

Incorporation de traceurs dans le polypropylène (PP), en vue du tri automatisé de déchets plastiques de produits hors d'usage

Etude des procédés et des techniques



**ÉTUDE DES PROCÉDES ET DES TECHNIQUES D'INCORPORATION
DE TRACEURS DANS LE POLYPROPYLENE (PP),
EN VUE DU TRI AUTOMATISÉ DE DÉCHETS PLASTIQUES
DE PRODUITS HORS D'USAGE**

RAPPORT FINAL

mars 2011

**F. BEZATI - IMP - INSA DE LYON & MAPIE - ENSAM CHAMBERY
V. MASSARDIER-NAGEOTTE - IMP - INSA DE LYON
D. FROELICH - MAPIE - ENSAM CHAMBERY**

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Etude des procédés et des techniques d'incorporation de traceurs dans le polypropylène (PP), en vue du tri automatisé de déchets plastiques de produits hors d'usage, 2011, 147 p, n°09-0909/3A
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2011

Cette étude a été réalisée dans le cadre de la thèse de doctorat de Feliks BEZATI intitulée « L'addition de traceurs dans les polymères : Une nouvelle voie spectroscopique par fluorescence X, pour l'identification rapide et le tri des matériaux plastiques ». Celle-ci a été soutenue avec succès le 16 novembre 2010 à l'INSA de LYON.

Ces travaux de thèse ont été réalisés entre 2007 et 2010 au sein de l'UMR CNRS 5223 / Ingénierie des Matériaux Polymères, au Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires de l'INSA de Lyon et au Laboratoire Conception Produit Innovation de l'Institut ARTS et METIERS ParisTech Chambéry. Les directeurs de thèse étant le Dr. Valérie Massardier-Nageotte et le Pr. Daniel Froelich.

Ce travail a bénéficié d'un cofinancement ADEME – RECORD par le biais d'une bourse de thèse.

La thèse est disponible en ligne sur le site de l'INSA DE LYON à l'adresse suivante : <http://docinsa.insa-lyon.fr/these/>

Résumé

Ce travail de thèse a eu comme objectif principal de prouver la faisabilité technique de détection par spectrométrie de fluorescence X de traceurs ajoutés dans une matrice polypropylène afin de développer un tri efficace et rentable.

Dans un premier temps nous avons choisi les traceurs convenant le mieux à notre problématique, en s'appuyant sur des critères tels que la toxicité et la radioactivité, l'intensité du signal de détection, la singularité du pic, la disponibilité des réserves et le prix. Suite à l'application de ces contraintes nous avons choisi les oxydes de terres rares comme traceurs.

Deuxièmement, après avoir sélectionné les traceurs, nous avons étudié leur dispersion dans la matrice PP ainsi que leur impact sur les propriétés du matériau tracé. Les résultats expérimentaux présentés ont montré que l'addition de 1000 ppm d'oxyde de terre rare, de taille micrométrique, dans une matrice polypropylène a un impact non significatif sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques, ainsi que sur la photo-dégradation sous rayonnement UV. De plus, la dispersion est homogène sans formation d'agglomérats.

Pour finir nous avons validé leur choix par rapport à la détection par SFX. Des résultats expérimentaux et de modélisation ont montré que nous pouvons détecter les oxydes de terre rare dans une gamme de concentration [100-1000 ppm] pour un temps d'acquisition de 10 ms.

Mots-clés : traceur, dispersion de charge, propriétés de polyoléfines, vieillissement, détection, identification, spectrométrie de fluorescence X, tri, recyclage

Abstract

Rare earth oxides can be used as tracers for the identification of polymer materials in order to have an economically efficient recycling and high speed automatic sorting of plastic wastes. This study focused on the detection of these particles by X-ray fluorescence spectrometry and their effect on PP matrix with respect to thermal and mechanical properties and to photo-degradation under UV irradiation exposure.

Addition of 1000 ppm of such particles, of micrometric size, has a minor effect on the mechanical and thermal properties of the traced materials as well as in the photo-degradation of the polymer after UV irradiation exposure. The SEM images together with the results obtained from image processing show a homogenous dispersion of tracers into PP matrix.

Regarding their detection by X-ray fluorescence spectrometry, experimental and modeling results have shown that the rare earth oxides studied could be detected in a range [100-1000 ppm] for 10 ms acquisition time.

Keywords: tracer, dispersion of fillers, properties of polyolefin, UV photo-degradation, detection, identification, X-ray fluorescence, sorting, recycling

Table des Matières

INTRODUCTION GENERALE	10
I. INTRODUCTION	14
I.1. PRESENTATION ET MISE EN PLACE DE LA THESE.....	15
I.1.1. Le cadre de la thèse	15
I.1.2. Les enjeux.....	15
I.1.3. Les objectifs.....	16
I.1.4. Introduction aux méthodes de tri existantes.....	16
I.1.5. Présentation du sujet.....	17
I.1.6. Déroulement de la thèse	19
I.2. LA SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X ET LA MATRICE POLYMERE	20
I.2.1. Principe de base [22, 23].....	20
I.2.2. Le spectre de fluorescence X	21
I.3. SELECTION DES TRACEURS POTENTIELS EN FLUORESCENCE X.....	22
I.3.1. Critères de sélection des traceurs	22
I.3.2. Les éléments potentiels	23
I.3.3. Les traceurs potentiels.....	26
I.3.4. Bilan	27
I.4. LA MATRICE POLYMERE [24]	27
I.5. SELECTION DES MATERIAUX PLASTIQUES.....	29
I.5.1. Les polymères contenus dans les VHU	29
I.5.1.1. Introduction à la problématique VHU.....	29
I.5.1.2. Les enjeux	29
I.5.1.3. Les types de plastiques utilisés dans l'industrie automobile.....	30
I.5.2. Les polymères contenus dans les DEEE.....	31
I.5.2.1. Introduction à la problématique DEEE	31
I.5.2.2. Les enjeux	32
I.5.2.3. Les types de plastiques utilisés dans les équipements électrique et électronique.....	32
I.5.3. Les polymères contenus dans l'emballage	32
I.5.4. Caractéristiques physico-chimique des polymères influençant le recyclage [18].....	33

I.5.4.1.	Compatibilité chimique des matières plastiques.....	33
I.5.4.2.	Le tri densimétrique.....	34
I.5.5.	Traitements des différents types de déchets provenant des VHU et DEEE.....	35
I.6.	CODIFICATION DES MATERIAUX POLYMERES.....	36
I.7.	CONCLUSION.....	41
	BIBLIOGRAPHIE.....	42
II.	INTRODUCTION CHAPITRE II.....	45
II.1.	PRESENTATION DE LA PROBLEMATIQUE.....	46
II.2.	LES OXYDES DE TERRES RARES.....	46
II.2.1.	Généralités.....	46
II.2.2.	Électronégativité – Propriétés Physiques – Solubilité.....	47
II.2.3.	Les réserves de terres rares.....	49
II.2.4.	Applications Industrielles.....	51
II.2.5.	Etude bibliographique d'oxydes de terres rares ajoutés dans une matrice polyoléfines.....	51
II.2.5.1.	Etude de la cristallisation d'une matrice polypropylène contenant l'oxyde de lanthane (La ₂ O ₃) et l'oxyde d'yttrium (Y ₂ O ₃).....	51
II.2.5.2.	Etude de la cristallisation d'une matrice polypropylène contenant l'oxyde d'yttrium (Y ₂ O ₃), l'oxyde de néodyme (Nd ₂ O ₃) et l'oxyde d'holmium (Ho ₂ O ₃).....	52
II.2.5.3.	Etude des propriétés rhéologiques dans une matrice polypropylène contenant l'oxyde d'yttrium (Y ₂ O ₃).....	52
II.2.5.4.	Influence des charges dans les polyoléfines.....	52
II.2.6.	Dangerosité des oxydes de terres rares durant l'incinération.....	53
II.2.6.1.	Pyrolyse des terres rares et leur rôle en tant que catalyseur.....	53
II.2.6.2.	Toxicité des cendres des terres rares.....	54
II.2.6.3.	Solubilité et toxicité des chlorures.....	55
II.2.6.4.	Conclusion sur la dangerosité des oxydes de terres rares durant l'incinération.....	56
II.3.	PARTIE EXPERIMENTALE.....	57
II.3.1.	Les échantillons préparés pour les essais mécaniques et thermiques.....	57
II.3.2.	Présentation des appareils utilisés.....	57
II.3.2.1.	Extrudeuse.....	57
II.3.2.2.	Presse à injecter.....	59
II.3.2.3.	Essais mécaniques.....	59
II.3.2.4.	DSC - Calorimétrie Différentielle à Balayage.....	59
II.3.2.5.	MEB - Microscopie électronique à Balayage.....	60
II.3.2.6.	DMTA - Analyse Thermomécanique Dynamique.....	60
II.3.3.	Résultats et Discussion.....	61
II.3.3.1.	Essais Mécaniques.....	61
II.3.3.1.1.	Module d'Young.....	62
II.3.3.1.2.	Contrainte maximale.....	63
II.3.3.1.3.	Allongement à la rupture.....	63
II.3.3.1.4.	Contrainte à la rupture.....	64
II.3.3.2.	DSC.....	64
II.3.3.2.1.	Température de fusion et de cristallisation.....	65
II.3.3.2.2.	Enthalpie de fusion et de cristallisation.....	65

II.3.3.2.3.	Taux de cristallinité.....	66
II.3.3.3.	DMTA.....	67
II.3.3.4.	MEB.....	67
II.3.3.4.1.	Analyse de l'oxyde de gadolinium.....	68
II.3.3.4.2.	Analyse de l'échantillon PP/Gd ₂ O ₃ _1.....	69
II.3.3.4.3.	Analyse de l'échantillon PP/Nd ₂ O ₃ _1.....	70
II.4.	ETUDE DU VIEILLISSEMENT CLIMATIQUE.....	71
II.4.1.	Introduction.....	71
II.4.2.	Etude du vieillissement climatique et de la stabilité thermique.....	72
II.4.2.1.	Généralités.....	72
II.4.2.2.	Mécanisme d'oxydation.....	73
II.4.2.3.	Utilisation de CeO ₂ et Y ₂ O ₃ en tant qu'absorbeur UV.....	75
II.4.2.4.	Partie Expérimentale.....	76
II.4.2.4.1.	Présentation des matériaux.....	76
II.4.2.4.2.	Préparation des échantillons.....	77
II.4.2.4.3.	Caractérisation et mesures par IRTF.....	77
II.4.2.4.4.	Tests pour les propriétés mécaniques.....	78
II.4.2.4.5.	Observations par MEB.....	78
II.4.2.4.6.	Analyse de la stabilité thermique.....	78
II.5.	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	78
II.5.1.	Analyse par IRTF.....	79
II.5.2.	Effet des irradiations UV sur la cristallisation et la fusion.....	81
II.5.3.	Effet des irradiations UV sur les propriétés mécaniques.....	82
II.5.3.1.	Essais mécaniques sur les échantillons vieillis 10 jours.....	82
II.5.3.2.	Essais mécaniques sur les échantillons vieillis 3 mois.....	83
II.5.4.	Analyse des irradiations UV sur la stabilité thermique.....	84
II.5.5.	Morphologie de la surface de rupture après traction.....	87
II.6.	ETUDE DE LA DISPERSION DES TRACEURS.....	88
II.6.1.	Etude de la dispersion des traceurs dans une matrice polypropylène homopolymère....	88
II.6.2.	Etude de la dispersion des traceurs dans une matrice copolymère PP-PE.....	89
CONCLUSION CHAPITRE II.....	93	
III.	INTRODUCTION CHAPITRE III.....	- 96 -
III.1.	VALIDATION DES TRACEURS PAR DES ESSAIS DE LABORATOIRES .	97
III.1.1.	Introduction.....	97
III.1.1.1.	Détection des traceurs utilisés.....	98
III.1.1.2.	Effet de la concentration sur la détection.....	98
III.1.1.3.	Reproductibilité de la détection sur les échantillons.....	99
III.1.1.4.	Effet du noir de carbone sur la détection.....	99
III.1.1.5.	Effet du TiO ₂ sur la détection.....	100
III.1.1.6.	Spectre de l'échantillon contenant tous les traceurs.....	100
III.1.1.7.	Conclusion.....	101
III.2.	PARTIE EXPERIMENTALE.....	101
III.2.1.	Présentation des produits.....	101
III.2.2.	Dispersion des traceurs.....	102
III.2.3.	Présentation de l'appareil de détection en fluorescence X.....	102

III.2.4. Résultats et Discussion.....	102
III.2.4.1. La détection des traceurs et l'effet de concentration.....	102
III.2.4.2. L'effet de chevauchement des pics et l'absorption massique.....	104
III.2.4.3. L'effet du temps de détection.....	105
III.2.4.4. Conclusion.....	106
III.3. MODELISATION	107
III.3.1. Présentation du logiciel MACALU	107
III.3.1.1. Introduction.....	107
III.3.1.2. Dispositif de mesure et géométrie d'installation.....	107
III.3.1.3. Principe de calcul	108
III.3.1.4. Résultats fournis.....	111
III.3.2. Rappel de statistiques	112
III.3.2.1. Précision d'une mesure	112
III.3.2.2. Limite de détection	113
III.3.2.2.1. Généralités.....	113
III.3.2.2.2. Choix des Risques.....	114
III.3.2.2.3. Application de la limite détection dans les cas de la détection des oxydes de terres rares	115
III.3.2.2.4. Cas ou l'épaisseur de l'échantillon est variable.....	115
III.3.3. Les résultats obtenus par la modélisation	116
III.3.3.1. Mise en place des tests	116
III.3.3.2. L'exploitation des résultats.....	117
III.3.3.3. Etude de l'influence du filtre.....	118
III.3.3.3.1. Le rôle de l'élément composant le filtre	118
III.3.3.3.2. L'influence de l'épaisseur du filtre	120
III.3.3.4. Etude de l'influence de la tension du générateur de rayons X	122
III.3.3.5. Quelle épaisseur de filtre et quelle tension du générateur des rayons X pour les traceurs 123	123
III.3.3.6. Influence de la présence du tapis	123
III.3.3.7. L'influence dans la détection de plusieurs traceurs présents dans le même temps	125
III.3.3.8. Conclusion sur la partie Modélisation.....	127
III.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	128
III.4.1. Les détecteurs	128
III.4.1.1. Détecteurs à semi-conducteur.....	128
III.4.1.2. Détecteur silicium – SDD (Silicon Drift Detector).....	128
III.4.1.3. Détecteur germanium	128
III.4.1.4. Détecteur au tellure de cadmium (CdTe).....	129
III.4.1.5. Comparaison des détecteurs.....	130
III.4.1.6. Présentation du détecteur SDD et des détecteurs commerciaux	132
III.4.1.7. Présentation du détecteur SDD.....	132
III.4.1.8. Présentation des détecteurs commerciaux	133
III.4.1.9. Les essais avec le détecteur SDD_RONTEK	134
<i>III.4.2. Les résultats obtenus par la modélisation pour les détecteurs commerciaux.....</i>	<i>137</i>
III.4.2.1. Les essais avec un détecteur en Ge et l'effet de l'angle entre la source et le détecteur.....	140
III.4.3. Conclusion Chapitre III	141
CONCLUSION GENERALE	143
PERSPECTIVES	146

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Ce travail de thèse a été cofinancé par l'Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME) et le Réseau de Recherche Coopératif sur les Déchets et l'Environnement (ReCoRD). Il a donné lieu à un programme ECOTECH de 4 ans financé par l'Agence Nationale de la Recherche, sous le nom de TRIPTIC (Traceurs Répartis pour l'Identification des Polymères et le Tri Industriel en Cadence).

Les performances considérables des plastiques, telles que leur faible poids, leur durabilité, leur faible coût, leurs nombreuses propriétés (utilisation dans un vaste domaine de température, résistance à des nombreuses substances chimique et facilité de mise en œuvre) sont à l'origine d'une croissance de production annuelle de 10%, depuis 1950, et d'une demande mondiale en 2004 de 225 million de tonnes. Néanmoins, la gestion de leur fin de vie s'avère délicate et est devenue une priorité dans le monde politique, économique et environnemental pour tous les pays industrialisés.

En 2004, en Europe, 37% des plastiques étaient consommés dans l'emballage, 15 % pour des applications dans les secteurs de l'automobile et des équipements électriques et électroniques et le reste dans l'agriculture, le bâtiment, les loisirs, etc. Par contre, en ce qui concerne la génération de déchets, cette même année, 60% des déchets plastiques provenaient de l'emballage tandis que 10% étaient issus des véhicules hors d'usage (VHU) et des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE).

En ce qui concerne le recyclage et la récupération de ces matières plastiques, actuellement, c'est dans le secteur de l'emballage que le recyclage est le plus développé (environ 25% sont recyclés) et cela grâce au tri automatisé par spectrométrie infrarouge. Cependant, dans le secteur automobile et des équipements électriques et électroniques, des contraintes techniques (couleur, granulométrie) empêchent d'utiliser efficacement ce type de techniques. Actuellement ces déchets sont essentiellement traités par des filières de tri post broyage et permettent de récupérer uniquement 6 à 8% des plastiques avec des niveaux de séparation conduisant à des grades dont les performances ne répondent pas à des applications à très haute valeur ajoutée.

D'un point de vue politique, afin de gérer la fin de vie de produits de consommation, la Commission Européenne a commencé à mettre en place deux directives, la 2000/53/CE et 2002/96/CE, traitant les matériaux de VHU et DEEE, respectivement. L'objectif pour les VHU est qu'à partir du 1^{er} Janvier 2015, 95% des matériaux doivent être valorisés, dont 85% en recyclage, tandis que la valorisation pour dix catégories de DEEE doit attendre des taux compris entre 70 et 80%.

En effet, pour tenir les objectifs européens de recyclage des VHU, la filière va être obligée de recycler les plastiques. Aujourd'hui, environ 75% des matériaux sont récupérés (essentiellement métaux ferreux et non ferreux) tandis que le reste, ce qu'on appelle les résidus de broyage automobile (RBA) sont en général envoyés en centre d'enfouissement technique ou incinérés. Les RBA contiennent environ 50% de plastiques, et seule une fraction de polyoléfinés non chargés de 6 à 8% est recyclée. A ce jour les plastiques ont une part croissante dans le poids du véhicule en vue de son allègement. Le problème de la fin de vie

des matières plastiques de VHU sera donc croissant si on n'anticipe pas le recyclage de ces matières.

En ce qui concerne les DEEE, afin de tenir les objectifs du recyclage fixés au niveau européen, le problème est non seulement de trier les plastiques entre eux mais aussi, au sein d'une même famille, d'extraire ceux qui sont ignifugés. En effet, il peut y avoir des problèmes de toxicité, s'il y a présence d'agents bromés et de perturbation du processus de recyclage car les produits se dégradent si la température d'extrusion est trop élevée.

Outre la réglementation qui impose des objectifs de recyclage et d'utilisation de matières recyclées, le développement du recyclage contribue à la préservation des matières premières et à la réduction des émissions polluantes. La raréfaction des énergies fossiles, le développement de l'économie locale, les bénéfices environnementaux associés au recyclage jouent en sa faveur pour des applications à haute valeur ajoutée. Il est alors nécessaire de produire des matières secondaires de qualité pour proposer de nouvelles solutions à un marché dont la demande de matières plastiques recyclées est nettement plus forte que l'offre actuelle.

Pour les raisons citées ci-dessus, les acteurs du recyclage tentent de valoriser une matière la plus pure possible après des opérations de démontage, de broyage et de tri. Or, les technologies actuelles n'ont pas les capacités pour trier les matériaux polymères sombres, ni en fonction de leurs formulations, ni de leurs propriétés rhéologiques. Ceci, alors que plus de 60% des pièces plastiques utilisées dans l'automobile sont de couleur sombre voire noire et que ce chiffre est estimé à 40% dans le cas des déchets électriques et électroniques.

La nécessité d'améliorer les méthodes de tri afin de rendre le recyclage des matériaux plastiques viable devient urgente. Pour avoir un recyclage rentable et efficace, les matériaux plastiques doivent être triés automatiquement en fonction de la nature des formulations et à un niveau de pureté élevé.

Les technologies de tri existantes, utilisées pour les déchets plastiques, ne fournissent pas la flexibilité exigée pour un tri ultrarapide des plastiques par type et grade. La technique de traitement d'image haute résolution à partir de la transmission de rayons X, est limitée actuellement à la séparation du PVC et du PET tandis que les techniques de tri en temps réel basées sur la spectroscopie proche infrarouge ne peuvent pas identifier les différents grades ou formulations du même type de plastique et trier les plastiques noirs présents dans de très nombreuses pièces pour l'industrie automobile.

Bien que des travaux de recherche aient été réalisés, les technologies industrielles n'utilisent pas un système traceur pour faciliter l'identification et le tri. Dans les années 90, sur un projet financé par la Communauté Economique Européenne, le Dr Ahmad (Université de Cranfield) a développé un nouveau concept d'identification de plastiques par introduction de traceurs fluorescents dans les polymères ce qui leur donne une signature en fluorescence UV. L'utilisation de traceurs doit permettre l'obtention de matériaux triés de haute pureté, une séparation des polymères par formulations, une identification positive et un tri rapide. Ces travaux ont reporté que la présence de colorants peut réduire le rendement de fluorescence et que le signal en présence de colorant noir était trop faible pour obtenir une identification du traceur. En plus de ces limitations, la spectroscopie UV est une technique de caractérisation surfacique ce qui impose une surface propre pour la détection des traceurs.

Après deux études confiées conjointement à l'IMP et au LCPI par ReCoRD sur l'ajout de traceurs dans le polypropylène, il a été conclu que la spectrométrie de fluorescence X

(SFX) peut offrir la possibilité de trier les matériaux polymères sombres. La SFX est une technique d'analyse élémentaire et non-destructive. Par rapport à la spectroscopie UV, le processus de détection n'est pas affecté par la présence des colorants noirs et une surface propre n'est pas nécessaire puisque elle permet une analyse en volume d'une épaisseur de 1 mm. Cependant, comme la SFX est une technique spectroscopique permettant une analyse élémentaire, cela signifie que le nombre de traceurs est limité aux éléments du Tableau Périodique de Mendeleïev.

L'étude sera principalement focalisée sur la valorisation de polymères fortement utilisés dans les industries automobiles, électriques et électroniques et c'est pour cette raison que nous avons décidé de travailler avec le polypropylène (PP), qui représente environ 30% des quantités totales des plastiques utilisés dans ces deux secteurs.

Les problématiques traitées dans le cadre de ce travail de thèse sont donc :

- l'étude de la dispersion des traceurs et des propriétés du matériau après ajout de traceurs en faible concentration dans la matrice PP
- la détectabilité par SFX et à grand vitesse de traceurs dispersés en faible concentration dans la matrice PP.

Le travail de thèse est présenté en trois chapitres. Dans le 1^{er}, dans le cas de l'étude bibliographique, nous présentons les techniques de tri appliqués aujourd'hui et leurs limites pour la séparation des plastiques contenus dans les VHU et DEEE. Nous expliquons aussi pourquoi la SFX avec l'utilisation d'un système traceur peut être une technique très prometteuse et nous développons le protocole de sélection des traceurs basée sur des critères tels que le prix, la toxicité, l'écotoxicité, les réserves et la stabilité.

Une fois la sélection des traceurs effectuée, dans le Chapitre 2 nous présentons nos travaux de recherche sur la dispersion des traceurs dans la matrice PP et la caractérisation de cette matrice afin de savoir si le traceur en tant que charge pouvait avoir une influence sur les propriétés mécaniques, physico-chimiques ainsi que la photo-dégradation sous rayonnement UV. Suite à cette caractérisation nous pouvons ainsi estimer la gamme de concentration pour laquelle les propriétés de la matrice polymère ne sont pas affectées.

Pour terminer, le 3^e Chapitre est consacré à l'étude de la détectabilité des traceurs par SFX. Nous présentons des tests en statique ainsi que des essais de modélisation afin d'optimiser la limite de détection, c'est-à-dire la quantité minimale de traceur qu'il faut ajouter pour avoir un matériau trié de haute pureté.

Chapitre I

Etude bibliographique
et méthodologie de sélection
des traceurs

I. Introduction

Du fait de leurs performances techniques et économiques, les plastiques couvrent aujourd'hui une gamme très diversifiée d'utilisations pour lesquelles ils sont souvent devenus indispensables (l'électroménager, l'agriculture, l'emballage, le bâtiment, l'automobile, les équipements électriques et électroniques, le loisir...). Après avoir rempli leur rôle, les objets deviennent déchets et il faut gérer leur avenir.

Afin de réduire le volume croissant de déchets de toutes sortes mis en décharge, leur gestion est devenue une priorité dans le monde politique, économique et environnemental pour tous les pays industrialisés.

Pour cette raison, la Commission Européenne a commencé à mettre en place des directives pour gérer la fin de vie de produits de consommation qui nécessitent souvent d'être recyclés [1], [2]. De plus, les industriels intéressés sont sollicités pour rechercher des solutions permettant la réduction de l'impact de leurs produits en fin de vie, et avoir une vraie politique de valorisation de matières premières provenant du recyclage. Par ailleurs, les législations et directives européennes exercent des pressions fortes sur les producteurs pour anticiper et intégrer dès la fabrication la réutilisation et le recyclage, en les obligeant à utiliser une fraction de matières recyclées dans leurs produits [3], [4].

Il s'avère que la récupération énergétique des déchets plastiques par des options faciles telles que l'incinération [5] ou le recyclage chimique [6] ne sont pas des méthodes économiquement viables ou respectueuses pour l'environnement.

Cependant, il est généralement difficile de recycler ces matériaux à cause de leur association avec d'autres matériaux qui sont incompatibles l'un par rapport à l'autre. Les déchets de matières plastiques se retrouvent sous des formes variées, dans des états de souillures propres à leur utilisation et/ou stockage, en quantité inégales, sous formes de gisements monomatière ou en mélange. Autant de complexité à résoudre dans le cadre de la problématique de la séparation des matières plastiques entre elles.

La nécessité d'améliorer des méthodes telles que le tri afin de rendre le recyclage des matériaux plastiques viable, fait son apparition. Afin d'avoir un recyclage rentable et efficace des matériaux plastiques, le tri des déchets plastiques doit être automatisé en garantissant un bon niveau de pureté et en séparant les polymères selon leurs grades, leurs types et leurs viscosités [7].

Des méthodes de séparation telle que le tri densimétrique, basé sur la différence des densités des polymères, ne permettent pas d'obtenir des matériaux triés d'une haute pureté et se limitent sur les polyoléfinés. Les techniques spectroscopiques, telle que le proche Infra-Rouge (basé sur l'identification de la matrice polymère) ou la fluorescence UV (basée sur l'identification d'un système traceur incorporé dans la matrice) sont sensibles aux additifs et aux colorants noirs ajoutés aux polymères.

Le manque d'efficacité des méthodes de tri existantes, conduit à des nouvelles recherches d'identification de ces matériaux. Cette étude propose un procédé d'identification de traceurs incorporés dans les polymères thermoplastiques, basé sur la détection par spectrométrie de fluorescence X.

Nous nous intéressons, plus particulièrement, aux déchets des Véhicules Hors d'Usage (VHU) et aux Déchets des Equipements Electriques et Electroniques (DEEE). Afin de situer nos recherches, nous nous focalisons sur les polymères thermoplastiques, polypropylène PP en particulier, et étudierons les traceurs potentiellement intéressants pour ces polymères.

I.1. Présentation et mise en place de la thèse

I.1.1. Le cadre de la thèse

Cette thèse est accueillie par deux laboratoires : le Laboratoire IMP/LMM : Ingénierie des Matériaux Polymères - Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires de l'INSA de Lyon, dirigé par Monsieur Jean-François GERARD et le Laboratoire MAPIE : Modélisation, Analyse et Prévention des Impacts Environnementaux de l'Institut ENSAM de Chambéry, dirigé par Monsieur Daniel FROELICH. Les directeurs de thèse sont Madame Valérie Massardier-Nageotte du laboratoire IMP/LMM et Monsieur Daniel FROELICH du laboratoire MAPIE.

La thèse est cofinancée par l'ADEME, l'Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie et RECORD, Réseau de Recherche Coopératif sur les Déchets et l'Environnement. Au niveau de l'ADEME, le dossier est suivi par Madame Catherine MARIOGE, Monsieur David BREMOND et Madame Myriam PUAUT et au niveau de RECORD, par Monsieur Gérard ANTONINI.

I.1.2. Les enjeux

Depuis une cinquantaine d'années, la production et l'utilisation des matières plastiques n'ont cessé d'augmenter et il en est de même pour les déchets de plastiques. Les déchets de production ne posent pas de problèmes quant à leur identification et à leur recyclage, tandis que les déchets de fin d'usage ne sont en revanche presque jamais récupérés. En fait, les gisements de plastiques ne sont pas toujours accessibles, les matières y sont mélangées, voir souillées, et de plus ils suscitent un faible intérêt économique du fait du prix bas et fluctuant des matières vierges.

En 2004, en France, la mise en centre d'enfouissement technique concernait la majorité des déchets de plastiques (47%). L'essentiel de la valorisation s'effectue sous forme énergétique (36%) et de recyclage mécanique (15%). Le tableau ci-dessous décrit pour chaque grand domaine d'utilisation la part de valorisation des déchets de plastiques (*Tableau I*).

	Total in kt	Récupération en kt			Décharge en kt	
		Recyclage Mécanique	Recyclage Chimique	Valorisation Énergétique	Centre d'Enfouissement Technique	Incineration sans récupération d'énergie
Emballage	1900	375	0	686	801	38
Construction	145	11	0	60	71	3
Automobile	191	0	0	0	191	0
EEE	115	7	0	46	60	3
Loisirs	67	1	0	29	35	1
Agriculture	125	50	0	47	26	1
Autres	420	3	0	197	212	9
Total en kt	2963	448	0	1064	1396	55
en %		15%	0%	36%	47%	2%

**Tableau I : Traitement des différents types des déchets de plastiques produits en 2004
(Plastic waste in European key countries, Plastics Europe, 2005, [8])**

En mettant en place un système de tri automatique, tel qu'il est décrit dans ce rapport, nous pourrions séparer les plastiques selon leurs structures chimiques, leurs grades et leurs viscosités en facilitant le recyclage mécanique et en augmentant les chances d'avoir un recyclage isofonction en boucle fermée, c'est-à-dire à partir d'un pare-choc obtenir un pare-choc avec de la matière première recyclée.

Selon les utilisations, les plastiques n'ont pas la même durée de vie ; de quelques jours à quelques mois pour les emballages, elle s'élève à plus de 20 ans pour certaines applications du BTP. Etant donnée également que depuis longtemps, la solution de facilité a consisté à rejeter les produits en fin de vie directement dans le milieu naturel, ou indirectement en décharge, ont fait que le volume des déchets a considérablement augmenté et une meilleure gestion de ceux-ci est devenu indispensable. En mettant en place ce système de tri, qui facilitera le recyclage, nous pourrions ainsi diminuer les quantités des déchets plastiques rejetés dans les décharges.

1.1.3. Les objectifs

L'objectif principal de cette étude est de démontrer la faisabilité technique et économique de l'utilisation de systèmes traceurs, basée sur la spectrométrie de fluorescence X, pour améliorer la détection et l'automatisation du tri des déchets plastiques issus des produits automobiles et des équipements électriques et électroniques en fin de vie.

Grâce à cette étude, nous voulons aussi démontrer qu'à partir des ces traceurs bien choisis, chaque polymère thermoplastique aura sa propre signature en spectrométrie de fluorescence X afin de faciliter leurs séparations par type et degré.

1.1.4. Introduction aux méthodes de tri existantes

Pour récupérer les plastiques des déchets mélangés il est essentiel d'identifier et séparer les matériaux à des vitesses ajustées pour la rentabilité du procédé. Les technologies de tri existantes, utilisées pour les déchets plastiques, ne fournissent pas la flexibilité exigée pour un tri ultrarapide des plastiques par type et degré.

La plupart des techniques de séparation des plastiques actuellement appliquées s'appuient sur les propriétés physico-chimiques des polymères. Le tri densimétrique [9], basée sur la différence des densités des polymères, est largement utilisée mais par exemple, à cause des formulations, la différence entre les densités de PEbd et PEhd peut être seulement de $0,001 \text{ g.cm}^{-3}$ et celle entre PEhd et PP de $0,03 \text{ g.cm}^{-3}$. Ces faibles différences de densité ne sont pas favorables pour obtenir une pureté élevée des matériaux triés, en particulier ceux contenant du PP, PEhd et PEbd.

La technique de traitement d'image haute résolution à partir de l'émission de rayons X, est limitée actuellement à la séparation du PVC et du PET [10], au tri négatif des particules PVC et des particules halogénées contenues dans les déchets électroniques et au combustible de substitution. Tandis que dans le recyclage automobile cette technique est limitée au tri des métaux lourds contenus dans l'aluminium (flux séparateur du non-ferreux) ; au tri du PVC, du brome et des corps étrangers contenus dans le combustible de substitution provenant des fractions légères des résidus de broyage.

Les techniques basées sur la spectroscopie optique telle que la réflexion/absorption en Infrarouge [11], [12], [13] développée par la société Buhler Sarl ont atteint leurs limites. Il est réclamé que le procédé ait la capacité d'identifier automatiquement les PE, PP, PVC, PS et PET. Cependant, le système manque de variabilité. Par exemple, il ne peut pas identifier les

différents degrés ou variété du même type de plastique et donc incapable de trier entre ceux faits pour le contact alimentaire et ceux pour les applications médicales ou matériaux toxiques. De plus, la technique n'est pas applicable à des plastiques colorés tels que les pièces pour l'industrie automobile et ne peut pas être utilisé si la surface des déchets plastiques est mouillée.

Toutes les méthodes mentionnées ci-dessus n'utilisent pas un système traceur pour faciliter la détection et le tri. En 1992, Ahmad [14] a développé un nouveau concept d'identification de plastiques par incorporation de traceurs fluorescents dans les polymères en leur donnant une signature en fluorescence UV. Dernièrement, il a aussi décrit une nouvelle technologie pour le tri automatique de plastiques, basée sur l'identification optique de la signature fluorescente des traceurs incorporés dans des matériaux plastiques à de faibles concentrations [15]. La vitesse et la pureté du tri ont été limitées par le système mécanique et la vitesse du convoyeur.

Pour que la liste des techniques de détection soit complète, il faut ajouter le tri magnétique des polymères. La société Eriez a déposé un brevet [16] sur un procédé de tri magnétique de polymères dans lesquels est incorporée une substance magnétique, pour le recyclage de polymères coûteux, utilisés dans le cas de procédés de transformation où il y a production d'une grande quantité de chutes de fabrication. Une autre société spécialisée dans le domaine, MBA Polymers [17], met en avant l'utilisation d'additifs permettant d'améliorer le tri de polymères mélangés par tri triboélectrique.

La détection magnétique présente un intérêt : elle n'est pas sensible à la plupart des additifs des polymères et elle est bien développée. Néanmoins, les systèmes de traceurs magnétiques nécessitent souvent des quantités de traceur de l'ordre du pourcentage qui poseront sans doute des problèmes d'homogénéisation de la matière comparés à des traceurs utilisés avec des quantités de l'ordre du ppm (fluorescence UV). En plus cette importante quantité de traceur est susceptible de modifier les propriétés mécaniques, rhéologiques et le vieillissement du polymère.

Même si quelques progrès importants ont été faits pour l'identification des polymères en spectroscopie Infrarouge et UV, tri magnétique et la séparation par voie physico-chimique (flottation), il reste toujours quelques inconvénients majeurs.

Dans le cas de la détection optique, on doit craindre les interférences optiques, en particulier avec les additifs des matières plastiques souvent méconnus et dont la nature et la composition sont susceptibles d'évoluer. La détection par fluorescence UV est sensible aux interférences liées à la présence de colorants incorporés dans les polymères tandis qu'en proche infrarouge, les colorants noirs (sombres en général) ne permettent pas la détection des traceurs.

Pour les techniques utilisant un traceur, nous remarquons l'amélioration des performances des systèmes de détection grâce à la diminution des temps d'analyse et la rapidité d'identification. En effet, les détecteurs optiques sont choisis spécifiquement pour identifier la présence ou l'absence de signature du système traceur et de ce fait réduisent les temps d'analyse et facilitent l'identification.

1.1.5. Présentation du sujet

Il s'avère que l'efficacité et l'identification rapide du tri des déchets plastiques peuvent être améliorées par l'utilisation d'un système traceur en donnant une propre signature à chaque grade et type de polymère. Dans le système de détection présenté ci-dessous, l'excitation des traceurs se fera par une source de rayons X, et la détection par la spectrométrie en fluorescence X.

Cette nouvelle technologie d'identification est inspirée des travaux [18, 19, 20, 21] de S.R Ahmad professeur à l'Université de Cranfield qui utilise des traceurs fluorescent émettant en Ultra Violet.

Le système de détection est basé sur trois éléments:

- l'utilisation de traceurs sélectionnés dans les polymères,
- un système rapide pour l'identification de ces traceurs,
- un procédé pour la séparation automatique des plastiques identifiés.

Le système d'identification est fondé sur l'incorporation de très petites quantités d'une ou plusieurs substances émettant en fluorescence X – « traceur »- dans les plastiques ayant besoin d'être identifiés. La concentration des traceurs doit être dans la gamme de 50 – 100 ppm, afin de ne pas avoir d'influence sur les propriétés de la matrice polymère.

A cause de la grande diversité de la nature des plastiques, enrobant les types de polymères, la variation de grade, les additifs et les colorants, il n'est pas pratique d'avoir un traceur pour chaque variante potentielle. Pour surmonter cela, les traceurs peuvent être utilisés en matrice, afin que chaque combinaison corresponde à un type, grade ou additif (**Figure 1**). Par exemple, en théorie, en utilisant 4 traceurs seulement, nous pourrions identifier 15 ($2^4 - 1$) variantes de plastiques différents.

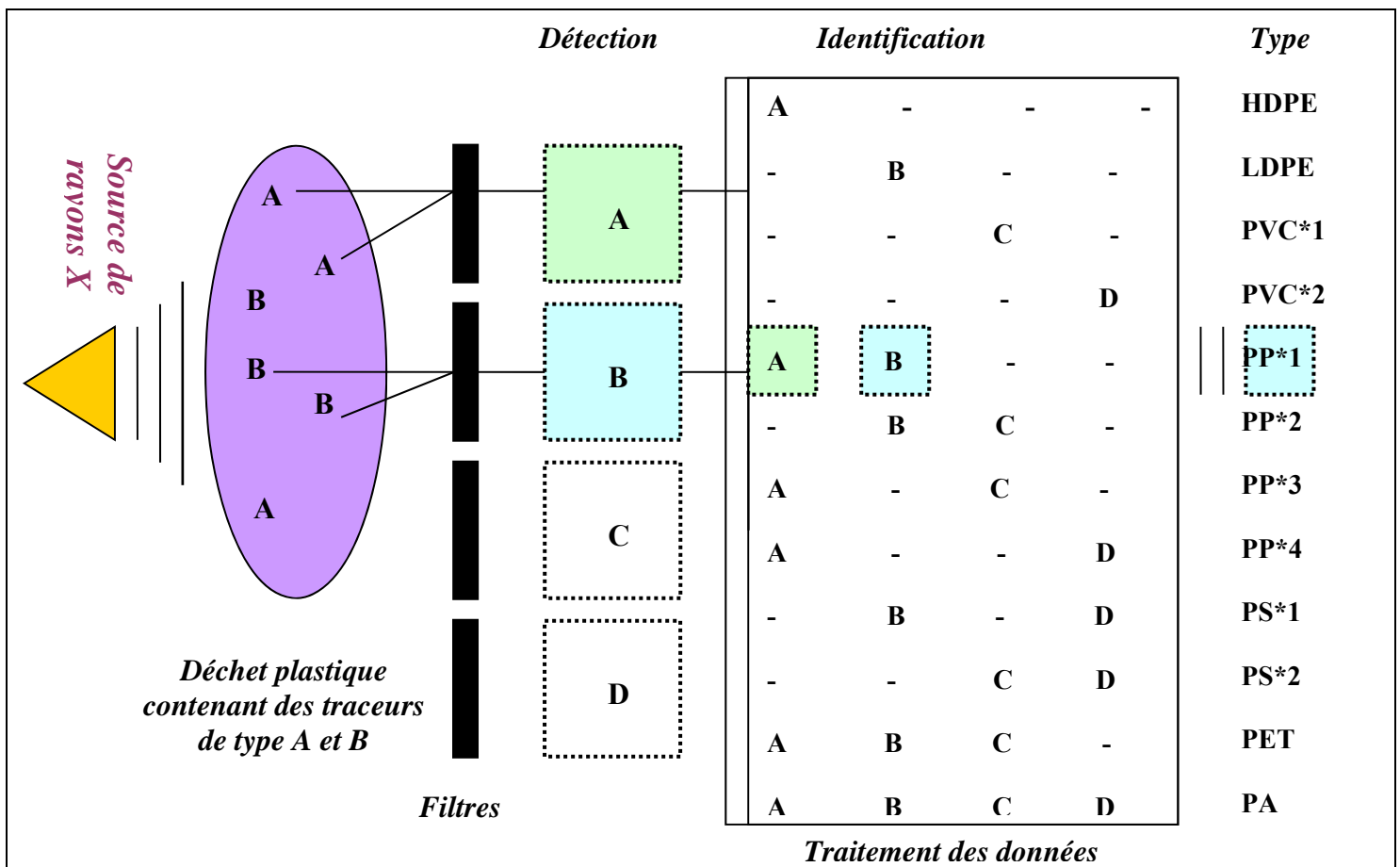


Figure 1 : Comment une matrice binaire de traceurs peut être utilisée pour identifier une large gamme de matériaux en spectrométrie de fluorescence X

L'identification est effectuée en excitant les plastiques par une source de rayons X. Ce rayonnement est absorbé par les traceurs, qui sont excités à des niveaux d'énergie atomique plus élevés. Chaque traceur émet un rayonnement unique en fluorescence X, qui dépend de la densité atomique des atomes utilisés donnant ainsi une signature en spectrométrie de fluorescence X. Le système de détection, associé à un système de traitement des données, détecte le rayonnement émis en fluorescence X et identifie la signature du traceur, et donc la nature de la matrice polymère.

En ce qui concerne le procédé pour la séparation automatique des plastiques identifiés, nous sommes à la recherche de sociétés spécialisées dans le domaine afin d'envisager dans un 1^{er} temps des essais au sein de leurs entreprises et ensuite grâce à leurs aide monter un système pilote pour la détection de traceurs émettant en spectrométrie de fluorescence X.

1.1.6. Déroulement de la thèse

La première étape fût d'acquérir les connaissances nécessaires sur les méthodes de tri existantes, le recyclage, les systèmes d'identification, la spectrométrie en fluorescence X et sur les différents types de polymères concernés, afin de mieux cerner le problème.

Suite à la recherche bibliographique, nous avons choisi les trois axes dans lesquelles nous centrerons cette étude, donnés sur ***la Figure 2***.

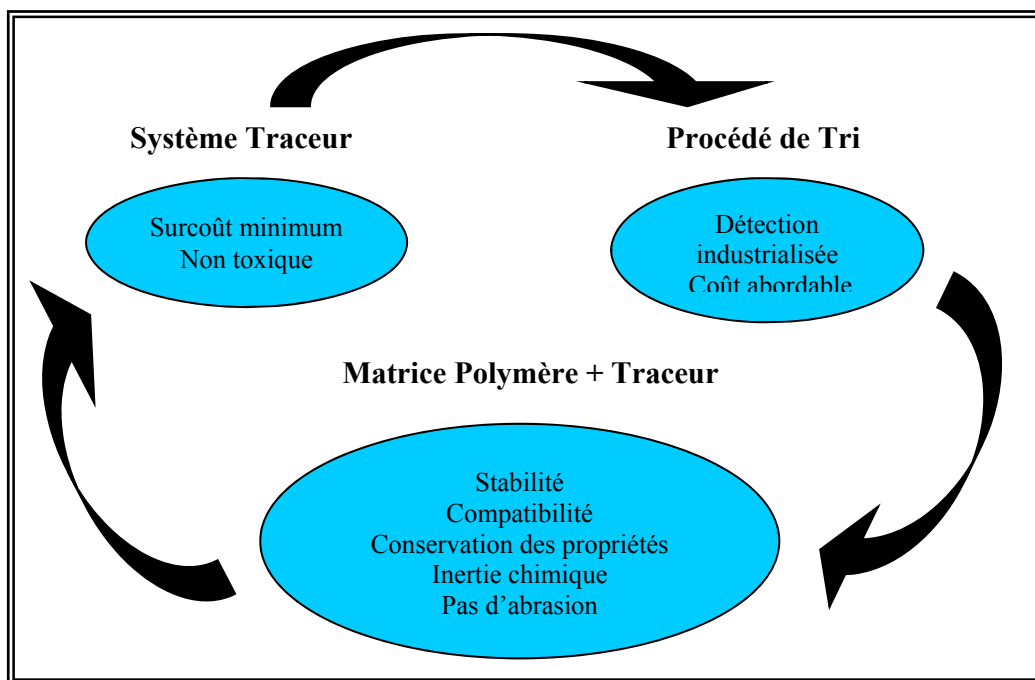


Figure 2 : Les trois axes de l'étude

Dans un premier temps, nous recherchons un système traceur donnant un bon signal en spectrométrie de fluorescence X, ayant un surcoût minimum et étant non toxique. Pour réaliser cela, nous contacterons des entreprises spécialisées dans le domaine de la spectrométrie de fluorescence X et en matières premières.

Le deuxième axe se focalise sur le procédé de tri à mettre en œuvre pour détecter le système traceur. Nous commençons par prendre contact avec des industriels déjà spécialisés

dans ce domaine afin de se familiariser avec leur savoir-faire et nous envisagerons pour la suite de la thèse d'établir un procédé qui aura un coût abordable.

Dans la dernière partie, nous étudions le système « Matrice Polymère + Traceur », et ses caractéristiques comme la stabilité, la compatibilité, la conservation des propriétés, l'inertie chimique et la non abrasion des machines de mise en œuvre.

Le système de trois axes présenté ci-dessus tournera en boucle jusqu'à l'obtention d'un nombre de traceurs suffisant. A la fin de cette étude nous fixerons comme objectif de découvrir une dizaine de traceurs qui auront répondu à tous ces critères.

I.2. La spectrométrie de fluorescence X et la Matrice Polymère

I.2.1. Principe de base [22, 23]

La fluorescence X est une propriété spectrale des atomes exploitée couramment en analyse pour obtenir des renseignements qualitatifs ou quantitatifs sur la composition élémentaire de toutes sortes de mélanges.

Le principe consiste à irradier l'échantillon soit par un faisceau de rayons X, soit par bombardement avec des particules, généralement des électrons ayant suffisamment d'énergie, pour que les atomes ainsi ionisés émettent un rayonnement de fluorescence également dans le domaine des rayons X.

Le caractère universel du phénomène et la possibilité de faire un examen rapide sur des échantillons restés le plus souvent dans leur état d'origine, expliquent le succès de cette méthode d'analyse non destructive.

Il existe un large choix de spectromètres dans le domaine de la fluorescence X, soit dédiés soit polyvalents, allant des appareils mobiles et peu encombrants, jusqu'aux spectromètres très performants, en passant par les sondes à rayons X adaptées aux microscopes électroniques à balayage pour faire des analyses ponctuelles ou de véritables cartographies.

Quand on irradie avec des photons ou qu'on bombarde avec des particules de grande énergie (entre 5 et 100 keV) un matériau servant de cible, celui-ci émet une fluorescence située dans le domaine des rayons X (**Figure 3**). Le spectre de cette photoluminescence comporte des radiations dont les longueurs d'ondes sont caractéristiques des atomes de ce matériau.

L'échantillon, soumis à l'excitation d'une source primaire de rayons X émet un rayonnement de fluorescence qui peut conduire à deux types de spectres réunis ici sur la Figure 1:

① Spectre en énergie (ED-XRF) obtenu directement au moyen d'une diode dont le signal diffère selon l'énergie de chaque photon incident ;

② Spectre en longueur d'onde (WD-XRF) obtenu par rotation d'un cristal faisant office de réseau (montage goniométrique comportant un ou plusieurs détecteurs mobiles). Cependant énergie et longueur d'onde étant reliées, on présente les spectres en unités d'énergie (keV), quel que soit le mode de détection.

L'application en analyse chimique est évidente : elle consiste à comparer le spectre de fluorescence X émis par l'échantillon inconnu à des spectres de références dont les compositions sont connues ou à des spectres d'éléments purs allant du bore ($Z = 5$) à l'uranium ($Z = 92$).

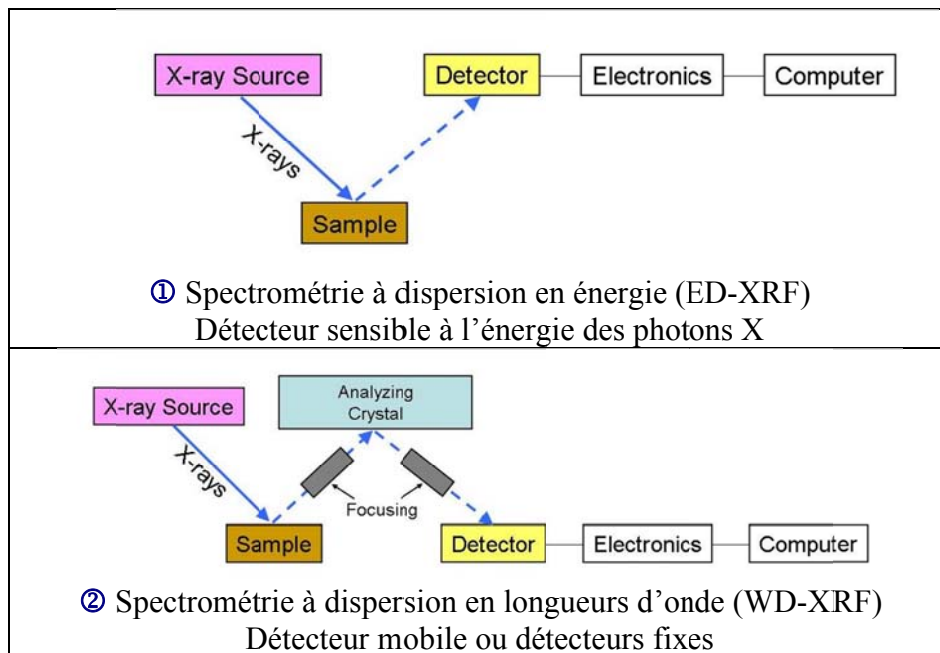


Figure 3 : Fluorescence X

Les spectres dépendent très peu des combinaisons chimiques des éléments, ce qui a pour avantage de simplifier la préparation des échantillons correspondants.

Si l'analyse semi-quantitative des éléments présents ne pose pas de difficultés majeures, il en va autrement pour les analyses quantitatives pour la raison qu'une partie non négligeable du rayonnement émis à distance de la surface de l'échantillon, est réabsorbée avant de sortir de l'échantillon. A condition d'apprécier correctement l'influence de la matrice, surtout si la prise d'essai n'est pas homogène, les résultats peuvent être aussi précis qu'en absorption ou émission atomique. On doit pouvoir faire un étalonnage du traceur dans une matrice donnée et faire des analyses quantitatives. Ce sera intéressant de comparer les étalonnages dans différentes polyoléfines.

1.2.2. Le spectre de fluorescence X

La fluorescence X d'un atome isolé résulte d'un processus en deux temps :

- **photoionisation de l'atome**, au cours de laquelle l'impact du photon extérieur incident se traduit par l'arrachement d'un électron interne de l'atome, tel un électron K si le photon a suffisamment d'énergie. Cet effet photoélectrique conduit à l'émission d'un photoélectron (**Figure 4**) et à un atome ionisé par suite d'une lacune interne.
- **stabilisation de l'atome ionisé**, qui correspond à la ré-émission de tout ou partie de l'énergie acquise au cours de l'excitation. La lacune créée précédemment est suivie d'une réorganisation quasi instantanée (en 10^{-16} s) des électrons situés dans les différents niveaux de cet atome ionisé, ce qui le ramène très vite vers un état de faible énergie. Des réarrangements en cascade sont observés pour les atomes lourds, à la différence des éléments légers dont les électrons se répartissent sur un nombre plus restreint de niveaux de base.

Cette réorganisation fait naître des photons de fluorescence. En désignant par E_1 l'énergie de l'électron qui occupait la lacune considérée et E_2 l'énergie de l'électron qui vient

combler cette lacune, il pourra apparaître (probabilité comprise entre 0 et 1) un *photon* de *fluorescence* caractérisé par une fréquence ν , telle que :

$$h\nu = |E_2 - E_1|$$

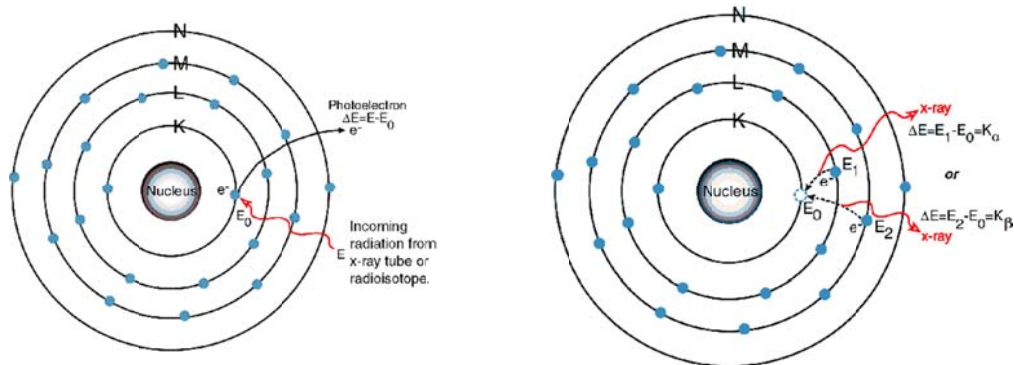


Figure 4 : Schémas simplifiés montrant l'origine de quelques transitions de fluorescence.

Chaque atome, à partir de $Z = 3$, conduit à un ensemble de radiations spécifiques, obéissant à des règles de sélection quantiques de ses électrons ($\Delta n > 0$, $\Delta l = \pm 1$). Les éléments hydrogène et hélium ne peuvent avoir de spectre de fluorescence X, n'ayant pas d'électron dans le niveau L. Du béryllium au fluor on note une seule transition de type $K\alpha$. Puis les atomes devenant plus gros, le nombre de transitions possibles croît (75 pour le mercure) mais la probabilité de certaines est très faible. Heureusement, il suffit pour caractériser un élément de repérer les quelques transitions les plus intenses (5 ou 6 au plus).

Pour l'ensemble des éléments, la fluorescence se situe dans une large plage allant de 40 eV à plus de 100 keV (31 à 0.012nm).

La désignation précise des différentes transitions électroniques possibles fait référence aux niveaux d'énergie des orbitales de l'atome considéré, mais on utilise aussi une nomenclature simplifiée due à Siegbahn. Ainsi $FeK\beta_2$ symbolise, pour l'élément fer, la transition qui correspond au passage M – K et 2, l'intensité relative de la transition dans la série (1, plus intense que 2). Les transitions $K\beta$ sont approximativement six fois moins probables (donc moins intenses) que les transitions $K\alpha$ correspondantes, α marquant la « distance » la plus proche. Pour les niveaux L, M, qui sont multiples, la notation selon Siegbahn n'est pas toujours suffisamment explicite.

Compte tenu de la relation $E = hc / \lambda$ reliant l'énergie E d'un photon à sa longueur d'onde λ , on caractérise le rayonnement émis indifféremment par l'une ou l'autre de ces grandeurs, λ (nm ou Å ou E (eV ou keV)). Les deux relations numériques de conversion les plus courantes sont :

$$\lambda_{(nm)} = 1239,85 / E_{(eV)} \quad \text{ou} \quad \lambda_{(nm)} = 1,23985 / E_{(keV)} \quad (1)$$

I.3. Sélection des traceurs potentiels en fluorescence X

I.3.1. Critères de sélection des traceurs

Le système traceur doit répondre à un certain nombre d'exigences établies lors des réunions avec les directeurs de thèse. Les principaux critères choisis sont résumés ci-dessous.

Le traceur :

- doit avoir un bon signal de détection en spectrométrie de fluorescence X
- ne doit pas être toxique ou radioactif lors de sa mise en œuvre et son utilisation
- ne pas être écotoxique
- doit engendrer un surcoût minimum
- doit être stable dans des conditions normales de mise en œuvre et d'utilisation (stabilité aux UV, non sensible à l'humidité...)
- doit être facile à mettre en œuvre
- doit avoir une pureté élevée afin d'éviter les interférences et la présence de molécules toxiques (plomb résiduel)
- doit être a priori facile à disperser, en étant disponible sous forme de poudre fine de taille micrométrique

Signal de détection. Les traceurs choisis doivent avoir un signal fort en intensité et des pics bien distingués afin d'éviter les interférences. Les pics des traceurs doivent être différenciés entre eux et différents des pics des additifs ajoutés dans la matrice polymère, par au moins 0,2 keV (résolution des appareils de laboratoires : 0,160 keV).

Toxicité et Radioactivité. Les traceurs doivent être conformes aux réglementations associées à leur processus de mise en œuvre et leur utilisation. Comme la fluorescence X est une méthode spectroscopique basée sur les radiations spécifiques de chaque élément du tableau périodique, nous éliminerons par la suite, tous les éléments toxiques et radioactifs.

Contrainte économique. Pour que le projet d'incorporation de traceurs dans les polymères soit économiquement viable, le traceur doit engendrer un surcoût minimum et ne doit pas dépasser les 0,06 € par kilogramme de polymère.

Stabilité. La sélection des traceurs exige un minimum de stabilité dans des conditions normales d'utilisation ainsi que dans des procédés d'extrusion et de moulage subis par la matrice polymère.

Comportement Matière. Le traceur doit avoir un aspect physico-chimique approprié afin de faciliter sa mise en œuvre.

1.3.2. Les éléments potentiels

Suite aux cinq critères exposés ci-dessus, nous écarterons les éléments chimiques ne répondant pas à ceux là. Nous dressons par élimination une liste des éléments possibles à conserver, ayant une bonne détection en fluorescence X, étant non toxique et non radioactifs, a priori faciles à incorporer dans les polymères et économiquement viables. Cette démarche est appuyée sur les données théoriques [23] mais aussi sur les conseils de la société AMETEK SAS, spécialisée dans le domaine.

➤ Signal de détection

Les experts de la société AMETEK SAS nous ont expliqué que pour obtenir des pics intenses il faudrait choisir des molécules contenant des éléments de numéro atomique relativement élevé, supérieur à celui du titane (Ti). Les éléments ayant un numéro atomique inférieur ou égal à celui du Titane sont alors éliminés de la liste des éléments à retenir.

Pour avoir les pics des traceurs bien séparés de celles des additifs ajoutés dans la matrice polymère, il faut établir une liste des compounds, qui peuvent aussi être utilisés en tant que traceurs naturels. Le tableau suivant (**Tableau IV**) [25] résume les principaux additifs ajoutés dans le PP, le PVC et le textile.

	PP	PVC	Textiles
Représentation chimique	$[-C_3H_6-]$	$[-C_2H_3Cl-]$	$[-C_6H_{10}O_5-]$
Lubrifiants	Ca, Zn, Li, Ba, Al, stéarates de Pb, composés organiques		
Plastifiants	Polymères organique chloré, phosphoré et amino		
Agents démoulants	Graisses, alcools, stéarates métalliques (Ca, Zn, Li, Ba, Al, Pb, Mg, Cd, Na)		
Agents de renfort	Fibres de verre, fibres de carbone, talc, mica, wollastonite, Pb, Mn, Ba, Ti, Fe, Co, Ni et leurs oxydes		
Colorants	(75% utilisés) composés inorganiques : avec TiO ₂ (blanc), oxydes de fer (jaune, rouge, noire-marron), Pb (coloré ou blanc), Cr (jaune), Mo (orange), Cd (rouge), Co (bleu), Zn (blanc), aluminium hydraté (vert), CrO (transparent) – noir de carbone et des pigments organique		
Agents anti-moussant	Amino, hydrocarbonés fluoro-chloriné		
Anti-dégradants, Stabilisants	Sels de Ba, Ca, Sr, Cd, Zn, ZnO		
Antioxydants, Anti-UV	S-organique, P- organique, noir de carbone, Composés organiques		
Retardateurs de flamme	Paraffines solide de chlore, Sb ₂ O ₃ , P-copolymères		

Tableau II : Les additifs rencontrés en chimie des polymères

Les éléments constituant les molécules trouvées dans la liste des additifs seront éliminés en tant que traceurs naturels. Ces éléments pourront être utilisés autant que traceurs en caractérisant un polymère contenant un tel additif. Par exemple, supposant que dans les résidus de broyage il y a un PP₁ de couleur orange (Molybdène) de grade X et de viscosité Y, contenant comme agent de renfort l'oxyde de plomb et un PP₂ de couleur rouge (Cadmium) de grade X et de viscosité Y, renforcé avec l'oxyde de plomb. Par analyse en spectrométrie de fluorescence X, pour ces deux polymères nous détectons 3 pics communs (grade X, viscosité Y, oxyde de plomb) et un pic différent, de 17,48 keV (Mo) pour le PP₁ et de 23,17 keV (Cd) pour le PP₂. A partir de ces données nous pourrions alors séparer le PP₁ du PP₂.

Les éléments éliminés en tant que traceurs naturels sont les suivants : fluor (F), magnésium (Mg), aluminium (Al), phosphore (P), chlore (Cl), calcium (Ca), titane (Ti), chrome (Cr), manganèse (Mn), fer (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), zinc (Zn), brome (Br), cadmium (Cd), étain (Sn), baryum (Ba), mercure (Hg) et plomb (Pb).

Pour le moment, nous nous concentrons uniquement sur la possibilité de trouver des éléments potentiels à utiliser en tant que traceur. Pour cette raison, les additifs ajoutés dans les polymères seront considérés en tant que des particules émettant un signal qui pourra provoquer des problèmes d'interférences. Les pics des traceurs doivent différer de celles des additifs par au moins 0,2 keV (résolution des appareils de laboratoires : 0,160 keV). La figure suivante (*figure 5*) montre l'énergie d'émission en keV des éléments présents dans les additifs et de quelques éléments du tableau périodique (terres rares et métaux de transition de la 5^{ème} et 6^{ème} période).

La zone la plus sensible par rapport aux interférences s'étale entre 4 et 10 keV. Les écarts entre les pics de titane (Ti) et de lanthane (La), ceux d'europium (Eu) et manganèse (Mn) et ceux de tungstène (W) et zinc (Zn) sont inférieures à la distance exigée (0,2 keV) entre eux. Cela signifie qu'il faut faire attention par rapport au cahier des charges. Ce ne serait pas judicieux de mettre du tungstène-traceur dans une matrice polymère contenant du zinc par exemple.

Énergie d'émission en keV des éléments présents dans les additifs des polymères

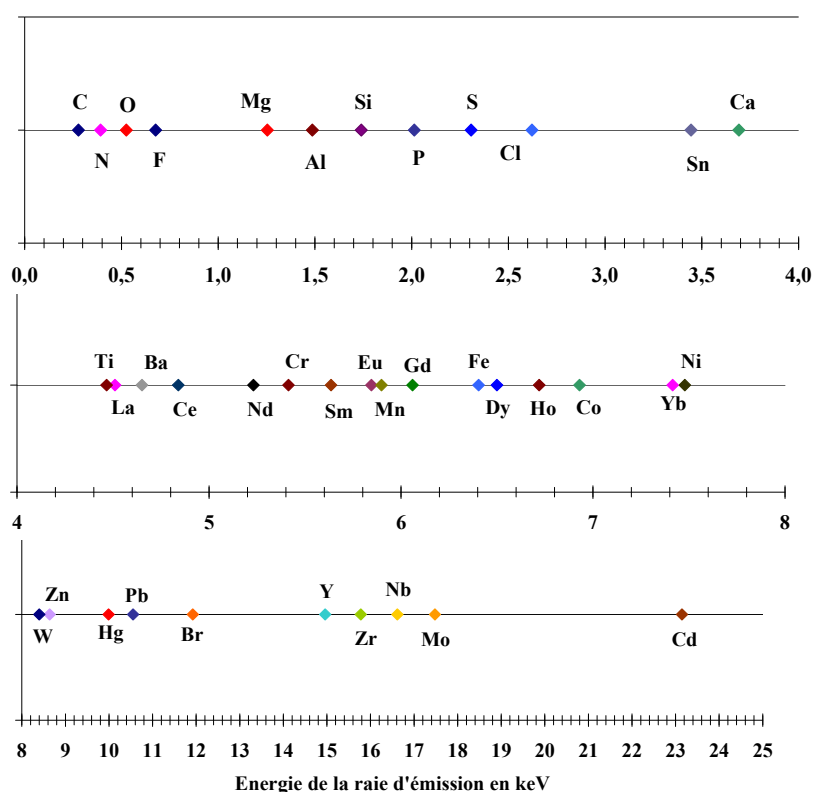


Figure 5 : Energie d'émission en keV des éléments présents dans les additifs

➤ Toxicité et Radioactivité

Prochaine étape, l'élimination des éléments toxiques tel que Vanadium (V), Chrome (Cr), Manganèse (Mn), Cobalt (Co), Nickel (Ni), Zinc (Zn), Gallium (Ga), Arsenic (As), Sélénium (Se), Cadmium (Cd), Etain (Sn), Antimoine (Sb), Mercure (Hg), Thallium (Tl), Plomb (Pb) et Bismuth (Bi) [26].

Par la suite, nous écarterons de la liste les éléments de numéro atomique élevé qui peuvent être radioactifs tel que Curium (Cm), Américium (Am), Plutonium (Pu), Uranium (U), Thorium (Th), Radium (Ra), Polonium (Po) et actinium (Ac) ou synthétique tel que Américium (Am), Berkélium (Bk), Bohrium (Bh), Curium (Cm), Californium (Cf), Darmstadtium (Ds), Dubnium (Db), Einsteinium (Es), Fermium (Fm), Hassium (Hs), Lawrencium (Lr), Mendélévium (Md), Meitnerium (Mt), Neptunium (Np), Nobélium (No), Rutherfordium (Rf), Seaborgium (Sg) et Technétium (Tc).

➤ Contrainte économique

En tant que contrainte économique nous pourrions citer des éléments tel que l'osmium (Os), l'iridium (Ir), le platine (Pt), l'or (Au) et protactinium (Pa). Cette contrainte aura plus de sens dans le choix de la molécule et de son prix que l'élément lui-même.

➤ Stabilité

Un des critères est aussi la stabilité. Les métaux alcalins et alcalino-terreux d'un nombre atomique supérieur à 20 tel que le Rubidium (Rb), Césium (Cs), Francium (Fr), Strontium (Sr), Baryum (Ba) et Radium (Ra) seront éliminés car ils sont corrosifs et réagissent très violemment avec l'eau.

➤ Comportement Matière

Les gaz nobles tel que l'Hélium (He), Néon (Ne), Argon (Ar), Krypton (Kr), Xénon (Xe) et Radon (Rn) sont aussi enlevés de la liste des éléments potentiels parce que ce sont des gaz et donc difficiles à mettre en œuvre dans les procédés industriels.

En appliquant tous les critères mentionnés ci-dessus, nous obtenons à la fin la liste suivante : cuivre (Cu), germanium (Ge), yttrium (Y), zirconium (Zr), niobium (Nb), molybdène (Mo), ruthénium (Ru), rhodium (Rh), palladium (Pd), argent (Ag), indium (In), tellure (Te), iode (I), lanthane (La), cérium (Ce), praséodyme (Pr), néodyme (Nd), samarium (Sm), europium (Eu), gadolinium (Gd), terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), thulium (Tm), ytterbium (Yb), lutécium (Lu), hafnium (Hf), tantale (Ta), tungstène (W), rhénium (Re), et astate (At). En résumant nous avons comme possibilité d'utiliser en tant que traceur : des métaux de transition de la 5^{ème} et 6^{ème} période ainsi que les terres rares.

1.3.3. Les traceurs potentiels

Suite aux contraintes dévoilées dans la partie précédente nous proposons un certain nombre de traceurs potentiels présentés dans le tableau ci-dessous (**Tableau V**) : Nous avons choisi la forme chimique la plus simple des éléments ; les oxydes.

La détection des terres rares (exception yttrium) se fait par l'énergie de la raie $L\alpha_1$, avec seule exception l'yttrium avec la raie $K\alpha_1$. Entre les pics des oxydes de terres rares, il y a une différence de 0,2 keV et, en ce qui concerne la toxicité, ce ne sont pas des substances dangereuses selon les critères de CE (fiche de sécurité Rhodia, (27)). Au niveau du prix, l'incorporation de 100 ppm d'oxyde de Néodyme, coutera $100 \cdot 10^{-6} \cdot 28 = 0,0028$ € par kilogramme de polymère, tandis pour l'oxyde d'europium cela coutera 0,056 € et ainsi de suite.

Produit	Nom chimique	Elément détecté	Energie de la raie $K\alpha_1$ ou $L\alpha_1$ (en KeV)	Toxicité (LD 50.PO)	Code de risque	Prix (€/kg)
Y ₂ O ₃	Oxyde d'Yttrium	Y (Yttrium)	14,96	> 5000 mg/kg	Xi*	12**
CeO ₂	Oxyde de Cérium	Ce (Cérium)	4,84	> 5000 mg/kg	Xn*	6**
Nd ₂ O ₃	Oxyde de Néodyme	Nd (Néodyme)	5,23	> 1000 mg/kg	p.i.*	28**
Eu ₂ O ₃	Oxyde d'Europium	Eu (Europium)	5,85	> 1000 mg/kg	Xi	560**
Gd ₂ O ₃	Oxyde de Gadolinium	Gd (Gadolinium)	6,06	> 1000 mg/kg	Xi	<500
Dy ₂ O ₃	Oxyde de Dysprosium	Dy (Dysprosium)	6,50	> 1000 mg/kg	Xi	<500
Ho ₂ O ₃	Oxyde d'Holmium	Ho (Holmium)	6,72	> 1000 mg/kg	Xi	<500
Yb ₂ O ₃	Oxyde d'Ytterbium	Yb (Ytterbium)	7,41	> 1000 mg/kg	Xi	<500

Tableau III : Les traceurs potentiels en spectrométrie de fluorescence X

*Xi : Irritant, Xn : Nocif, p.i. : pas d'informations

** prix donné par la société AMPERE pour une tonne et pour des puretés de 99,5-99,9%

1.3.4. Bilan

En raisonnant par une méthodologie éliminatoire des éléments ne respectant pas les critères de sélection, nous avons abouti à l'établissement d'une liste d'éléments potentiellement adéquat pour la détection en spectrométrie de fluorescence X.

Les critères de sélection ainsi que la méthode d'identification, basée sur la détection des éléments du tableau périodique, nous ont limités sur une trentaine d'éléments potentiels. Dans ce nombre nous pourrions aussi ajoutés les éléments composant les additifs qui peuvent être utilisés autant que traceurs naturels.

A partir de cette démarche nous avons pu établir une 1^{ère} liste de traceurs contenant des oxydes de terres rares, respectant tous les critères

1.4. La Matrice Polymère [24]

Les matières plastiques se répartissent en deux grandes catégories: les thermoplastiques et les thermodurs. Les premiers sont des polymères (macromolécules) thermofusibles, qui se présentent sous forme de granulés ou poudres prêts à l'emploi. Sous l'effet de la chaleur, ils se ramollissent de manière réversible et peuvent être mis en forme par les technologies de moulage ou extrusion. Les seconds résultent de la réaction de monomères (résines ou substances) liquides ou solides qui durcissent in situ dans un moule ou sur une surface sous l'action de la chaleur de manière irréversible. Les produits ainsi obtenus ont alors infusibles et insolubles. Les **thermodurs** représentent environ 15 à 16% de la masse de matières plastiques utilisée en plasturgie.

Les **thermoplastiques** se répartissent en deux groupes : les thermoplastiques de grande diffusion (plus de 90% du total) et les plastiques techniques. L'ensemble des thermoplastiques représente environ 84% de la masse totale des matières plastiques vendues en France aux transformateurs ; cette proportion est quasi inchangée depuis 10 ans. Les thermoplastiques de grande diffusion regroupent :

- Le polyéthylène (PE), basse et haute densité (bd et hd) ;
- Le polypropylène (PP) ;
- Le polystyrène (PS), utilisé également sous forme expansée (PSE) ;
- Le polychlorure de vinyle (PVC) ;
- Le polyéthylène téréphtalate (PET) ;

Le **PEbd** est destiné à la fabrication de films et de sacs. Le **PEhd** est utilisé pour la production de corps creux : bouteilles, tubes et tuyaux. Le **PP** a connu un essor remarquable dans les emballages et les pièces pour automobiles. La production française de **PS** est utilisée dans les emballages, les cassettes vidéo et audio et la protection en emballage sous forme expansée. Le **PVC** s'impose dans des applications à longue durée de vie dans le bâtiment et les travaux publics (portes, fenêtres, volets, clôtures, revêtements, tuyaux, canalisations...).

Les **plastiques techniques** (thermoplastiques) représentent entre 7 et 8% de la masse des matières plastiques vendues aux transformateurs. Ils présentent des performances techniques plus élevées que les thermoplastiques de grande diffusion et sont nettement plus chers. Cette catégorie recouvre notamment :

- Les acryliques : Acrylonitrile butadiène styrène (ABS), Acrylic-styrène-acrylonitrile (ASA) et Styrèneacrylonitrile (SAN), ainsi que le polyméthacrylate de Méthyle (PMMA)
- Les polyamides (PA, couramment désignés sous le nom nylons)
- Le polycarbonate (PC).

Polymère	Formule chimique	Polymère	Formule chimique
Les thermoplastiques de grande diffusion			
PEhd Polyéthylène de haute densité	$\left[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \right]_n$	PEbd Polyéthylène de basse densité	$\left[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \right]_n$
PP Polypropylène	$\left[-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \right]_n$	PVC polychlorure de vinyle	$\left[-\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \right]_n$
PS Polystyrène	$\left[-\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \right]_n$	PET polyéthylène téréphtalate	$\left(-\text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \right)_n$
Les plastiques techniques (thermoplastiques)			
ABS Poly (acrylonitrile-butadiène-styrène)	$\left[-\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \right]_m \left[-\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \right]_n$ $\left[-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \right]_p$	SAN Styrène-acrylonitrile	$\left[-\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \right]_m \left[-\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \right]_n$
ASA Acrylic-styrène-acrylonitrile	$\left[-\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \right]_m \left[-\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \right]_n$ $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C} - \text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CO}-\text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	PMMA polyméthacrylate de Méthyle	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C} - \text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CO}-\text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
PA 6 Polyamide 6	$\left[-(\text{CH}_2)_5 - \text{CO} - \text{NH} - \right]_n$	PC Polycarbonate	$\left[-\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \right]_n$

Tableau IV : Les thermoplastiques de grande diffusion et les plastiques techniques

Les plastiques techniques trouvent leurs débouchés dans l'industrie automobile, la fabrication de composants pour les équipements électriques, ainsi que dans la fabrication de petits appareils médicaux et les CD. Ils offrent une grande liberté de mise en forme avec d'importants gains de poids comparés aux métaux. Il faut noter que les consommations de thermoplastiques qui seront mentionnées dans les pages suivantes ne concernent pas les applications dans l'industrie textile.

Le **Tableau III** résume les deux catégories de polymères (thermoplastiques de grande diffusion et les plastiques techniques) et leurs formules chimiques:

Du fait que nous nous intéressons aux déchets des véhicules hors d'usage (VHU) et aux déchets des équipements électriques et électroniques (DEEE), nous situons nos recherches en considérant le polypropylène (PP) comme matrice dominante.

I.5. Sélection des matériaux plastiques

I.5.1. Les polymères contenus dans les VHU

I.5.1.1. Introduction à la problématique VHU

La fabrication des véhicules a augmenté au cours des 20 dernières années, en atteignant environ 58 millions unités (en excluant les véhicules commerciaux) en 2000. Selon les estimations de l'OCDE (Organisation de coopération et de développement économiques), le nombre total de véhicules dans les pays OCDE devrait augmenter de 32% entre 1997 et 2020. La production automobiles est plus ou moins également répartis entre l'Amérique du Nord et du Sud, l'Europe et l'Asie [6].

Selon les données disponibles [6], environ 160 millions de voitures étaient en service dans l'Union Européenne en 1995 et en 2001, ce nombre a dépassé 180 millions unités. Plus de 80% de ces voitures étaient concentrées en Allemagne, en France, en Espagne, en Italie et en Grande Bretagne. Cette augmentation de la production automobile indique l'importance de cette industrie dans la société d'aujourd'hui [7].

Toutefois, cette industrie est confrontée à un certain nombre de difficultés liées essentiellement à son impact sur l'environnement. La consommation d'énergie et de ressources, la production de déchets, les gaz à effet de serre, l'émission de substances dangereuses et l'élimination en fin de leur vie sont des fardeaux créés par la production et l'utilisation d'automobiles.

I.5.1.2. Les enjeux

Aujourd'hui, le recyclage des VHU est influencé non seulement par des facteurs économiques et technologiques, mais aussi par des préoccupations sociales et environnementales. En d'autres termes, l'industrie automobile se déplace vers la gestion durable des déchets.

La directive du Parlement Européen et du Conseil du 18 Septembre 2000, regroupe des anciennes politiques nationales et des accords volontaires. Elle a pour but d'harmoniser les règles existantes et à pousser les gouvernements de l'U.E. et l'industrie automobile de se conformer pleinement à la directive et à traduire ses principales exigences dans leur droit national. L'objectif ultime de cette directive est de mettre seulement 5% des résidus provenant des VHU dans les Centres d'Enfouissement Technique [8, 9, 10].

Elle déclare que:

- Les Etats membres doivent prendre les mesures nécessaires pour encourager la réutilisation des composants qui sont appropriés pour la réutilisation, la valorisation des composants qui ne peuvent pas être réutilisés et de donner la préférence au recyclage écologiquement viable, sans préjudice des exigences relatives à la sécurité des véhicules et des exigences environnementales telles que les émissions dans l'air et le contrôle du bruit
- Les Etats membres doivent prendre les mesures nécessaires pour assurer que les objectifs suivants soient atteints par les opérateurs économiques:

- Au plus tard le 1er janvier 2006, pour tous les véhicules hors d'usage, la réutilisation et la valorisation doit être portée à un minimum de 85% en poids moyen par véhicule et par an. Dans le même délai, la réutilisation et de recyclage est porté à un minimum de 80% en poids moyen par véhicule et par an, pour les véhicules produits avant le 1er janvier 1980.
- Au plus tard le 1er Janvier 2015, pour tous les véhicules en fin de vie, la réutilisation et la valorisation est porté à un minimum de 95% en poids moyen par véhicule et par an. Dans le même délai, le taux de réutilisation et de recyclage est porté à un minimum de 85% en poids moyen par véhicule et par an.

I.5.1.3. Les types de plastiques utilisés dans l'industrie automobile

En volume, les voitures d'aujourd'hui contiennent plus de matières plastiques que de matériaux traditionnels, grâce à leur légèreté. Néanmoins ils représentent en moyenne que 9,3% (ou 105 gr) du poids total (*Figure 2*) [11, 12].

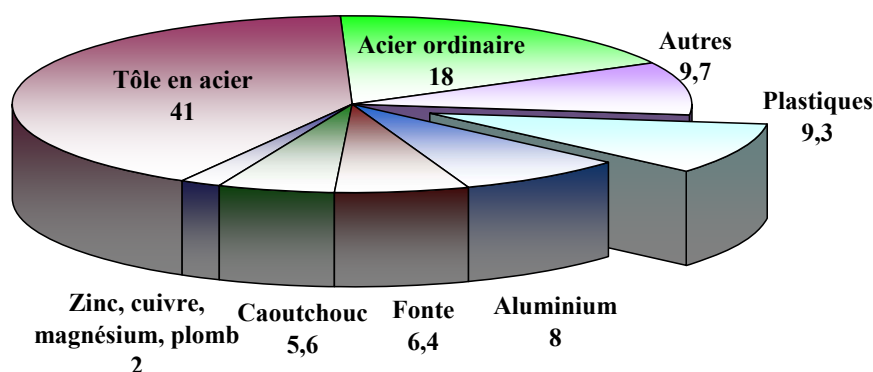


Figure 6: Les matériaux utilisés pour la production européenne d'automobile 1998

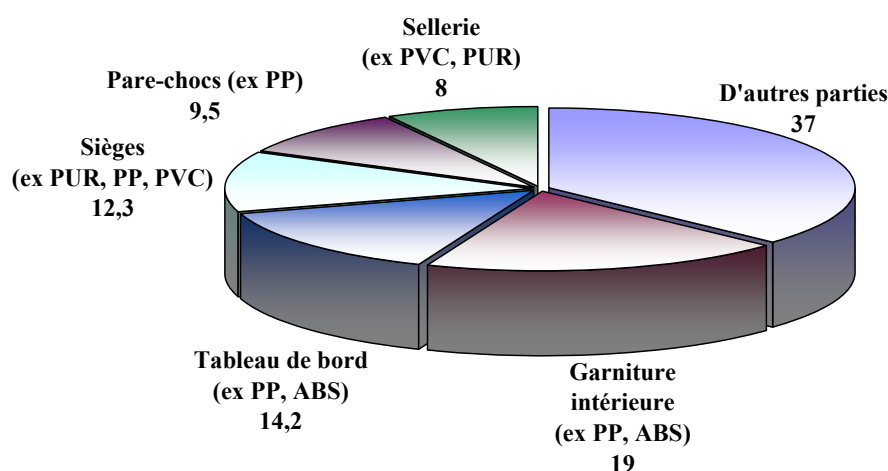


Figure 7: Les matériaux utilisés pour la production européenne d'automobile 1998

Différents types de polymères sont utilisés dans plus de 1000 pièces de toutes formes et de toutes tailles, des tableaux de bord en plastique à des citernes à carburant de calandre. Chaque polymère, à son tour, peut être adapté afin de répondre exactement à des spécifications techniques, économiques, écologiques, esthétiques et de sécurité (*Figure 3 et Tableau I*).

Type de plastiques	Composition dans une voiture moyenne en %	Quantité de plastiques pour 15,4 millions de voitures enregistrées en 2006 en ktonnes
Polypropylène	32	1267
ABS	13,6	539
PVC	9,6	380
Polyéthylène	4,8	190
Polyamide	5,6	222
Polycarbonate	3,2	127
Polyuréthane	20	792
Autres	11,2	444
Total	100	3960

Tableau V : La composition en plastiques d'une voiture moyenne en Europe du West, 2000

Le polymère le plus utilisé dans l'automobile reste le polypropylène avec une composition en moyenne de 32%, il est suivi par l'ABS à 13,6% et le PVC à 9,6%. Les autres polymères composant des pièces d'automobile sont le polyéthylène, polyamide, polycarbonate, PMMA et autres...

1.5.2. Les polymères contenus dans les DEEE

1.5.2.1. Introduction à la problématique DEEE

Les plastiques sont de plus en plus le matériau de choix dans le secteur des équipements électrique et électronique. En 1980, en moyenne, les plastiques composaient 15% du poids de tous les EEE. En 2000, ce chiffre atteignait 20%. Les concepteurs privilégient les plastiques en raison de leurs prestations et de leur utilisation facile autant que matériaux, du point de vue des ressources: réduction du poids, la miniaturisation, l'isolation électrique et thermique. Le progrès de l'ère de l'information a été rendu possible grâce à la polyvalence des plastiques développés, pour répondre à des besoins spécifiques.

D'une grande diversité, le volume des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) connaît une forte croissance liée à un taux d'équipement de plus en plus élevé et à l'obsolescence due à l'évolution très rapide des performances technologiques.

Les équipements électriques et électroniques sont classés en 3 catégories :

- **l'électroménager, ou produits blancs**, comprend les appareils de lavage et de cuisson, les réfrigérateurs, les appareils de chauffage ainsi que les aspirateurs, machines à coudre, fers à repasser...
- **le matériel audiovisuel ou produits bruns**, recouvre les postes de radio et de télévision, les caméscopes et magnétoscopes, les chaînes hi-fi, les instruments de musique,
- **l'équipement bureautique et informatique, ou produits gris**, désigne aussi bien les ordinateurs, les imprimantes, les scanners que les photocopieuses, les téléphones ou répondeurs [13].

1.5.2.2. Les enjeux

Les directives 2002/96/CE et 2002/95/CE du 27 janvier 2003 définissent le cadre réglementaire des objectifs de valorisation des DEEE à l'horizon de la fin 2006. Il est admis que ces objectifs ne pourront être atteints qu'à la condition de pouvoir recycler une part significative des fractions plastiques contenues dans les DEEE [14].

Les deux directives Européennes définissent le cadre réglementaire des objectifs de valorisation des DEEE :

- La directive 2002/96/CE du 27 janvier 2003 est relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques
- La directive 2002/95/CE du 27 janvier 2003 est relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques.

La directive 2002/96/CE fixe pour objectif à l'horizon de la fin 2006 de réutiliser ou de recycler 50% à 80% (selon la catégorie d'équipement concernée) des équipements électriques et électroniques en fin de vie collectés dans chaque Etat-membre.

1.5.2.3. Les types de plastiques utilisés dans les équipements électrique et électronique

La vaste gamme de matières plastiques utilisées dans les équipements E&E est nécessaire pour répondre aux différents besoins d'une variété d'appareils (*Tableau II*) [15, 16].

Type de plastiques	Composition en plastique des équipements E&E en %	La consommation relative en plastiques dans les équipements E&E en ktonnes
ABS	33	980
Polystyrène	19	564
Polypropylène	18	535
Polyuréthane	8	238
PVC	4	119
Polycarbonate	4	119
Polyamide	3	89
Autres	11	327
Total	100	2970

Tableau VI : La consommation relative en plastiques dans les équipements électrique et électronique en Europe du West en 2006

1.5.3. Les polymères contenus dans l'emballage

Il existe une vingtaine de groupes distincts de matières plastiques, chacun avec de nombreux grades disponibles pour permettre le meilleur choix pour chaque application spécifique.

L'emballage reste le plus grand domaine d'utilisation des matières plastiques avec 37%, suivie par la construction à 21%. L'automobile et les équipements électriques et électroniques représentent 8% et 6% respectivement [17]. Les polymères utilisés dans l'emballage sont donnés dans le tableau suivant (*Tableau III*).

Type de plastiques	Composition des emballages en UE en %	Composition en masse des emballages en UE en ktonnes
LDPE/LLDPE	17	3114
HDPE	12	2198
Polypropylène	19	3480
PVC	13	2381
PS, PSE	7	1282
PET	7	1282
PUR	6	1099
Autres	19	3480
Total	100	18315

Tableau VII : La consommation relative en plastiques dans l'emballage en Europe du West en 2006

Le polymère le plus utilisé dans l'emballage est le polyéthylène, suivi par le polypropylène et le PVC.

1.5.4. Caractéristiques physico-chimique des polymères influençant le recyclage [18]

1.5.4.1. Compatibilité chimique des matières plastiques

Un indice de compatibilité est défini selon la capacité de 2 matériaux à être recyclés sans séparation préalable. Cet indice est défini sans l'utilisation de compatibilisants. L'échelle de compatibilité s'appuie sur les propriétés d'usage (propriétés mécaniques,...) et comporte 3 échelons (*Tableau IV*) :

- le premier niveau (1) correspond à des matériaux totalement compatibles (par exemple : ABS et PMMA),
- le niveau médian (2) indique que les deux matériaux en présence peuvent aboutir à un matériau recyclé ayant de « bonnes caractéristiques » sous certaines conditions (% limité...)
- le dernier échelon (3) s'adresse à des matériaux non compatibles chimiquement (par exemple : ABS et PE).

	ABS	PA	PC	PE	PP	PS	PVC	PC+PBT	ABS+PC
ABS	1								
PA	2	1							
PC	2	3	1						
PE	3	3	3	1					
PP	3	2	3	2	1				
PS	2	2	2	2	2	1			
PVC	2	3	3	3	3	2	1		
PC+PBT	2	2	1	3	3	2	2	1	
ABS+PC	1	2	1	3	3	2	2	2	1

Tableau VIII : Compatibilité chimique des matières thermoplastiques

Légende : 1 : Totalement compatibles, 2 : Compatibles sous certaines conditions, 3 : Incompatibles

Il est à noter le nombre relativement faible de couples de matériaux compatibles. Dans le cas d'un couple de matériaux incompatibles chimiquement sur une même fonction, il est impératif de vérifier qu'ils sont éventuellement séparables par des méthodes industrielles de tri.

I.5.4.2. Le tri densimétrique

Type de polymères	Densité en g/cm ³	Résine recyclé actuellement	Quantité de plastiques consommés en Europe dans l'automobile et les EEE			
			ktonnes	%		
PEhd	0,94-0,95	Oui	5501	26,1		
PElld	0,92-0,94	Oui				
PEbd	0,92-0,93	Oui				
P/E	0,9	Oui	5282	25,1		
P/E talc 20%	1,04-1,06	Oui				
P/E + EPDM	0,89-0,9	Oui				
P/E + EPDM + talc 30%	1,13-1,15	Oui				
PP	0,9	Oui				
PP talc 20 %	1,04	Oui				
PP talc 40%	1,20-1,24	Oui				
PP + fibre de glass 30%	1,1-1,14	Oui				
PP + EPDM + talc 26%	1,08	Oui				
PP + EPDM + fibre de glass 20%	1,22	Oui				
PA 6	1,07	Oui			311	1,5
PA 66	1,14	Oui				
PA 66 + fibre de glass	1,28-1,36	Oui				
PA 66 MD	1,48	Oui				
ABS	1,04-1,06	Oui	1519	7,2		
ABS + fibre de glass 15%	1,17	Oui				
ABS + PC	1,1-1,15	Oui				
ABS + PA	1,1	Oui				
PC + PBT + fibre de glass 30%	1,5	Oui	246	1,2		
PC	1,2	Oui				
PVC	1,3-1,4	Oui	2880	13,7		
PET	1,3-1,4	Oui	1282	6,1		
POM	1,36-1,4	Non	41	0,2		
PMMA	1,15-1,2	Oui	41	0,2		
PUR	0,4-0,7	Non	2129	10,1		
PS	1,03-1,05	Oui	1846	8,8		

Tableau IX : Les densités des différents types de polymères, leur possibilité d'être recyclé à l'échelle industrielle et leur quantité consommé dans l'automobile et les EEE

Il existe, pour l'instant, peu de filières rentables permettant de valoriser les RB (résidus de broyage) : ceux-ci se retrouvent donc majoritairement en incinération ou en Centre d'Enfouissement Technique. En France et en Belgique, on recense des installations industrielles spécialisées dans le tri des plastiques des RB (Société GALLOO PLASTICS). Les procédés mis en œuvre (tri densimétrique) permettent la récupération de 25% des

plastiques des RB et cette proportion pourrait être portée à 40%. Les recycleurs travaillant sur la fin de vie, utilisent tous des procédés de tri densimétrique et il contribue à recycler plus que 40 ktonnes de polypropylène.

Cependant, en utilisant la flottaison il existe une limite industrielle de séparation des matériaux, qui est aujourd'hui de $0,10 \text{ g.cm}^{-3}$. Cette limite est représentative de l'état de l'art des procédés industriels et peut évoluer en fonction de l'optimisation des techniques de séparation ou du développement de nouvelles technologies. Le critère de sélection est la limite basse.

Le tableau suivant (*Tableau V*) présente les types de polymères utilisés dans l'automobile et les EEE, ainsi que leur densité, leur possibilité de recyclage et la quantité de gisement potentiel.

Les compounds PVC et les polyuréthanes présentent des plages de densité très grandes pouvant conduire à des séparations impossibles. En outre, les tris par densité peuvent s'avérer inefficaces pour des matériaux collés ou des matériaux avec insert. Une validation au cas par cas doit être effectuée.

De plus, à cause des formulations, la différence entre les densités de PEbd et PEhd peut être seulement de $0,01 \text{ g.cm}^{-3}$ et celle entre PEhd et PP de $0,03 \text{ g.cm}^{-3}$. Ces faibles différences de densité ne sont pas favorables pour obtenir une pureté élevée des matériaux triés, en particulier ceux contenant du PP, PEhd et PEbd.

1.5.5. Traitements des différents types de déchets provenant des VHU et DEEE

En 2004, en France, la mise en centre d'enfouissement technique concernait la majorité de déchets plastiques provenant des VHU et DEEE (82%). L'essentiel de la valorisation s'effectue sous forme énergétique (15%) et de recyclage mécanique (2%). Le tableau ci-dessous décrit pour chaque domaine d'utilisation la part de valorisation des déchets de plastiques en France pour les VHU, les DEEE et l'Emballage (*Tableau VI*).

	Total in kt	Récupération en kt			Décharge en kt	
		Recyclage Mécanique	Recyclage Chimique	Valorisation Énergétique	Centre d'Enfouissement Technique	Incineration sans récupération d'énergie
Automobile	191	0	0	0	191	0
EEE	115	7	0	45	60	3
Emballage	1900	375	0	686	801	38
Total en kt	2206	382	0	731	1052	41
en %		17	0	33	48	2

Tableau X : Traitement des différents types de déchets plastiques en 2004 en France (Plastic waste in European key countries, Plastics Europe, 2005 [19])

Il s'avère que la récupération énergétique des déchets plastiques par des options faciles telles que l'incinération [20] ou le recyclage chimique [21] ne sont pas des méthodes économiquement viables ou respectueuses pour l'environnement.

I.6. Codification des matériaux polymères

Notre étude se concentre sur l'incorporation de traceurs dans les polymères thermoplastiques, contenu dans les véhicules et les équipements électriques et électroniques, afin de faciliter leur tri à partir des résidus de broyage.

Afin de faciliter la récupération des polymères par famille nous proposons deux scénarii pour tracer les matériaux plastiques. Le 1^{er} se base uniquement sur l'utilisation du tri par spectrométrie de fluorescence X et le 2^e est fondé sur la combinaison du tri densimétrique (le plus répandu actuellement) avec le tri par spectrométrie de fluorescence X.

Avant de proposer les deux scénarii nous développerons la procédure proposée pour la codification des matériaux polymères en une matrice d'identification.

Les travaux précédents ont permis de sélectionner 8 traceurs potentiels pour le tri. La codification suivante des matériaux plastiques est basée sur ces 8 traceurs. La moitié des traceurs sera utilisée pour séparer les polymères en groupes tandis que les quatre restants pour caractériser les modifiants ou types de polymères.

Les polymères retenus pour le traçage sont ceux sélectionnés dans la partie II.4.b : le PP, PE, PA, ABS, PC, ASA, POM, PMMA, PS, PET et PBT.

Les choix de regroupement de polymères ont été faits en combinant trois critères comme l'enjeu sociétal, la facilité de tri (densimétrique et optique) et la compatibilité entre les polymères (*Figure 7*).

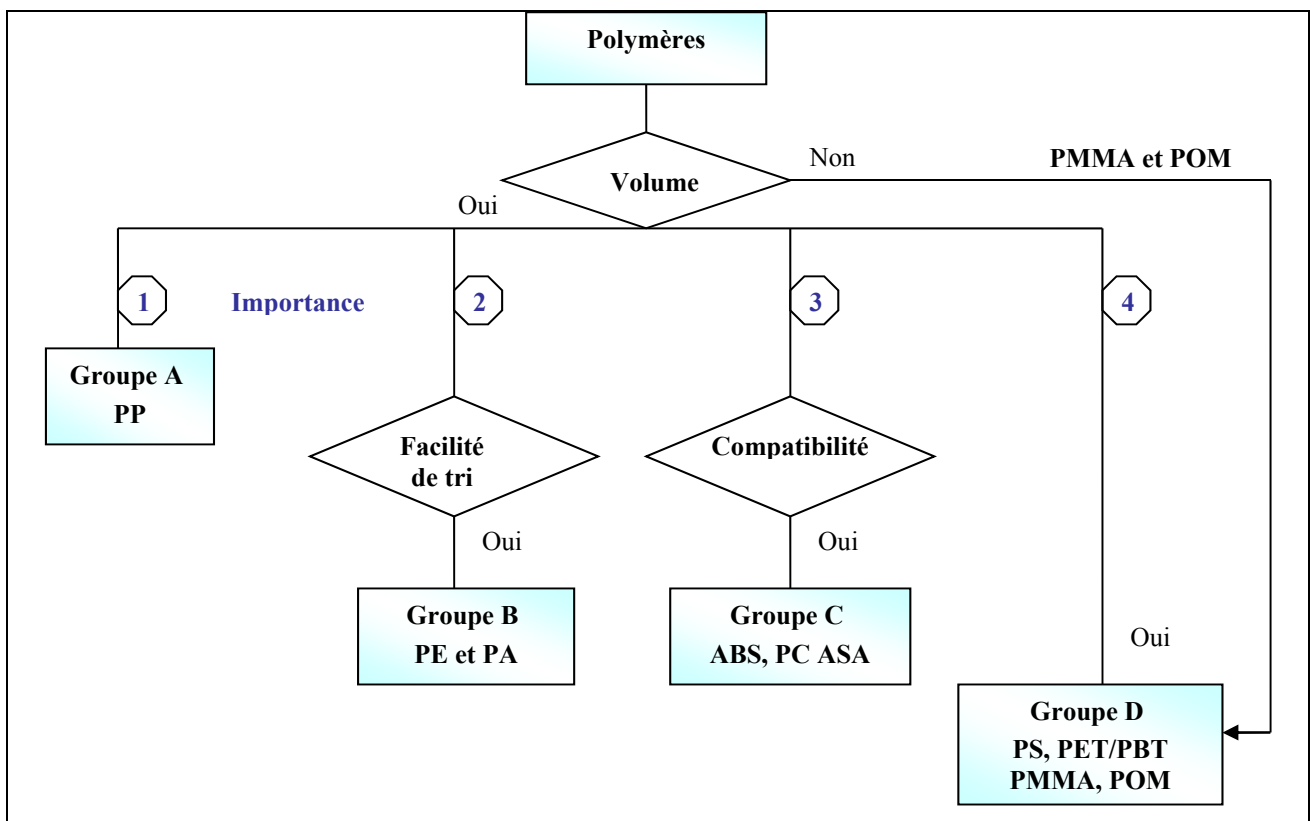


Figure 8 : La démarche logique suivie pour la séparation des matériaux plastiques en groupe

Nous avons considéré que les enjeux sociétaux étaient les suivants :

- n° 1 : groupe des polypropylènes (volume important et demande marché)
- n° 2 : groupe des polypropylènes (volume important et demande marché)
- n° 3 : groupe des styréniques (hors PS)
- n° 4 : groupe du polystyrène
- n° 5 : groupe des traceurs naturels (Cl, Br)

Les traceurs A, B, C et D ont été attribués à ces quatre premiers. Pour le choix des regroupements entre matières plastiques, deux autres critères ont été pris en compte :

- la faisabilité d'un tri industriel performant autre que la fluorescence X (tri densimétrique, optique ...)
- la compatibilité physico-chimique des matières entre elles.

En appliquant tous ces critères nous sommes arrivés à la matrice suivante de codification (*Tableau XV*).

Traceurs	A	B	C	D	Cl, Br	E	F	G	H
Niveau 1									
	PP	PE ou PA	ABS ou PC ou ASA	POM ou PET/PBT PMMA ou PS	PVC, composés bromés				
Niveau 2									
Pour A	PP homo					P/E	EPDM	talc	fibres de verre
Pour B						PE	PA		
Pour C						ABS	PC ou ASA		
Pour D						POM ou PMMA	PET ou PBT	PS	
Niveau 3									
Pour BE						PEhd		PEbd	PEld
Pour BF						PA 6	PA 66	PA 66 GF	PA 66 MD
Pour CE						ABS	ABS + GF	ABS + PC	ASA
Pour CF							PC	PC + PBT	
Pour DE						PMMA		POM	
Pour DF						PET	PBT		
Pour DG							PSE	PS cristal	HIPS

Tableau XI : Codification des matériaux polymères

- le groupe A pour le polypropylène (le polymère le plus utilisé aujourd'hui dans l'automobile et les équipements électriques et électroniques)
- le groupe B pour les polyéthylènes et les polyamides parce que le tri entre ces deux polymères est aisé par densité
- le groupe C pour les styréniques (ABS, ASA) et polycarbonate (PC), parce que ces matériaux sont partiellement compatibles entre eux. Le PS a été exclu car très difficile à trier de l'ABS et peu compatible avec ABS.
- le groupe D pour le PS et le reste des familles polymères représentant un faible volume (POM, PMMA et PET/PBT).

Dans le 2^e niveau les groupes des familles polymères sont séparés par des familles polymères ou des groupes de famille polymère, le cas de PE et PC ou PS et ASA, avec une

exception le groupe A de polypropylène, auquel les traceurs E, F, G et H sont associés à des modifiants.

Dans le 3^e niveau de la matrice de codification, les familles polymères sont séparées par type ou par modifiant, cas de l'ABS et du PA.

Afin de mieux cerner la codification des matériaux polymères utilisés dans l'automobile et les équipements électriques et électroniques, un certain nombre d'exemples est donné par la suite.

1^{er} exemple : Le polypropylène homo contenant des fibres de verre et d'EPDM sera identifié par le code AFH.

2^e exemple : Le P/E contenant uniquement du talc sera identifié par le code AEG.

3^e exemple : Le PA 6 sera identifié par le code BFE.

4^e exemple : Le PC contenant du PBT et des fibres de glass sera identifié par le code CFG.

5^e exemple : L'ABS contenant du polycarbonate sera identifié par le code CEF.

6^e exemple : Le POM sera identifié par le code DEG et le PMMA par DE.

7^e exemple : Le PS cristal sera identifié par le code DG.

1^{er} scénario

Le premier scénario pour la récupération des polymères en utilisant des traceurs, est basé sur l'utilisation uniquement du processus par identification et séparation de la spectrométrie de fluorescence X.

En utilisant uniquement cette méthode pour trier les polymères, il existe plusieurs possibilités pour tracer les matériaux plastiques qui dépendent à la fois du nombre des traceurs disponibles ainsi que de la finesse du degré de séparation qu'on souhaite. Par la suite, deux possibilités seront présentées, la 1^{ère} en utilisant la codification présentée ci-dessus et la deuxième en faisant intervenir 6 traceurs.

1^{ère} possibilité

En utilisant uniquement la spectrométrie de fluorescence X pour identifier les traceurs et la codification présentée ci-dessus, nous pourrions trier les matériaux plastiques provenant des VHU et DEEE comme a été indiqué.

2^e possibilité

La 2^e possibilité est de s'appuyer uniquement sur des critères tels que :

- la recyclabilité : uniquement les polymères thermoplastiques et ceux qui ont une filière de recyclage bien développée seront retenus et
- la quantité : choix des plastiques représentant un grand volume

pour diminuer le nombre des traceurs à incorporer.

A partir des critères définis précédemment, nous proposons de séparer les matériaux plastiques à identifier en trois grands groupes :

- groupe A : PP
- groupe B : PE, PA et PET/PBT
- groupe C : ABS, PS, PC et ASA

Les matériaux plastiques contenant le traceur A, seront des polypropylènes, ceux contenant le traceur B, ou des polyéthylènes ou des polyamides ou des PET, tandis que ceux contenant le traceur C des styréniques ; ABS ou PS ou ASA et polycarbonates. Les trois

traceurs restants vont être utilisés pour séparer les polymères plus finement, par famille et types (*Figure 8*).

Matrice type PP : traceur A

Identification				Type de polymères
A	-	-	-	P/E
A	D	-	-	P/E + EPDM
A	-	E	-	[P/E + EPDM + talc] + [P/E talc]
A	-	-	F	PP
A	D	E	-	PP + talc
A	D	-	F	PP + fibre de glass
A	-	E	F	PP + EPDM + talc
A	D	E	F	PP + EPDM + fibre de glass

Matrice type PE-PA-PET/PBT : traceur B

Identification				Type de polymères
B	-	-	-	PEhd
B	D	-	-	PEbdl
B	-	E	-	PA 6
B	-	-	F	PA 66
B	D	E	-	PA 66 + fibre de glass 20%
B	D	-	F	PA 66 + fibre de glass 30%
B	-	E	F	PET
B	D	E	F	PBT

Matrice type ABS-PS-ASA-PC : traceur C

Identification				Type de polymères
C	-	-	-	ABS
C	D	-	-	ABS + fibre de glass
C	-	E	-	ABS + PC
C	-	-	F	PS cristal
C	D	E	-	PSE
C	D	-	F	ASA
C	-	E	F	PC
C	D	E	F	PC + PBT + fibre de glass

Figure 9 : Les matrices d'identifications pour le tri en spectrométrie de fluo X

A partir de cette identification un nombre de 6 traceurs au total est utilisé avec un maximum de 4 traceurs par matériaux dispersés. Le PP homo contenant de l'EPDM et des fibres de verre est identifié par le code ADEF, le PA 6 par BE et l'ABS contenant des fibres de verre par CD.

2^e scénario

Dans ce 2^e scénario nous proposons la combinaison de deux méthodes de tri, le densimétrique et celui par spectrométrie de fluorescence X. Les résidus de broyage seront triés dans un premier temps par flottaison. Les plastiques triés seront séparés en quatre grands groupes :

- **Le Groupe A** : contient les polymères ayant une masse moléculaire $\rho < 1 \text{ g.cm}^{-3}$
- **Le Groupe B** : contient les polymères ayant une masse moléculaire $1 < \rho < 1,1 \text{ g.cm}^{-3}$
- **Le Groupe C** : contient les polymères ayant une masse moléculaire $1,1 < \rho < 1,2 \text{ g.cm}^{-3}$
- **Le Groupe D** : contient les polymères ayant une masse moléculaire $\rho > 1,2 \text{ g.cm}^{-3}$

Une fois les plastiques séparés par leur densité dans les groupes A, B, C et D (*Figure 9*) la prochaine étape est de trier chaque groupe par spectrométrie de fluo X.

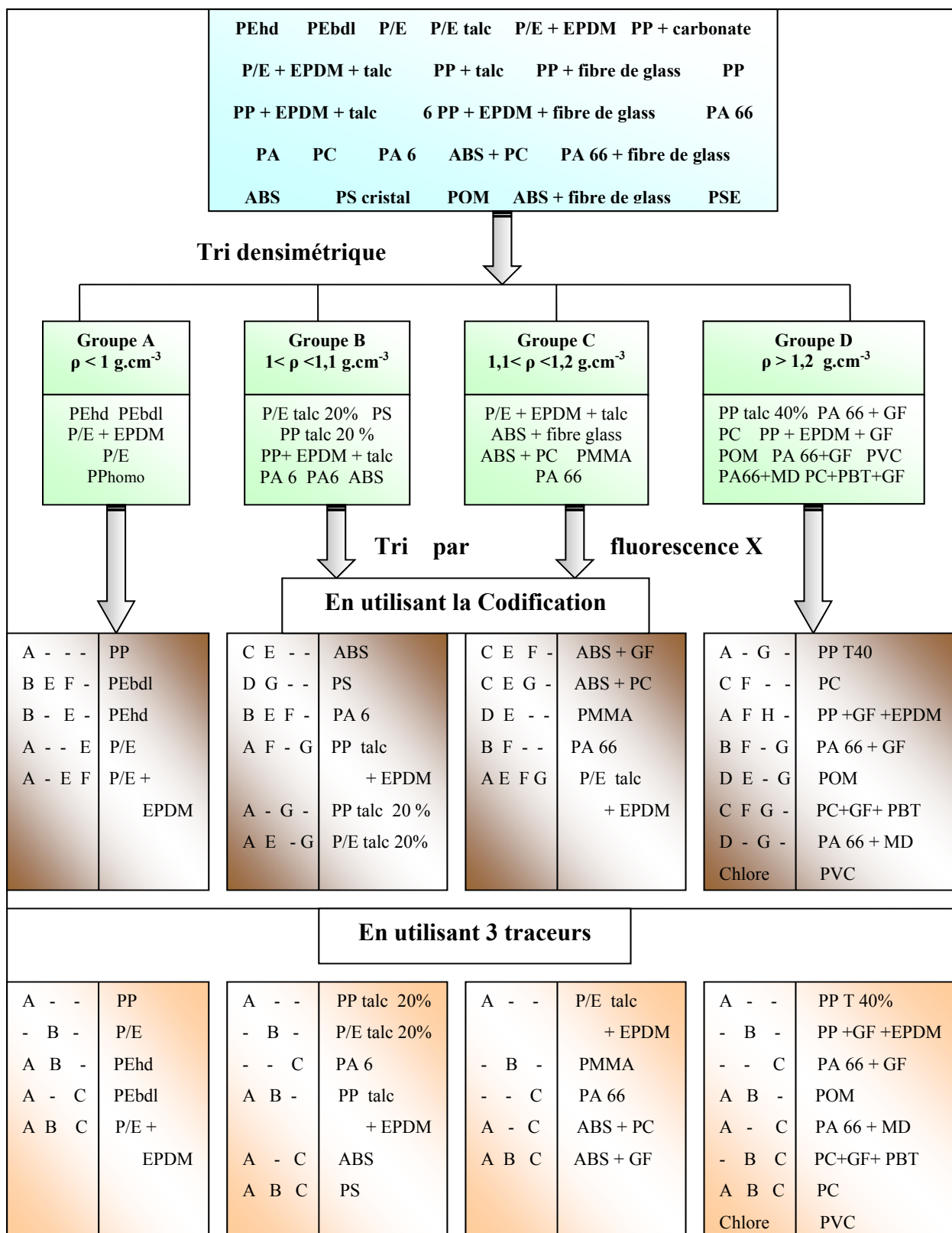


Figure 10 : Les matrices d'identifications pour le tri en spectrométrie de fluo X combiné avec le tri densimétrique

La codification des polymères peut être faite de plusieurs façons. Par la suite, nous proposons deux possibilités. La première est basée sur la codification proposée au tout début de cette partie, c'est-à-dire que le P/E talc à 20%, par exemple, sera identifié pas le code AEG et ainsi de suite pour le reste.

La deuxième possibilité est fondée sur l'utilisation d'un minimum de traceurs et de combiner cette propriété avec la compatibilité des polymères entre eux. Après le tri densimétrique, chaque bac A, B, C et D contient au maximum 7 sorts de types de polymères différents. Pour n traceurs, les combinaisons des polymères à tracer sont $2^n - 1$, donc en choisissant uniquement 3 traceurs (A, B et C), nous pouvons identifier $2^3 - 1 = 7$ types de polymères.

Le facteur compatibilité intervient sur la codification des familles à tracer. La famille polyoléfine contient les traceurs A ou/et B, tandis que les ABS, PA et PC contiennent le traceur C. Par exemple, si le PP talc à 20% contenant le traceur A dans le bac B, de densité 1,04, se trouve dans le bac A, il sera alors mélangé avec le PP homo qui contient le traceur A dans le bac A. Vu que ces deux polymères sont compatibles cela ne posera pas de problème pour leur mélange.

1.7. Conclusion

Ce Chapitre, inscrit dans le cadre de la recherche bibliographique, avait comme objectifs de montrer les limites des techniques de tri actuelles et de proposer une nouvelle méthode pour l'identification des matériaux plastiques sombres, la majorité des polymères utilisés dans les industries automobiles et électriques et électroniques.

En se basant sur ce travail et des études faites par l'IMP et le LCPI il apparaît que la SFX, utilisée avec un système traceur, peut être une solution viable pour l'identification rapide et le tri automatique des plastiques noirs en les discriminant entre différents types et grades.

L'ajout de ce type de traceurs discriminants présente tout son intérêt pour permettre la reconnaissance en ligne des plastiques, tels que les sombres, dont les moyens technologiques actuels ne permettent pas de les identifier efficacement. Ainsi, l'utilisation de traceurs spécifiques pourra permettre d'optimiser la récupération des matériaux plastiques au sein du procédé de tri des déchets.

L'avantage principal de la SFX comparée à d'autres techniques spectroscopiques, comme la fluorescence UV, est sa capacité à détecter les traceurs même si la matrice polymère est noire. Cependant, pour ce type de méthode d'analyse, le nombre de traceurs est limité aux éléments du Tableau Périodique de Mendeleïev.

Suite à certain nombre de critères bien définis, tels que la toxicité, l'écotoxicité, la radioactivité, la stabilité, la facilité de mise en œuvre, les réserves disponibles ainsi que la rentabilité économique, nous avons conclu que les traceurs les plus adaptés pour la SFX sont quelques oxydes de terre rare.

Une fois les traceurs sélectionnés, les oxydes de terre rare, nous allons vérifier leur impact sur les propriétés de la matrice polymère, les résultats seront présentés dans le Chapitre 2, et leur détection via la modélisation et des résultats expérimentaux, feront l'objet du Chapitre 3.

Bibliographie

- (1) Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of-life vehicles. 2000
- (2) Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment. 2003
- (3) Zoboli R. Implications of environmental regulation on industrial innovation: the case of end-of-life vehicles. Implications of Environmental Regulation on Industrial Innovation: The Case of End-of-life Vehicles 1998.
- (4) Bellmann K, Khare A. European response to issues in recycling car plastics. Technovation 1999; 19(12):721-734.
- (5) Evaluating waste incineration as treatment and energy recovery method from an environmental point of view. 13th Annual North American Waste to Energy Conference, NAWTEC13; 23 May 2005 through 25 May 2005; 2005.
- (6) Achilias DS, Roupakias C, Megalokonomos P, Lappas AA, Antonakou EV. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). J.Hazard.Mater. 2007 Jun 29.
- (7) Froelich D, Maris E, Haoues N, Chemineau L, Renard H, Abraham F, et al. State of the art of plastic sorting and recycling: Feedback to vehicle design. Minerals Eng 2007; 20(9 SPEC. ISS.): 902-912.
- (8) Linder C, Herold M. Plastic Waste in European Key Countries. 2005 4/10/2005;Plastics Europe (Plastics Europe).
- (9) De Feraudy H, Method and Installation for separating all categories of polymer materials, 2000
- (10) Kenny Gr, Bruner Rs. Experience and advances in automated separation of plastics for recycling. Journal of Vinyl and Additive Technology 1994; 16(3):181-186.
- (11) Moore S. Infrared scanner affords easy plastic identification. Modern Plastics (NY) 1999; 76:32-33.
- (12) Alam MK, Stanton SL, Hebner GA. Near-infrared spectroscopy and neural networks for resin identification. Spectroscopy 1994; 9(2):30-40.
- (13) Scott DM. A two-colour near-infrared sensor for sorting recycled plastic waste. Measurement Science and Technology 1995; 6(2):156-159.
- (14) Ahmad SR. Partners wanted for polymer research project. Mater Recycl. Weekly (UK) 1992:14.
- (15) Ahmad SR, A new technology for automatic identification and sorting of plastics for recycling. Environ. Technol. 2004; 25(10):1143-1149.
- (16) Mankosa MJ, Luttrell GH, Plastic material having enhanced magnetic susceptibility, method of making and method of separating. 2005
- (17) Allen L, Riise E, Mediating Electrostatic separations. 2004
- (18) Ahmad SR. Marking of products with fluorescent tracers in binary combinations for automatic identification and sorting. Assem Autom 2000; 20(1):58-64.

- (19) Simmons BA, Overton BW, Viriot M-, Ahmad SR, Squires DK, Lambert C. Fluorescent tracers enable automatic identification and sorting of waste plastics. *Br Plast Rubber* 1998:4-6, 8.
- (20) Ahmad, Sheikh Rafi, Cranfield University Shrivenham SWINDON Wilts SN6 8LA GB, Billiet, Edwin, Cranfield University Shrivenham SWINDON Wilts SN6 8LA GB, Rogge, Carsten, Cranfield University Shrivenham SWINDON Wilts SN6 8LA GB, Identifying plastics for recycling. 1999
- (21) Lambert C, Hachin J, Method for authentication by chemical marking or tracing of an object or a substance. 2004.
- (22) Rouessac F, Rouessac A, Bertrand MJ, Waldron KC. *Chemical analysis: Modern instrumental methods and techniques*. Chichester; New York ; Weinheim [etc.: J. Wiley & sons, cop. 2000; op. 2000.
- (23) Van Grieken, René Editeur scientifique, Markowicz. *Handbook of X-Ray spectrometry: methods and techniques*. New York ; Basel ; Hong Kong: M. Dekker, cop. 1993; op. 1993.
- (24) Deterre R, Froyer G. *Introduction aux matériaux polymères [Texte imprimé]*. Paris ; Londres ; New York: Tec et doc-Lavoisier, DL 1997; DL 1997.
- (25) Murphy J, *The additives for plastics handbook*. Oxford: Elsevier Advanced technology 1996; 1996.
- (26) Lauwerys RR, Haufroid Vé s, Huet Pé s, Lison Dé s. *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles [Texte imprimé]*. Issy-les-Moulineaux: Elsevier, Masson, 2007.
- (27) Peltier A. *Exposition aux poussières de terres rares*. 1986

Chapitre II

Etude de la dispersion des traceurs et des propriétés du matériau PP après ajout de traceurs

II. Introduction Chapitre II

Après avoir sélectionné les traceurs, la prochaine étape dans le cheminement de la thèse était leur ajout dans la matrice PP et caractérisation de leur effet dans celle-ci. Afin de mieux comprendre leur dispersion et leur impact sur les propriétés mécaniques, physico-chimiques ainsi que la photo-dégradation sous rayonnement UV nous avons décidé de travailler avec un grade de PP non chargé et contenant très peu de stabilisants.

Ce Chapitre sera composé de deux articles. Le premier a été publié chez « Waste and Biomass Valorisation » tandis que le deuxième a été soumis chez « Polymer Degradation and Stability ».

Dans le 1^{er} article nous présentons dans un premier temps la détectabilité des traceurs dans une matrice PP et ensuite, nous nous intéressons à la dispersion des traceurs (en l'observant par MEB), et à leur influence sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques.

Le 2^e article traite uniquement de l'impact des oxydes de terres rares sur la matrice polypropylène. En sachant que l'homogénéité de la dispersion peut jouer un rôle très important sur la détection des traceurs ainsi que sur les propriétés mécaniques nous avons poussé notre analyse en traitant les images MEB par Matlab afin de donner une réponse quantitative. Dans un deuxième temps, nous avons étudié la photo-dégradation sous rayonnement UV des matériaux tracés avec les oxydes de terres rares pour avoir une meilleure compréhension de leurs effets sur le vieillissement et la stabilité thermique.

Suite aux conclusions de ces deux articles et à la caractérisation des matériaux tracés, nous pourrions estimer la gamme de concentration pour laquelle les propriétés de la matrice polymère ne sont pas affectées.

II.1. Présentation de la problématique

Les travaux précédant ce rapport ont été concentrés sur la recherche des traceurs à ajouter dans le polypropylène afin de faciliter le tri ainsi que sur les modes de détection.

Cette deuxième partie de thèse, réalisée au Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires UMR 5223, est consacrée au comportement mécanique et thermique du système « polypropylène + traceur ».

Afin de mieux comprendre l'effet des oxydes de terre rares nous avons effectué tout d'abord une recherche bibliographique sur les terres rares, leurs propriétés physiques, leurs réserves naturelles, leurs applications industrielles ainsi que des exemples de littératures mettant en œuvre l'ajout d'oxyde de terres rares dans une matrice polymères.

L'étude a commencé par l'élaboration de nouveaux mélanges « PP + traceurs » pour réaliser cette fois-ci une étude mécaniques et thermiques des composites. Le polypropylène choisi est un homopolymère de grade moyen particulièrement élaboré et adapté pour des applications par injection et extrusion.

Nous avons commencé par l'étude du comportement mécanique des composites à partir d'essais de traction uniaxiale en déterminant le module d'Young, la contrainte maximale, l'allongement à la rupture ainsi que la contrainte à la rupture.

Les échantillons obtenus ont été analysé par DSC (Calorimétrie différentielle) permettant de mettre en évidence et de donner une interprétation microscopique des phénomènes tels que la fusion et la cristallisation du composite.

Par la technique du MEB (Microscopie Electronique à balayage), nous avons observé la topographie de surface des échantillons. Les surfaces observées ont été obtenues par fracture à froid de morceaux de jons extrudés ou par des échantillons entaillés, métallisés préalablement en surface. La dispersion des traceurs dans la matrice polypropylène a été observée afin de savoir si les oxydes de terres rares présentent une dispersion homogène. L'homogénéité de la dispersion peut jouer un rôle très important sur la détection des traceurs ainsi que dans les propriétés mécaniques.

Certains échantillons ont aussi été testés aussi par DMTA (Analyse Thermomécanique Dynamique). Cette méthode permet de mesurer les propriétés rhéologiques d'un matériau en mode oscillatoire, dans des conditions de déformation, fréquence et température contrôlées. Les valeurs de G' , G'' et $\tan\delta$ ont été calculées pour interpréter la transition vitreuse des composites.

A partir des ces essais, nous obtenons un premier avis sur l'effet des oxydes de terres rares sur la matrice polypropylène, afin de sélectionner la ou les formulations les plus pertinentes à la fois du point de vue Matériaux et Tri.

II.2. Les oxydes de terres rares

II.2.1. Généralités

Ce ne sont pas des éléments rares : avec une teneur d'environ 0,08 %, les terres rares se trouvent dans l'écorce terrestre en quantité plus importante que le cuivre ou le plomb. Les terres rares sont assez largement répandues dans la nature : on a dénombré cent soixante-dix minéraux en contenant. Toutefois, le nombre des minerais riches est relativement limité.

Les deux minerais principaux traditionnels sont la monazite et la bastnaésite ; le xénotime est disponible mais en quantités beaucoup plus limitées ; la loparite moins riche est également traitée en Russie. À côté de ces minerais riches qui contiennent de 50 à 70 % d'oxydes de terres rares, il existe de nombreux minerais pauvres dont l'exploitation et le traitement ne sont rentables que dans quelques cas particuliers [15].

II.2.2. Électronégativité – Propriétés Physiques – Solubilité

Les terres rares sont des éléments très faiblement électronégatifs. Les métaux sont des puissants réducteurs. Les potentiels d'oxydo-réduction sont donnés dans le **Tableau IV**.

Élément	Rayon ionique (en 10^{-10} m)		Potentiel normal d'oxydo-réduction (V/ENH) (**)		
	TR ³⁺ (*)	autre ion	III → II	III → 0	III → IV
Y	0,892	- 2,37	
La	1,061	- 2,37	
Ce	1,034	0,97 (Ce ⁴⁺)	- 2,34	1,74
Nd	0,995	- 2,32	
Eu	0,950	1,17 (Eu ²⁺)	- 0,35	- 1,99	
Gd	0,938	- 2,29	
Tb	0,923	0,88 (Tb ⁴⁺)	- 2,30	
Dy	0,908	- 2,29	
Ho	0,894	- 2,33	
Er	0,881	- 2,31	
Tm	0,869	- 2,31	
Yb	0,858	0,93 (Yb ²⁺)	- 1,15	- 2,22	

(*) Cation trivalent de terre rare. (**) ENH : par rapport à une électrode normale à hydrogène.

Table XII : Caractéristiques des ions des terres rares

Le degré d'oxydation normal des ions terres rares est III (électrons 6s 2 et 5d 1), mais quelques éléments ont la possibilité d'être stabilisés à un degré supérieur (IV pour le cérium, le praséodyme et le terbium) ou inférieur (II pour l'euporium, l'ytterbium et le samarium). On observe alors des variations importantes des propriétés chimiques des sels et oxydes, qui sont exploitées pour leur séparation.

Les oxydes de terres que nous avons utilisées autant que traceurs (Y₂O₃, CeO₂, Nd₂O₃, Gd₂O₃, Dy₂O₃, Er₂O₃ et Yb₂O₃) ont une forme cristalline de type cubique, à l'exception de l'oxyde de néodyme (Nd₂O₃) qui cristallise sous une forme hexagonale.

Les caractéristiques des oxydes de terres rares [16] sont rassemblées dans le **Tableau V**.

Élément	Formule de l'oxyde calciné à l'air	Densité cubique (g/cm ³)	Forme cristalline de l'oxyde	Température de fusion de l'oxyde (°C)
Y	Y ₂ O ₃	2 989	Cubique	2 415
La	La ₂ O ₃	5 872	hexagonale	2 250
Ce	CeO ₂	6 110	Cubique	2 600
Nd	Nd ₂ O ₃	6 453	hexagonale	2 272
Eu	Eu ₂ O ₃	7 287	Cubique	2 050
Gd	Gd ₂ O ₃	7 600	Cubique	2 340
Tb	Tb ₄ O ₇	7 881	Cubique	2 200
Dy	Dy ₂ O ₃	8 161	Cubique	2 340
Ho	Ho ₂ O ₃	8 410	Cubique	2 360
Er	Er ₂ O ₃	8 660	Cubique	2 355
Tm	Tm ₂ O ₃	8 884	Cubique	2 400
Yb	Yb ₂ O ₃	9 200	Cubique	2 346

Table XIII : Caractéristiques des oxydes de terres rares

Les solubilités des oxydes de terres rares [16] sont données dans le **Tableau VI**.

Oxyde de terres rares	Solubilité en gramme par 100 mL		
	Eau froide	Eau chaude	Autre solvant
Y ₂ O ₃	0,00018 à 29°C	...	Soluble milieu acide, insoluble milieu alcalin
La ₂ O ₃	0,0004 à 29°C	...	Soluble milieu acide, NH ₄ Cl, insoluble acétone
CeO ₂	Insoluble	Insoluble	Soluble dans H ₂ SO ₄ , insoluble HCl
Nd ₂ O ₃	0,00019 à 29°C	0,003 à 75°C	Soluble milieu acide
Eu ₂ O ₃
Gd ₂ O ₃	Légèrement soluble	...	Soluble milieu acide
Dy ₂ O ₃	Soluble milieu acide
Ho ₂ O ₃	Insoluble	Insoluble	Soluble milieu acide
Er ₂ O ₃	0,00049 à 24°C	...	Légèrement soluble dans l'acide minéral
Tm ₂ O ₃	Légèrement soluble dans l'acide minéral
Yb ₂ O ₃	Insoluble	Insoluble	Soluble dans d'acide dilué à chaud

Table XIV : Caractéristiques des oxydes de terres rares

D'après les données du Handbook sur la solubilité des oxydes de terres rares, nous remarquons qu'en général les oxydes de terres rares sont solubles dans un milieu acide.

L'oxyde de néodyme, l'oxyde de gadolinium, l'oxyde de lanthane, l'oxyde d'erbium et l'oxyde d'yttrium sont solubles dans l'eau à température ambiante à de faibles concentrations 0,0002 à 0,0005 grammes pour 100 mL.

II.2.3. Les réserves de terres rares

Les terres rares sont assez largement répandues dans la nature : on a dénombré cent soixante-dix minéraux en contenant. Toutefois, le nombre des minerais riches est relativement limité. Les deux minerais principaux traditionnels sont la monazite et la bastnaésite. Le xénotime est disponible mais en quantités beaucoup plus limitées tandis que la loparite moins riche est traitée en Russie. À côté de ces minerais riches qui contiennent de 50 à 70 % d'oxydes de terres rares, il existe de nombreux minerais pauvres dont l'exploitation et le traitement ne sont rentables que dans quelques cas particuliers.

Le **Tableau VII** présente les répartitions moyennes des oxydes de terres rares des principaux minerais riches (monazite, bastnaésite, xénotime et loparite). La valeur moyenne est exprimée en % en masse par rapport aux oxydes totaux de terres rares pouvant varier d'un gisement à l'autre [17, 18].

Oxydes de terres rares			Minerais			
			Monazite	Bastnaésite	Xénotime	Loparite
Terres cériques	Lanthane	La ₂ O ₃	23,9	32	0,5	28,0
	Cérium	CeO ₂	46,0	49	5,0	57,4
	Praséodyme	Pr ₆ O ₁₁	5,1	4,4	0,7	3,7
	Néodyme	Nd ₂ O ₃	17,4	13,5	2,2	8,8
Terres yttriques	Samarium	Sm ₂ O ₃	2,5	0,5	1,9	0,92
	Europium	Eu ₂ O ₃	0,05	0,1	0,2	0,13
	Gadolinium	Gd ₂ O ₃	1,50	0,3	4,0	0,22
	Terbium	Tb ₄ O ₇	0,04	0,01	1,0	0,07
	Dysprosium	Dy ₂ O ₃	0,69	0,03	8,7	0,09
	Holmium	Ho ₂ O ₃	0,05	0,01	2,1	0,03
	Erbium	Er ₂ O ₃	0,20	0,01	5,4	0,07
	Thulium	Tm ₂ O ₃	0,01	0,02	0,9	0,07
	Ytterbium	Yb ₂ O ₃	0,12	0,01	6,2	0,30
	Lutétium	Lu ₂ O ₃	0,04	0,01	0,4	0,05
	Yttrium	Y ₂ O ₃	2,4	0,1	60,8	0,15

Table XV : Répartition typique des terres rares dans les principaux concentrés marchands

Pays	Réserves		Réserves de base	
	en tonne	en % massique	en tonne	en % massique
États-Unis	5 500 000	12	6 500 000	14
Australie	345 000	1	380 000	1
Inde	1 800 000	4	1 900 000	4
Russie	450 000	1	500 000	1
Chine	36 000 000	79	36 000 000	77
Autres Pays	1 321 600	3	1 439 400	3
Total	45 416 600	100	46 719 400	100

Table XVI : Les Réserves mondiale d'oxydes de terres rares et les Réserves de base

Les réserves mondiales des oxydes de terres rares sont données dans le **Tableau VIII**. La "réserve de base" est cette partie de la ressource identifiée qui rassemble des critères

physiques et chimiques minimum relié aux pratiques minières et à l'exploitation courante. Les réserves de base incluent les réserves, les réserves marginales et les réserves non économiquement exploitables.

Au niveau mondial, les réserves économiques prouvées de terres rares sont aujourd'hui estimées à près de 50 millions de tonnes exprimées en oxydes et correspondent essentiellement aux minéraux bastnaésite et monazite. La Chine possède environ 80 % de ces réserves.

Les minerais métalliques de terres rares, en général contiennent une suite presque complète des éléments de terres rares mais à des combinaisons et concentrations différentes.

La production industrielle des terres rares est principalement déterminée par :

- l'abondance naturelle des terres rares dans les minerais
- la demande du marché pour chaque produit (concentré, composés séparés ou mélangés, sur forme de métal ou alliage...)
- la valeur relative de chaque produit de terres rares en relation avec les autres produits de terres rares

Les capacités des affineries de produire des terres rares séparées sont considérablement au dessous des capacités des mines et broyeurs existants, calculées dans le **Tableau IX**. La consommation annuelle mondiale au début des années 90 est estimée entre 35 000 et 40 000 tonnes de terres rares de toutes formes, exprimées en équivalent oxyde. Ces valeurs se rapprochent des productions théoriques données dans le **Tableau IX**.

Oxyde de terres rares	Production Théorique par an		Réserves de base	
	en tonne	en % massique	en tonne	En % massique
Lanthane	13 097	28.01	13 098 536	27.95
Cérium	22 728	48.61	22 267 512	47.51
Praséodyme	2 333	4.99	2 214 333	4.73
Néodyme	7 281	15.57	7 235 829	15.44
Samarium	469	1.00	709 992	1.51
Europium	53	0.11	35 149	0.08
Gadolinium	304	0.65	419 434	0.89
Terbium	19	0.04	11 717	0.03
Dysprosium	88	0.19	168 711	0.36
Holmium	8	0.02	14 059	0.03
Erbium	24	0.05	51 550	0.11
Thulium	6	0.01	7 030	0.01
Ytterbium	15	0.03	30 462	0.06
Lutétiem	7	0.01	11 717	0.03
Yttrium	321	0.69	588 146	1.26
Total	46 752	100.00	46 864 174	100.00

Table XVII : Production théorique par an des affineries de séparation d'oxydes de terres rares concentrés de la bastnaésite des Etats-Unis, de la monazite d'Australie et de la bastnaésite et monazite de Chine comparée aux réserves de base

Parmi les traceurs que nous avons choisis (Y_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 et Yb_2O_3), nous remarquons que les réserves sont très importantes dans le cas de l' Y_2O_3 , du CeO_2 , du Nd_2O_3 , Gd_2O_3 et du Dy_2O_3 tandis que l' Yb_2O_3 et l' Er_2O_3 ont des réserves moins importantes.

II.2.4. Applications Industrielles

Au niveau des applications, toute la spécificité des terres rares réside dans leur structure électronique tout à fait particulière. Les trois électrons de valence, quelle que soit la terre rare, induisent des propriétés chimiques très voisines et les sous-couches saturées 5p et 5s font écran vis-à-vis de la sous-couche 4f, ce qui explique la quasi-insensibilité des niveaux électroniques 4f aux effets du champ cristallin. Il en résulte des propriétés physiques remarquables pour les terres rares [19-22].

Depuis leur découverte, les terres rares ont fait l'objet d'innombrables travaux scientifiques qui ont contribué à démontrer leur énorme potentiel à répondre aux problèmes toujours spécifiques posés dans des domaines d'applications très variés de la science des matériaux. Dans cette partie nous donnerons seulement quelques applications des oxydes de terres rares et pas des terres rares en général.

L'oxyde de cérium joue un rôle important dans le domaine des catalyseurs multifonctionnels pour la postcombustion automobile où l'on cherche à diminuer les niveaux d'émission des polluants par réduction sélective des oxydes d'azote (NO_x) en azote et eau, avec oxydation simultanée des imbrûlés (monoxyde de carbone et hydrocarbures) en gaz carbonique et vapeur d'eau. Grâce à ses propriétés oxydo-réductrices, CeO_2 joue alors le rôle de réservoir d'oxygène pour assurer l'effet tampon nécessaire, assurant en particulier l'oxydation de CO et des hydrocarbures lorsque le milieu est globalement réducteur. Outre son rôle d'agent tampon, grâce à ses bonnes propriétés de tenue en température, l'oxyde de cérium assure aux températures élevées ($> 800^\circ\text{C}$) subies par le pot catalytique une bonne stabilité de la surface de l'alumine et une bonne dispersion des particules métalliques, leur évitant un frittage qui les rendrait inefficaces [23, 24].

L'industrie verrière est très consommatrice de terres rares également. L'oxyde de cérium est depuis longtemps le meilleur agent de polissage du verre, du fait de la combinaison de sa dureté naturelle et d'une réaction chimique se produisant à l'interface silice-oxyde de cérium. Cette réaction conduit à la formation d'une couche de silicate qui fragilise la surface du verre et la rend plus sensible à l'érosion mécanique. Les verres plats, les écrans de téléviseurs, les verres de lunettes et ceux pour l'optique de grande précision sont polis exclusivement avec des poudres d'oxydes de cérium de morphologie adaptée à l'application [25].

Les propriétés chimiques et structurales des terres rares sont également mises à profit dans l'industrie des céramiques techniques : le meilleur exemple est celui de la zircone dont la structure cristalline est stabilisée dans la forme quadratique ou cubique, ou dans un mélange des deux, par ajout de quantités déterminées d'oxyde d'yttrium (1 à 10 % en mole) [26].

II.2.5. Etude bibliographique d'oxydes de terres rares ajoutés dans une matrice polyoléfines

II.2.5.1. Etude de la cristallisation d'une matrice polypropylène contenant l'oxyde de lanthane (La_2O_3) et l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3)

Ce premier article [27] propose l'étude de la cristallisation d'une matrice polypropylène contenant l'oxyde de lanthane (La_2O_3) et l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) à 0,5% en masse. Il a été prouvé que l'addition des deux oxydes de terres rares provoque une augmentation considérable du taux global de cristallisation du polypropylène mais n'influence pas le mécanisme de nucléation ainsi que la croissance des cristaux.

L'analyse des données cinétiques, basé sur les théories de nucléation, montre que l'augmentation du taux de cristallinité du polypropylène est due à la diminution de l'énergie de surface entre les deux surfaces extrêmes.

Le contenu relatif en cristaux de forme β dans les composites est un peu plus élevé que dans le cas de la matrice PP sans les oxydes de terres rares. Cependant, le contenu en cristaux de forme β dans la matrice sans les traceurs et les composites est très faible comparé à la forme α . De ce fait, l'influence de la forme β peut être négligée par rapport à la cinétique de cristallisation.

II.2.5.2. Etude de la cristallisation d'une matrice polypropylène contenant l'oxyde d'yttrium (Y₂O₃), l'oxyde de néodyme (Nd₂O₃) et l'oxyde d'holmium (Ho₂O₃)

Dans cet article [28] l'effet d'une poudre fine d'Y₂O₃, Nd₂O₃ et Ho₂O₃, à la concentration d'1% en masse, dans la structure cristalline du polypropylène a été étudié avec les techniques de SAXS et DSC. Les résultats ont montrés que l'addition des trois oxydes de terres rares peut augmenter la taille des cristallites de la forme α et le degré de cristallisation du polypropylène à une température de recuit de 120°C et que l'Y₂O₃ et Nd₂O₃ sont des agents β nucleateur du PP.

Tous les échantillons de PP, cristallisés à 132°C, contenant l'Y₂O₃, Nd₂O₃ et Ho₂O₃, indiquent que ces trois oxydes de terres rares sont les agents nucléants des formes α et β du polypropylène à des conditions isothermes.

II.2.5.3. Etude des propriétés rhéologiques dans une matrice polypropylène contenant l'oxyde d'yttrium (Y₂O₃)

Les propriétés rhéologiques et les caractéristiques de cristallisation d'un copolymère polypropylène/éthylène contenant l'oxyde d'yttrium (Y₂O₃) autant que charge ont été étudié par un viscosimètre cône-plan et de la DSC [29].

L'oxyde d'yttrium a un effet important dans le matériau polymère résultant. Contrairement à d'autres agents nucléants, l'addition d'oxyde d'yttrium produit une augmentation au module de flexion et la résistance au choc sur barreau entaillé d'après Izod. L'ajout d'oxyde d'yttrium d'1 à 5% améliore nettement la stabilité thermique de polypropylène et du copolymère polypropylène/éthylène, la température de décomposition augmente d'un facteur 30-40°C.

Les mesures de viscosités ont montré que l'indice de viscosité du copolymère polypropylène/éthylène contenant l'oxyde d'yttrium (Y₂O₃) et différent de celui sans. L'addition d' l'Y₂O₃ a un effet dans la viscosité du système.

Les caractéristiques de cristallisation montrent que la charge joue un rôle d'agent nucléant, en augmentant le taux de cristallinité du polymère étudié, et en changeant la forme cristalline β .

II.2.5.4. Influence des charges dans les polyoléfines

Puisque la bibliographie dans le domaine de l'ajout d'oxyde de terres rares dans une matrice polyoléfines n'est pas riche, nous sommes aussi intéressés sur des articles traitant l'ajout de charges tel que, carbonate de calcium et le talc, dans les polyoléfines. Afin

d'expliquer l'étude des propriétés mécaniques et thermiques du système "polypropylène + oxydes de terres rares" nous sommes appuyés sur des recherches traitant l'étude de l'influence de charges (carbonate de calcium et talc) dans les matrices polyoléfiniques [30-35].

Pour des faibles tractions, l'addition de charges augmente le module d'Young et diminue la contrainte maximale indépendamment du type de la charge. L'allongement à la rupture augmente avec l'incorporation initiale de charges mais diminue à des chargements élevés.

Du point de vue du choix de particules rigides en tant que charges, les résultats dans la littérature indiquent qu'il existe une fenêtre optimale de la taille des particules qui est favorable à l'amélioration de la ténacité. Les particules qui sont très larges agissent comme des sites initiateurs pour un comportement de craquelures fragiles. D'autre part, les très grosses particules sont difficiles à disperser, en créant des agglomérats qui se comportent comme des grosses particules seules. La taille optimale dépend du processus de mise en œuvre des composés et à la tolérance de la matrice polymère d'accepter des inclusions larges [36,37].

II.2.6. Dangers des oxydes de terres rares durant l'incinération

II.2.6.1. Pyrolyse des terres rares et leur rôle en tant que catalyseur

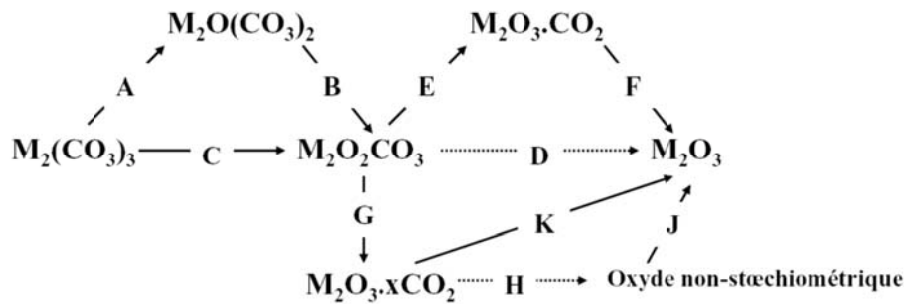
Les oxydes de terres rares ont trouvé de nombreuses applications dans différents domaines. Par exemple, ils sont connus comme étant les catalyseurs les plus actifs et sélectifs pour la réaction de couplage oxydant du méthane pour produire des molécules hydrocarbonés de plus grande masse molaire (principalement d'éthane et d'éthylène) [38-41], un procédé d'importance considérable utilisant les grandes réserves mondiales de gaz naturel. Ils participent également à la catalyse de l'isomérisation du 1-butène [38, 40, 42, 43], l'hydrogénation du 1,3-butadiène, l'addition acétone aldol et la déshydratation/déshydrogénation des alcools [44]. Les oxydes de terres rares sont aussi utilisés comme support pour les métaux qui catalysent la formation de méthanol à partir de CO₂ et H₂.

Les surfaces des oxydes de terres rares ont un caractère basique [43]. Leurs propriétés catalytiques sont dépendantes des méthodes de préparation et des conditions de prétraitement, qui dépendent de la basicité. Les propriétés catalytiques des oxydes de terres rares sont liées en général à leurs propriétés acido-basiques [45].

La décomposition thermique des oxalates métalliques de terres rares dans l'air a été étudiée et rapportée par Wendlandt [46]. Il a classé les oxalates métalliques de terres rares dans trois groupes basés sur leur processus de décomposition : La, Pr, Nd, Sm et Gd (groupe 1); Ce, Pr, Eu et Tb (groupe 2); et Dy, Ho, Er, Yb, Tm et Lu (groupe 3). A partir des courbes de thermolyse de certains d'oxalates de terres rares, Caro et Loriers [47] ont conclu que dans l'aire le carbonate basique (M₂O₂CO₃) est l'intermédiaire caractéristique.

La décomposition des oxalates métalliques de terres rares a aussi été étudiée dans le vide dans le domaine de température [340-440°C]. Ces recherches ont conclu que le comportement des oxalates métalliques de terres rares (à l'exception de l'Europium) est très similaire à celui des oxalates de lanthane. L'ordre de stabilité de ces oxalates, ainsi que celui des intermédiaires normaux et des carbonates basiques est Gd > Sm > Nd > Pr > Ce.

Plusieurs mécanismes possibles de la décomposition de carbonates anhydres de terres rares ont été suggérés par divers auteurs comme c'est montré ci-dessous [48,49].



Le carbonate de lanthane peut décomposer selon le mode C, D ou C, E, F ; le carbonate de cérium par C, D ; le carbonate de praséodyme par C, D ou A, B, D ou C, G, H, J ; le carbonate de néodyme par C, E, F ou C, G, K ou C, D ; le carbonate de samarium, d'europium et de gadolinium par C, G, K et/ou C, D ; le carbonate de terbium par C, D ; le carbonate de dysprosium par C, E, F. Des intermédiaires d'oxycarbonate sont formés à 450°C dans la plupart des cas.

La décomposition de carbonates ou d'oxalates métalliques de terres rares conduit, au final à la formation d'oxydes. Après décomposition thermique, la forme la plus stable est la forme oxyde et c'est pour cette raison que nous avons choisi la forme oxydée des terres rares pour les ajouter dans les matériaux polymère en tant que traceur.

II.2.6.2. Toxicité des cendres des terres rares

Il a eu beaucoup d'intérêt et de préoccupations par rapport à l'absorption des traces de métaux contenus dans les cendres des incinérateurs, parce que l'excès en métaux, entrant par la chaîne d'alimentation à travers l'absorption des plantes, peut être délétère pour la santé humaine. Cependant les études étaient principalement concentrées sur les métaux lourds tel que Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Cd, etc., et peu d'informations sont disponibles pour estimer l'impact environnemental des éléments de terres rares provenant des cendres de déchets.

Les effets positifs des éléments de terres rares dans la production agricole ont été prouvés par les études de Diatloff et al.[50, 51], quand le sol contient de faibles quantités de terres rares [52]. Dans ce travail a été reporté que le La, Ce, Pr et Nd peuvent promouvoir la croissance des racines de noix de coco, de maïs et d'haricot de mungo. En revanche, un taux élevé en terres rares peut conduire à leur diffusion et bioaccumulation dans l'environnement et provoquer une pollution environnementale [53-55].

Zhang et al. [56] ont étudié le contenu en terres rares dans divers cendres issues des déchets et leur risque potentiel dans le sol japonais. Les résultats de ces travaux ont montré que la distribution d'Y, La, Ce, Pr, Nd, Dy, Yb, Ho, Er, Tm, Lu dans ces cendres correspond à leur distribution naturelle. Par contre, la distribution de Sc, Sm, Eu, Gd, Tb dans les cendres issues de ces mêmes déchets ne correspond pas à leur distribution naturelle car certains peuvent s'accumuler dans ces cendres.

Le cérium, avec une moyenne de 26mg/kg, est le plus abondant parmi les éléments de terres rares, suivi par le lanthane (14mg/kg), tandis que le thulium est le moins abondant avec une moyenne de 0,2mg/kg. En général, la moyenne des éléments de terres rares des cendres issus des déchets suit l'ordre suivant : Ce>La=Y>Nd>Gd>Dy>Eu>Tb>Er>Yb>Ho>Tm.

La comparaison du contenu des éléments de terres rares dans les cendres issues des déchets et celui de six principaux sols agricoles japonais indique que l'application de cendres issues de déchets alimentaires, d'animaux et d'horticulture ne provoque pas de problème dans les terres agricoles. Cependant, une application continue de déchets issus de boues

d'épuration ou de mâchefers peut provoquer une accumulation de Sc, Sm et d'Eu dans certains sols.

II.2.6.3. Solubilité et toxicité des chlorures

Nous avons vu que la forme la plus stable des éléments de terres rares est l'oxyde. Les traceurs ajoutés dans les matériaux plastiques sont de la forme oxyde pour éviter la formation de particules intermédiaires. Néanmoins, la pureté des oxydes n'est pas de 100% (les oxydes de terres rares utilisés dans ce rapport ont une pureté de 99,9%) et il se peut que des éléments de terre rares sont présents dans les impuretés.

En faisant les hypothèses suivantes :

- que les impuretés ne sont pas des oxydes mais des métaux de terres rares
- que les matériaux polymères contenant les traceurs vont être incinérés peut-être en présence de PVC
- que les métaux de terres rares, des impuretés des traceurs, peuvent réagir avec le chlore dégagé par l'incinération du PVC,

nous avons voulu étudier l'impact probable de la présence du PVC sur l'incinération de matériaux polymères contenant les traceurs.

Pour évaluer l'impact, nous avons étudié deux paramètres, la toxicité des formes chlorures (**Tableau X**) et la solubilité [16] des chlorures de terres rares (**Tableau XI**).

Terre rares	Toxicité DL 50 orale, rat (mg/kg)	
	Oxyde	Chlorure
Y (Yttrium)	> 5000	> 5000
La (Lanthane)	> 10000	> 4200
Ce (Cérium)	> 5000	> 5300
Nd (Néodyme)	> 1000	> 5250
Eu (Europium)	> 1000	> 5000
Gd (Gadolinium)	> 1000	> 5000
Tb (Terbium)	> 1000	> 5100
Dy (Dysprosium)	> 1000	> 7650
Ho (Holmium)	> 1000	> 7200
Er (Erbium)	> 1000	> 6200
Tm (Thulium)	> 1000	> 6250
Yb (Ytterbium)	> 1000	> 6700

Tableau XVIII : Toxicité DL 50 orale des oxydes et chlorures de terres rares

La toxicité DL 50 orale des chlorures de terres rares est supérieure à celle des oxydes de terres rares ce qui signifie que la forme chlorure est moins toxique que la forme oxyde. Concernant la solubilité, la plupart des chlorures est soluble dans l'eau à température ambiante. Cela n'était pas le cas des oxydes qui sont pour la plupart insolubles dans l'eau, à l'exception de Nd₂O₃, Gd₂O₃, La₂O₃, Er₂O₃ et Y₂O₃ qui sont solubles à des très faibles concentrations.

Chlorure de terres rares	Solubilité en gramme par 100 mL		
	Eau froide	Eau chaude	Autre solvant
Y ₂ Cl ₃	78 à 10°C	82 à 50°C	60,1 à 15°C dans alcool, 60,6 à 10°C dans pyridine
La ₂ Cl ₃	Très soluble	Se décompose	Légèrement dans l'alcool et pyridine, insoluble éther et benzène
CeCl ₂	100	Se décompose	30 dans alcool, soluble dans l'acétone
Nd ₂ Cl ₃	96,7 à 13°C	140 à 100°C	44,5 dans alcool, insoluble dans l'éther
Eu ₂ Cl ₃
Gd ₂ Cl ₃	Soluble	Soluble	...
Dy ₂ Cl ₃	Soluble	Soluble	...
Ho ₂ Cl ₃	Soluble	Soluble	...
Er ₂ Cl ₃	Soluble	Soluble	soluble dans l'alcool
Tm ₂ Cl ₃	Très soluble	...	Très soluble dans l'alcool
Yb ₂ Cl ₃	Très soluble	Très soluble	Soluble dans l'alcool

Table XIX : Solubilité des chlorures de terres rares

II.2.6.4. Conclusion sur la dangerosité des oxydes de terres rares durant l'incinération

Pour commencer l'étude sur la dangerosité des oxydes de terres rares nous avons effectué une recherche bibliographique sur la pyrolyse des éléments de terres rares et leur rôle en tant que catalyseur.

En catalyse, les oxydes de terres rares sont connus comme les catalyseurs les plus actifs et sélectifs pour la réaction de couplage oxydant du méthane à des produits hydrocarbonés de plus grande masse molaire. Ils participent également à la catalyse de l'isomérisation du 1-butène, l'hydrogénation du 1,3-butadiène, l'addition acétone aldol et la déshydratation/déshydrogénation des alcools. Les oxydes de terres rares sont aussi utilisés comme support pour les métaux qui catalysent la formation de méthanol à partir de CO₂ et H₂.

La pyrolyse des métaux de terres rares conduit à la formation de carbonates ou d'oxalates métalliques qui sont facilement oxydés. Après décomposition thermique la forme la plus stable est la forme oxyde. Les traceurs ajoutés dans les matériaux plastiques sont de la forme oxyde pour éviter la formation de particules intermédiaires et les instabilités.

Concernant la toxicité des cendres contenant des terres rares nous nous sommes appuyés sur une étude japonaise traitant de leur risque potentiel dans le sol japonais. D'après cette étude, qui compare le contenu des éléments de terres rares dans les cendres issues des déchets et celui de six principaux sols agricoles japonais, une application continue de déchets issues de boues d'épuration ou de mâchefers peut provoquer une accumulation de Sc, Sm et d'Eu dans certains sols.

L'impact probable de la présence du PVC sur l'incinération de matériaux polymères contenant les traceurs a été évalué en étudiant deux paramètres, la toxicité des formes chlorures et la solubilité des chlorures de terres rares. Les toxicités DL 50 orale montrent que la forme chlorure est moins toxique que la forme oxyde. Concernant la solubilité, la plupart

des chlorures sont solubles dans l'eau à température ambiante. Cela signifie qu'il peut avoir une probable diffusion de la forme chlorure par l'eau, en sachant que les chlorures sont moins toxiques que les oxydes.

II.3. Partie expérimentale

II.3.1. Les échantillons préparés pour les essais mécaniques et thermiques

Pour étudier les propriétés mécaniques et thermiques les échantillons suivants ont été préparés (**Tableau XII**). En ce qui concerne la nomenclature elle s'explique ainsi : PP/traceur_concentration en % massique.

La composition en traceur est aussi calculée en volume, d'après les valeurs de densité données dans le **Tableau XII**, exprimé dans l'unité de ppm.

Nomenclature	Traceur	Composition en masse (%)	Composition en volume en ppm
PP	PP	100	1000000
PP/Y ₂ O ₃ _0,1	Y ₂ O ₃	0,1	303
PP/Y ₂ O ₃ _1		1	3028
PP/CeO ₂ _0,1	CeO ₂	0,1	148
PP/CeO ₂ _1		1	1481
PP/Nd ₂ O ₃ _0,1	Nd ₂ O ₃	0,1	140
PP/Nd ₂ O ₃ _1		1	1402
PP/Gd ₂ O ₃ _0,1	Gd ₂ O ₃	0,1	119
PP/Gd ₂ O ₃ _1		1	1191
PP/Dy ₂ O ₃ _0,1	Dy ₂ O ₃	0,1	111
PP/Dy ₂ O ₃ _1		1	1109
PP/Er ₂ O ₃ _0,1	Er ₂ O ₃	0,1	105
PP/Er ₂ O ₃ _1		1	1045
PP/Yb ₂ O ₃ _0,1	Yb ₂ O ₃	0,1	98
PP/Yb ₂ O ₃ _1		1	984
PP/tous_0,7	Y ₂ O ₃ , CeO ₂ , Nd ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ ,	0,7	927
PP/tous_1	Dy ₂ O ₃ , Er ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃	1	1344

Table XX : Les échantillons préparés pour les études mécaniques et thermiques

II.3.2. Présentation des appareils utilisés

II.3.2.1. Extrudeuse

L'incorporation des traceurs dans le polypropylène a été effectuée par extrusion. Pour chaque échantillon une quantité de 1 kg de polypropylène a été fabriqué en ajoutant 1000µg et 10000µg pour obtenir des teneurs de 1000ppm et 10000ppm respectivement. Les granulés

obtenus par la première extrusion sont passés une deuxième fois dans l'extrudeuse afin d'avoir une meilleure dispersion des traceurs dans la matrice polypropylène.

La réalisation des mélanges a été effectuée dans une extrudeuse bi-vis CLEXTRAL BC-21 équipée de deux vis modulaires corotatives à filets interpénétrés et conjugués. Le diamètre des vis est de 25mm, l'entraxe de 21mm et d'une longueur des vis de 900mm (L/D = 36). La température d'extrusion et la vitesse de rotation sont 210°C et 125rpm respectivement.

Principe

Le mode de convoyage des produits solides est une des premières spécificités de l'extrusion bivi-vis. En effet, contrairement à l'extrusion monovis où le convoyage se fait sous l'effet des forces de frottement qui s'exercent entre les granules, la vis ainsi que le fourreau, le déplacement s'effectue ici grâce au déplacement positif des deux vis interpénétrées. Le système agit alors telle une pompe à engrenage.

De ce fait, le transport de la matière solide peut s'effectuer en l'absence de remplissage complet des chenaux des deux vis. La plupart des machines ne fonctionnent qu'en étant que très partiellement remplies. La deuxième spécificité est la rapidité du mécanisme de fusion, caractéristique essentielle à la réalisation de mélanges. Enfin, la complexité géométrique de la vis liée à la grande variété d'éléments dont on dispose permet d'intervenir sur la position ainsi que l'efficacité de la zone de mélange, de fusion, et donc d'adapter le profil de la vis en fonction des attentes.

Les vis utilisées lors de l'extrusion sont en général bien adaptées aux mélanges de polymères. C'est une alternance compression-malaxeur-contrefilet qui se répète tout le long du profil. En début de vis, le pas est relativement large ce qui permet à la matière de progresser rapidement, la zone en question n'étant alors jamais tout à fait remplie. Ce pas devient alors de moins en moins large, pour atteindre en bout de vis une valeur minimale qui offre une progression moins rapide de la matière, mais qui permet alors de remplir complètement la zone considérée.

La zone de malaxage permet un bon mélange des matériaux. La matière est alors poussée par celle qui la précède. Les contrefilets qui suivent permettent quant à eux un retour en arrière de la matière, jusqu'à 50mm avant pour ceux utilisés ici (contrefilets de 25mm), ce qui entraîne donc un passage supplémentaire dans la partie de malaxage. Par contre, cela nécessite un bon état de fusion de la matière. Ainsi, au début de la vis s'opère un malaxage plutôt mécanique, qui tendra à se développer au cours de l'avancement en une alternance détente-compression (**Figure 7**).

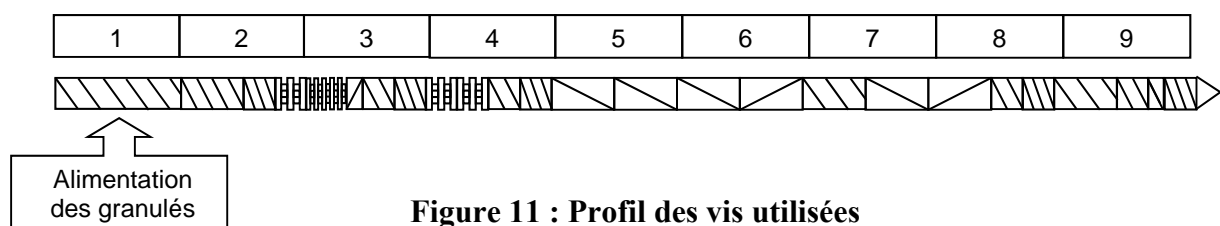


Figure 11 : Profil des vis utilisées

Ensuite, le procédé en lui-même est similaire à l'extrusion classique monovis. En sortie d'extrudeuse, le polymère est refroidi dans un bac d'eau puis convoyé via un tapis roulant, équipé d'un refroidissement à air, vers une guillotine afin de réaliser les granules des mélanges obtenus destinés à l'injection.

Les paramètres :

- Température : le fourreau est chauffé à 220°C
- Débit du mélange de polymères envoyé dans la trémie : 16 kg/h
- Vitesse de rotation des deux vis : 125 tr/min

II.3.2.2. Presse à injecter

Les granulés obtenus ont été injectés, par une presse type Battenfeld Unilog B2/350 Plus, afin d'obtenir des éprouvettes pour réaliser des essais de traction.

Les paramètres de la presse à injecter sont les suivants :

- Température $T_0 = T_1 = T_2 = 220^\circ\text{C}$; $T_3 = T_4 = T_5 = T_6 = T_7 = 0^\circ\text{C}$;
- Vitesse $v_1 = v_2 = v_3 = 10$ (relative par rapport à la vitesse max d'injection) ;
- Vitesse d'injection $v_4 = 15$;
- Course $s_1 = 100$ mm ; $s_2 = 98$ mm ; $s_3 = 98$ mm ; $s_4 = 16$ mm
- Temps $t_1 = 4\text{s}$, $t_2 = 4,1\text{s}$; $t_3 = 4,2\text{s}$; $t_4 = 5\text{s}$;
- Pression d'injection $P_1 = 30$ bars ; Pression de maintien $P_1 = 25\text{bars}$;
- Temps de cycle : 8s

II.3.2.3. Essais mécaniques

Le comportement mécanique des mélanges a été réalisé à partir d'essais de traction uniaxiale sur une machine type MTS 2/M à une vitesse de 250 mm/min pour tous les mélanges. L'ensemble des résultats a été traité à l'aide du logiciel TestWorks[®] faisant partie intégrante du processus.

Paramètres de traction

Les éprouvettes ont été élaborées par injection. Ce sont des éprouvettes normées de type haltère aux dimensions suivantes :

- Largeur : 5 mm ;
- Distance entre mors : 30 mm ;
- Epaisseur moyenne : 2mm.

Conditions expérimentales :

- Température de la pièce : $22 \pm 1^\circ\text{C}$;
- Humidité relative : $55 \pm 5\%$.

II.3.2.4. DSC - Calorimétrie Différentielle à Balayage

L'analyse thermique englobe toute une série de techniques de caractérisation des matériaux fondées sur l'étude de la variation d'une propriété physique en fonction de la température. Il s'agit essentiellement d'approches macroscopiques du comportement des matériaux, qui font intervenir des considérations de thermodynamique d'états d'équilibre et des ions de processus irréversibles, de cinétique, de changements d'états (phénomènes de transition).

Dans le cas spécifique des matériaux macromoléculaires, ou polymères, l'analyse de la réponse thermique permet de mettre en évidence et donc de donner une interprétation microscopique des phénomènes tels que la transition vitreuse, la fusion/cristallisation, le vieillissement chimique ou physique, la ségrégation de phases...

Pour effectuer ces mesures, l'appareillage utilisé est une DSC 30 de Mettler-Toledo SA. La vérification de calibrage est effectuée grâce à un échantillon de zinc, permettant d'obtenir une bonne précision sur les mesures des températures et des chaleurs caractéristiques, $0,5^\circ\text{C}$ et $0,5\text{J/g}$ respectivement. L'erreur réalisée sur la mesure de la chaleur de fusion est cependant

estimée à 3J/g, car celle-ci dépend également du positionnement des limites d'intégration et de la ligne de base utilisée. Une erreur de 3J/g sur la chaleur de fusion implique une erreur d'environ 1% sur le taux de cristallinité.

Le cycle de température utilisé pour mesurer les caractéristiques thermiques du polypropylène est le suivant :

- un équilibre à 0°C
- une rampe en température de 10°C/min jusqu'à 210°C
- une isotherme pendant 5 min
- une rampe en température de 20°C/min jusqu'à 0°C
- un équilibre à 0°C
- une rampe en température de 10°C/min jusqu'à 210°C

La température de cristallisation est mesurée lors de la descente en température, la température et la chaleur de fusion sont relevées lors de la seconde montée en température.

II.3.2.5. MEB - Microscopie électronique à Balayage

Par cette technique, nous observons la topographie de surface des échantillons. Les images réalisées sont dites images de topographie ou images en électrons secondaires. Les électrons secondaires sont les électrons, de faibles énergies, issues de l'ionisation des atomes de l'extrême surface du matériau par les électrons incidents dits primaires composant le faisceau d'électrons. Étant donné qu'ils proviennent des couches superficielles du matériau, les électrons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés par le détecteur. Ces électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

Pratiquement, les surfaces observées ont été obtenues par fracture à froid de morceaux de jons extrudés (après une trempe de quelques minutes dans l'azote liquide). Des échantillons entaillés sont trempés quelques minutes dans l'azote liquide puis fracturés. L'entaille est réalisée avec une lame de cutter, celle-ci permet d'amorcer la fracture qui de fait se développe autour des nodules ou à l'interface, ce qui permet de révéler la morphologie. Les surfaces à observer sont préalablement métallisées avec un mélange or, palladium : Au/Pd.

Le microscope électronique à balayage employé est un Hitachi de type S800. Il s'agit d'un MEB à émission de champ travaillant sous ultravide obtenu à l'aide de pompes ioniques. La tension d'accélération des électrons est de 15 kV.

II.3.2.6. DMTA - Analyse Thermomécanique Dynamique

Le Rheometrics Dynamic Analyser (RDA2) est un spectromètre mécanique dynamique de la société RHEOMATRICES. Il permet de mesurer les propriétés rhéologiques d'un matériau en mode oscillatoire, dans des conditions de déformation, fréquence et température contrôlées.

Dans le principe, l'appareil impose une déformation $\varepsilon(t)$ sinusoïdale (ou une contrainte $\tau(t)$ à laquelle le matériau répond par une contrainte (ou une déformation). Cette réponse se divise en deux parties :

- la composante élastique, G' en phase avec la sollicitation
- la composante visqueuse, G'' en déphasage avec la sollicitation
- à partir de ces deux valeurs est déduit l'amortissement $\tan\delta = G''/G'$

Les valeurs de G' , G'' et $\tan\delta$ sont calculées directement à partir des informations collectées par la machine aux cours des essais.

Les essais ont été réalisés à l'état solide et ont été obtenus en torsion rectangulaire dynamique sur des éprouvettes parallélépipédiques dans la gamme de température -60°C à 60°C , à la vitesse de chauffage de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et à la pulsation de fréquence $6,28 (2\pi)$ rad/s.

II.3.3. Résultats et Discussion

II.3.3.1. Essais Mécaniques

Pour tous nos essais nous avons obtenu des courbes du type "matériaux ductiles avec seuil d'écoulement" (Figure 8). Le maximum au seuil d'écoulement correspond à l'apparition du phénomène de striction. Une réduction de section pouvant aller jusqu'à 1/3 pour les matériaux semi-cristallins s'amorce et se propage ensuite, à charge quasiment constante, jusque dans les têtes d'éprouvettes, avant d'atteindre la rupture. Cet étirage se traduit par une très forte orientation moléculaire. La limite élastique, ou mieux, limite de linéarité, correspond au point de décollement de la tangente à l'origine et de la courbe de comportement.

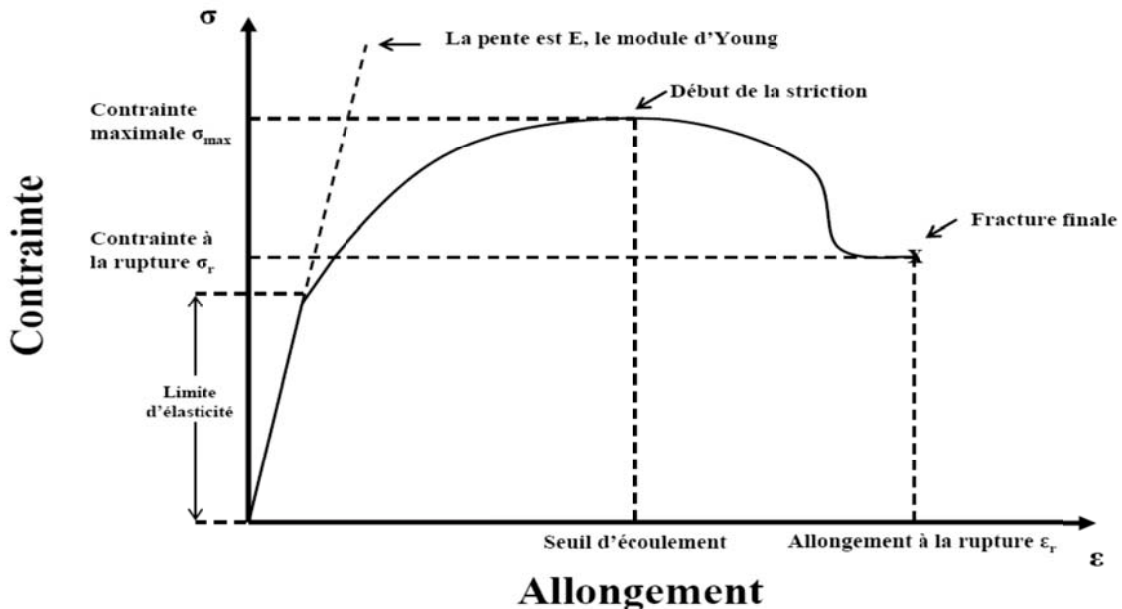


Figure 12 : Courbe contrainte-allongement de type matériaux ductiles avec seuil d'écoulement

Lors d'un essai de traction sur une éprouvette ISO, on constate d'abord un allongement qui correspond à une déformation des sphérolites, puis un blanchiment au cœur de l'éprouvette signe d'une diffusion de la lumière provoquée par une microfissuration intersphérolitique.

Si le refroidissement de la pièce a été suffisamment énergétique, la peau ne se fissure pas. On observe alors un seuil d'écoulement, puis une striction et une élongation très importante à contrainte constante produisant la formation de fibres dans le matériau. Les chaînes de la partie amorphe du polymère sont alors très orientées parallèlement à la direction de l'effort et relient les lamelles cristallines. Le taux d'orientation augmente quand on augmente la vitesse de traction. La structure sphérolitique est complètement détruite.

Les résultats obtenus pour les essais mécaniques sont donnés dans le **Tableau XIII**.

Echantillons	Module d'Young (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)
PP	982.5 ± 28.8	50.5 ± 0.5	99.7 ± 5.4	32.5 ± 0.4
PP/Y ₂ O ₃ _0,1	952.9 ± 23.4	50.2 ± 0.3	67.8 ± 7.9	32.4 ± 0.3
PP/Y ₂ O ₃ _1	988.5 ± 44.3	50.9 ± 0.7	43.5 ± 23.5	33.7 ± 0.7
PP/CeO ₂ _0,1	974.4 ± 28.5	50.5 ± 0.4	42.5 ± 14	32.7 ± 0.2
PP/CeO ₂ _1	965.9 ± 28.7	50.8 ± 0.2	41.7 ± 12.7	33.8 ± 0.1
PP/Nd ₂ O ₃ _0,1	918.2 ± 17.4	48.8 ± 0.4	78.6 ± 6.6	32.3 ± 0.4
PP/Nd ₂ O ₃ _1	913.8 ± 11.6	49.0 ± 0.4	62.8 ± 7.7	32.8 ± 0.2
PP/Gd ₂ O ₃ _0,1	898.9 ± 22.5	49.1 ± 0.5	67.7 ± 16.1	32.6 ± 0.3
PP/Gd ₂ O ₃ _1	842.6 ± 28.4	48.9 ± 0.4	72.7 ± 6.1	32.9 ± 0.3
PP/Dy ₂ O ₃ _0,1	922.8 ± 12.1	48.7 ± 0.4	110.3 ± 9.2	32.3 ± 0.2
PP/Dy ₂ O ₃ _1	937.7 ± 23.6	50.4 ± 0.1	35.2 ± 3.1	33.8 ± 0.1
PP/Er ₂ O ₃ _0,1	904.0 ± 26.1	48.7 ± 0.3	93.0 ± 8.7	32.2 ± 0.2
PP/Er ₂ O ₃ _1	885.2 ± 19.5	48.8 ± 0.2	92.9 ± 5.3	32.5 ± 0.1
PP/Yb ₂ O ₃ _0,1	909.5 ± 21.1	49.1 ± 0.4	95.1 ± 4.6	32.5 ± 0.1
PP/Yb ₂ O ₃ _1	912.3 ± 34.7	49.6 ± 0.1	71.7 ± 6.3	33.1 ± 0.1
PP/tous_0,7	900.4 ± 16.5	49.4 ± 0.2	83.6 ± 9.0	32.7 ± 0.3
PP/tous_1	912.9 ± 24.6	49.8 ± 0.1	64.1 ± 15.9	33.3 ± 0.1

Tableau XXI : Paramètres mécaniques de traction d'éprouvettes de PP contenant les traceurs

Afin d'avoir une meilleure compréhension des essais mécaniques nous avons étudié les différents paramètres (Module d'Young, Contrainte maximale, Allongement à la rupture et Contrainte à la rupture) singulièrement.

II.3.3.1.1. Module d'Young

Le diagramme du module d'Young en fonction des traceurs et les concentrations en traceur est donné dans la **Figure 9**.

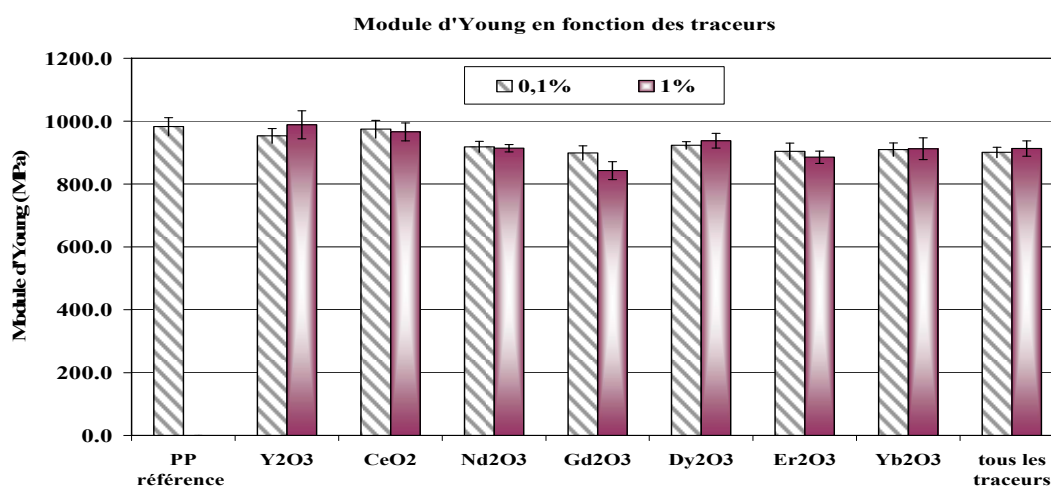


Figure 13 : Module d'Young en fonction des traceurs et la concentration en traceur

L'ajout de 0,1 ou 1% de traceur dans le polypropylène ne joue pas un rôle très important sur le module d'Young. Les valeurs obtenues sont proches et les faibles écarts observés sont

noyés dans l'incertitude. L'ajout d'une charge minérale devrait augmenter le Module d'Young, mais puisque les quantités ajoutées sont faibles, un tel effet n'est pas démontré.

II.3.3.1.2. Contrainte maximale

Le diagramme de la contrainte maximale en fonction des traceurs et les concentrations en traceur est donné dans la **Figure 10**.

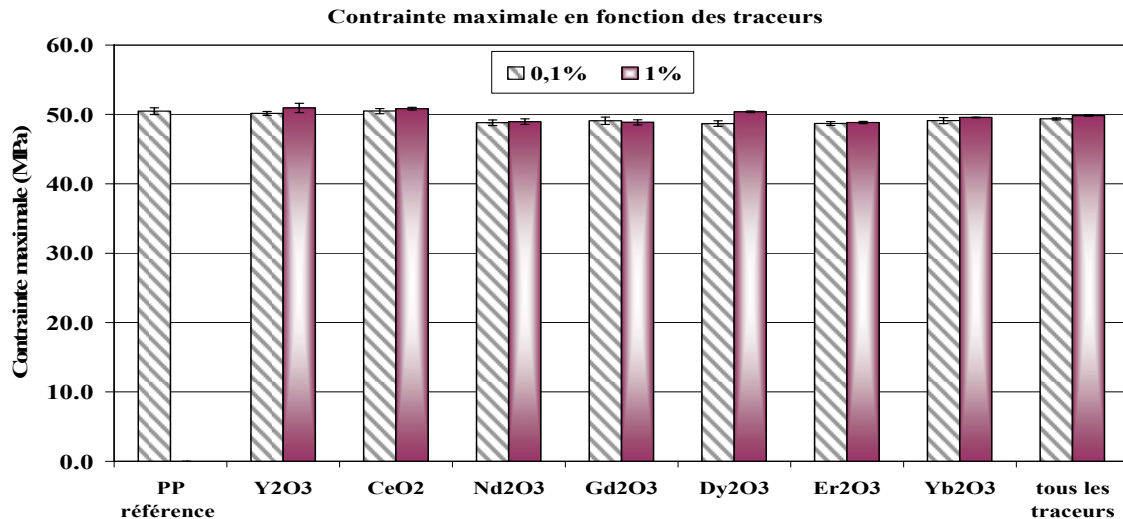


Figure 14 : Contrainte maximale en fonction des traceurs et la concentration en traceur

La valeur de la contrainte maximale est la même dans le cas du PP référence et des échantillons contenant l'oxyde d'yttrium et l'oxyde de cérium. Dans les autres cas la contrainte maximale diminue de 0,5 à 1MPa.

II.3.3.1.3. Allongement à la rupture

Le diagramme de l'allongement à la rupture en fonction des traceurs et les concentrations en traceur est donné dans la **Figure 11**.

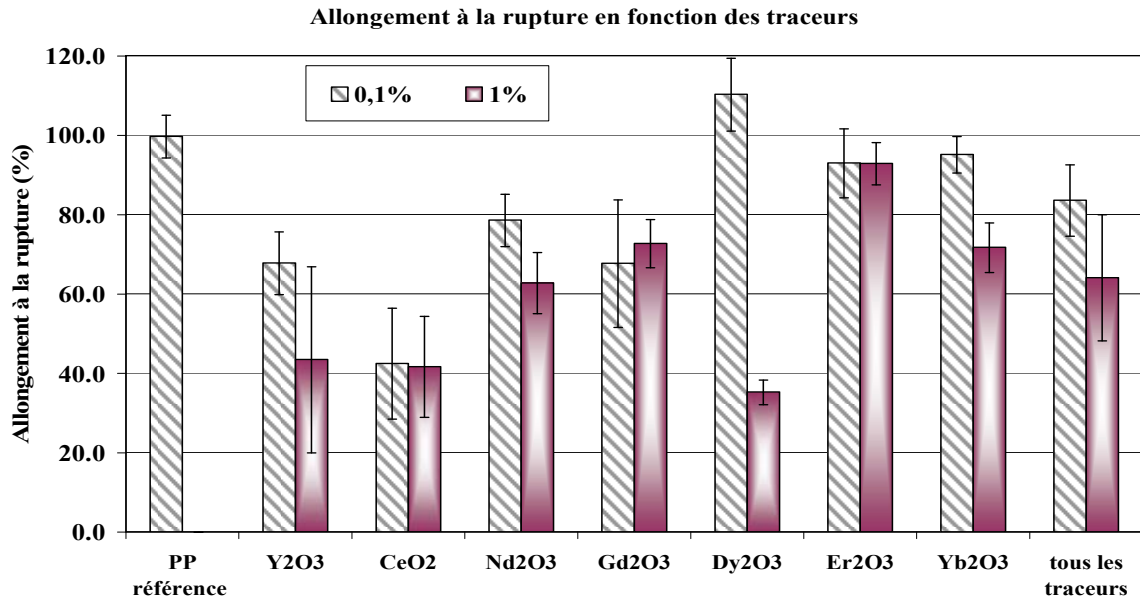


Figure 15 : Allongement à la rupture en fonction des traceurs et la concentration en traceur

L'allongement à la rupture diminue en ajoutant des oxydes de terres rares, et plus spécialement quand on augmente la teneur en traceur, comparé au PP référence. Cette diminution survient du fait que l'allongement expérimenté par la matrice polymère est plus important que l'allongement mesuré des éprouvettes. Bien que les éprouvettes sont composées d'une partie de charge et d'une partie de matrice polymère, tout l'allongement provient de la matrice si la charge est rigide. Dans notre cas il existe une bonne adhésion entre la charge et la matrice, le chemin de la fracture tend d'aller de particule en particule en diminuant ainsi l'allongement à la rupture.

II.3.3.1.4. Contrainte à la rupture

En ce qui concerne la contrainte à la rupture il n'existe pas d'écart significatif entre le PP référence et les échantillons contenant les oxydes de terres rares. La différence trouvée est comprise dans les incertitudes des mesures.

II.3.3.2. DSC

Les résultats obtenus pour les enthalpies de fusion et de cristallisation, les températures de fusion et de cristallisation ainsi que le taux de cristallinité sont données dans le **Tableau XIV**. A partir des essais DSC, la température de transition vitreuse n'a pas pu être déterminée puisque le polypropylène utilisé a un taux de cristallinité élevé.

Echantillons	ΔH_{fusion} (J/g)	T_{fusion} (°C)	$\Delta H_{\text{cristallisation}}$ (J/g)	$T_{\text{cristallisation}}$ (°C)	Taux de cristallinité (%)
PP	-110.3	166.7	100	105	52.8
PP/Y ₂ O ₃ _0,1	-112.6	166.5	102.6	106.9	53.8
PP/Y ₂ O ₃ _1	-112.7	166.6	102.6	105.9	53.4
PP/CeO ₂ _0,1	-109.7	166.1	99.5	108.1	52.4
PP/CeO ₂ _1	-108	166.3	99	107.4	51.2

PP/Nd ₂ O ₃ _0,1	-108.2	167.1	98.8	106.3	51.7
PP/Nd ₂ O ₃ _1	-111.6	166	98.4	106.3	52.9
PP/Gd ₂ O ₃ _0,1	-109.4	166.1	99.3	108.4	52.3
PP/Gd ₂ O ₃ _1	-111.4	167.2	102.4	108.3	52.8
PP/Dy ₂ O ₃ _0,1	-109	167	99.4	105.1	52.1
PP/Dy ₂ O ₃ _1	-107.7	167.1	97.7	107.6	51.0
PP/Er ₂ O ₃ _0,1	-107	166.6	96.3	105.5	51.1
PP/Er ₂ O ₃ _1	-108.4	166.4	98.3	105.9	51.3
PP/Yb ₂ O ₃ _0,1	-111.2	166.8	101.1	105.9	53.2
PP/Yb ₂ O ₃ _1	-108.6	166.8	99.2	106.1	51.4
PP/tous_0,7	-109.9	166	99.4	106.5	52.5
PP/tous_1	-109	165.7	98.8	108.8	51.6

Tableau XXII : Paramètres thermiques des mélanges PP - traceurs

Afin d'avoir une meilleure compréhension des essais thermiques, nous avons étudié les différents paramètres (les enthalpies de fusion et de cristallisation, les températures de fusion et de cristallisation ainsi que le taux de cristallinité) singulièrement.

II.3.3.2.1. Température de fusion et de cristallisation

Le diagramme des températures de fusion et de cristallisation en fonction des traceurs et les concentrations en traceur est donné dans la **Figure 12**.

Pour la température de fusion, les valeurs obtenues sont très proches et les différences observées sont comprises dans les incertitudes des mesures. En ce qui concerne la température de fusion une légère augmentation d'1 à 2°C est observée pour les échantillons contenant des oxydes de terres rares.

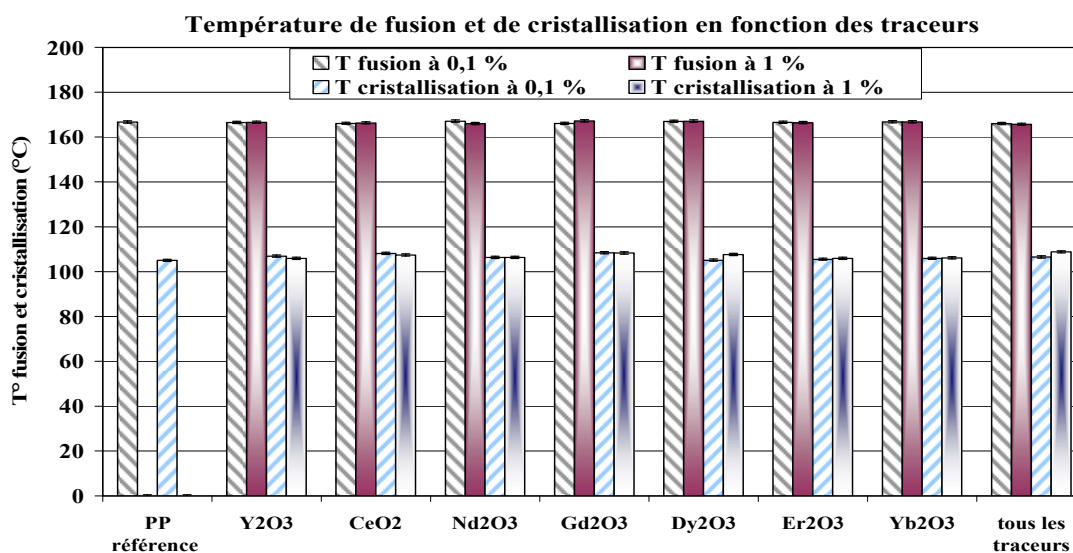


Figure 16 : Températures de fusion et de cristallisation en fonction des traceurs et la concentration en traceur

II.3.3.2.2. Enthalpie de fusion et de cristallisation

Le diagramme des enthalpies de fusion et de cristallisation en fonction des traceurs et les concentrations en traceur est donné dans la **Figure 13**.

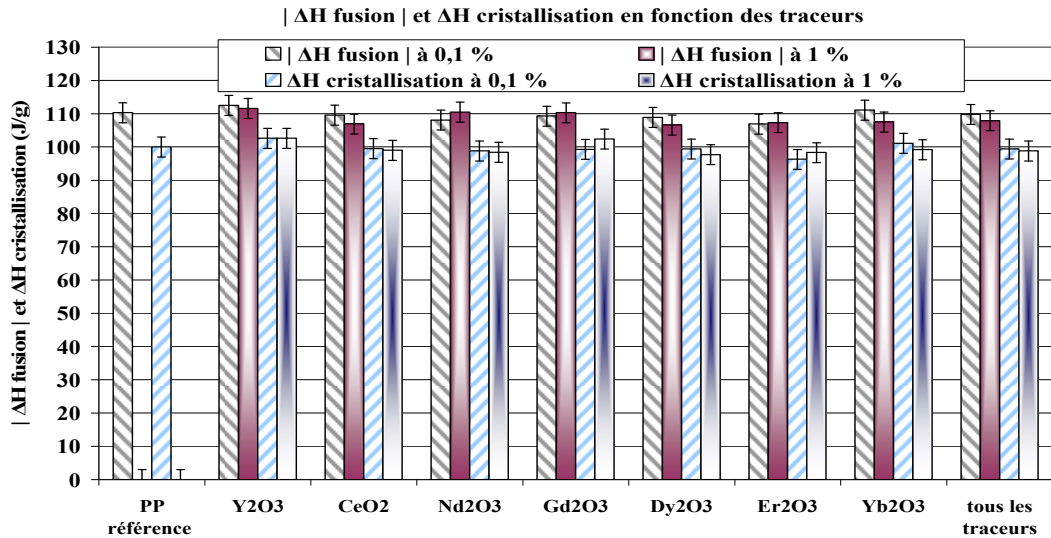


Figure 17 : Enthalpies de fusion et de cristallisation en fonction des traceurs et la concentration en traceur

A partir des valeurs obtenues nous observons de légères différences entre les enthalpies de fusion et de cristallisation de l'ordre de 1 à 3J/g. Ces différences sont de l'ordre des incertitudes de l'appareil et des mesures. Le fait d'ajouter 0,1 et 1% d'oxyde de terres rares dans la matrice polypropylène n'influence pas les enthalpies de fusion et de cristallisation.

II.3.3.2.3. Taux de cristallinité

Le diagramme du taux de cristallinité en fonction des traceurs et les concentrations en traceur est donné dans la **Figure 14**.

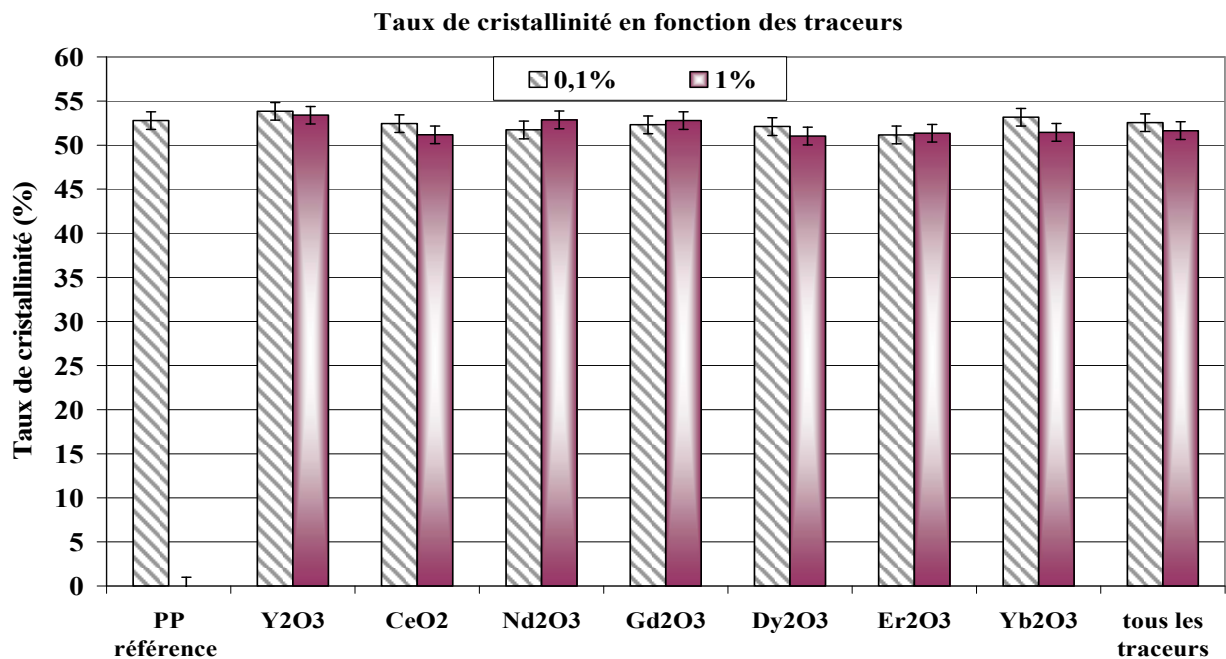


Figure 18 : Taux de cristallinité en fonction des traceurs et la concentration en traceur

D'après la bibliographie, les caractéristiques de cristallisation montrent que la charge (oxyde de terre rare) joue un rôle d'agent nucléant, en augmentant le taux de cristallinité de la matrice polymère. Nous observons que des faibles différences entre le PP référence et les échantillons contenant les oxydes de terres rares. Cela montre que l'influence de la charge, même si elle peut jouer le rôle d'agent nucléant, à des concentrations de 0,1 et 1% n'influence pas le taux de cristallinité.

II.3.3.3. DMTA

Les réponses de la composantes élastique G' et visqueuse G'' ainsi que l'amortissement $\tan\delta = G''/G'$, ont été tracé en fonction de trois échantillons, le PP référence et le PP contenant 0,1 et 1% d'oxyde de cérium (CeO_2).

En observant le comportement viscoélastique du PP référence par rapport aux échantillons contenant l'oxyde de cérium à des concentrations de 0,1 et 1% dans le domaine de -40 à 60°C nous remarquons un comportement similaires pour les trois échantillons. Les composantes G' et G'' sont les même dans tout le domaine étudié.

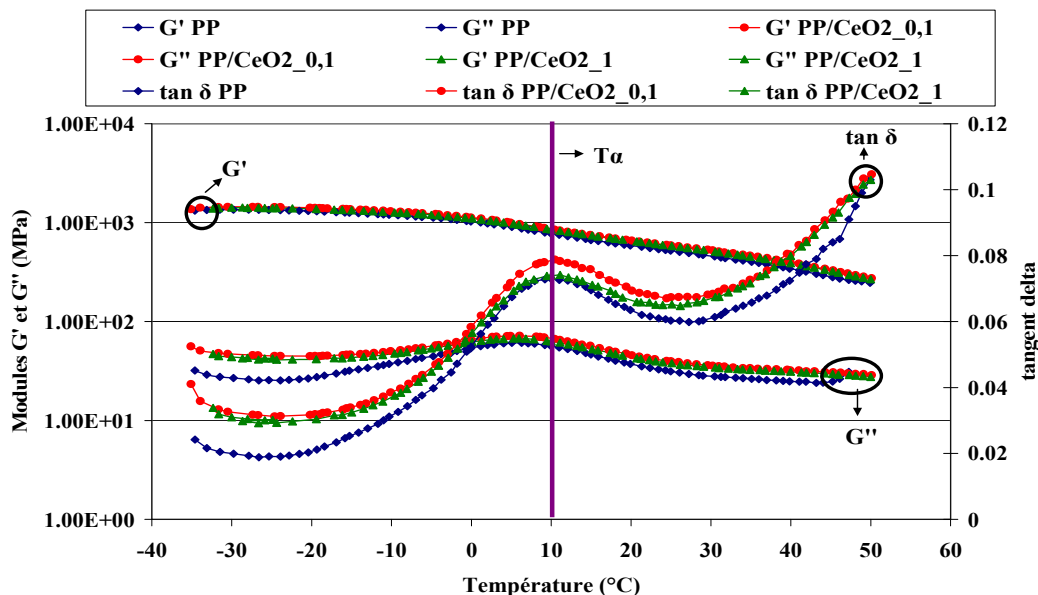


Figure 19 : Les composantes G' , G'' et $\tan\delta$ en fonction d'oxyde de cérium

Pour la $\tan \delta$ les trois échantillons étudiés présentent un maximum à 10°C , qui correspond à la Température T_α . Cette valeur est la même pour tous les échantillons étudiés. Cela prouve que l'ajout de 0,1 à 1% d'oxyde de cérium dans la matrice polypropylène n'influence pas le comportement de la matrice dans le domaine de la transition vitreuse.

II.3.3.4. MEB

Un des paramètres les plus importants de notre étude est la dispersion des traceurs dans la matrice polymère et cela pour deux raisons. La première est que la bonne dispersion des traceurs dans la matrice permettra une bonne détection par spectrométrie de fluorescence X pour une surface donnée. Deuxièmement, mieux la charge-traceur est dispersée dans la matrice moins sa présence influencera les propriétés mécaniques.

La dispersion des traceurs dans la matrice polypropylène est étudiée par la microscopie électronique à balayage. Dans un premier temps, deux des traceurs, l'oxyde de gadolinium et l'oxyde de néodyme ont été testés. Les images obtenues sont présentées dans la suite.

II.3.3.4.1. Analyse de l'oxyde de gadolinium

L'étude à commencer par l'analyse des images MEB de la poudre d'oxyde de gadolinium qui a pour premier objectif la validation de la taille granulométrique des traceurs et deuxièmement d'étudier leur morphologie (**Figure 16**).

L'oxyde de gadolinium présente une morphologie rectangulaire avec une distribution de taille variant de 1 μ m à 5 μ m. Dans les images MEB C et D on peut voir les particules d'oxyde de gadolinium dispersées dans la matrice polypropylène et remarquer leur morphologie rectangulaire et leur taille de 2-3 μ m.

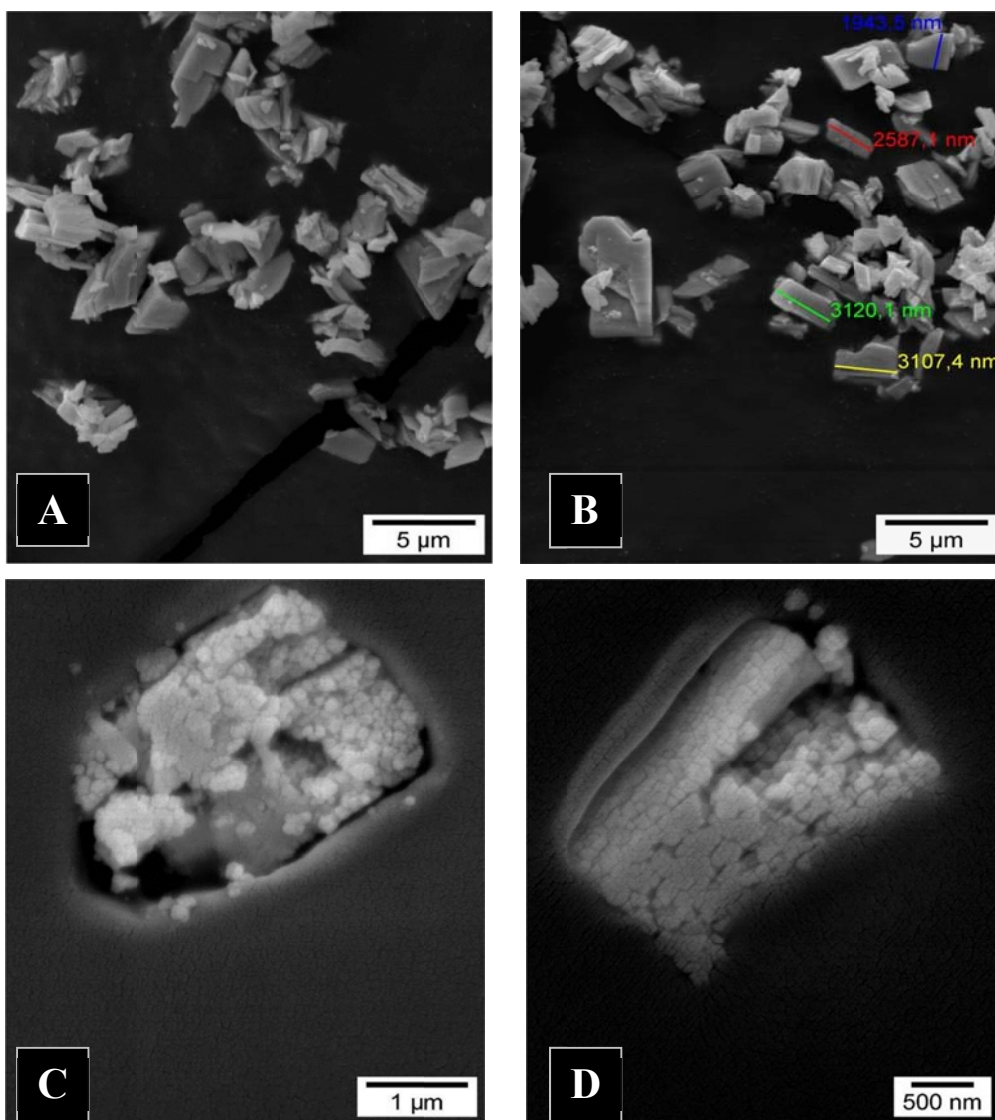


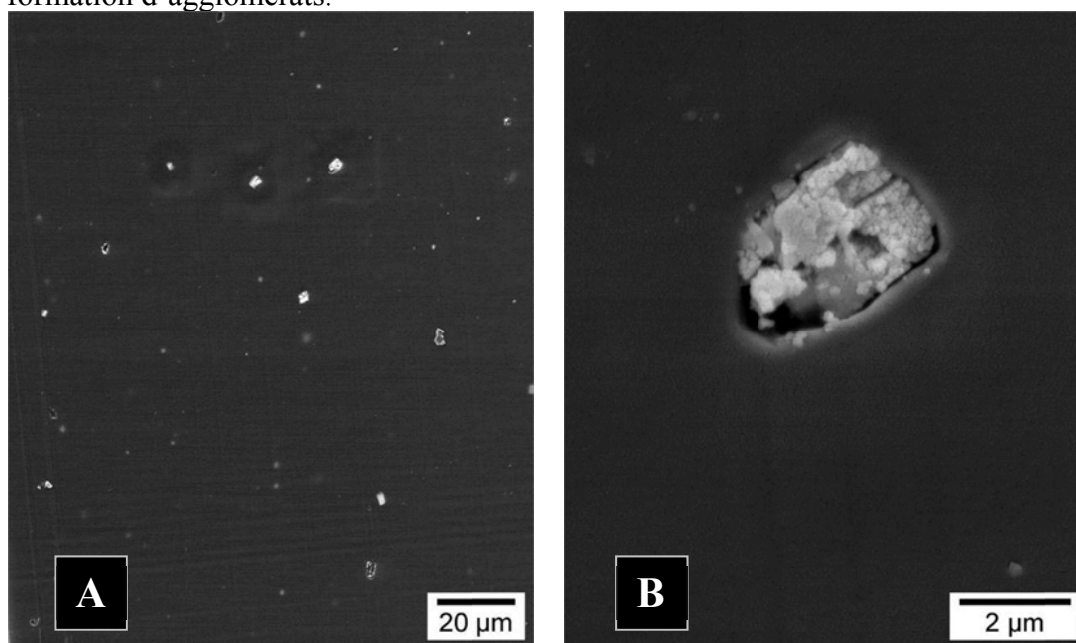
Figure 20 : A et B – Images MEB de la poudre de l'oxyde de gadolinium, C et D - Image MEB de particules d'oxyde de gadolinium dispersées dans la matrice polypropylène

II.3.3.4.2. Analyse de l'échantillon PP/Gd₂O₃_1

Après avoir étudié la poudre d'oxyde de gadolinium nous avons procédé à l'analyse d'image d'échantillons de polypropylène contenant le Gd₂O₃ à 1% en masse (**Figure 17**). Dans les images MEB suivantes deux types d'analyses sont proposées. La première, images A et B, est une analyse d'échantillon entaillé et métallisé par un mélange or/palladium, tandis que les images C et D sont obtenues par une fracture à froid dans l'azote liquide des échantillons.

Les images obtenues sur des échantillons entaillés et métallisés sont d'une meilleure qualité que celles obtenues sur des échantillons fracturés à froid dans l'azote liquide. Dans les deux cas, nous pouvons voir l'oxyde de gadolinium dispersé dans la matrice polypropylène.

Durant les analyses en MEB nous avons balayé une surface de 0,5 à 1cm² et les images obtenues sont représentatives des échantillons analysés. A partir des ces images, nous remarquons une très bonne dispersion d'oxyde de gadolinium dans la matrice polypropylène, sans formation d'agglomérats.



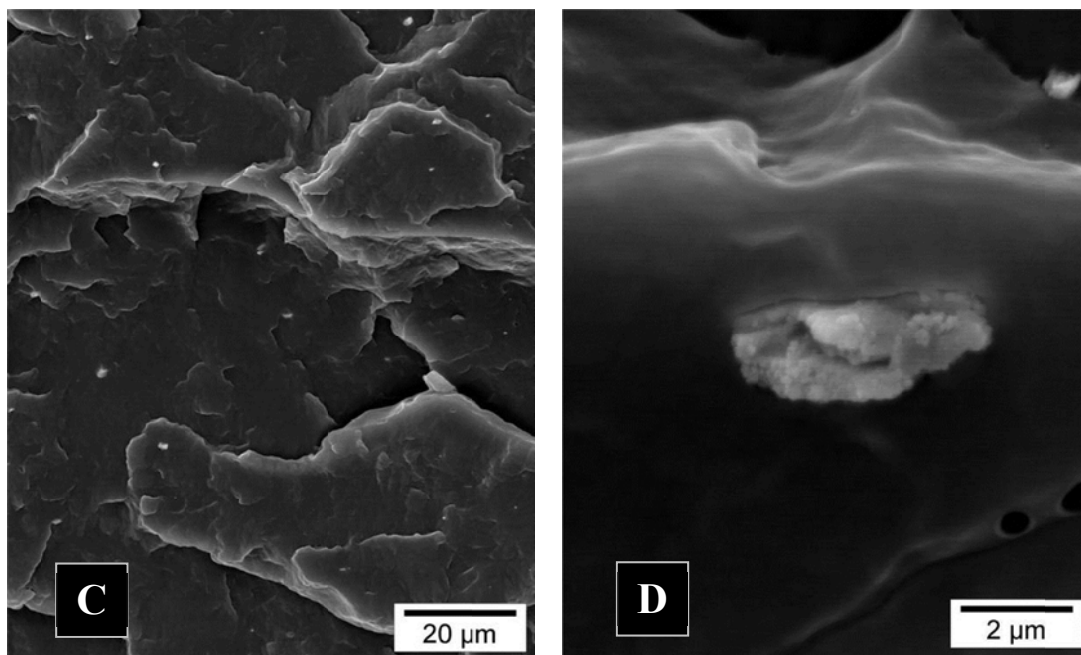
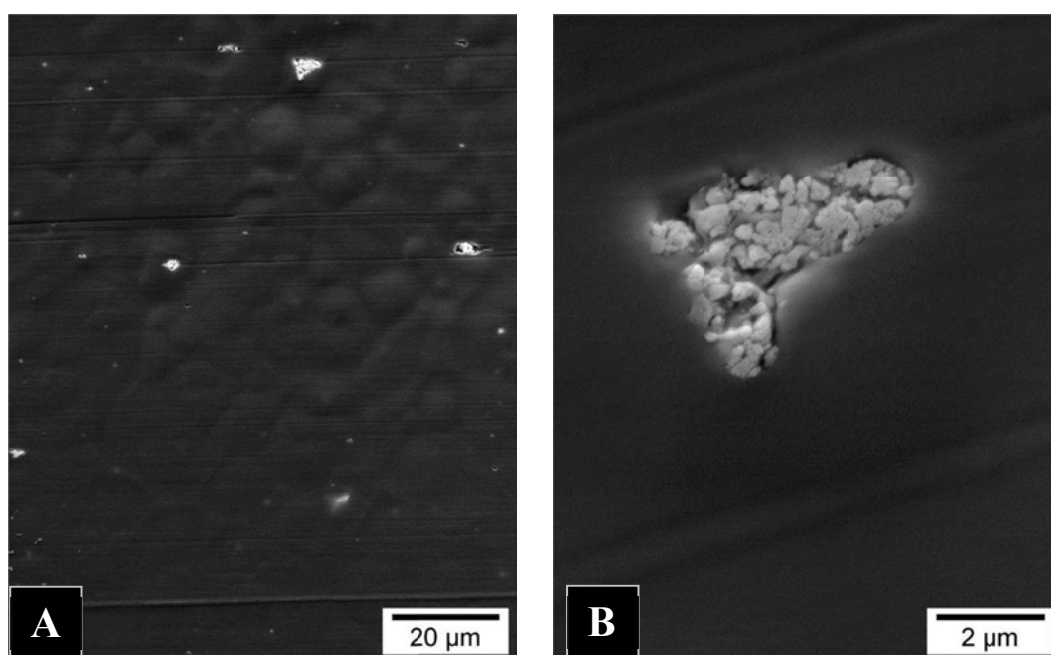


Figure 21 : A et B – Images MEB d'échantillons entaillés et métallisés par un mélange or/palladium de particules d'oxyde de gadolinium dispersées dans la matrice PP à 1%, C et D - Image MEB d'échantillons fracturés à froid dans l'azote liquide de particules d'oxyde de gadolinium dispersées dans la matrice PP à 1%

II.3.3.4.3. Analyse de l'échantillon PP/Nd2O3_1

Pour avoir une meilleure représentation de la dispersion des traceurs dans la matrice polypropylène nous avons aussi étudié des images d'échantillons de polypropylène contenant le Nd_2O_3 à 1% en masse (**Figure 18**). Dans les images MEB suivantes, deux types d'analyses sont proposés. La première, images A et B, est une analyse d'échantillon entaillé et métallisé par un mélange or/palladium, tandis que les images C et D sont obtenues par une fracture à froid dans l'azote liquide des échantillons.



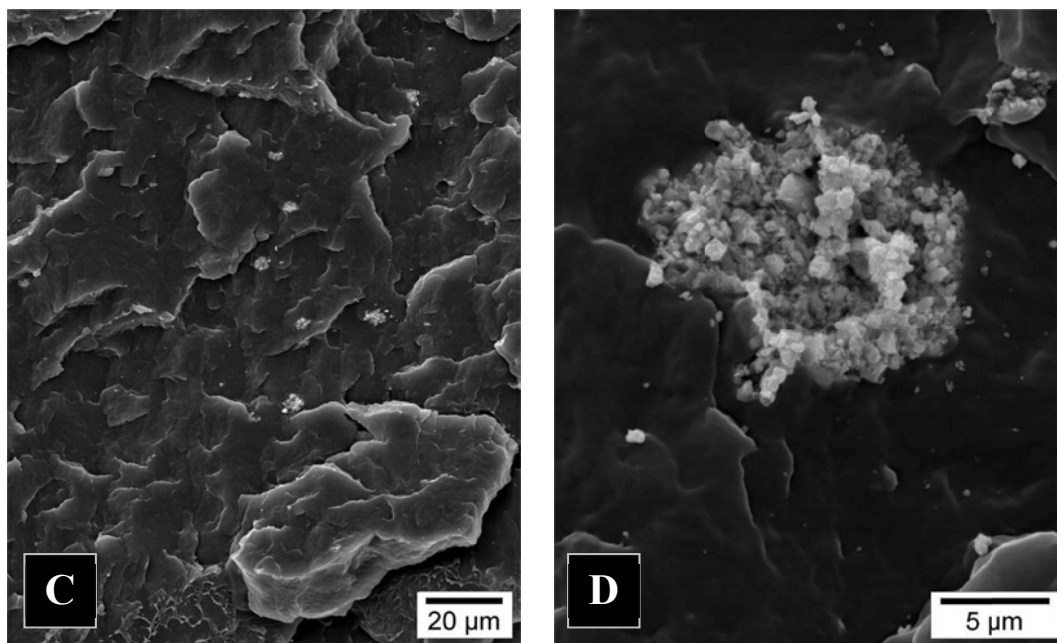


Figure 22 : A et B – Images MEB d'échantillons entaillés et métallisés par un mélange or/palladium de particules d'oxyde de néodyme dispersées dans la matrice PP à 1%, C et D - Image MEB d'échantillons fracturés à froid dans l'azote liquide de particules d'oxyde de néodyme dispersées dans la matrice PP à 1%

Comme c'était le cas pour l'oxyde de gadolinium, les images obtenues sur des échantillons entaillés et métallisés sont d'une meilleure qualité que celles obtenues sur des échantillons fracturés à froid dans l'azote liquide. Dans les deux cas, nous pouvons voir l'oxyde de néodyme dispersé dans la matrice polypropylène.

De même que pour les échantillons avec l'oxyde de gadolinium, nous avons balayé une surface de 0,5 à 1cm² et les images obtenues sont représentatives des échantillons analysés. A partir de ces images nous avons remarqué une très bonne dispersion d'oxyde de néodyme dans la matrice polypropylène, sans formation d'agglomérats. La taille des particules d'oxyde de néodyme est plus grande, de l'ordre de 3 à 5µm, et de différente morphologie que l'oxyde de Gd₂O₃.

II.4. Etude du vieillissement climatique

II.4.1. Introduction

Après avoir traité la détection des traceurs et caractérisé les matériaux tracés, la prochaine étape était d'étudier le vieillissement climatique des matériaux tracés avec les oxydes de terres rares pour avoir une meilleure compréhension de leurs effets sur le vieillissement et la stabilité thermique.

Le facteur prépondérant dans le processus de vieillissement est souvent l'exposition au soleil, en particulier aux radiations ultraviolettes. Le rayonnement ultraviolet à des longueurs d'onde entre 280 et 400 nm ne représente que 6 % de l'intensité totale du spectre solaire à la surface de la terre. Cependant, dans la région ultraviolette, l'énergie des photons est du même ordre de grandeur que l'énergie d'une liaison chimique.

Lorsque les produits à base de polymères sont exposés au rayonnement ultraviolet, ils peuvent se dégrader en raison de l'absorption de l'énergie lumineuse par des groupes

chimiques présents, soit dans le polymère même, soit dans ses additifs ou ses impuretés. Cette absorption peut provoquer une photolyse qui correspond à la rupture des liaisons chimiques et à la création de radicaux libres. La longueur d'onde à partir de laquelle ce phénomène est observé dépend de la structure chimique du polymère, et dans le cas du polypropylène, cette valeur est de 330 nm. La photolyse peut déclencher un processus de photo-oxydation de nature radicalaire, en chaîne.

La photo-oxydation est le processus de dégradation photochimique le plus important. Il existe assez peu de cas où des mécanismes photolytiques purs, en atmosphère neutre, altèrent de façon importante les propriétés de polymères. La vitesse de dégradation des polymères est déterminée par différents paramètres tels que la température, la pureté du polymère, l'épaisseur ou la section du matériau, la présence d'agents matifiants, la présence d'agents anti-UV, etc. La progression de dégradation dépend notamment de la perméabilité du polymère à l'oxygène et d'une manière générale, la dégradation se manifeste, dans un premier temps, sur la surface directement soumise à l'action du rayonnement et de l'oxygène.

Différents types de composants peuvent être utilisés pour stabiliser les polymères face au rayonnement ultraviolet. Ces agents agissent à différents stades du processus de vieillissement. La photo-protection peut être assurée par des *absorbeurs ultraviolets*, composés stables fortement absorbants dans l'ultraviolet; *antioxydants*, composés n'absorbant pas la lumière solaire et ne pouvant pas jouer le rôle d'inhibiteurs; *pigments*, absorbants ou fortement réfléchissants dans l'ultraviolet et *inhibiteurs*, substances organiques capables de désactiver les états excités électroniques créés par les radiations ultraviolettes.

Parmi les oxydes de terres rares choisis comme traceurs, l'oxyde de cérium et d'yttrium peuvent être utilisés en tant qu'absorbeurs UV, ce qui signifie qu'ils ont la capacité d'absorber sélectivement les radiations ultraviolettes de la lumière solaire (370 nm pour le CeO_2 et 300 nm pour l' Y_2O_3). L'énergie nocive du rayonnement ultraviolet est absorbée par ces composés et restituée sous forme de chaleur. Par contre, ces composés n'absorbent pas la lumière dans le domaine visible : ce sont des matériaux transparents. L'addition de ces agents peut améliorer la stabilité à la lumière du polymère.

Pour mettre en évidence l'effet des oxydes de terres rares sur le vieillissement de la matrice polypropylène, des mesures de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, des essais mécaniques ainsi que des caractérisations thermiques ont été effectuées sur des échantillons vieillis pendant 10 jours et 3 mois sur une enceinte de vieillissement accéléré.

II.4.2. Etude du vieillissement climatique et de la stabilité thermique

II.4.2.1. Généralités

La dégradation des matériaux polymères est un phénomène couramment rencontré qui conduit aux changements de leurs propriétés chimiques, physiques et mécaniques. Il y a plusieurs facteurs qui peuvent causer des dégradations sur les polymères : la lumière solaire ou d'autres irradiations d'énergie élevée, la chaleur, les contraintes mécaniques, les attaques chimiques, l'absorption de l'eau, les sources biologiques, etc. [(1, 2)]. Parmi ces facteurs, l'irradiation ultraviolette (UV) est une des plus fréquemment rencontrés et responsable des photo-dégradations aux polymères dédiés à des applications externes.

Le polypropylène est une des polyoléfinés les plus largement utilisées, et avec une portion significative dédiée à des applications externes. Son exposition à la lumière du soleil et les dégradations liées a généré un certain nombre de travaux de recherche. Plusieurs

dégradations dans la chaîne moléculaire du polypropylène peuvent être induites quand il est irradié dans le domaine [310-350nm], ce que signifie que la photo-dégradation peut facilement être produite dans des matériaux à base de polypropylène.

Il est bien connu que la conséquence la plus significative des irradiations UV est l'accroissement de la fragilité du polymère, en particulier sur sa surface. En général, des fissurations sont formées en surface en raison des strictions de la couche surfacique, qui est la cause principale des sérieuses détériorations des propriétés mécaniques (tout particulièrement, la ductilité) des produits photo-dégradés [(3)].

En étudiant le vieillissement climatique des matériaux tracés avec les oxydes de terres rares, nous pourrions avoir une meilleure compréhension de leurs effets sur le vieillissement et la stabilité thermique. Une bonne connaissance de cette problématique sera constructive pour évaluer la durée de vie des matériaux polymères tracés avec les oxydes de terre rares.

II.4.2.2. Mécanisme d'oxydation

La dégradation UV provient de la combinaison des effets photolytiques et des réactions oxydatives. Dans une atmosphère inerte seulement, le processus de photolyse est présent tandis qu'en présence d'air, c'est la photo-oxydation qui joue le rôle le plus important. Le ratio entre ces deux mécanismes dépend de l'environnement et du type de polymère.

La dégradation photolytique et/ou la photo-oxydation peuvent seulement se produire quand le polymère contient des chromophores qui absorbent des longueurs d'onde du spectre de la lumière du soleil (>290 nm). Ces longueurs d'onde ont suffisamment d'énergie pour provoquer un processus dissociatif entraînant la dégradation. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorption de la lumière (A) est reliée au coefficient d'extinction des chromophores absorbants, la concentration de ces groupes et l'épaisseur de l'échantillon (T) ($A=E*C*T$). Les chromophores qui peuvent absorber la lumière du soleil sont :

- les impuretés internes dans la chaîne comme les hydroperoxydes ou les carbonyles formés pendant l'étape de stockage, de mise en œuvre ou de vieillissement
- les impuretés externes comme les résidus de catalyseur de polymérisation, les adjuvants (ex. pigments, colorants ou antioxydants) ou les polluants provenant de l'atmosphère.
- les transferts de charge entre l'oxygène et la chaîne polymère

En présence d'air, quasiment tous les polymères se dégradent plus rapidement que dans un environnement inerte. Ce type de dégradation est appelé photo-oxydatif. La dégradation photo-oxydative se produit grâce à un processus auto-oxydatif radicalaire (Figure1), qui peut être divisé en quatre étapes [(4)].

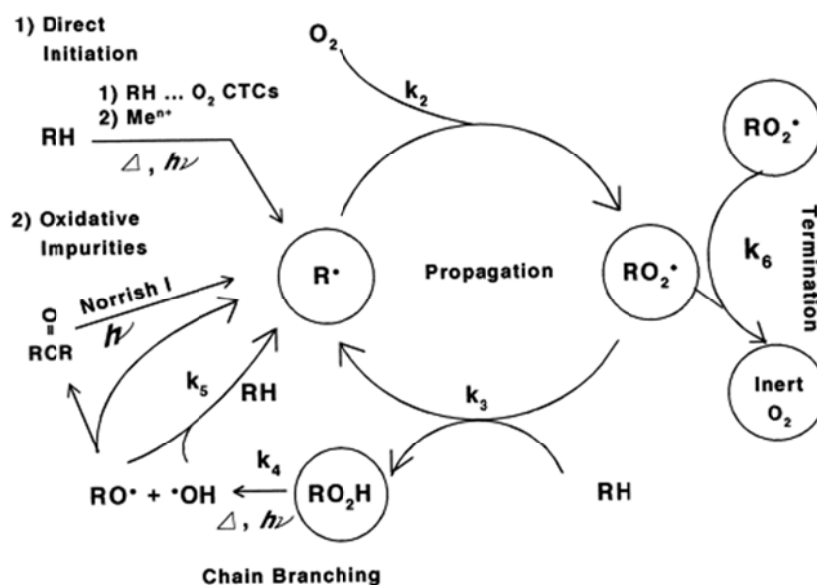


Figure 23 : Mécanisme d'auto-oxydation (R=chaîne polymère, H=l'hydrogène le plus labile, k_i =taux de réaction, X^\bullet =radical) [(4)]

Dans l'étape d'initiation, des radicaux libres sont générés. Durant la photo-oxydation, ces radicaux sont essentiellement formés en raison d'une réaction de photolyse d'un des chromophores présents.

Les réactions de propagation sont des réactions thermiques. Le taux de réaction de l'oxygène avec les radicaux alkyles est très élevé [(5)] et c'est pour cette raison que le taux de propagation est largement déterminé par la facilité de l'abstraction de l'hydrogène dans la 2^e étape de la propagation. Dans le cas du polypropylène, les hydrogènes tertiaires sont les plus labiles (Figure 2).

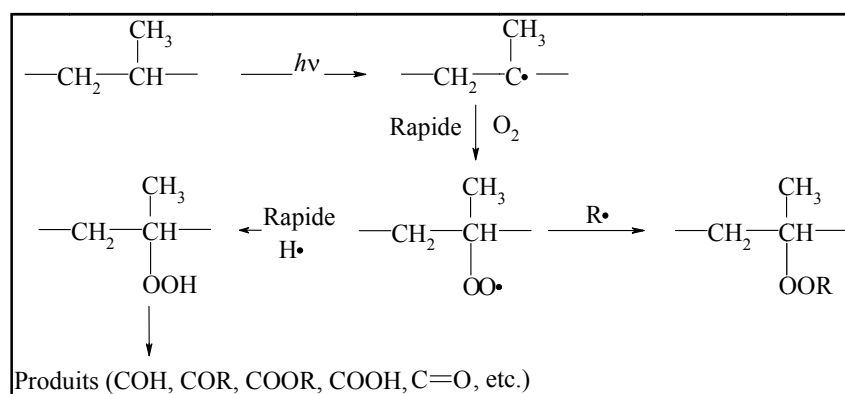


Figure 24 : Mécanisme de photo-oxydation du polypropylène [(6)]

Photo-chimiquement, les hydroperoxydes peuvent se décomposer avec une rupture homolytique en radicaux alkoxy et hydroxy [(7, 8, 9)], qui peuvent initier un autre cycle de propagation. Le rendement quantique de cette réaction est très élevé.

Les réactions de terminaison sont bi-moléculaires. En présence de suffisamment d'air, ce qui est le cas pour la dégradation des polymères à long terme, seulement la réaction des deux radicaux peroxy doit être prise en considération [(10)]. La réaction dépend du type de radicaux peroxy présent. Pour les radicaux peroxy tertiaires (cas du polypropylène) la réaction de terminaison conduit à la formation de dialkylperoxydes.

II.4.2.3. Utilisation de CeO_2 et Y_2O_3 en tant qu'absorbeur UV

Aujourd'hui l'oxyde de cérium est largement utilisé dans le domaine de la catalyse (principalement pour les moteurs diesels) et pour du polissage chimique et mécanique. Cependant, l'oxyde de cérium est aussi connu pour ses propriétés optiques et sa capacité à filtrer le rayonnement ultraviolet (UV), en tant qu'absorbeur UV inorganique (Figure 3) [(11, 12)].

Les deux composés principaux qui sont utilisés comme absorbeur UV inorganique sont l'oxyde de zinc et l'oxyde de titane. Cependant, ils présentent deux inconvénients majeurs :

- les deux manifestent une activité photo-catalytique élevée sous l'application d'irradiations UV ce qui peut conduire à une photo-dégradation du milieu organique dans lequel ils sont dispersés
- dès le début de leur utilisation, ils étaient optimisés en tant que pigments blancs, de cette façon ils nécessitaient des indices de réfraction élevés pour diffuser la lumière visible : TiO_2 – rutile $n = 2,7$, anatase $n = 2,5$ et ZnO $n = 2,2$.

Plusieurs publications ont proposées l'oxyde de cérium comme une alternative possible pour remplacer l'oxyde de titane et de zinc (1, 2, 5), puisque sa bande d'énergie interdite est de 3,1 eV, ce qui implique une filtration des rayonnements UV au-dessous de 400 nm, et son indice de réfraction est inférieur à celui de l'oxyde de titane et de zinc ($n = 2,05$).

L'oxyde de cérium manifeste une activité photo-catalytique inférieure à celle de l'oxyde de titane et de zinc, mais il possède encore un comportement catalytique important pour oxyder les composés organiques, ce qui limite son utilisation commercial. En outre, il absorbe légèrement dans le domaine visible en donnant une coloration jaunâtre aux produits, contrainte indésirable pour certaines applications spécifiques [(13)].

Après le spectre UV/Visible en transmission (Figure 3), l'oxyde de cérium présente un seuil de longueur d'onde de coupure en UV autour de 370 nm, similaire à celui de l'oxyde de titane. L'oxyde de cérium et l'oxyde de titane sont des semi-conducteurs et présentent le même mécanisme d'absorption. Après irradiation par la lumière UV, l'absorption d'un photon ayant une énergie supérieure à celle de la bande interdite crée un trou d'électrons appariés.

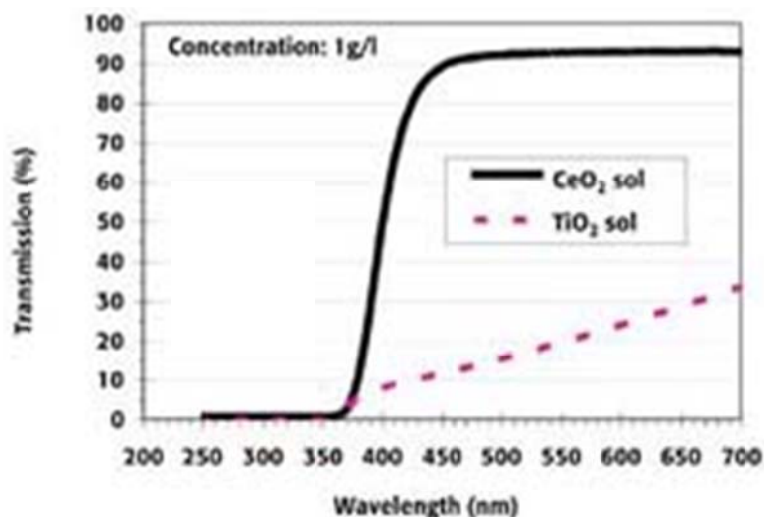


Figure 25 : Spectre UV/Visible en transmission de solution d'oxyde de cérium et d'oxyde de titane

Dans le cas de l'oxyde de titane, ces trous et électrons migrent à la surface des particules plutôt qu'à l'intérieur. Quand les trous et les électrons rejoignent la surface, une réaction avec l'oxygène, l'eau ou les groupes hydroxyles est possible et entraîne la formation de radicaux libres. Ce processus est appelé « photo-catalyse » (Figure 4). Ces radicaux libres

sont des entités oxydantes et peuvent provoqués la dégradation des molécules organiques comme les polymères. Au contraire, l'oxyde de cérium absorbe les irradiations UV sans être photo-actif. En effet, l'oxyde de cérium possède un électron localisé (orbital 4 f) tandis que l'oxyde de titane possède moins d'électrons localisé (orbital 3 d). En conséquence, la liaison cérium-oxygène est plus ionique que la liaison titane-oxygène, et logiquement, la création de porteurs de charges (trous et électrons) est plus faible dans le cas de l'oxyde de titane. De plus, l'oxyde de cérium présente une recombinaison très rapide avec les porteurs de charge avant qu'ils puissent migrer à la surface (à cause des défauts de cristaux ou des réactions d'oxydo-réduction), et ainsi, il n'a pas de création de radicaux libres supplémentaires. En raison, de la combinaison de ces deux phénomènes, l'oxyde de cérium ne montre pas un effet photo-catalytique [(13)].

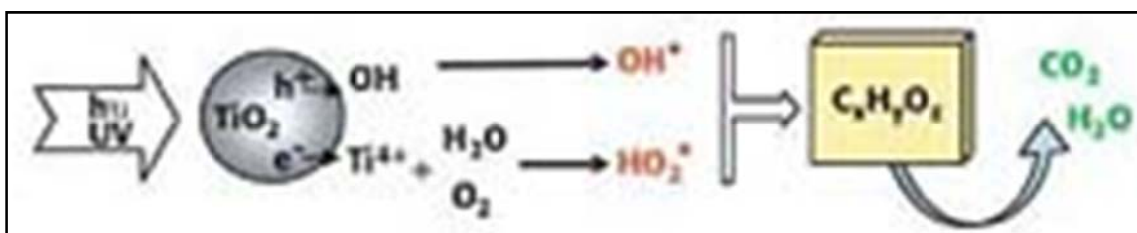


Figure 26 : Représentation schématique de l'activité photo-catalytique de l'oxyde de titane

L'oxyde d'yttrium, est aussi connu dans la littérature [(14, 15)] comme un absorbeur UV inorganique de basse absorption (300 nm). On trouve des applications typiques de ces propriétés dans la protection d'aluminium et les couches des miroirs en argent.

II.4.2.4. Partie Expérimentale

II.4.2.4.1. Présentation des matériaux

ISPLEN PP 050 G1E est un homopolymère polypropylène de grade moyen particulièrement élaboré et adapté à des applications par injection et extrusion. Il est destiné aux applications qui exigent une bonne résistance au choc et une grande rigidité. Les granulés de PP ont un indice de fluidité à chaud de 5,8 g/ 10min (2,16 kg / 230 °C) et une densité de 0,905 g/cm³.

Tableau XXIII : Matériaux utilisés pour les tests de détection des traceurs par fluo X

Produit	Formule chimique	Fournisseurs	Taille moyenne des particules (µm)	Toxicité (LD 50.PO)
Polypropylène	PP	REPSOL	2000	-
Oxyde d'Yttrium	Y ₂ O ₃	RHODIA	2,250	> 5000 mg/kg
Oxyde de Cérium	CeO ₂	RHODIA	2,250	> 5000 mg/kg
Oxyde de Néodyme	Nd ₂ O ₃	AMPERE	3,500	> 1000 mg/kg
Oxyde de Gadolinium	Gd ₂ O ₃	RHODIA	1,850	> 1000 mg/kg
Oxyde de Dysprosium	Dy ₂ O ₃	RHODIA	2,250	> 1000 mg/kg
Oxyde d'Erbium	Er ₂ O ₃	AMPERE	8,200	> 1000 mg/kg
Oxyde d'Ytterbium	Yb ₂ O ₃	AMPERE	1,000	> 1000 mg/kg

Les oxydes de terres rares, utilisés en tant que traceurs, ont été fournis par les sociétés RHODIA et AMPERE Industries. Les produits, les fournisseurs, leur taille moyenne ainsi que leur toxicité sont présentées dans le Tableau I.

II.4.2.4.2. Préparation des échantillons

Plusieurs échantillons de polypropylène contenant des oxydes de terres rares à différentes concentrations ont été préparés pour des tests de vieillissement. La dispersion des traceurs dans le polypropylène a été effectuée par extrusion. Pour chaque échantillon, une quantité de 1 kg de polypropylène a été fabriquée en ajoutant 1000 μ g et 10000 μ g pour obtenir des teneurs de 1000ppm et 10000ppm respectivement. Les granulés obtenus par la première extrusion sont passés une deuxième fois dans l'extrudeuse afin d'avoir une meilleure dispersion des traceurs dans la matrice polypropylène.

La réalisation des mélanges a été effectuée dans une extrudeuse bi-vis CLEXTRAL BC-21 équipée de deux vis modulaires corotatives à filets interpénétrés et conjugués. Le diamètre des vis est de 25mm, l'entraxe de 21mm et la longueur des vis de 900mm (L/D = 36). La température d'extrusion et la vitesse de rotation sont 210°C et 125rpm respectivement. Les granulés obtenus ont été injectés, dans une presse type Battenfeld Unilog B2/350 Plus, afin d'obtenir des éprouvettes.

II.4.2.4.3. Caractérisation et mesures par IRTF

Le traitement par irradiation UV pour le PP référence et les PP-tracés ont été réalisés en utilisant une enceinte de vieillissement accéléré (QUV Solar Eye, UVA 340 nm), avec une irradiance de 0,68 W/m²/nm. Les lampes UVA-340 offrent une excellente simulation de la lumière du soleil, dans la région de longueurs d'onde comprise entre 365 nm et 395 nm (Figure 3). Les surfaces des éprouvettes obtenues par injection ont été exposées pendant des durées de 10 jours (240 heures) et 3 mois (2160 heures). Le cycle de traitement suivi était 4 heures d'irradiation UV à une température de 60°C et 4 heures de condensation à 50°C.

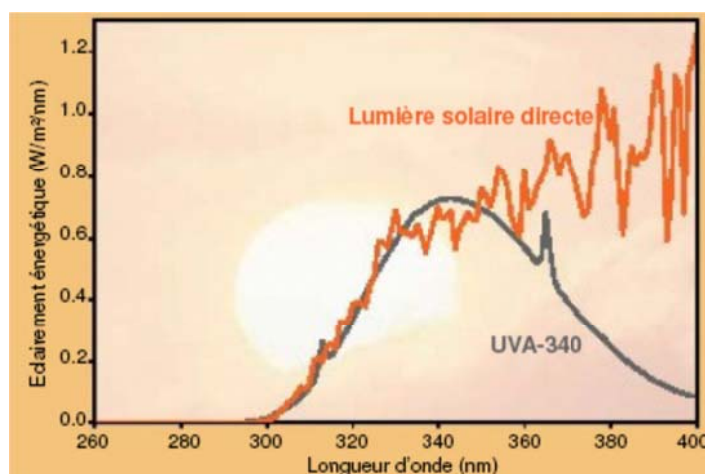


Figure 27 : Spectre des lampes UVA-340 est la meilleure simulation de la lumière du soleil dans la région UV, où la plupart des dommages des matériaux durables surviennent [Brochure QUV, Labomat].

Après le traitement en irradiation UV, les échantillons exposés pendant 3 mois, ont été soumis à une analyse par IRTF (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier). Pour chaque éprouvette vieillie, 2 mg de poudres ont été prélevés pour préparer des pastilles à l'aide de KBr. Les analyses par spectrométrie Infrarouge ont été effectuées en mode transmission, avec 16 scans et une résolution de 2 cm⁻¹ en utilisant un spectromètre de type Magna-IR 550 de chez Nicolet.

La caractérisation par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC Q10 de TA Instruments) a été effectuée afin d'examiner le comportement à la cristallisation et à la fusion des matériaux polypropylènes tracés.

Le cycle de température utilisé pour mesurer les caractéristiques thermiques des matériaux tracés est le suivant :

- un équilibre à 0°C
- une rampe en température de 10°C/min jusqu'à 210°C
- une isotherme pendant 5 min
- une rampe en température de 20°C/min jusqu'à 0°C
- un équilibre à 0°C
- une rampe en température de 10°C/min jusqu'à 210°C

La température de cristallisation est mesurée lors de la descente en température, la température et l'enthalpie de fusion sont relevées lors de la seconde montée en température. Comme valeur d'enthalpie de fusion pour le polypropylène 100% cristallin nous avons pris $\Delta H_m = 209 \text{ J/g}$ [(16)].

II.4.2.4.4. Tests pour les propriétés mécaniques

Le comportement mécanique des mélanges a été réalisé à partir d'essais de traction uniaxiale sur une machine type MTS 2/M à une vitesse de 250 mm/min pour tous les mélanges. L'ensemble des résultats a été traité à l'aide du logiciel TestWorks® faisant partie intégrante du processus.

Paramètres de traction

Les éprouvettes ont été élaborées par injection. Ce sont des éprouvettes normées de type haltère aux dimensions suivantes : largeur : 5 mm, distance entre mors : 30 mm, épaisseur moyenne : 2mm.

II.4.2.4.5. Observations par MEB

La dispersion des oxydes de terres rares dans le matériau polypropylène a été observée en utilisant le microscope électronique à balayage. Toutes les surfaces observées ont été obtenues par fracture à froid de morceaux de joncs extrudés (après une trempe de quelques minutes dans l'azote liquide). Les surfaces à observer sont préalablement métallisées avec un mélange or, palladium : Au/Pd.

Le microscope électronique à balayage employé est un Hitachi de type S800. Il s'agit d'un MEB à émission de champ travaillant sous ultravide obtenu à l'aide de pompes ioniques. La tension d'accélération des électrons est de 15 kV.

II.4.2.4.6. Analyse de la stabilité thermique

La stabilité thermique des échantillons non irradiés et irradiés a été caractérisée par analyse thermogravimétrique (Q500 Thermogravimetric Analyzer, TA Instruments). Les mesures ont été conduites sous atmosphère d'argon à un débit de 90 mL/min et à une vitesse de chauffe de 20°C/min. La température de balayage était de 25 à 500°C.

II.5. Résultats et discussions

II.5.1. Analyse par IRTF

Les produits principaux de la dégradation, les carbonyles et les hydroperoxydes, sont facilement observés dans un spectre Infrarouge dans le domaine de longueur d'onde 1700-1800 et 3300-3600 cm^{-1} respectivement. Ces pics tendent à être assez larges puisque ils sont la résultante de l'absorption de différents produits de dégradation [(17)].

Les résultats d'analyse par FTIR des échantillons des matériaux tracés irradiés par UV sont présentés dans les Figures 6 et 7. Pour des raisons de comparaison, le spectre du PP référence non vieilli est aussi donné sur le même graph.

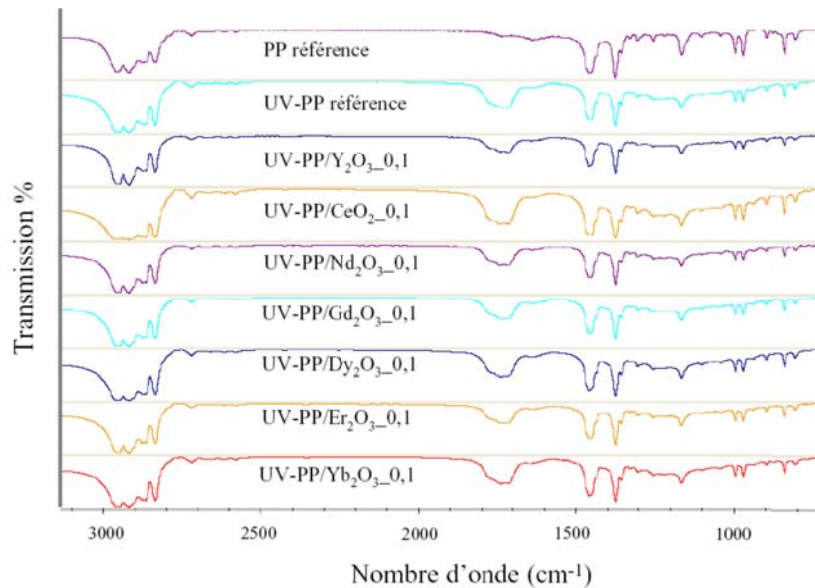


Figure 28 : Spectres IRTF des matériaux polypropylène contenant les oxydes de terres rares à 0,1%, après 3 mois d'exposition au rayonnement UV. Le spectre de l'échantillon PP référence avant et après le vieillissement UV est également représenté.

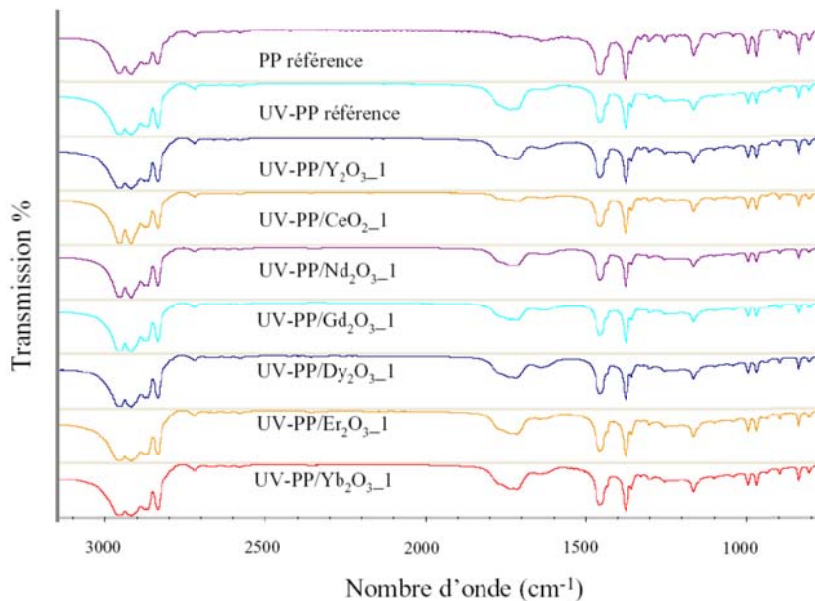


Figure 29 : Spectres IRTF des matériaux polypropylène contenant les oxydes de terres rares à 1%, après 3 mois d'exposition au rayonnement UV. Le spectre de l'échantillon PP référence avant et après le vieillissement UV est également représenté.

En comparant l'évolution des pics d'absorption dans la région des groupes carbonyles (1700-1800 cm^{-1}) aux pics caractéristiques du polypropylène dans le domaine du nombre

d'onde de 2800-3000 cm^{-1} , une première conclusion sur l'effet de la photo-dégradation dans les matériaux tracés peut être déduite [(18, 19)]. En comparant l'évolution du pic carbonyle du PP référence avec le reste des échantillons, nous remarquons une augmentation importante, à l'exception de l'échantillon contenant l'oxyde de cérium à 1%.

En plus, pour une analyse plus quantitative de l'effet de la photo-dégradation sur les matériaux tracés, l'indice de carbonyle en fonction des traceurs est présenté dans la Figure 8.

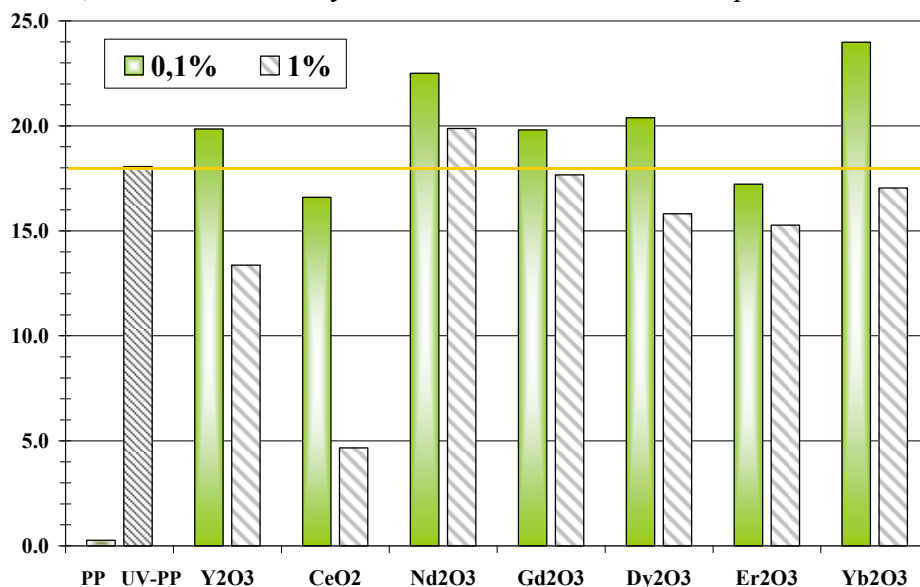


Figure 30 : Effet des oxydes de terres rares sur l'indice de carbonyle pour les échantillons irradiés aux UV

L'indice de carbonyle, qui caractérise l'oxydation des matériaux vieillis, est calculé par la formule suivante :
$$\text{Indice_Carbonyle} = \frac{A_C}{A_R}$$

- A_C : l'aire de la bande d'absorption du groupe carbonyle [$1700-1800 \text{ cm}^{-1}$]
- A_R : l'aire de la bande de référence [$2700-2750 \text{ cm}^{-1}$]

Le pic de référence choisi ne doit pas être affecté par la dégradation et doit être suffisamment isolé des autres absorptions. Plusieurs pics sont trouvés dans la littérature [(20, 21, 22)] utilisés comme référence pour le polypropylène : 840, 1166, 1455 et 2720 cm^{-1} . Les deux premiers sont sensibles à la cristallisation du polypropylène [(23)] et celui centré à 1455 cm^{-1} se chevauche avec plusieurs autres, ce qui rend sa détermination plus difficile et de plus, il est lié à l'orientation du PP [(24)]. C'est pour cette raison que le pic à 2720 cm^{-1} a été choisi comme le plus approprié, même s'il est plus petit comparé aux autres, en donnant des déterminations reproductibles. Cette absorption est liée à la torsion des groupes CH et au stretching des groupes CH_3 [(25)].

Les résultats de l'indice de carbonyle et les spectres des échantillons irradiés aux UV, mènent à la conclusion que l'oxyde de cérium à une concentration massique de 1%, protège significativement le polypropylène de la photo-dégradation. Il peut être déduit que les particules de CeO_2 jouent un rôle important dans la stabilisation des molécules de polypropylène et retardent le processus de photo-dégradation en agissant comme des absorbeurs des irradiations UV. Le mécanisme de l'effet d'écran, correspond à l'absorption des irradiations UV par les particules de CeO_2 . Des effets similaires de photo-stabilisation par des oxydes métalliques ont déjà été rapportés par Zhao et al [(3, 11, 12)].

Sur la diminution de l'indice de carbonyle, l'oxyde de cérium est suivi par l'oxyde d'yttrium, mais avec un plus faible écart. Cet effet d' Y_2O_3 peut être expliqué par le fait qu'il absorbe à 300 nm et puisque la source commence à irradier à 300 nm, sa présence dans la

matrice aide à absorber une partie des irradiations UV. Concernant les autres échantillons contenant les oxydes à 1% une diminution est également observé mais celle-ci est très faible comparée à l'effet de l'oxyde de cérium.

Toutefois, en comparant les spectres IRTM des échantillons tracés et ceux du PP référence irradié, nous remarquons qu'aucun nouveau pic n'apparaît, ce qui nous laisse penser que le mécanisme de photo-dégradation des matériaux tracés doit être identique à celui du PP sans traceur. Le mécanisme de photo-dégradation comprend la formation d'acides carboxyliques et d'autres produits carbonylés générés par des oxydations macro-radicalaires.

II.5.2. Effet des irradiations UV sur la cristallisation et la fusion

Les données thermiques obtenues par DSC pour le PP référence et les matériaux tracés avant vieillissement sont résumés dans la Tableau II. La fusion du polypropylène, comme en témoigne à la fois l'enthalpie de fusion (ΔH_f) et la température de fusion (T_f), n'est pas influencée par la présence des oxydes de terres rares à 0,1 et 1%. Cependant, la température de cristallisation tend à se déplacer à des valeurs plus élevées en augmentant la teneur en traceur. Cela implique que la présence des particules d'oxydes de terres rares facilite la cristallisation du polypropylène.

Tableau XXIV : Données thermiques des matériaux tracés obtenus par DSC avant vieillissement

Echantillons	ΔH_{fusion} (J/g)	T_{fusion} (°C)	$\Delta H_{\text{cristallisation}}$ (J/g)	$T_{\text{cristallisation}}$ (°C)	χ_c taux de cristallinité (%)
PP référence	110.3	166.7	100	105	52.8
PP/Y ₂ O ₃ _0,1	112.5	166.5	102.6	106.9	53.8
PP/CeO ₂ _0,1	109.6	166.1	99.5	108.1	52.4
PP/Nd ₂ O ₃ _0,1	108.1	167.1	98.8	106.3	51.7
PP/Gd ₂ O ₃ _0,1	109.3	166.1	99.3	108.4	52.3
PP/Dy ₂ O ₃ _0,1	108.9	167	99.4	105.1	52.1
PP/Er ₂ O ₃ _0,1	106.9	166.6	96.3	105.5	51.1
PP/Yb ₂ O ₃ _0,1	111.1	166.8	101.1	105.9	53.2
PP/Y ₂ O ₃ _1	111.6	166.6	102.6	105.9	53.4
PP/CeO ₂ _1	106.9	166.3	99	107.4	51.2
PP/Nd ₂ O ₃ _1	110.5	166	98.4	106.3	52.9
PP/Gd ₂ O ₃ _1	110.3	167.2	102.4	108.3	52.8
PP/Dy ₂ O ₃ _1	106.6	167.1	97.7	107.6	51.0
PP/Er ₂ O ₃ _1	107.3	166.4	98.3	105.9	51.3
PP/Yb ₂ O ₃ _1	107.5	166.8	99.2	106.1	51.4

En comparant les données des Tableaux II et III et les thermogrammes DSC de la Figure 9, nous remarquons que le vieillissement climatique a une influence sur la cristallisation et la fusion de la matrice polypropylène. La température de fusion du PP référence après 3 mois de vieillissement climatique diminue de 166,7 à 137,6 °C. Cette diminution d'environ 30°C est observée pour presque tous les échantillons tracés, à l'exception de celui qui contient l'oxyde de cérium à 1% (de 166,3 à 164,2 °C). Il est généralement admis que la dégradation a lieu principalement dans la phase amorphe [(26)], mais peut également se produire sur les surfaces lamellaires. Cela provoque une augmentation de l'énergie libre de surface des cristaux, qui entraîne une diminution de la température de fusion.

Tableau XXV : Données thermiques des matériaux tracés obtenus par DSC après vieillissement

Echantillons	ΔH_{fusion} (J/g)	T_{fusion} (°C)	$\Delta H_{\text{cristallisation}}$ (J/g)	$T_{\text{cristallisation}}$ (°C)	χ_c taux de cristallinité (%)
--------------	-------------------------------------	-----------------------------	--	--------------------------------------	---------------------------------------

UV-PP référence	99.5	137.6	88.6	100.3	47.6
UV-PP/Y ₂ O ₃ _0,1	97.9	139.8	86.1	100.8	46.8
UV-PP/CeO ₂ _0,1	87.4	144.8	102.6	106.8	41.8
UV-PP/Nd ₂ O ₃ _0,1	100.5	139.1	89.1	99.9	48.1
UV-PP/Gd ₂ O ₃ _0,1	109.9	138.4	94.3	101.7	52.6
UV-PP/Dy ₂ O ₃ _0,1	102.1	135.8	91.6	100.4	48.9
UV-PP/Er ₂ O ₃ _0,1	107.6	139.6	92.9	100.6	51.5
UV-PP/Yb ₂ O ₃ _0,1	92.4	138.4	82.2	98.6	44.2
UV-PP/Y ₂ O ₃ _1	96.4	137.8	86.7	99.6	46.1
UV-PP/CeO ₂ _1	75.3	164.2	104.4	108.4	36.0
UV-PP/Nd ₂ O ₃ _1	95.2	141.6	88.8	101.7	45.6
UV-PP/Gd ₂ O ₃ _1	99.4	138.2	90.1	101.2	47.6
UV-PP/Dy ₂ O ₃ _1	106.0	141.1	94.3	102.6	50.7
UV-PP/Er ₂ O ₃ _1	101.2	140.2	92.8	101.3	48.4
UV-PP/Yb ₂ O ₃ _1	104.1	141.2	93.9	100.3	49.8

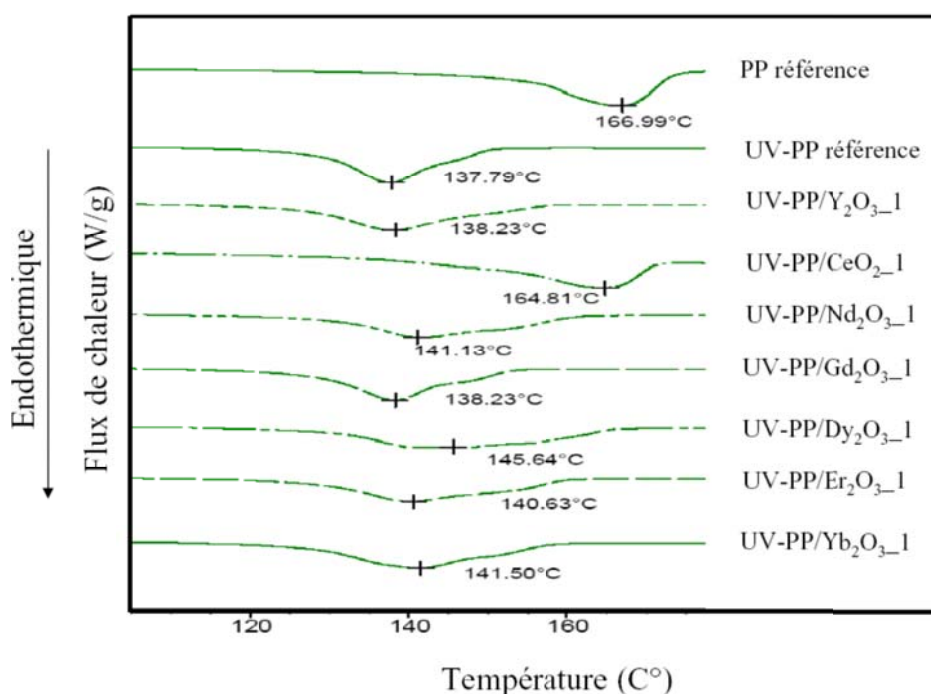


Figure 31 : Thermogrammes DSC des échantillons irradiés pendant 3 mois, contenant les oxydes de terres rares à 1% montrant le pic de fusion au 2^e passage

II.5.3. Effet des irradiations UV sur les propriétés mécaniques

II.5.3.1. Essais mécaniques sur les échantillons vieilliss 10 jours

Comme il a été expliqué auparavant, nous avons effectué deux vieillissements climatiques de durées différentes : 10 jours et 3 mois. Pour les éprouvettes ayant subi un vieillissement de 10 jours les résultats de l'allongement à la rupture sont présentés dans la Figure 10. Afin de voir l'effet des traceurs, nous avons choisi de présenter les échantillons contenant les traceurs à une concentration de 1% en masse.

A partir de données de la Figure 10, nous remarquons que dans le cas du PP référence, l'allongement à la rupture diminue de 100% à environ 20%. Cette diminution prouve bien la dégradation qui provoque les irradiations UV en rendant le matériau plus fragile. Concernant les autres échantillons, une diminution de l'allongement à la rupture est également observée avec des différences variant de 10 à 75%. La plus faible diminution se présente dans le cas de l'échantillon contenant le CeO₂ à 1% ($\Delta\varepsilon = 8\%$), et cela prouve encore une fois le rôle des particules de CeO₂, qui protègent la matrice polypropylène de la dégradation provenant du rayonnement UV.

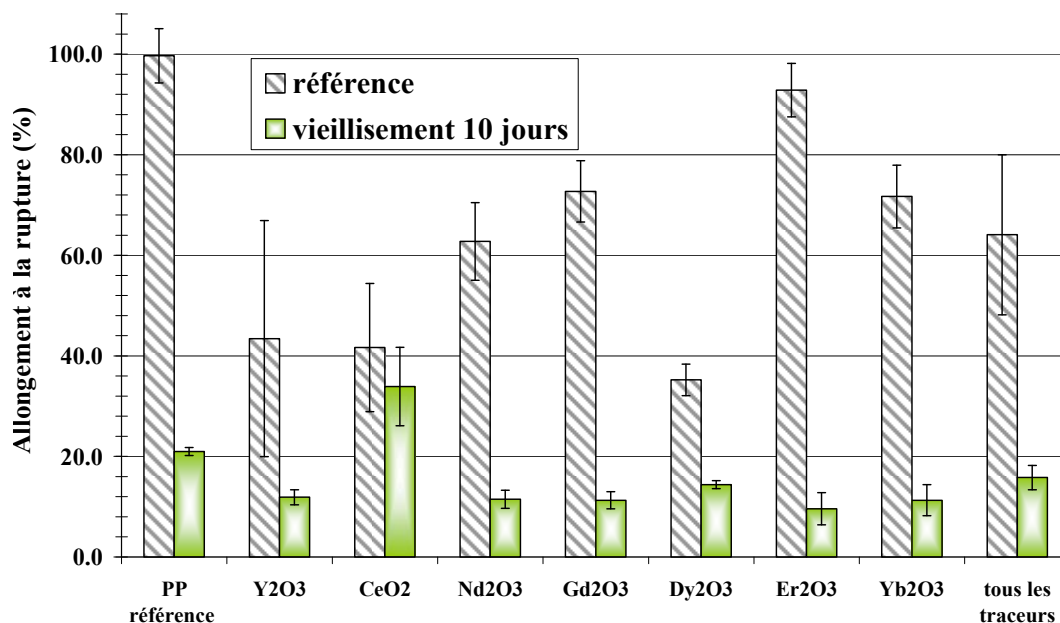


Figure 32 : Allongement à la rupture en fonction des traceurs pour les échantillons à une concentration de 1% en traceur, après vieillissement de 10 jours

II.5.3.2. Essais mécaniques sur les échantillons vieillis 3 mois

Pour les échantillons ayant subi un vieillissement climatique de 3 mois, la réalisation des essais mécaniques sur les éprouvettes était un défi difficile, puisque les irradiations UV ont dégradé les échantillons à un degré très important. La Figure 11 montre les éprouvettes après leur sortie de l'enceinte. Comme il peut être observé, dans le cas de UV-PP référence, UV-PP/Nd₂O₃_1, UV-PP/Gd₂O₃_1, UV-PP/Er₂O₃_1, UV-PP/Yb₂O₃_1, les échantillons étaient rendus si fragiles par la dégradation provoquée par le rayonnement UV, que après leur sortie de l'enceinte les éprouvettes étaient cassées. Il est évident que pour ces échantillons, nous n'avons pas pu réaliser d'essais mécaniques. En ce qui concerne, les échantillons contenant les traceurs à 0,1%, les seules éprouvettes qui n'étaient pas cassées, étaient celles contenant le CeO₂.

Les éprouvettes que nous avons eues à notre disposition pour les tests mécaniques après le vieillissement climatique de 3 mois, sont celles des échantillons contenant le CeO₂ à 0,1 et 1% et celles d'Y₂O₃ et Dy₂O₃ à 1%. La Figure 12 présente la courbe contrainte-allongement pour le PP référence non vieilli et les échantillons contenant le CeO₂ à 0,1 et 1% irradiés aux UV pendant 3 mois.

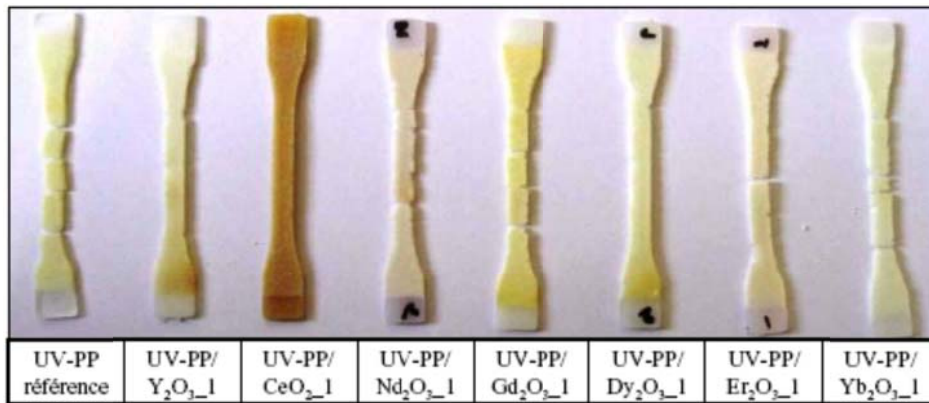


Figure 33 : Photo des éprouvettes ayant subi un vieillissement climatique de 3 mois

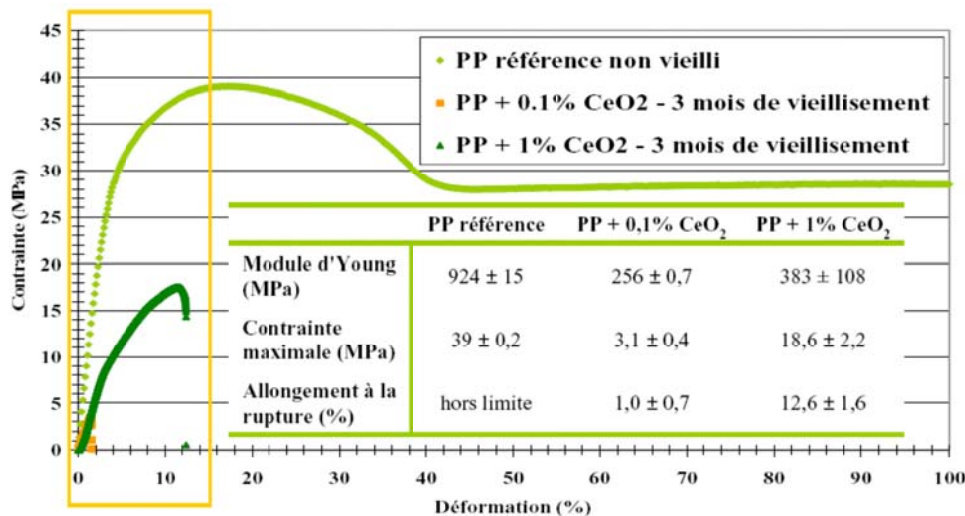


Figure 34 : Courbe contrainte-allongement pour le PP référence non vieilli et les échantillons irradiés aux UV pendant 3 mois contenant 0,1 et 1% CeO₂

Après les irradiations UV, l'échantillon UV-PP référence est devenu si fragile que toutes les éprouvettes ont été cassées après leur sortie de l'enceinte. Cependant, pour les échantillons contenant l'oxyde de cérium, nous avons pu faire des essais mécaniques. A partir des résultats obtenus, nous pouvons remarquer qu'avec l'augmentation de la teneur en CeO₂, nous augmentons également les propriétés mécaniques. Par conséquent, la résistance de la matrice polypropylène à la fragilisation provoquée par la photo-dégradation peut être améliorée significativement par l'ajout de particules de CeO₂.

II.5.4. Analyse des irradiations UV sur la stabilité thermique

La courbe de perte de masse de la dégradation thermique du polypropylène et des matériaux tracés est présentée dans la Figure 13 et les températures de décomposition maximale, les températures à 5 et 25% de perte de poids ainsi que le poids résiduel sont données dans le Tableau IV. Le poids résiduel peut donner une indication sur la concentration en masse des échantillons tracés, puisqu'à la fin de la dégradation à 500°C, les seuls produits qui devraient rester sont les oxydes de terres rares.

L'observation de ces données, pour tous les échantillons examinés, montre clairement que le polypropylène se dégrade selon un processus à une étape. La perte en poids des échantillons reste quasi stable en dessous de 340-370°C (la température exacte dépend de la vitesse de chauffe). Au-dessus de cette température, la perte en poids commence et augmente

brusquement au-dessus de 400°C à 480-495°C (cet intervalle varie aussi en fonction de la vitesse de chauffe) [(27)]. Les réactions de décomposition thermique commencent au-dessus de 300°C à travers un processus de réaction radicalaire en chaîne. La scission entre les molécules de carbone génère des radicaux centrés sur le carbone en raison de déficit en oxygène. Ces radicaux vont alors initier et propager la réaction radicalaire en chaîne [(28)].

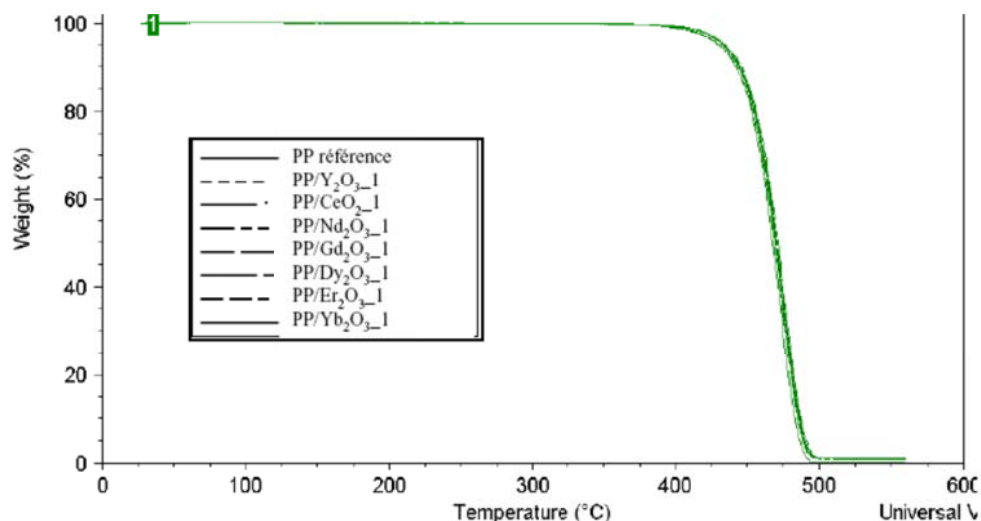


Figure 35 : Courbes ATG des échantillons contenant les oxydes de terres rares à 1%, avant vieillissement

Tableau XXVI : Données thermiques des matériaux tracés obtenus par ATG avant vieillissement

Echantillons	Température à 5% perte de poids (°C)	Température à 25% perte de poids (°C)	Température de décomposition max (°C)	Poids résiduel (%)
PP référence	431.3	456.5	471.7	0.01
PP/Y ₂ O ₃ _0,1	432.5	458.2	473.9	0.11
PP/CeO ₂ _0,1	433.5	457.6	465.0	0.15
PP/Nd ₂ O ₃ _0,1	434.5	459.2	473.6	0.12
PP/Gd ₂ O ₃ _0,1	432.9	457.7	475.0	0.12
PP/Dy ₂ O ₃ _0,1	433.6	458.2	471.7	0.07
PP/Er ₂ O ₃ _0,1	435.1	459.4	473.9	0.11
PP/Yb ₂ O ₃ _0,1	435.9	459.8	475.5	0.14
PP/Y ₂ O ₃ _1	433.5	458.4	473.4	0.96
PP/CeO ₂ _1	430.4	457.4	472.8	0.93
PP/Nd ₂ O ₃ _1	434.7	459.7	473.9	1.04
PP/Gd ₂ O ₃ _1	433.9	458.9	476.2	0.92
PP/Dy ₂ O ₃ _1	435.1	458.9	472.8	0.89
PP/Er ₂ O ₃ _1	433.7	458.2	475.6	1.01
PP/Yb ₂ O ₃ _1	433.8	458.9	474.5	1.00

La Figure 14 montre que les courbes des échantillons contenant les matériaux tracés et celle du polypropylène référence sont superposées. En analysant les données du Tableau IV, nous remarquons que, en général, les températures de décomposition maximale, les températures à 5 et 25% de perte de poids, pour les échantillons contenant les traceurs ont 1 à 3°C de plus que pour le polypropylène référence. Cela signifie que les oxydes de terres rares peuvent donner une stabilité thermique à la matrice polypropylène, mais la teneur à 1% en masse n'est pas suffisamment importante pour montrer cet effet.

La stabilité thermique ainsi que le seuil de dégradation des polymères sont généralement améliorés par la dispersion de particules d'oxydes de terres rares [(29)]. Les résultats obtenus pour les échantillons irradiés aux UV sont donnés dans la Figure 14.

A partir des courbes obtenues par ATG, il est évident que la décomposition thermique pour les différents échantillons est un processus à une étape. Dans la Figure 14, la courbe de l'échantillon UV-PP/CeO₂_1 est presque superposée à celle du PP référence, contrairement aux autres échantillons qui présentent une forte dégradation. Cependant, la décomposition thermique du UV-PP référence se produit à des températures significativement plus faibles à une vitesse plus rapide que l'échantillon UV-PP/CeO₂_1.

Pour l'échantillon irradié aux UV pendant 3 mois contenant le CeO₂ à 1%, le début de la température de dégradation a été augmenté et cela probablement en raison de la propriété de l'écran des particules de CeO₂ aux irradiations UV. A partir des courbes ATG de la Figure 14, les températures de décomposition maximale et les températures à 5 et 25% de perte de poids ont été mesurées et données dans le Tableau V.

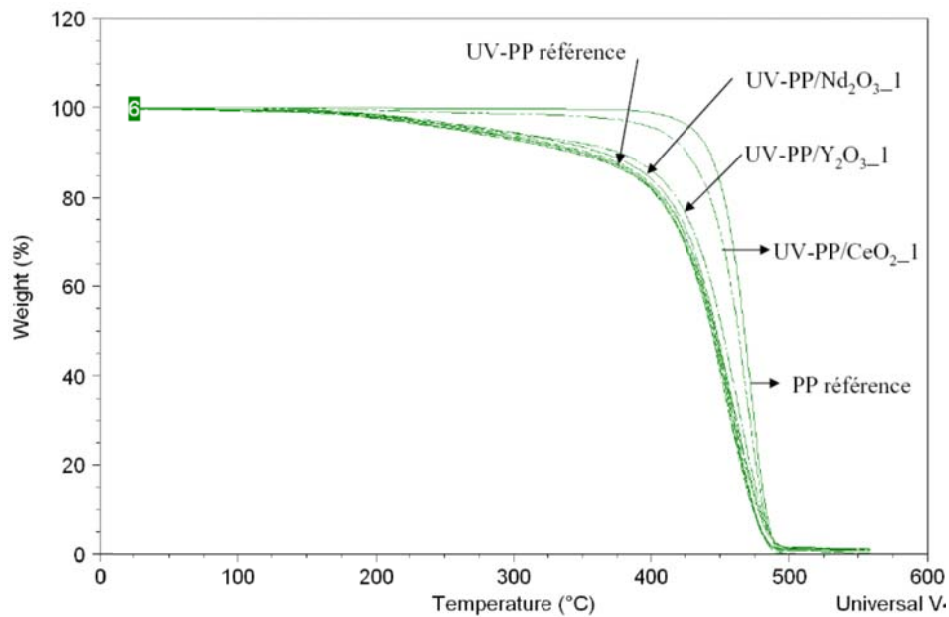


Figure 36 : Courbes ATG des échantillons irradiés pendant 3 mois, contenant les oxydes de terres rares à 1%

Tableau XXVII : Données thermiques des matériaux tracés obtenus par ATG après vieillissement

Echantillons	Température à 5% perte de poids (°C)	Température à 25% perte de poids (°C)	Température de décomposition max (°C)
PP référence	431.3	456.5	471.7
UV-PP référence	281.0	419.8	460.6
UV-PP/Y ₂ O ₃ _0,1	271.0	418.9	456.7
UV-PP/CeO ₂ _0,1	363.6	434.6	464.5
UV-PP/Nd ₂ O ₃ _0,1	277.2	418.9	456.1
UV-PP/Gd ₂ O ₃ _0,1	274.1	417.3	452.8
UV-PP/Dy ₂ O ₃ _0,1	243.2	404.3	448.9
UV-PP/Er ₂ O ₃ _0,1	267.1	416.7	456.1
UV-PP/Yb ₂ O ₃ _0,1	285.1	422.3	457.9
UV-PP/Y ₂ O ₃ _1	287.7	427.5	462.2
UV-PP/CeO ₂ _1	405.6	447.9	468.9
UV-PP/Nd ₂ O ₃ _1	288.8	422.3	459.5
UV-PP/Gd ₂ O ₃ _1	271.9	418.9	457.8
UV-PP/Dy ₂ O ₃ _1	260.8	416.9	459.5
UV-PP/Er ₂ O ₃ _1	268.7	416.7	453.9
UV-PP/Yb ₂ O ₃ _1	265.2	416.2	453.9

A partir de ces valeurs, il peut être remarqué que la température à 5% de perte de poids diminue dramatiquement entre le PP référence et le PP irradié aux UV ($\Delta T \sim 150^\circ\text{C}$). A partir de ces mêmes valeurs, nous pouvons observer que la température à 5% de perte de poids diminue de $\sim 70^\circ\text{C}$ dans le cas de l'UV-PP/CeO₂_0,1 comparée à celle de l'UV-PP référence qui chute de 150°C . Cette amélioration dans la stabilité thermique, dans le cas de l'oxyde de cérium, peut être expliquée par l'effet protectif des particules de CeO₂ sur les irradiations UV.

II.5.5. Morphologie de la surface de rupture après traction

Comme il était mentionné auparavant, avant le vieillissement climatique, le polypropylène et les matériaux tracés ont montré une ductilité élevée durant les tests de traction. La Figure 15 présente les images MEB de l'échantillon UV-PP/CeO₂_1 après les tests de traction.

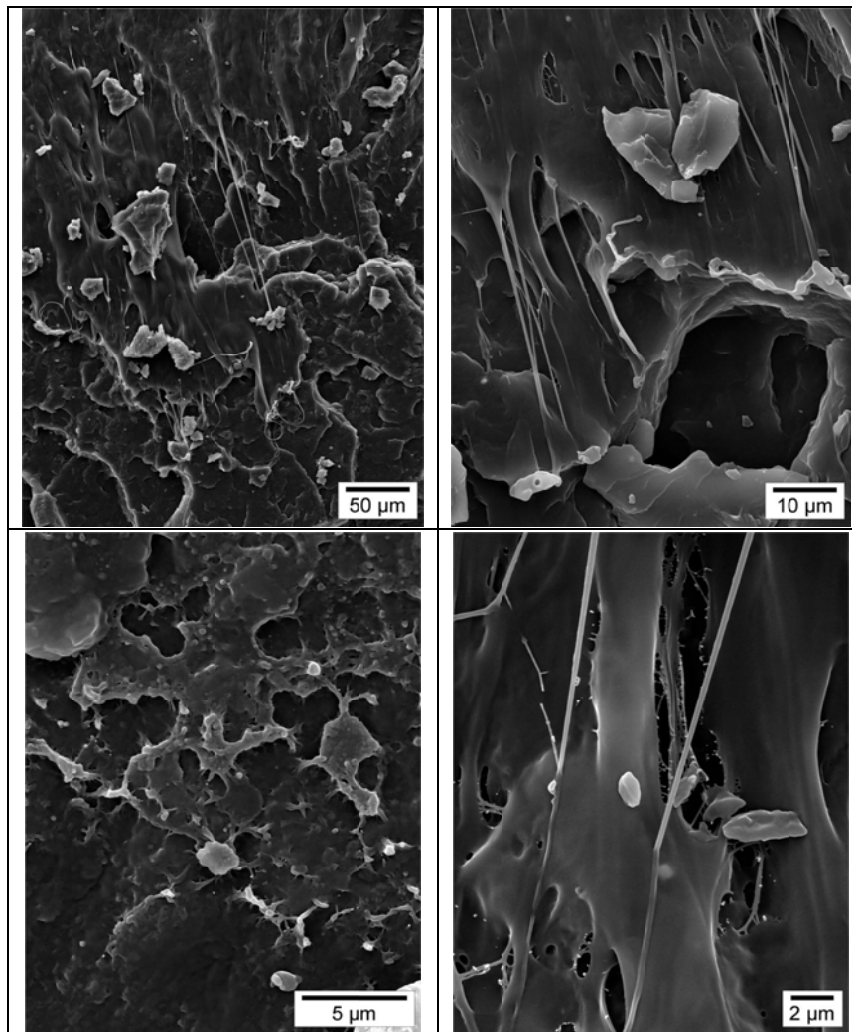


Figure 37 : Images MEB d'échantillons fracturés à froid dans l'azote liquide de particules de CeO₂ dispersées dans la matrice PP à 1% après vieillissement climatique de 3 mois

En raison de la grande différence d'élasticité entre le CeO₂ inorganique et la matrice polypropylène, les particules d'oxyde de cérium agissent comme des concentrateurs de contrainte et produisent une contrainte de traction élevée entre les phases. La décohérence se produit alors autour des particules de CeO₂ et initie l'écoulement en cisillant la matrice. La décohérence déclenche les contraintes de traction triaxiale et initie la déformation de la matrice.

Afin de mieux comprendre l'effet des irradiations UV sur la morphologie de la surface de rupture après les tests de traction, les observations par MEB ont été focalisées sur la région de rupture qui est proche de la surface de l'échantillon où les irradiations UV ont endommagé le plus. La Figure 10 montre de tels endommagements. Il peut être vu que plusieurs fissures ont été formées et propagées vers l'intérieur de l'échantillon. Ces fissures sont provoquées par la photo-dégradation de la surface de l'échantillon. La présence de telles fissures facilitera certainement la rupture lors de l'application d'une charge.

II.6. Etude de la dispersion des traceurs

II.6.1. Etude de la dispersion des traceurs dans une matrice polypropylène homopolymère

Cette étude est la suite de celle du précédent rapport concernant la dispersion des traceurs dans la matrice polypropylène. Les images de la Figure 16 ont été prises par le MEB (Hitachi S3500N) du Pôle de Plasturgie à Oyonnax en électron rétrodiffusé pour maximiser le contraste en numéro atomique.

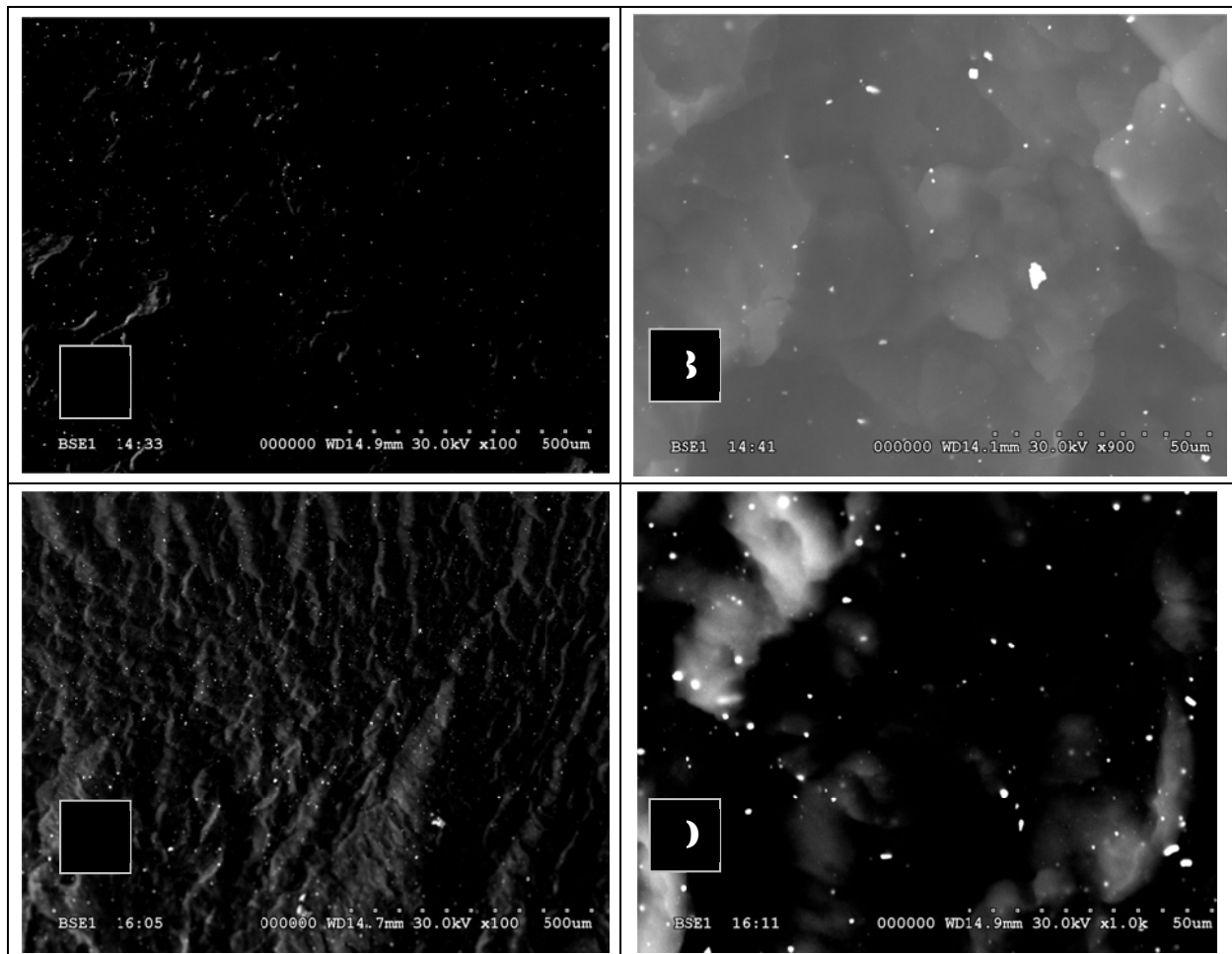


Figure 38 : A et B - Images MEB d'échantillons fracturés à froid dans l'azote liquide de particules de Gd_2O_3 dispersées dans une matrice PP homopolymère à 1%

C et D - Image MEB d'échantillons fracturés à froid dans l'azote liquide de particules d' Yb_2O_3 dispersées dans la matrice PP homopolymère à 1%

Comme c'est le cas dans l'étude précédente, durant les analyses en MEB nous avons balayé une surface de 0,5 à 1cm² et les images obtenues sont représentatives des échantillons analysés. A partir de ces images, nous remarquons une dispersion homogène de l'oxyde de gadolinium et d'ytterbium dans la matrice polypropylène, sans formation d'agglomérats.

II.6.2. Etude de la dispersion des traceurs dans une matrice copolymère PP-PE

L'objectif de cette étude était de savoir dans quelle phase les traceurs seront dispersés dans une matrice copolymère, dans notre cas un copolymère PP-PE. La matrice polymère choisie pour ces essais est un copolymère PP-PE sous le nom commercial d'ExxonMobil PP7043L1. C'est une résine copolymère caractérisée par un grade moyen et particulièrement élaboré et adapté pour des applications par moulage comme de l'emballage rigide. La mise en œuvre suivie était la même que dans le cas des échantillons préparés pour les essais de vieillissement (§ I.3.b). La Figure 17 présente les images MEB de l'échantillon contenant le Gd₂O₃ à 1%, prises à la Plateforme Technologique de Microscopies Electrique et Confocale.

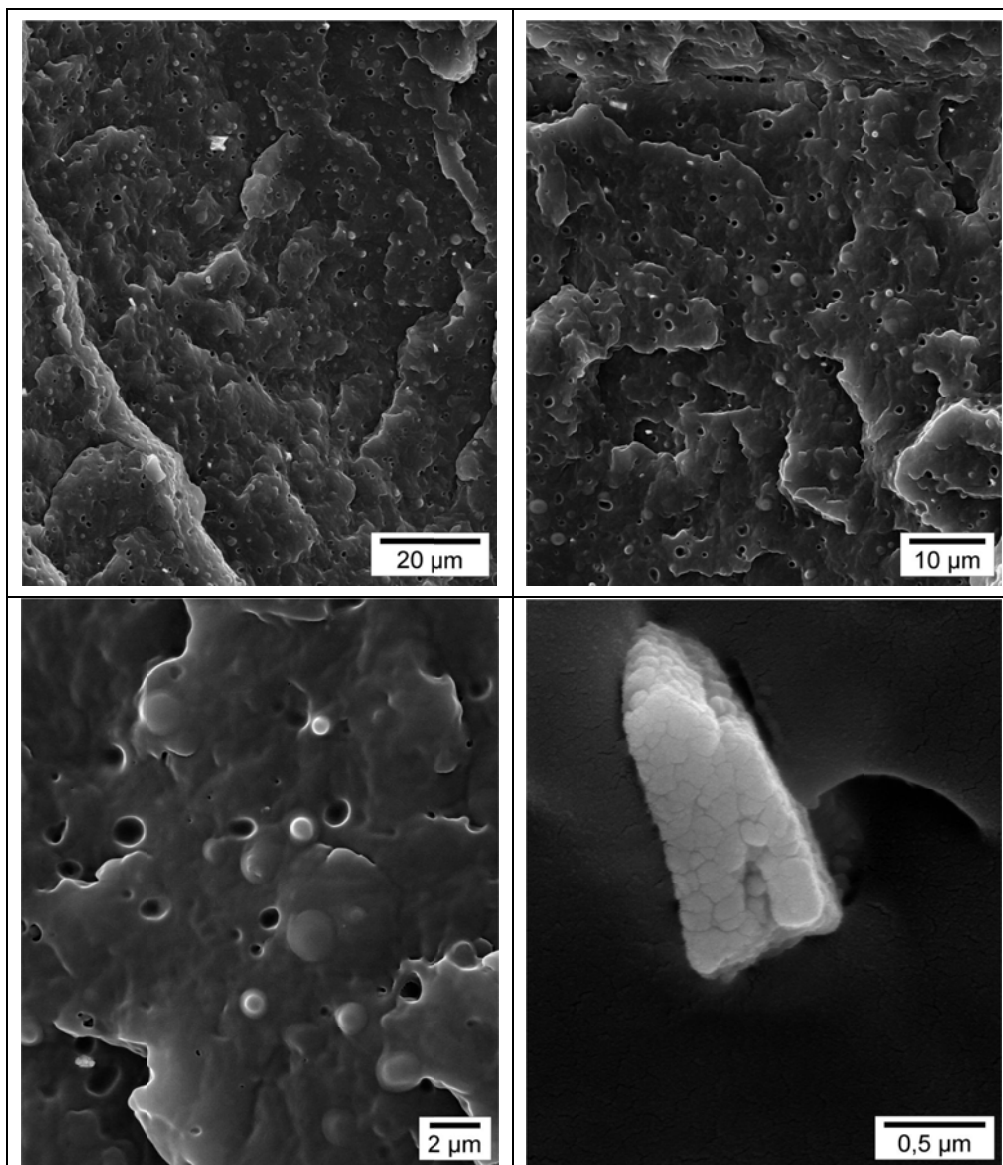


Figure 39 : Images MEB d'échantillons fracturés à froid dans l'azote liquide de particules de Gd₂O₃ dispersées dans une matrice copo PP-PE à 1%

Les images MEB obtenues sur un échantillon contenant l'oxyde de gadolinium à 1%, montrent que les particules Gd_2O_3 se dispersent uniquement sur la phase polypropylène. Une explication qui peut être donnée à cette constatation est que les nœuds formés par la matrice polyéthylène sont d'un rayon inférieur ou égal à celui des particules de Gd_2O_3 . Il est donc évident qu'il est difficile pour ces particules de se disperser dans la phase polyéthylène.

Cependant, nous remarquons une dispersion homogène d'oxyde de gadolinium dans la phase polypropylène, sans formation d'agglomérats. Le fait d'obtenir une dispersion homogène dans la phase polypropylène et de ne pas avoir de particules de traceur dans la phase polyéthylène, à l'échelle macroscopique, ne devrait pas poser de problème sur la détection et identification des traceurs si le volume analysé est supérieur à la taille de nodules.

Références Bibliographiques

1. ALLEN, N. S.; and EDGE, M. *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation*. London: Elsevier Applied Science, 1992 [cited 30 September 2009].
2. WHITE, J. R. Polymer Ageing: Physics, Chemistry or engineering? Time to reflect. *Comptes Rendus Chimie*, 2006, vol. 9, no. 11-12 [cited 30 September 2009]. pp. 1396-1408.
3. ZHAO, H.; and LI, R. K. Y. A Study on the Photo-Degradation of Zinc Oxide (ZnO) Filled Polypropylene Nanocomposites. *Polymer*, 2006, vol. 47, no. 9 [cited 30 September 2009]. pp. 3207-3217.
4. GIJSMAN, P.; MEIJERS, G. and VITARELLI, G. Comparison of the UV-Degradation Chemistry of Polypropylene, Polyethylene, Polyamide 6 and Polybutylene Terephthalate. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, vol. 65, no. 3 [cited 30 September 2009]. pp. 433-441.
5. DENISOV, E. T. ROLE OF ALKYL RADICAL REACTIONS IN POLYMER OXIDATION AND STABILISATION. *Developments in Polymer Stabilisation*, 1982 [cited 30 September 2009]. pp. 23-40 SCOPUS.
6. RJEJ, A., et al. IR Spectroscopy Study of Polypropylene Natural Aging. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, vol. 77, no. 8 [cited 30 September 2009]. pp. 1742-1748.
7. CICCETTI O. MECHANISMS OF OXIDATIVE PHOTODEGRADATION AND OF UV STABILIZATION OF POLYOLEFINS. *Advan Polym Sci Fortschr Hochpolym-Forsch*, 1970, vol. 7, no. 1 [cited 30 September 2009]. pp. 70-112.
8. CARLSSON, D. J.; and WILES, D. M. The Photooxidative Degradation of Polypropylene. Part I. Photooxidation and Photoinitiation Processes. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, 1976, vol. C14, no. 1 [cited 30 September 2009]. pp. 65-106.
9. RABEK, J. F. *Photostabilization of Polymers*. London and New York: Elsevier Applied Science, 1990 [cited 30 September 2009].
10. GUGUMUS, F. *Plastic Additives Handbook*. Munich, Vienna, New York: Hanser, 1990 [cited 30 September 2009].
11. TESSIER, F., et al. Powder Preparation and UV Absorption Properties of Selected Compositions in the CeO₂-Y₂O₃ System. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, vol. 181, no. 5 [cited 30 September 2009]. pp. 1204-1212.
12. SATO, T., et al. Synthesis and UV-Shielding Properties of Calcia-Doped Ceria Nanoparticles Coated with Amorphous Silica. *Solid State Ionics*, 2004, vol. 172, no. 1-4 SPEC. ISS. [cited 30 September 2009]. pp. 377-382.
13. FAUCHADOUR, D., et al. *Nanoparticles of Cerium Oxide - Application to Coatings Technologies*. , 2005.
14. BEZUIDENHOUT, D. F.; and PRETORIUS, R. The Optical Properties of Evaporated Y₂O₃ Films. *Thin Solid Films*, 1986, vol. 139, no. 2 [cited 29 September 2009]. pp. 121-132.
15. ATANASSOV, G.; THIELSCH, R. and POPOV, D. Optical Properties of TiO₂, Y₂O₃ and CeO₂ Thin Films Deposited by Electron Beam Evaporation. *Thin Solid Films*, 1993, vol. 223, no. 2 [cited 29 September 2009]. pp. 288-292.
16. BRANDRUP, J.; and IMMERGUT, E. H. *Polymer Handbook*. 3rd edition ed. New York: Wiley, 1989 [cited 30 September 2009].

17. RABELLO, M. S.; and WHITE, J. R. The Role of Physical Structure and Morphology in the Photodegradation Behaviour of Polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 1997, vol. 56, no. 1 [cited 30 September 2009]. pp. 55-73.
18. MAREK, A., et al. Spatial Resolution of Degradation in Stabilized Polystyrene and Polypropylene Plaques Exposed to Accelerated Photodegradation Or Heat Aging. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, vol. 91, no. 3 [cited 30 September 2009]. pp. 444-458.
19. KACZMAREK, H., et al. Effect of Short Wavelength UV-Irradiation on Ageing of Polypropylene/ Cellulose Compositions. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, vol. 88, no. 2 [cited 30 September 2009]. pp. 189-198.
20. KATBAB, A. A.; and MOUSHIRABADI, A. Y. Post-Irradiation Degradation of Polypropylene: Comparison of Hindered Aromatic Phenole and Amine as Gamma-Stabilizer - I. *Radiation Physics and Chemistry*, 1991, vol. 38, no. 3 [cited 30 September 2009]. pp. 295-301.
21. BLINOV, N. N., et al. Changes in the Melting Temperature, Polydispersity and Crystallinity of the Components in a Blend of High Density Polyethylene with Polypropylene at Deep Ozone Oxidation. *Polymer Science U.S.S.R.*, 1989, vol. 31, no. 10 [cited 30 September 2009]. pp. 2434-2439.
22. LIVANOVA, N. M.; and ZAIKOV, G. E. A Scale Effect in the Durability of Oriented Narrow Polypropylene Films during Oxidation Under Load. Fracture Model of Stressed Polypropylene Films. *Polymer Degradation and Stability*, 1992, vol. 36, no. 3 [cited 30 September 2009]. pp. 253-259.
23. KARACAN, I., et al. Characterization of Orientation of One-Way and Two-Way Drawn Isotactic Polypropylene Films. *Polymer*, 1993, vol. 34, no. 13 [cited 30 September 2009]. pp. 2691-2701.
24. MORALES, E.; and WHITE, J. R. Residual Stresses and Molecular Orientation in Particulate-Filled Polypropylene. *Journal of Materials Science*, 1988, vol. 23, no. 10 [cited 30 September 2009]. pp. 3612-3622.
25. TOBIN, M. C. The Infrared Spectra of Polymers. III. the Infrared and Raman Spectra of Isotactic Polypropylene. *Journal of Physical Chemistry*, 1960, vol. 64, no. 2 [cited 30 September 2009]. pp. 216-219.
26. ZOEPFL, F. J.; MARKOVIC, V. and SILVERMAN, Joseph. DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY STUDIES OF IRRADIATED POLYETHYLENE: II. THE EFFECT OF OXYGEN. *Journal of Polymer Science. Part A-1, Polymer Chemistry*, 1984, vol. 22, no. 9 [cited 30 September 2009]. pp. 2033-2045.
27. GERSTEN, J., et al. Kinetic Study of the Thermal Decomposition of Polypropylene, Oil Shale, and their Mixture. *Fuel*, 2000, vol. 79, no. 13 [cited 30 September 2009]. pp. 1679-1686.
28. ZANETTI, M., et al. Thermal Behaviour of Poly(Propylene) Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecular Rapid Communications*, 2001, vol. 22, no. 3 [cited 30 September 2009]. pp. 176-180.
29. XIAOMIN, Z., et al. Rheological Properties and Crystallization Behavior of Yttrium Oxide Filled Low Ethylene Content Polypropylene Copolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, vol. 62, no. 2 [cited 2 October 2008]. pp. 313-318.

Conclusion Chapitre II

La dispersion des traceurs dans la matrice polypropylène est étudiée par microscopie électronique à balayage et, ensuite, ces images sont traitées par Matlab pour une analyse quantitative. Ce paramètre est un des très importants dans notre étude puisque la bonne dispersion des traceurs dans la matrice polypropylène permet une bonne détection par SFX. D'autre part, la bonne dispersion de la charge-traceur dans la matrice, lui permet de ne pas trop influencer ses propriétés mécaniques. A partir de ces images MEB et de leur analyse, nous avons remarqué une très bonne dispersion des traceurs dans la matrice polypropylène, sans formation d'agglomérats.

Pour les propriétés mécaniques, en ce qui concerne le module d'Young et la contrainte maximale, les essais de traction ont montré que la présence du traceur dans la matrice polypropylène n'a pas une influence significative et les variations observées sont comprises dans la fourchette d'incertitudes des mesures. Par contre, l'allongement à la rupture diminue en ajoutant des oxydes de terres rares, et plus, spécialement, quand on augmente la teneur en traceur, comparé au PP référence.

Concernant les propriétés physico-chimiques, de légères différences sont observées pour les températures de fusion et de cristallisation, les enthalpies de fusion et de cristallisation ainsi que le taux de cristallinité par rapport au polypropylène de référence. Ces variations sont de l'ordre des incertitudes de l'appareil et des mesures, et, de ce fait, peuvent être considérées comme négligeables.

La très bonne dispersion des oxydes de terres rares dans la matrice polypropylène, citée auparavant, peut expliquer le fait que nous observons de faibles variations dans les propriétés mécaniques et physico-chimiques, avec pour seule exception l'allongement à la rupture.

Pour ce qui est de l'impact des oxydes de terres rares sur la matrice PP après le vieillissement climatique, en suivant l'évolution du pic d'absorption des groupes carbonyles de l'analyse IRTF, il peut être observé que l'irradiation UV provoque une photo-dégradation importante sur le PP référence et les autres échantillons, à l'exception de l'oxyde de cérium. Cependant, en dispersant des particules d'oxyde de cérium dans la matrice polypropylène, l'impact de la photo-dégradation a nettement diminué. Cela est dû au rôle important que jouent les particules de CeO_2 dans la stabilisation du polypropylène en retardant le processus de photo-dégradation et en agissant comme des absorbeurs des irradiations UV.

La dégradation induite par les irradiations UV a provoqué une chute significative de la ductilité de tous les échantillons. Les tests mécaniques, réalisés uniquement sur les échantillons contenant l'oxyde de cérium, ont montré que l'allongement à la rupture augmente avec la teneur en CeO_2 . De même, à partir des thermogrammes DSC, une influence sur la cristallisation et la fusion de la matrice polypropylène a été remarquée sur les échantillons vieillis. Pour le PP référence et la plupart des autres échantillons, à l'exception de celui contenant l'oxyde de cérium, une forte diminution de la température de fusion est observée. La décomposition thermique pour l'UV-PP se produit à une température nettement plus faible et à une vitesse plus rapide que pour l'échantillon contenant l'oxyde de cérium.

Pour conclure, les résultats expérimentaux présentés dans les deux articles ont montré que l'addition de 0,1% d'oxyde de terre rare de taille micrométrique dans une matrice

polypropylène a un impact non significatif sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques, ainsi que sur la photo-dégradation sous rayonnement UV.

CHAPITRE III

Etude de la détectabilité à
haut vitesse par SFX des
traceurs sélectionnés,
dispersés en faible en
concentration dans la matrice
PP

III.Introduction Chapitre III

Ce Chapitre sera consacré à la détection par SFX des traceurs choisis dans le Chapitre 1. Il est le résultat d'une association de deux articles. Le premier présente les résultats expérimentaux obtenus dans l'entreprise NRT tandis que le deuxième montre les résultats de modélisation ainsi que des tests expérimentaux effectués au Laboratoire Imagerie, Tomographie et Traitement du CEA de Saclay.

Le 1^{er} article, publié dans la revue « Waste Management », présente des tests de détection de traceurs qui ont eu lieu sur un dispositif de l'entreprise NRT, permettant d'obtenir des mesures statiques des échantillons en utilisant l'analyse dispersive en énergie. L'objectif principal de ces tests était de prouver la détection des oxydes de terre rare afin de valider leur choix en tant que traceurs. Dans un deuxième temps, nous avons voulu évaluer quelques paramètres qui peuvent influencer leur détection, tels que la concentration en traceur, le temps d'acquisition et la possibilité de chevauchement des pics entre les traceurs.

Dans le 2^e article sont présentés les essais expérimentaux ainsi que les résultats d'une modélisation réalisée au LITT du CEA de Saclay. L'objectif de ces essais était l'estimation de la limite de détection, un paramètre très important d'un point de vue économique, environnemental et pouvant affecter les propriétés du matériau tracé. Cette limite de détection dépend de la concentration en traceur, du temps d'acquisition, ainsi que du taux de comptage net et du bruit de mesure. Le temps d'acquisition est fixé par le fabricant de machine de tri et doit être dans la fourchette [1-10 ms]. En conséquence, les paramètres qui peuvent jouer un rôle sur la limite de détection sont le taux de comptage net et le bruit de mesure. Ces deux derniers dépendent fortement du type de détecteur utilisé et c'est pour cette raison que nous avons étudié trois types de détecteurs (SDD, HPGe et CdTe) afin de déterminer a priori celui qui serait le plus adapté pour la détection des oxydes de terre rare. Il existe des détecteurs proches mais avec des épaisseurs différentes qui pourraient être plus adaptés à notre problématique. Ainsi, nous avons évalué la réponse de ces détecteurs par modélisation afin d'estimer l'ordre de grandeur de la limite de détection. Pour chaque détecteur, nous avons aussi étudié grâce à la modélisation des paramètres secondaires, tels que l'épaisseur du filtre, la tension du générateur de rayons X et la possibilité de chevauchement des pics entre les traceurs.

III.1. Validation des traceurs par des essais de laboratoires

III.1.1. Introduction

L'objectif principal des essais avec des appareils de laboratoire, été de prouver dans un premier temps la détection des traceurs (les oxydes de terre rares), incorporés dans la matrice polypropylène, par la spectrométrie de fluorescence X. Des essais ont été réalisés sur les spectromètres d'Innov-X Systems et ThermoFisher Scientific à diffusion d'énergie (*Tableau VIII*).

Traceurs	Y ₂ O ₃	CeO ₂	Nd ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃
Détection des raies ciblées	Oui	Non	Oui	Oui	Oui	Oui
Appareil de détection	Innov-X Systems	A valider chez Renault	ThermoFisher Scientific	Innov-X Systems	Innov-X Systems	Innov-X Systems

Tableau XXVIII : Détection des raies ciblées par des appareils de laboratoires

D'autres paramètres font l'objet de nouveaux essais avec le laboratoire d'analyse de Renault, tels que :

- la concentration optimale dans des appareils de laboratoires
- les mesures de la reproductibilité des détections
- l'effet du noir de carbone sur la détection
- l'effet de l'oxyde de titane sur la détection
- et les chevauchements potentiels des raies des traceurs

afin de valider le choix des traceurs en laboratoire pour le passage à des machines industrielles.

Le protocole expérimental

La méthode d'analyse est la spectrométrie de fluorescence X à dispersion en longueurs d'onde et l'appareil utilisé le Thermo 9400 XP+.

Pour l'analyse les paramètres suivants ont été définies :

- Diamètre d'analyse : 29 mm
- Mode d'analyse : sous vide
- Temps de comptage : 6 secondes
- Masse échantillon analysé : ~ 4 - 5 grammes
- Programme d'analyse : semi-quantitatif
- Incertitude des valeurs : 10 – 15 ppm

III.1.1.1. Détection des traceurs utilisés

Dans un premier temps nous souhaitons de prouver la détection des tous les traceurs par spectrométrie de fluorescence X. Les échantillons préparés contiennent 250ppm de chaque oxyde de terre rare (*Tableau IX*).

Echantillons	Concentration en masse	Composants	Energie (keV)	Concentration en masse détectée en ppm
FB 07-001	250 ppm	White PP 20% talc	14.96 (K α_1)	180
		Y ₂ O ₃		
FB 07-002	250 ppm	White PP 20% talc	4.84 (L α_1)	150
		CeO ₂		
FB 07-003	250 ppm	White PP 20% talc	5.23 (L α_1)	202
		Nd ₂ O ₃		
FB 07-004	250 ppm	White PP 20% talc	6.06 (L α_1)	191
		Gd ₂ O ₃		
FB 07-005	250 ppm	White PP 20% talc	6.50 (L α_1)	201
		Dy ₂ O ₃		
FB 07-006	250 ppm	White PP 20% talc	7.41 (L α_1)	197
		Yb ₂ O ₃		

Tableau XXIX : Etude des différents types de traceurs

Tous les traceurs sont très bien détectés par la spectrométrie de fluorescence X, à des concentrations proches de celles initialement prévues. Nous remarquons une légère sous-estimation de l'oxyde de cérium, qui peut provenir de la puissance de l'appareil.

III.1.1.2. Effet de la concentration sur la détection

Le prochain paramètre concerne l'étude de l'intensité du signal des oxydes de terres rares, dispersées dans une matrice polypropylène, à différentes concentrations. Pour cela des échantillons à des concentrations de 50, 250 et 1000 ppm ont été préparés pour être analysé (*Tableau X*).

Echantillons	Concentration en masse	Composants	Concentration en masse détectée en ppm
FB 07-007	50 ppm	White PP 20% talc	55
		Y ₂ O ₃	
FB 07-001	250 ppm	White PP 20% talc	180
		Y ₂ O ₃	
FB 07-008	1000 ppm	White PP 20% talc	701
		Y ₂ O ₃	
FB 07-009	50 ppm	White PP 20% talc	35
		Nd ₂ O ₃	
FB 07-003	250 ppm	White PP 20% talc	202
		Nd ₂ O ₃	
FB 07-010	1000 ppm	White PP 20% talc	802
		Nd ₂ O ₃	

Tableau XXX : L'effet de la concentration sur la détection

L'appareil de laboratoire a pu détecter les concentrations de l'ordre de 50 ppm, avec une erreur de 10 à 30%. De même pour les concentrations à 1000 ppm, l'erreur est de 20 à 30%. D'après ce résultat, l'utilisation d'une quantité de traceur de l'ordre de 50 à 100 ppm serait suffisante pour tracer les matériaux plastiques.

III.1.1.3. Reproductibilité de la détection sur les échantillons

Afin de savoir si la concentration détectée pour un échantillon est représentative dans l'ensemble des éprouvettes, nous avons préparé deux échantillons supplémentaires à des concentrations de 250ppm (*Tableau XI*).

Echantillons	Concentration en masse	Composants	Concentration en masse détectée en ppm
FB 07-001	250 ppm	White PP 20% talc	202
		Nd ₂ O ₃	
FB 07-011	250 ppm	White PP 20% talc	211
		Nd ₂ O ₃	
FB 07-012	250 ppm	White PP 20% talc	217
		Nd ₂ O ₃	

Tableau XXXI : Reproductibilité de la détection sur les échantillons

Les résultats obtenus montre que nous avons une reproductibilité des concentrations mesurées. Nous pouvons aussi supposé que il y a une dispersion homogène du traceur dans la matrice polymère.

III.1.1.4. Effet du noir de carbone sur la détection

En sachant qu'actuellement, les plastiques sombres ne sont pas triés efficacement, des échantillons avec du polypropylène noir ont été préparés pour démontrer la non influence du noir sur la détection pas spectrométrie de fluorescence X Pour vérifier cela deux échantillons sont proposés (*Tableau XII*).

Echantillons	Concentration en masse	Composants	Concentration en masse détectée en ppm
FB 07-013	250 ppm	Black PP 20% talc	284
		Y ₂ O ₃	
FB 07-014	250 ppm	Black PP 20% talc	206
		Nd ₂ O ₃	

Tableau XXXII : L'effet du noir de carbone

A partir des ces essais, nous remarquons que les traceurs sont très bien détectés même dans les matrice de polymère sombres. Le noir de carbone n'influence pas la détection ni la concentration détectée.

III.1.1.5. Effet du TiO₂ sur la détection

Le risque de chevauchement entre l'oxyde de titane et les matrices contenant des oxydes de cérium et de néodyme est potentiel. Pour cette raison des échantillons contenant ces deux oxydes sont préparés avec 0,5 % en masse de TiO₂. Un autre échantillon (PP + Y₂O₃) sera aussi étudié pour comparer l'influence de l'oxyde de titane en général (*Tableau XIII*).

Echantillons	Concentration en masse	Composants	Concentration en masse détectée en ppm
FB 07-015	250 ppm	White PP 20% talc + TiO ₂	184 ([TiO ₂] = 0,457%)
		Y ₂ O ₃	
FB 07-016	250 ppm	White PP 20% talc + TiO ₂	124 ([TiO ₂] = 0,428%)
		CeO ₂	
FB 07-017	250 ppm	White PP 20% talc + TiO ₂	194 ([TiO ₂] = 0,472%)
		Nd ₂ O ₃	

Tableau XXXIII: L'effet du TiO₂

La concentration des échantillons est influencée par la présence de l'oxyde de titane. Celle-ci est le plus remarqué pour le cas de l'oxyde de cérium, pour lequel nous obtenons une erreur de 50%. Néanmoins les traceurs sont détectés même si une déviation existe par rapport à la concentration prévue.

III.1.1.6. Spectre de l'échantillon contenant tous les traceurs

Le spectre en spectrométrie de fluorescence X de l'échantillon contenant tous les traceurs dans le même temps est représenté ci-dessous (*Figure 6*). Nous remarquons que tous les pics des traceurs sont bien détectés avec une bonne séparation.

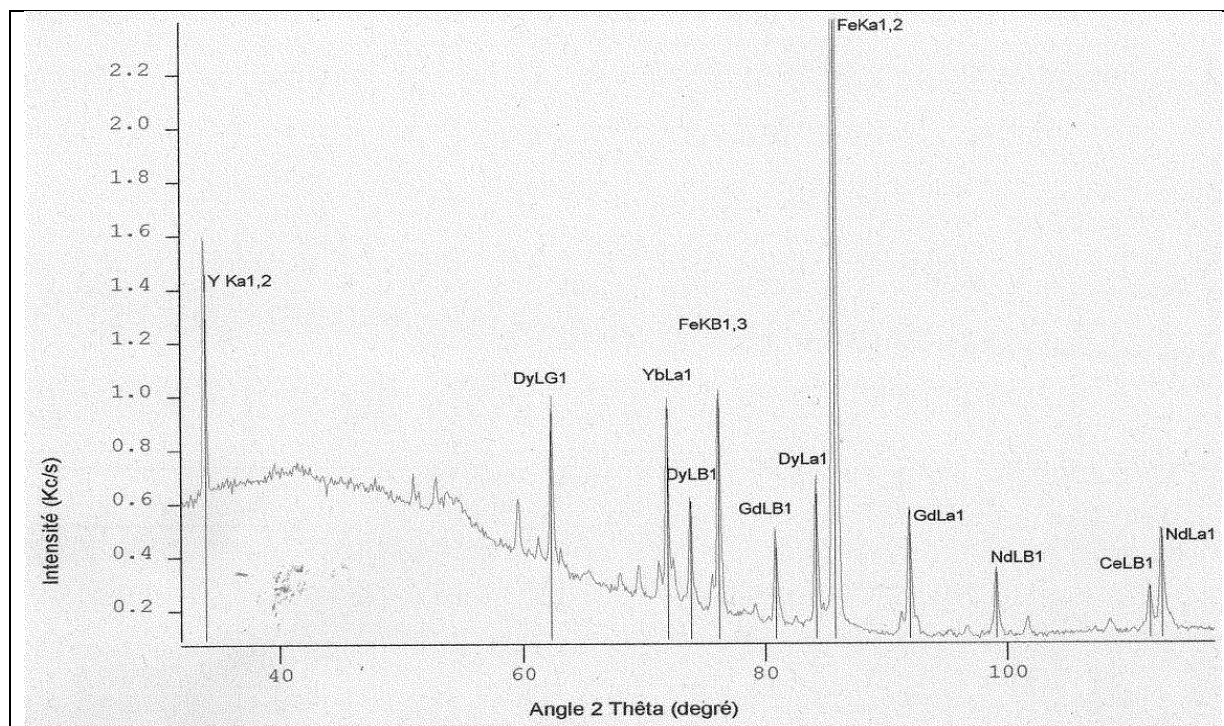


Figure 40 : Spectre en spectrométrie de fluorescence X de l'échantillon contenant tous les traceurs dans le même temps à 250 ppm

III.1.1.7. Conclusion

Pour conclure sur la détection des traceurs dans la matrice polypropylène, nous avons remarqué que :

- Toutes les raies des traceurs sont très bien détectées comme prévu
- Il n'y a pas de problème de chevauchement des raies entre les oxydes de terres rares
- Il n'y a pas d'influence du noir de carbone et d'oxyde de titane sur la détection
- Il y a reproductibilité des concentrations mesurées
- Bonne détection même à 50 ppm aussi
- Légère sous-estimation de l'oxyde de cérium

Moyenne pour les concentrations à 250 ppm	Ecart type en ppm	Incertitude de l'appareil en ppm	Erreur par rapport à la moyenne en %
205	25	10 - 15	18

III.2. Partie Expérimentale

III.2.1. Présentation des produits

L' ISPLEN PP 050 G1E

ISPLEN PP 050 G1E est un homopolymère polypropylène de grade moyen particulièrement élaboré et adapté pour des applications par injection et extrusion. Il est destiné aux applications qui exigent une bonne résistance au choc et une grande rigidité. Les granulés de PP ont un indice de fluidité à chaud de 5,8 g/ 10min (2,16 kg / 230 °C) et une densité de 0,905 g/cm³.

Les oxydes de terres rares

Les oxydes de terres rares, utilisés en tant que traceurs, ont été fournis par les sociétés RHODIA et AMPERE Industries. Les produits, les fournisseurs, leur taille moyenne ainsi que leur toxicité sont présentés dans le **Tableau II**.

Produit	Formule chimique	Fournisseurs	Taille moyenne des particules (µm)	Toxicité (LD 50.PO)
Polypropylène	PP	REPSOL	2000	-
Oxyde d'Yttrium	Y ₂ O ₃	RHODIA	2,250	> 5000 mg/kg
Oxyde de Cérium	CeO ₂	RHODIA	2,250	> 5000 mg/kg
Oxyde de Néodyme	Nd ₂ O ₃	AMPERE	3,500	> 1000 mg/kg
Oxyde de Gadolinium	Gd ₂ O ₃	RHODIA	1,850	> 1000 mg/kg
Oxyde de Dysprosium	Dy ₂ O ₃	RHODIA	2,250	> 1000 mg/kg
Oxyde d'Erbium	Er ₂ O ₃	AMPERE	8,200	> 1000 mg/kg
Oxyde d'Ytterbium	Yb ₂ O ₃	AMPERE	1,000	> 1000 mg/kg

Tableau XXXIV : Les matériaux utilisés pour les tests de détection des traceurs par fluo X

III.2.2. Dispersion des traceurs

Plusieurs échantillons de polypropylène contenant les oxydes de terres rares à différentes concentrations ont été préparés pour les tests de détection.

La réalisation des mélanges a été effectuée dans une extrudeuse bi-vis CLEXTRAL BC-21 équipée de deux vis modulaires corotatives à filets interpénétrés et conjugués. Le diamètre des vis est de 25mm, l'entraxe de 21mm et d'une longueur des vis de 900mm ($L/D = 36$). La température d'extrusion et la vitesse de rotation sont 210°C et 125rpm respectivement.

Les granulés obtenus à partir de l'extrusion ont ensuite été injectés pour produire des pièces de 6cm de diamètre et 2mm d'épaisseur, pour les tests de détection en spectrométrie de fluorescence X.

III.2.3. Présentation de l'appareil de détection en fluorescence X

Le dispositif mis en place par NRT [13] est un système de test permettant de prendre des mesures statiques des échantillons. Le schéma [14] du dispositif pour un appareil en analyse dispersive en énergie est montré dans la **Figure 3**.

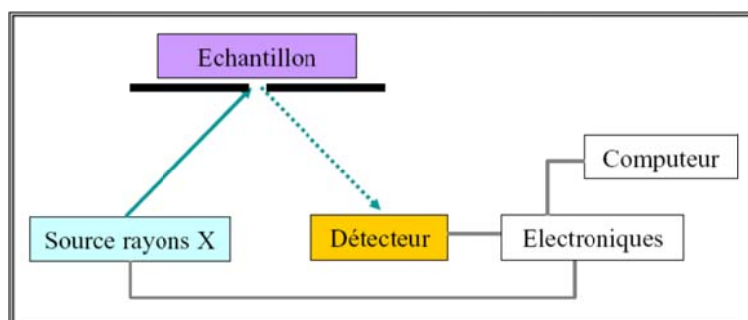


Figure 41 : Schéma de l'appareil de détection en fluorescence X

Le rayonnement émit par la source des rayons X traverse un orifice avant d'arriver sur l'échantillon. Celui-là va émettre un rayonnement de fluorescence X qui sera détecté par le détecteur. Le signal du détecteur est alors traité par l'électronique et envoyé à l'ordinateur.

Le volume de l'échantillon analysé est de 1mm^3 . La distance entre l'échantillon et la source est de 10cm et l'angle de 45° . Le temps de détection varie de 1 à 4 minutes et le détecteur fait 2000 impulsions par seconde. La source de rayons X utilisée était un tube de tungstène.

III.2.4. Résultats et Discussion

III.2.4.1. La détection des traceurs et l'effet de concentration

Le premier objectif de ces tests est de prouver la détection des 7 traceurs dans la matrice polypropylène. Le **Tableau III** présente les raies énergétiques ($K_{\alpha 1}$, $K_{\beta 1}$, $L_{\alpha 1}$ et $L_{\beta 1}$) attendues pour les éléments composant les traceurs.

La détection des traceurs est séparée en deux domaines. Le premier entre 7 à 20 keV ($L_{\alpha 1}$, $L_{\beta 1}$ des 7 oxydes de terres rares et $K_{\alpha 1}$, $K_{\beta 1}$ d'yttrium) et le second entre 34 à 60 keV ($K_{\alpha 1}$, $K_{\beta 1}$ de cérium jusqu'à l'ytterbium).

Raies énergétiques (en keV)	Y_2O_3 Y	CeO_2 Ce	Nd_2O_3 Nd	Gd_2O_3 Gd	Dy_2O_3 Dy	Er_2O_3 Er	Yb_2O_3 Yb	Source W
$K_{\alpha 1}$	14.96	34.71	37.36	42.99	45.99	49.12	52.38	59.31
$K_{\beta 1}$	16.74	39.26	42.27	48.72	52.18	55.69	59.35	67.23
$L_{\alpha 1}$	1.92	4.84	5.23	6.06	6.49	6.95	7.41	8.40
$L_{\beta 1}$	1.99	5.26	5.72	6.71	7.25	7.81	8.40	9.67

Table XXXV : Les raies énergétiques attendues pour les éléments composant les traceurs

Le premier échantillon testé contient tous les traceurs (Y_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 et Yb_2O_3) à trois différentes concentrations (250, 1000 et 1450 ppm). Le temps d'exposition pour les quatre échantillons est de 1 minute. Le spectre obtenu est présenté dans la Figure 4.

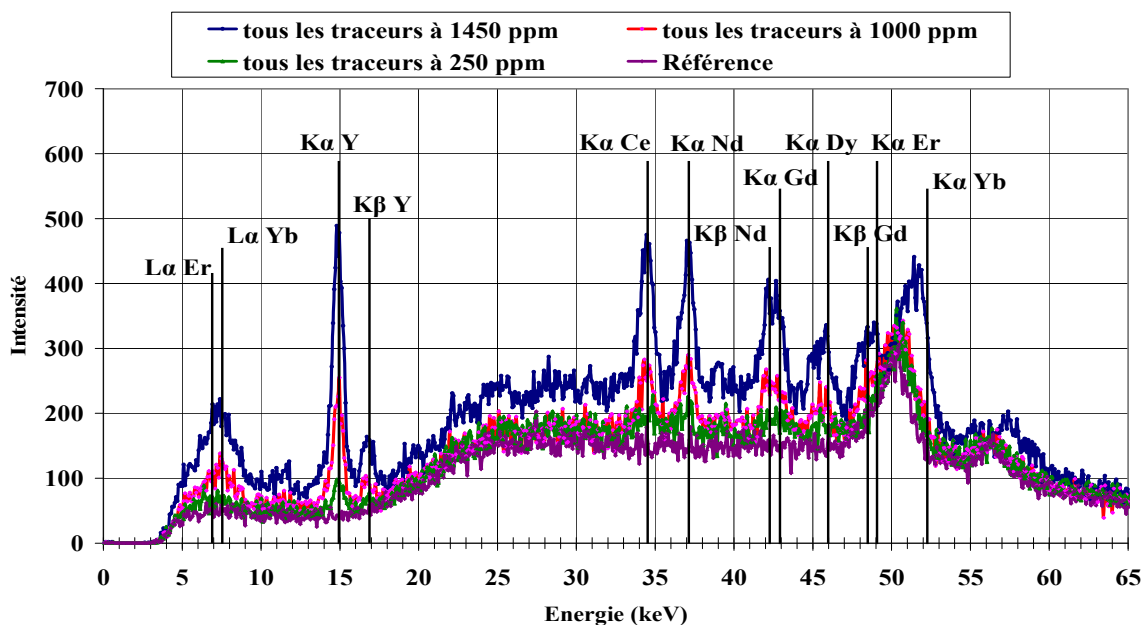


Figure 42 : La détection de traceurs et l'effet de la concentration

Comme le montre le spectre, cinq des traceurs (Y_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 et Dy_2O_3), à des concentrations de 1000 et 1450 ppm, sont clairement visibles et distinguables de la référence (échantillon à 0 ppm) par leurs raies énergétiques $K_{\alpha 1}$.

Pour ces cinq mêmes traceurs, à 250 ppm, le pic fluorescent n'est pas significativement différent de la référence afin de faire une identification positive. Le temps d'exposition d'une minute conduit à une identification moins précise.

En ce qui concerne la détection de Er_2O_3 et Yb_2O_3 , leurs raies énergétiques $K_{\alpha 1}$ (49,12 et 52,38 keV respectivement) sortent dans le même domaine d'énergie (49-53 keV) que la source de tungstène ($WK_{\alpha 1}$: 59,31 keV), qui est déplacé d'environ 8 à 9 keV. Par l'utilisation d'une autre source, de l'or par exemple, nous pourrions probablement éviter ce problème.

Concernant la détection des raies énergétiques $L_{\alpha 1}$ et $L_{\beta 1}$ de CeO_2 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 et Yb_2O_3 , un large pic fluorescent correspondant à ces énergies est observé dans le domaine de 5 à 9 keV. En conséquence, il est difficile de distinguer les raies énergétiques $L_{\alpha 1}$ et $L_{\beta 1}$ de ces éléments.

De plus, la détection des raies énergétiques $L_{\alpha 1}$ et $L_{\beta 1}$ présentent trois difficultés supplémentaires :

- elles ont un rendement de fluorescence nettement moins important que celui des raies énergétiques $K_{\alpha 1}$ et $K_{\beta 1}$
- elles sont proches, en énergie, à d'autres éléments qui peuvent être présents dans une matrice polymère (exemple cérium et titane) en conséquence cela nécessite une combinaison de détecteurs plus sensibles et un temps d'exposition plus important. Les meilleurs détecteurs en analyse dispersive en énergie ont une résolution de 150 eV
- les faibles énergies des raies L sont plus facilement absorbées par des choses comme l'air, par la poussière de revêtement des plastiques ainsi que par les minces feuilles métalliques qui sont présentes dans la construction d'un environnement de tri "industriel".

III.2.4.2. L'effet de chevauchement des pics et l'absorption massique

Le second objectif de ces tests est d'estimer la probabilité de chevauchement et d'absorption massique entre les traceurs. Quatre spectres différents, PP avec tous les traceurs, PP contenant 1000 ppm d'oxyde de néodyme et de gadolinium à la fois ainsi que la référence sont présentés dans la **Figure 5**. Le temps d'exposition est d'une minute.

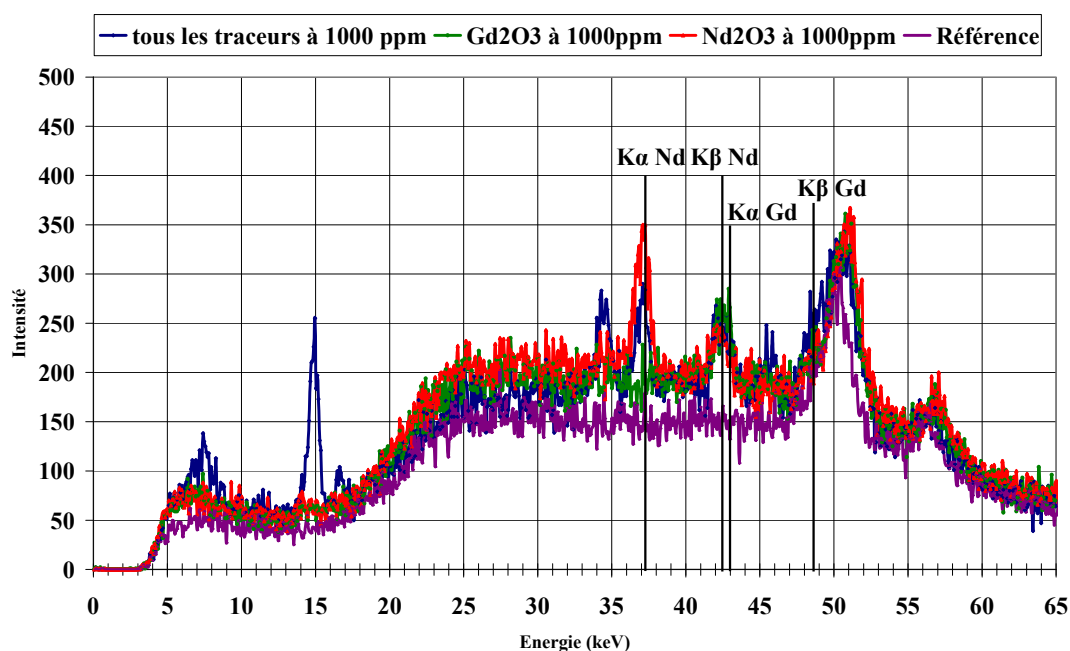


Figure 43 : L'effet de chevauchement des pics et l'absorption massique

Les échantillons d'oxyde de néodyme et d'oxyde de gadolinium ont été choisis pour la raison que la raie énergétique $K_{\beta 1}$ de néodyme (42,27 keV) est proche de la raie $K_{\alpha 1}$ de gadolinium (42,99 keV) et cette faible différence énergétique peut conduire à des chevauchements entre ces deux éléments.

Dans le domaine de 41,5 à 43,5 un large pic fluorescent est observé. En tenant compte que la raie énergétique $K_{\beta 1}$ de néodyme est de 42,27 keV et celle la $K_{\alpha 1}$ de gadolinium de 42,99 keV, il est difficile de distinguer quel élément est contenu dans la matrice polymère. Le

chevauchement est provoqué par la faible différence énergétique entre la raie $K_{\beta 1}$ de néodyme est la $K_{\alpha 1}$ de gadolinium. Ceci est un problème lié au détecteur est peut être résolu par deux options. La première serait d'utiliser un détecteur ayant une meilleure résolution que celui utilisé pour ces tests. L'autre solution peut être la détection simultanée des raies énergétiques $K_{\alpha 1}$ et $K_{\beta 1}$ pour l'identification de gadolinium.

Concernant l'effet de l'absorption massive, dans le domaine énergétique de 36,5 à 38 keV, correspondant à la raie énergétique $K_{\alpha 1}$ de néodyme, la surface du pic fluorescent dans le cas de l'oxyde de néodyme à 1000 ppm est supérieure à celle du pic du polypropylène contenant tous les traceurs. Cela signifie que la présence de plusieurs oxydes de terres rares dans le même temps peut influencer leurs intensités. Ce facteur doit être étudié plus en détails de manière à avoir une meilleure compréhension et le prendre en considération si cela est nécessaire.

III.2.4.3. L'effet du temps de détection

Durant ces tests nous avons aussi étudié l'effet du temps d'acquisition dans la détection des traceurs. Le spectre de l'échantillon contenant tous les traceurs à 250 ppm exposé pour 4 minutes est comparé à celui de la référence et des échantillons contenant tous les traceurs à 250 ppm et 1000 ppm exposés pour 1 minute (**Figure 6**).

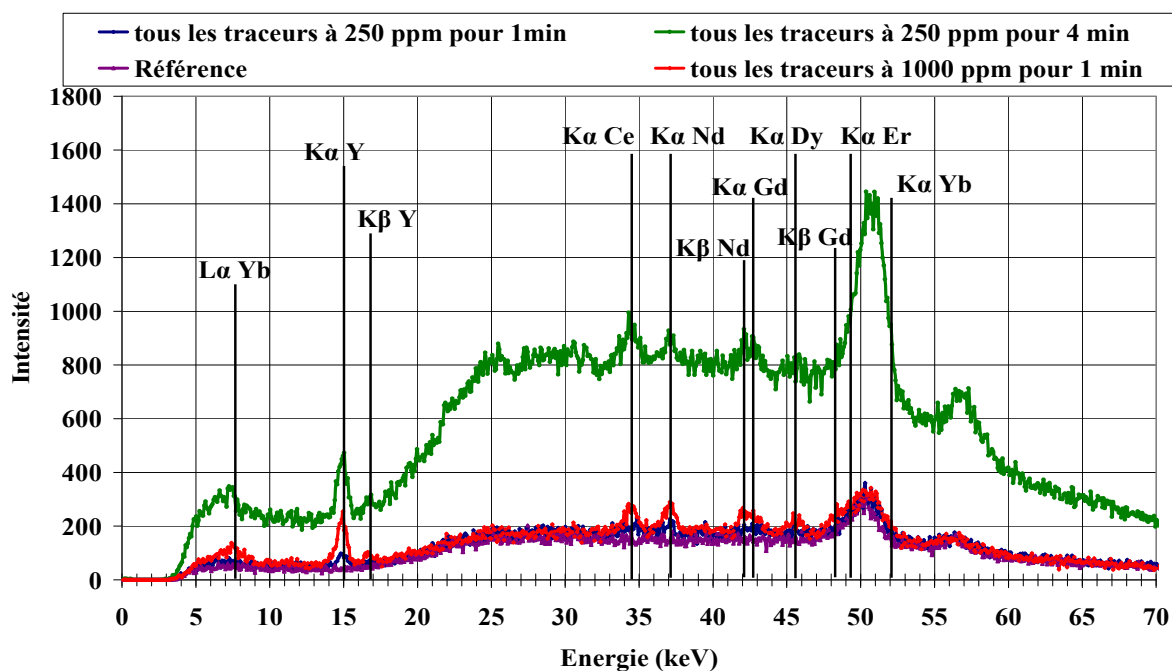


Figure 44 : L'effet du temps d'acquisition

Le but principal de ce test est de regarder la différence entre un échantillon exposé pour 1 minute et un pour 4 minutes, en vue de l'étude d'effet du temps d'acquisition. Deuxièmement, nous avons voulu étudier s'il existe une évolution linéaire entre le temps de détection et la concentration en traceur. Pour cette raison, le spectre contenant tous les traceurs à 250 ppm exposé pour 4 minutes est comparé à celui contenant tous les traceurs à 1000 ppm exposé pour 1 minute.

En comparant les spectres contenant tous les traceurs à 250 ppm pour 1 et 4 minutes de temps d'exposition, il paraît que pour l'échantillon exposé pour 4 minutes, cinq des traceurs

(Y_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 et Dy_2O_3) sont clairement visibles et distinguables de la référence par leurs raies énergétiques $K_{\alpha 1}$, comparé à l'échantillon exposé pour 1 minute, pour lequel seulement 3 traceurs (Y_2O_3 , CeO_2 et Nd_2O_3) sont distinguables.

Pour les échantillons, contenant tous les traceurs à 250 ppm exposé pour 4 minutes et à 1000 ppm pour 1 min, dans les deux cas cinq des traceurs (Y_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 et Dy_2O_3) sont clairement visibles et distinguables de la référence par leurs raies énergétiques $K_{\alpha 1}$. La différence entre eux est que dans le cas de l'échantillon contenant tous les traceurs à 1000 ppm pour 1 minute, la surface du pic fluorescent est supérieure à celle de l'échantillon contenant tous les traceurs à 250 ppm exposé pour 4 minutes. L'avantage de ce dernier est que les raies énergétiques $K_{\beta 1}$ de néodyme et la $K_{\alpha 1}$ de gadolinium sont mieux distinguables entre elles comparé à l'échantillon contenant tous les traceurs à 1000 ppm pour 1 minute.

La conclusion sortant de ces tests est que en augmentant le temps d'acquisition, le pic fluorescent est plus distinguable de la référence et subséquemment le niveau de confiance à l'identification augmentera également.

III.2.4.4. Conclusion

Cette étude a été concentrée sur la détection de traceurs (oxyde de terres rares) ajoutés dans une matrice polypropylène par spectrométrie de fluorescence X. Les tests ont eu lieu dans un dispositif de l'entreprise NRT qui permet de prendre des mesures statiques des échantillons en utilisant l'analyse dispersive en énergie.

Plusieurs échantillons contenant les oxydes de terres rares (Y_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 et Yb_2O_3) à différentes concentrations ont été préparés en vue d'analyser certains des paramètres qui peuvent influencer la détection, comme la concentration en traceur, le temps d'acquisition et la possibilité d'un chevauchement des pics entre les traceurs.

Cinq (Y_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 et Dy_2O_3) des 7 traceurs testés, sont clairement visibles et distinguables de la référence par leurs raies énergétiques $K_{\alpha 1}$, à des concentrations de 1000 et 1450 ppm. Pour ces 5 mêmes traceurs, à 250 ppm, le pic fluorescent il n'est pas significativement différent de la référence pour qu'une identification positive ait lieu.

Concernant la détection d' Er_2O_3 et Yb_2O_3 , leur raie énergétique $K_{\alpha 1}$ sort dans le même domaine d'énergie que la source tungstène, en conséquence il est difficile de les distinguer. Au sujet des raies énergétiques L, il est difficile de distinguer les $L_{\alpha 1}$ et $L_{\beta 1}$ des traceurs à cause de le large pic fluorescent qui sort dans le domaine de 5 à 9 keV, correspondant aux raies énergétiques L des tous ces éléments.

Pour tous les traceurs étudiés, le problème de chevauchement a été observé uniquement dans le cas entre la raie énergétique $K_{\beta 1}$ de néodyme et la $K_{\alpha 1}$ de gadolinium. Il est difficile de distinguer quel élément est contenu dans la matrice polymère si on ne prend pas en considération que pour détection de ces deux traceurs il faut repérer les deux raies énergétiques $K_{\alpha 1}$ et $K_{\beta 1}$, afin de les identifier.

En ce qui concerne l'effet d'absorption massique, la présence de plusieurs oxydes de terres rares dans le même temps dans la matrice polymère peut probablement influencer leur intensité. Ce facteur doit être étudié plus en détails de manière à avoir une meilleure compréhension et le prendre en considération si cela est nécessaire.

En utilisant une source en tungstène et un détecteur de "2000 impulsions par seconde", nous avons réussi à détecter cinq des sept traceurs testés pour un temps d'exposition d'une minute et à des concentrations en traceur de 1000 ppm. Ces deux facteurs, temps d'exposition longue et concentration élevée, semblent d'être contraignants, en relation avec les contraintes économiques imposées, pour considérer le développement d'une machine industrielle (**Annexe II**).

III.3. Modélisation

III.3.1. Présentation du logiciel MACALU

III.3.1.1. Introduction

MACALU est un code de calcul Monte-Carlo destiné à la modélisation de la réponse de chaînes de mesures nucléaires dans une configuration expérimentale simple. Cet outil est notamment un moyen d'aide à la conception de jauges (d'épaisseur, densité, ...), basées sur l'atténuation ou la diffusion d'un rayonnement γ ou X émis par une source radioactive ou un générateur X, entre 1 keV et 2 MeV.

Son intérêt est de disposer d'une base de données complète et validée (sections efficaces, propriétés physiques des éléments, spectre énergétique des principales sources γ ou X et de générateurs X, détecteurs à scintillation, matériaux de blindage,...), d'être très convivial et accessible au non-spécialiste. L'interface utilisateur est en Prolog, tandis que le noyau de calcul Monte-Carlo a été développé en langage C, afin d'améliorer ses performances.

III.3.1.2. Dispositif de mesure et géométrie d'installation

La figure 1 montre la géométrie de l'installation. Celle-ci comporte 3 parties :

- la source, supposée ponctuelle et son collimateur, supposé parfait. Seuls sont pris en compte les photons émis dans l'angle solide défini par le collimateur ;
- des écrans parallélépipédiques et homogènes, d'épaisseur donnée, dont le nombre et la composition peuvent être quelconques ;
- le bloc détecteur, composé d'un cristal et d'un collimateur qui fait également office de blindage. Ce dernier est facultatif, et l'orifice de collimation peut être circulaire ou rectangulaire tout comme celui de la source.

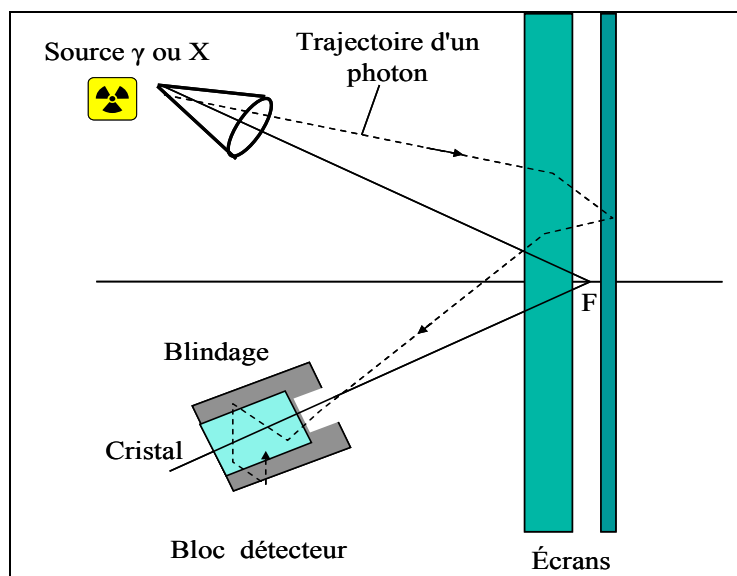


Figure 45 : MACALU : Dispositif de mesure simulé

Source et détecteur peuvent être placés soit de part et d'autre des écrans, soit du même côté. Leur inclinaison par rapport à un axe normal aux écrans peut être quelconque et leur position est définie par la distance au point focal F. Cette configuration peut être visualisée graphiquement et modifiée après avoir rentré les données.

III.3.1.3. Principe de calcul

On trouvera une description détaillée des méthodes Monte-Carlo appliquées au transport de photons et de neutrons dans [3]. Nous nous sommes largement inspirés de [4] pour les calculs concernant la génération aléatoire des paramètres du photon. Un recueil des principaux générateurs aléatoires est donné dans [5] et [6].

Nous avons retenu celui proposé par D.H. LEHNER, réputé comme sûr, qui est basé sur une loi congruentielle linéaire de la forme : $z_{n+1} = a * z_n \text{ mod } m$, avec $a = 7^5$ et $m = 2^{31} - 1$.

Le code prend en compte les diffusions multiples des photons dans les différents écrans, dans le détecteur à scintillation et dans le bloc collimateur. On suppose qu'un photon émis par la source ne peut atteindre le bloc détecteur après avoir traversé ou interagi avec les écrans. On autorise le retour éventuel d'un photon vers l'écran précédent ainsi que du détecteur vers le bloc collimateur et vice versa.

Par contre, un photon quittant le bloc détecteur sera considéré comme perdu quelque soit sa direction de départ, la probabilité de retour, tout comme l'énergie associée au photon résultant étant très faibles. Un tel parcours est illustré sur la Figure 1.

Les interactions rayonnement-matière suivantes sont considérées :

- effet photoélectrique,
- effet Rayleigh, ou diffusion cohérente,
- effet Compton, ou diffusion incohérente.

Les particules et le rayonnement d'annihilation produits lors de la création de paire ne sont pas pris en compte par la simulation. Dans ce cas, on suppose que toute l'énergie du photon est cédée au milieu.

La Figure 2 donne l'organigramme du module Monte-Carlo pour la simulation du transport d'un photon γ ou X.

La Figure 3, celle de la trace du photon dans un milieu quelconque (écran, détecteur ou collimateur).

Le principe du calcul repose sur le fait qu'entre sa naissance et sa disparition, un photon subit une succession de processus aléatoires :

- Après avoir généré aléatoirement la direction d'émission et l'énergie du photon, on détermine ses coordonnées d'impact sur le premier écran, puis son libre parcours moyen.
- On tire ensuite un libre parcours et on détermine la nouvelle position du photon.
- Si le photon n'a pas quitté l'écran, on tire aléatoirement le type d'interaction.
- Si le photon n'a pas été absorbé, suivant le type d'interaction, on tire aléatoirement ses déviations angulaires et on en déduit sa nouvelle direction et énergie.
- Tant que l'énergie et le nombre d'interactions sont inférieurs à un seuil défini par l'utilisateur, la simulation se poursuit comme ci-dessus par le tirage au hasard d'un nouveau libre parcours.

- Ce processus itératif se répète dans les différents écrans, et, s'il y a lieu, dans le milieu collimateur puis le détecteur, pendant toute la durée de vie du photon.

Le seuil en nombre d'interactions et en énergie ne s'appliquent qu'aux écrans.

Lorsque le photon interagi avec le milieu détecteur en y laissant de l'énergie, on incrémente d'une unité la classe correspondant à l'énergie totale cédée.

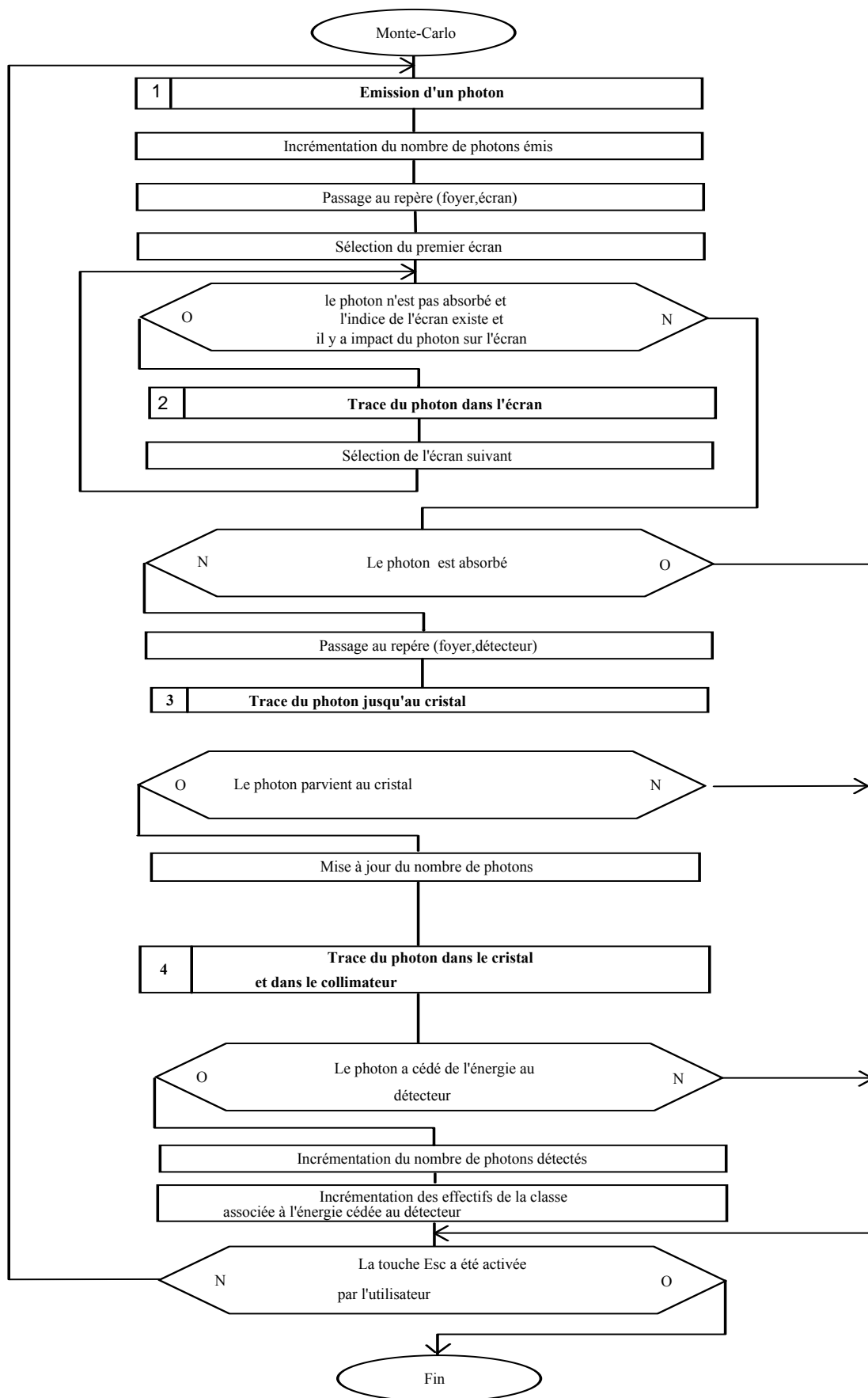


Figure 46 : Algorithme de la simulation Monte-Carlo

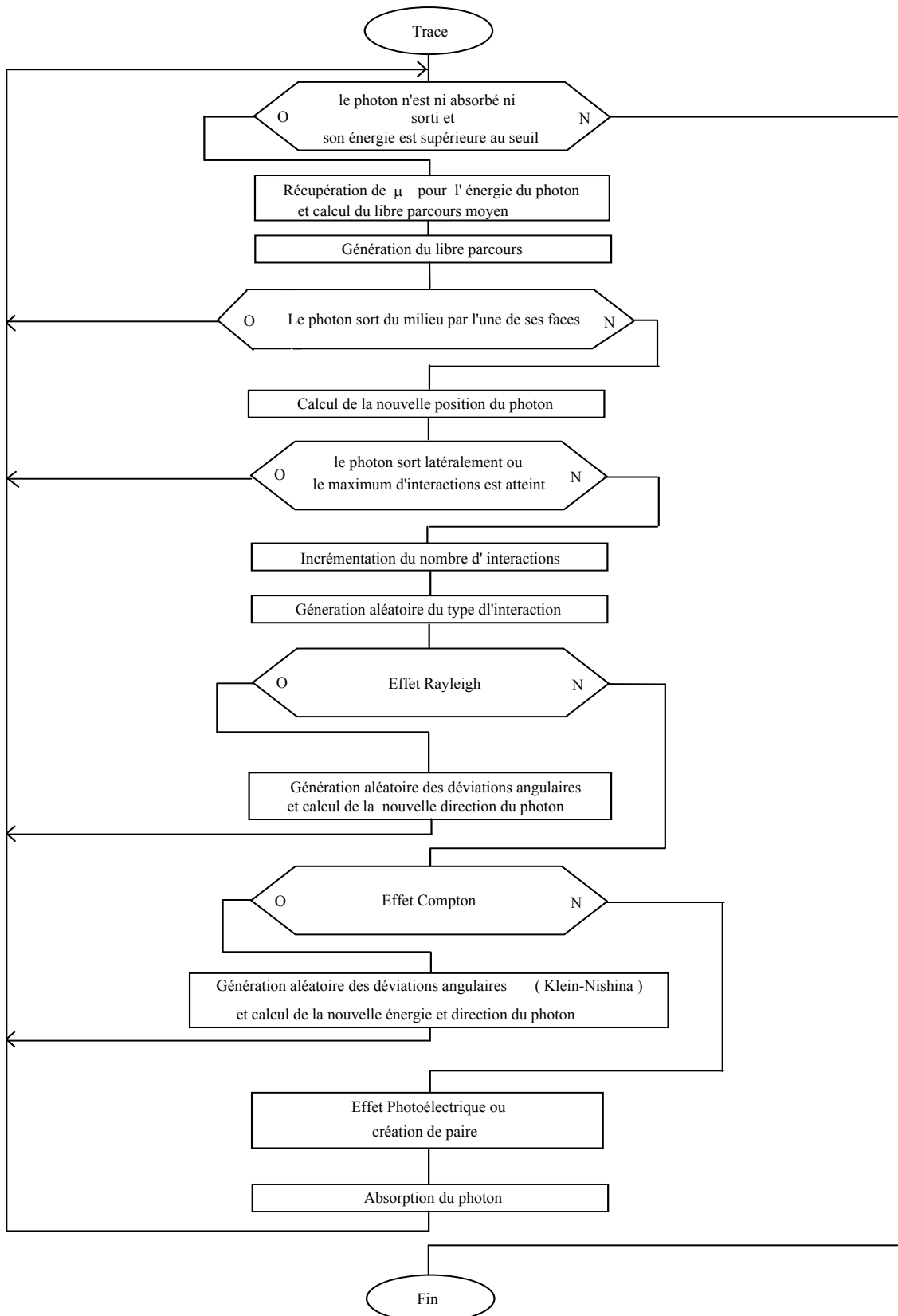


Figure 47 : Algorithme de la trace du photon dans un milieu quelconque (écran, détecteur, bloc collimateur)

III.3.1.4. Résultats fournis

Le logiciel fournit les résultats suivants :

- le spectre énergétique des photons incidents au détecteur,
- le spectre énergétique des photons détectés,
- le spectre physiquement détecté par la chaîne de mesure :

La résolution en énergie du spectre simulé est définie par la fenêtre, exprimée en keV par canal, fixée par l'utilisateur. En pratique, pour des photons mono-énergétiques déposant la totalité de leur énergie E dans le cristal, l'amplitude du signal résultant sera distribuée suivant une loi Gaussienne autour d'une amplitude moyenne H_0 , avec un écart-type σ proportionnel à \sqrt{E} . Ces fluctuations sont dues aux variations statistiques du nombre d'électrons parvenant à l'anode du photomultiplicateur.

Les différentes causes de ces fluctuations sont décrites dans [7] et [8]. La résolution en énergie du détecteur étant définie par :

$$\text{Res} = \text{FWHM} / H_0,$$

où $\text{FWHM} = 2.35 \sigma$ désigne la largeur à mi-hauteur de la Gaussienne, on aura :

$$\text{Res} = K / \sqrt{E}.$$

Pour un type de scintillateur donné, l'efficacité lumineuse (et par conséquent la résolution en énergie) dépend de facteurs tels que : la pureté de la matrice, ses dimensions, la température, le convertisseur (photomultiplicateur, photodiode). A notre connaissance, il n'existe aucune formule générale qui en tienne compte.

Le logiciel fournit également :

- le taux de comptage total : Si N_e est le nombre de photons émis au cours de la simulation, N_d , le nombre de photons détectés et N_0 le nombre total de photons émis par la source par unité de temps, le taux de comptage sera : $R = N_0 * N_d / N_e$.
Un photon est détecté lorsqu'il laisse une partie ou la totalité de son énergie dans le milieu détecteur,
- le rendement du détecteur (rapport du nombre de photons détectés et incidents),
- le facteur de recouvrement en nombre (rapport du nombre total de photons incidents au détecteur et du nombre de photons directs),
- le pourcentage de photons ayant été détectés via le blindage,
- le taux de comptage partiel dans une fenêtre d'énergie.

L'affichage des interactions avec les différents milieux et de l'énergie cédée au cristal par les photons peut être activé ou désactivé par l'utilisateur.

On peut à tout moment arrêter la simulation afin de visualiser les résultats puis la reprendre ensuite.

Les données d'entrée, les résultats de la simulation, et la graine aléatoire courante peuvent être sauvegardés sur fichier.

Ceci facilite leur utilisation ultérieure, soit pour :

- visualiser le spectre,
- poursuivre la simulation, ou
- modifier les résultats et réinitialiser les calculs.

III.3.2. Rappel de statistiques

III.3.2.1. Précision d'une mesure

La précision d'une mesure peut être donnée par la formule suivante:

$$R = R_0 + E \times x \quad (\text{E1})$$

avec R: le taux de comptage mesuré, en coups/s

R0: le bruit de mesure, en coups/s

E: l'efficacité de la détection, en coups/s/ppm et

x: la teneur en traceur, en ppm

A partir de l'équation 1 (E1), nous pouvons déduire que l'efficacité de la détection peut être mesurée par la formule suivante:

$$E = \frac{R - R_0}{x_{\text{étalon}}} \quad (\text{E2})$$

Ceci est vraie, puisque comme le montre la Figure 4, dans le domaine de concentration des traceurs (entre 0 et 1%) l'évolution du pic fluorescent est linéaire en fonction de la teneur.

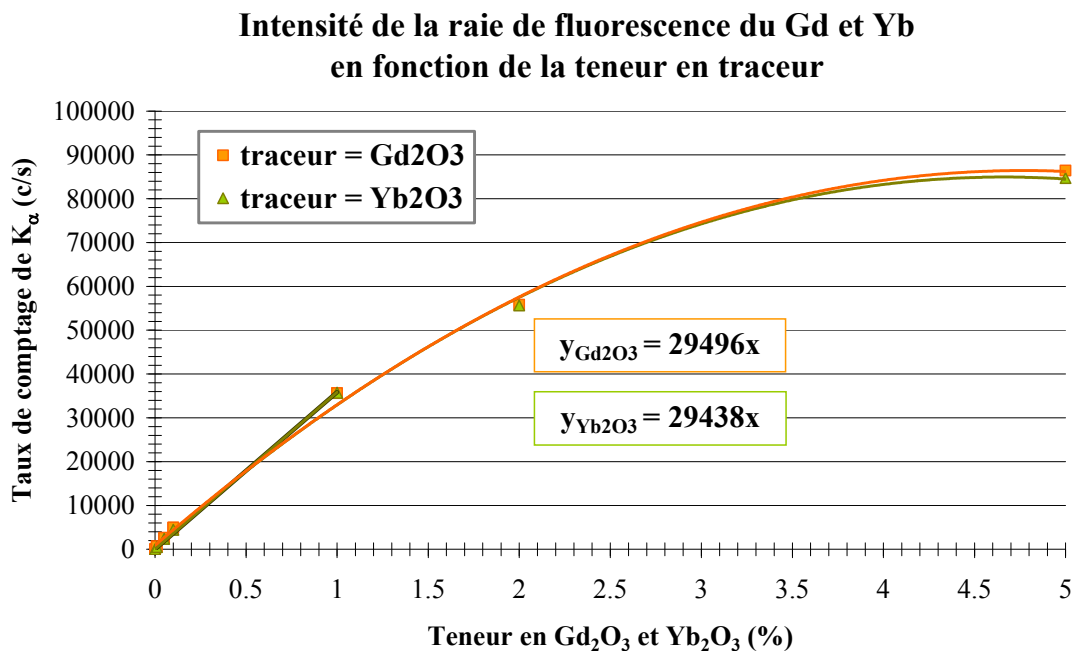


Figure 48 : Intensité de la raie de fluorescence X du Gd et Yb, en fonction de la teneur en traceur

A partir de l'équation 1 (E1), nous pouvons mesurer la teneur en traceur en supposant que R et R0 sont connus.

$$x = \frac{1}{E} (R - R_0) = \frac{N}{Et} - \frac{R_0}{E} \quad (\text{E3})$$

avec N = Rt: nombre de coups comptés pendant le temps t.

L'écart type de la mesure est donné par la formule suivante : $\sigma_x = \frac{\sigma_N}{Et}$ ou $\sigma_N = \sqrt{N}$.

$$\text{d'où } \sigma_x = \frac{\sqrt{N}}{Et} = \frac{\sqrt{Rt}}{Et} = \frac{1}{E} \sqrt{\frac{R}{t}} = \frac{1}{E} \sqrt{\frac{R_0 + Ex}{t}} = \sqrt{\frac{R_0/E + x}{Et}}$$

Si $R_0 = 0$ ou $x \gg R_0/E$, alors $\sigma_x = \sqrt{\frac{x}{Et}}$.

Le terme R_0/E , peut être considéré comme une teneur résiduelle, x_0 ($x_0 = R_0/E$)

$$\text{donc } \sigma_x = \sqrt{\frac{x + x_0}{Et}} \quad (\text{E4}) \quad \text{avec } x_0 = \frac{R_0}{E} \quad \text{et } R_0 \text{ connu sans bruit.}$$

La précision d'une mesure (P) est alors donnée par la formule suivante : $P = n \frac{\sigma_x}{x}$ (E5)
avec n = le nombre d'écart types.

III.3.2.2. Limite de détection

III.3.2.2.1. Généralités

La limite de détection L est définie comme la valeur de la grandeur mesurée qui a une probabilité donnée $(1-\beta)$ d'être détectée, c'est-à-dire de donner un résultat corrigé C supérieur au seuil de décision.

Si σ_L est l'écart-type de \bar{x} quand $x_0 = L$, la valeur correspondante de la variance de C est :

$$\sigma_{CL}^2 = \sigma_L^2 + \sigma_B^2$$

Si la valeur vraie de x_0 est égale à L, l'espérance mathématique de C est égale à L. la probabilité de ne pas détecter la grandeur mesurée, c'est-à-dire d'obtenir un résultat corrigé inférieur à S doit alors être égale à β (Figure 4).

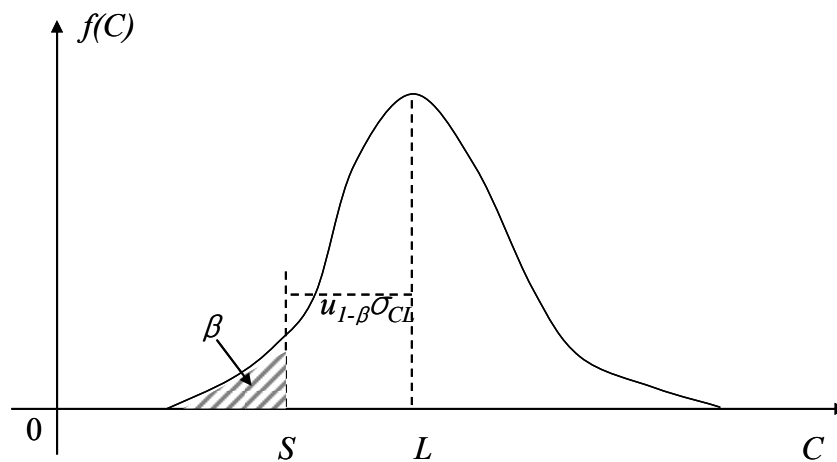


Figure 49 : Distribution de C pour $x_0 = L$

Donc, en admettant que la distribution de C est voisine de la normale :

$$L = S + u_{1-\beta} \sigma_{CL}$$

$$L = S + u_{1-\beta} \sqrt{\sigma_L^2 + \sigma_B^2}$$

Lorsque $n = n_B$, et si la variance de répétabilité σ^2 ne dépend pas de x_0 , les écarts-types σ_L et σ_B ont la même valeur :

$$\sigma_L^2 = \sigma_B^2 = \sigma_{bl}^2 + \frac{\sigma^2}{n}$$

Dans ce cas : $L = k \cdot \sigma_B$ avec : $k = (u_{1-\alpha} + u_{1-\beta})\sqrt{2}$

Si les risques α et β sont choisis égaux, la limite de détection est le double du seuil de décision :

$$L = 2S = 2u_{1-\alpha} \sigma_B \sqrt{2}$$

III.3.2.2.2. Choix des Risques

Le plus souvent, on choisit les risques α et β égaux. De plus, il est souhaitable que les risques soient cohérents avec le niveau de probabilité choisi pour l'intervalle de confiance qui est donné quand c est supérieur à S .

Lorsque le résultat corrigé du blanc est inférieur ou égal au seuil de décision on peut seulement affirmer que la valeur vraie est inférieur ou égal à la limite de détection.

On écrit : $x_0 \leq L$ si $c \leq S$

Lorsque le résultat corrigé c est supérieur au seuil de décision, la valeur vraie est estimée sous la forme d'un intervalle de confiance. Pour un niveau de probabilité $(1 - \alpha')$, on écrira :

$$x_0 = c \pm u_{1-\frac{\alpha'}{2}} \sigma_c$$

Lorsque les écarts-types σ_L et σ_B sont pratiquement égaux, ces relations deviennent :

- pour la grandeur non détectée : $x_0 \leq (u_{1-\alpha} + u_{1-\beta}) \sigma_B \sqrt{2}$

$$x_0 = c \pm u_{1-\frac{\alpha'}{2}} \sigma_B \sqrt{2}$$

- pour la grandeur détectée et voisine de L :

Lorsque c est égale au seuil de décision, il faut pouvoir utiliser indifféremment l'une ou l'autre de ces formules. Celles-ci s'écrivent alors de la façon suivante :

- formule de la grandeur non détectée : $0 \leq x_0 \leq (u_{1-\alpha} + u_{1-\beta}) \sigma_B \sqrt{2}$

$$x_0 = S \pm u_{1-\frac{\alpha'}{2}} \sigma_B \sqrt{2} = (u_{1-\alpha} \pm u_{1-\frac{\alpha'}{2}}) \sigma_B \sqrt{2}$$

- intervalle de confiance :

Pour que les deux expressions soient équivalentes, il faut choisir les risques α et β égaux et le risque α' égal à 2α .

Lorsque $\alpha' = 5\%$ (intervalle de confiance au niveau de probabilité 95%), on prendra :

$$\alpha = \beta = 2,5\%$$

donc : $u_{1-\alpha} = u_{1-\beta} \approx 2$.

Dans ce cas, si σ_x est constant au voisinage de la limite de détection :

$$S = 2\sqrt{2}\sigma_B = 2,8\sigma_B$$

$$L = 4\sqrt{2}\sigma_B = 5,6\sigma_B$$

III.3.2.2.3. Application de la limite de détection dans les cas de la détection des oxydes de terres rares

Pour une loi normale (pour $\alpha = \beta = 2,5\%$), si $N_0 > 500$, la limite de détection peut être

donnée par la formule suivante:
$$Ld = \frac{4\sqrt{2}}{t} \sigma_{N_0} = \frac{5.6}{t} \sqrt{N_0} = \frac{5.6}{t} \sqrt{R_0 t}$$
, (en coups/s).

Pour exprimer cette limite en ppm, nous divisons par l'efficacité E (coups/s/ppm).
Finalement, pour une loi normale et $N_0 > 500$, on a :

Loi Normale:
$$LD = \frac{5.6}{Et} \sqrt{R_0 t}$$
, LD en ppm

Pour une loi de Poisson (pour $\alpha = \beta = 2,5\%$), si $10 < N_0 < 500$, la limite de détection

peut être donnée par la formule suivante:
$$Ld = \frac{1}{t} 7.6 N_0^{0.454}$$
, (en coups/s).

Pour exprimer cette limite en ppm, nous divisons par l'efficacité E (coups/s/ppm).

Loi de Poisson:
$$LD = \frac{7.6}{Et} (R_0 t)^{0.454}$$
, LD en ppm.

III.3.2.2.4. Cas ou l'épaisseur de l'échantillon est variable

Dans le cas où l'épaisseur de l'échantillon est variable on peut faire les hypothèses suivantes:

- i. l'intensité de la raie X est proportionnelle à la masse surfacique du traceur, donc à l'épaisseur (il a très peu d'auto-absorption)
- ii. le diffusé Compton (RC) est proportionnelle à la masse surfacique de l'élément diffusant (matrice polypropylène), donc à son épaisseur (ou sa surface)
- iii. le bruit sous le pic de fluorescence est proportionnel au diffusé

En prenant en compte les hypothèses ci-dessus, le taux de comptage s'exprime de la façon suivante: $R = R_0.k_1.R_c + Ex. k_2.R_c$.

$$R = k_1 R_c \left(R_0 + \frac{k_2}{k_1} Ex \right) \quad (E6)$$

- Si E et R_0 sont déterminés pour la même épaisseur d'échantillon (3 mm, épaisseur moyenne des résidus de broyage), alors $k_2/k_1 = 1$.
- Si $RC = R_{0C}$, pour l'épaisseur de 3 mm, alors $k_1 = 1/R_{0C}$.

$$R = \frac{R_c}{R_{0C}} (R_0 + Ex)$$

d'où E6, devient:

En sachant que RC est presque 100 fois plus grand que $(R_0 + Ex)$, le rapport R_c/R_{0C} sera toujours obtenu avec précision.

Dans ce cas alors, les calculs de précision des mesures et de limite de détection, donnés auparavant, peuvent donc être appliqués.

III.3.3. Les résultats obtenus par la modélisation

III.3.3.1. Mise en place des tests

La Figure 6 montre le schéma de l'essai de modélisation pour un angle entre la source (symbolisé par S) et l'échantillon de 45° et un angle entre l'échantillon et le détecteur (symbolisé par D) de 45° également. Le schéma est composé d'un générateur de rayon X de type X SAR et d'un filtre. La distance entre la source et le point focal (symbolisé par F) est de 20 cm tandis que le filtre est placé à 10 cm de l'échantillon. L'épaisseur de l'échantillon est de 3 mm (épaisseur moyenne des résidus de broyage) tandis que la largeur irradiée par la source est égale à :

$$\frac{(\text{diamètre_enfouissement}) \otimes (\text{dis tan ce_source / foyer})}{\text{dis tan ce_enfouissement}} = \frac{0,5\text{cm} \otimes 20\text{cm}}{5\text{cm}} = 2\text{cm}$$

Cette valeur de la largeur correspond aussi au diamètre moyen des résidus de broyage.

La distance entre le point focal et le détecteur est de 16 cm, l'épaisseur du détecteur est de 0,05 cm, le type CdTe, le diamètre d'enfouissement de 0,6 cm et la distance d'enfouissement de 3 cm. Pour le blindage du détecteur on a choisi le plomb (Pb). Dans le détecteur nous avons ajouté une fenêtre en aluminium (Al) d'une épaisseur de 0,00001 cm. Le seuil de coupure et le nombre d'interactions dans notre cas 10 et 15 keV respectivement.

Les paramètres qui vont être étudiés sont les suivants :

- les traceurs (Y2O3, CeO2, Nd2O3, Gd2O3, Dy2O3, Er2O3, Yb2O3)
- la composition en traceur (0, 100, 1000 et 10000 ppm)
- la tension du générateur des rayons X (100, 120, 130, 140, 150 et 160 kV)
- le type de filtre (Cu, Pd, Ag et Sn) et l'épaisseur (0,01, 0,05, 0,1, 0,5 et 1 cm)
- l'angle du détecteur (un essai en le mettant à 180°)

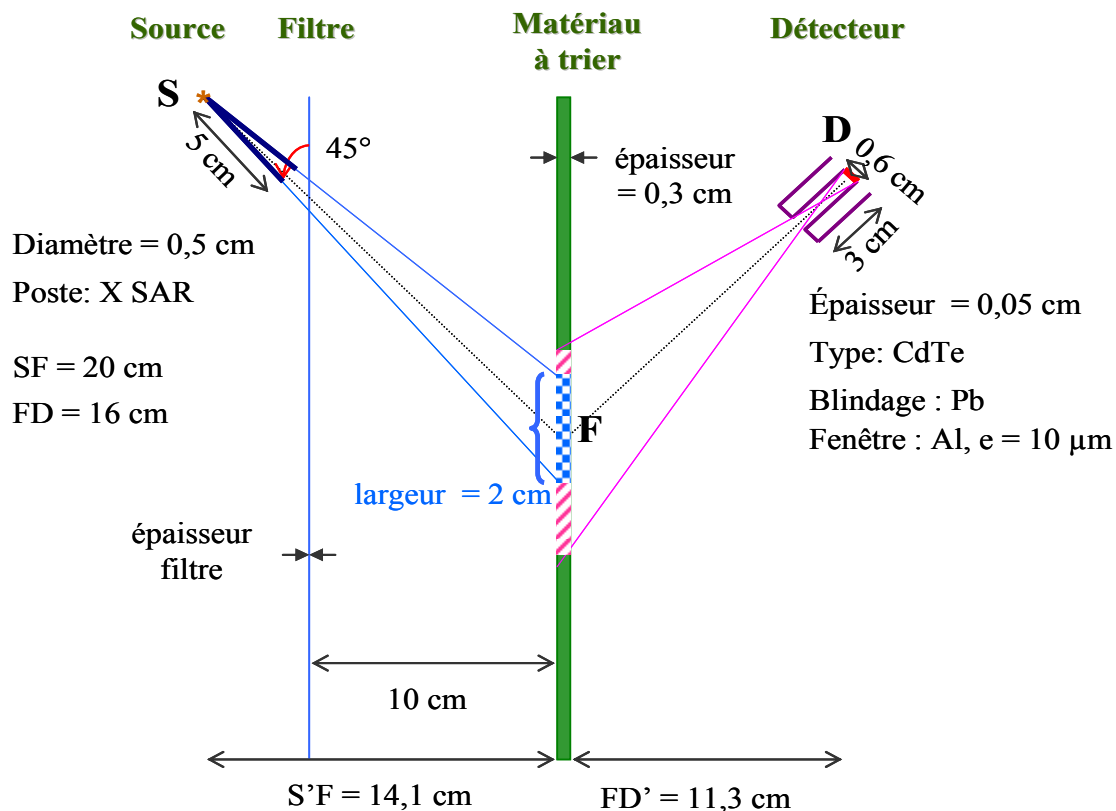


Figure 50 : Schéma de l'essai pour un angle entre le détecteur et le point focal de 45°

Les premiers essais, pour modéliser le type de filtre, son épaisseur ainsi que la tension du générateur de rayons X ont été effectués pour un détecteur de type CdTe. Dans la suite nous avons comparé le détecteur CdTe avec un SDD (Silicon Drift Detector). Pour les essais expérimentaux nous possédons uniquement un détecteur de type SDD, d'une épaisseur de 0.3 m et d'une surface active de 10 m².

III.3.3.2. L'exploitation des résultats

Comme il a été précisé dans la première partie, le logiciel MACALU, donne le spectre des photons détectés et le taux de comptage total (Rtotal) pour un courant de 400 µA. A partir du spectre nous pouvons calculer le taux de comptage brut (Rbrut) propre à chaque traceur ainsi que le bruit de la mesure R0 de chaque traceur (Figure 7). Ensuite à partir de Rbrut et R0 nous pouvons calculer le taux de comptage net (Rnet = Rbrut - R0).

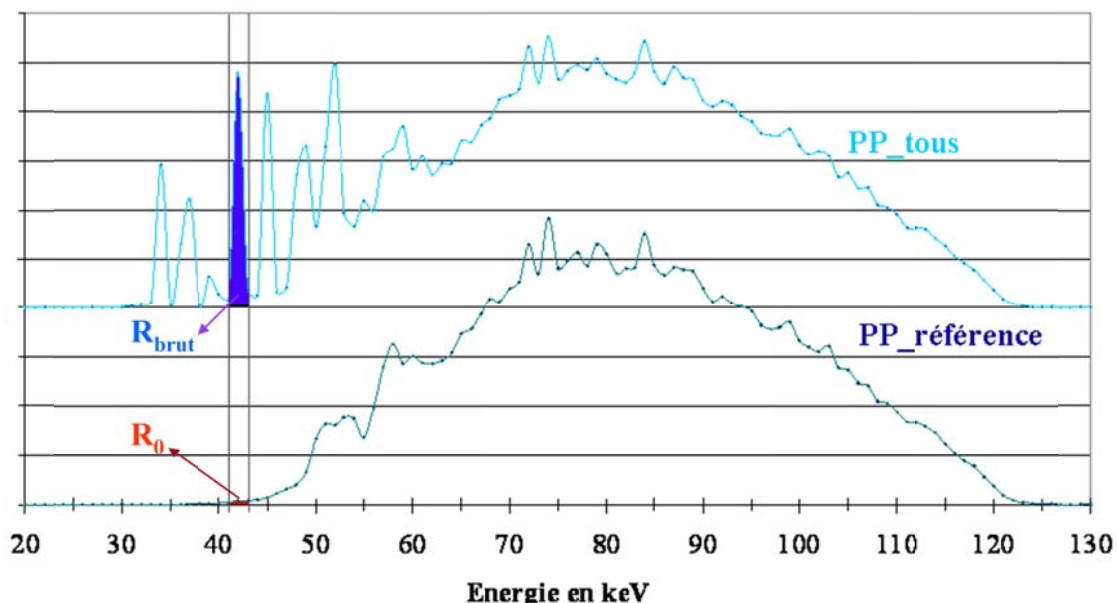


Figure 51 : Spectre d'un échantillon contenant tous les traceurs et de PP_référence pour montrer comment sont calculés Rbrut et R0

Pour des appareils commerciaux la puissance maximale d'un générateur de rayons X est de 3 kW. En sachant que pour les modélisations, nous travaillons à des tensions de 100 à 160 kV et un courant de 400 µA, la puissance maximale des modélisations est uniquement de 0.040 à 0.064 kW. Afin d'avoir une représentation réelle des résultats, nous avons définis le paramètre de correction KC correspondant au rapport de la puissance maximale des générateurs commerciaux sur la puissance maximale de la modélisation.

$$KC = P_{\text{max, réelle}} / P_{\text{max, modélisation}}$$

Le paramètre de correction KC est limité aussi par les caractéristiques spécifiques du détecteur. C'est-à-dire que le produit du taux de comptage total (Rtotal) fois le paramètre de correction (KC) ne doit pas dépasser la limite de saturation du détecteur. Cette limite est de 200 000 coups/s dans le cas d'un détecteur CdTe et peut aller jusqu'à 1 000 000 de coups/s dans le cas d'un SDD. Une fois KC calculé, nous multiplions alors R0 et Rbrut fois KC, pour avoir une représentation réelle des résultats.

Pour étudier les différents paramètres, la limite de détection LD est utilisée pour comparer les résultats. Cette limite est donnée pour un temps de 10 ms (LD10). Le Tableau I montre un exemple typique de calcul. Dans la suite nous donnons uniquement LD10 pour comparer les données.

III.3.3. Les résultats obtenus par la modélisation

III.3.3.1. Mise en place des tests

La Figure 6 montre le schéma de l'essai de modélisation pour un angle entre la source (symbolisé par S) et l'échantillon de 45° et un angle entre l'échantillon et le détecteur (symbolisé par D) de 45° également. Le schéma est composé d'un générateur de rayon X de type X SAR et d'un filtre. La distance entre la source et le point focal (symbolisé par F) est de 20 cm tandis que le filtre est placé à 10 cm de l'échantillon. L'épaisseur de l'échantillon est de 3 mm (épaisseur moyenne des résidus de broyage) tandis que la largeur irradiée par la source est égale à :

$$\frac{(\text{diamètre_enfouissement}) \otimes (\text{dis tan ce_source / foyer})}{\text{dis tan ce_enfouissement}} = \frac{0,5\text{cm} \otimes 20\text{cm}}{5\text{cm}} = 2\text{cm}$$

Cette valeur de la largeur correspond aussi au diamètre moyen des résidus de broyage.

La distance entre le point focal et le détecteur est de 16 cm, l'épaisseur du détecteur est de 0,05 cm, le type CdTe, le diamètre d'enfouissement de 0,6 cm et la distance d'enfouissement de 3 cm. Pour le blindage du détecteur on a choisi le plomb (Pb). Dans le détecteur nous avons ajouté une fenêtre en aluminium (Al) d'une épaisseur de 0,00001 cm. Le seuil de coupure et le nombre d'interactions dans notre cas 10 et 15 keV respectivement.

Les paramètres qui vont être étudiés sont les suivants :

- les traceurs (Y2O3, CeO2, Nd2O3, Gd2O3, Dy2O3, Er2O3, Yb2O3)
- la composition en traceur (0, 100, 1000 et 10000 ppm)
- la tension du générateur des rayons X (100, 120, 130, 140, 150 et 160 kV)
- le type de filtre (Cu, Pd, Ag et Sn) et l'épaisseur (0,01, 0,05, 0,1, 0,5 et 1 cm)
- l'angle du détecteur (un essai en le mettant à 180°)

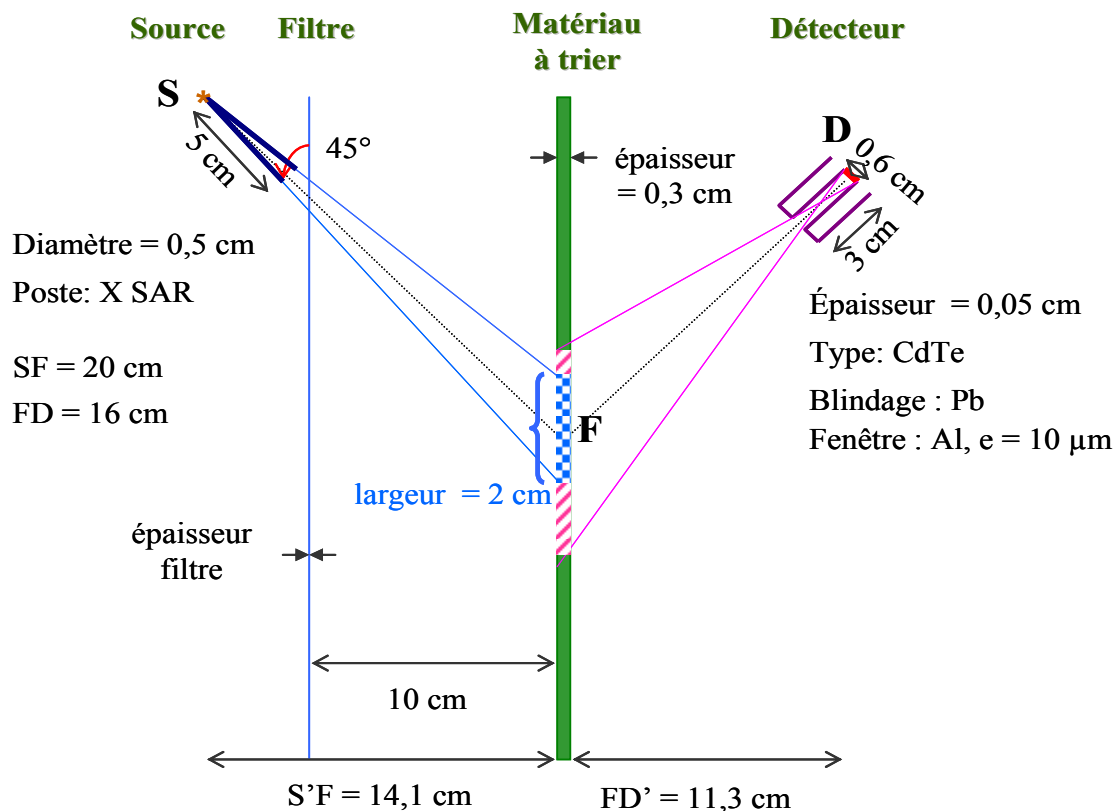


Figure 50 : Schéma de l'essai pour un angle entre le détecteur et le point focal de 45°

Les spectres obtenus montrent une décroissance exponentielle du coefficient d'atténuation en fonction de l'énergie. Nous remarquons qu'en échelle logarithmique la pente est la même pour tous les éléments étudiés. Cela signifie qu'en faisant varier l'épaisseur du filtre nous pourrions obtenir les mêmes résultats. Afin de vérifier cette constatation, nous avons tracé la transmission (I/I_0) pour chaque élément pour une épaisseur de 0,1 cm, et dans le cas de Sn, pour deux épaisseurs différentes (0,03 et 0,1 cm).

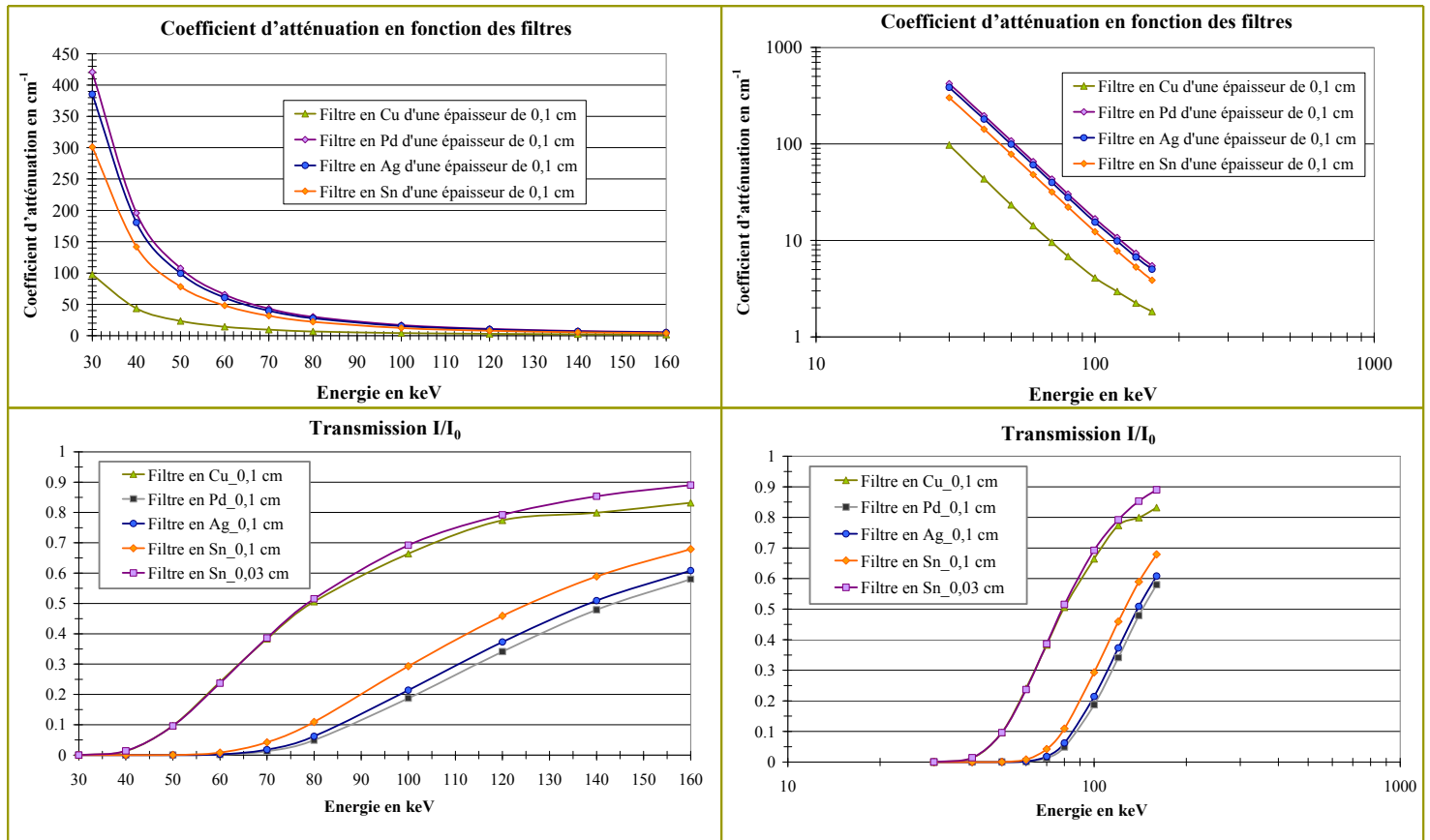


Figure 52 : Spectres du coefficient d'atténuation et de la transmission en fonction de l'énergie en échelle linéaire et logarithmique pour le Cu, Pd, Ag et Sn

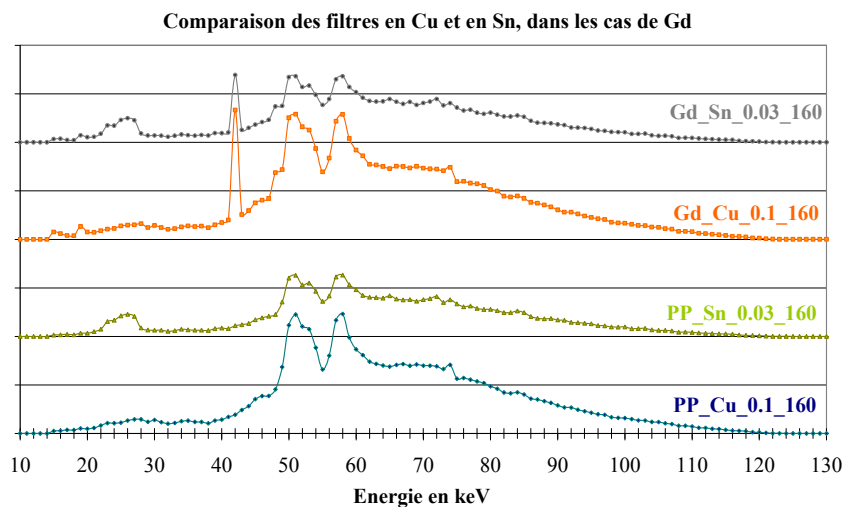


Figure 53 : Comparaison des spectres de photons détectés de Gd pour le Cu à 0,1 cm et Sn à 0,03 cm μ

Comme on peut voir dans la Figure 8, la courbe de transmission de Cu à 0,1 cm est très proche de celle de Sn à 0,03 cm. Cela signifie que l'élément composant le filtre n'aura pas d'influence sur la détection et qu'en conséquence le seul paramètre à étudier sera l'épaisseur du filtre.

Pour confirmer les résultats obtenus par les courbes du coefficient d'atténuation, nous avons calculé la limite de détection (LD10) dans le cas d'un système avec un filtre en Cu d'une épaisseur de 0,1 cm et d'un filtre en Sn de 0,03 cm. Les spectres des photons détectés sont donnés dans la Figure 9 tandis que les résultats obtenus dans le Tableau III.

Tableau XXXVIII : Comparaison de LD10, R0, Rnet/R0 et Rnet/Rtotal pour un filtre en Cu de 0,1 cm d'épaisseur et en Sn de 0,03 cm

Traceurs	Filtre en Cu 0.1cm 160kV				Filtre Sn 0.03cm 160kV			
	LD10	Rnet, corrigé	Rnet/R0	Rnet/Rtotal (%)	LD10	Rnet, corrigé	Rnet/R0	Rnet/Rtotal (%)
CeO2	701	4192	2.1	2.10	766	3802	2.0	1.90
Nd2O3	606	4873	2.5	2.44	650	4401	2.4	2.20
Gd2O3	676	5459	1.7	2.73	724	4890	1.6	2.45
Dy2O3	846	5531	1.0	2.77	875	4998	1.1	2.50
Er2O3	1455	4946	0.3	2.47	1550	4500	0.3	2.25
Yb2O3	2071	3899	0.2	1.95	2095	3659	0.2	1.83

A partir des données présentées dans le Tableau III, nous remarquons que les valeurs de la limite de détection à 10 ms, ainsi que le rapport entre le signal net et le bruit (Rnet/R0) sont très proches pour les deux systèmes de filtres utilisés. Ces valeurs prouvent encore une fois que l'élément composant le filtre ne joue pas un rôle sur la détection des traceurs.

III.3.3.3.2. L'influence de l'épaisseur du filtre

Pour chaque traceur (CeO2, Nd2O3, Gd2O3, Dy2O3, Er2O3, Yb2O3), nous avons comparé l'influence de l'épaisseur du filtre dans le système en la faisant varier de 0,01 à 0,2 cm, pour une tension du générateur de rayon X à 140 kV. La Figure 10 présente les spectres des photons détectés dans le cas de Gd2O3, ainsi que les résultats obtenus pour LD10.

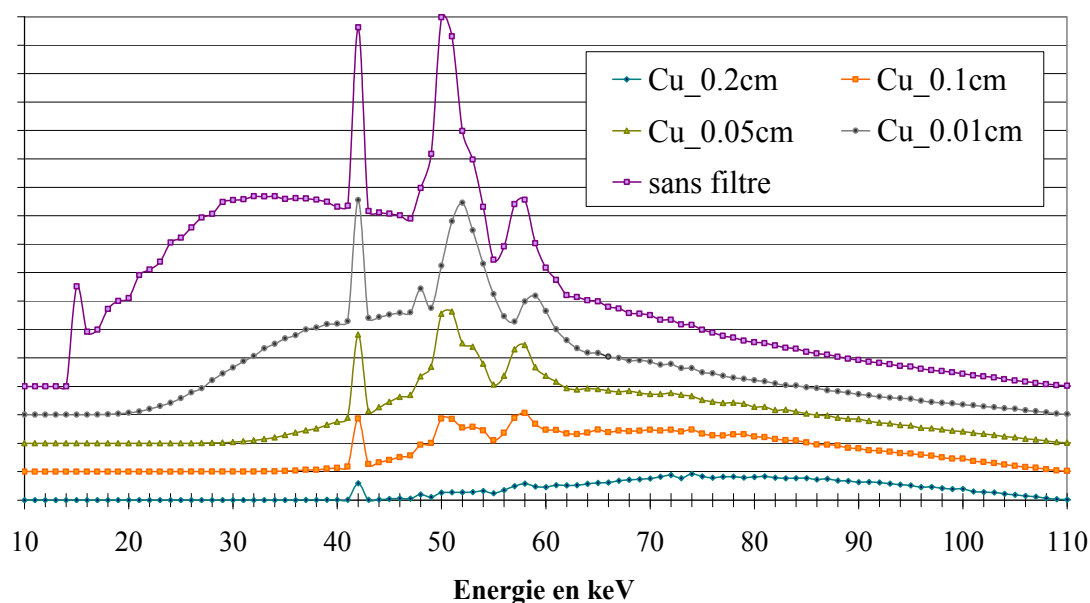


Figure 54 : Spectres du pic fluorescent du Gd en fonction de l'épaisseur du filtre en Cu

Comme on peut observer dans la Figure 10, en augmentant l'épaisseur du filtre, le pic fluorescent de la raie $K\alpha_1$ du Gd diminue en intensité mais le bruit de mesure aussi. Pour choisir la meilleure épaisseur du filtre pour une tension du générateur de rayon X de 140 kV, nous avons calculé la limite de détection LD10, présentée sur la Figure 11.

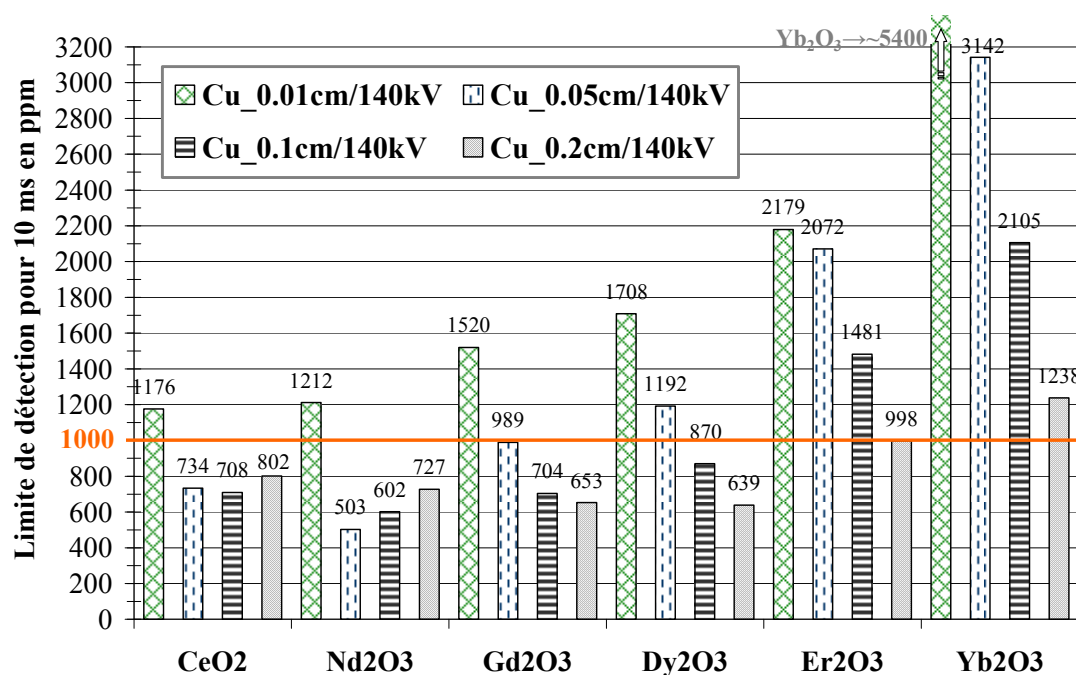


Figure 55 : Limite de détection (LD10), exprimée en ppm en fonction de l'épaisseur du filtre en Cu

A partir des valeurs obtenues, il semble que pour une tension du générateur de rayon X de 140 kV, le CeO2 et Nd2O3 ont un LD10 optimum pour une épaisseur du filtre de 0,1 cm tandis que pour les traceurs restant cette valeur est de 0,2 cm.

Afin de mieux analyser ces résultats nous donnons au Tableau IV, le taux de comptage total, le paramètre de correction KC, le taux de comptage net ainsi que le rapport R_{net}/R_0 et R_{net}/R_{total} .

Tableau XXXIX : Comparaison de R_0 , R_{net}/R_0 et R_{net}/R_{total} en fonction de l'épaisseur du filtre en Cu

Epaisseur (cm)	0,01			0,05			0,1			0,2		
	$R_{net, corrigé}$	R_{net}/R_0	$R_{net}/R_{total} (%)$	$R_{net, corrigé}$	R_{net}/R_0	$R_{net}/R_{total} (%)$	$R_{net, corrigé}$	R_{net}/R_0	$R_{net}/R_{total} (%)$	$R_{net, corrigé}$	R_{net}/R_0	$R_{net}/R_{total} (%)$
R_{total} (coups/s)	50000			20000			9000			3000		
KC	4			10			22.5			55		
Traceurs	$R_{net, corrigé}$	R_{net}/R_0	$R_{net}/R_{total} (%)$	$R_{net, corrigé}$	R_{net}/R_0	$R_{net}/R_{total} (%)$	$R_{net, corrigé}$	R_{net}/R_0	$R_{net}/R_{total} (%)$	$R_{net, corrigé}$	R_{net}/R_0	$R_{net}/R_{total} (%)$
CeO2	5198	0.5	2.60	4947	1.6	2.47	4276	2.0	2.14	2750	2.6	1.38
Nd2O3	5280	0.5	2.64	6711	2.5	3.36	4987	2.4	2.49	3256	2.7	1.63
Gd2O3	4458	0.4	2.23	5421	0.7	2.71	5463	1.5	2.73	3861	2.8	1.93
Dy2O3	4062	0.3	2.03	5190	0.5	2.60	5489	1.0	2.74	5052	2.1	2.53
Er2O3	3393	0.2	1.70	4000	0.2	2.00	4676	0.4	2.34	4153	1.0	2.08
Yb2O3	1711	0.1	0.86	2934	0.1	1.47	3844	0.2	1.92	4169	0.6	2.08

En comparant ces résultats nous remarquons qu'en passant d'une épaisseur de filtre de 0,1 à 0,2 cm, à l'exception d'Yb2O3, le taux de comptage net corrigé (Rnet, corrigé) diminue d'environ 10 à 30% en augmentant l'épaisseur du filtre. Le meilleur rapport Rnet/R0 est obtenu dans le cas où on utilise un filtre en Cu d'une épaisseur de 0,2 cm, tandis que le meilleur rapport Rnet/Rtotal est obtenu dans le cas de 0,1 cm.

Un facteur qui joue un rôle important sur LD10 est aussi le paramètre de correction KC. Dans le cas où on utilise un filtre de Cu de 0,2 cm, celui-là est limité par la puissance du générateur de rayons X, tandis que pour les autres épaisseurs nous étions limités par la saturation du détecteur. En optimisant le paramètre de correction KC, nous pouvons aussi optimiser l'épaisseur du filtre ainsi que la tension du générateur de rayons X.

III.3.3.4. Etude de l'influence de la tension du générateur de rayons X

Pour étudier l'influence de la tension sur la limite de détection nous avons fait varier la tension entre 120 et 160 kV, pour deux systèmes de filtre différents. Le premier en Cu de 0,1 cm pour le CeO2, Nd2O3, Gd2O3 et Dy2O3 et le deuxième en Sn de 0,1 cm aussi, pour l'Er2O3 et l'Yb2O3. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 12.

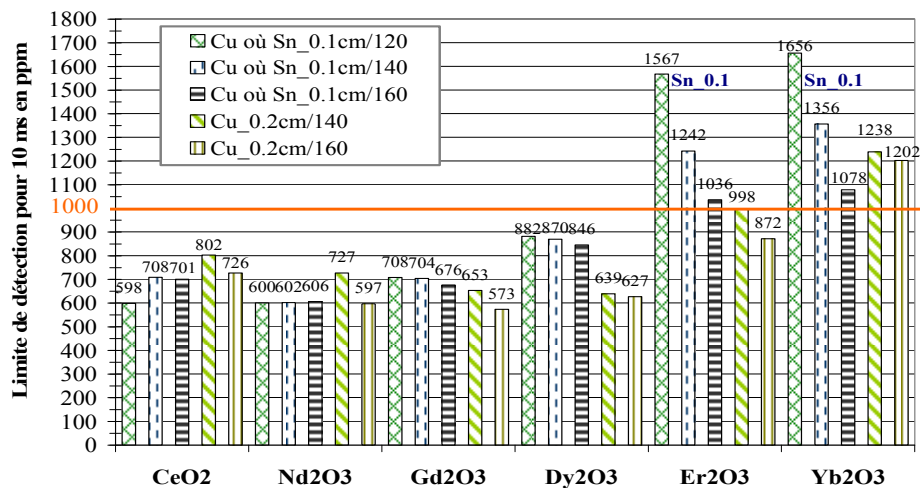


Figure 56 : Limite de détection (LD10), exprimée en ppm en fonction de la tension du générateur de rayons X

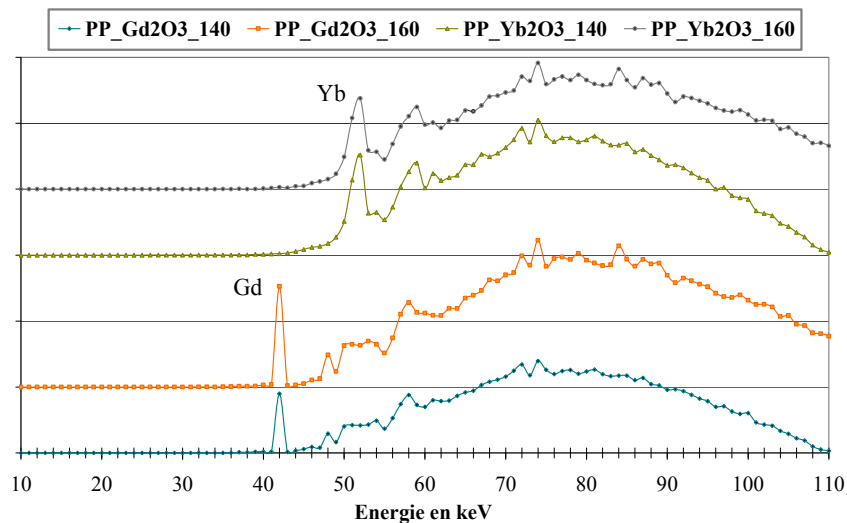


Figure 57 : Courbe I=f(E) en fonction de la tension du générateur des rayons X, pour un système contenant un filtre en Cu d'une épaisseur de 0,2 cm

Le diagramme ci-dessus montre que dans le cas de CeO₂, la LD10 est optimale pour une tension de 120 kV, dans le cas de Nd₂O₃ reste inchangé avec la variation de la tension du générateur de rayons X, tandis que pour le reste des traceurs la valeur optimale est obtenue pour une tension de 160 kV.

La Figure 13 illustre les spectres des photons détectés pour un système en Cu d'une épaisseur de 0,2 cm et pour des tensions du générateur de rayons X de 140 et 160 kV.

III.3.3.5. Quelle épaisseur de filtre et quelle tension du générateur des rayons X pour les traceurs

Pour mieux savoir ce qui se passe pour chaque traceur avec la modification de l'épaisseur du filtre et la tension du générateur de rayon X, nous avons décidé d'étudier deux systèmes qui ont un paramètre de correction KC identiques. Le premier est obtenu pour un filtre en Cu de 0,163 cm et une tension de 140 kV et le deuxième pour une épaisseur du filtre en Cu de 0,2 cm et une tension de 160 kV. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau V.

Tableau XL : Comparaison de LD10, R0, Rnet/R0 et Rnet/Rtotal pour un filtre en Cu de 0,163 cm d'épaisseur et une tension de 140 kV et filtre autre de 0,2 cm et une tension de 160 kV

Type	Filtre en Cu_0.163cm_140kV				Filtre en Cu_0.2cm_160kV			
Rtotal (coups/s)	~4600				~4500			
KC	43				44			
Traceurs	LD10	Rnet, corrigé	Rnet/R0	Rnet/Rtotal (%)	LD10	Rnet, corrigé	Rnet/R0	Rnet/Rtotal (%)
CeO ₂	684	3773	2.6	1.89	729	3327	2.6	1.66
Nd ₂ O ₃	572	4886	2.8	2.44	597	4101	3.1	2.05
Gd ₂ O ₃	583	5265	2.4	2.63	573	4644	2.9	2.32
Dy ₂ O ₃	648	5496	1.8	2.75	627	4902	2.3	2.45
Er ₂ O ₃	877	5438	1.0	2.72	872	4833	1.1	2.42
Yb ₂ O ₃	1378	4812	0.4	2.41	1202	4514	0.6	2.26

Les résultats de LD10 obtenus, sont presque identiques pour les deux systèmes étudiés, même si il y a une légère tendance pour le CeO₂ et le Nd₂O₃ d'avoir une limite de détection plus faible pour une basse tension et un filtre mince, tandis que pour le reste des traceurs la tendance est un filtre épais et une tension élevée. Concernant les modélisations les meilleurs résultats sont obtenus pour un paramètre de correction KC maximal.

Pour conclure, il n'y a pas une épaisseur de filtre et une tension du générateur de rayons X optimale. Pour une tension donnée il faut trouver l'épaisseur du filtre optimale et inversement. La tendance obtenue pour ces résultats montre que l'épaisseur du filtre doit être dans l'ordre de 0,1 à 0,2 cm pour des tensions du générateur de rayons X de 140 à 160 kV.

III.3.3.6. Influence de la présence du tapis

Un paramètre très important, qui jouera un rôle sur la limite de détection des traceurs est le tapis. Pour les testes nous avons choisi de modéliser avec un tapis d'une épaisseur de 0,5

cm et pour sa composition chimique nous avons pris un composé hydrocarboné. La Figure 14 montre le schéma de l'essai de modélisation pour un système avec un tapis et pour un sans.

Pour étudier l'influence du tapis sur la limite de détection nous avons comparé un système avec tapis et un sans. Pour calculer la limite de détection de le CeO_2 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 et Dy_2O_3 nous avons utilisé un filtre en Cu d'une épaisseur de 0,1 cm, tandis que pour l' Er_2O_3 et l' Yb_2O_3 , nous avons utilisé un filtre en Sn de 0,1 cm aussi. Les résultats obtenus pour la modélisation sont présentés dans le Tableau V.

Les spectres des photons détectés obtenus par MACALU, pour un système avec tapis et sans pour des échantillons contenant tous les traceurs dans le même temps, sont donnés dans la Figure 9.

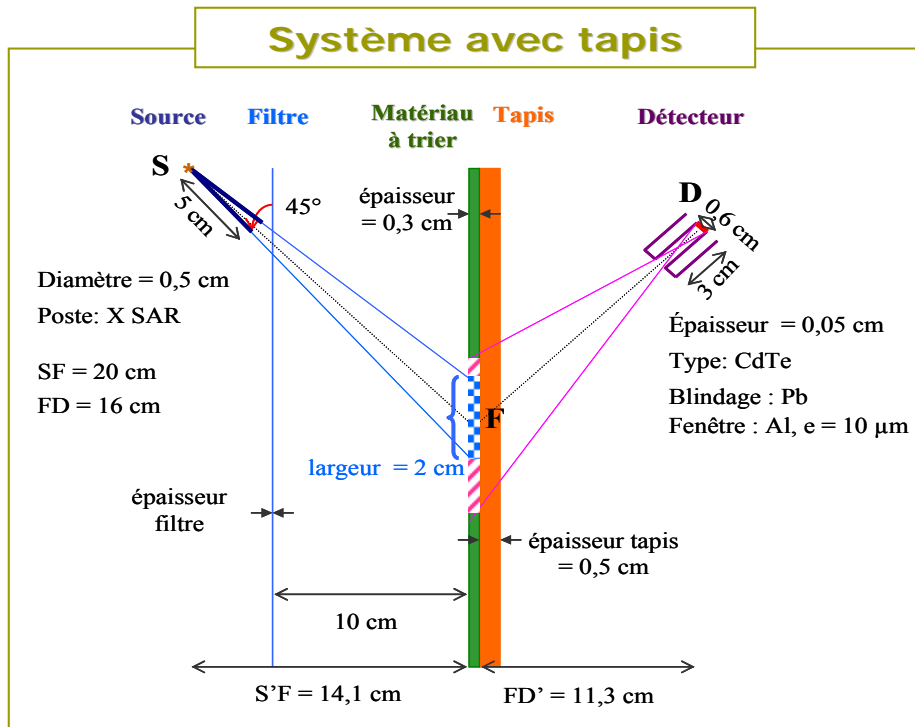


Figure 58 : Schéma de l'essai pour un système avec tapis

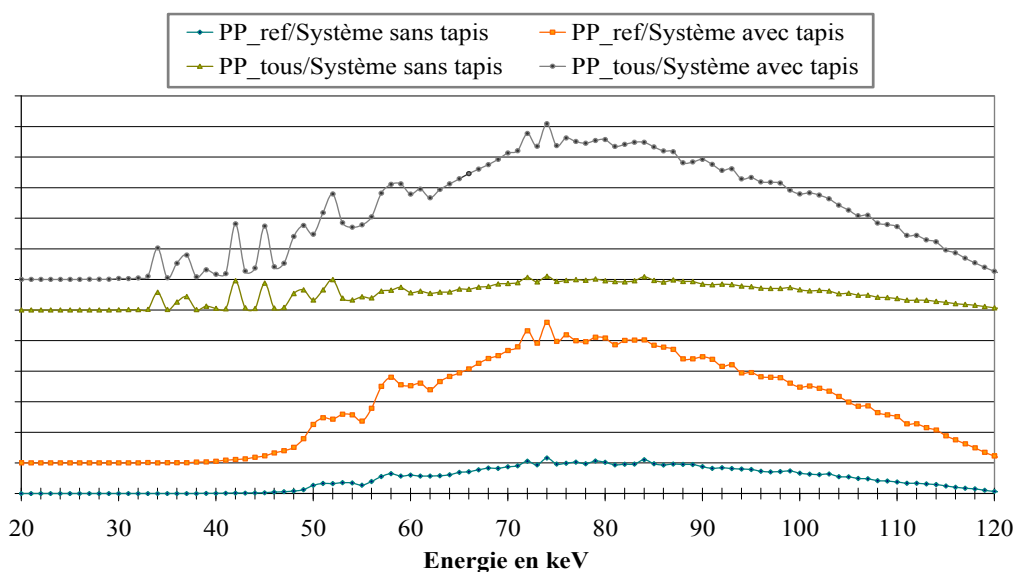


Figure 59 : Comparaison des spectres de photons détectés pour un système avec tapis et sans

Tableau XLI : Comparaison de LD10, R0, Rnet/R0 et Rnet/Rtotal pour un système avec tapis et un sans

Type	Système sans tapis				Système avec tapis			
Rtotal (coups/s)	~12000 (Cu 0,1)/ ~2000 (Sn 0,1)/				~30000 (Cu 0,1)/ ~5000 (Sn 0,1)/			
KC	16 (Cu 0,1)/ 45 (Sn 0,1)/				7 (Cu 0,1)/ 38 (Sn 0,1)/			
Traceurs	LD10	R _{net, corrigé}	R _{net} /R ₀	R _{net} /R _{total} (%)	LD10	R _{net, corrigé}	R _{net} /R ₀	R _{net} /R _{total} (%)
CeO2 (Cu_0.1cm)	701	4192	2.1	2.10	1810	1615	0.8	0.81
Nd2O3 (Cu_0.1cm)	606	4873	2.5	2.44	1573	1887	0.9	0.94
Gd2O3 (Cu_0.1cm)	676	5459	1.7	2.73	1913	2085	0.5	1.04
Dy2O3 (Cu_0.1cm)	846	5531	1.0	2.77	2431	2014	0.3	1.01
Er2O3 (Sn_0.1cm)	1036	2048	2.1	1.02	1686	1790	0.9	0.90
Yb2O3 (Sn_0.1cm)	1078	2115	1.9	1.06	1741	1841	0.8	0.92

A partir des résultats obtenus (Tableau VI) nous remarquons que la limite de détection LD10 diminue d'un facteur environ 3 pour le CeO2, Nd2O3, Gd2O3 et Dy2O3 et d'un facteur environ 2 pour l'Er2O3 et l'Yb2O3. Comme on peut voir sur la Figure 15, le bruit de fond augmente fortement pour un système contenant un tapis. Le taux de comptage total passe de 12000 coups/s à 30000 coups/s en augmentant d'un facteur environ 2,5.

Le taux de comptage net (Rnet, corrigé) des traceurs diminue de 50 à 60% dans le cas de CeO2, Nd2O3, Gd2O3 et Dy2O3 et de seulement 10% dans le cas de l'Er2O3 et l'Yb2O3. Cette diminution se justifie par le fait que le paramètre de correction KC diminue de 16 à 7 pour le système avec le filtre en Cu et de 45 à 38 pour le système en Sn. La diminution du taux de comptage net n'est pas liée à la présence du tapis, mais à la saturation du détecteur, puisque le KC, diminue dans le cas du système en Cu.

Concernant les rapports Rnet/R0 et Rnet/Rtotal, nous remarquons leurs chutes d'un facteur d'environ 2 avec la présence du tapis. Cette constatation montre bien que le bruit de fond, augmente en présence du tapis. En conséquence, la meilleure solution serait de ne pas effectuer la sélection en présence d'un tapis.

III.3.3.7. L'influence dans la détection de plusieurs traceurs présents dans le même temps

Nous savons que pour certains traceurs leur raie énergétique Kβ1 apparaît dans le même domaine d'énergie que les raies Kα1 d'autres traceurs et aussi il peut avoir le phénomène d'absorption massique, c'est-à-dire que des traceurs peuvent absorber des énergies à l'intérieur de la matrice en diminuant le taux de comptage net. Pour étudier ces phénomènes nous avons modélisé un système où on détecte les traceurs un par un et un autre ou on les détecte tous ensemble dans le même temps.

Le Tableau VII donne le domaine d'intégration des pics des traceurs, ainsi que les raies énergétiques Kα1 et Kβ1, pour savoir quelle raie Kβ1 chevauche avec les raies Kα1.

Tableau XLII : Domaine d'intégration des pics des traceurs et les raies énergétiques Kα1 et

Élément détecté	K _{β1}					
	Ce	Nd	Gd	Dy	Er	Yb
Domaine d'intégration des pics en keV	33.42	35.78	41.52	44.56	48.61	51.31
Raies Kα1 en keV	34.71	37.36	42.99	45.99	49.12	52.38

Raies K β 1 en keV	39.26	42.27	48.72	52.18	55.69	59.35
--------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Comme on peut voir, la K β 1 du Nd sort dans le domaine d'intégration du Gd, la K β 1 du Gd dans le domaine d'intégration de l'Er et la K β 1 du Dy sort dans le domaine d'intégration de l'Yb.

Les spectres des photons détectés obtenus par MACALU (Figure 16), illustrent les mêmes constatations que ceux observés dans le Tableau VII. A partir des spectres on peut aussi remarquer que le taux de comptage total est supérieur dans le cas où on a plusieurs traceurs dans le même temps dans le matériau à trier.

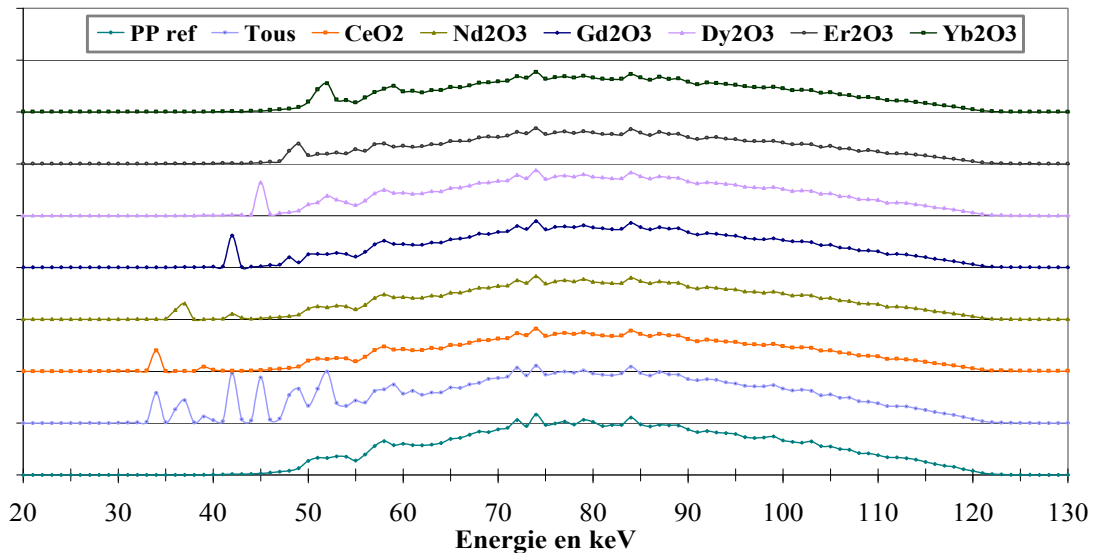


Figure 60 : Comparaison des spectres de photons détectés des différents traceurs pour un système de filtre en Cu, d'une épaisseur de 0.2cm et d'une tension du générateur de 160kV

La Figure 17 et le Tableau VIII, compare la limite de détection LD10 entre un échantillon contenant tous les traceurs dans le même temps et des échantillons contenant chaque traceur séparément.

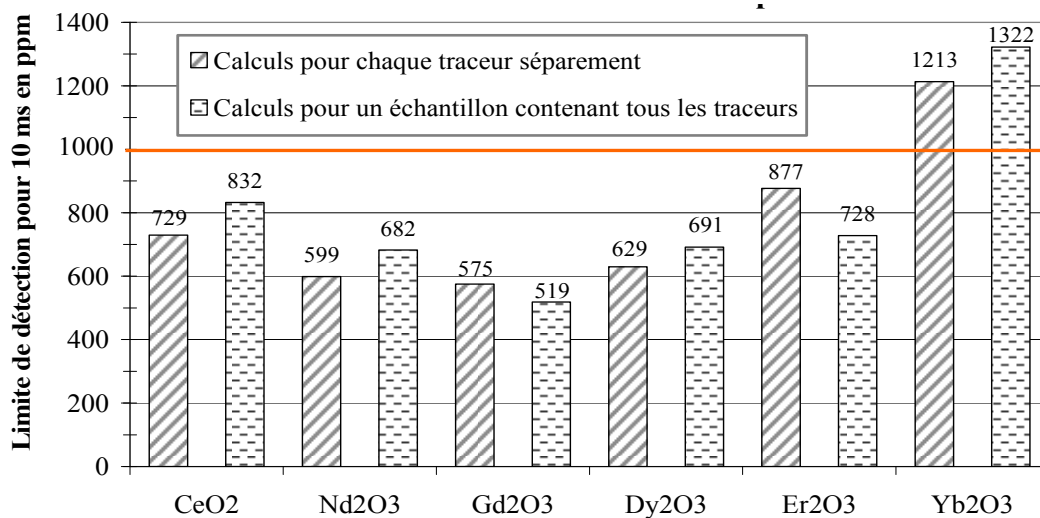


Figure 61 : LD10 entre un échantillon contenant chaque traceur et un contenant tous les traceurs

Tableau XLI : Comparaison de LD10, R0, Rnet/R0 et Rnet/Rtotal pour un système avec tapis et un sans

Type	Système sans tapis				Système avec tapis			
Rtotal (coups/s)	~12000 (Cu 0,1)/ ~2000 (Sn 0,1)/				~30000 (Cu 0,1)/ ~5000 (Sn 0,1)/			
KC	16 (Cu 0,1)/ 45 (Sn 0,1)/				7 (Cu 0,1)/ 38 (Sn 0,1)/			
Traceurs	LD10	R _{net, corrigé}	R _{net} /R ₀	R _{net} /R _{total} (%)	LD10	R _{net, corrigé}	R _{net} /R ₀	R _{net} /R _{total} (%)
CeO2 (Cu_0.1cm)	701	4192	2.1	2.10	1810	1615	0.8	0.81
Nd2O3 (Cu_0.1cm)	606	4873	2.5	2.44	1573	1887	0.9	0.94
Gd2O3 (Cu_0.1cm)	676	5459	1.7	2.73	1913	2085	0.5	1.04
Dy2O3 (Cu_0.1cm)	846	5531	1.0	2.77	2431	2014	0.3	1.01
Er2O3 (Sn_0.1cm)	1036	2048	2.1	1.02	1686	1790	0.9	0.90
Yb2O3 (Sn_0.1cm)	1078	2115	1.9	1.06	1741	1841	0.8	0.92

A partir des résultats obtenus (Tableau VI) nous remarquons que la limite de détection LD10 diminue d'un facteur environ 3 pour le CeO2, Nd2O3, Gd2O3 et Dy2O3 et d'un facteur environ 2 pour l'Er2O3 et l'Yb2O3. Comme on peut voir sur la Figure 15, le bruit de fond augmente fortement pour un système contenant un tapis. Le taux de comptage total passe de 12000 coups/s à 30000 coups/s en augmentant d'un facteur environ 2,5.

Le taux de comptage net (Rnet, corrigé) des traceurs diminue de 50 à 60% dans le cas de CeO2, Nd2O3, Gd2O3 et Dy2O3 et de seulement 10% dans le cas de l'Er2O3 et l'Yb2O3. Cette diminution se justifie par le fait que le paramètre de correction KC diminue de 16 à 7 pour le système avec le filtre en Cu et de 45 à 38 pour le système en Sn. La diminution du taux de comptage net n'est pas liée à la présence du tapis, mais à la saturation du détecteur, puisque le KC, diminue dans le cas du système en Cu.

Concernant les rapports Rnet/R0 et Rnet/Rtotal, nous remarquons leurs chutes d'un facteur d'environ 2 avec la présence du tapis. Cette constatation montre bien que le bruit de fond, augmente en présence du tapis. En conséquence, la meilleure solution serait de ne pas effectuer la sélection en présence d'un tapis.

III.3.3.7. L'influence dans la détection de plusieurs traceurs présents dans le même temps

Nous savons que pour certains traceurs leur raie énergétique Kβ1 apparait dans le même domaine d'énergie que les raies Kα1 d'autres traceurs et aussi il peut avoir le phénomène d'absorption massique, c'est-à-dire que des traceurs peuvent absorber des énergies à l'intérieur de la matrice en diminuant le taux de comptage net. Pour étudier ces phénomènes nous avons modélisé un système où on détecte les traceurs un par un et un autre où on les détecte tous ensemble dans le même temps.

Le Tableau VII donne le domaine d'intégration des pics des traceurs, ainsi que les raies énergétiques Kα1 et Kβ1, pour savoir quelle raie Kβ1 chevauche avec les raies Kα1.

Tableau XLII : Domaine d'intégration des pics des traceurs et les raies énergétiques Kα1 et

Élément détecté	K _{β1}					
	Ce	Nd	Gd	Dy	Er	Yb
Domaine d'intégration des pics en keV	33.42	35.78	41.52	44.56	48.61	51.31
Raies Kα1 en keV	34.71	37.36	42.99	45.99	49.12	52.38

III.4. Résultats expérimentaux

III.4.1. Les détecteurs

III.4.1.1. Détecteurs à semi-conducteur

La réalisation de détecteurs à semi-conducteur (S-C) nécessite l'utilisation de matériaux extrêmement purs. La table de Mendeleiev nous offre malheureusement peu de choix. Aujourd'hui seuls le silicium et le germanium, grâce à des décennies de développement industriel ont atteint une maturité technologique telle, en terme de pureté cristalline, qu'il est possible de réaliser des détecteurs ayant d'excellentes performances notamment en ce qui concerne la résolution en énergie. La taille maximale des détecteurs est toutefois imposée par la qualité cristalline et la densité d'impuretés résiduelles.

Le tellure de cadmium (CdTe ou CdZnTe appelé encore CZT) est un S-C dont la qualité a beaucoup progressé au cours des deux dernières décennies et qui, aujourd'hui, présente une alternative intéressante pour la spectrométrie à température ambiante. Nous nous restreindrons dans ce paragraphe à la présentation de ces trois matériaux.

III.4.1.2. Détecteur silicium – SDD (Silicon Drift Detector)

La technologie de fabrication des détecteurs silicium a beaucoup évolué au cours du dernier demi-siècle grâce aux progrès de la microélectronique. Aujourd'hui, on utilise le procédé d'implantation passivée planaire (ou Implantation Planar Process) qui a complètement supplanté les techniques de fabrication des détecteurs à barrière de surface ou à jonction diffusée. La technique actuelle basée sur l'utilisation d'implanteurs (accélérateurs d'ions de faible énergie), permet de réaliser des jonctions abruptes et minces grâce à un contrôle très précis de la position en profondeur des dopants (B pour type P et As pour type N) à l'intérieur d'un substrat de Si (réduction de la zone morte du dispositif) de haute résistivité (de type N⁻). Celui-ci est recouvert d'une couche mince de passivation (SiO₂) afin de minimiser les courants de fuite de surface. Un traitement chimique par photolithographie permet de définir la géométrie finale du détecteur.

Cette technique permet de réaliser des détecteurs ayant des zones mortes, côté fenêtre d'entrée, inférieures à 50 nm, ce qui est particulièrement utile pour la spectrométrie des particules peu pénétrantes comme les α ou X de basse énergie. De plus, la jonction étant légèrement enterrée, le détecteur est beaucoup plus stable avec le temps. Typiquement, la tension de fonctionnement est de l'ordre de quelques dizaines de volts.

Ces détecteurs se déclinent sous différentes formes, dont les surfaces peuvent aller jusqu'à 100 cm² et les épaisseurs jusqu'à près de 300 μ m.

III.4.1.3. Détecteur germanium

Le germanium est sans conteste le matériau de choix pour la spectrométrie gamma haute résolution et haute énergie (jusqu'à 10 MeV) et ce, grâce à son numéro atomique élevé qui favorise l'interaction des photons et à la pureté du cristal (10⁹ at/cm³ d'impuretés résiduelles) qui permet de réaliser des détecteurs dont l'épaisseur active peut atteindre 3 cm.

Le Ge haute pureté (GeHP) peut être légèrement de type P ou N selon le type d'impuretés résiduelles présentes. On réalise en général la jonction du côté de la face d'entrée du détecteur, par implantation ionique (bore pour un dopage P+ avec Ge type N) si l'on souhaite une zone morte mince ou par dépôt et diffusion de lithium (pour un dopage N+ avec Ge type P). Sur la face opposée, on réalise simplement un contact bloquant soit par implantation, soit par évaporation d'une couche métallique. On distingue deux types de configuration : planaire (volume limité) et coaxiale (grand volume).

Rappelons que le détecteur Ge doit être refroidi à la température de l'azote liquide (77 K ou $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$). Compte tenu de sa taille, le détecteur est généralement fortement polarisé (entre 1 000 et 3 000 V) non seulement pour le dépeupler complètement mais également pour saturer les vitesses des électrons et des trous afin d'avoir un temps de collection aussi court que possible et ainsi éviter toute perte de charges par piégeage ou déficit balistique.

III.4.1.4. Détecteur au tellure de cadmium (CdTe)

Les détecteurs CdTe ont beaucoup progressé au cours des vingt dernières années, grâce à la fois à l'amélioration de la qualité du matériau et à la réalisation de dispositifs dédiés. L'enjeu est important puisqu'il s'agit de trouver une alternative au Ge pour effectuer des mesures spectrométriques à température ambiante. Il existe également un champ d'application important en imagerie médicale (γ caméra, imagerie X, etc.) et industrielle (radiographie diagnostique, contrôles, etc.).

Aujourd'hui deux matériaux sont disponibles commercialement, le CdTe et le CdZnTe (CZT). Le CZT présente une plus grande résistivité et de meilleures caractéristiques de transport des électrons, deux éléments importants pour la spectrométrie. Toutefois, les trous présentent une mobilité médiocre (typiquement dix fois plus faible que pour les électrons) et leur collection, souvent partielle à cause du piégeage, entraîne une asymétrie des pics en énergie qui se traduit par la présence de queues s'étendant vers les basses énergies. Or en ne considérant que les électrons, on sait que le signal dépend de la distance parcourue par ce porteur.

Donc pour contourner ce problème, on peut :

- concevoir une géométrie (type hémisphérique) qui minimise l'effet des trous ;
- imaginer une structure type grille de Frisch (§ 2.3) comme dans le cas des chambres à ionisation ;
- ou encore déterminer X_e/L , la fraction de distance parcourue par un électron et corriger électroniquement l'amplitude du signal induit en y ajoutant sa contribution manquante, à savoir $1 - X_e/L$.

Les détecteurs commerciaux actuels privilégient la géométrie pseudo-hémisphérique pour minimiser la contribution des trous dans la formation du signal. Une face comporte un point de contact polarisé positivement (typiquement 500 V). Les cinq autres faces sont métallisées et mises à la masse. Le champ électrique dans ces conditions est quasiment radial et croissant en se rapprochant de l'anode. Lors d'une interaction, les électrons dérivant vers l'anode vont donc contribuer majoritairement au signal puisque le signal induit est d'autant plus important que le champ électrique est grand. En revanche, les trous dérivent vers un champ électrique décroissant et vont donc peu contribuer au signal.

De plus, en utilisant une constante de mise en forme de l'ordre de la microseconde, on minimise leur contribution. Néanmoins, cette technique a des limites notamment lorsque l'épaisseur du détecteur excède environ 5 mm car la résolution en énergie se dégrade rapidement.

La correction électronique permettant de compenser la perte partielle du signal due aux trous est une technique aujourd'hui bien connue, mais assez lourde à mettre en œuvre. Il existe en effet une corrélation linéaire entre la longueur de dérive des électrons (X_e/L), c'est-à-dire l'amplitude du signal, et le temps de montée. Le module électronique enregistre simultanément ces deux variables et corrige ainsi en temps réel le signal, ce qui permet d'obtenir des pics en énergie plus symétriques.

III.4.1.5. Comparaison des détecteurs

Pour mieux comprendre les avantages et les inconvénients de chaque détecteur nous avons présentés leurs principales caractéristiques dans les Tableau IX.

Tableau XLIV:Caractéristiques des principaux semi-conducteurs utilisés pour la détection des photons X [Sakai, 1982].

S-C	Z	Masse volumique (g.cm-3)	Absorption (cm-1)				Résistivité (Ohm.cm)	Bande interdite (eV)	ECP (eV/paire)	Mobilité (cm ² /V.s)		Durée de vie (μs)	
			15	30	40	50				électron	trou	électron	trou
Ge	32	5.32	490,5	73,0	33,3	17,9	50	0,74	2,98	3600	4200	20	20
Si	14	2.33	24,0	3,4	1,6	1,0	106	1,16	3,76	2100	1100	20	20
CdTe	48,5	6.06	282,3	132,1	116,9	64,5	>106	1,47	4.43	1110	100	1	1

D'un point de vue électronique, le matériau semi-conducteur en tant que détecteur doit être choisi en fonction des performances suivantes:

- L'efficacité de détection du matériau est liée à sa densité et à son numéro atomique qui doivent être élevés pour avoir un bon pouvoir d'arrêt des photons incidents.
- Pour que le signal mesuré soit le plus fort possible, l'énergie de création de pair électron trou doit être la plus faible possible, ce qui signifie que la bande interdite doit être petite.
- Le bruit dû aux fluctuations du courant d'obscurité¹ doit être faible, ce qui signifie que la résistivité du semi-conducteur doit être élevée. La résistivité ρ du matériau est liée à la mobilité des porteurs, à la largeur de la bande interdite et à la température. Pour pouvoir être utilisé à température ambiante, la bande interdite doit être importante, pour réduire la concentration en porteurs libres. Nous voyons ici qu'il faut trouver un compromis concernant la bande interdite.
- Les paramètres qui influent sur la collecte des charges sont la durée de vie τ des porteurs et leur mobilité μ . Plus les charges sont mobiles et plus leur durée de vie est longue, meilleure est la collecte. On recherche donc un produit $\mu\tau$ maximal.
- La collecte des charges, comme le bruit dû au courant d'obscurité, dépendent directement du champ électrique E appliqué. Le champ électrique est choisi de manière à ce que le libre parcours moyen des charges $\mu\tau E$ soit grand devant l'épaisseur L du détecteur. Le courant d'obscurité est proportionnel au champ électrique et inversement proportionnel à la résistivité. C'est pourquoi, pour collecter les charges avec un bruit faible, le produit $\rho\mu\tau$ doit être le plus grand possible.
- La croissance du matériau doit être suffisamment maîtrisée pour avoir accès à des détecteurs d'un volume suffisant et d'une bonne qualité cristalline.

¹ Le courant d'obscurité, ou courant de fuite, est le courant qui traverse le détecteur polarisé à sa tension nominale lorsqu'il n'est pas soumis à un flux photonique.

En ce qui concerne le dispositif de tri, le détecteur doit être choisi en fonction des performances suivantes:

- Une très bonne résolution, pour diminuer le bruit de mesure au maximum.
- Un bon rendement dans le domaine des raies énergétiques des traceurs, pour avoir un taux de comptage net élevé.
- Une géométrie adaptée pour un dispositif de tri.
- Une surface active élevée, afin de couvrir la surface la plus grande possible.
- Une stabilité aux vibrations et aux conditions de travail d'une machine de tri.

Le Tableau X donne une comparaison qualitative, par rapport à l'absorption, la résistivité, le transport et la qualité des différents détecteurs ainsi que leurs avantages et inconvénients.

Tableau XLV: Comparaison qualitative des différents semi-conducteurs utilisés pour la détection des photons X [Verger, 2004]

S-C	Absorption	Résistivité	Transport	Qualité	Avantages	Inconvénients
Ge	****	*	*****	*****	- excellente résolution en énergie pour la SFX - croissance cristaux très bien maîtrisée	- fragile - coût très élevé - nécessite réservoir d'azote pour refroidissement
Si	**	**	*****	*****	- excellente résolution en énergie - fenêtre d'entrée très mince - technologie de fabrication très performante - refroidissement fourni par un élément Peltier - résolution en énergie honorable pour la SFX	- surface limité - fragile - disponible sur faible épaisseur - efficacité faible
CdTe	*****	***	***	***	- fonctionnement à Tamb - faible coût - très bonne efficacité - refroidissement fourni par un élément Peltier	- croissance cristaux moins bien maîtrisée que celle du Si ou du Ge - mauvaises propriétés de transport des trous

De ces trois semi-conducteurs nous avons éliminé le Ge, pour des raisons de sécurité et d'encombrement, puisque il est refroidi par un réservoir d'azote liquide. Le choix pour le détecteur le mieux adapté dans un dispositif de tri automatique reste entre un semi-conducteur en Si et un CdTe.

Les avantages du CdTe par rapport au Si, sont:

- le très bon rendement dans le domaine des raies énergétiques des traceurs
- le faible coût

Les avantages du Si par rapport au CdTe, sont:

- la très bonne résolution en énergie dans le domaine des raies énergétiques des traceurs
- la technologie de fabrication très performante
- le faible rendement pour des énergies élevées, ce qui signifie un faible taux de comptage total

Les deux détecteurs sont refroidis par un élément Peltier, ce qui permet une diminution du bruit provenant de l'électronique.

III.4.1.6. Présentation du détecteur SDD et des détecteurs commerciaux

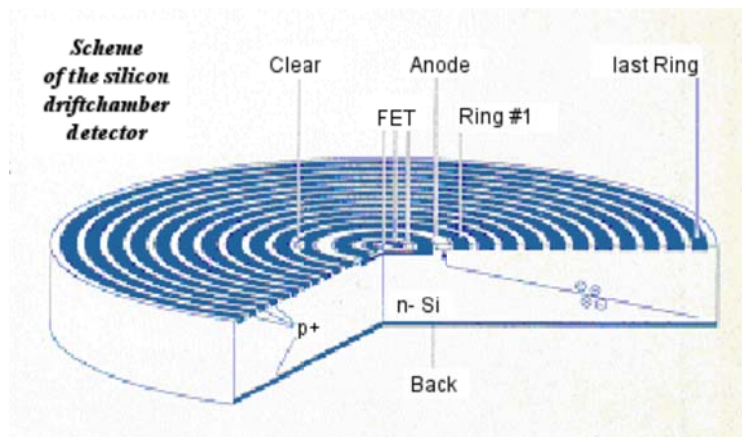
Dans cette partie, nous allons présenter le détecteur SDD utilisé pour les tests ainsi que deux détecteurs commerciaux qui peuvent être utilisés pour la détection des oxydes de terre rare.

III.4.1.7. Présentation du détecteur SDD

Le détecteur au silicium à diffusion "silicon drift detector" utilisé, est un XFlash Series 2000 distribué par l'entreprise RONTEC GmbH.

Le détecteur possède une surface active de 10 mm², une épaisseur de 0,3 mm et est équipé d'une fenêtre de béryllium de 8 µm et d'un collimateur en zirconium. La résolution (LMH2) du détecteur est de 170 eV à 5,9 keV.

Le SDD comporte d'un côté un système de bandes p+ en cercles concentriques permettant de générer un champ de diffusion vers l'anode collectrice située au centre. La face opposée est recouverte d'une jonction p+ non structurée, agissant comme une fenêtre d'entrée homogène.



Le détecteur est connecté à une unité d'alimentation qui assure également l'amplification et la mise en forme du signal. L'élément Peltier intégré au détecteur est également alimenté par ce même module (Figure 18).



Figure 62 : Le détecteur SDD et l'unité d'alimentation qui assure l'amplification

² LMH : Largeur à la mi-hauteur (en anglais; FWHM : Full width at half maximum)

III.4.1.8. Présentation des détecteurs commerciaux

Les deux détecteurs commerciaux que nous avons décidé d'étudier via la modélisation sur leurs performances sont un SDD de l'entreprise KETEK et un CdTe d'AMPTEK. Le SDD de KETEK possède une surface active de diamètre 10 mm et une épaisseur de 0,45 mm tandis que le Cd Te d'AMPTEK une surface active de diamètre 5 mm et une épaisseur de 0,5 mm. Le SDD a une résolution de l'ordre de 150 eV tandis que le CdTe de 500 à 600 eV. Le tableau XI résume les caractéristiques de chaque détecteur.

Tableau XLVI:Caractéristiques des détecteurs (données KETEK et AMPTEK)

Types de détecteurs	Masse volumique (g.cm-3)	LMH de 14 à 60 keV (eV)	Epaisseur (mm)	Diamètre de la surface active (mm)
SDD_RONTEC	2,33	[230 – 370]	0.3	3,6
SDD_KETEK	2,33	[150 – 200]	0.45	10
CdTe AMPTEK	5,85	[530 – 600]	0.5	5

Un paramètre important de ces détecteurs est l'efficacité de détection. Cependant à cause de l'effet du transport des charges, définir l'efficacité de la détection est subtile. D'après la littérature (Knoll), quand une source de photons énergétiques, de rayons X ou γ , traverse un matériau, le résultat est une simple atténuation exponentielle du faisceau incident. Chaque une des processus d'interactions possibles peut être caractérisée par une probabilité d'apparition par une unité de longueur de parcours dans l'absorbeur. La somme des probabilités pour le processus individuel est la probabilité totale par unité de longueur que le photon est retiré de la source. Cette probabilité est appelé le coefficient d'atténuation, noté μ , et a pour unité l'inverse de la longueur (cm^{-1}). Le nombre de photons incidents transmis à travers une épaisseur x est:

$$I_{\text{trans}} = I_0 e^{-\mu x}$$

Avec I_0 le flux des photons incidents, x l'épaisseur de l'atténuateur, μ le coefficient d'atténuation linéaire et I_{trans} est le flux des premiers photons transmis. Le nombre des premiers photons interagissant dans l'épaisseur x est donné par:

$$I_{\text{in}} = I_0 [1 - e^{-\mu x}]$$

L'atténuation est souvent décrite en utilisant le coefficient d'atténuation massique, $\mu_m = \mu/\rho$ avec ρ la masse volumique du milieu, exprimée en cm^2/g .

Ils existent plusieurs processus par lesquelles les photons interagissent. Dans le domaine énergétique entre 0 et 100 keV, les processus les plus importants sont les interactions photoélectriques et la diffusion Compton. Dans une interaction photoélectrique, la totalité de l'énergie incidente du photon est déposé sur le détecteur, tandis que pour la diffusion Compton, seulement une portion de l'énergie incidente va être déposée dans le détecteur. Dans le cas de la détection des oxydes de terre rare nous nous intéressons uniquement sur la probabilité des interactions photoélectriques.

Dans les deux types de détecteur le semi-conducteur est localisé derrière une fenêtre en Be de 8 μm dans le cas du SDD et de 100 μm dans le cas du CdTe. La probabilité d'interaction d'un photon quelle que part dans l'épaisseur du détecteur est le produit de (1) la probabilité de transmission à travers la fenêtre en Be et (2) la probabilité d'interaction dans le milieu:

$$P = (e^{-\mu_{m,Be} \rho_{Be} x_{Be}}) (1 - e^{-\mu_{m,Si/CdTe} \rho_{Si/CdTe} x_{Si/CdTe}})$$

Les coefficients d'atténuations massiques peuvent être obtenus par une variété de tables ou des logiciels commerciaux, comme "ATTENUE", utilisé par le CEA.

La Figure 19 montre les courbes de la probabilité d'interaction photovoltaïques d'un photon dans le cas des détecteurs, SDD_RONTEK, SDD_KETEK et CdTe AMPTEK, en fonction de l'énergie. Comme on peut voir dans les courbes le rendement dans les faibles énergies (0 à 8 keV) est défini par la transmission à travers la fenêtre de béryllium (Be). Dans le cas des SDD cette fenêtre est de 8 μm tandis que pour le CdTe de 100 μm .

La Figure 19 montre les courbes de la probabilité d'interaction photovoltaïques d'un photon dans le cas des détecteurs, SDD_RONTEK, SDD_KETEK et CdTe AMPTEK, en fonction de l'énergie. Comme on peut voir dans les courbes le rendement dans les faibles énergies (0 à 8 keV) est défini par la transmission à travers la fenêtre de béryllium (Be). Dans le cas des SDD cette fenêtre est de 8 μm tandis que pour le CdTe de 100 μm .

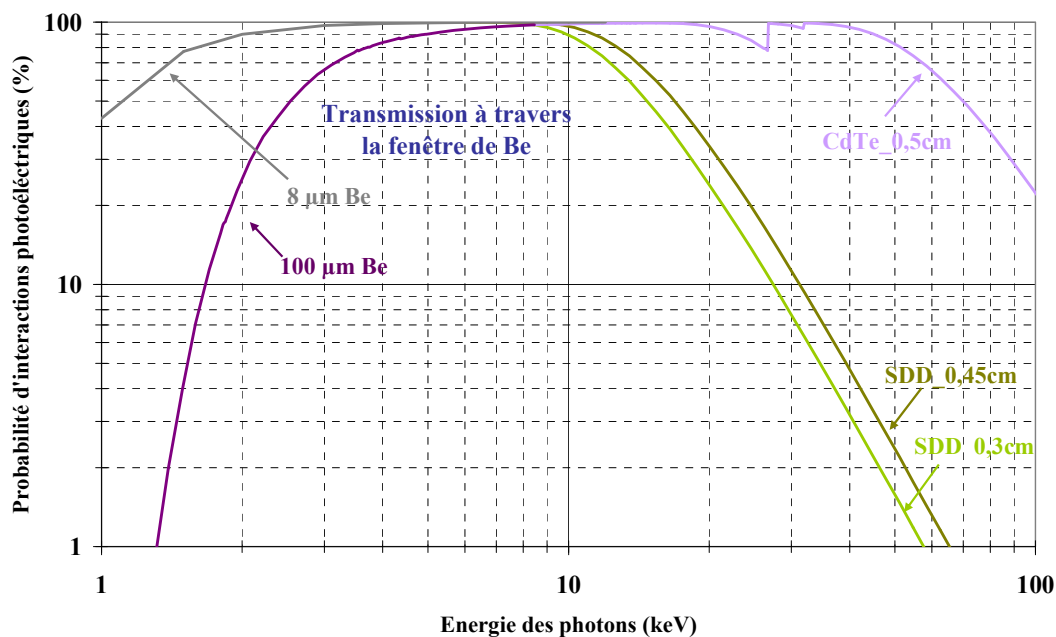


Figure 63 : Rendement photoélectrique du détecteur SDD_RONTEK d'une épaisseur de 0,3 mm, du SDD_KETEK d'une épaisseur de 0,45 mm et du CdTe d'une épaisseur de 0,5 cm

Comme il peut être vu dans la Figure 19, le rendement photoélectrique du CdTe est de l'ordre de 100% dans le domaine des raies énergétiques [15-55 keV] des oxydes de terre rare, par contre le rendement pour le SDD il est inférieur de 10% à partir de 30 keV.

Dans la suite nous allons comparer par le logiciel MACALU les deux détecteurs et leurs résultats. Le major avantage du CdTe est son efficacité dans le domaine des raies énergétiques des oxydes de terre rares, tandis que le major avantage du SDD est son résolution et le faible taux de comptage total.

III.4.1.9. Les essais avec le détecteur SDD_RONTEK

Le détecteur SDD_RONTEK utilisé pour les essais est d'une surface active et d'une épaisseur faible. Ce type de détecteur, le seul disponible dans le laboratoire LITT du CEA, n'est pas optimisé pour donner une faible limite de détection. Néanmoins, nous pouvons se baser sur les résultats obtenus par les essais et ensuite les comparer avec ceux de la modélisation. Si les résultats expérimentaux obtenus sont proches avec ceux de la modélisation nous pouvons faire une extrapolation des résultats de modélisation obtenus pour les détecteurs commerciaux.

La Figure 20 montre le schéma du banc d'essai pour un angle entre la source et le détecteur de 53°. Le schéma est composé d'un générateur de rayon X et d'un filtre en Cu de 0,1 cm. La distance entre la source et l'échantillon est de 12 cm tandis que le filtre est placé à

8 cm de la source. L'épaisseur de l'échantillon est de 2 mm et son diamètre de 6 cm. Le diamètre exposé au détecteur est de 2 cm. La distance entre le point focal et le détecteur est de 12 cm et le blindage du détecteur est fait en plomb (Pb).

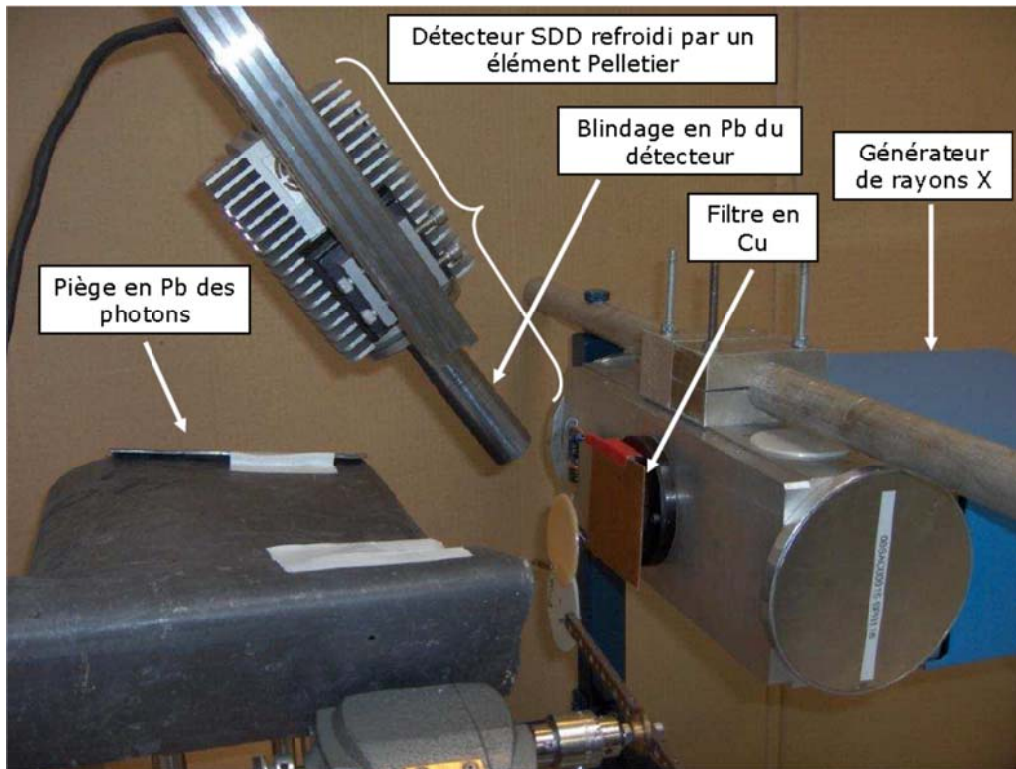


Figure 64 : Schéma du banc d'essais pour un détecteur SDD_RONTEC

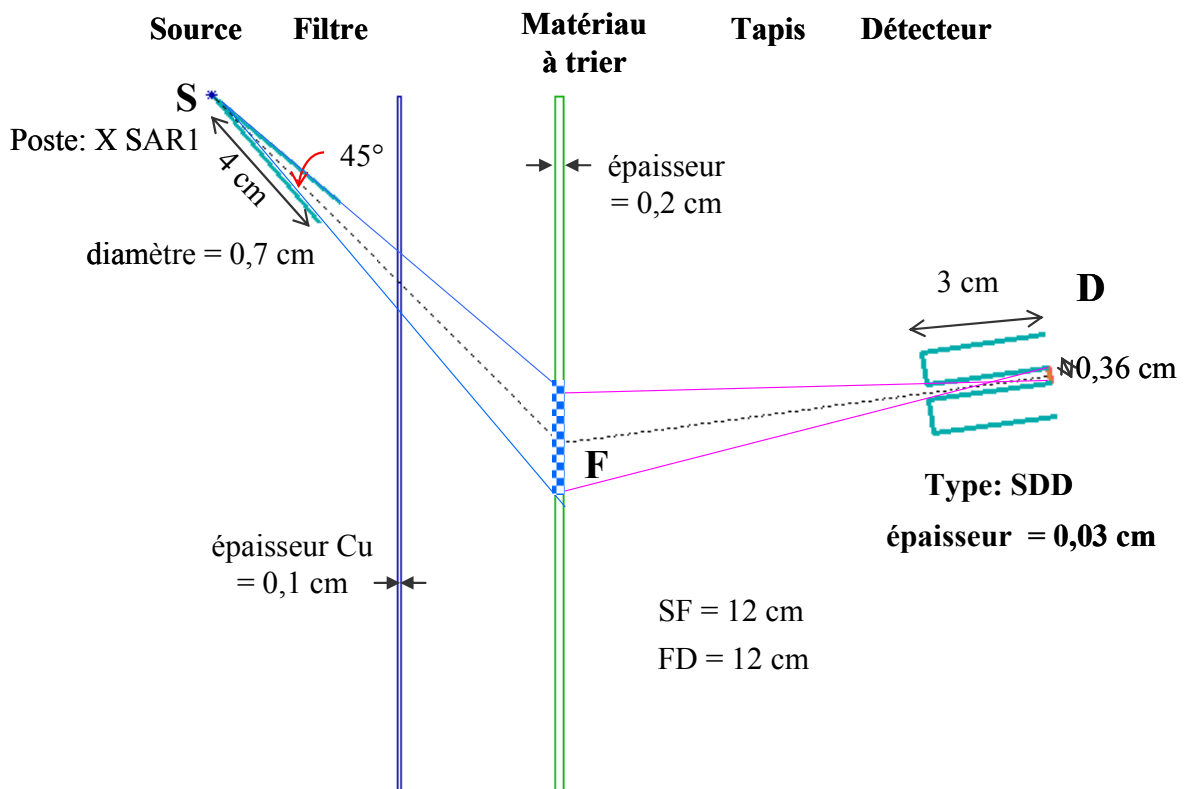


Figure 65 : Schéma de l'essai de modélisation par MACALU

La Figure 21 montre le schéma de la modélisation pour un angle entre la source et l'échantillon de 45° et un angle entre l'échantillon et le détecteur de 8°. Le schéma est composé d'un générateur de rayon X, de type SAR X et d'un filtre en Cu de 0,1 cm. Les distances entre la source et le détecteur et le détecteur et la source sont les mêmes que dans le cas du banc des essais.

La Figure 22 compare les spectres obtenus à partir du banc d'essais et ceux obtenus par la modélisation. Pour les deux cas le bruit semble d'être faible pour les traceurs à partir du Ce. Cependant dans le cas de la modélisation l'intensité des pics des traceurs est plus intense que pour les résultats expérimentaux. Le Tableau XII donne les résultats obtenus pour mieux comparer les résultats expérimentaux avec ceux obtenus par la modélisation.

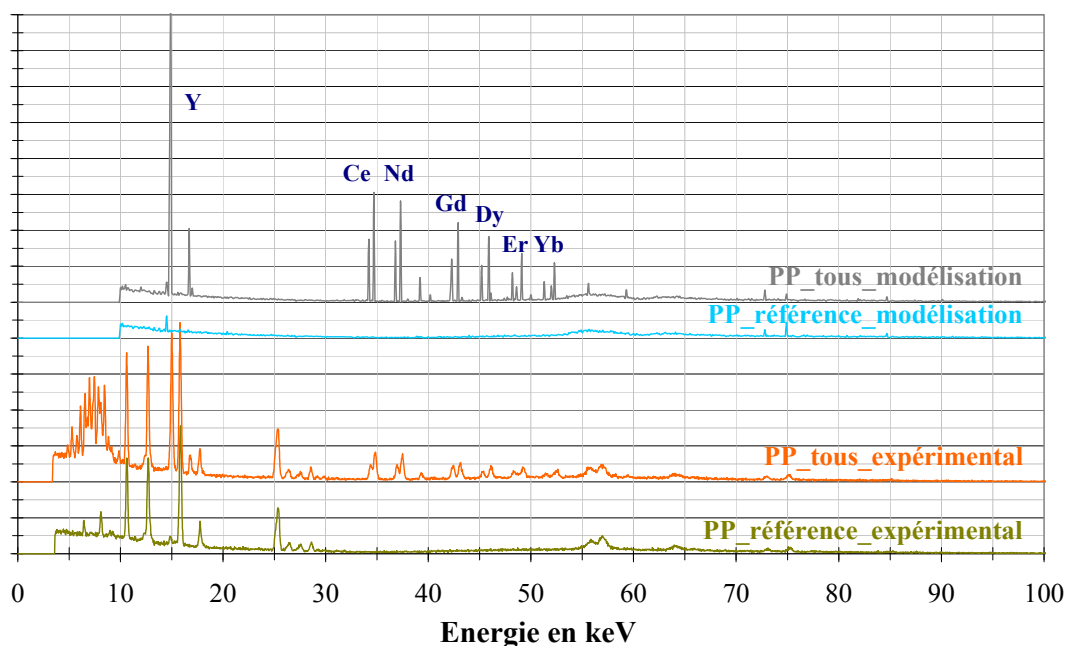


Figure 66 : Comparaison des spectres de photons détectés pour les résultats expérimentaux et les résultats obtenus par la modélisation

Tableau XLVII: Comparaison de LD10, R0, Rnet/R0 et Rnet/Rtotal pour les résultats expérimentaux et les résultats obtenus par la modélisation

SDD – Résultats expérimentaux							SDD – Résultats de la modélisation				
Epaisseur (mm)		0.3					0.3				
Surface active (mm ²)		10					10				
Rtotal		270					240				
Kc		40					40				
Tension du générateur (kV)		150					150				
Courant générateur (µA)		500					500				
Angle/SF(cm)/FD(cm)		53°/12/12					53°/12/12				
Traceurs	Energies D'intégration	LD ₁₀	R ₀ , corrigé	R _{net} , corrigé	R _{net} /R _{bruit}	R _{net} /R _{total} %	LD ₁₀	R ₀ , corrigé	R _{net} , corrigé	R _{net} /R _{bruit}	R _{net} /R _{total} %
Y2O3	[14,73 – 15,25]	1703	79	400	5.1	0.20	850	86	834	9.7	0.42
CeO2	[34,10 – 35,14]	2143	21	174	8.3	0.09	1129	20	323	16.3	0.16
Nd2O3	[36,64 – 37,80]	2462	25	165	6.5	0.08	1142	17	300	17.3	0.15
Gd2O3	[41,99 – 43,52]	4095	54	140	2.6	0.07	1731	36	277	7.6	0.14
Dy2O3	[45,01 – 46,55]	7134	65	88	1.3	0.04	2879	54	200	3.7	0.10
Er2O3	[48,00 – 49,58]	6799	76	99	1.3	0.05	3949	69	163	2.4	0.08
Yb2O3	[51,11 – 52,98]	11022	97	68	0.7	0.03	6559	110	121	1.1	0.06

En comparant les résultats expérimentaux avec ceux de la modélisation, nous remarquons que le taux de comptage total et le bruit de mesure sont dans le même ordre de grandeur à 10% près. La seule différence est le taux de comptage net qui est presque le double dans le cas de la modélisation. En conséquence la limite de détection LD10 diminue d'environ un facteur 2 entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par la modélisation.

Une des raisons qui peut expliquer cette différence peut l'efficacité réelle du semi-conducteur. En effet, pour faire les modélisations sur MACALU, nous utilisons la probabilité d'interactions totales et pas la vraie efficacité du détecteur. La Figure 23, montre les courbes de la probabilité d'interactions photovoltaïques, la probabilité d'interactions totales ainsi que des points de l'efficacité réelle du semi-conducteur obtenus par des sources ponctuelles. De même nous avons tracé la largeur à la mi-hauteur en fonction de l'énergie pour des sources ponctuelles et nous l'avons comparé à la théorique.

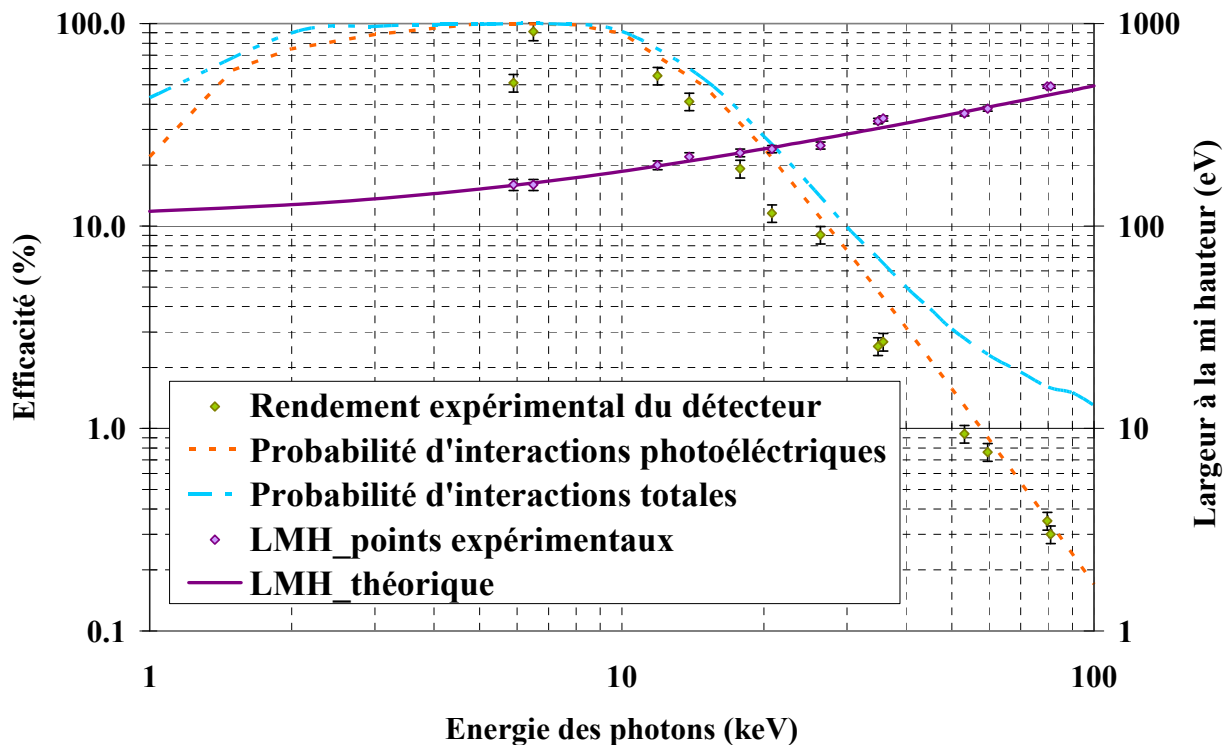


Figure 67 : Largeur à la mi-hauteur et efficacité de détection à partir de la probabilité d'interactions photovoltaïques, totales comparée à l'efficacité expérimentale obtenues par des sources ponctuelles

Si on compare un point obtenu par les sources ponctuelles avec la courbe de la probabilité des interactions photovoltaïques nous remarquons que par exemple à 13,9 keV nous passons de 55 % dans le cas de l'efficacité photoélectrique à 41% pour le résultat expérimentaux. De même à 34,9 keV nous passons de 5 % à 2,5% en diminuant d'un facteur 2 le rendement. Ce décalage peut expliquer la différence entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par la modélisation.

III.4.2. Les résultats obtenus par la modélisation pour les détecteurs commerciaux

Nous avons vu qu'entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par la modélisation il y a un décalage d'un facteur 2 pour le taux de comptage net. Dans cette partie nous avons comparé les résultats obtenus par la modélisation pour les deux détecteurs commerciaux; le SDD de KETEK et le CdTe d'AMPTEK. Le SDD de KETEK possède une surface active de diamètre 10 mm et une épaisseur de 0,45 mm tandis que le Cd Te d'AMPTEK une surface active de diamètre 5 mm et une épaisseur de 0,5 mm. Le SDD a une résolution de l'ordre de 150 eV tandis que le CdTe de 500 à 600 eV.

La Figure 25 compare les spectres des photons détectés obtenus pour le SDD_KETEK et le CdTe_AMPTEK et les Tableau XIII et XIV donnent les caractéristiques et les résultats obtenus par MACALU.

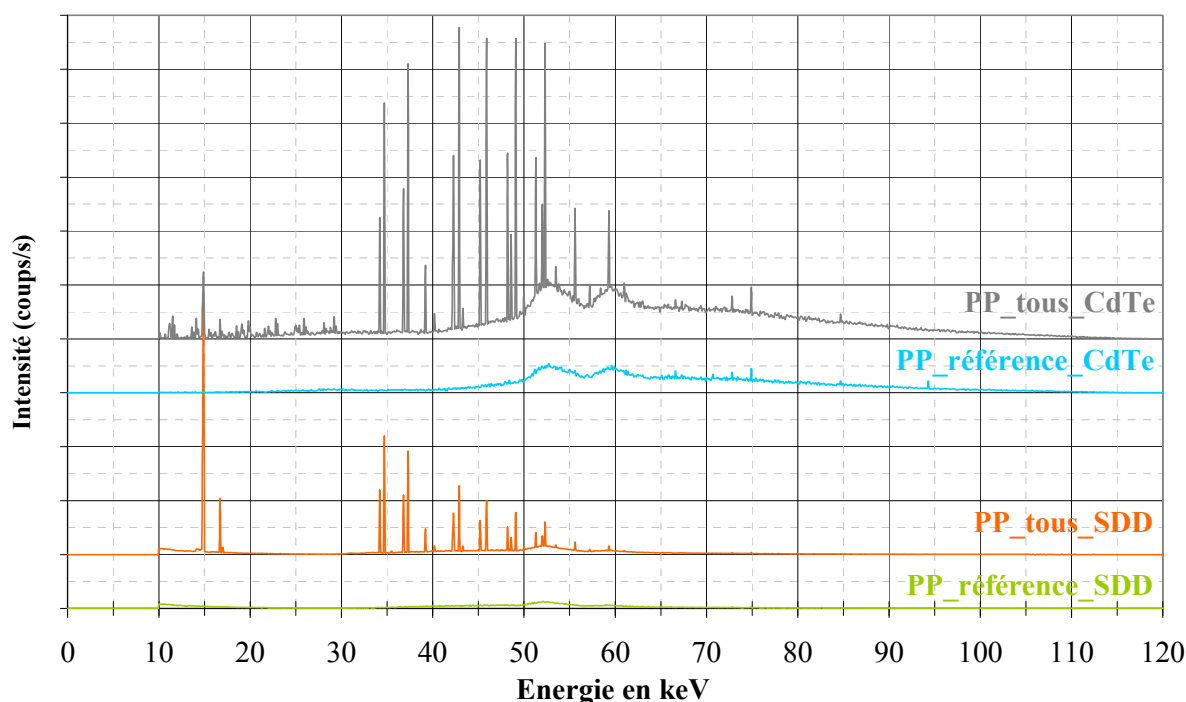


Figure 68 : Comparaison des spectres de photons détectés du SDD_KETEK et CdTe_AMPTEK

Tableau XLVIII: Caractéristiques des conditions de mesure

Types de détecteurs		SDD RONTEC	SDD KETEK	CdTe AMPTEK		
LMH (eV) de 14 à 60 keV		[200 – 400]	[150 – 200]	[530 – 600]		
Épaisseur (mm)		0,3	0,45	0,5		
Diamètre de la surface active (mm)		3,6	10	5		
Filtre épaisseur (cm)		Cu_0,1	Cu_0,05	Cu_0,1		
R_{total}		270	2000	7000		
K_c		40	50	30		
Traceurs	Energies d'intégration (keV)			Probabilité d'interactions photoélectriques (%)		
	SDD RONTEC	SDD KETEK	CdTe AMPTEK	SDD RONTEC	SDD KETEK	CdTe AMPTEK
Y_2O_3	[14,73 – 15,25]	[14,72 – 15,06]	[14,68 – 15,22]	Y_2O_3	[14,73 – 15,25]	[14,72 – 15,06]
CeO_2	[34,10 – 35,14]	[34,14 – 34,86]	[34,14 – 34,86]	CeO_2	[34,10 – 35,14]	[34,14 – 34,86]
Nd_2O_3	[36,64 – 37,80]	[36,71 – 37,44]	[36,71 – 37,44]	Nd_2O_3	[36,64 – 37,80]	[36,71 – 37,44]
Gd_2O_3	[41,99 – 43,52]	[42,24 – 43,05]	[42,25 – 43,05]	Gd_2O_3	[41,99 – 43,52]	[42,24 – 43,05]
Dy_2O_3	[45,01 – 46,55]	[45,15 – 46,04]	[45,11 – 46,11]	Dy_2O_3	[45,01 – 46,55]	[45,15 – 46,04]
Er_2O_3	[48,00 – 49,58]	[48,14 – 49,27]	[48,14 – 49,28]	Er_2O_3	[48,00 – 49,58]	[48,14 – 49,27]
Yb_2O_3	[51,11 – 52,98]	[51,25 – 52,46]	[51,24 – 52,46]	Yb_2O_3	[51,11 – 52,98]	[51,25 – 52,46]

Tableau XLIX: Comparaison de LD10, R0, Rnet/R0 et Rnet/Rtotal du SDD_KETEK et CdTe AMPTEK

		Y ₂ O ₃	CeO ₂	Nd ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃
SDD_RONTEC Expérimental	LD₁₀	1703	2143	2462	4095	7134	6799	11022
	R_{net}	400	174	165	140	88	99	68
	R_{net}/R_{bruit}	5.1	8.3	6.5	2.6	1.3	1.3	0.7
	R_{net}/R_{total} %	0.2	0.09	0.08	0.07	0.04	0.05	0.03
SDD_RONTEC Modélisation	LD₁₀	850	1129	1142	1731	2879	3949	6559
	R_{net}	834	323	300	277	200	163	121
	R_{net}/R_{bruit}	9.7	16.3	17.3	7.6	3.7	2.4	1.1
	R_{net}/R_{total} %	0.42	0.16	0.15	0.14	0.1	0.08	0.06
Rapport LD_{10, expérimental}/LD_{10, modélisation}		2.0	1.9	2.2	2.4	2.5	1.7	1.7
SDD_KETEK	LD₁₀	92	174	254	522	726	1045	2380
	R_{net}	18590	8625	7635	5055	4115	3130	1945
	R_{net}/R_{bruit}	31.5	19.4	9.7	3.3	2	1.3	0.4
	R_{net}/R_{total} %	9.3	4.31	3.82	2.53	2.06	1.57	0.97
CdTe_AMPTEK	LD₁₀	560	377	351	396	530	685	1284
	R_{net}	1256	4261	4877	5432	5531	5297	4357
	R_{net}/R_{bruit}	14.9	8.2	8.1	5.5	2.8	1.7	0.5
	R_{net}/R_{total} %	0.63	2.13	2.44	2.72	2.77	2.65	2.18

En comparant la limite de détection LD10 des détecteurs SDD_RONTEC et SDD_KETEK d'une surface active de diamètre 3,6 mm (10 mm) et d'une épaisseur de 0,3 mm (0,45 mm) respectivement, nous remarquons que celle-ci diminue d'un facteur environ 8 à 10 pour l'Y2O3 et le CeO2 et d'un facteur 3 à 4 pour le reste des traceurs (Nd2O3, Gd2O3, Dy2O3, Er2O3 et Yb2O3). Cette observation peut être expliquée par le fait que nous avons augmenté l'épaisseur du détecteur et en conséquence son efficacité dans le domaine des oxydes de terre rare (Tableau XIII) et le fait que nous avons considéré une meilleure résolution du détecteur, celle donnée par le constructeur.

Concernant les résultats obtenus pour un détecteur de type SDD_KETEK et un CdTe_AMPTEK, la limite de détection se sépare entre deux groupes de traceurs. Dans le 1er groupe, contenant l'Y2O3, le CeO2 et le Nd2O3 nous remarquons que le SDD_KETEK donne des meilleurs résultats tandis que pour le reste des traceurs (Gd2O3, Dy2O3, Er2O3 et Yb2O3) le CdTe_AMPTEK est plus performant. Dans le cas du SDD_KETEK, l'efficacité du détecteur diminue en augmentant le numéro atomique des éléments et ce que nous observons c'est que le taux de comptage net ainsi que son rapport sur le bruit diminuent. Au contraire, dans le cas du CdTe_AMPTEK, l'efficacité reste toujours stable dans le domaine d'énergie des traceurs et en conséquence les résultats obtenus sont meilleur à partir de Gd2O3.

Si dans le cas du SDD_KETEK, on fait l'hypothèse que la limite de détection est égale à celle obtenue par la modélisation fois le rapport LD10, expérimental/LD10, modélisation dans le cas du SDD_RONTEC, nous obtenons les valeurs données dans le Tableau XV.

Tableau L: Résultats expérimentaux probables pour un détecteur SDD_KETEK

SDD_KETEK	Y ₂ O ₃	CeO ₂	Nd ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃
LD₁₀	184	349	499	1046	1455	2094	4768

A partir des résultats expérimentaux probables pour un détecteur SDD_KETEK, nous remarquons que la limite de détection est inférieure à 500 ppm dans le cas de l'Y₂O₃, le CeO₂ et le Nd₂O₃ tandis que pour le reste des traceurs celle-ci est supérieure à 1000 ppm pour un temps d'acquisition de 10 ms.

En ce qui concerne les semi-conducteurs en CdTe, nous ne pouvons pas conclure sur les résultats expérimentaux probables puisque nous n'avons pas testé un détecteur de ce type. Tout de même, à partir des résultats obtenus par la modélisation, il semble que le CdTe donne des meilleurs résultats pour les traceurs de grand numéro atomique (Gd₂O₃, Dy₂O₃, Er₂O₃ et Yb₂O₃). L'objectif est de tester un détecteur CdTe avant la fin de la thèse. Une fois qu'on aura le matériel nous pourrons comparer.

III.4.2.1. Les essais avec un détecteur en Ge et l'effet de l'angle entre la source et le détecteur

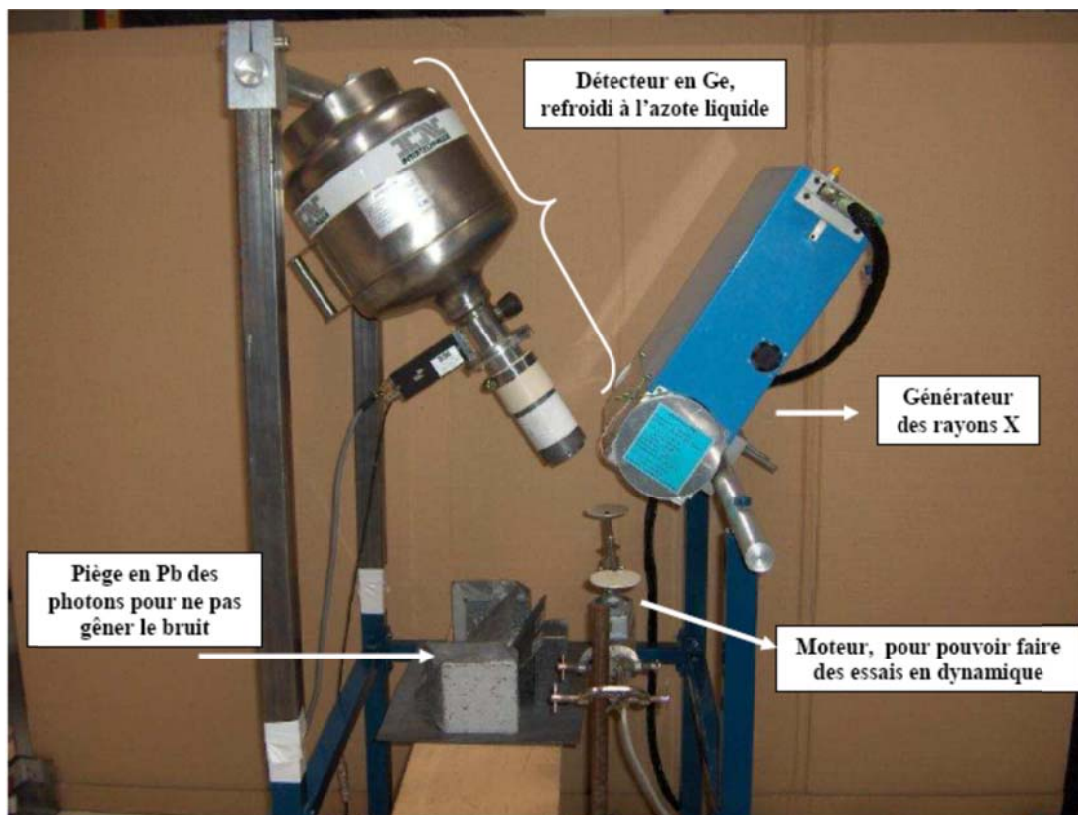


Figure 69 : Schéma du banc d'essais pour un détecteur EN Ge, refroidi à l'azote liquide et pour un angle entre la source et le détecteur de 66,5°

Type	Ge Cu 0,2 66,5°				Ge Cu 0,2 127°				Ge Cu 0,2 163°			
R_{total}	7700				7550				11800			
K_c	26				26				17			
Traceurs	LD ₁₀	R _{net, corrigé}	R _{net} /R _{bruit}	Traceurs	LD ₁₀	R _{net, corrigé}	R _{net} /R _{bruit}	Traceurs	LD ₁₀	R _{net, corrigé}	R _{net} /R _{bruit}	Traceurs
CeO ₂	341	1021	12.4	CeO ₂	341	1021	12.4	CeO ₂	341	1021	12.4	CeO ₂
Nd ₂ O ₃	340	1276	9.5	Nd ₂ O ₃	340	1276	9.5	Nd ₂ O ₃	340	1276	9.5	Nd ₂ O ₃
Gd ₂ O ₃	596	1707	1.9	Gd ₂ O ₃	596	1707	1.9	Gd ₂ O ₃	596	1707	1.9	Gd ₂ O ₃
Dy ₂ O ₃	1070	1312	0.7	Dy ₂ O ₃	1070	1312	0.7	Dy ₂ O ₃	1070	1312	0.7	Dy ₂ O ₃

Er₂O₃	1177	1792	0.4	Er₂O₃	1177	1792	0.4	Er₂O₃	1177	1792	0.4	Er₂O₃
Yb₂O₃	1445	1572	0.3	Yb₂O₃	1445	1572	0.3	Yb₂O₃	1445	1572	0.3	Yb₂O₃

Prochaine étape l'utilisation d'un filtre peut aussi être envisagée afin de réduire le temps d'acquisition. Le filtre sera placé entre la source et l'échantillon afin de permettre le passage des énergies supérieures à 10 keV par exemple. Par cet ajout le spectre analysé passera de 0-60 keV à 10-60 keV, permettant ainsi la diminution du temps d'acquisition.

Un autre paramètre qui pourra diminuer le temps d'acquisition peut être l'optimisation des impulsions qui sont nécessaires pour la détection des traceurs. Une fois qu'un détecteur performant est utilisé et qu'un filtre est placé entre la source et l'échantillon, plusieurs tests peuvent être envisagés afin d'optimiser les impulsions nécessaires pour l'identification des traceurs.

Ces tests ont illustré qu'il est difficile de distinguer les raies énergétiques $L_{\alpha 1}$ et $L_{\beta 1}$ des traceurs à cause de la large pic fluorescent qui sort dans le domaine de 5 à 9 keV, correspondant aux raies énergétiques L de tous ces éléments. Néanmoins, en utilisant un détecteur de haute performance, le tri des plastiques en identifiant les raies énergétiques $L_{\alpha 1}$ et $L_{\beta 1}$ des oxydes de terres rares peut être une possibilité.

III.4.3. Conclusion Chapitre III

Que cela soit les essais effectués chez NRT ou ceux au LITT du CEA de Saclay, il a été prouvé que la détection des oxydes de terre rare, utilisés en tant que traceurs dans une matrice PP, est possible et à de faibles concentrations. Cependant la limite de détection dépend fortement du choix du détecteur.

En comparant les résultats expérimentaux de trois types de détecteurs différents (SDD, HPGe et CdTe), utilisés dans cette étude, nous remarquons que le CdTe et le HPGe ont nettement la meilleure sensibilité pour la détection des énergies supérieures à 30 keV, correspondant aux raies énergétiques K de la majorité des traceurs. Cette efficacité élevée dans ce domaine permet la détection d'oxydes de terre rare dans une gamme de concentration de [1000-2000 ppm] pour un temps d'acquisition de 10 ms, pour une distance entre le générateur de rayons X et l'échantillon de 120 mm et une distance entre le détecteur et l'échantillon de 120 mm également. La faible épaisseur du détecteur SDD testé n'a pas permis la détection des traceurs dans la gamme de concentration requise.

En ce qui concerne les résultats de la modélisation, ceux-ci ont montré que le détecteur HPGe peut être la meilleure solution pour l'identification rapide des oxydes de terre rare, grâce à son efficacité élevée et à la résolution en énergie. En se basant sur les résultats de la modélisation, on peut penser qu'il peut détecter la majorité des traceurs à une concentration de 100 ppm. Cependant ces résultats doivent être pris avec précaution puisque la couche inactive du HPGe peut avoir un impact sur les calculs de la méthode Monte Carlo en surestimant le nombre de photons comptés.

Pour le détecteur SDD, l'augmentation de l'épaisseur du semi-conducteur peut nettement améliorer la limite de détection en la descendant en des sous de 500 ppm pour l' Y_2O_3 , le CeO_2 , le Nd_2O_3 et le Gd_2O_3 . Par contre, dans le cas du CdTe, la limite de détection est limitée dans le domaine entre [500-1000 ppm] due aux pics d'échappements du cadmium et du tellure, qui créent un bruit de fond très fort dans le domaine de sortie des pics des traceurs.

Concernant les paramètres secondaires, tel que l'épaisseur du filtre, cela dépend de l'épaisseur du semi-conducteur ainsi que de son efficacité. Pour les détecteurs utilisés dans cette étude le meilleur compromis se trouve dans le domaine entre [1-2 mm]. Pour ce qui est de la tension du générateur de rayons X, les résultats de modélisation ont montré que celui-là fonctionne mieux pour des tensions élevées de l'ordre de 150 à 160 keV.

Pour finir, les résultats obtenus par les deux articles ont montré qu'il peut avoir des chevauchements de pics entre les traceurs qui conduisent à une surestimation du taux de comptage net si les traceurs interférents sont présentés simultanément. Néanmoins, cette problématique peut être résolue en choisissant bien les traceurs et les combinaisons possibles.

Bibliographie

- [1] R.A. FORSTER, T.N.K. GODFREY
MCNP - A general Monte-Carlo code for neutron and photon transport
Radiation Transport Group, X-6, Los Alamos National Laboratory.
- [2] F. TOLA
JANU - Système d'aide à la conception de jauges nucléaires par transmission d'un rayonnement β , γ ou X
Note technique DAMRI/SAR/S/92-431
- [3] I. LUX, L. KOBLINGER
Monte-Carlo particle transport methods : Neutron and photon calculations
CRC Press, 1991
- [4] M. TERRISSOL
Méthode de simulation du transport d'électrons d'énergies comprises entre 10 eV et 30 keV
Thèse de docteur es-sciences physiques (Université Paul Sabatier de Toulouse), Octobre 1978
- [5] W.H. PRESS, S.A. TEUKOLSKY, W.T. VETTERLING,
B.P. FLANNERY
Numerical recipes in C. Second Edition
Cambridge University Press
- [6] S.K. PARK, K.W. MILLER
Random number generators: Good ones are hard to find
- [7] GLENN F. KNOLL
Radiation Detection and Measurement
John Wiley & Sons, Second edition

Conclusion Générale

Cette thèse a débuté suite à deux études financées par ReCoRD et confiées conjointement à l'IMP et au LCPI sur l'ajout de traceurs dans le polypropylène en vue de l'automatisation du tri des déchets plastiques. Ces deux travaux ont conclu qu'une technique spectroscopique prometteuse pour la récupération des matériaux plastiques contenus dans les VHU et des DEEE peut être la spectrométrie de fluorescence X.

L'objectif principal de ce projet était de prouver la faisabilité technique de détection par la SFX de traceurs ajoutés dans une matrice polymère afin de développer un tri efficace et rentable. Pour atteindre cet objectif, nous avons tout d'abord proposé les traceurs qui conviendraient le mieux à notre problématique et, suite à leur choix, nous avons articulé notre recherche sur deux axes :

- le premier était la validation de ces traceurs par rapport à leur impact sur les propriétés du matériau tracé.
- le deuxième était leur validation par rapport à la détection par SFX.

La sélection des traceurs a été accomplie par un processus en deux étapes. Puisque la SFX est une méthode d'analyse élémentaire, la première étape était de choisir les éléments les plus adaptés du Tableau Périodique de Mendeleïev, puis de choisir la formule chimique qui conviendrait le plus au niveau de la stabilité et de la disponibilité. En appliquant des critères tels que la toxicité et la radioactivité, l'intensité forte du signal de détection, la singularité du pic, la disponibilité des réserves ainsi que des contraintes économiques, nous avons pu trouver que les traceurs a priori les plus adaptés pour notre problématique étaient des oxydes de terres rares.

Le nombre d'études traitant l'ajout de telles particules sur des matrices polymères et à des concentrations de 100 à 1000 ppm est très faible. En conséquence, nous avons dû caractériser les matériaux tracés pour connaître l'impact des oxydes de terres rares sur la matrice PP et les concentrations pour lesquelles ces propriétés ne sont pas significativement affectées.

Les résultats de ces travaux ont montré que l'addition de 1000 ppm de particules d'oxydes de terres rares dans la matrice PP peut réduire l'allongement à la rupture dans une fourchette [10-50%] pour une vitesse de 250 mm/min. Pour la même concentration, les caractéristiques physico-chimiques, analysées par DSC, ont légèrement augmenté, tandis que la stabilité thermique (ATG) a été améliorée.

En ce qui concerne la photo-dégradation sous rayonnement UV, les résultats obtenus par FTIR, DSC, ATG et caractérisation mécanique ont montré que l'addition de particules de CeO₂ dans la matrice PP peut améliorer son comportement en résistant plus longtemps à la photo-dégradation sous rayonnement UV. En effet, les particules de CeO₂ jouent un rôle important dans la stabilisation du polypropylène en retardant le processus de photo-dégradation et en agissant comme des absorbeurs d'irradiations UV. Pour les traceurs restants, les résultats obtenus ont montré le même comportement sous photo-dégradation que la matrice PP de référence.

Un des paramètres clés pour la bonne détection des traceurs par SFX et la minimisation de leur influence sur les propriétés de la matrice polymère est leur dispersion. Celle-ci a été caractérisée quantitativement en appliquant un traitement d'image par Matlab sur les images MEB. Nous avons comparé la distance entre une particule de traceur et dix voisins à la distance théorique pour un empilement cubique et hexagonal. Les résultats de traitement d'image ainsi que les images MEB ont montré une dispersion homogène des traceurs dans la matrice PP, sans formation d'agglomérats pour des concentrations unitaires de traceurs variant de 1000 à 10000ppm.

Suite à la caractérisation des matériaux tracés, nous avons défini une contrainte sur la concentration en traceur. Pour avoir un faible impact sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques, ainsi que sur la photo-dégradation sous rayonnement UV celle-ci doit être inférieure à 1000 ppm.

Dans le cadre de la détection des traceurs et de l'optimisation de leur concentration nous avons testé expérimentalement des échantillons avec trois types de détecteurs différents. Les résultats expérimentaux ont montré que le CdTe et le HPGe ont nettement la meilleure sensibilité pour la détection des énergies supérieures à 30 keV, correspondant aux raies énergétiques K de la majorité des traceurs. La gamme de concentration pour laquelle ces détecteurs ont identifié les oxydes de terre rare est [1000-2000 ppm] pour un temps d'acquisition de 10 ms. Concernant le détecteur SDD étudié, son faible épaisseur limite son rendement et en conséquence la détection de la majorité des oxydes de terre rare, qui ont des raies énergétiques supérieurs à 30 keV, est très compliquée.

Les résultats de la modélisation ont montré que le HPGe peut être la meilleure solution pour la détection des oxydes de terre rare. Par contre la différence entre un SDD, plus épais que celui utilisé pour l'obtention des résultats expérimentaux, et un CdTe est que le premier est plus performant pour les traceurs plus légers, tels que Y_2O_3 , CeO_2 et Nd_2O_3 tandis que le deuxième donne de meilleurs résultats pour les éléments plus lourds.

Ce qui est très intéressant est de comparer les résultats expérimentaux avec ceux de la modélisation. Dans le cas du CdTe, nous remarquons que la limite de détection est limitée dans le domaine [500-1000 ppm] principalement à cause de pics d'échappements du cadmium et du tellure, qui créent un bruit de fond très important dans le domaine de sortie des pics de traceurs. En utilisant ce type de détecteur, les meilleurs résultats seront limités à un seuil de détection de 500 ppm pour un temps d'acquisition de 10 ms.

Dans le cas du HPGe, la comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux de la modélisation montre une amélioration d'un facteur dix environ. Celle-ci doit être prise avec précaution puisque la couche inactive du HPGe peut avoir un impact sur les calculs de la méthode Monte Carlo en surestimant le nombre de photons comptés dans le taux de comptage net.

Pour finir, dans le cas du SDD, la limite de détection obtenue par modélisation pour un semi-conducteur plus épais est nettement plus basse que pour celui utilisé dans le banc d'essai. L'augmentation de l'épaisseur a amélioré le rendement du détecteur pour les énergies supérieures à 30 keV, ainsi le SDD peut être une solution pour la détection d' Y_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 et Gd_2O_3 .

Pour revenir sur le choix du détecteur le plus adapté pour l'identification rapide des oxydes de terre rare la réponse n'est pas simple. Si on se base sur les résultats expérimentaux,

il semble que le HPGe et le CdTe sont les détecteurs donnant les meilleurs résultats pour tous les traceurs testés. Pour ce qui est des tests en statique il ne faut pas négliger que le SDD utilisé est d'une très faible épaisseur et, que, actuellement sur le marché il existe des capteurs SDD plus performants.

Si maintenant, on prend en compte les résultats de la modélisation, le HPGe donne les meilleurs tandis que, dans le cas du CdTe, la limite de détection est limitée par les pics d'échappement. Afin d'avoir une réponse claire sur le HPGe, il faudra tester un nouveau détecteur, un peu moins épais que celui des tests, pour pouvoir conclure. Concernant le SDD, via les résultats de la modélisation nous avons vu qu'il donne de très bons résultats pour l' Y_2O_3 , le CeO_2 , le Nd_2O_3 et le Gd_2O_3 . En prenant en considération les réserves des tous les traceurs proposés, il apparaît que ces quatre là ont les disponibilités les plus importantes. Par conséquent, si dans le futur, il est décidé d'identifier les traceurs qui ont des réserves importantes (Gd, Y, Ce, Nd), le SDD peut être le meilleur choix tant d'un point de vue économique et que des performances.

Perspectives

Les résultats de ce travail de thèse ont donné lieu à un programme ECOTECH de 45 mois financé par l'Agence Nationale de la Recherche, sous le nom de TRIPTIC, Traceurs Répartis pour l'Identification des Polymères et le Tri Industriel en Cadence. L'objectif du projet TRIPTIC est de développer une technologie de marquage des polymères grâce à des systèmes traceurs, que cela soit en SFX ou fluorescence UV, ainsi que le développement de pilotes de tri. Il fixe aussi comme objectif final du projet, l'arrivée à une normalisation du traçage des matériaux polymères avec l'AFNOR.

En ce qui concerne le projet de thèse en lui-même pour la caractérisation des matériaux tracés, des études supplémentaires peuvent être envisagées comme complément aux résultats présentés.

Tout d'abord, il conviendra de valider le cahier des charges lié aux matériaux tracés, comme le coût de l'ajout de traceurs, la mise en peinture, l'aspect ainsi que l'impact du traceur sur les matériaux tracés recyclés.

Deuxièmement, le protocole d'addition des traceurs peut être optimisé par la recherche d'autres procédés de mise en œuvre qui peuvent faciliter leur dispersion tout en optimisant la quantité de composés organiques volatils émis lors des opérations. Il serait aussi intéressant d'étudier la distribution des traceurs dans des pièces réelles complexes, des phénomènes de ségrégation pouvant intervenir pendant la mise en œuvre.

Pour finir, des études supplémentaires sur les propriétés mécaniques, physico-chimiques et du vieillissement climatique peuvent être considérées sur d'autres grades de PP (dédiées à des applications pour l'industrie automobile) ou d'autres familles de polymères tels que l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) fortement utilisé dans les industries automobiles, électriques et électroniques.

Pour la partie détection, en sachant que d'un point de vue des performances et du prix, le détecteur reste un paramètre clé, il faudra tester un SDD plus épais ainsi qu'un HPGe plus mince afin de confirmer les résultats de la modélisation.

Une autre possibilité pour la détection des oxydes de terres rares est l'utilisation de la SFX en longueur d'onde (WD-XRF). L'avantage de celle-ci est sa très bonne résolution, obtenue grâce à l'utilisation d'un cristal faisant office de réseau. Cependant, le rendement de cette technique est très faible, ce qui signifie qu'il faudrait augmenter le temps d'acquisition et/ou avoir un générateur très puissant.

Les tests ayant lieu chez NRT et le LITT du CEA de Saclay étaient en statique. La prochaine étape est de réaliser des analyses en dynamique et cela sera possible grâce au pilote qui va être construit pour le projet TRIPTIC. Pour arriver à la réalisation du pilote, il faudra continuer les tests sur le banc d'essais du LITT, afin de déterminer le cahier des charges de la détection pour l'applicabilité sur une machine de tri industrielle. Pour aboutir à cela, il faudra trouver la distance et la largeur optimale de détection, la nature et la puissance du générateur de rayons X, la granulométrie des produits, ainsi que la vitesse de défilement et le temps de remplissage du convoyeur pour pouvoir déterminer la cadence de tri en kg/h.

En plus de l'utilisation de la SFX avec un système traceur, nous pouvons envisager son application pour l'identification des contaminants présents dans des matériaux d'ancienne génération, tels que les métaux lourds et les retardateurs de flamme. En effet, l'usage de Cadmium ou de Plomb dans les colorants de plastiques, ou de retardateurs de flamme de type PBDE (Polybromodiphényléther) était courant il y a une quinzaine d'années et en détectant ces éléments nous pourrions sûrement les trier, dans les résidus de broyage. Cependant, quelques analyses de modélisation, non présentées dans cette thèse, ont montré que le temps d'acquisition est trop long pour détecter 100 ppm de Cadmium, tandis que dans le cas du Plomb, le pic du contaminant est confondu avec le pic du piège et du blindage, qui sont composés du même élément. Donc, pour envisager la récupération des contaminants contenant du Plomb il faudra penser à un autre type de blindage.

Nous avons vu qu'en utilisant la SFX, le nombre de traceurs potentiels est limité par le Tableau Périodique de Mendeleïev. En sachant que la cible à terme est une normalisation des traceurs pour le tri et le recyclage des polymères, il serait bon d'avoir une vision globale de la problématique du traçage à court et à long terme, afin de savoir le nombre de traceurs nécessaires. Pour résoudre ce problème il faudra définir quelles seraient les familles et les grades de matériaux pertinentes pour le recyclage aujourd'hui et à terme. Ce choix doit tenir compte de critères industriels comme l'existence ou pas de procédés ou de filières de recyclage de ces matériaux à terme, des gisements potentiels de ces matières, des performances mécaniques de ces matériaux une fois recyclés, les évolutions prévisibles de la réglementation et enfin de l'intérêt environnemental et économique d'un tel recyclage.