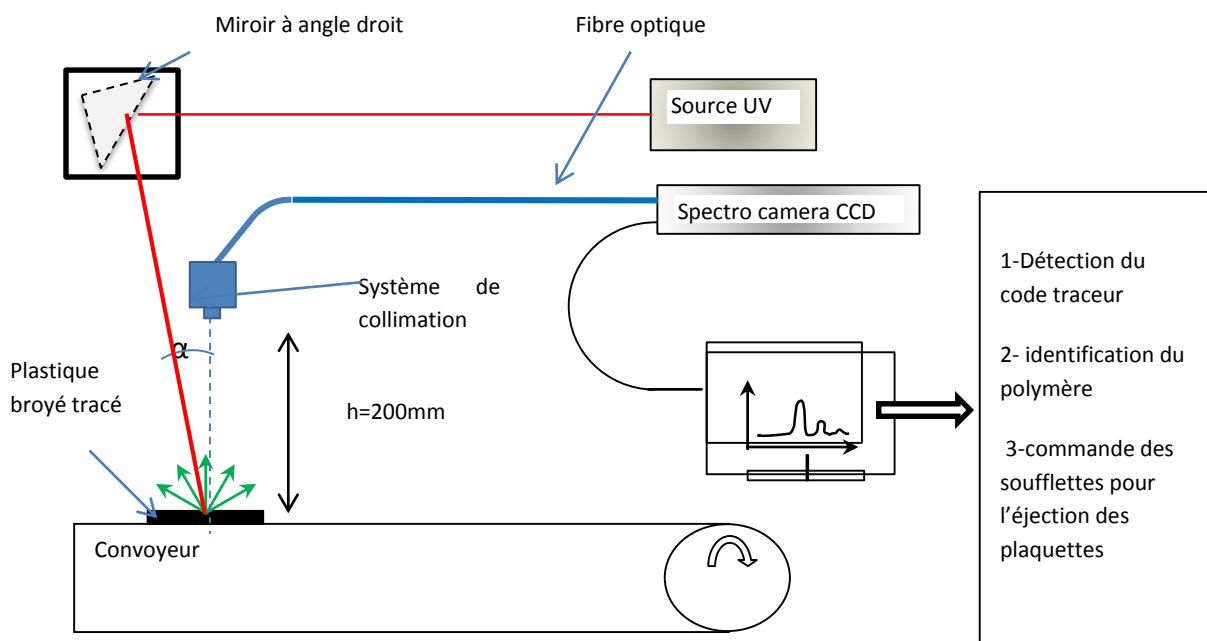


Figure 4-31 : Schéma de principe du dispositif

#### 4.4.2.1 *Choix d'une source UV*

Il existe deux types de sources dans le spectre UV, les sources polychromatiques et monochromatiques. Les premières ont une durée de vie plus courte et les deuxièmes n'existent pas dans toutes les longueurs d'onde. Les sources polychromatiques qui émettent dans l'UV sont les lampes xénon, mercure et deutérium. Les sources monochromatiques sont les lasers, les diodes laser et les LED. Les lampes sont très puissantes mais ont une durée de vie plus faible que les sources monochromatiques. Les sources monochromatiques dans le domaine de l'UV ne sont pas standard pour certaines longueurs d'onde et sont plus coûteuses que dans le domaine du visible.

Le laser est un appareil émettant de la lumière amplifiée par émission stimulée. Une source laser associe un amplificateur optique à une cavité optique (appelée résonateur) généralement constitué de deux miroirs. Un des deux miroirs est partiellement réfléchissant, c'est-à-dire qu'une partie de la lumière est réinjectée vers l'intérieur de la cavité laser, tandis que l'autre sort de la cavité.

## Le Laser HeCd : Principe

Le Cadmium est à l'état solide à température ambiante. Cependant, pour l'utiliser en tant que milieu amplificateur dans un laser, il doit être suffisamment chauffé pour obtenir et maintenir une pression de vapeur du cadmium dans le tube à décharge. La vapeur se propage à travers le système par cataphorèse (les ions positifs de cadmium sont transportés par la décharge à travers l'alésage du laser vers la cathode). Une fois que la vapeur de cadmium sort de la région de l'alésage, il fusionne sur toute surface froide, ce qui abaisse la pression d'hélium en le piégeant dans un film métallique.

Dans les lasers HeCd (Figure 4-32), le courant et la pression du Cadmium sont strictement et indépendamment contrôlés. Le tube à décharge est soigneusement conçu avec des pièges pour assurer que le cadmium soit confiné aux régions appropriées et ne contamine pas les surfaces critiques telles que les miroirs du laser.

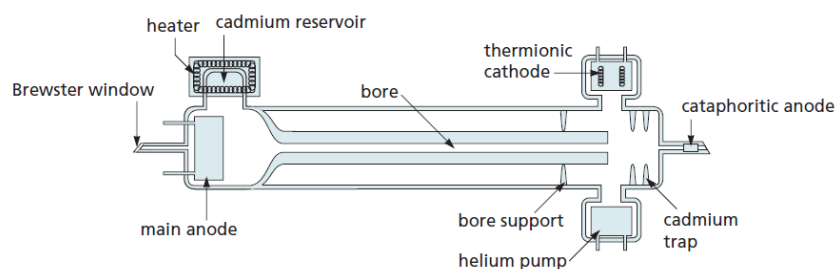


Figure 4-32 : Laser Helium-Cadmium (HeCd)

Le laser HeCd a des longueurs d'onde d'émission à 325nm (Cd I) et 442nm (Cd III). Il s'agit d'un laser qui nécessite un temps de chauffe relativement faible (Warm-up time < 15 min), et qui a une certaine stabilité dans le temps (+/- 2% sur une période de 4 h en fonctionnement). L'utilisation d'un filtre est nécessaire pour filtrer les autres longueurs d'ondes dans le visible. Il s'agit d'un laser de classe 3B qui nécessite d'être installé dans une machine avec un capot de protection.

La durée de vie est de l'ordre de 8 000 heures.

### 4.4.2.2 *Choix du système de détection et de traitement de l'information*

Les spectromètres tels que les monochromateurs, emploient généralement un réseau de diffraction, une fente mobile, et un détecteur photoélectrique. Le tout est automatisé et commandé par un ordinateur. Le détecteur peut être un photomultiplicateur, une barrette de diode ou une caméra CCD. La variable mesurée par un spectromètre est l'intensité de la lumière en coups par seconde (CPS). La quantité mesurée est habituellement la longueur d'onde de la lumière.

Le spectromètre CCD :

La lumière à analyser est transmise au spectromètre par l'intermédiaire d'une fibre optique. Elle est alors collimatée par un premier miroir sphérique, qui renvoie un faisceau parallèle vers un réseau plan. La lumière diffractée par ce réseau est ensuite focalisée par un second miroir sphérique vers une barrette CCD, sur laquelle se forme le spectre (Figure 4-33).

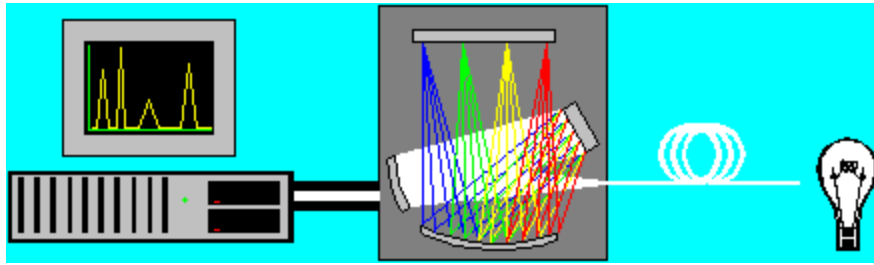


Figure 4-33 : Schéma de principe d'un spectromètre CCD

La barrette CCD fournit un signal électrique reproduisant l'intensité lumineuse perçue par ses différents pixels. Ce signal analogique est converti en signal numérique et transmis à l'ordinateur via le port USB. Les données sont alors traitées par un logiciel (*Spectrasuite*) qui, connaissant la loi d'étalonnage du spectromètre (correspondance entre pixel et longueur d'onde) affiche la courbe d'intensité spectrale  $I(\lambda)$ .

La Figure 4-34 illustre le principe de conversion de la barrette CCD (Charge Coupled Device).

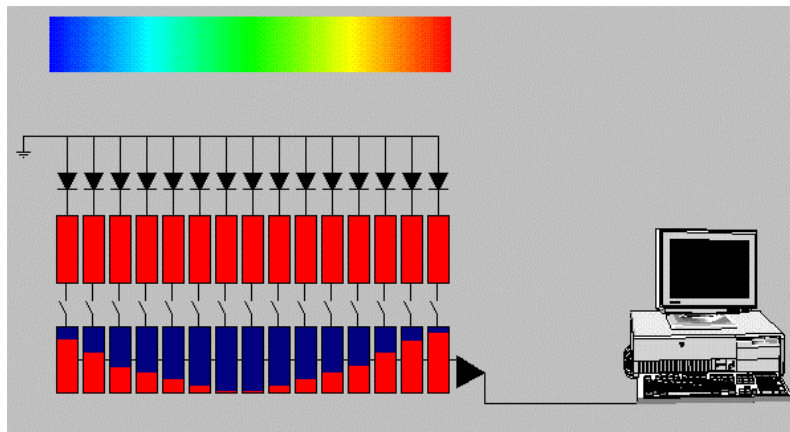


Figure 4-34 : Principe de conversion de la barrette CCD

La barrette CCD est modélisée par un ensemble de photodiodes reliées à des capacités, puis à un registre à décalage par l'intermédiaire d'interrupteurs. Pendant le temps d'intégration (réglable par l'intermédiaire du logiciel), les interrupteurs sont ouverts et le flux lumineux reçu par chaque photodiode crée un courant qui charge les capacités. Ensuite, les interrupteurs se ferment et la charge (proportionnelle au flux lumineux reçu pendant la durée d'intégration) est transmise à un registre à décalage (sur le schéma, la charge est représentée par la partie bleue). Une fois le signal électrique transmis à l'ordinateur, les interrupteurs s'ouvrent et une nouvelle période d'intégration commence.

Le spectromètre QE65000 d'Ocean Optics est une combinaison de technologie offrant une réponse spectrale élevée, une haute résolution dans un encombrement réduit et configurable à façon en usine. Le détecteur utilisé dans le spectromètre est un capteur CCD Hamamatsu 1044x64 refroidi. Le temps de transfert des données est de  $2\mu\text{s}$ . Ce spectromètre a été configuré en usine pour répondre au cahier des charges.

### Choix des paramètres pour configurer le spectromètre :

Une fente de 200  $\mu\text{m}$  a été sélectionnée (parmi celles proposées par le constructeur : 5, 10, 25, 50, 100 et 200  $\mu\text{m}$ ) afin de maximiser la collection de la lumière par le système. Toutes les fentes ont une hauteur de 1 mm.

Un filtre passe haut à 375nm a été ajouté pour éliminer les réflexions lumineuses dues à la source laser (Figure 4-35).

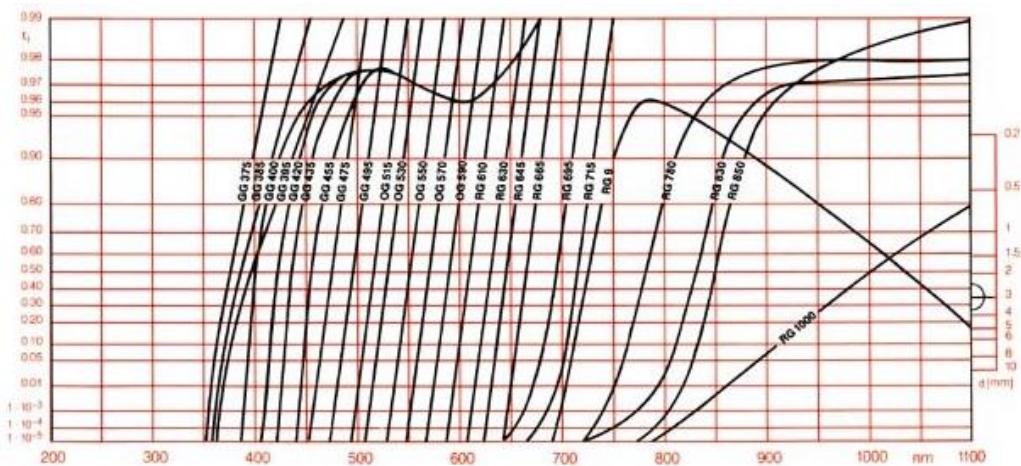


Figure 4-35 : Schott glass filter data

Les deux miroirs sont traités au SAG+ (Figure 4-36), ils absorbent l'UV et augmentent la réflectance dans le visible ce qui améliore la sensibilité du spectromètre. Ces traitements sont spécifiques à la détection de la fluorescence. L'objectif est de réduire la diffusion Rayleigh (harmoniques des longueurs d'onde du laser) dans les mesures de fluorescence.

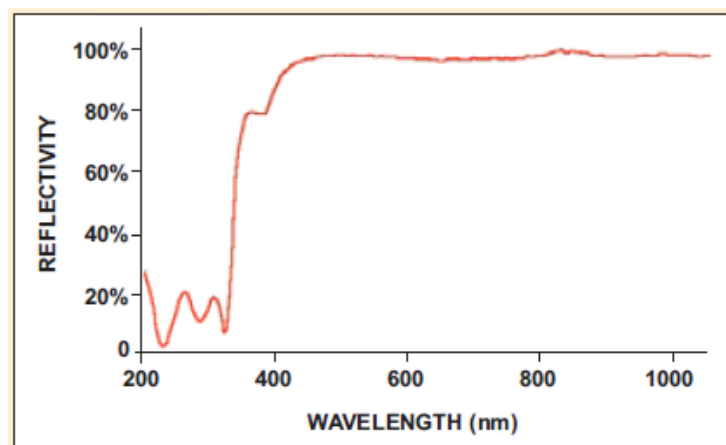


Figure 4-36 : réflectivité du miroir traité SAG+

Pour chaque réseau, on considère le nombre de traits par mm (qui détermine la résolution), la gamme spectrale (la dispersion) et la longueur d'onde de blazage (qui détermine la gamme de longueur d'onde la plus efficace).

Le nombre de traits par mm détermine la dispersion du réseau. Plus le réseau est dense en trait par mm, plus la résolution optique est élevée, mais la gamme spectrale d'efficacité se trouve réduite.

La gamme spectrale représente la dispersion du réseau à travers le capteur. Elle est fonction de la densité de traits du réseau. Quand on choisit une longueur d'onde de départ pour un spectromètre, il suffit d'y ajouter la gamme spectrale pour obtenir la gamme de longueur d'onde d'utilisation du spectromètre.

La longueur d'onde de blazage est la longueur d'onde où se trouve le pic d'efficacité pour le réseau. La meilleure efficacité du réseau est la gamme de longueur d'onde où le réseau a une efficacité supérieure à 30 % (Figure 4-37).

Grating Number	Intended Use	Groove Density	Spectral Range	Blaze Wavelength	Best Efficiency (>30%)
HC1-QE	UV-NIR	300	200-950 nm	variable	200-950 nm
H1	UV	600	373-390 nm	300 nm	200-575 nm
H2	UV-VIS	600	365-390 nm	400 nm	250-800 nm
H3	VIS-Color	600	360-386 nm	500 nm	350-850 nm
H4	NIR	600	360-377 nm	750 nm	530-1100 nm
H5	UV-VIS	1200	180-193 nm	holographic: UV	200-400 nm
H6	NIR	1200	123-170 nm	750 nm	500-1100 nm
H7	UV-VIS	2400	63-90 nm	holographic: UV	200-500 nm
H9	VIS-NIR	1200	145-180 nm	holographic: VIS	400-800 nm
H10	UV-VIS	1800	83-123 nm	holographic: UV	200-635 nm
H11	UV-VIS	1800	66-120 nm	holographic: VIS	320-800 nm
H12	UV-VIS	2400	52-88 nm	holographic: VIS	250-575 nm
H13	UV-VIS-NIR	300	790 nm	500 nm	300-1100 nm
H14	NIR	600	360-370 nm	1000 nm	650-1100 nm

Figure 4-37 : Réseaux disponibles pour le QE65000

La résolution optique dépend du nombre de traits par mm du réseau et du diamètre d'entrée de la lumière (fibre optique ou fente d'entrée). Pour configurer le spectromètre, il y a deux grandeurs importantes à prendre en compte :

- Le nombre de traits par mm du réseau : la résolution augmente avec le nombre de traits mais au dépend de la dispersion et de l'intensité du signal,
- La largeur de la fente : la résolution augmente lorsque la largeur de la fente d'entrée ou le diamètre de la fibre diminue.

Le réseau H3 blazé à 500 nm est adapté pour une détection dans le visible. Nous allons donc calculer la résolution optique pour ce réseau en calculant la dispersion

$$Dispersion = \frac{Spectral\ range}{Nb\ of\ detector\ element} = \frac{370\ nm}{1044\ pixels} = 0,3544\ nm/pixel$$

La résolution en pixels dépend de la taille de la fente d'entrée et est donnée dans (Table 4-6).



**Table 4-6: Résolution en pixel du QE65000 avec un réseau H3**

Fente d'entrée	5 µm	10 µm	25 µm	50 µm	100 µm	200 µm
Résolution en pixel	2 pix	2,2 pix	2,6 pix	3,3 pix	4,7 pix	8,9 pix

Nous obtenons ensuite la résolution optique FWHM (Full Width at half Maximum) :

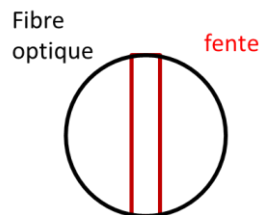
$$R\acute{e}solution\ optique = Dispersion \left( \frac{nm}{pix} \right) \times Pixel\ resolution\ (pix)$$

**Table 4-7 : Résolution optique du QE65000 avec un réseau H3**

Fente d'entrée	5 µm	10 µm	25 µm	50 µm	100 µm	200 µm
Résolution optique	0,7 nm	0,78 nm	0,92 nm	1,17 nm	1,66 nm	3,15 nm

Afin de maximiser le flux de lumière entrant sur le capteur, il est judicieux d'utiliser la fente d'entrée la plus grande possible. Il faut cependant tenir compte de la résolution nécessaire à la réalisation du système. Suite à l'étude faite sur les traceurs, nous savons qu'il ne nous est pas nécessaire d'avoir une résolution inférieure à 3 nm (nous ne souhaitons pas séparer deux raies espacées de moins de 3 nm). Nous pouvons donc valider le choix de la fente de 200 µm et ainsi obtenir une résolution de 3,15 nm (Table 4-7).

Etant donné que la fente d'entrée du spectromètre est de 1 mm de hauteur, il sera intéressant d'utiliser une fibre optique de même diamètre afin de collecter un maximum de lumière. Il y aura cependant des pertes dues à la largeur de la fente comme sur le schéma (Figure 4-38).



**Figure 4-38 : Fente d'entrée du spectromètre et coupe de la fibre optique**

On se rend compte très clairement qu'il y aura des pertes au niveau de l'interface entre la fibre optique et la fente d'entrée du spectromètre. Il existe des fibres optiques usinées permettant d'avoir une sortie de fibre en forme de fente. Cependant, l'usinage est tel qu'il y a aussi des pertes au niveau des bordures de fibre : la même fibre est coupée afin de lui donner une forme rectangulaire en sortie. La partie coupée étant simplement recouverte par la gaine, la lumière reste piégée et n'atteindra donc jamais le spectromètre. Une fibre de 600 µm de diamètre a été choisie.

## 4.5 Essais préliminaires sur banc optique avec une source monochromatique

Les essais ont été réalisés sur le scanner MUESLI du laboratoire EDYTEM qui est un banc optique pour la détection de traceurs dans des archives naturelles telles que des stalagmites. Le banc a été modifié pour s'adapter aux spécificités des essais. L'objectif de ces essais est de valider le choix d'un laser HeCd pour la conception du banc optique pour la détection des traceurs. La configuration du Muesli ne permet pas de répondre au cahier des charges pour le tri rapide. Le faisceau laser est trop focalisé, le temps d'acquisition est trop long, la configuration du système optique n'est pas adaptée à une machine industrielle et le système de collimation est très proche des échantillons à analyser.

### 4.5.1 Système expérimental

Le MUESLI (Figure 4-39) est équipé de 3 sources distinctes: un laser HeCd émettant à 244,8 nm, un Nd:YAG quadruplé en fréquence émettant à 266 nm et une source au Xénon émettant sur un spectre large.

Les filtres en sortie de laser permettent d'épurer le faisceau et ainsi de supprimer les raies parasites. Ces filtres sont suivis d'un shutter. Un système de lames séparatrices permet d'aligner les trois sources sur un même échantillon. Le dernier miroir au-dessus de l'échantillon est percé. Ce miroir à deux fonctions. En excitation, le miroir laisse passer par son orifice central le faisceau laser. En émission, le miroir collecte la fluorescence de l'échantillon et la redirige vers une fente réglable suivi d'un monochromateur.

Les essais ont montré que le signal de fluorescence était amélioré lorsque le faisceau du laser était légèrement défocalisé et avait un diamètre de l'ordre du mm. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que lorsque la source est très focalisée, de l'ordre de 100 $\mu$ m, le faisceau pénètre plus en profondeur, c'est-à-dire sur une épaisseur importante. La fluorescence émise est alors absorbée par une plus grande épaisseur de polymère (effet de puits). Le polymère noir absorbe la fluorescence. En ayant un phénomène plus surfacique et en augmentant le diamètre du faisceau, il est possible de diminuer l'effet dû à l'absorption du polymère noir.

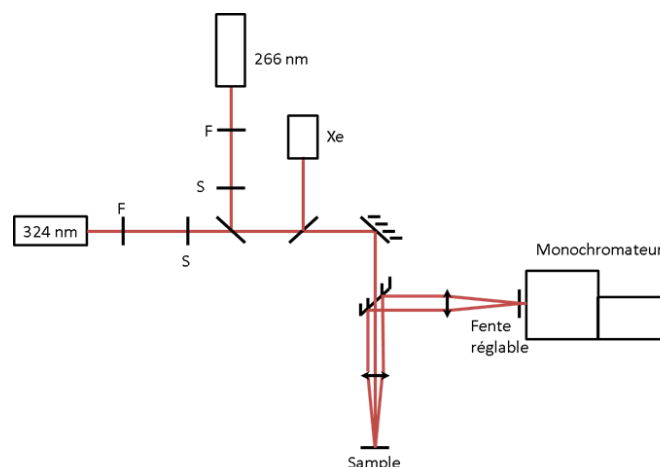


Figure 4-39 : Schéma du scanner MUESLI

#### 4.5.2 Résultats

On observe sur les spectres un pic à 325 nm qui correspond à la raie du Laser HeCd, cette émission a été atténuée par des filtres en verre afin d'éviter les phénomènes de saturation au niveau du détecteur et mettre en évidence le spectre d'émission de fluorescence des systèmes polymère traceur. Le spectre de fluorescence des polymères est continu entre 340 et 700nm mais il est caractéristique de certains polymères entre 340 nm et 450 nm, ces pics de fluorescence ont été observés aussi avec l'appareil de laboratoire Fluoromax 2. Nous observons les pics des traceurs T1, T2, T3 à respectivement 515 nm, 450nm et 617nm (pic maxi du T3) (Figure 4-40, Figure 4-41, Figure 4-42, Figure 4-43). Le pic à 650 nm est l'ordre 2 de la raie du laser. Le polymère ABS a une intensité de pic plus élevée (Figure 4-45) que celles des pics des PP et PA (Figure 4-44, Figure 4-46).

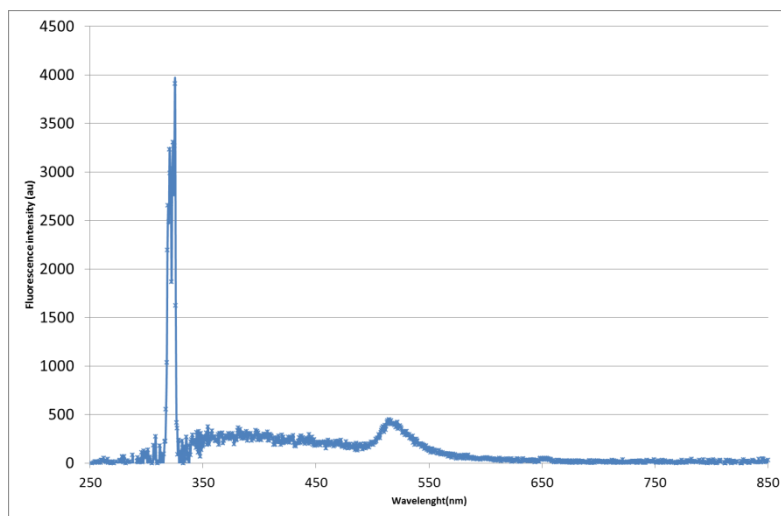


Figure 4-40 : Traceur T1, c=0,1%, dans ABS+NC

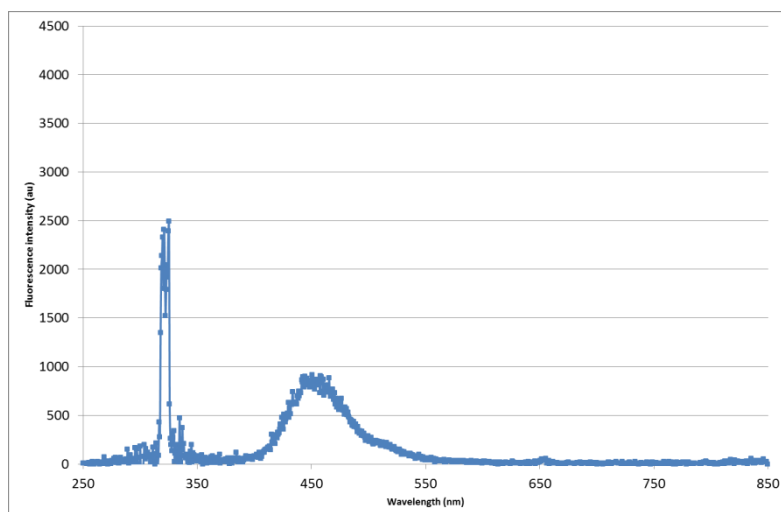


Figure 4-41 : Traceur T2, c=0.1%, dans du PP (pmu) +NC

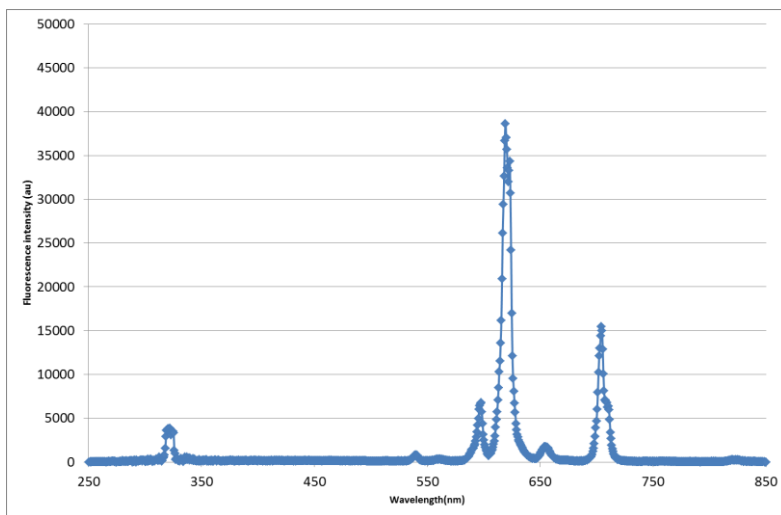


Figure 4-42 : Traceur T3, c=0,1%, dans du PP (bmu) +NC

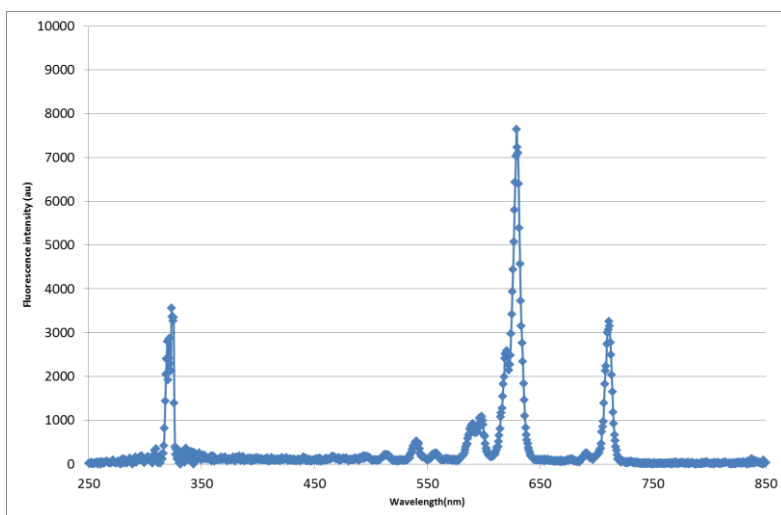


Figure 4-43 : Traceur T10, c=0,1%, dans du PP (bmu) +NC

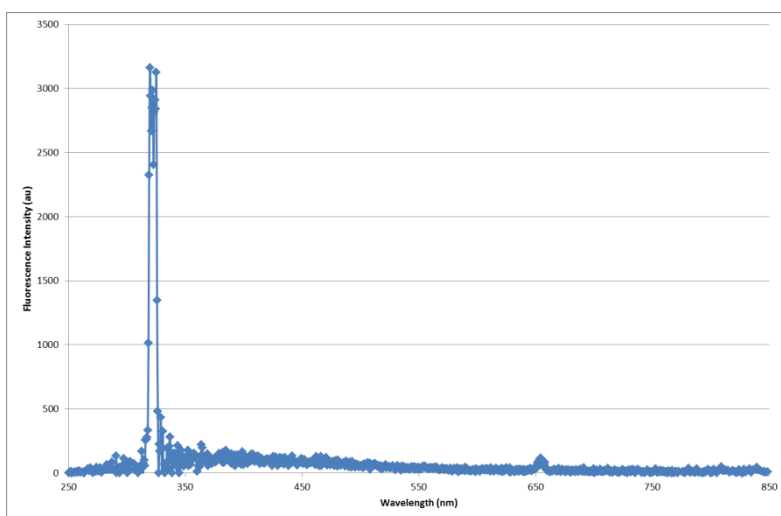


Figure 4-44 : Spectre de fluorescence du PP +NC à une longueur d'onde d'excitation de 325nm

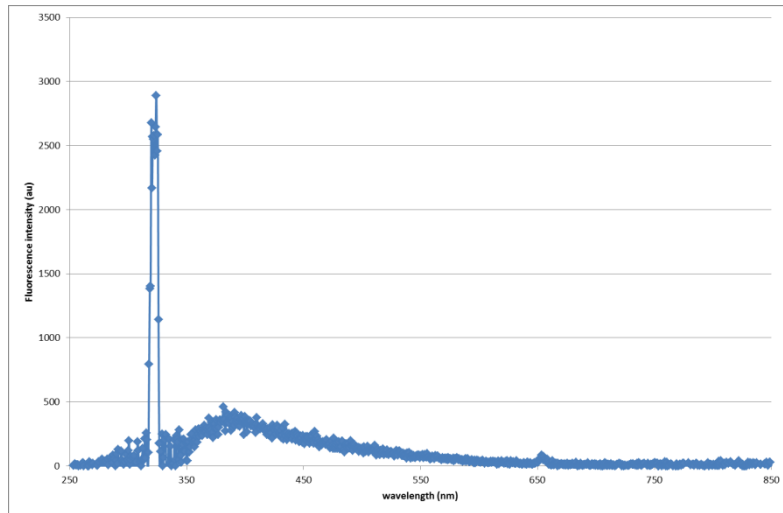


Figure 4-45 : Spectre de fluorescence de l'ABS+NC à une longueur d'onde d'excitation de 325nm

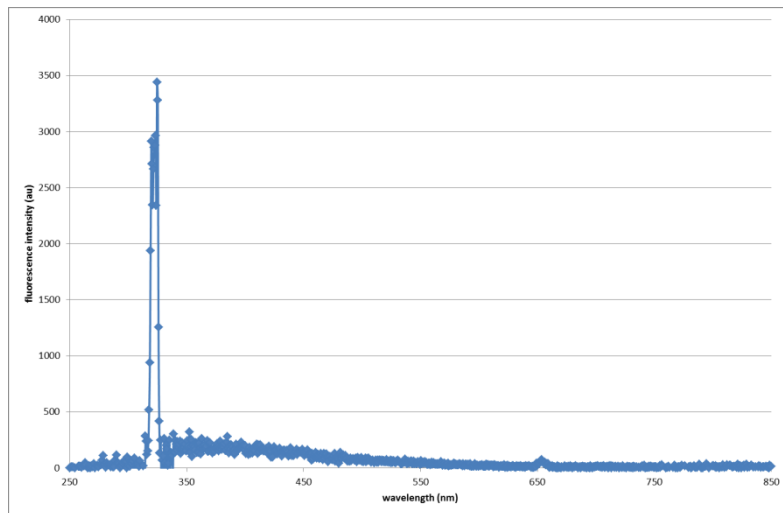


Figure 4-46 : Spectre de fluorescence du PA+NC à une longueur d'onde d'excitation de 325nm

### 4.5.3 Synthèse

Les essais réalisés sur le banc optique MUESLI ont permis de valider :

- le choix d'une source monochromatique laser HeCd de 20mW car elle permet d'exciter tous les traceurs avec un bon rendement
- une configuration du spectromètre
- un système de collimation.

Le schéma de principe est représenté par la Figure 4-47.

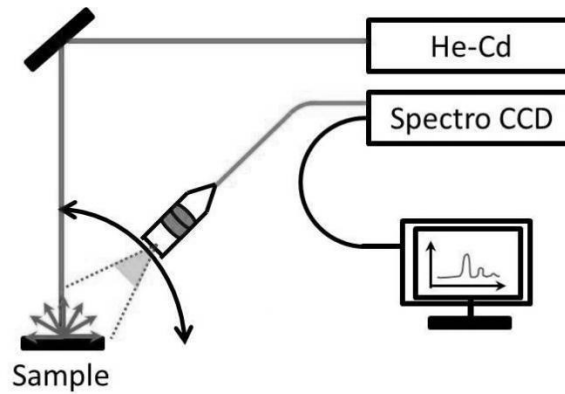


Figure 4-47 : Schéma de principe du système expérimental

## 4.6 Conclusion générale

Les expérimentations en régime statique ont mis en évidence une fenêtre de longueur d'onde d'excitation favorable à la détection des traceurs sélectionnés dans le chapitre « Concept de traçage des polymères ». Cette longueur d'onde a déterminé le choix d'une source. La longueur d'onde d'excitation choisie est comprise entre 300 et 340nm. Cette fenêtre a été choisie en fonction de plusieurs critères importants :

- La faible fluorescence des polymères PP, ABS et PA,
- Une longueur d'onde permettant d'exciter l'ensemble des traceurs,
- L'existence d'une source ayant une durée de vie compatible avec une application industrielle (10 000h)
- Des fourchettes de concentrations minimum de traceurs détectables avec un appareil d'analyse et un temps d'intégration de  $T_I=10\text{ms}$  ont été déterminées.

La méthode utilisée est la mesure de l'intensité du pic maximum du spectre des traceurs. Ces concentrations sont spécifiques aux traceurs :

T1 :  $c=200\text{ppm}$

T3 :  $c=30\text{ppm}$

T10 :  $c=100\text{ppm}$

---

Les concentrations de traceurs minimum détectables ont été mesurées et sont compatibles avec les contraintes de temps de détection de  $T_I=10\text{ms}$  et des quantités de traceurs inférieures à 1000ppm. L'hypothèse 3 « Les techniques de tri spectrométrique UV permettent d'identifier un polymère grâce à la détection et l'identification de codes traceurs à des concentrations répondant à une application industrielle » a donc été vérifiée en régime statique.

---

Ces résultats ont permis de concevoir un banc optique adaptable à un convoyeur industriel pour lequel les contraintes nouvelles sont la distance de l'échantillon au collimateur du système de détection de 200mm et des vitesses (régime dynamique) de particules de 1 à 3m/s.

Le chapitre suivant permettra de vérifier l'hypothèse 3 en régime dynamique.



## **CHAPITRE 5: CONCEPTION D'UN SYSTEME EXPERIMENTAL DEDIE A LA DETECTION DES POLYMERES TRACES POUR LE RECYCLAGE**

A l'issu des résultats exploratoires réalisés avec un appareil d'analyse de laboratoire (chapitre 5), un système expérimental avec un seul canal de détection a été conçu et réalisé pour détecter des échantillons en régime dynamique. Dans une première étape, le système a été instrumenté afin d'optimiser en régime statique la configuration des différents éléments. Dans un deuxième temps des essais en dynamique ont été réalisés avec des échantillons ayant une vitesse déterminée proche des cadences industrielles. Ce système expérimental a permis de déterminer les paramètres variables en dynamique. Dans une troisième étape, une fois les différents paramètres optimisés, le système expérimental a été couplé à un convoyeur industriel et des essais ont été réalisés.

Ce chapitre présente les critères à prendre en compte pour optimiser la configuration des différents éléments du prototype. Les résultats expérimentaux réalisés sur le banc optique de laboratoire puis sur le convoyeur industriel de la société Pellenc, sont présentés. Les conditions expérimentales sont différentes des essais décrits dans le chapitre 4, les particules de polymère ont une vitesse de 1 à 3m/s.

### **5.1 Les critères et variables en dynamique**

Les différents critères sont : la configuration du système expérimental, les types de traceurs, la dimension des échantillons et leurs épaisseurs, la vitesse des échantillons (Table 5-1).

Lors du tri des particules de polymères issues de RB, leurs épaisseurs varient entre 1 et 4mm. Cette variation induit une différence de hauteur de la surface analysée et donc un effet sur l'optimisation du réglage du collimateur. Il faut donc que son dimensionnement optique tolère ces variations sans diminuer l'intensité du signal de manière importante.

D'autres critères validés en statique sont présentés dans le chapitre précédent.

**Table 5-1 : critères et variable pour optimiser le signal**

<b>Critères</b>	<b>Configuration du système expérimental</b>	<b>Traceurs</b>	<b>Dimension des échantillons</b>	<b>Vitesse de l'échantillon</b>
<b>Variables</b>	Angle et distance par rapport à l'échantillon	concentration	surface	m/s
	Temps de détection et d'acquisition	Durée de vie de la fluorescence	épaisseur	
	Traitement du signal	Type de traceur	forme	



## 5.2 Optimisation du système expérimental

### 5.2.1 Méthode d'optimisation des angles incidents de la source et du système de collimation par rapport à l'échantillon

L'objectif est d'optimiser la configuration des différents éléments du système afin d'obtenir le meilleur rapport signal sur bruit du signal de fluorescence des polymères+traceurs.

Description du système :

Le système de détection comprend un collimateur, une fibre optique, un spectromètre (monochromateur d'émission) décrit dans le chapitre précédent et un ordinateur pour le traitement du signal, le logiciel utilisé est SpectraSuite. Le système source comprend un laser He/Cd et son alimentation, un miroir à angle droit, un filtre interférentiel UV passant à 330nm. La configuration du spectromètre (monochromateur d'émission) a été déterminée dans le chapitre précédent. La dispersion du réseau permet de détecter les longueurs d'onde en nanomètre (nm) de [400; 750], la résolution est de 3,15nm.

Les caractéristiques de la source laser :

Puissance  $P=23\text{mW}$ , Laser continu 325nm, diamètre du faisceau  $d=0,9\text{mm}$ , Divergence du faisceau  $\phi=0.12\text{ mrad}$ , éclairement énergétique  $E=P/S$ ,  $E=36,153\text{kW/m}^2$ , DNRO 35m, Surface du spot  $s=0,6*10^{-6}\text{m}^2$  soit  $P=38\text{KW}$ .

Le banc optique a été instrumenté (Figure 5-1, photo 5-1) pour permettre de faire varier l'angle du laser ( $\Theta_1$ ) ou du collimateur ( $\Theta_2$ ) par rapport à la normale de l'échantillon. L'angle du collimateur varie entre 10 et 85°, le faisceau laser étant perpendiculaire à l'échantillon. Pour mesurer l'incidence de la variation de l'angle du faisceau laser, il a été choisi de faire varier l'inclinaison de l'échantillon plutôt que de régler l'angle du laser, l'angle est compris entre 20 et 40°, l'axe du collimateur étant perpendiculaire à l'échantillon.

Le protocole d'expérience est présenté dans Table 5-2.

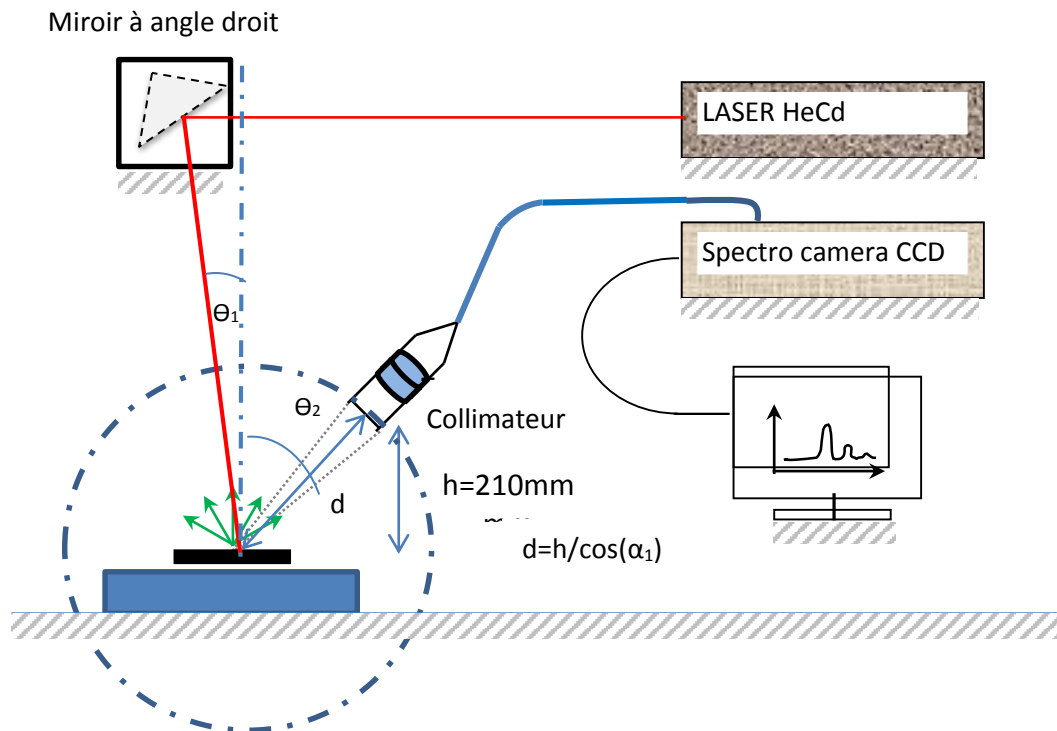


Figure 5-1 : Schéma de principe du montage du système expérimental

Conditions expérimentales :

Les essais ont été réalisés avec un système de collimation d'un diamètre de 25,4mm et une focale courte de 30 mm. La distance du collimateur à l'échantillon est de 21 cm. L'échantillon de référence utilisé est une plaquette de 30x30mm de PP contenant le traceur T<sub>3</sub> à une concentration de 1000ppm. Le temps d'intégration est T<sub>I</sub>= 100ms, le nombre de scan est de 10, l'intensité exprimée est donc la moyenne de 10 scans et correspond à l'intensité mesurée au maximum du pic de fluorescence du traceur.

Le filtre utilisé laisse passer le signal du laser à 325nm pour éviter des artéfacts (raies parasites) dans le spectre. Les mesures sont faites toujours au même endroit sur l'échantillon. Le laser est stabilisé en 30mn. Le polymère étant noir, la diffusion de fluorescence est négligeable en dehors du spot du laser.

Par hypothèse, la surface éclairée est égale à la surface d'émission de fluorescence,  $s=0,6*10^{-6}m^2$ .

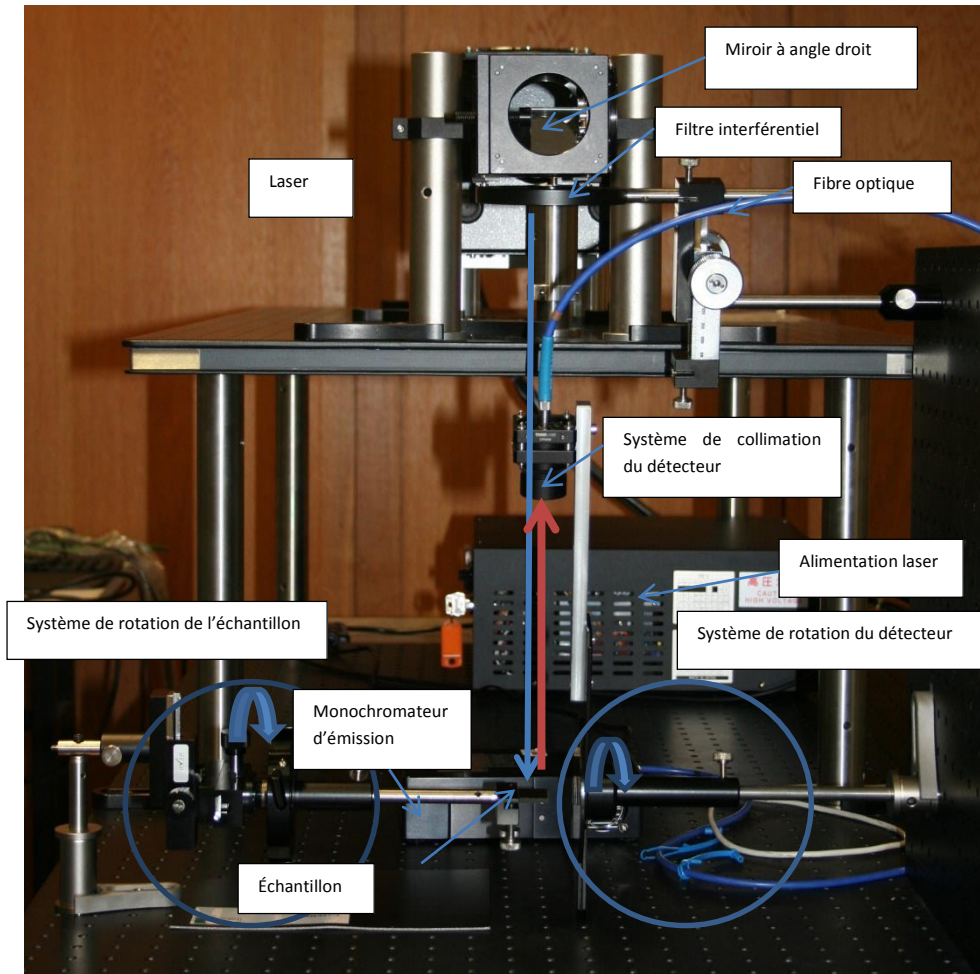


Photo 5-1 : Montage du banc optique pour les mesures d'angle

Table 5-2 : Protocole d'expérience

Données fixes	Données variables	Résultats attendus
Spectre laser	Filtre interférentiel	Perte du signal due au filtre
Laser vertical	Angle du collimateur variable	Mesurer les pertes dues à la surface de diffusion de fluorescence mesurée
Collimateur vertical	Angle du faisceau laser / échantillon	Mesurer la perte de signal due à la réflexion et diffraction du faisceau
Laser et collimateur	Hauteur échantillon	Quantifier la perte de signal due à la défocalisation de l'image de la surface de fluorescence sur la fibre optique

### 5.2.1.1 *Elimination des artefacts de la source laser*

Il a été vérifié que les artefacts dans le spectre visible sont dus aux harmoniques du laser (raies de l'Hélium et du Cadmium et harmoniques) (Figure 5-2). Le spectre visible du laser a été mesuré avec un filtre neutre(x2) pour ne pas saturer le détecteur. L'utilisation d'un filtre laissant passer la bande passante 325 nm +/-5nm permet de supprimer les émissions du laser dans le spectre visible jusqu'à 650 nm. La perte de signal due au filtre testé est de 16% ( Figure 5-3).

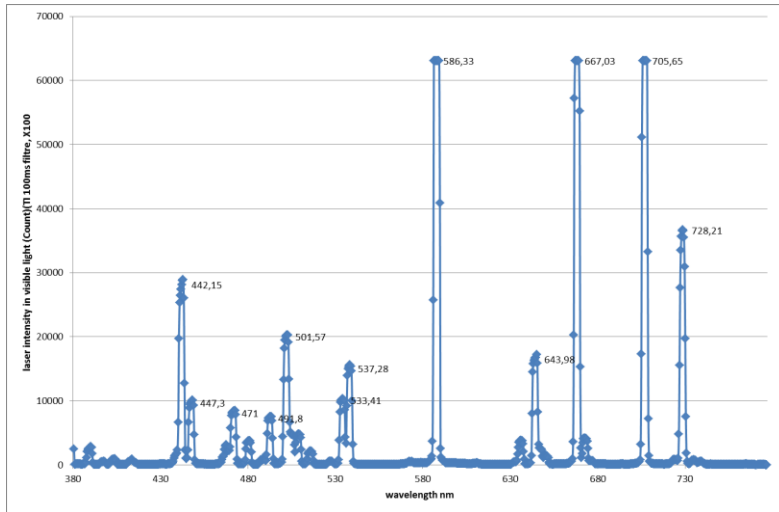


Figure 5-2 : spectre laser configuration faisceau laser vertical

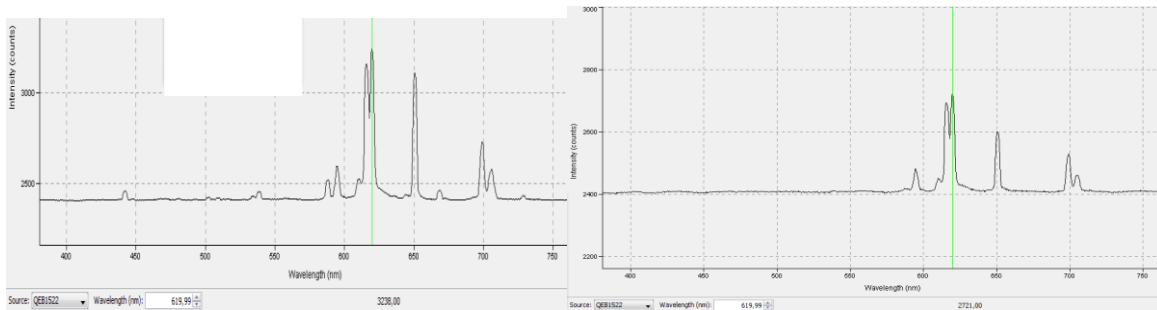


Figure 5-3 : spectre du traceur T3 et pics artefacts à 650nm du au laser avant et après utilisation d'un filtre interférentiel à 325nm

### 5.2.1.2 *Optimisation de l'angle du laser*

L'axe du collimateur est fixe et perpendiculaire à l'échantillon. Le signal de fluorescence est mesuré avec un angle du faisceau laser par rapport à la normale à l'échantillon qui varie de 10° à 40° pour des pas de 10 (Figure 5-4). L'angle ne peut être inférieur à 10° compte tenu de l'encombrement du collimateur. L'incertitude sur l'angle est de +/- 1°.

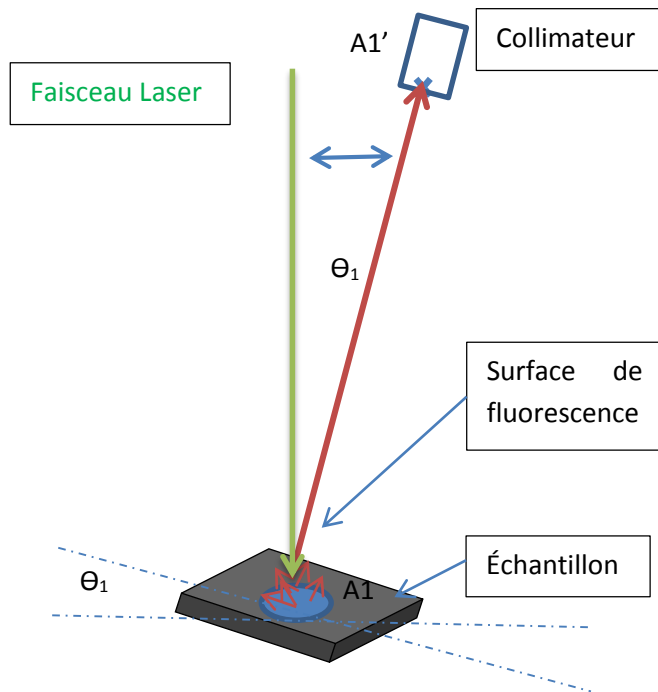


Figure 5-4 : Configuration pour un angle variable de l'échantillon par rapport au faisceau laser

Les Figure 5-5, Figure 5-6, montrent que l'intensité de fluorescence varie avec l'angle du laser. La perte de signal est inférieure à 8 % pour un angle de 30°.

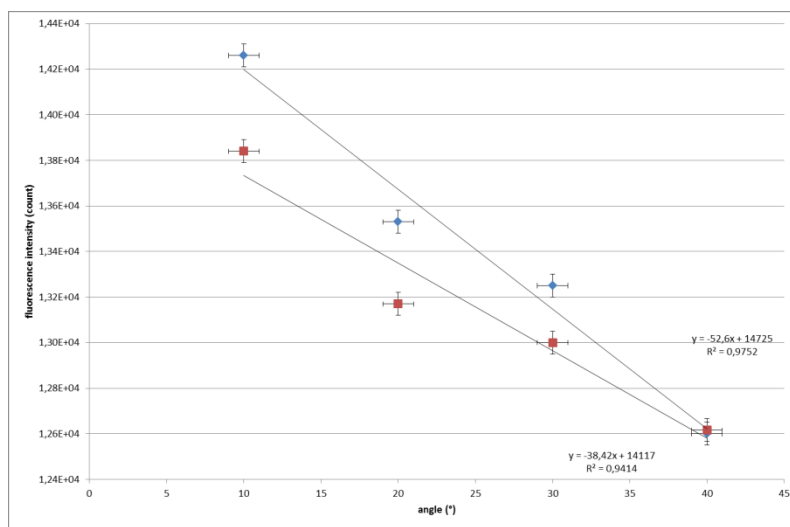


Figure 5-5 : Courbe d'intensité de fluorescence en fonction de l'angle du laser par rapport à la normale de l'échantillon

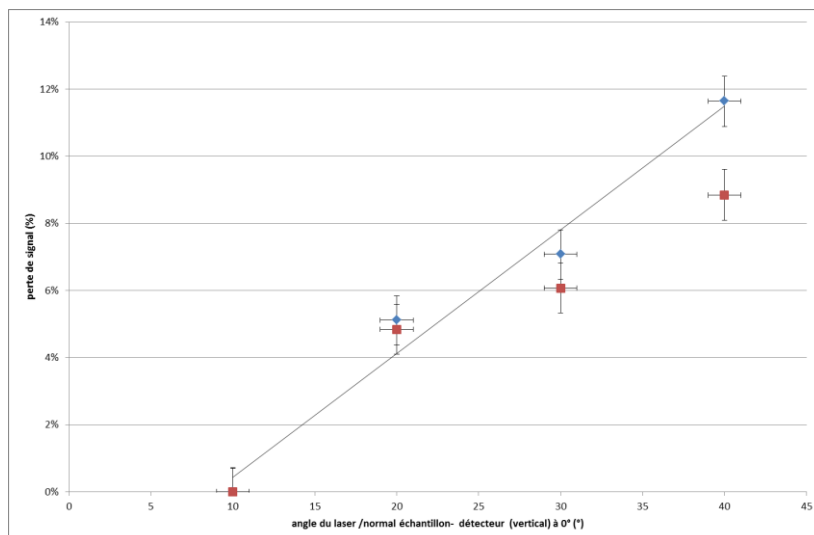


Figure 5-6 : Courbe d'intensité du signal en pourcentage en fonction de l'angle du laser par rapport à la normale à l'échantillon

### 5.2.1.3 Optimisation de l'angle du collimateur

La Figure 5-7 décrit la configuration du système. Le laser est fixe et vertical par rapport à l'échantillon. L'angle du collimateur varie de 10° à 86° par rapport à la normale à l'échantillon. Les Figure 5-8, Figure 5-9 montrent que l'intensité de fluorescence décroît lorsque l'angle augmente. La perte de signal est de 18 à 20% lorsque l'angle passe de 10° à 40°. Un signal est mesuré jusqu'à un angle de 86°.

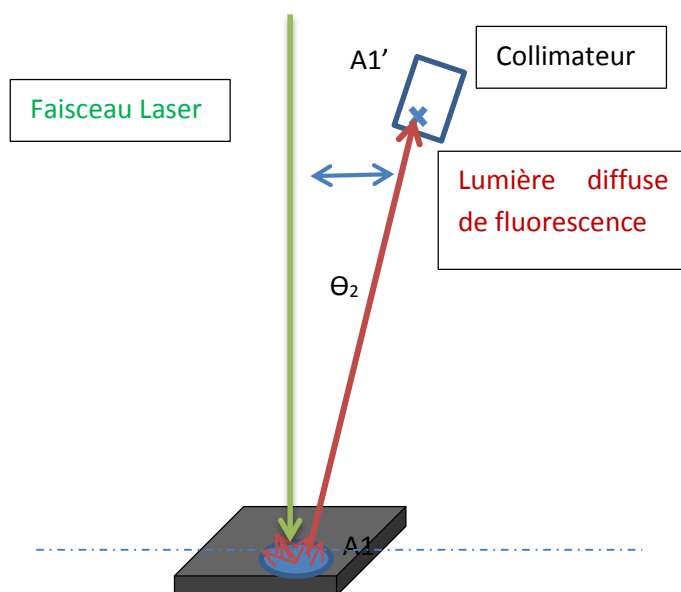


Figure 5-7 : Configuration pour un angle variable du collimateur par rapport à la normale à l'échantillon

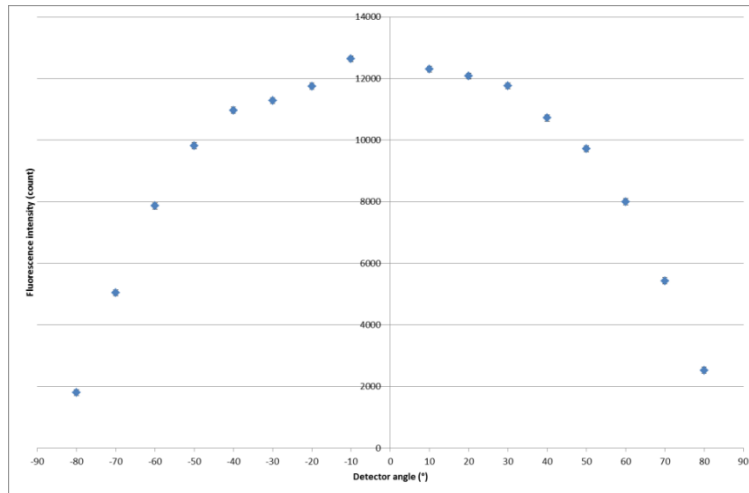


Figure 5-8 : Intensité de fluorescence en fonction de l'angle incident du système de collimation, TI=100ms

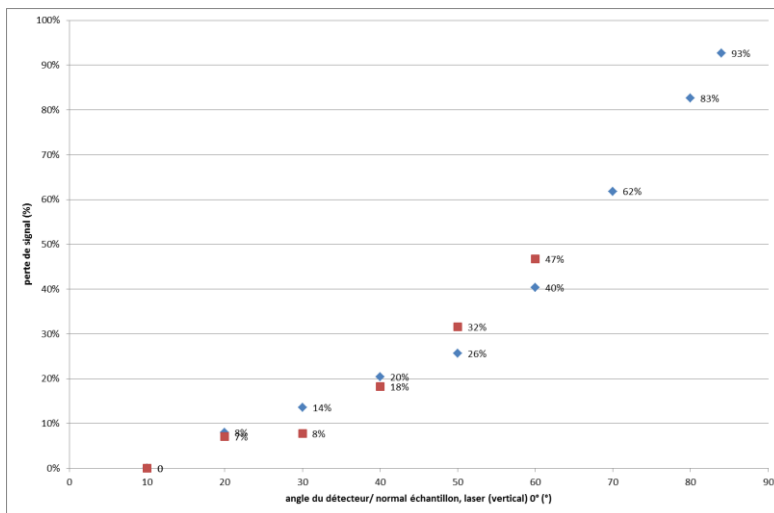


Figure 5-9 : Perte d'intensité de fluorescence en fonction de l'angle incident du collimateur, TI=100ms

#### 5.2.1.4 Variation de la distance à la focale

Les polymères issus de RB n'ont pas la même épaisseur (variation entre 1,5mm et 4mm). Il est nécessaire de vérifier que le réglage du collimateur tolère des variations de hauteur d'échantillon. L'image de A1' de A1 de l'échantillon E1 est focalisée sur la fibre optique, l'intensité du signal est maximum. Si l'épaisseur varie de  $\Delta e$ , l'image de A2 est A2' et n'est plus focalisée sur la fibre, l'intensité du signal est plus faible. Si la lentille a une focale courte la variation de distance focale étant faible la variation de signal sera faible aussi. La focale du collimateur est de 30mm. Le système expérimental est configurée avec le laser à la normal de l'échantillon et le collimateur à 10° (Figure 5-10).

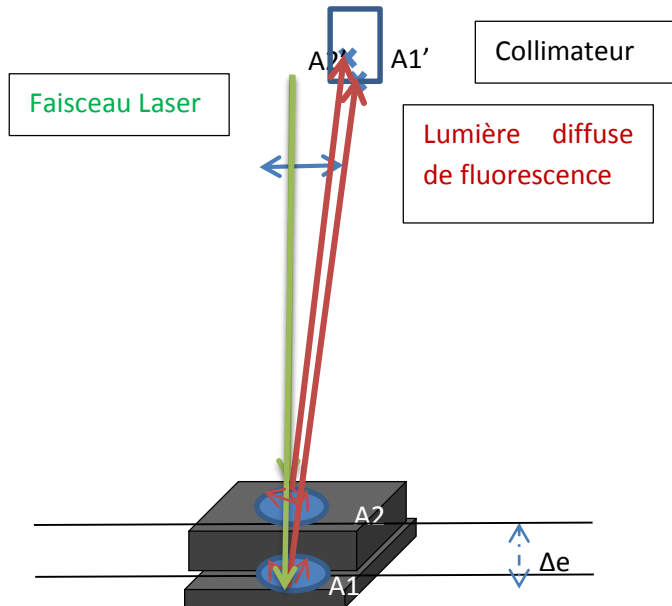


Figure 5-10 : Schéma de principe

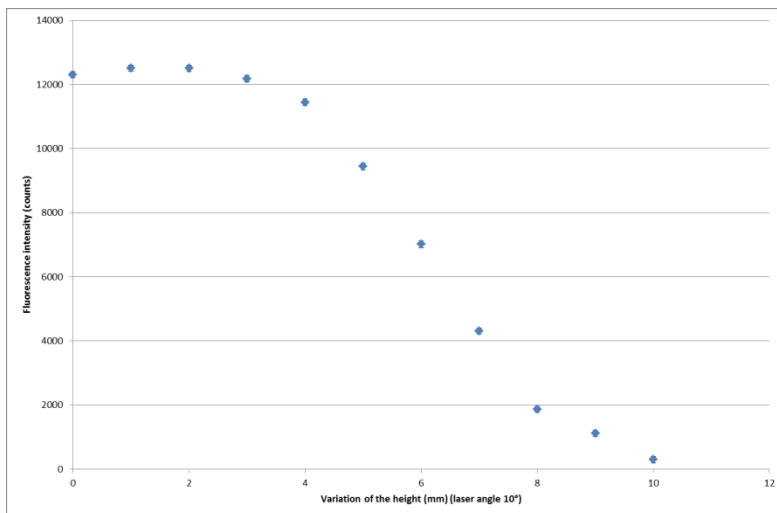
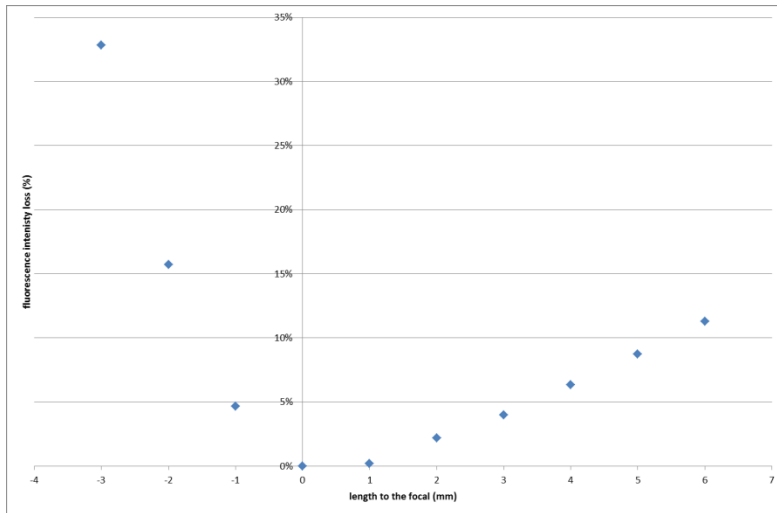


Figure 5-11 : intensité du signal de fluorescence





**Figure 5-12 : Intensité du signal en pourcentage**

La perte d'intensité est inférieure à 10% pour une distance de +5mm et inférieure à 33% pour une distance de -3mm. La courbe n'est pas symétrique (Figure 5-11, Figure 5-12,). En effet, lorsque la distance à la focale est négative, l'image de A est focalisée en dehors de la section de la fibre optique. Lorsque la distance est positive l'image de A est focalisée sur la fibre optique mais est plus large que la section de la fibre. Dans les deux cas, il y a une perte de signal mais qui est plus importante lorsque l'image est en dehors de la section de la fibre.

### 5.2.2 Synthèse des résultats

La configuration du système est optimisée pour un angle du faisceau laser inférieure à 30° si le collimateur est vertical ou un angle du collimateur inférieur à 20° si le laser est vertical et une variation d'épaisseur des échantillons de +5mm. Pour ces configurations la perte d'intensité est inférieure à 10° pour une hauteur entre l'échantillon et le collimateur de 220mm. Les conditions pour optimiser la configuration du système optique sont ainsi déterminées.

## 5.3 Essais en dynamique

L'objectif de ces tests est de mettre en évidence des phénomènes de fluorescence dus à la vitesse des particules sur la détection du signal de fluorescence. Ces résultats peuvent avoir une conséquence sur les concentrations limites de traceurs à incorporer dans les polymères.

### 5.3.1 Conditions expérimentales

La configuration du banc optique a été optimisée en fonction des résultats présentés au paragraphe précédent. Le faisceau laser est vertical et l'axe du collimateur est à 10° par rapport à la verticale, la distance du collimateur à l'échantillon est de 0,21 m. Le logiciel Spectrasuite a été utilisé pour configurer le temps d'intégration et le traitement des données. Le temps d'intégration est  $T_I=10\text{ms}$  avec des concentrations des traceurs  $T_1$ ,  $T_3$ ,  $T_{10}$ , déterminées dans le chapitre précédent par calcul par régression linéaire et respectivement de 300 ppm, 30 ppm et 100 ppm. Ces concentrations ont été arrondies pour faciliter les dilutions de traceurs à incorporer dans la matrice polymère. Le bruit dû à l'électronique du détecteur est soustrait.

Les échantillons sont de forme carrée de côté 30mm. Les essais ont été réalisés en statique (Photo 5-2) puis en dynamique à une vitesse de 1m/s. La vitesse de 1m/s a été retenue compte tenu des

contraintes liées à la taille des échantillons et aux limites dans le choix des temps d'intégration du spectromètre limité à des valeurs supérieures ou égale à 10ms.



**Photo 5-2 : Photo du système motorisé pour donner une vitesse définie à l'échantillon qui passe au-dessus d'un tapis fixe de convoyeur situé à 2mm en dessous de l'échantillon**

Pour les essais en dynamique, l'intensité de fluorescence est évaluée en calculant l'intégrale du pic (à partir de la ligne de base), (les intensités mesurées en calculant la hauteur max du pic ou en mesurant la surface du pic sont respectivement de 1300 coups à 9000 coups pour le T3 à 1000ppm). Cette méthode est plus adaptée pour comparer les spectres des différents traceurs. L'intensité mesurée est la moyenne d'un flux de lumière de surface :

$$s = \pi \cdot d^2 / 4$$

$$s = 0,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$$

- $s$  : surface du flux de lumière de fluorescence émis et de forme circulaire
- $d$  : diamètre du spot

Les échantillons se déplacent à une vitesse de 1m/s, c'est-à-dire qu'ils parcourent une distance de 0,01m en 10ms.

La durée de vie de fluorescence  $\tau$  (s) est la durée moyenne pendant laquelle un fluorophore reste à l'état excité après absorption d'un photon, avant de retourner à l'état fondamental. L'intensité décroît de manière inversement exponentielle pendant la durée de vie de fluorescence (Figure 5-13).

Pour que la fluorescence soit détectée, la durée de de vie de fluorescence du traceur ( $\tau$ ) doit être :

$$\tau = d/v$$

$$\tau_{\text{mini}} \leq 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ s}$$

Plus la vitesse des particules augmente plus la durée de vie de fluorescence des traceurs sélectionnés doit être courte. La durée de vie de fluorescence spécifique de chaque traceur peut varier de  $10^{-2}$ s à  $10^{-9}$ s (Figure 5-14). Par exemple, les familles de fluorophores de type complexe de terre rare dopée terre rare (Tan 2012) (type Traceur T3) ont une durée de vie de fluorescence de l'ordre de  $10^{-2}$ s à  $10^{-3}$ s.

En résumé, pour la configuration du système proposé et pour des vitesses de :

$$v=1\text{m/s, alors } \tau_{\text{mini}} \leq 9 \cdot 10^{-4} \text{ s}$$

$$v=3\text{m/s, alors } \tau_{\text{mini}} \leq 3 \cdot 10^{-4} \text{ s}$$

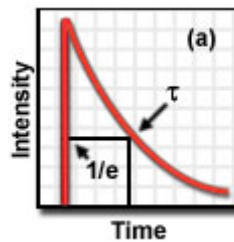


Figure 5-13 : Durée de vie de fluorescence d'un fluorophore

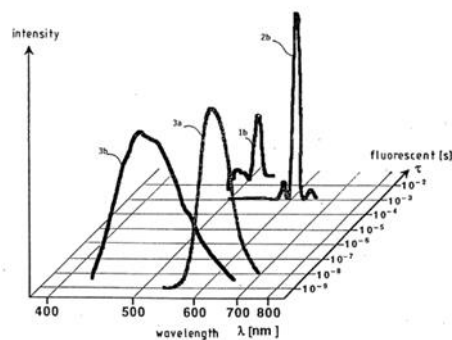


Figure 5-14 : Durée de fluorescence pour différents traceurs

Conclusion : L'intensité de fluorescence est fonction de la durée de vie de la fluorescence d'un traceur, pour un temps d'intégration, une vitesse de particule et un diamètre de spot de fluorescence donnés. Les fluorophores de la famille des terres rares dopés terre rare sont ceux qui ont les durées de fluorescence les plus longues.

Discussion : Choix de la taille des particules en fonction de la vitesse et du temps d'intégration en régime dynamique :

Si la capture d'image de la caméra CCD du spectromètre n'est pas synchronisée avec le passage de la particule, il est nécessaire d'optimiser la taille des échantillons en fonction de leur vitesse et du temps d'intégration du détecteur (Figure 5-15, Figure 5-16).

$$D=2 \cdot Tl \cdot v$$

- v vitesse de l'échantillon (m/s)
- D longueur de l'échantillon (m)

- TI temps d'intégration (s)

si  $v=1\text{m/s}$  alors  $D=2*10^{-2}\text{ m}$

si  $v=3\text{m/s}$  alors  $D=6*10^{-2}\text{ m}$

Si la caméra est synchronisée avec l'arrivée de l'échantillon, la largeur de l'échantillon doit être de :

$$D = TI * v$$

La largeur de l'échantillon doit être au minimum de 0,01m et dans l'autre cas de 0,01m pour  $v=1\text{m/s}$  et de 0,03 m pour  $v=3\text{m/s}$  pour avoir un signal maximum. Si les largeurs sont inférieures, le signal correspond à la moyenne de la fluorescence du traceur et du tapis.

La synchronisation peut se faire de plusieurs façons. Par exemple en programmant un trigger pour que la caméra CCD enregistre l'intensité du signal à partir d'un certain seuil et de temps d'intégration de l'ordre de 1ms. Le logiciel utilisé ne permet pas la programmation du trigger en mesure dynamique. Une autre possibilité est d'incorporer un traceur dans le tapis qui lorsque qu'il n'est plus détecté par le spectromètre à partir d'un certain seuil déclenche la mesure des échantillons à identifier.

L'unité de base mesurée est donc de 0,01m pendant 10ms. Les mesures d'intensité à 1m/s pour des échantillons de 0,030m de côté (0,020m aurait théoriquement suffit d'après les calculs) permettront d'extrapoler la valeur de l'intensité du signal pour des vitesses ou pour des tailles d'échantillons ou des temps d'intégration différents.

L'intensité de fluorescence est fonction de la taille des particules pour un temps d'intégration et une vitesse de particules donnée.

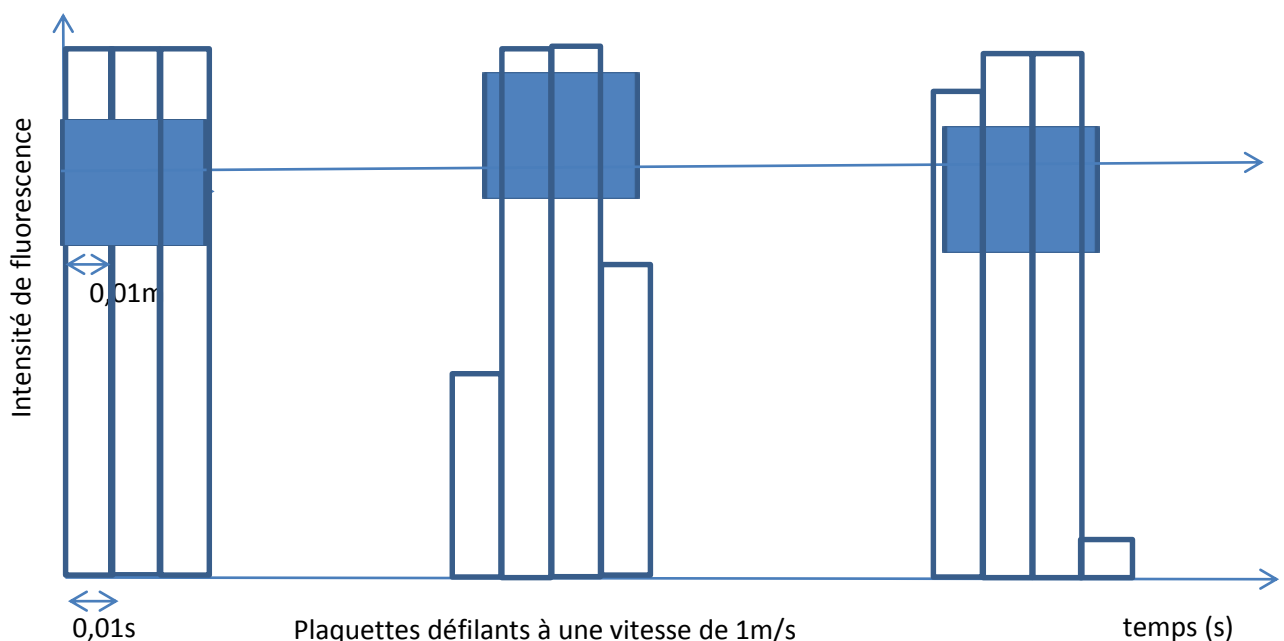


Figure 5-15 : Principe de la détection à  $v=1\text{m/s}$

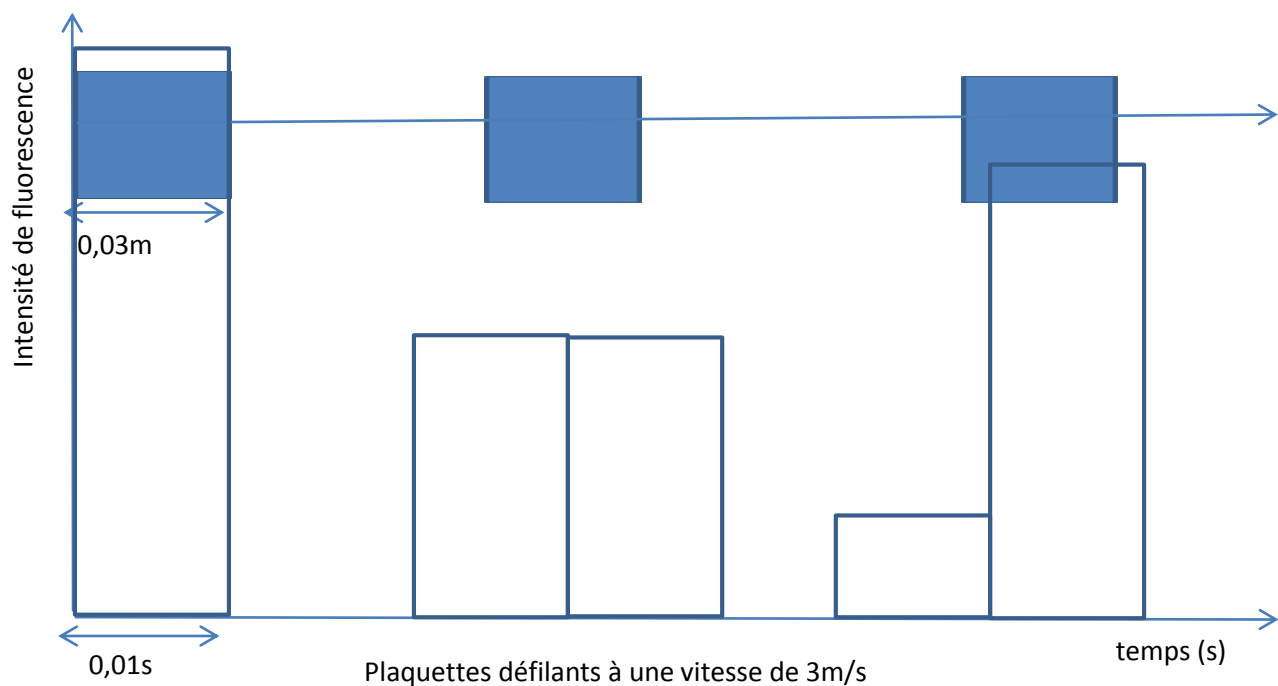


Figure 5-16 : Principe de la détection à v=3m/s

### 5.3.2 Protocole d'expérience

Les analyses ont été réalisées sur 10 échantillons avec 80 à 90 mesures pour chaque échantillon. L'erreur sur les mesures d'intensité a été calculée en additionnant les variances intra et inter échantillons. Par hypothèse, la répartition de la population de mesure suit une loi normale.

La variance intra échantillon est due principalement au fait que les échantillons ne se présentent jamais exactement de la même manière devant la caméra, la variance inter échantillons est due principalement à la variation de dispersion des traceurs entre les 10 échantillons.

Données fixes	Données variables	Résultat attendus
Echantillon en PP+NC	Statique et dynamique Vitesse v=1m/s	Influence sur la durée de vie de la fluorescence
v=1m/s	Sans traceur	Calcul de la variance sur les mesures d'intensité du blanc pour le calcul de la limite de concentration
	Plages de longueurs d'ondes variables	Calcul de la sensibilité pour le calcul de la limite de concentration
	Avec traceurs	
	Concentration	

Calcul de la variance intra-échantillon :

$$M_i = \sum X_{ij} / N_i$$

$$V_{intra} = \sum (X_{ij} - M_i)^2 / (N_i - 1)$$

$$V_{\text{intra}} = \sum N_i V_i / \sum N_i$$

Avec

$M_i$  Moyenne des intensités des 80 mesures par échantillon

$V_{\text{intra}}$  la variance intra échantillon

$V$  Moyenne des variances

$M_i$  la moyenne des individus par colonne

$N_i$  nombre d'individus de la colonne,  $j$  le nombre d'échantillons

**Calcul de la variance inter échantillon :**

$$M_i = \sum X_{ij} / N_i, \text{ pour chaque colonne } i$$

$$M = \sum N_i M_i / \sum N_i$$

$$V_{\text{inter}} = \sum N_i (M_i - M)^2 / (\sum N_i - 1) \quad V = \sum N_i (M_i - M)^2 / (\sum N_i - 1),$$

$$V_{\text{inter}} = (80/799) \sum (M_i - M)^2$$

Calcul de la variance totale :

$$V = V_{\text{intra}} + V_{\text{inter}}$$

Calcul de l'écart type total :

$$\sigma = \sqrt{V}$$

$$C_L = z_{1-\alpha} (\sigma_0 + \sigma_D) * (M_i - M_0) / (C_i - C_0)$$

Avec

$C_L$  concentration limite

$Z_{1-\alpha}$  facteur numérique correspondant à un intervalle de confiance donné

$\sigma_0$  écart type relatif des mesures du blanc

$\sigma_D$  écart type des mesures d'intensité à une concentration  $C_i$

$M_i$  Moyenne des mesures d'intensité à une concentration  $C_i$

$M_0$  Moyenne des mesures d'intensité à une concentration nul c'est-à-dire l'intensité du signal du blanc

$C_i$  Concentration de traceur mesurée

$C_0$  Concentration du blanc,  $C_0=0$

### 5.3.3 Résultats des tests

Les résultats exprimés dans Table 5-3 et Table 5-4 montrent que :

En dynamique, les écarts types sont de 9% pour les traceurs  $T_1$  et  $T_{10}$  et de 21% pour le traceur  $T_3$ . Cette différence peut s'expliquer par la différence de concentration. Quand la concentration diminue les écarts type augmentent selon une loi en puissance.

Les concentrations minimum détectables pour ce système expérimental, avec un intervalle de confiance de 95%, à une vitesse de 1m/s, un temps d'intégration de  $T= 10\text{ms}$ , des échantillons de granulométrie 30mm, sont pour les traceurs  $T_1$ ,  $T_3$ ,  $T_{10}$  respectivement de 150ppm, 13ppm et 21ppm. Pour un intervalle de 97%, les concentrations sont respectivement de 218ppm, 20ppm et 32ppm (Table 5-3).

Cas du traceur  $T_1$  :

L'intensité de fluorescence du traceur  $T_1$  est deux fois moins importante en dynamique qu'en statique à une vitesse de particule de 1m/s. On peut supposer que la durée de fluorescence du traceur  $T_1$  est supérieure à  $t= 0,9*10^{-3}$  s, temps maximum requis pour pouvoir mesurer un signal sur le détecteur ou que la durée ou que d'autres phénomènes physiques interviennent. Des essais complémentaires seraient à réaliser pour vérifier la loi entre la vitesse des particules et l'intensité de fluorescence. La durée de fluorescence spécifique à chaque traceur peut varier de  $10^{-2}$ s (durée longue) à  $10^{-9}$ s (durée courte). La durée de vie de fluorescence du traceur  $T_1$  serait donc dans des valeurs longues. Les traceurs de type lanthanide dopée terres rares ont les durées de fluorescence les plus longues (de l'ordre de  $10^{-2}$ s) par rapport aux autres familles de fluorophores.

## 5.4 Couplage du système expérimental et du convoyeur industriel

La Limite de concentration des traceurs a été déterminée précédemment en statique et dynamique pour une vitesse des particules de  $v=1\text{m/s}$ . Les échantillons de polymères tracés sont ensuite identifiés à une vitesse de 3m/s. Ces différents polymères sont testés en mélange avec des particules de polymères issues de résidus de broyage automobile.

L'objectif de ces essais est donc de vérifier que les polymères avec des concentrations validées au paragraphe précédent sont détectés à une cadence industrielle et définir un seuil de détection à partir duquel les particules sont identifiées en positif ou en négatif. Ce seuil a été déterminé par la méthode des index.

### 5.4.1 Montage expérimental

Le système de détection (en orange) (Figure 5-17), (Figure 5-18) muni d'un capot de protection (pour protéger les utilisateurs des risques de réflexions et diffusions dues au laser UV) et posé sur un support à roulette (en marron) est couplé à un convoyeur industriel fourni par Pellenc ST (en bleu). Le spectromètre, le PC et l'alimentation du laser sont posés sur une tablette.

Table 5-3 : Résultats en dynamique

Dynamique	moyenne	variance inter échantillons	écart type relatif inter échantillons	variance intra échantillons	écart type relatif intra échantillons	variance totale	écart type	écart type relatif	Concentration limite (risque $\alpha=\beta=0,25$ )
PP [490;560]	512,73	629,83	0,05	1 067,75	0,06	1 697,58	41,20	0,08	
PP [612;622]	61,64	5,64	0,04	25,31	0,08	30,95	5,56	0,09	
PP [622;632]	57,00	3,28	0,03	18,06	0,07	21,34	4,62	0,08	
T <sub>1</sub> 300ppm	1 068,18	2 157,25	0,04	6 664,23	0,08	8 821,48	93,92	0,09	145,96
T <sub>3</sub> 30ppm	1 581,95	110 743,39	0,21	792,89	0,02	111 536,28	333,97	0,21	13,40
T <sub>10</sub> 100ppm	479,24	1 459,93	0,08	204,24	0,03	1 664,17	40,79	0,09	21,51

Table 5-4 : Comparaison des résultats en statique et dynamique

		moyenne	variance inter échantillons	écart type relatif inter échantillons	variance intra échantillons	écart type relatif intra échantillons	variance totale	écart type	écart type relatif
stat	T <sub>1</sub> 300ppm	2017,21	1439,12	0,02	4068,11	0,03	5507,24	74,21	0,04
	T <sub>3</sub> 30ppm	1630,68	101716,21	0,20	312,39	0,01	102028,60	319,42	0,20
	T <sub>10</sub> 100ppm	528,26	9747,89	0,19	43,73	0,01	9791,62	98,95	0,19
dyn	T <sub>1</sub> 300ppm	1068,18	2157,25	0,04	6664,23	0,08	8821,48	93,92	0,09
	T <sub>3</sub> 30ppm	1581,95	110743,39	0,21	792,89	0,02	111536,28	333,97	0,21
	T <sub>10</sub> 100ppm	479,24	1459,93	0,08	204,24	0,03	1664,17	40,79	0,09



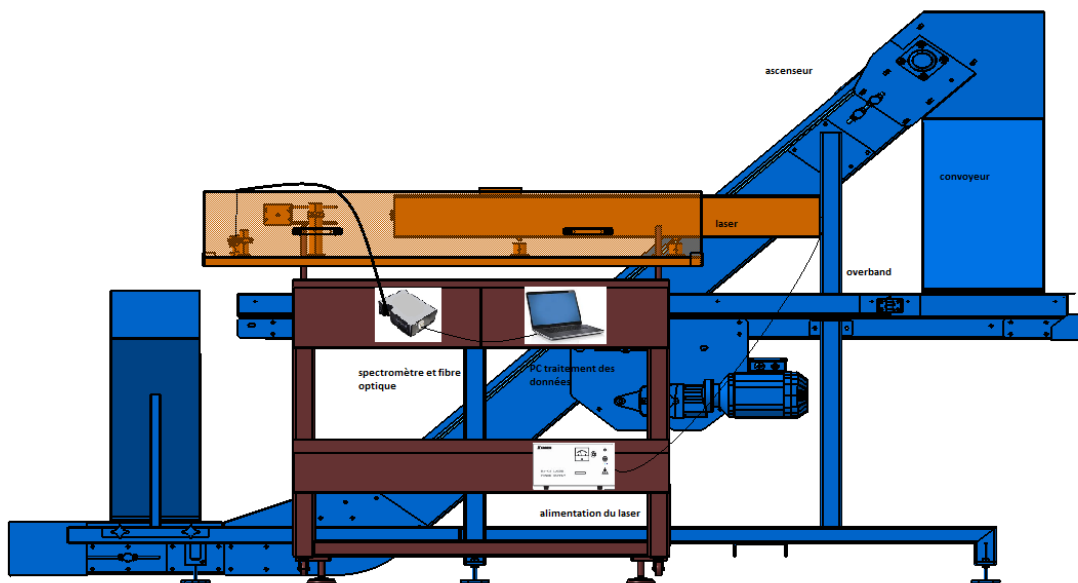


Figure 5-17 : Schéma du convoyeur industriel (en bleu) couplé au système source laser/système de détection (en orange) relié au spectromètre par une fibre optique connectée à un ordinateur pour le traitement du signal

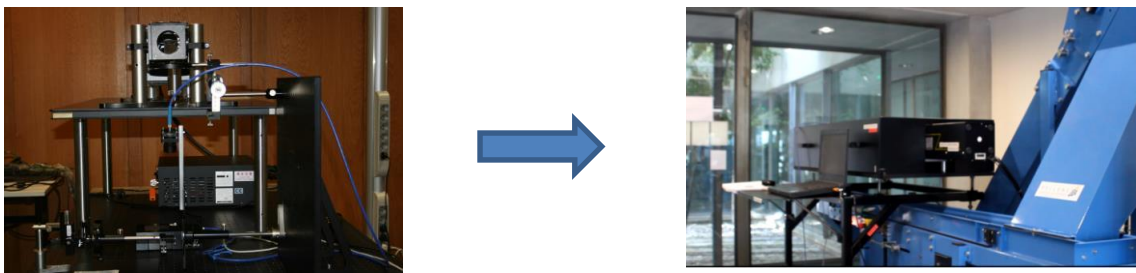


Figure 5-18 : couplage du système de laboratoire avec le convoyeur industriel

#### 5.4.1.1 *Protocole de mesure*

Le protocole de mesure est identique aux essais du paragraphe précédent, trois traceurs, dix échantillons différents par traceur et quatre-vingt mesures par échantillon, mais avec une vitesse du tapis du convoyeur  $v=3\text{m/s}$  après calibration de la vitesse du tapis du convoyeur et des particules de  $0,06\text{m}$  de côté.

#### 5.4.1 **Méthode de calcul des index**

Dans le cas d'un tri industriel de RB, les polymères ont des teintes différentes. Comme l'intensité des pics de fluorescence varie en fonction du taux de noir de carbone, les intensités seront donc variables. Dans ce cas, la forme du pic est une caractéristique permettant sa détection. Il est donc nécessaire d'utiliser soit une méthode de reconnaissance de forme (il est alors nécessaire de constituer une bibliothèque) ou bien d'utiliser la méthode de calcul des index.

### 5.4.1.1 Définition

La méthode de calcul des index de fluorescence qui est un rapport d'intensité (Perrette et al. 2004, Poulencard et al. 2008) permet de calculer une valeur relative de l'intensité par rapport à l'intensité de fluorescence des polymères qui est stable. Cette méthode revient à normaliser les spectres et calculer un seuil de décision.

Le seuil de décision est la valeur critique  $y_c$  (Figure 5-19) pour laquelle la probabilité d'obtenir une valeur de mesure supérieure à cette valeur est égale au risque, le risque  $\alpha$  est la probabilité d'avoir un faux positif et le risque  $\beta$  d'avoir un faux négatif (RIVIER et al. 2004).

Pour identifier un polymère à partir du signal de fluorescence de traceur(s), un index est calculé ainsi qu'un seuil à partir duquel le signal du traceur est identifié.

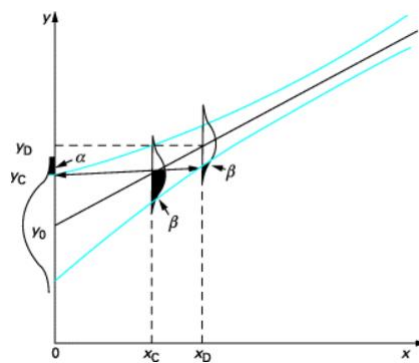


Figure 5-19 : Détermination graphique du seuil de décision et de la limite de détection par l'approche « prédiction »

### 5.4.1.2 Méthode de calcul

L'index  $Ind_1$  est le rapport entre la valeur de l'intégrale des pics d'intensités des traceurs et la valeur de l'intégrale d'une zone du spectre où il n'y a pas de fluorescence des traceurs.

Nous avons alors :

$$Ind_1 = \frac{Int[\lambda_1; \lambda_2]}{Int[\lambda_3; \lambda_4]}$$

Table 5-5 : Plages de longueur d'onde pour  $Ind_1$

Echantillons	Nombre	Vitesse tapis (m/s)	Méthode d'identification
Polymère+T <sub>1</sub>	10	1 et 3	Ratio (int(490-560) ; int(580-590))
Polymère+T <sub>3</sub>	10	3	Ratio (int(612-621) ; int(650-680))
Polymère+T <sub>10</sub>	10	3	Ratio (int(623-634) ; int(650-680))

Le calcul d'un index correspondant au rapport des intensités n'a pas été retenu car moins fiable pour le traceur T<sub>1</sub> puisque l'on obtient des valeurs au numérateur parfois négatives (à cause de la fluorescence du tapis) et avec des écarts types relatifs plus grands. L'avantage de cet index est de permettre de discriminer des traceurs ayant des pics proches.

Les valeurs de l'index du polymère tracé et de l'index du même polymère non tracé sont calculées à partir des mesures. L'index  $IndT_1$  est la moyenne des valeurs mesurées pour les échantillons

contenant un traceur moins 2 fois l'écart type sur les mesures (risque  $\beta=0,25$ ). L'index  $Ind_1$  est la moyenne des valeurs du blanc (polymère non tracé) plus 2 fois l'écart type (risque  $\alpha=0,25$ ).  $Ind_{T_1}$  doit être supérieur à  $Ind_1$  pour que la concentration et la vitesse des particules soient validées.

### 5.4.1.3 Résultats

Le tapis de couleur noire a une émission de fluorescence dans la zone [430 ; 650] nanomètres. Le pic de fluorescence est légèrement inférieur à celui du traceur  $T_1$  en statique pour la concentration de 300ppm. Les traceurs  $T_3$  et  $T_{10}$  sont parfaitement discriminés aux concentrations respectives de 30 et 100ppm. Sans la fluorescence du tapis, le traceur  $T_1$  pourrait être parfaitement discriminé (Figure 5-20).

En dynamique à  $v=3m/s$ , les traceurs  $T_3$  et  $T_{10}$  sont parfaitement discriminés sauf  $T_1$  (Figure 5-21) dont la valeur de l'index est pratiquement égale à celle du polymère sans traceur, (Table 5-6). A  $v=1m/s$ ,  $T_1$  est parfaitement discriminé (Figure 5-22), l'index du traceur est très supérieur à celui du polymère ( $T_0$  sur le graphe).

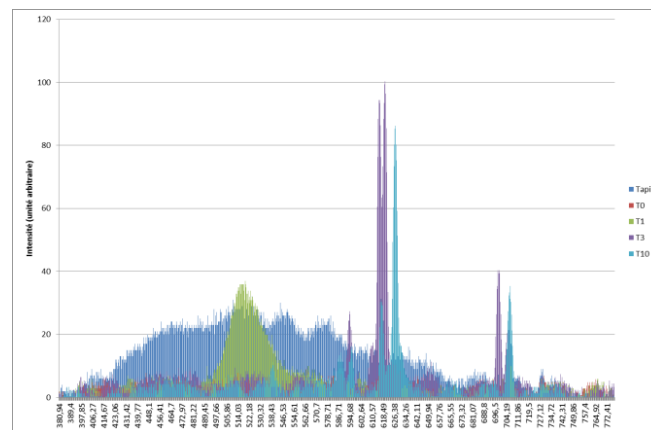


Figure 5-20 : Spectres des traceurs et du tapis du convoyeur

Table 5-6 : Calcul des index à  $V=3m/s$

	$Ind_{T_1}$	$Ind_1$	$Ind_{T_3}$	$Ind_3$	$Ind_{T_{10}}$	$Ind_{10}$
<b>moyenne</b>	9,96	8,06	3,14	0,38	1,61	0,47
<b>écart type</b>	0,56	0,24	0,22	0,01	0,07	0,02
<b>écart type relatif</b>	6%	3%	7%	4%	5%	4%
<b>Index critique pour un risque <math>\alpha=\beta=0,25</math></b>	8,90	8,53	2,73	0,41	1,47	0,51

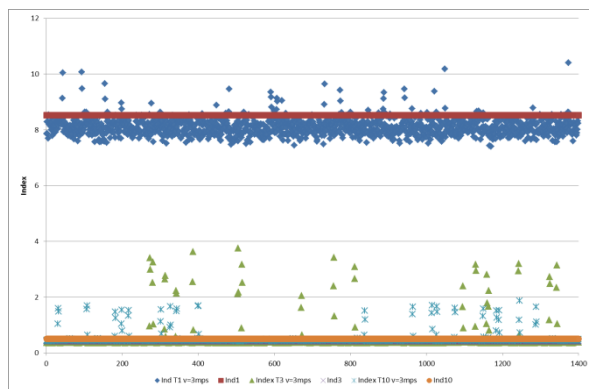


Figure 5-21 : Index des traceurs  $T_1$ ,  $T_3$ ,  $T_{10}$ ;  $v=3\text{m/s}$  et seuils de détection

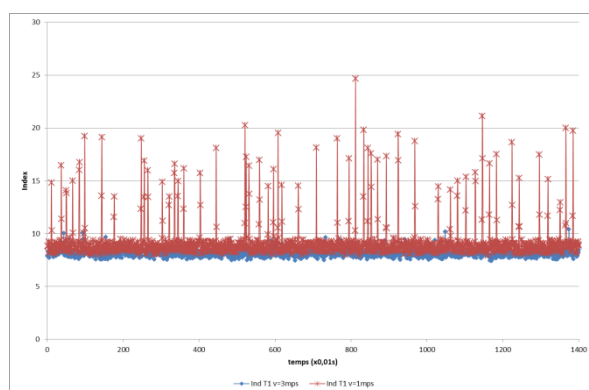


Figure 5-22 : Index du traceur  $T_1$ ,  $v=1\text{m/s}$ ,  $v=3\text{m/s}$

## 5.5 Conclusion

La détection de codes traceurs des polymères en régime dynamique dépend de plusieurs paramètres, la dimension des échantillons, leur vitesse, le type de traceur et leur durée de fluorescence, le temps d'intégration et les angles du faisceau incident de la source et du collimateur. Les tests réalisés avec le système de détection couplé à un convoyeur industriel fourni par la société Pellenc ST et utilisé pour la détection en NIR (proche infrarouge), montre que la détection et l'identification d'un code pour identifier des polymères est efficace à des cadences identiques à celles pratiquées industriellement. Le tapis du convoyeur n'est pas adapté pour la détection d'un des traceurs. Une solution est de modifier la composition du tapis ou de réaliser la détection des particules en chute libre. L'utilisation de méthode de calcul d'index permet de discriminer avec une bonne fiabilité les signaux des différents polymères par leur code traceur de ceux de polymères issus de résidus de broyage industriels n'ayant pas de traceurs mais contaminés par des poussières. Ces index représentent une valeur relative d'intensité, les polymères clairs ou sombres ayant des intensités de fluorescence très différentes peuvent donc être identifiés.



## **CHAPITRE 6: CONCLUSION GENERALE**

Le sujet de la thèse est l'amélioration de la recyclabilité des polymères pour diminuer les impacts environnementaux des produits de consommation. Le recyclage des matériaux en fin de vie est un enjeu important pour préserver nos ressources de matières premières qui sont de plus en plus rares et dont l'extraction est de plus en plus impactante pour l'environnement. Certains matériaux sont peu recyclés. C'est le cas des polymères de couleur sombre dont l'identification et le tri sont difficiles à réaliser de façon rapide et industrielle.

L'objectif de la thèse était de proposer une solution technologique au verrou technologique du tri des polymères de couleur sombre et dont les densités se chevauchent.

La finalité de la thèse a été d'apporter les connaissances scientifiques méthodologiques sur la fluorescence des traceurs, le comportement des matériaux plastiques à l'émission de cette fluorescence, les méthodes de viabilisation des signaux reçus et d'aide à la décision multicritères afin de concevoir et optimiser un système composé du matériau+ traceur/source d'excitation/ détection rapide permettant de façon industrielle le tri des matériaux plastiques de couleur sombre ; Et de trouver le meilleur compromis entre performance, coût et impact environnemental tout en assurant la meilleure fiabilité de fonctionnement. L'identification se fait par détection d'une signature de traceur spécifique à chaque polymère par spectrométrie UV à des cadences industrielles. Nous avons conçu et réalisé un prototype d'identification pour le tri automatisé à haute vitesse afin de conduire une expérimentation du concept au plus près des conditions industrielles. Une des originalités de ce travail est d'avoir proposé deux stratégies d'éco-conception prenant en compte les limites des procédés de tri actuel et les limites sur les ressources.

### **6.1 Apports et perspectives scientifiques**

Les travaux de recherche ont permis dans un premier temps de définir les limites actuelles des stratégies d'éco-conception des matériaux polymères en vue de leur recyclage. Nous avons donc proposé une définition : l'éco-conception pour le recyclage doit conduire à repousser les limites de la fin de vie des matériaux en adaptant leurs performances pour le tri / recyclage en recherchant à pallier aux limites des procédés de recyclage les plus performants. Cela revient à associer deux stratégies d'éco-conception. Un matériau recyclable doit être éco-conçu pour conserver ses valeurs d'usage et de transformation (propriétés mécaniques, rhéologiques,...) après recyclage et pour être triable par des procédés de tri existants dont on cherchera à optimiser les performances. Dans le cadre de la thèse, la démarche d'éco-conception a été de modifier la signature de fluorescence UV du polymère par l'ajout de traceurs, (sans nuire aux autres propriétés du polymère) afin que son signal de fluorescence soit discriminant des autres polymères. Les outils de détection et de spectrométrie rapide ont été optimisés pour ces conditions. L'approche globale a été de trouver le meilleur compromis environnemental, économique et technologique pour le système matériau +Traceur/ source d'Excitation/ système de détection et d'interprétation.

Une recherche bibliographique sur les limites des procédés de tri et un inventaire des matériaux utilisés dans le secteur automobiles et des EEE a permis de définir des associations de matériaux reconnues difficiles à trier avec les technologies actuelles. Ces couples de matériaux difficiles à trier (par exemple PP/T avec ABS, PP avec PE) sont de bons candidats pour valider ces concepts.

La première question qui se posait était « Comment concevoir un polymère qui soit triable et donc recyclable quand il se trouve dans un mélange complexe de plusieurs familles de polymères dont les propriétés intrinsèques ne permettent pas d'être discriminantes pour le tri par les filières de actuelles.

La deuxième question était « quels polymères cibler pour le recyclage pour que le système matériau/procédé soit économiquement viable »?

Pour répondre à ces questions nous avons réalisé une analyse fonctionnelle externe pour définir quels sont les besoins des utilisateurs et des consommateurs.

L'analyse fonctionnelle nous a permis d'envisager une solution au verrou technologique : Modifier la signature de fluorescence des polymères et la rendre codifiable par l'incorporation de traceurs, et concevoir un procédé d'identification par une signature de traceurs incorporés dans les matières. Les critères qui ont été définis pour le choix des candidats au recyclage sont les suivants : les matériaux doivent être thermoplastiques (transformables par fusion) contrairement aux thermodurcissables (non transformables par fusion), qu'il n'existe pas de techniques de tri pour les valoriser, c'est le cas des polymères de couleur sombre de densités proches et de certaines familles proches chimiquement mais incompatibles. Pour que la solution envisagée soit économiquement rentable et durable, les autres critères à respecter sont la disponibilité et l'importance des gisements de polymères et la demande du marché.

Plusieurs polymères ont donc été ciblés car leur recyclage était problématique pour atteindre les objectifs réglementaires de traitement en fin de vie des produits automobiles et EEEE.

Une recherche bibliographique sur les techniques de tri des polymères par traçage a permis de cibler une technologie existante potentiellement possible pour le tri des polymères tracés.

La technique de spectrométrie de fluorescence UV a été choisie car déjà développée pour le tri de denrées alimentaires de petites tailles comparables à des particules de plastiques broyés. Cette technique est rapide et peu coûteuse.

La problématique de thèse a pu être exprimée : « Est-ce que l'addition de traceurs dans des polymères de couleur sombre permet d'améliorer la détection et l'identification de ces polymères en fin de vie sans modifier leurs propriétés pendant leur cycle de vie et d'assurer un bilan environnemental positif? Nous avons défini des indicateurs de fiabilité pour le système Polymères/Traceurs/Détection.

Il a été vérifié par des tests normalisés pour le constructeur automobile Renault et l'équipementier POAE que les propriétés mécaniques et les propriétés de fluorescence étaient conservées avant et après vieillissement pour deux familles de traceur à des concentrations inférieures à 200ppm.

L'analyse environnementale par modélisation des impacts avec un outil d'analyse de cycle de vie a montré que l'impact dû à l'addition de traceurs à base de terres rares (ANNEXE N°3) dans des polymères vierges à des concentrations inférieures à 1000ppm représentent 1% du total des impacts significatifs : le prélèvement sur les ressources d'énergies non renouvelables, le changement climatique et les dommages sur la santé humaine. Les impacts agrégés de la production de PP recyclés représentent 10% de celui du PP vierge. Pour la phase de recyclage les IE du tri spectrométrique sont négligeables par rapport à ceux de la phase d'extrusion. L'éjection des particules par air comprimé est le procédé le plus impactant du tri spectrométrique.

Les données sur la modélisation des IE sont issues de données industrielles, bibliographiques et de la base de données Ecoinvent. Le constat est que les données génériques sont incomplètes pour certaines terres rares. Par exemple la production d'Yttrium n'est pas modélisée. Le phosphate d'Yttrium a été modélisé par la production de phosphate car le gisement et le procédé d'extraction sont similaires mais la zone géographique ne l'est pas. Cette partie de la modélisation serait donc à développer dans des travaux ultérieurs pour améliorer la justesse des résultats.

Deux phases d'expérimentations ont suivi. Une phase exploratoire a permis de comprendre et définir des contraintes au niveau du choix des traceurs, du choix des plages de longueurs d'onde favorables pour discriminer la fluorescence de traceurs par rapport à celles des polymères et de prendre en compte des phénomènes de quenching (extinction) des signaux. Des plages de longueurs d'onde d'excitation et d'émission ont ainsi été sélectionnées sur des spectres réalisés en 3 dimensions (absorption, émission et intensité). L'objectif était d'avoir un signal sur bruit permettant de détecter un signal de fluorescence avec un intervalle de confiance de 95% et avec une durée de détection et d'acquisition du signal de 10ms (contrainte industrielle de tri haute vitesse). La limite de détection a été déterminée par la méthode de la droite de régression à partir de plusieurs concentrations pour chaque traceur. Ces concentrations sont comprises selon les traceurs entre 30 et 200ppm.

Ces résultats expérimentaux ont permis de valider les caractéristiques pour la conception d'un démonstrateur monocanal adaptable sur un convoyeur industriel. Les longueurs d'onde pour une source d'excitation ont été validées entre 300 et 340nm. Ces sources ne sont pas communes pour des durées de vie compatibles avec une utilisation industrielle. Elles ne sont pas forcément suffisamment puissantes quand la distance entre le système source et détection doit être supérieure à 200mm pour répondre à une machine de tri rapide industriel. Une source laser HeCd a donc été validée. A partir de tests sur un banc optique, le spectromètre a été optimisé pour une meilleure efficacité optique. Les angles du laser, du collimateur et de la focal des lentilles ont été validés après des tests sur le banc instrumenté.

Des tests ont été réalisés ensuite avec des particules de polymères en mouvement à des vitesses comprises de 1m/s puis 3m/s pour simuler leur vitesse sur un tapis de convoyeur. La méthode utilisée pour calculer la limite de détection et donc la concentration limite est celle des index. Cette méthode a l'avantage de permettre de discriminer des pics de fluorescence caractéristiques des traceurs mais d'intensités différentes. Un calcul statistique sur un grand nombre de mesures apporte des résultats fiables pour le calcul des concentrations limites en régime dynamique. Un des traceurs a montré une chute de signal en fonction de la vitesse de la particule. Cela conduit à prendre en compte la durée de vie de fluorescence qui doit être compatible avec la vitesse des échantillons qui passent sur le tapis d'un convoyeur industriel. Il a pu être déterminé que dans la configuration du



système développé la durée de fluorescence doit être préférentiellement inférieure à  $10^{-3}$  s. Les tests ont montré qu'il est possible d'identifier trois polymères grâce à leur signature de traceur spécifiques à des vitesses comprises entre 1 et 3m/s et lorsqu'ils sont mélangés à des résidus de broyage automobiles. La granulométrie des particules de polymères broyés doivent être adaptés à la vitesse du convoyeur selon que l'on utilise un trigger ou non pour déclencher la mesure. Les granulométries favorables sont de 40 à 60mm ce qui est compatible avec les granulométries de plastiques broyés issus filières de recyclage.

Les perspectives scientifiques principales sont le développement de nouveaux traceurs plus efficaces en intensité de fluorescence, notamment pour les traceurs dopés sans terre rare, avec une durée de fluorescence courte et un choix de plages de longueurs d'onde d'excitation et d'émission plus grand. Des molécules ayant une fonction de fluorophores pourraient être greffées aux polymères pendant la phase de polymérisation plutôt que d'être en mélange. Cette technologie existe déjà mais n'a pas été appliquée à l'identification de polymères pour le tri. Les traceurs anti-stokes sont aussi une voie intéressante même s'ils ne permettent pas encore leur détection dans des polymères de couleur sombre. La voie des traceurs nanométriques et des nano-cristaux semi-conducteurs, appelés également Quantum Dots (QD) sont encore coûteuses mais permettraient de diminuer la quantité de traceurs incorporés et améliorer leur dispersion.

Les sources d'excitation miniaturisées comme les diodes laser dans l'UV sont en plein développement, leur puissance actuelle de 0,5 mW devrait augmenter pour passer à 20mW et leur prix devrait diminuer dans l'avenir. Actuellement seuls les lasers HeCd sont assez puissants. Une autre possibilité est d'utiliser de traceurs excitables à des longueurs d'ondes moins coûteuses.

Les performances des capteurs CCD et CMOS s'améliorent aussi rapidement, ils sont de moins en moins bruités et plus rapides avec une bonne sensibilité dans les spectres UV, et visible. Le temps de détection peut largement diminuer et passer à 1ms.

On peut donc penser que le développement de la technologie de traçage pour améliorer le recyclage des polymères peut encore progresser rapidement et devenir de plus en plus viable économiquement et techniquement. Cette technologie pourrait s'adapter à d'autres matériaux ayant la même problématique de recyclabilité.

## **6.2 Apports et Perspectives industrielles**

Dans le secteur de l'automobile, les polymères représentent en moyenne 10% du poids des véhicules, soit plus de 100kg par véhicule, environ 7% sont recyclés actuellement. L'amélioration du taux de recyclage des VHU est un enjeu réglementaire car le taux de valorisation (recyclage+ valorisation énergétique) passera en 2015 de 85% à 95% dont 85% de réutilisation et de recyclage. Les freins au recyclage dans le secteur de l'automobile s'expliquent par la grande diversité des familles de polymères utilisés (Figure 6-1), également par une diversité à l'intérieur d'une même famille et le fait qu'ils sont majoritairement de couleur sombre (Figure 6-2).

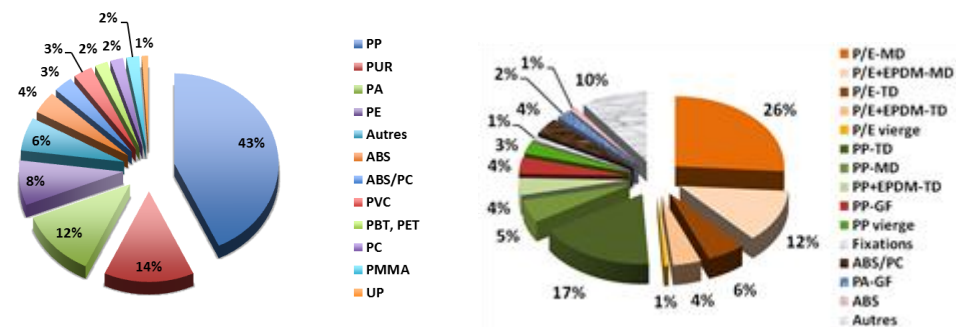


Figure 6-1 : Caractéristiques de polymères dans les véhicules du constructeur Renault



Figure 6-2 : Intérieur d'un véhicule composé majoritairement de polymères de couleur sombre

La famille des polypropylènes, des polyéthylènes et des polyamides de couleur sombre sont majoritaires dans un véhicule. Le PP représente en moyenne 40% des polymères dans un véhicule et serait donc un bon candidat pour le traçage. Cela permettrait de séparer le PP du PE et donc de valoriser le PE. Ce traçage permettrait aussi de valoriser les PP homo et copolymères avec et sans charge minérale dont le recyclage n'est pas compatible avec les PP chargé de fibre de verre. La technologie de traçage peut permettre de trier des mélanges plus complexes grâce à des codes matières. La conception d'un lecteur adapté à un système industriel de la société Pellenc ST a été validée en monocanal lors d'essais avec des contraintes de cadences industrielles. Les concentrations de traceurs utilisées ajoutent un surcoût par véhicule de l'ordre de 5€ par véhicule pour le constructeur automobile (ANNEXE N°4). Ce surcoût est équilibré par l'utilisation de matières recyclées moins chères et moins impactantes sur l'environnement que les matières vierges.

Quatre traceurs ont été détectés à des concentrations de l'ordre de 100ppm. Plus la dispersion est homogène, pour un intervalle de confiance de mesure de 95%, plus la limite de concentration peut être diminuée. C'est un facteur important pour baisser le coût du traceur par kilogramme de plastique.

Une réflexion doit être engagée sur la codification des déchets plastiques pour tous les secteurs et être développée au niveau européen. La suite du projet doit ensuite déboucher sur une codification des plastiques, qui devra permettre d'avancer dans le tri et la valorisation des plastiques. Une meilleure valorisation des plastiques en Europe est synonyme d'emplois, de diminution des déchets et des impacts environnementaux ainsi que de moindre dépendance vis-à-vis de matières premières non renouvelables.

## 6.3 Communications scientifiques

### REVUES INTERNATIONALES AVEC COMITE DE SELECTION

Maris, E., Aoussat, A., Naffrechoux, E., Froelich, D. . Polymer Tracer Detection Systems with UV Fluorescence Spectrometry to Improve Product Recyclability. *Minerals Engineering*, 3, 2012, vol. 29, no. 0, pp. 77-88. ISSN 0892-6875.

Maris, E. and Froelich, D. (2013) Critical Analysis of Existing Recyclability Assessment Methods for New Products in Order to Define a Reference Method, in *REWAS 2013: Enabling Materials Resource Sustainability* (eds A. Kvithyld, C. Meskers, R. Kirchain, G. Krumdick, B. Mishra, M. Reuter, C. Wang, M. Schlesinger, G. Gaustad, D. Lados and J. Spangenberg), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. doi: 10.1002/9781118679401.ch22

Bezati, F., Froelich, D., Massardier, V., Maris, E.. Resource, Recycling and Conservation. Addition of X-ray fluorescent tracers into polymers, new technology for automatic sorting of plastics: Proposal for selecting some relevant tracers. *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 55, Issue 12, October 2011, Pages 1214–1221

### HANDBOOK:

Maris, E., Aoussat, A., Naffrechoux, E., Froelich, D.. Recycling and Labeling. *HANDBOOK OF RECYCLING* (the “Work”) edited by Ernst Worrell and Markus A. Reuter, Elsevier editor chapter 27 ed. , 2014.

Maris, E., Froelich, D Aoussat, A., Naffrechoux, E.. Recycling to Ecodesign. *HANDBOOK OF RECYCLING* (the “Work”) edited by Ernst Worrell and Markus A. Reuter, Elsevier editor Chapter 27 ed. , 2014b.

### CONFERENCES INTERNATIONALES AVEC COMITE DE SELECTION ET ACTES

E. Maris, D. Froelich P. Botané and P. Wavrer Characterizing plastics originating from WEEE: A case study in France, Sustainability through Resource Conservation and Recycling '14. Falmouth, Cornwall, UK, June 12-13, 2014 (accepté)

Maris, E.; Froelich, D.. Critical analysis of existing recyclability assessment: methods for new products in order to define a reference methode. *REWAS 2013: Enabling Materials Resource Sustainability*, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), TEXAS, 2013

Maris, E., AoussaT, A., Naffrechoux, E., Froelich, D.. Polymer tracer detection systems with UV fluorescence spectrometry to improve end-of-life product recyclability,. 2nd International Symposium on Sustainability through Resource, Conservation & Recycling, May 10-12, 2011, Falmouth, Cornwall, UK « SRCR'11 » E. Maris 10 au 12 mai 2011

Maris, E., Aoussat, A., Naffrechoux, E., Froelich, D. Ecoconception de matériaux polymères en vue de leur tri et de leur recyclage4 au 6 juillet 2012, Congrès CONFERE 2012, San Servolo,Venise, Italie. 2012.

## **CONFERENCES NATIONALES AVEC COMITE DE SELECTION ET ACTES**

Maris, E., Aoussat, A., Naffrechoux, E., Froelich, D.. Incorporation de traceurs dans les polymères en vue d'améliorer leur recyclabilité. 15 décembre 2011, Journée des Polyméristes Lyonnais, Impact sociétal des matières plastiques, Solutions et perspectives, Groupe français d'études et d'applications des polymères. 2011.

Froelich, D., Maris, E.. Environmental Benefits Provided by Recovery of Plastics from Shredding of Automobiles. Cancun Mexico ed. Fray International Symposium, 27 Nov 2011 - 01 Dec 2011, 2011.

## **POSTER Congrès international**

Maris, E., Perette, Y., Naffrechoux, E., Aoussat, A., Froelich, D.. Discrimination of Polymers from End of Life Products by Spectrofluorimetry with the Aim of their Sorting. Poster. 16th International Conference on NIR Infrared Spectrometry, Groupement Français de Spectrométrie Vibrationnelle, Convention Center, La Grande-Motte France ed. , June 2013, 2013.

## **Brevet d'invention**

Certificat d'utilité ARTS et Tracing Technologies®, E.MARIS. Dispositif d'identification automatique de fluorescence UV ou IR de traceurs en vue du tri automatique et/ou du contrôle de qualité de produits ou matières marquées, colorées ou non. Déposé le 16/09/2013.



## REFERENCES

- ADEME. *Etat Des Lieux De La Valorisation Des Matériaux Issus Du Traitement Des Véhicules Hors d'Usage.* . , sept, 2008.
- AHMAD, S. R. A New Technology for Automatic Identification and Sorting of Plastics for Recycling. *Environmental Technology*, 2004, vol. 25, no. 10, pp. 1143-1149.
- ALTHAUS, H. -J; and CHUDACOFF, M. Life Cycle Inventories of Chemicals . *Ecoinvent Reports N° 8, v2.0*. EMPA, Dubendorf Swiss, Center for life cycle inventories ed., 2007.
- ALTLAND, B. L., et al. Optimization of the High-Pressure, Near-Critical Liquid-Based Microsorting of Recyclable Post-Consumer Plastics. *Resources, Conservation and Recycling* 15 (1995) 203-217 ed., 1995.
- ANZANO, J., et al. Rapid Characterization of Plastics using Laser-Induced plasma Spectroscopy (LIPS) / . *Polymer Testing* 25 623–627. ed., 2006.
- ASSADI, R. Modifications Structurales Non Réversibles Lors Du Recyclage Du Poly (Téréphtalate d'éthylène). ENSAM Paris ed., 2002.
- BASF. BASF's Lumogen Black Pigments, 11, 0969-6210, 2006.
- BASF. *Black Perylene Pigments, US Patent 7416601* , 2005.
- Bayer. *Method for Identification of Plastics.* , 1994. ISBN US 5329127A.
- BEZATI, F., et al. Addition of X-Ray Fluorescent Tracers into Polymers, New Technology for Automatic Sorting of Plastics: Proposal for Selecting some Relevant Tracers. *RESOURCES CONSERVATION AND RECYCLING Volume: 55 Issue: 12 Pages: 1214-1221*, 2011.
- BEZATI, F., et al. Addition of Tracers into the Polypropylene in View of Automatic Sorting of Plastic Wastes using X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Waste Management*, 4, 2010, vol. 30, no. 4, pp. 591-596. ISSN 0956-053X.
- BEZATI, F., et al. Elaboration and Characterization of Traced Polypropylene with Rare Earth Oxides for Automatic Identification and Sorting of End-of-Life Plastics. *Springer Science+Business Media B.V. 2010. Waste Biomass Valor* (2010) 1:357–365. Springer Science+Business Media B.V. 2010 ed., 2012.
- BIDDLE, M. B.; DINGER, P. and FISHER, M., M. *An Overview of Recycling Plastics from Durable Goods: Challenges and Opportunities*, . IdentiPlast II Conference, ed. , 1999.
- British Petroleum Company. *Method of Identifying Polymer Materials, 1993*, . , 1993. ISBN Patent GB2264558A.
- CASTOR, B.; and HEDRIX, J. B. Rare Earth Elements. *Pages 769-792 in Industrial Minerals and Rocks*. Jessica Elzea Kogel, Nikhil C. Trivedi and James M. Barker. Society for Mining, Metallurgy and Exploration ed., 2006.
- CORDIER, D. J. Mineral Commodity Summaries,. *U.S. Geological Survey*. U.S. Geological Survey ed., January 2012, 2012.

CRUL, M. R. M.; and DIEH, J. C. Design for Sustainability: A Practical Approach for Developing Economies. UNEP, Division of Technology, Industry, and Economics, 2006 - 124 pages ed., 2009.

DAVITT, K., et al. 290 and 340 Nm UV LED Arrays for Fluorescence Detection from Single Airborne Particles. *Optics Express* 13 (23), 9548. ed., 2005.

EISENREICH, N.; KULL, H. and THINNES, E. *Waste Management of Energetic materials and Polymers*. in: 23rd Int. Annu. Conf. ICT, Karlsruhe, 59/l. ed. , 1992.

Eriez. *Plastic Material having Enhanced Magnetic Susceptibility, Method of Making and Method of Separating* . , 2005. ISBN Brevet US6920982.

FLORESTAN, J., et al. Recycling of Plastics: Automatic Identification of Polymers by Spectroscopic Methods. *Resources, Conservation and Recycling*, 4, 1994, vol. 10, no. 1-2, pp. 67-74. ISSN 0921-3449.

FRAUNHOLCZ, N. Separation of Waste Plastics by Froth flotation—a Review, Part I. *Minerals Engineering*, 2, 2004, vol. 17, no. 2, pp. 261-268. ISSN 0892-6875.

FROELICH, D.; and MARIS, E. Sorting Mixed Polyolefins from End-of-Life Product by a Selective Grinding Process. *Waste Biomass Valor (2010) 1:439–450*. Springer Science+Business Media B.V. 2010 ed., 2010.

FROELICH, D., et al. *Environmental Benefits Provided by Recovery of Plastics from Shredding of Automobiles*. Cancun Mexico ed. Fray International Symposium, 27 Nov 2011 - 01 Dec 2011, 2011.

FROELICH, D., et al. State of the Art of Plastic Sorting and Recycling: Feedback to Vehicle Design. *Minerals Engineering*, 8, 2007a, vol. 20, no. 9, pp. 902-912.

FROELICH, D.; MARIS, E. and MASSARDIER, V. Etat De l'Art Technico-Économique Sur Les Procédés Et Techniques d'incorporation De Traceurs Dans Des Matériaux Polymères, En Vue Du Tri Automatisé Des Déchets Plastiques Des Produits Hors d'usage. *Report no. 05e0907/1A. RECORD.*, 2007b.

FUNAZAKI, Atsushi, et al. Automobile Life Cycle Assessment Issues at End-of-Life and Recycling. *JSAE Review*, 10, 2003, vol. 24, no. 4, pp. 381-386. ISSN 0389-4304.

GACHKOVSKII, V. F. Universal Fluorescence of Polymers. . *Journal of Structural Chemistry*. ed., 1967.

GARDETTE, J. L. Caractérisation Des Polymères Par Spectrométrie Optique. *Techniques de l'ingénieur* ed., 1998.

GARRETT, P.; and COLLINS, M. *Life Cycle Assessment of Product Stewardship Options for Mercury-Containing Lamps in New Zealand: Final Report*. Environmental Resources Management (ERM), for the Ministry for the Environment ed. , June 2009, 2009.

HEARN, G. L.; and BALLARD, J. R. The use of Electrostatic Techniques for the Identification and Sorting of Waste Packaging Materials. *Resour. Conserv. Recycl.* 44, 91–98 ed., 2005.

HISCHIER, R. Life Cycle Inventories of Packaging and Graphical Papers. Ecoinvent. Report N°. II, Swiss. Centre for Life Cycle Inventorie, Dubendorf, 2007, 2007.

HUTH-FEHRE, T., et al. Remote Sensor Systems for the Automated Identification of Plastics, . *J. Near Infrared Spectroscopy*, 1998, 6, A7–A11 ed., 1998.

HWANG, J. -. *Separation of Normally Hydrophobic Plastic Materials by Froth Flotation* . , 1995. ISBN Patent US5377844.

ISO. Management Par La Valeur - Analyse Fonctionnelle, Caractéristiques Fondamentales - Analyse Fonctionnelle : Analyse Fonctionnelle Du Besoin (Ou Externe) Et Analyse Fonctionnelle technique/produit (Ou Interne) - Exigences Sur Les Livrables Et Démarches De Mise En Oeuvre, 2011.

ISO 11469 standard. Plastiques - Identification Générique Et Marquage Des Produits En Matière Plastique, 2000.

ISO 14040 standard. Environmental Management - Life Cycle Assessment - Principles and Frame Work. Geneva Switzerland ed., 2006.

ISO 14044 standard. Environmental Management - Life Cycle Assessment -Requirements and Guidelines. Geneva, Switzerland ed., 2006.

JOHNSTONE, I. *Improving Recycling Market, Working Group on Wasteprevention and Recycling.* , 2005.

JOLLIET, O.; SAADE, M.and CRETAAZ, P. Analyse Du Cycle De Vie : Comprendre Et Réaliser Un Écobilan. *Presses Polytechniques Et Universitaires Romandes*, 2005, 2005.

KHANG, H. Y.; and SCHOENUNG, J. M. Electronic Waste Recycling: A Review of U.S. Infrastructure and Technology Options . *Resources, Conservation and recycling.* 45 (4), 368-400. ed., 2005.

LAMBERT, C.; and HACHIN, J. M. *Method for Authentication by Chemical Marking Or Tracing of an Object Or a Substance* , 2004. ISBN Patent WO2004040504.

LAMBERT, C.; and HACHIN, J. M.. Method for Recycling Materials from Used Objets, 2007, Patent PCT WO 2007 135280 A2.

LAMBERT, C.; and HACHIN, J. M.. Method for Automatically Identifying a Material or an Object. Patent PCT WO 2010 012892 A2.

LIDE, D. R. Handbook of Chemistry and Physics . CRC Press, New York, 2007–2008 « Yttrium »,Vol. 4, p. 41) ed., 2008.

LLOYD A., Currie. Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods Including Detection and Quantification Capabilities: (IUPAC Recommendations 1995). *Analytica Chimica Acta*, 5/31, 1999, vol. 391, no. 2, pp. 105-126. ISSN 0003-2670.

MARIS, E. *Incentives and Barriers for Improving the using of Recycled Material* . TECHNICAL REPORT, ADEME CREER ed., , 2007.

MARIS, E., et al. *Recycling and Labeling*. HANDBOOK OF RECYCLING (the “Work”) edited by Ernst Worrell and Markus A. Reuter, Elsevier editor chapter 27 ed. , 2014.

MARIS, E., et al. Polymer Tracer Detection Systems with UV Fluorescence Spectrometry to Improve Product Recyclability. *Minerals Engineering*, 3, 2012, vol. 29, no. 0, pp. 77-88. ISSN 0892-6875.

MARIS, E., et al. *Characterization of Plastics Issued of WEEE. Case Study in France.* . SRCR 2014 International congress Falmouth UF ed. , 12-13 June 2014, 2014a.

MARIS, E., et al. *Recycling to Ecodesign*. HANDBOOK OF RECYCLING (the “Work”) edited by Ernst Worrell and Markus A. Reuter, Elsevier editor Chapter 27 ed. , 2014b.

Maris, E. and Froelich, D. (2013) Critical Analysis of Existing Recyclability Assessment Methods for New Products in Order to Define a Reference Method, in REWAS 2013: Enabling Materials Resource



- Sustainability (eds A. Kvithyld, C. Meskers, R. Kirchain, G. Krumdick, B. Mishra, M. Reuter, C. Wang, M. Schlesinger, G. Gaustad, D. Lados and J. Spangenberg), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. doi: 10.1002/9781118679401.ch22. 2013a.
- MARIS, E., et al. *Discrimination of Polymers from End of Life Products by Spectrofluorimetry with the Aim of their Sorting*. Poster. 16th International Conference on NIR Infrared Spectrometry, Groupement Français de Spectrométrie Vibratoire, Convention Center, La Grande-Motte France ed. , June 2013, 2013b.
- MASAKI, A.; and HIROYUKI, K. *Phosphor Material, Phosphor Material Powder, Plasma Display Panel, and Method of Producing the Same*. , 2002. ISBN EP 1 267 383 A1.
- MAUDET-CHARBUILLET, C. *Tools and Methods Proposal for Plastics Recycling Networks Integration in the Automotive Supply Chain* . Paris: École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.
- MENAD, N. *REcyclage De La Fraction Organique Issue Des Résidus Du Broyage Automobiles, programme Reforba*. , Congrès ANR Montpellier ed. , 2012, 2012.
- MESINA, M. B.; DE JONG, T. P. R. and DALMIJN, W. L. Automatic Sorting of Scrap Metals with a Combined Electromagnetic and Dual Energy X-Ray Transmission Sensor. *International Journal of Mineral Processing*, 6, 2007, vol. 82, no. 4, pp. 222-232. ISSN 0301-7516.
- MIALON, G. *Monocristaux YVO<sub>4</sub>:Ln à l'échelle Nanométrique : Mécanismes De Fluorescence Et « Upconversion*. Ecole Polytechnique, 2009.
- MILLET, D. *Intégration De l'environnement En Conception : Entreprises Et Développement Durable*, . édition Hermes Science Publishing, 230p. ed., 2003.
- NF ISO 22628 standard. *Road Vehicles - Recyclability and Recoverability - Calculation Method*. , 2002.
- PASCOE, R. D. Sorting Plastics using Physical Separation Techniques. *Recycling and Reuse of Waste Materials, Proceedings of the International Symposium*, 2003.
- PERRETTE, Y., et al. Speleothem Organic Matter Content Imaging. The use of a Fluorescence Index to Characterise the Maximum Emission Wavelength . *Chemical Geology*, Volume 214, Issues 3–4, 25 January 2005, Pages 193-208, ISSN 0009-2541, 10.1016/j.chemgeo. ed., 2004.
- PlasticsEurope. *Plastics – the Facts 2012. an Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data for 2011, 2012*.
- PlasticsEurope. *The Compelling Facts about Plastics*, 2009, 2009.
- POULENARD, J., et al. Infrared Spectroscopy Tracing of Sediment Sources in a Small Rural Watershed (French Alps). *Science of The Total Environment*, Volume 407, Issue 8, 1 April 2009, Pages 2808-2819, ISSN 0048-9697, 10.1016/j.scitotenv. ed., 2008.
- REUTER, M. A., et al. Fundamental Limits for the Recycling of End-of-Life Vehicles. *Minerals Engineering*, 2006, vol. 19, no. 5, pp. 433-449.
- RIVIER, C.; and CROZET, M. *Limite De Détection De Méthodes d'Analyse Et Termes Apparentés. Techniques De l'Ingénieur Qualité Au Laboratoire*, 2004.
- SAUER, M.; HOFKENS, J. and ENDERLEIN, J. *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging: From Ensemble to Single ...*Wiley Editor. Wiley editor ed., 2010.

SCHOLAND, M. J.; and DILLON, H. E. Life-Cycle Assessment of Energy and Environmental Impacts of LED Lighting Products Part 2: LED Manufacturing and Performance, June 2012, 2012.

SIMMONS, B. A., et al. *Fluorescent Tracers Enable Automatic Identification and Sorting of Waste Plastics*. Br. Plast. Rubber 4-8.: , 1998.

TAN, T. T. Y. Rare Earth Nanotechnologies. Pan Stanford publishing Pte Ltd ed., 2012.

TANAKA, F.; THAYUMANAVAN, R.and BARBAS III, C. Fluorescent Detection of Carbon-Carbon Bond Formation. J. AM. CHEM. SOC. 2003, 125, 8523-8528 ed., 2003.

TONNELIER, P., et al. Is it Possible to Evaluate the Recovery Potential Earlier in the Design Process? Proposal of a Qualitative Evaluation Tool,. Journal of Engineering Design (JED), Vol 16 , n°3, p 297-309. ed., 2007.

TROTIGNON, J. -P; DOBRACZINSKY, Piperaud, A.M.and VERDU, J. Précis De Matières Plastiques, Structures-Propriétés, Mise En Oeuvre, Normalisation. Collection AFNOR-NATHAN ed., 2006.

VALEUR, B. Initiation à La Fluorescence Moléculaire. De Boeck ed., 2004.

WRAP. Environmental Benefits of Recycling., 2010.

XP R10-402 standard. Road Vehicles - Conception of Vehicles with the Aim of the Optimization of their Valuation at the End of Life, 1996.



**ANNEXES**





Le progrès, une passion à partager

LABORATOIRES DE TRAPPES  
29, avenue Roger Hennequin – 78197 Trappes Cedex  
Tél. : 01 30 69 10 00 - Fax : 01 30 69 12 34

Dossier M020481 - Document DMSI/1 - Page 1/9

## RAPPORT D'ESSAI

**Demandeur :** TRACING TECHNOLOGIES  
15 Rue Trébois  
92300 LEVALLOIS PERRET

**Date de la demande :** Bon pour accord sur devis le 10/02/2011

**Objet :** Analyse enthalpique différentielle de six échantillons  
poudreux.

**La reproduction du présent document n'est autorisée que sous sa forme intégrale.  
Il comporte 9 pages.**



Accréditation  
N°2.56

Portée disponible La reproduction de ce certificat n'est autorisée que sous la forme de fac-similé photographique intégral  
Sur [www.cofrac.fr](http://www.cofrac.fr) This certificate may not be reproduced other than in full by photographic process

### Laboratoire national de métrologie et d'essais

Établissement public à caractère industriel et commercial • Siège social : 1, rue Gaston Boissier - 75724 Paris Cedex 15 • Tél. : 01 40 43 37 00  
Fax : 01 40 43 37 37 • E-mail : [info@lne.fr](mailto:info@lne.fr) • Internet : [www.lne.fr](http://www.lne.fr) • Siret : 313 320 244 00012 • NAF : 743 B • TVA : FR 92 313 320 244  
Barclays Paris Centrale IBAN : FR76 3058 8600 0149 7267 4010 170 BIC : BARCFRPP

## 1. IDENTIFICATION

Le demandeur a remis au département « Matériaux » du LNE six échantillons poudreux, afin d'effectuer une analyse enthalpique différentielle (DSC).

Les échantillons sont référencés :

- T1
- T2
- T3
- TT10
- TT14
- TT16

## 2. CONDITIONS DE REALISATION DES MESURES

Les essais sont effectués sur un calorimètre différentiel à compensation de puissance suivant les normes ISO 11357-3 « Plastiques – analyse calorimétrique différentielle (DSC).

Pour chaque échantillon, les mesures sont réalisées sur trois éprouvettes d'environ 30 mg.

Chaque éprouvette subit le cycle de température décrit ci-dessous :

- stabilisation à une température de 25°C ;
- montée en température de 25°C à 450°C, à une vitesse de 10°C/min ;
- stabilisation à 450°C pendant 5 minutes ;
- refroidissement à 25°C à une vitesse de 10°C/min.
- montée en température de 25°C à 450°C, à une vitesse de 10°C/min ;

Le premier cycle permet d'éliminer l'influence de la forme initiale et les contraintes internes de l'éprouvette, qui peuvent notamment masquer les transitions vitreuses.

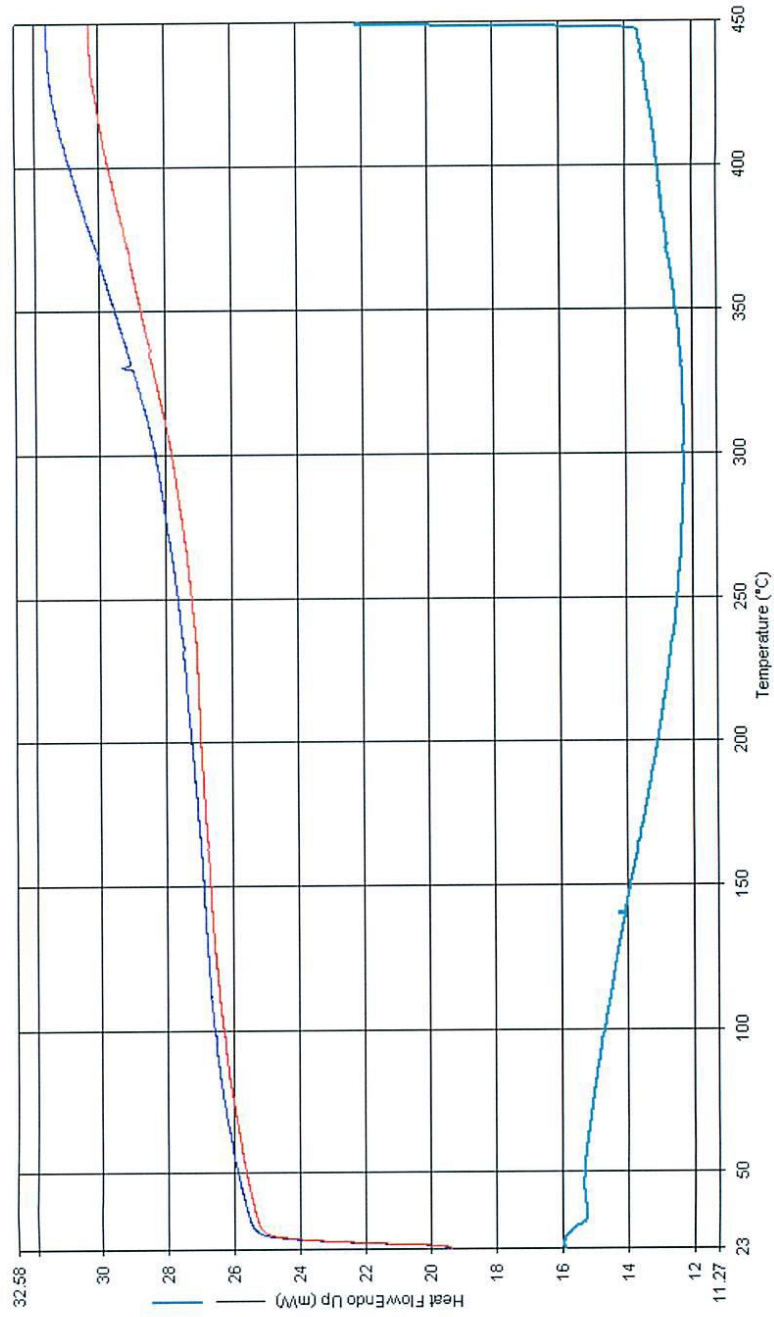
Un débit d'azote de 50 ml/min est maintenu pendant les mesures.

**Suite du rapport page suivante**

ANNEXE 1

ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

Echantillon T1 : montée cycle 1 (bleu), descente cycle 1 (vert) et montée cycle 2 (rouge)





### 3. RESULTATS

Les essais ont été réalisés du 14 au 22 février 2011 par Marc Grélard.

Les thermogrammes ne mettent pas en évidence de réaction endothermique ou exothermique.

Pour chaque échantillon et pour chaque cycle, une courbe représentative est présentée en annexe.

Les résultats de variation de masse pendant l'essai sont présentés ci-dessous :

Echantillon	Eprouvette	Mesure de Masse (mg)			Calcul de Masse (mg)	
		Matière avant essai	Cellule pleine avant essai	Cellule pleine après essai	Matière après essai	% variation de masse
T1	a	27.62	58.49	58.47	27.60	-0.1
	b	34.01	64.20	63.97	33.78	-0.7
	c	26.24	56.57	56.46	26.13	-0.4
T2	a	32.79	64.04	64.00	32.75	-0.1
	b	32.02	62.42	62.45	32.05	0.1
	c	32.83	63.39	63.33	32.77	-0.2
T3	a	33.95	64.36	64.38	33.97	0.1
	b	33.70	64.19	64.08	33.59	-0.3
	c	43.12	72.43	72.41	43.10	0.0
TT10	a	48.08	76.91	76.76	47.93	-0.3
	b	25.19	55.55	55.53	25.17	-0.1
	c	43.78	74.10	73.96	43.64	-0.3
TT14	a	37.58	66.99	66.84	37.43	-0.4
	b	23.72	52.6	52.55	23.67	-0.2
	c	24.36	53.43	53.43	24.36	0.0
TT16	a	45.53	75.98	75.92	45.47	-0.1
	b	39.07	68.74	68.73	39.06	0.0
	c	51.40	80.30	80.24	51.34	-0.1

L'incertitude de mesure de masse est de  $\pm 0,4$  mg.

Cette incertitude élargie est celle correspondant à deux fois l'incertitude-type composée.

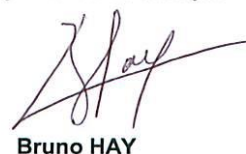
Trappes, le 2 mars 2011

L'Adjoint au Responsable du Pôle  
Photonique - Energétique



Martin LIEVRE

Le Responsable Technique



Bruno HAY

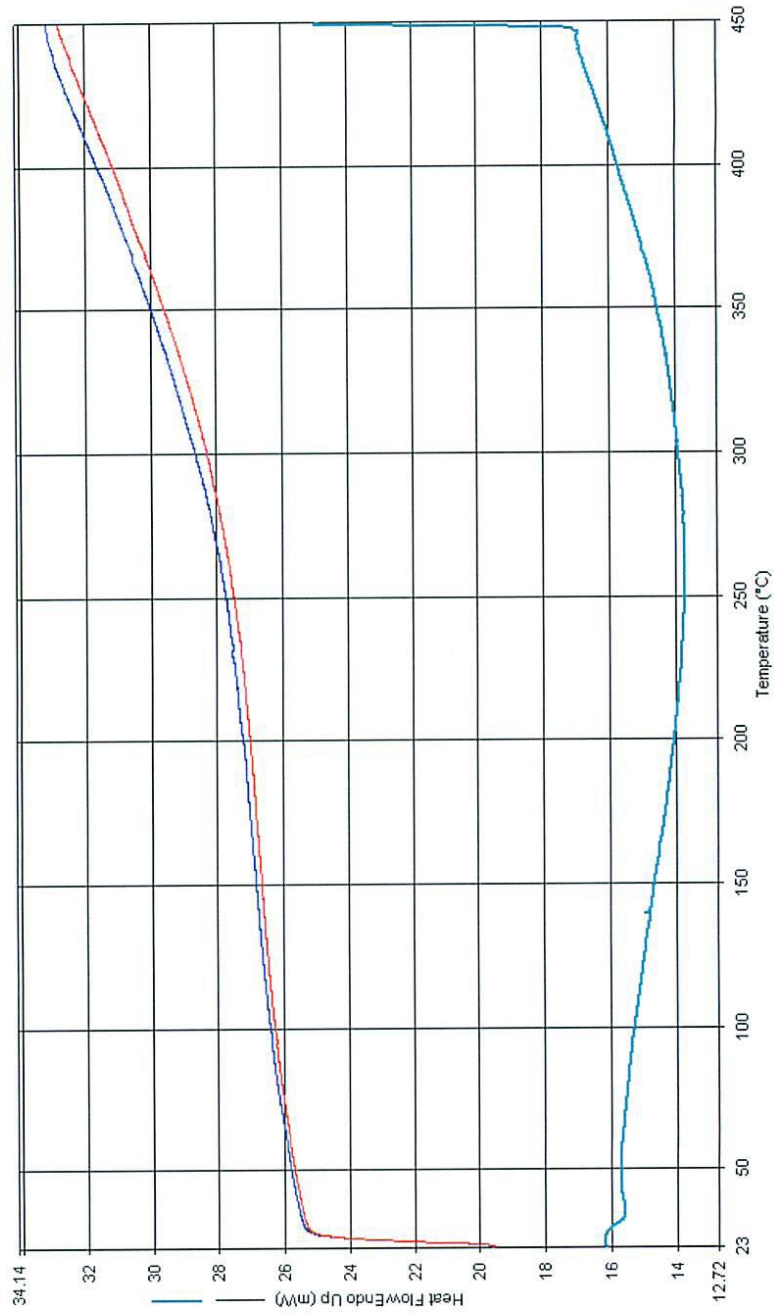
Les résultats mentionnés ne sont applicables qu'aux échantillons, aux produits ou aux matériels soumis au LNE et tels qu'ils sont définis dans le présent document.



ANNEXE 3

ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

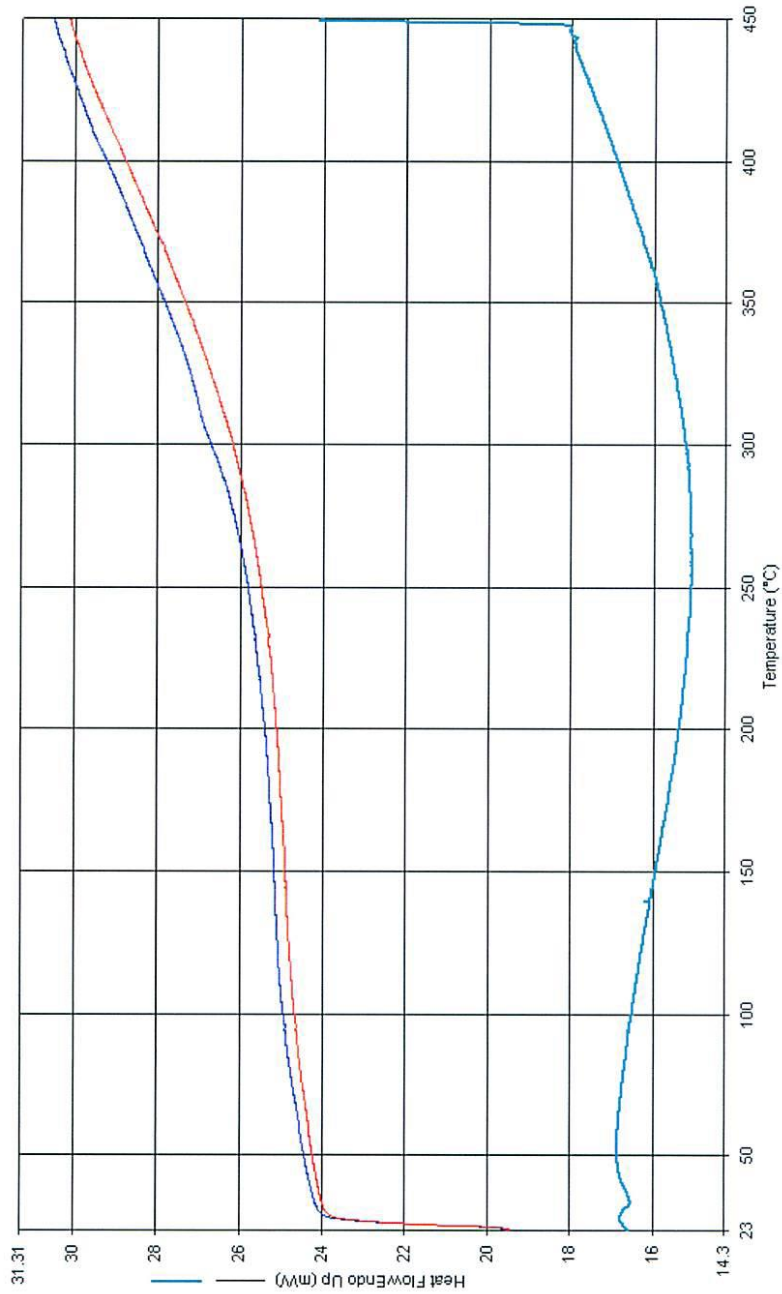
Echantillon T3 : montée cycle 1 (bleu), descente cycle 1 (vert) et montée cycle 2 (rouge)



ANNEXE 4

ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

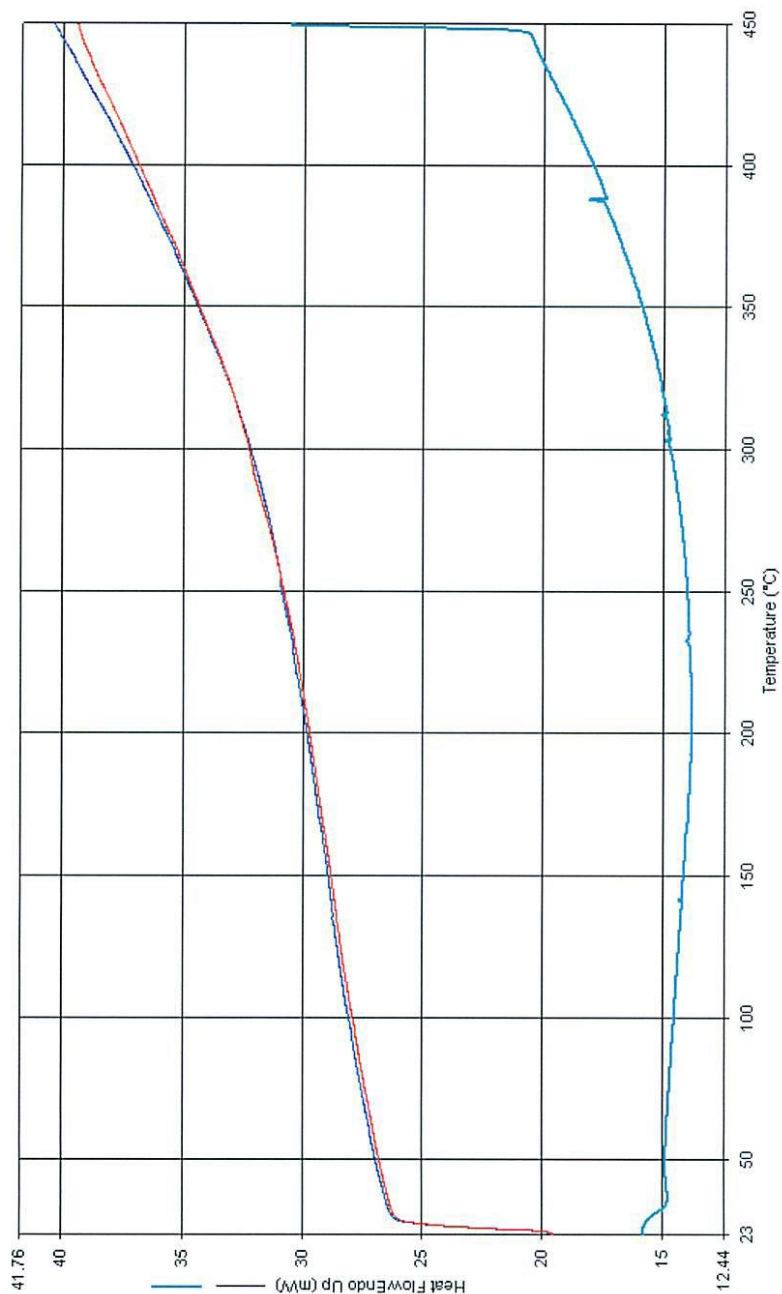
Echantillon TT10 : montée cycle 1 (bleu), descente cycle 1 (vert) et montée cycle 2 (rouge)



ANNEXE 2

ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

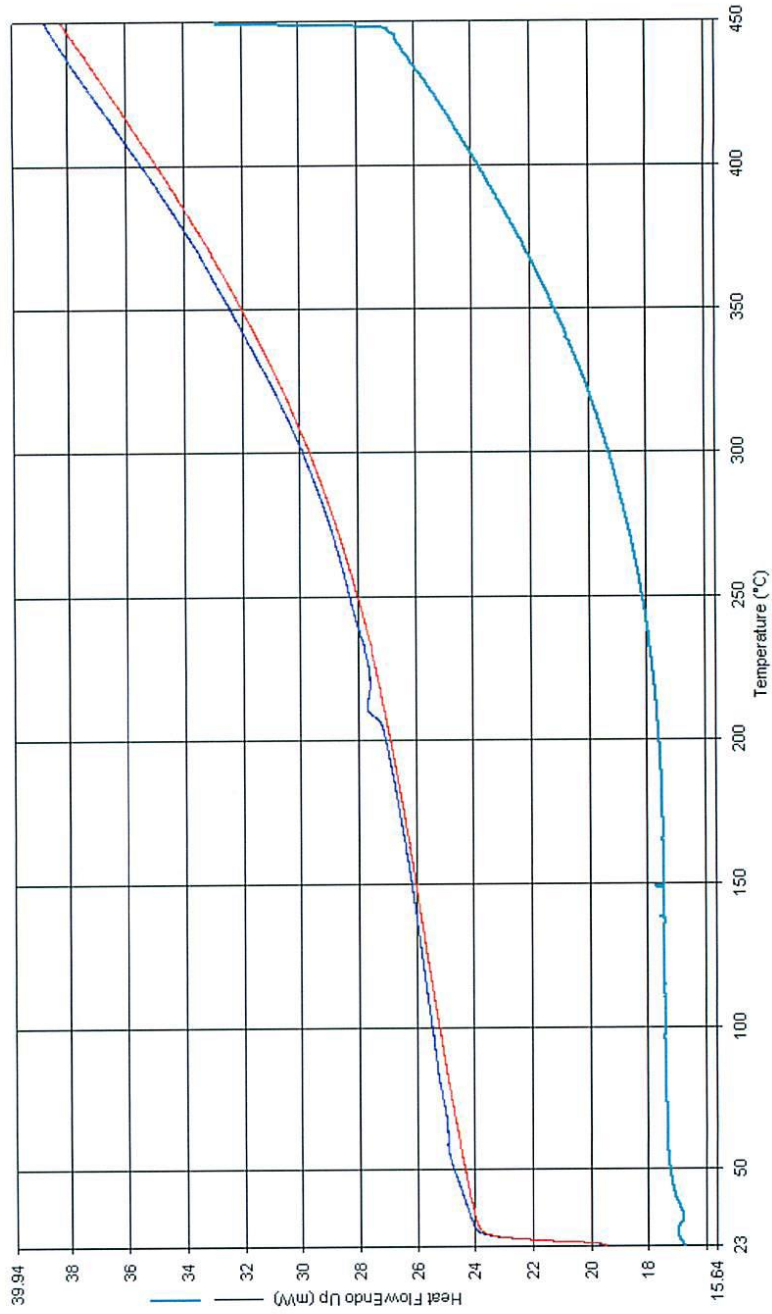
Echantillon T2 : montée cycle 1 (bleu), descente cycle 1 (vert) et montée cycle 2 (rouge)



ANNEXE 5

ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

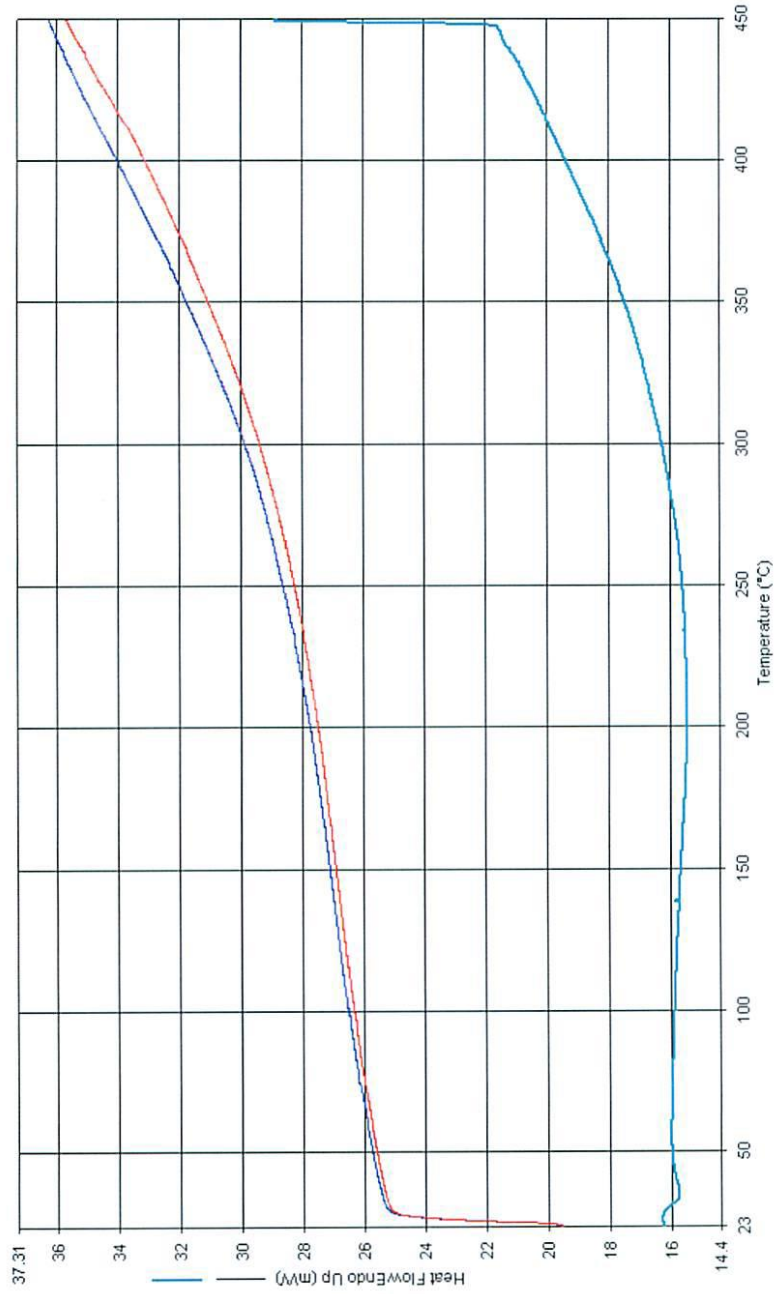
Echantillon TT14 : montée cycle 1 (bleu), descente cycle 1 (vert) et montée cycle 2 (rouge)



ANNEXE 6

ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

Echantillon TT16 : montée cycle 1 (bleu), descente cycle 1 (vert) et montée cycle 2 (rouge)





## **Dispersion of UV tracers in polyolefin for improving their automated sorting**

Elisabeth Maris<sup>a</sup>, Améziane Aoussat<sup>b</sup>, Emmanuel Naffrechoux<sup>c</sup>, Daniel Froelich<sup>a</sup>

a Laboratoire Conception Produit Innovation, Chambéry (LCPI), Arts et Métiers ParisTech 151, Boulevard de l'Hôpital - 75013 Paris, France

c Laboratoire Chimie moléculaire Environnement (LCME), Université de Savoie, F-73 376 Le Bourget du Lac, France

### **Principle**

The concept of polymer labeling for recycling consists of incorporating in materials a small concentration of one or several fluorophore with specific luminescence properties after irradiation by a light source, as well as to carry out a spectroscopic analysis of the signal of the substances in order to identify them according to the positive or negative signal. The use of a tracer system should provide a high purity of the sorted materials and a separation by polymer type. A separation by additive system at high speed positive identification and high speed sorting should be possible.

The polymers are identified using a spectroscopic detection process. The plastics are irradiated with a UV source and detection is carried out in the visible spectrum (Fig.1). Each tracer emits a unique radiation in UV-ray fluorescence. The detection system, coupled with a data processing system, detects the emitted radiation and identifies the signature of the tracer. Thus, the polymers are identified and sorted according to each polymer's identification code. The limitation of UV spectroscopy is a surface detection method and this may imply a clean surface for tracer identification.

Due to the great diversity of plastics formulations, including the types of polymers, as well as the grades, the additives and dyes, it is not easy to have a tracer for each formulation. To overcome this, tracers can be used in a matrix, so that each combination corresponds to a type, grade or additive. For example, theoretically, by using only 3 tracers, it is possible to identify 15 ( $2^3 - 1$ ) variations of different plastics.

Furthermore, in order to promote a reliable recycling and automatic sorting, the system polymer material / tracer / detection has to be optimized according to the three following criteria:

the reliability and speed of detection of UV fluorescence tracers embedded in a polymer matrix stained with carbon black

the importance, from an environmental point, of producing recycled (rather than virgin) polymer materials.



the amount of tracer used for the tracing of polymers should be minimal given their high cost.

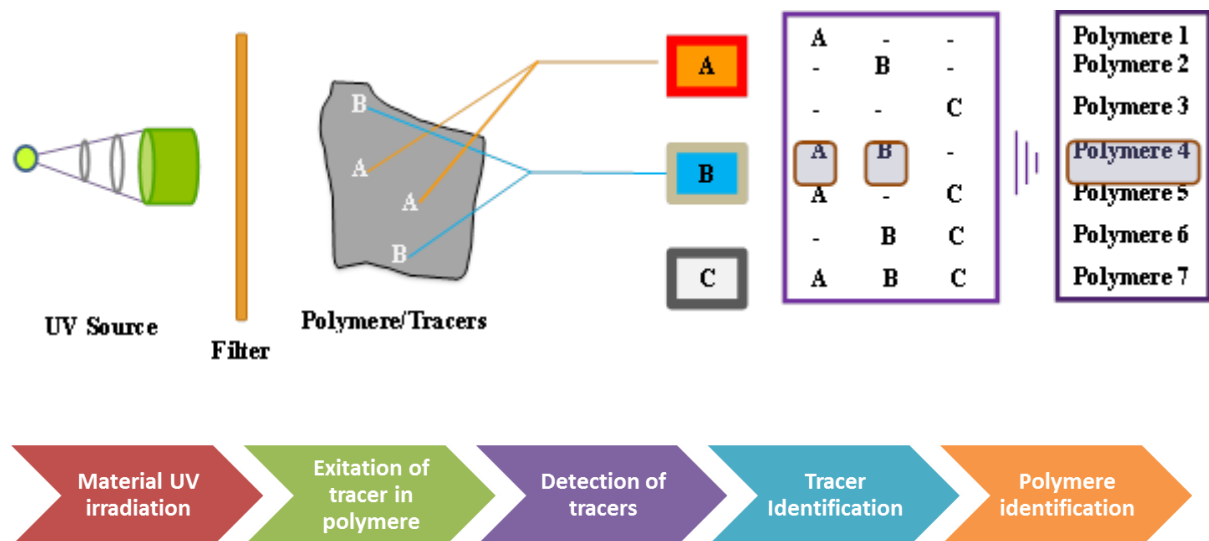


Figure 1: Schema of polymer/tracer detection in UV excitation and visible spectra detection

On the other hand, the tracers must have very low toxicity and need to meet the regulations associated with their processing and their use. The substances used as tracers must not chemically react with the host materials and cause changes to any of their thermal, mechanical or physical properties beyond acceptable limits.

## UV-ray fluorescence device

The first objective of these tests was to prove the detection of 3 tracers in polyolefin matrices. Three commercial tracers (T1, T2 and T3) were primarily selected on the basis of their good excitation wavelength in the 310-370 nm spectral band and their fluorescence emission band signatures in the visible band of the spectrum was identified when present in blends.

It would seem that the signal of the T3 tracers is more intense than T1 and T2 tracers.

The detection signal is less intense for the black polymers. The signal is attenuated by the presence of the black carbon, but the signal/noise ratio is sufficiently high for the detection to be positive. For this reason we have focus the experiments on blends with the tracer T3 at 1000ppm concentration and the tracer T2 at the same concentration. The features of the fluorescence emission are the intensity and the relative standard deviation (RSD). The intensity must be significantly higher than the signal of the instrument and the polymer fluorescence. The RDS gives information about the dispersion of the tracers for the same average surface analyses.

In order to validate the UV-ray fluorescence measurements, the criteria that must be taken into account are the following: eliminate the Rayleigh scattering with a filter, search for a linearity

perimeter between the intensity of the signal and concentration, validate an excitation wavelength allowing discrimination between the fluorescence of the tracers and that of the matrix and finally the intensity of the tracer's fluorescence signal must be greater than three times the standard deviation.

Three samples was tested each samples was scan 20 times and two tests campaign realized.

The laboratory apparatus used is a UV fluorescence spectrometer Horiba Jobin Yvon type Fluomax. A 150W Xenon lamp emits a spectrum photos broad energy range between 250 and 900nm (Fig. 2). The photons reach the excitation monochromator which selectively transmits light of a wavelength in a band centered on the excitation wavelength specified. The light is reflected at specific angle to the sample and then transmitted to emission monochromator. The photomultiplier signal amplifies the signal and account the number of photons in count per second.

Grating, sensor mirrors lenses, beam splitters have a response that depends on the wavelength and must be subtracted to the signal. The acquisition of a corrected spectrum is necessary to characterize a new component and for quantum yield measurements. The correction for the excitation spectrum is between 240 and 600 nm and the emission spectrum between 290 and 850 nm.

The duration during the photons are counted and averaged for each wavelength refers to the integration time (IT). Part of the signal is due to noise (dark count: distortion of the detector signal) and is subtracted. The unity for the intensity measurement is arbitrary unit.

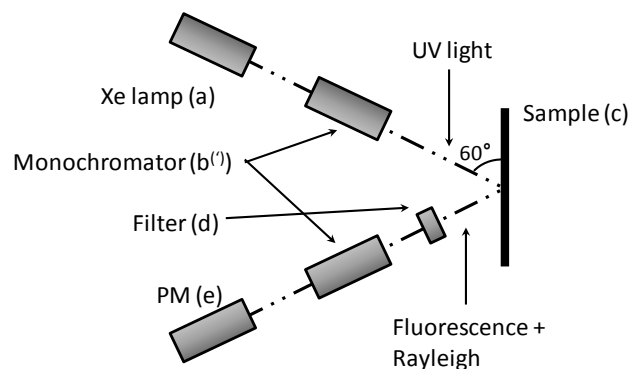


Figure 2: Schema of spectrometer. The source (a) is a Xe lamp of 150 W, emitting from 240 to 850 nm. The beam enters an excitation monochromator (b) and exit as a UV monochromatic light. The beam reach the sample with a 60 degree incidence angle. The reflected light on the sample (c) is a composed of fluorescence lines and Rayleigh scattering. Then a high-pass filter with a 370 nm cutoff wavelength is added before an emission monochromator (b') and a photomultiplier (e).

The experiment features are:

- excitation wavelength: 325nm,
- excitation/emission monochromateur slit
- for black polymer :0.59mm/0.23mm
- for white polymer :0.23mm/0.04mm
- IT= 0.1s
- Traced polymers produced

## Characteristics of polymers and tracers

The tests were performed with commercial grades of polymers used in the automotive and electrical & electronic fields

PP108MF97 is a white high impact polypropylene, (PP108 MF 97) (78/22), manufactured by Sabic.

BMU 133 is a black polypropylene copolymer provided by Exxon Mobil Chemicals. It contains 10% mineral filled elastomer

Three fluorescent tracers (T1, T2 and T3) were tested and belong to the inorganic family of the Lanthanide complexes. These tracers were selected and provided by Tracing Technologies®, a french innovative start up. The used tracers do not chemically react with the materials. They are thermally stable at high temperatures, compatible with the REACH regulations and not rare in the nature.

### Preparation

The extrusion of all traced samples was performed by the IMP laboratory with a co-rotating twin screw-extruder (TSE) Leistritz ZSE 18 HP. A good dispersion of the tracer is needed for a good detection. The chosen rotation speeds are set to 300, 800 and 1200 rpm.

## Results

The 3 tracers incorporated in black polymers are discriminated (Fig.3).

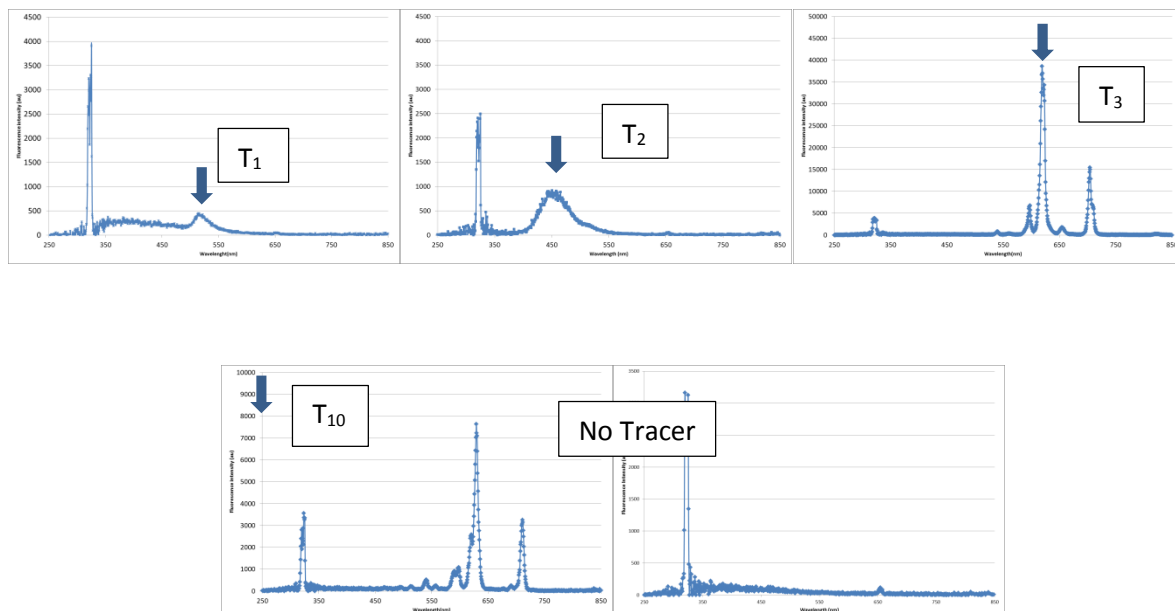


Figure 3 : Spectrum of the 3 blends with 3 different tracers T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>10</sub> concentration c=1000ppm

### Results for the colorless blend P/E/+T3

The dispersion is better from a screw speed of 800rpm in colorless polymer (Fig.4, Tab.1)

Table 1: Values of the measurements of fluorescence intensity at different screw speed with tracer T3, concentration  $c=1000\text{ppm}$

Screw rotation speed (rpm)	100	800	1200
Average intensity(au)	4,81E+04	5,75E+04	6,08E+04
Intergroup variance	1,18E+06	7,19E+05	1,88E+05
Intragroup variance	8,52E+07	6,48E+07	7,16E+07
Variance sum	8,64E+07	6,55E+07	7,18E+07
Standard deviation (au)	9,29E+03	8,09E+03	8,47E+03
Relative standard deviation (%)	19,32%	14,07%	13,92%

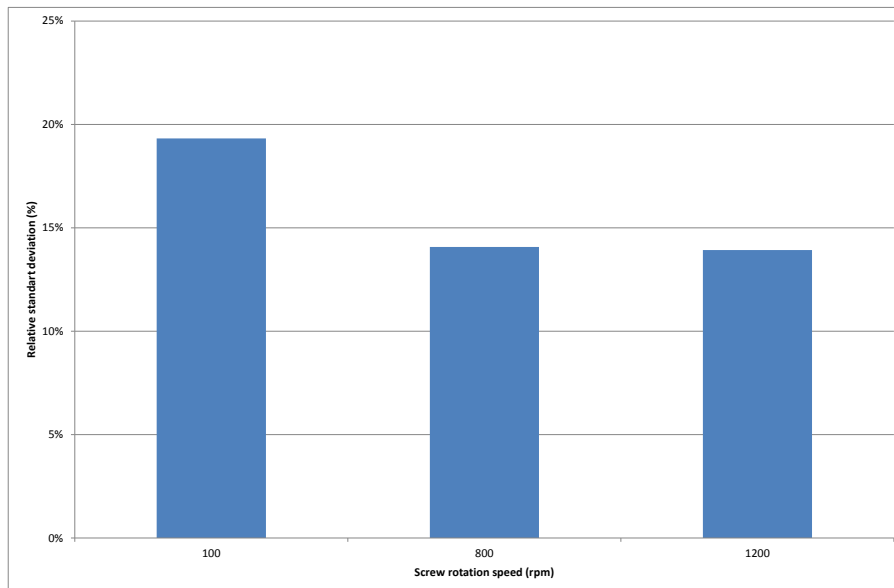


Figure 4: Relative standard deviation of the fluorescence intensity, colorless P/E/T3 0.1%

#### Result for the black carbon blend:

The dispersion of tracers in black polymers is less efficient than in colorless polymers because the relative standard deviation of the measurements are higher, 14% for the colorless versus 21% for the black carbon blend (Fig.4) Fig.5). For the two tracers the relatives standard deviations are very closed 21.22% versus 22.48% (Tab.2) (Fig.5).

Table 2: Values of the measurements of fluorescence intensity at different screw speed with tracer T3, concentration  $c=1000\text{ppm}$

Types of tracers	T2	T3
Screw rotation speed (rpm)	800rpm	800rpm
Average intensity(au)	1.94E+06	1.14E+06
Intergroup variance	6.84E+09	1.92E+09
Intragroup variance	1.62E+11	6.37E+10
Variance sum	1.69E+11	6.56E+10
Standard deviation (au)	4.11E+05	2.56E+05
Relative standard deviation %	21.22%	22.48%

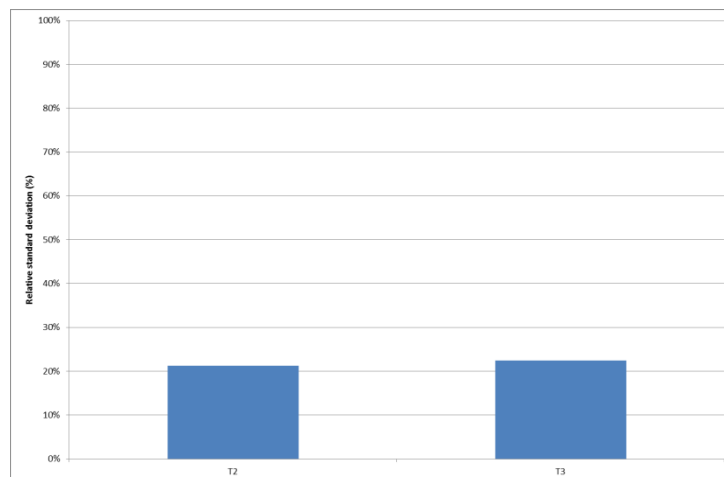


Figure 5: Relative standard deviation at a screw speed  $v= 800\text{rpm}$  and a concentration  $c= 1000\text{ppm}$

## Results and Discussion:

For the colorless samples at a concentration of  $1000\text{ppm}$  of tracer T3, the relative standard deviation of the measurements of intensity of fluorescence is lower from  $800\text{rpm}$ . There is a reduction of 27 % of the relative standard deviation, the dispersion of the tracers is improved,.

In the conditions of defined processing optimized at  $800\text{rpm}$  for the polypropylene copolymer, the lowest standard deviation is 14 %,.

The dispersal of  $1000\text{ppm}$  of tracer T3 and T2 in the PP copolymer containing 1 % of carbon black is more difficult to realize with compared with the colorless PP, the fluidities are different. The standard deviation is upper to that of the colorless PP

In the PP copo containing some carbon black, the standard deviation in 800tpmn for the tracers T2 and T3 is very closed, around 21% and 24%.

The value of the standard deviation of 14% and 24% will serve as reference for the quality control of future produced samples



## ANNEXE 3 Traceurs fluorescents UV et terres rares

Il existe plusieurs catégories de traceurs UV

- Traceurs organiques: sensibles au photo blanchiment
- Traceurs inorganiques: très stables
- A base de terres rares : rendement quantique élevé, durée de fluorescence élevée 10-2 s
- Sans terre rare: rendement plus faible, durée de fluorescence plus courte 10-9 s
- Nano-cristaux semi-conducteurs, appelés également Quantum Dots (QD)

Le principe de la fluorescence de ces traceurs est défini par plusieurs étapes :

- Absorption de l'énergie excitatrice par les groupements hôte : spectre UV
- Migration de l'énergie absorbée au sein de la matrice
- Capture de l'énergie par un ion  $\text{Eu}^{3+}$  (activateur)
- Emission de l'euporium: spectre visible

Familles testées: Traceurs commerciaux, marques déposées

Pour des questions de stabilités chimique, thermique et UV, le choix des traceurs sélectionnés par Tracing Technologies s'est volontairement limité à l'utilisation de traceurs minéraux, c'est-à-dire à des oxydes métalliques dopés ou non par des terres rares. Dans ce dernier cas le dopage des traceurs est de l'ordre de 1 à 3% en terres rares. En supposant la concentration en traceurs – dans la masse des polymères- d'environ 30 ppm et la mise sur le marché de 47 Mt de polymères nouveaux chaque année, ceci représenterait de 14.1 à 42.3 t de terres rares. La production mondiale de terres rares étant supérieure à 130 kt par an ces dix dernières années, ceci ne représente que 0.01 à 0.04 % du marché. Or – selon les principaux utilisateurs mondiaux de terres rares que nous avons contactés- il n'existe aucun problème d'alimentation pour ce qui relèverait de 1 à 3 % du marché. Enfin le coût du traceur peut être impacté mais, du fait de la faible concentration utilisée, de manière –bien sûr- marginale. Une autre caractéristique a été suivie : la sécurité d'emploi. Tout d'abord les traceurs fournis, sous forme d'oxydes stables sont livrés avec une fiche de sécurité et comme les terres rares y sont enchâssées, les risques pour la santé sont inexistantes.

Terres rares

Une veille continue du marché est toutefois effectuée. Les applications vont des aimants pour moteurs électriques, des batteries pour ordinateurs aux lampes à économie d'énergie (énergies vertes).

Il est noté à la fois une volonté de la Chine de réduire ses exportations, ce pourquoi elle a été condamnée par l'OMC en juillet 2011. Un rapport de l'Office Parlementaire (français) d'Evaluation des Choix Scientifiques et Technologiques sur « Les enjeux des matériaux stratégiques » du 23/08/2011 avait précisé la volonté de sécuriser les approvisionnements et se protéger du fait de la flambée des prix.



Or, depuis 2011, plus de 200 sociétés dans 34 pays se sont lancées dans l'exploration (sous-marine, Japon), la réévaluation de gisements (Canada, Vietnam, Australie, Russie...) ou la réouverture de mines (Afrique du Sud, Etats- Unis, Malaisie...). En France, Solvay a ouvert en 2012 une unité de récupération à Saint-Fons (69) des terres rares dans les ampoules basses consommation en liaison avec Recylum ainsi que Rhodia dans l'unité de récupération/retraitement à La Rochelle. En mars 2013 la Conférence des Nations Unies sur le commerce et le développement (CNUCED) a indiqué dans un rapport que les nouveaux gisements des terres rares et les capacités supplémentaires exploités en Australie, au Canada, au Groenland, au Japon et aux Etats-Unis devraient « corriger les déséquilibres » sur le marché de cette catégorie de métaux. Des pays en voie de développement dont l'Afrique du Sud, le Brésil, l'Inde, la Malaisie et le Malawi, sont dotés de réserves. En fait les prix ont baissé dans les deux dernières années, quelquefois par un facteur 2, du fait d'une surproduction. En conséquence une surveillance économique et stratégique continue d'être exercée tant en France (Note d'analyse du Commissariat Général à la stratégie et à la prospective N° 03 de 07/2013) qu'à l'étranger (OMC avec Etats-Unis, UE et Japon...) en vue de contrôler les besoins en investissements.

En conclusion les tensions ont disparu du fait de la conjonction des projets miniers dans le monde, des disponibilités des terres rares et de la R&D concernant la diminution de la consommation (notamment dans les aimants) et du recyclage (ampoules basse consommation).

## ANNEXE 4 Coût du traçage

Le coût du traçage comprend le coût des traceurs et la fabrication de master batch dans lequel ces traceurs sont incorporés pour être prêt à être ajouté en phase d'injection lors de la fabrication de pièces automobiles.

		RENAULT		European Community
		France	Europe	Europe global (dont Renault)
VOLUMES				
Nombre de véhicules fabriqués/an		1 300 000	2 700 000	14 600 000
Polymères utilisés/véhicule (Kg)/an	200	260 000 000	540 000 000	2 920 000 000
Dont PP (Kg)	40%	104 000 000	216 000 000	1 168 000 000
Dont PA6 et PA6.6 (Kg)	10%	26 000 000	21 600 000	292 000 000
Concentration retenue Hyp n°1 (Kg) @ 50 ppm/an	0,00005	13 000	27 000	146 000
PP traceur T1 (Kg)	40%	5 200	10 800	58 400
PP traceur T2 (Kg)	10%	1 300	2 700	14 600
Surcoût / voiture avec marge TT en Euro/ voiture		6,24 €	6,24 €	5,00 €
Hypothèses retenues				
Ces surcoûts s'entendent sur une base de prix des traceurs en Mars 2013, sur des achats successifs de 1 à 5 tonnes.				
Surcoûts sont fonction des volumes et concentrations retenues. Si marquage de petites séries, prix à redéterminer avec le client.				
Dégressivité possible sur contrats pluriannuels, et sur évolution des prix des traceurs.				



# **Eco-conception par une Approche Multicritère d'un Système Polymère/Traceurs/Détecteur pour le tri automatisé par spectrométrie de fluorescence UV-VIS en vue d'augmenter la recyclabilité des produits**

## **RESUME :**

Le recyclage des matériaux issus de produits en fin de vie est un enjeu important pour préserver nos ressources de matières premières qui sont de plus en plus rares et dont l'extraction est de plus en plus impactante pour l'environnement. Pourtant certains matériaux sont peu recyclés. C'est le cas des polymères de couleur sombre.

L'originalité de ce travail est d'avoir intégré dans le processus de conception deux stratégies de l'écoconception : les limites des procédés de tri actuel et les limites sur les ressources. Cette démarche a abouti à concevoir un matériau et son procédé de recyclage. Ce système apporte potentiellement un bonus écologique en permettant de produire plus de matières recyclées sur le marché en satisfaisant les consommateurs en apportant une traçabilité de ces matières et une technologie nouvelle validée par la mise au point d'un démonstrateur couplé à un convoyeur industriel.

**Mots clés : Eco-conception de matériaux, Traçage des Polymères, Recyclabilité, Tri spectrométrique**

## **Eco-design by a Multicriteria approach of polymer/tracer/ detector systems to make product recyclable by automated sorting process in UV fluorescence spectrometry**

## **ABSTRACT :**

The recycling of materials from end of life products, is an important issue as is the quest to preserve raw material resources, which are becoming increasingly rarer as well as to reduce environmental impact from extraction. Certain materials namely dark coloured polymers are minimally recycled.

The originality of this work thus, is to have integrated into the process of design two stages of ecodesign. One limiting the current sorting process and one which limits resource expenditure.

This approach has succeeded in designing a material and also its process of recycling. This system brings a potential environmental bonus, allowing increased production of recycled materials on the market and customer satisfaction via traceability of the materials themselves. The new technology is also validated by the development of a demonstrator, coupled to an industrial conveyor.

**Keywords: Eco-design of material, Labeling polymers, Recyclability, Spectrometric sorting.**