

Procédés et techniques d'incorporation de traceurs dans des matériaux polymères, en vue du tri automatisé des déchets plastiques des produits hors d'usage



C4H5O2_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000 1392.000 1
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2

**PROCEDES ET TECHNIQUES D'INCORPORATION
DE TRACEURS DANS DES MATERIAUX POLYMERES,
EN VUE DU TRI AUTOMATISE DES DECHETS PLASTIQUES
DES PRODUITS HORS D'USAGE**

PHASES 1 ET 2

RAPPORT FINAL

octobre 2007

**D. FROELICH, E. MARIS - ENSAM CHAMBERY
V. MASSARDIER-NAGEOTTE - LMM - INSA DE LYON**

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, Procédés et techniques d'incorporation de traceurs dans des matériaux polymères, en vue du tri automatisé des déchets plastiques des produits hors d'usage, 2007, 136 p, n°07-0907/2A.
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2007

ETUDE N° 07-0907/2A

ÉTAT DE L'ART TECHNICO-ECONOMIQUE

PHASE 1

Résumé

L'objectif de l'étude était de démontrer la faisabilité technique et économique de l'utilisation de systèmes traceurs ajoutés dans du polypropylène vierge de couleur noire, le but étant d'améliorer sa détection et son tri automatisé au stade industriel, dans des gisements de résidus de broyage (granulométrie d'environ 20mm) issus de produits automobiles électriques et électroniques en fin de vie.

Cette étude fait apparaître que des technologies d'identification et de tri de matières avec des traceurs existent mais qu'elles sont utilisées pour d'autres applications (tri des métaux, biologie, médecine...) que l'amélioration de la performance du tri des polymères.

L'usage des traceurs dans la production des polymères n'étant pas normalisée, il n'existe pas d'applications industrielles sur le tri de ces matières mais des brevets existent néanmoins.

Certaines de ces technologies sont appropriées pour les tris du système traceur/ polymère, mais des tests seraient à faire pour les valider définitivement.

D'après nos recherches, malgré les contraintes liées aux matériaux, aux procédés, à la toxicologie etc., la détection et le tri en présence de traceurs sont relativement ouverts, qu'il s'agisse du choix du type de procédé existant (magnétique, fluorescence X, UV (ultra-violet), IR (Infrarouge), neutronique..) ou du choix du traceur (Fer et ses oxydes, terres rares, dérivés de la coumarine...).

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.

Toutefois le rôle du traceur dans l'amélioration des performances des systèmes de détection et tri optique est évident puisqu'il permet de diminuer les temps d'analyse. 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.

Le tri optique automatisé est une technologie qui a fait d'énormes progrès pour traiter des granulométries de plus en plus petites et à des vitesses de plus en plus rapides grâce à l'amélioration des systèmes d'acheminement, de détection et d'éjection des matières.

Pour la détection du système traceur, cette étude montre que la détection par fluorescence X est une solution qui semble fiable. Cependant la détection par fluorescence UV est sensible aux interférences liées à la présence de colorants incorporés dans les polymères mais des solutions sont envisageables pour amplifier le signal du traceur.

Pour la détection en proche infrarouge, les colorants noirs (sombres en général) ne permettent pas la détection des traceurs, des efforts de conception pour le recyclage sont à réaliser sur les colorants pour que cette technologie bien développée au niveau industriel reste une voie pour le tri des plastiques de résidus de broyage.

La détection par activation neutronique est une technologie qui s'est aussi beaucoup développée grâce à la conception de sources de neutrons de petites tailles et grâce à des temps d'analyse très rapides, une grande fiabilité et sensibilité des analyses.

La détection magnétique présente un intérêt : elle n'est pas sensible à la plupart des additifs des polymères et elle est bien développée. Néanmoins, on ne trouve pas toujours les quantités de traceurs magnétiques à utiliser en fonction de la puissance des aimants. Les systèmes de traceurs magnétiques nécessitent souvent des quantités de traceur de l'ordre du pourcentage qui poseront sans doute moins de problèmes d'homogénéisation de la

matière que des traceurs utilisés avec des quantités de l'ordre du ppm. En revanche, plus la quantité de traceur est importante, plus elle est susceptible de modifier les propriétés mécaniques, rhéologiques... et le vieillissement du polymère.

Par exemple, le fer est un catalyseur de dégradation du polypropylène. Il faudrait donc isoler le fer de la matrice PP en l'utilisant dans un noir de carbone par exemple... On pourrait donc essayer d'introduire du Fer dans le noir de carbone (diamètre des particules dans une fourchette de [10-100nm] environ) qui est déjà largement utilisé comme additif dans les polymères...

On devra aussi vérifier qu'à des concentrations de charges (oxydes de fer...) réduites, on n'a pas d'endommagement (par abrasion) des machines de mise en œuvre.

En conclusion, il semble que des technologies performantes existent et puissent être utilisées pour améliorer le tri des polymères grâce à l'utilisation de traceurs. Elles sont économiquement rentables puisque les traceurs comme les terres rares, ont un coût élevé mais nécessitent des concentrations de l'ordre du ppm. Les traceurs magnétiques, peu coûteux nécessitent aussi de faibles quantités au vu des capacités de détection des aimants haute intensité.

Néanmoins, cette étude sur l'état de l'Art n'a pu apporter toutes les réponses nécessaires au développement de procédés de tri avec traceurs et nous proposons quelques sujets de recherche concernant les quantités de traceur à utiliser, l'effet du traceur sur les matériaux et des essais de tris sur des matériaux avec traceurs.

Mots clés : Tri automatisé, détection, traceurs, matériaux polymères, polypropylène, colorants noirs.

Automated sorting, detection, markers, tracers, polymers compound, polypropylene, dark dye

SOMMAIRE

1	CONTEXTE	1
2	OBJECTIF DE L'ETUDE.....	1
3	PROBLEMATIQUE ET DEFINITION DE L'ETUDE	2
3.1	DEFINITION DU SYSTEME TRACEUR	2
3.2	CAHIER DES CHARGES.....	2
4	METHODOLOGIE DE RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE	2
5	RESULTATS DES RECHERCHES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES PROCEDES INDUSTRIELS D'IDENTIFICATION D'UN TRACEUR DANS UN POLYMERE EN VUE DU TRI AUTOMATISE	3
5.1	PROPRIETES PHYSIQUES DU POLYMERE, MODIFIEES SELECTIVEMENT PAR LE SYSTEME TRACEUR.....	3
5.2	TABLEAU RECAPITULATIF DES DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA DETECTION ET LE TRI D'UN TRACEUR.....	5
5.3	PROPRIETES MAGNETIQUES	6
5.3.1	LE PRINCIPE DE LA DETECTION MAGNETIQUE	6
5.3.2	LES TECHNOLOGIES EXISTANTES	8
5.3.3	CONCLUSION SUR LA DETECTION ET LE TRI MAGNETIQUE.....	15
5.4	PROPRIETES DES ELEMENTS CHIMIQUES ACTIVES PAR UN BOMBARDEMENT DE NEUTRONS	16
5.4.1	PRINCIPE.....	16
5.4.2	EXEMPLE DE TRACEURS DETECTABLES PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE.....	17
5.4.3	APPLICATIONS INDUSTRIELLES EXISTANTES	17
5.4.4	CONCLUSION SUR LE TRI PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE	19
5.5	PROPRIETES ELECTROMAGNETIQUES OU OPTIQUES	19
5.5.1	SPECTROMETRIE PAR EMISSION DE FLUORESCENCE	20
5.5.2	SPECTROMETRIE PAR ABSORPTION	28
5.5.3	SYNTHESE DE L'ETAT DE L'ART EN SPECTROMETRIE PAR FLUORESCENCE ET ABSORPTION	36
5.5.4	SYNTHESE DES RESULTATS ET EVALUATION DES PERFORMANCES DES TRACEURS.....	38
5.5.5	CONCLUSION SUR LA DETECTION ET LE TRI OPTIQUE	39
5.6	TABLEAU DE SYNTHESE SUR LA DETECTION ET LE TRI DU SYSTEME TRACEUR/POLYMERE..	40
6	CARACTERISATION DU POLYPROPYLENE ET INCORPORATION DE SYSTEMES TRACEURS	41
6.1	ETAT DE D'ART SUR L'INCORPORATION DE TRACEUR POUR LE TRI DES DECHETS PLASTIQUES	41
6.2	CARACTERISTIQUES DU POLYPROPYLENE	41
6.2.1	PROPRIETES GENERALES	41
6.2.2	PROPRIETES PHYSIQUES	42
6.2.3	PROPRIETES MECANIQUES	43
6.2.4	PROPRIETES CHIMIQUES – CORROSION.....	45
6.2.5	PROPRIETES ELECTRIQUES.....	46
6.2.6	PROPRIETES AVEC DES ADDITIFS	47
6.2.7	STABILISANTS DU POLYPROPYLENE.....	49

6.3	INCORPORATION DU SYSTEME TRACEUR DANS LE POLYPROPYLENE	49
6.3.1	SPECIFICITES DES TRACEURS UTILISANT LA FLUORESCENCE UV	49
6.3.2	EXPERIENCE DE TRI AVEC MARQUEURS UV	50
6.3.3	SYSTEMES TRACEURS UV	51
6.3.4	SYSTEMES TRACEURS MAGNETIQUES	53
6.3.5	SYSTEMES TRACEURS POLYMERES	59
6.3.6	SYSTEMES TRACEURS CONDUCTEURS.....	60
6.4	TABLEAU RECAPITULATIF	62
6.5	COUTS DES TRACEURS.....	63
7	<u>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</u>	<u>67</u>
8	<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	<u>69</u>

Table des figures

Figure 1 : Comparaison entre la production de matières premières et de matières secondaires ou recyclées, en France, source [ADEME, 2006].....	1
Figure 2 : Caractérisation de l'aimantation de particules de plastiques magnétiques dans un champ magnétique, mesurée pour deux concentrations de matière magnétique (mesures réalisées avec un magnétomètre).....	8
Figure 3 : Schéma de principe du procédé de tri magnétique de la société ERIEZ, d'un mélange de polymères..	9
Figure 4 : Schéma de principe du tri magnétique d'un polymère.....	10
Figure 5 : Schéma de fonctionnement du séparateur magnétique à haute intensité.....	12
Figure 6 : Schéma d'une installation de tri par courant de Foucault (source les techniques de l'ingénieur).....	13
Figure 7 : Principe de la roue polaire (source société STEINER).....	13
Figure 8 : Champ magnétique nécessaire pour déplacer des particules de PP contenant différents types de traceurs magnétiques.....	15
Figure 9 : Principe de l'activation neutronique.....	17
Figure 10 : Exemples de traceurs non radioactifs détectables par activation neutronique.....	17
Figure 11 : Installation de détection automatique basée sur l'activation neutronique.....	18
Figure 12 : Caractéristiques d'un matériel de tri pour la mine commercialisé par Sodern mineral CNA.....	18
Figure 13 : Principe de la spectrométrie interaction lumière matière.....	19
Figure 14: Spectre électromagnétique.....	19
Figure 15 : Phénomène physique de la fluorescence.....	20
Figure 16 : Dispositif spectrométrique à dispersion de longueur d'onde.....	21
Figure 17 : Dispositif spectrométrique à dispersion d'énergie.....	21
Figure 18: Caractéristiques de la machine Mogensen.....	22
Figure 19 : Schéma du système de détection par spectrophotométrie.....	25
Figure 20 : Schéma de principe du système de l'université de Cranfield.....	26
Figure 21 : Schéma explicatif du brevet de BP.....	27
Figure 22 : Principe d'une installation à diode.....	29
Figure 23 : Caractéristiques du système Mistral, Pellenc Selective Technologies.....	31
Figure 24 : Types de spectrométrie étudiés par le Fraunhofer Institut.....	32
Figure 25 : Tableau multi critères d'appareils de laboratoire en MIR, TIR, LIPS.....	32
Figure 26 : Principe du spectromètre TIR.....	34
Figure 27 : Principaux additifs détectés par LIPS.....	35
Figure 28 Courbe de traction d'une éprouvette en polypropylène.....	44
Figure 29. Essai de vieillissement accéléré : perte de la résistance à la rupture en fonction du temps d'exposition à la lampe au xénon [Claude Duval].....	46

Table des tableaux

Tableau 1 : Références des données bibliographiques.....	5
Tableau 2 : Tableau des essais présentés par le brevet de la société MBA polymers.....	10
Tableau 3 : Concentration des traceurs dans une matrice polypropylène pour la réalisation d'essais de tri magnétique.....	14
Tableau 4 : Synthèse des données générales sur les performances des procédés d'identification et de tri des traceurs.....	36
Tableau 5 : synthèse des performances.....	37
Tableau 6. Propriétés générales du polypropylène [Plastiques et Composites].....	42
Tableau 7. Propriétés du Polypropylène [Claude DUVAL, Technique de l'ingénieur AM3320, 2006].....	42
Tableau 8 : Propriétés Physiques du Polypropylène [Plastiques et Composites].....	43
Tableau 9. Propriétés physiques du Polypropylène [Claude DUVAL].....	43
Tableau 10. Propriétés Mécaniques [Plastiques et Composites].....	44
Tableau 11. Tests sur les propriétés mécaniques [Plastiques et Composites].....	45
Tableau 12. Absorption d'eau par le PP [Claude Duval].....	45
Tableau 13. Propriétés physiques du Polypropylène [Claude DUVAL].....	46
Tableau 14. Caractéristiques de différents polypropylènes chargés, renforcés et modifiés par des élastomères [Claude DUVAL].....	47
Tableau 15. Propriétés du Polypropylène avec des additifs.....	48
Tableau 16 . Détection de traceurs dans les matériaux plastiques.....	62

Table des photos

<i>Photo 1 : Séparateur POLYMAG commercialisé par la société ERIEZ.....</i>	<i>9</i>
<i>Photo 2 : Séparateur CNA conçu pour des applications minières.....</i>	<i>18</i>
<i>Photo 3: Système de tri en continu des matériaux organiques et non organiques, Mogensen.....</i>	<i>22</i>
<i>Photo 4: Ligne QXR.....</i>	<i>23</i>
<i>Photo 5: Ligne pilote de détection et de tri de bouteilles.....</i>	<i>26</i>
<i>Photo 6 : Mistral, Pellenc Selective Technologies.....</i>	<i>31</i>
<i>Photo 7 : Spectromètre MIR AOTF automatisé développé par ICB.....</i>	<i>33</i>
<i>Photo 8 : Spectromètre TIR.....</i>	<i>33</i>
<i>Photo 9 : Prototype du spectromètre LIPS.....</i>	<i>34</i>
<i>Photo 10 : Ligne pilote installée chez GAIKER.....</i>	<i>35</i>

1 Contexte

Le recyclage des matériaux polymères reste plus problématique que le recyclage des métaux malgré le développement de techniques de tri automatisé qui commencent à remplacer le tri manuel notamment dans le secteur de l'emballage. Les données en France sur le recyclage des matières, publiées par l'ADEME [ADEME, 2006], montrent que le taux de recyclage des plastiques est le plus bas par rapport aux autres matières (voir figure suivante). Le recyclage des plastiques est donc un objectif important à atteindre dans les prochaines années afin de respecter la réglementation européenne sur les traitements des DEEE et des VHU.

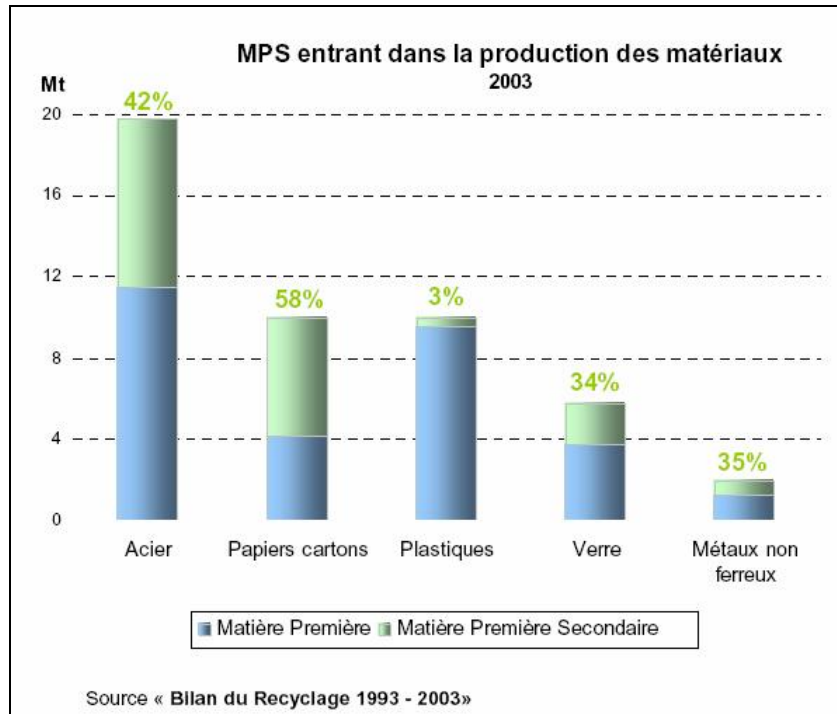


Figure 1 : Comparaison entre la production de matières premières et de matières secondaires ou recyclées, en France, source [ADEME, 2006].

La collecte des plastiques peut se développer à condition que les filières de recyclage existent et donc que les techniques de tri soient performantes. Actuellement c'est dans le secteur de l'emballage que le tri des plastiques est le plus développé notamment celui des bouteilles. Ce type de tri est automatisé et se fait essentiellement par spectrométrie infrarouge. Il est basé sur une discrimination des couleurs des différentes matières et des liaisons chimiques qui caractérisent les différents polymères. Dans les secteurs de l'automobile et de l'électronique les déchets en fin de vie sont essentiellement traités par des filières de tri post broyage mais le tri des plastiques mélangés est encore peu développé par rapport aux autres secteurs comme l'emballage et ceci malgré les contraintes réglementaires sur la valorisation des déchets. Le recyclage et donc le tri des plastiques sont un enjeu économique, technique et réglementaire important pour les prochaines années.

2 Objectif de l'étude

L'objectif de cette étude est de faire l'état de l'art des techniques des procédés de détection et de tri automatisé des matériaux, associés à des techniques d'identification d'un système traceur incorporé dans ces matériaux.

Ces techniques d'identification et de tri doivent être transposables à la discrimination positive du polypropylène de couleur noire dans un gisement de polymères mélangés de granulométrie d'environ 20mm. De plus les performances liées à la détection des propriétés du traceur incorporé dans le polymère doivent être comparées à celles liées aux propriétés propres du polypropylène pour montrer qu'il y a bien une amélioration à utiliser un traceur.

3 Problématique et définition de l'étude

Les traceurs ou marqueurs sont généralement utilisés dans des applications comme le tri automatique, la traçabilité de substances dans un processus ou la lutte contre la contrefaçon. L'incorporation de traceurs dans des matériaux polymères vierges peut donc théoriquement améliorer l'identification et le tri des plastiques issus de produits fin de vie. Mais quelle est la faisabilité économique et technique dans le cadre d'un tri automatisé et pour un matériau polymère de la famille des polypropylènes chargé et non chargé, issu de produits automobiles, électriques et électroniques ?

3.1 Définition du système traceur

Système traceur : substances incorporées au matériau qui modifient sélectivement une propriété du matériau afin d'en améliorer la détection et le tri, sans modification des propriétés de mise en œuvre et d'usage.

3.2 Cahier des charges

Le choix d'un traceur doit répondre à des contraintes réglementaires, économiques et d'usage du matériau dans lequel est intégré le traceur.

Conditions pour le choix du système traceur :

- non toxique d'après la réglementation
- ne pas dépasser 0.06€/kg
- améliorer les techniques de détection et de tri du polypropylène
- être compatible chimiquement avec tous les composants du PP
- avoir une bonne capacité à être détecté malgré la présence de pigments dans la matière ou à sa surface, noir de carbone et peinture
- être compatible par rapport à la fonction du polymère ; exemple : la modification de la conductivité électrique ou magnétique est-elle compatible avec la fonction de la pièce en PP
- ne pas modifier les propriétés mécaniques et de vieillissement du matériau
- ne doit pas se trouver dans les autres polymères
- ne pas se dégrader dans le temps

Critères de choix du mode détection et tri :

- Haut débit par seconde
- Détection par discrimination positive
- Tri automatisé
- Rendement et taux de pureté des matières séparées élevés
- Détection et tri des plastiques broyés de granulométrie d'environ 20mm

4 Méthodologie de recherche bibliographique

La collecte des données sur le système 'traceur/ procédés de détection/ procédé de tri' se fera par mots- clés sur des bases de données donnant accès à des publications dans des journaux

reconnus, articles, brevets etc., mais aussi par des contacts avec des laboratoires ou entreprises travaillant sur ce sujet.

Les mots- clés identifiés sont : plastic, polymer, polypropylene, waste, detection, identification, ejection, separation, sorting, signal, tracer, marker, dopper, tagging, crushing, UV stabilizer, spectra, spectrometry, additive, dopper, aging, ageing, leaching, toxicity...

Les bases de données sont Wiley, Elsevier, Springer, les Techniques de l'Ingénieur, Google, Google Scholar, les serveurs de brevets tels que Sapristi, Esp@cenet, Polymer Recycling , Life Cycle Engineering of Plastics, Technology, Economy and the Environment.

La synthèse de ces données est faite dans des tableaux multicritères et en plusieurs étapes :

Étape 1 : Recherche bibliographique, État des lieux

- des procédés de détection et tri spécifiques et non spécifiques aux polymères et des propriétés physiques et chimiques mises en jeu. Limites et Coûts des procédés
- des différents types de traceurs incorporés à des matériaux polymères ou autres et leurs domaines d'application. Limites (interférences, toxicité...) et Coûts
- de la compatibilité des substances incorporées dans les polymères : chimie, granulométrie... Limites et Coûts de la mise en œuvre

Étape 2 : Croisement des données collectées pour identifier

- un ou des « systèmes traceurs »
- un mode de détection et tri du matériau polymère contenant le « système traceur » compatible, avec le tri des autres polymères et avec le contexte de la fin de vie d'un produit
- une technique d'incorporation du « système traceur » dans la matière vierge.

Étape 3 : Étude de faisabilité technico- économique à partir de scénarios possibles de filières de tri de matériaux polymères

Un bilan des données permettra de choisir un système traceur respectant le cahier des charges des produits automobiles, électriques et électroniques.

Les résultats ont été classés par type de propriétés physiques intervenant dans le procédé de détection et de tri du polymère dans lequel est incorporé le traceur. Les propriétés du polypropylène ont été ensuite étudiées ainsi que la compatibilité du polypropylène et des traceurs identifiés.

5 Résultats des recherches bibliographiques sur les procédés industriels d'identification d'un traceur dans un polymère en vue du tri automatisé

5.1 Propriétés physiques du polymère, modifiées sélectivement par le système traceur

Dans cette première partie de l'étude, nous avons cherché à savoir si la modification des propriétés physiques d'un polymère par incorporation d'un traceur pouvait permettre une détection et un tri avec des procédés industriels déjà existants mais utilisés pour d'autres applications. Certains traceurs utilisés à des fins d'analyses de matières ou de suivis de processus ont été jugés incompatibles avec l'application que nous recherchons, c'est le cas par exemple des traceurs radioactifs ou organiques comme l'ADN, utilisés dans le domaine médical.

Certaines technologies existantes sont très performantes au niveau de la rapidité du tri, ce sont le tri magnétique haute intensité, le tri par courant de Foucault, le tri électrostatique, le tri optique etc. Mais sont-elles compatibles avec la détection d'un traceur dans un polymère ?

Dans le contexte des techniques existantes de tri les plus performantes, les propriétés physiques d'un polymère modifiées par un traceur, qui nous ont paru les plus pertinentes à étudier au vu de l'application dans le domaine de l'automobile et de produit électrique et électroniques sont :

- Les propriétés magnétiques et conductrices
- Les propriétés des éléments chimiques activés par un bombardement de neutrons
- Les propriétés optiques

Dans le cas d'une modification des propriétés magnétiques ou conductrices d'un polymère, nous avons du valider que des micros-poudres de composés de substances conductrices ou magnétiques peuvent jouer le rôle de traceurs et respecter le cahier des charges présenté au paragraphe 3.2.. Il en est de même pour l'activation neutronique par bombardement de neutrons. Quant aux modifications des propriétés optiques d'un polymère il est nécessaire de remplir au moins deux conditions, trouver une substance jouant le rôle de traceur détectable par un procédé de spectrométrie et vérifier que le matériau polymère est bien transparent au signal émis par la source (pour qu'il y ait absorption du signal par le traceur) de même que pour le signal réémis par le traceur. Le traceur doit aussi apporter des avantages par rapport à la détection directe du polymère.

Ce qui caractérise une ligne de tri automatisé sont : le type de détection, le type de détecteur, le système de traitement et d'analyse du signal et enfin le système d'éjection mécanique. Ce sont ses ensembles de données qui ont été déterminant dans le choix des types de détection compatibles avec la détection d'un traceur.

5.2 Tableau récapitulatif des données bibliographiques sur la détection et le tri d'un traceur

	Société et contact	Type de document	Dates	Traceurs	Concentration	Debit	distance produit	Etat de surface	Commentaires
Spectroscopie X	Spectro, Laurent Girbal, lgirbal@spectro.fr	Contact téléphonique+ document	2006	Calcium, Magnesium, Silisium	∅	∅	∅	∅	Envoie d'un document. Demande la matrice et concentration
	Mogensen, M Grossmann, Cetem Equipement, Tel: 01 48 85 41 78	Contact téléphonique+ document	2006	∅	∅	4m3/h - 0,3 à 0,75 t/m3	∅	∅	Separation de la partie organique de la partie non organique
	Oxford Instrument, Tuija Nyberg, info@oxinst.fi	Contact téléphonique+ document	2006	Calcium, Magnesium, Silisium	∅	∅	∅	∅	Pas de reponse claire
	∅	Brevet WO 2005/113468 A1	1992 2005	∅	∅	∅	∅	∅	Traceur dans le ciment
	RENAULT	Etude sur la detection du Chlore	1999	Chlore	1%	150kg/h ou 10ms par mesure.	<10mm	Même avec un très mauvais EdS	Documents tres interessant mais vieux. Il peut être interessant de conduire la même étude avec le Mg, Si et Ca. A priori, metorex -> Rapid Scan -> Oxford instrument. Donc voir Oxford instrument
	Lab instrumet W.L.I. M. Sotto, Tel: 01 43 62 17 91	Contact téléphonique	2006	Calcium, Magnesium, Silisium	∅	∅	∅	∅	Cette entreprise a potentiellement des produits susceptibles de detecter les differents plastiques par fluo X. doit envoyer des docs. Www.austina.com
Spectrophotométrie Fluorescence X	Lambert et Hachin	Brevet WO2005106779	2005	traceurs fluorescents, 300 à 700nm, nanopoudre	qq ppm	10 000 à 100 000 analyses/s	∅	Propre	brevets similaires, Identification de traceurs dans des plastiques
	Université de Cranfield, LNE, PIRA	Brevet GB2330408	1999	Traceurs fluorescents, terre rare	0,01 à 1000 ppm	10 000 à 100 000 analyses/s	∅	Propre	
	Dr S. Rafi Ahmad, Barry Overton, Dr Brian A; Simmons	Publication, Identification et séparation de plastiques recyclés	1997	Traceurs fluorescents organique et inorganique	0,3ppm	10 000 à 100 000 analyses/s	500mm	Propre	essais industriels, 4,3 bouteilles par seconde, vitesse 3,5m/s, 1 t/h, pureté: 82 à 95%, rendement: 86%
Spectrométrie infrarouge Proche Infrarouge NIR	Pellenc selectives technologies, Antoine Bourely, Pierre Morlemans, Tel: 04 90 09 47 90,	Visite+ document	2006	∅	∅	8-10/h 25000 spectre/s	∅	∅	Commercialise des machine de tri automatisé capable d'identifier des particules de plastique de 1 cm2, des corps creux (PET PVC PEHD PP PSE)
	Pellenc selectives technologies, inventeur: Jean-François Mascaro, Antoine Bourely	Brevet WO2006042970	2006	système de tri optique multiplex			150mm	pas de lavage nécessaire	Technologie permettant d'augmenter la quantité de signaux traités d'une machine de tri par spectrométrie NIR
	British Petroleum, John Bullen, john.bullen@uk.bp.com	Brevet GB2264558A	1993	Terres rares, additifs	0,001 à 1 ppm	∅	∅	∅	Pas d'information plus precise que celles contenues dans le brevet
Tri magnétique	ERIEZ	Brevet WO2004012920	2005	machine de tri magnétique des polymères mélangés	1%	∅		sans poussières	tri de mélanges de polymères
	MBA polymers	Brevet, WO2004009242	2004	Traceurs magnétiques	2% à 50%	∅	100 à 500mm	∅	Tri négatif d'un polymère améliorant la charge de polymères mélangés en tri triboélectrique
	Raoul Lenoir	Brevet, EP1520627	2005	machine de tri magnétique	∅	∅	∅	∅	
	Brevet	Brevet US20040147397	2004	Charbon actif+ oxyde composé ferreux et ferrique, micronisé					extraction de polluant solide, liquide, par absorption avec du charbon actif magnétique
	Société POLYMAG 685-T Station Road • Bellport, New York 11713 http://www.polymaginc.com	Contact	2006	Additif magnétique POLYMAG	0,01 à 5%	∅			matière toxique voir fiche de sécurité
Activation Neutronique	EADS Sodern	Contact	2006						commercialise du matériel de tri par activation neutronique
	Rheinhardt	Brevet US6328700B1 2001	2001	microsphères					localisation de traceur par activation neutronique
Combinaison de procédés	Fraunhofer institut ICT, Laser Zentrums und biosensorik, Gaiker, Sony, Philips, Mirec, Vauché, Plastoko, Indumetal	Rapport du fraunhofer institut ICT	2001	Sans traceur sauf additifs des polymères	0	vitesse 0,14 m/s	∅	propre	Identification et tri par type de plastiques de charges minérales et retardateurs de flamme

Tableau 1 : Références des données bibliographiques

5.3 Propriétés magnétiques

5.3.1 Le principe de la détection magnétique

Le principe de la détection magnétique est basé sur la capacité à détecter une particule ayant une susceptibilité magnétique, d'une autre particule qui est non magnétique ou de susceptibilité magnétique différente. Les polymères ne sont pas magnétiques, il faut donc ajouter un additif afin de modifier ses propriétés magnétiques.

Il existe des matières ferromagnétiques, paramagnétiques, diamagnétiques et non magnétiques. L'aimantation sous un champ magnétique faible prend pour les matériaux ferromagnétiques des valeurs importantes de l'ordre de 10^5 Ampères par mètre, cette valeur est des milliers de fois inférieure pour les paramagnétiques et diamagnétiques.

Les matériaux magnétiques sont classés en deux groupes, les matériaux magnétiques durs qui gardent leur magnétisme après une exposition à un champ magnétique fort et les matériaux magnétiques doux qui ne gardent pas ou peu de magnétisme résiduel [Handbook of Chemistry and physics], [Base de données ASM international].

Les ferromagnétiques sont le fer, le cobalt, le nickel, certaines terres rares, certains alliages de métaux non ferromagnétiques (61 % Cu, 24 %Mn, 15 % Al), les ferrites (magnétite Fe_3O_4 (FeO ; Fe_2O_3)).

Des substances paramagnétiques sont : le mica, les composés de terres rares fer/bore (Néodim), la pyrite, la pouzzolane, etc.

Les amagnétiques sont l'aluminium etc. .

Les substances magnétiques et paramagnétiques deviennent magnétiques lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Le magnétisme induit ou magnétisation, dépend de la masse de la particule(m) de sa susceptibilité magnétique(X) qui est propre à chaque matière, et de l'intensité du champ magnétique (H) auquel elle est soumise.

$$M = mXH$$

Placées dans un champ magnétique défini, certaines matières (matières ferromagnétiques) se magnétisent donc plus que d'autres (paramagnétiques).

Le procédé de séparation magnétique repose sur le fait qu'il faut appliquer une force suffisante pour déplacer une particule de susceptibilité magnétique importante par rapport à une particule qui a une susceptibilité inférieure. Cette force doit être contrôlée et dépend donc du magnétisme induit M et de la variation de flux magnétique dH/dx .

$$F = M dH/dx$$

Si le champ est uniforme, $dH/dx=0$, les particules seront attirées sur les lignes de champs parallèles mais ne se déplaceront pas vers un pôle de l'aimant.

Si les lignes de champ convergent vers un point, $dH/dx>0$, il y a une augmentation importante de l'intensité du champ magnétique. Dans ce cas une particule magnétique qui entre dans cette configuration de champ est attirée vers la zone de plus forte intensité magnétique c'est-à-dire la pointe de l'extrémité d'un aimant.

Séparer un mélange de polymères est aussi possible puisque la force d'attraction est proportionnelle à la susceptibilité magnétique spécifique des matières, il suffit donc d'incorporer

des concentrations différentes d'une même substance magnétique dans chaque type de polymères.

Les tableaux suivants donnent des exemples de susceptibilité magnétique de différentes matières [Gillet G.].

Susceptibilités magnétiques spécifiques χ de quelques minéraux ($\chi > 0$) ou ($\chi < 0$)					
Minéraux	Formule chimique	χ (en $10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$)	Minéraux	Formule chimique	χ (en $10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$)
Sulfures			Carbonates		
Pyrite	FeS ₂	0,004 à 0,013	Sidérose	FeCO ₃	1,06 à 1,30
Marcassite	FeS ₂	0,004 à 0,013	Rhodochrosite	MnCO ₃	1,31 à 1,34
Millerite	NiS	0,003 à 0,048	Magnésite	MgCO ₃	- 4,83
Chalcopyrite	CuFeS ₂	0,011 à 0,055	Calcite	CaCO ₃	- 4,80
Bornite	Cu ₃ FeS ₄	0,092 à 0,100	Cérosite	PbCO ₃	- 2,88
Sphalérite	ZnS	- 3,27	Sulfates		
Molybdénite	MoS ₂	- 6,05	Anhydrite	CaSO ₄	- 4,47
Argentite	Ag ₂ S ₂	- 3,71	Gypse	CaSO ₄ , 2 H ₂ O	- 5,33
Stibine	Sb ₂ S ₂	- 3,17	Smithsonite	ZnSO ₄	- 3,41
Cinabre	HgS	- 2,99	Barytine	BaSO ₄	- 3,84
Galène	PbS	- 4,40	Anglésite	PbSO ₄	- 2,89
Oxydes			Arséniure		
Cuprite	Cu ₂ O	- 1,76	Nickeline	NiAs	0,005 à 0,011
Zincite	ZnO	- 4,29	Silicates		
Cassitérite	SnO ₂	- 2,83	Olivine	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄	0,11 à 1,26
Goethite	Fe ₂ O ₃ ,H ₂ O	0,38 à 0,46	Orthopyroxène	(Mg,Fe)SiO ₃	0,04 à 0,92
Manganite	MnOOH	0,36 à 0,50	Monopyroxène	Ca(Mg,Fe)(SiO ₃) ₂	0,08 à 0,80
Braunite	(Mn,Si)O ₂ , MnO	1,12 à 2,25	Amphibole	Silicate hydraté complexe	0,08 à 1,13
Pyrolusite	MnO ₂	0,30 à 0,48	Biotite	K(Mg,Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₁ ,H ₂ O	0,05 à 0,98
Wolframite	(Fe, Mn)WO ₄	0,40 à 0,53	Cordiérite	(Mg,Fe) ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	0,08 à 0,41
Chromite	Cr ₂ O ₃ , FeO	0,32 à 0,38	Grenat	(Ca,Mg,F,Mn) ₃ (Al,Fe,Cr) ₂ (SiO ₄) ₃	0,14 à 0,95
Hématite	Fe ₂ O ₃	0,5 à 3,8	Rhodonite	(Mn,Ca)SiO ₃	0,67 à 1,10
Limonite	Fe ₂ O ₃ , H ₂ O	0,25 à 0,76	Dioptase	CuSiO ₃ ,H ₂ O	0,106 à 0,111
Rutile	TiO ₂	0,012 à 0,05	Garniérite	(Ni,Mg)SiO ₃ ,H ₂ O	0,38 à 0,39
Anatase	TiO ₂	0,003			
Ilménite	(Fe,Mg,Mn)TiO ₃	0,2 à 1,5			

Susceptibilité magnétique maximale κ_M de quelques corps ferrimagnétiques et ferromagnétiques		
Nom	Formule	κ_M
Substances ferrimagnétiques		
Magnétite	Fe ₃ O ₄	1 à 6
Maghémite	γ Fe ₂ O ₃	0,6 à 1,8
Pyrrhotine	Fe ₈ S ₉	0,09 à 0,4
Substances ferromagnétiques		
Acier doux	Fe	5 330
Acier extra-doux	Fe	15 000
Acier dur	Fe avec 1 % C	100
Fer (suivant origine)	Fe	$2,5 \times 10^3$ à $1,43 \times 10^6$
Cobalt	Co	42
Nickel	Ni	70 à 1 200

5.3.2 Les technologies existantes

Plusieurs références donnent des éléments sur ce type de détection et tri dont:

- Deux brevets américains pertinents décrivant le procédé de tri d'un polymère par détection et tri magnétique.
- Un contact avec la société Raoul Lenoir, spécialiste français du tri magnétique et qui nous a permis de mieux comprendre les types de machines de tri et les processus entrant en jeux
- Un brevet sur un traceur magnétique

5.3.2.1 Le brevet ERIEZ(US)

La société Eriez est le leader mondial des machines de tri magnétique. Cette société a déposé un brevet [ERIEZ, 2005] sur un procédé de tri magnétique de polymères dans lesquelles est incorporée une substance magnétique. Le procédé décrit dans le brevet a été développé en production pour le recyclage de polymères couteux, utilisés dans le cas de procédés de transformation où il y a production d'une grande quantité de chutes de fabrication.

Les traceurs utilisés peuvent être incorporés sous forme d'oxydes comme la magnétite (Fe_3O_4) ou l'hématite (Fe_2O_3), de composé de ferro silicium (silicium +fer), sous forme métal comme la limaille de fer. Une substance dont le nom commerciale est POLYMAG additive est également citée. Les concentrations utilisées dans les polymères pour produire une séparation magnétique sont comprise entre 0.01% et 5%. Il faut donc intégrer la substance magnétique lors de l'extrusion ou l'injection d'un polymère. Le POLYMAG, par exemple, incorporé à une concentration de 1%, n'altère pas les propriétés des polymères, la fiche de sécurité est donnée en annexe. Les étapes du tri sont présentées dans les schémas suivants. Lorsque que plusieurs polymères doivent être triés, il faut alors utiliser en cascade des séparateurs magnétiques en commençant par le tri du polymère qui a la plus grande susceptibilité magnétique

L'aimantation (le magnétisme induit) des matières broyées contenant le traceur est de l'ordre de 10^3 A/m en unité SI (ou 1 emu /cm³ en unité CGS) dans un champ magnétique de 400×10^3 A/m (unité SI) soit 5 KOersted (unité CGS). Pour le fer pur l'aimantation est 100 fois plus importante.

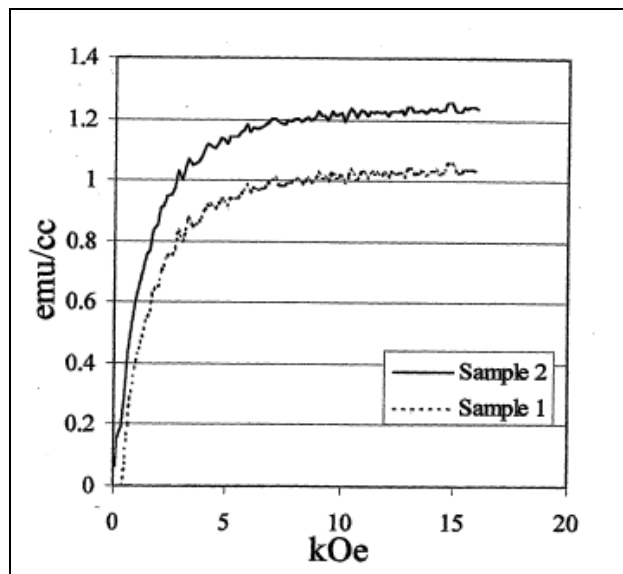


Figure 2 : Caractérisation de l'aimantation de particules de plastiques magnétiques dans un champ magnétique, mesurée pour deux concentrations de matière magnétique (mesures réalisées avec un magnétomètre)

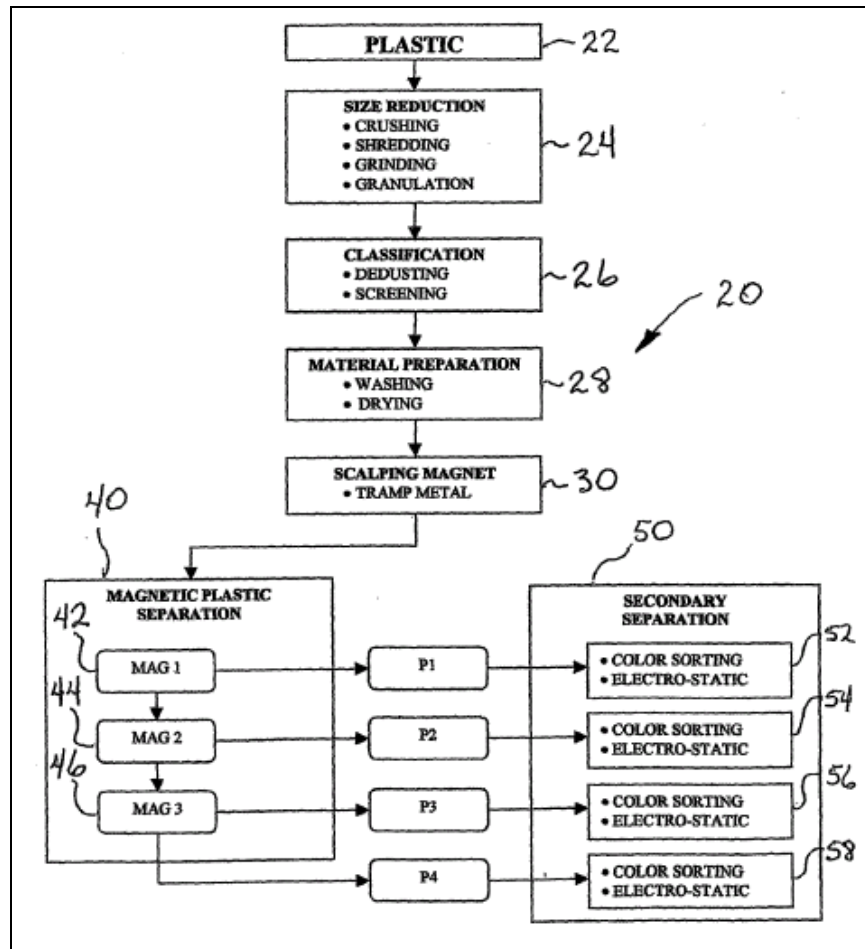


Figure 3 : Schéma de principe du procédé de tri magnétique de la société ERIEZ, d'un mélange de polymères



Photo 1 : Séparateur POLYMAG commercialisé par la société ERIEZ

La machine produite par ERIEZ, commercialisée sous le nom de POLYMAG, peut traiter environ 200kg/heure de plastiques broyés, sur une largeur de tambour de 43 cm, l'alimentation des plastiques se fait grâce à un vibreur.

5.3.2.2 Le brevet de MBA polymer

Le brevet déposé par la société MBA polymers [MBA Polymers, 2004] met en avant l'utilisation d'additifs permettant d'améliorer le tri de polymères mélangés par tri triboélectriques. Le rôle de l'additif est de se charger sur une échelle de charges intermédiaire à celle des plastiques à séparer.

Ces additifs sont constitués de polymères qu'il faut extraire après tri. Il s'agit d'un tri par discrimination négative Cette extraction est rendue possible grâce à l'adjonction de matières ferromagnétiques, entre 2% et 60%, dans le polymère pour permettre un tri magnétique grâce à une roue magnétique. L'adjonction de la matière ferromagnétique ne doit pas altérer les propriétés du polymère à se charger en charges électrostatiques en modifiant sa conductivité. Plusieurs mélanges de matières ferromagnétiques ont été réalisés avec différents polymères. Ces matières peuvent être de la poudre de magnétite, des fibres métalliques, du noir de carbone, de la poudre de fer.

L'utilisation de ferromagnétiques doux est préférable aux ferromagnétiques durs car leur aimantation n'est pas permanente et permet de les extraire plus facilement de la roue magnétique.

Le schéma suivant présente le principe de la détection et du tri de polymères mélangés. Les particules de polymère qui doivent être extraites sont de couleur noire sur le schéma. Les particules mélangées de plastiques alimentent une bande transporteuse (305 sur le schéma) puis arrivent à proximité de la roue magnétique (335), seules les particules contenant un additif ferromagnétique sont attirées par la roue polaire puis éjectées (305). Les autres polymères sont acheminés en(330).

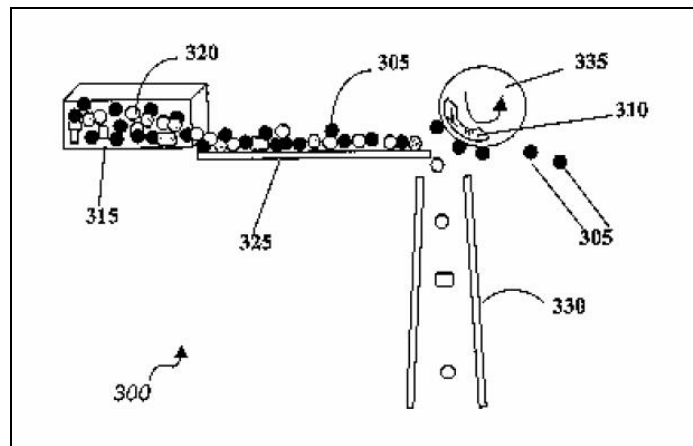


Figure 4 : Schéma de principe du tri magnétique d'un polymère

Polymère	Matière ferromagnétique	granulométrie	%masse	compatibilisant	Distance
PS	Fer, grade Ascorsteel 1000	<200µ	52%	ESO époxydized soybean oil	150mm
PP	Magnétite, grade M25	<44 µ	42%	ESO époxydized soybean oil	50mm
ABS	75% de fibres d'acier enrobées de 10% de PES, 15% d'ethylène acrylic acid zinc ionomer Beki-shield GR75/C12-E/5	<8 µ	10%		

Tableau 2 : Tableau des essais présentés par le brevet de la société MBA polymers

5.3.2.3 Procédé de détection et de tri magnétique industriel et par courant de Foucault

La société Raoul Lenoir, groupe Delachaux, a été contactée dans le but de connaître leur point de vue sur la faisabilité du tri industriel de polymères mélangés par tri magnétique. Pour les systèmes de tri des métaux, la société commercialise trois types de système :

- les séparateurs magnétiques basse intensité
- les séparateurs magnétiques haute intensité
- les séparateurs par courant de Foucault

Il existe des séparateurs magnétiques constitués d'aimants permanents très puissants à base de Néodim (alliage fer bore), d'électroaimants ou de supra conducteurs dans un environnement à basse température et atteignant des champs magnétiques jusqu'à 150 000 gauss soit 15 Tesla en unité SI.

Le séparateur haute intensité semble l'appareil le plus adapté au tri de polymères contenant des traceurs ferromagnétiques ou paramagnétiques. Le fer doux (sans carbone) est potentiellement un bon traceur pour les polymères car c'est un matériau perméable et avec une susceptibilité magnétique très élevée, il est dit doux car son magnétisme n'est pas permanent.

Un séparateur magnétique à haute intensité émet un champ magnétique compris entre 5000 et 10 000 gauss (soit 0,5 à 1 Tesla en système SI ou 3×10^6 A/m), propre à séparer en les attirant, des particules magnétisables de particules non magnétisables. Le rotor est fabriqué à partir d'alliage contenant des terres rares (Néodim) permettant d'émettre un champ magnétique très intense. Ce séparateur est utilisé uniquement pour trier des particules paramagnétiques par contact.

Le séparateur magnétique basse intensité est généralement utilisé préalablement pour séparer des particules présentant une forte susceptibilité magnétique positive telles que les particules ferromagnétiques et ayant une granulométrie importante.

5.3.2.3.1 Séparateur magnétique haute intensité

Le séparateur magnétique à haute intensité comporte un rotor magnétique (1) entraîné en rotation continue autour d'un axe horizontal. Des particules susceptibles de contenir en mélange des particules paramagnétiques et non magnétiques sont déposées sur la zone (10) périphérique du rotor dont la rotation s'accompagne successivement d'une chute des particules non magnétiques (13) et d'un détachement, par friction des particules paramagnétiques (12). Des particules ferromagnétiques éventuellement présentes (14) et pouvant encrasser le rotor magnétique (1) sont détachées par friction par le système(21).

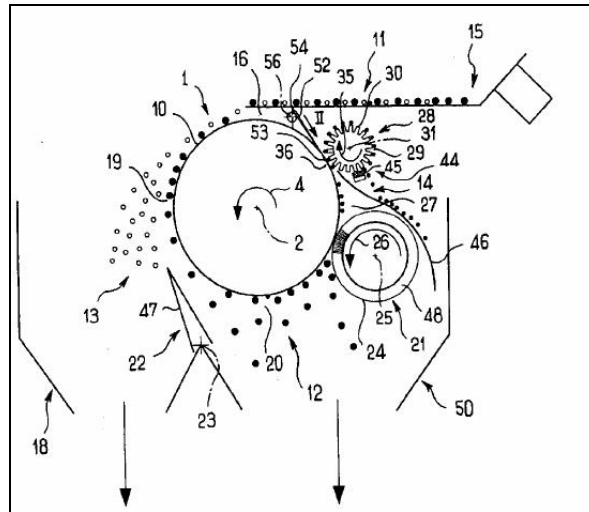


Figure 5 : Schéma de fonctionnement du séparateur magnétique à haute intensité

5.3.2.3.2 Séparateur par courant de Foucault

Pour la séparation de matériaux conducteurs amagnétiques, on utilise une méthode de séparation dite électrodynamique appelée séparation par courant de Foucault. Cette méthode ne s'applique pas aux matériaux magnétiques. Le principe de la séparation de matériaux amagnétiques est basé sur le fait qu'un champ magnétique variable génère dans ces matériaux des courants de Foucault qui génèrent eux-mêmes un champ opposé à celui qui l'a créé.

Les courants de Foucault sont des courants induits qui prennent naissance par exemple dans un conducteur en mouvement, dans un champ magnétique constant ou encore dans un solide métallique immobile soumis à une variation de champ magnétique. Toute variation de flux magnétique traversant la masse métallique produit des courants de Foucault.

La force qui s'exerce sur le matériau s'exprime par :

$$F_e = -1/r \, d\Phi/dt$$

r est la résistance électrique du flux magnétique et $d\Phi/dt$ est la variation du flux magnétique. Plus la variation de flux est importante et plus la force est grande.

La figure suivante présente le principe de séparation de la roue polaire. Une bande transporteuse s'enroule partiellement autour d'un tambour à l'intérieur duquel est monté un système magnétique ou roue polaire tournant autour d'un axe parallèle à celui du tambour à une vitesse supérieure à celui-ci. La roue polaire est constituée d'un cylindre sur lequel sont montés des aimants répartis circonférentiellement avec leurs pôles opposés. Des particules conductrices se déversent sur la bande transporteuse. La rotation de la roue polaire crée dans les particules des variations de flux qui génèrent des forces électrodynamiques ayant pour conséquence d'éjecter ces particules dans le sens de défilement de la bande transporteuse, à distance du tambour (34 sur la figure), alors que les particules non conductrices tombent juste devant le tambour.

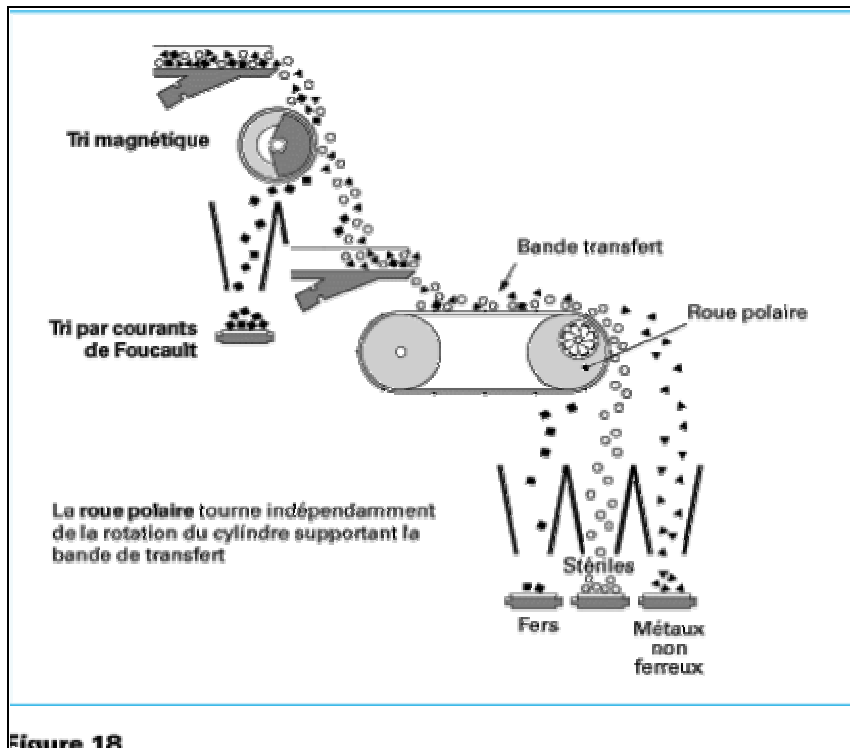


Figure 18

Figure 6 : Schéma d'une installation de tri par courant de Foucault (source les techniques de l'ingénieur)

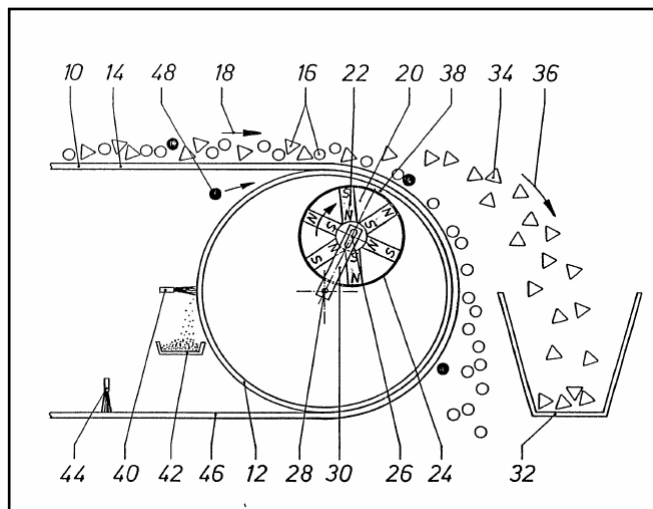


Figure 7 : Principe de la roue polaire (source société STEINER)

La force d'attraction créée par courant de Foucault est faible par rapport au magnétisme et est inversement proportionnelle à la constante diélectrique du matériau utilisé comme traceur.

5.3.2.4 Essais réalisés par l'INSA, l'ENSAM et la société Raoul Lenoir

Dans le but d'évaluer la faisabilité d'un système basé sur le tri magnétique, plusieurs échantillons de PP dans lesquels ont été incorporés des traceurs tels que le fer, l'oxyde de fer et la magnétite, ont été moulés par le LMM de l'INSA de LYON. Les concentrations utilisées sont présentées dans le tableau ci-joint. Ces matières ont été broyées puis testées au laboratoire de l'institut

ENSAM Chambéry avec un aimant haute intensité, étalonné et prêté par la société Raoul Lenoir. Nous avons mesuré à partir de quelle distance, des particules de plastique de 10mm de granulométrie étaient détectées par l'aimant. Connaissant le champ magnétique produit par l'aimant selon la distance sur un axe vertical où le champ est maximum, nous avons pu en déduire les valeurs des champs magnétiques nécessaires pour avoir une aimantation des particules en fonction des concentrations de traceur et types de traceurs incorporés dans le polypropylène.

Types de traceurs/concentration	0.5%	1%	2%	5%
Fer		√	√	
Oxyde de fer III Fe ₂ O ₃		√	√	√
Magnétite Fe ₃ O ₄	√	√		√

Tableau 3 : Concentration des traceurs dans une matrice polypropylène pour la réalisation d'essais de tri magnétique

Les essais ont permis de définir les caractéristiques nécessaires pour détecter des particules de plastique faiblement aimantées avec des matières ayant des susceptibilités magnétiques différentes. Le PP contenant de l'hématite par exemple, nécessite un champ magnétique beaucoup plus intense pour être magnétisé que la magnétite ou la limaille de fer. Pour des concentrations de 3%, il faut appliquer un champ magnétique d'environ 795×10^3 A/m (10×10^3 Oersted) pour un traceur tel que l'hématite, 160×10^3 A/m pour la magnétite et 140×10^3 A/m (140×10^3 Oersted) pour la limaille de fer. L'hématite est 5 fois moins magnétisable que la magnétite et la limaille de fer (voir tableau des susceptibilités magnétiques par matériau).

Des essais sont prévus sur des machines industrielles de la société Raoul Lenoir afin de connaître les concentrations nécessaires, les rendements et taux de pureté. Les essais se feraient sur une machine haute intensité du type ROLLAP 300/1000, la production attendue d'après calcul serait de 8t/h sur une largeur de bande d'alimentation de 1mètre.

Même à une concentration de 0,5% de magnétite, on obtient un déplacement des particules à 7×10^3 A/m (6×10^3 oersted).

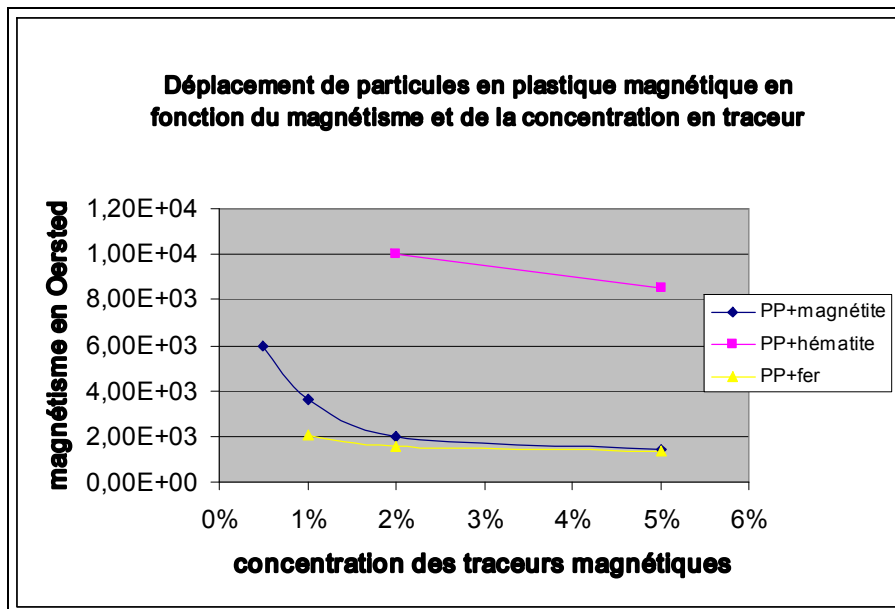


Figure 8 : Champ magnétique nécessaire pour déplacer des particules de PP contenant différents types de traceurs magnétiques

5.3.2.5 Le charbon actif magnétique

Il est important de noter que le Fer a des propriétés de catalyseur du vieillissement du polypropylène. L'enrobage du fer par une matière permettrait d'éviter la dégradation du polymère dans lequel il est incorporé.

Le brevet (Miller, 2004) que nous citons sur la fabrication de charbon actif magnétique, décrit un moyen de greffer du fer sur le charbon afin de collecter des polluants par tri magnétique. Dans notre cas ce charbon actif greffé avec du fer pourrait avoir une double fonction, comme colorant noir des polymères, il est d'ailleurs largement utilisé et donc compatible avec les polymères, et comme traceur magnétique afin d'être trié par tri magnétique.

Pour produire ce charbon actif magnétique, il faut combiner intimement un précurseur du charbon actif avec un précurseur magnétique qui après pyrolyse devient un matériau ferromagnétique à aimantation non permanente. Le précurseur du charbon actif peut être du bois de pin ou des déchets de mousse thermoplastique. Ces deux types de matériaux ont la particularité d'être poreux. Le précurseur magnétique peut être du fer ferrique ou ferreux, des chlorates sulfates et oxydes de fer.

L'exemple qui est donné est celui de bois de pin micronisé que l'on immerge dans une solution de chlorure ferrique. Le mélange homogène des deux précurseurs est ensuite traité par pyrolyse sous atmosphère d'azote puis gazéification afin de produire un charbon actif magnétique. Les particules de charbon actif magnétique sont ensuite micronisées pour des applications de dépollution de liquide par exemple. La concentration du fer passe de 0,32% avant traitement à 4% après traitement. Le taux de fer du charbon actif peut être augmenté par une concentration plus importante de la solution contenant des ions ferriques.

L'ordre de grandeur du magnétisme de cette poudre de charbon actif contenant 2,8% de fer est de 10×10^3 A/m. Si cette poudre est incorporée dans un polymère avec une concentration de 1% son magnétisme est 100 fois moins important.

D'autres brevets existent sur ce sujet, voir (Antonini, 1999).

Le charbon actif magnétique peut être considéré comme un traceur potentiel. Aucun essai n'a été réalisé pour le tri magnétique de polymères.

5.3.3 Conclusion sur la détection et le tri magnétique

Le séparateur magnétique haute intensité semble l'appareil le plus adapté à la détection et au tri de polymères contenant des traceurs ferromagnétiques ou paramagnétiques. Une machine est déjà commercialisée pour le tri des polymères magnétiques par la société ERIEZ (US).

Le tri par courant de Foucault est une solution difficile à mettre en œuvre d'après la société Raoul Lenoir car il faudrait a priori avoir une concentration de traceur élevée, ce qui pourrait nuire aux propriétés des polymères.

Le fer doux et ses dérivés sont potentiellement de bons traceurs pour les polymères car ce sont des matières qui ont une susceptibilité magnétique élevée et qui ne garde pas de magnétisme permanent. Ils ont l'inconvénient d'être des catalyseurs de vieillissement du polypropylène. Des solutions existent pour palier à cet inconvénient, mais restent à valider, comme l'encapsulation des particules de fer ou son association avec du charbon actif qui est compatible avec les polymères. Le POLYMAG est un additif noir, commercialisé et breveté pour l'application qui nous intéresse, il est compatible avec la plupart des polymères et s'incorpore comme un colorant noir. Nous ne connaissons pas sa compatibilité avec le PP dans les champs d'applications de notre cahier des charges.

Il faut savoir que les traceurs magnétiques que nous avons identifiés colorent les polymères, en noir comme le POLYMAG®, la magnétite et le charbon actif greffé avec du fer, en rouge pour l'oxyde de fer Fe₂O₃.

D'autres traceurs magnétiques ne colorant pas les polymères seraient à valider.

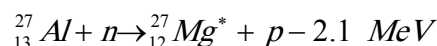
Les terres rares ont des propriétés magnétiques élevées mais seulement lorsqu'elles sont associées à des métaux ferromagnétiques (ce qui permet d'élever leur température de curie). Ils entrent dans la composition du traceur magnétique commercialisé par ERIEZ mais sa composition exacte est confidentielle.

5.4 Propriétés des éléments chimiques activés par un bombardement de neutrons

L'activation neutronique pourrait permettre la détection d'un élément chimique faisant office de traceur incorporé dans du polypropylène. Le traceur est inactif durant toute la durée d'utilisation de la matière et devient actif lors de sa détection. L'avantage de ce procédé de détection est d'analyser la matière en profondeur, d'être très sensible et non destructif. Les traceurs employés doivent être des isotopes stables.

5.4.1 Principe

Le principe de l'activation neutronique est basé sur le bombardement d'un noyau d'atome par un neutron. La composition de celui-ci change alors et l'atome devient radioactif pendant une durée très courte. Dès lors, il émet des rayons gamma qui peuvent être détectés. La durée d'activation d'un élément se définit par sa période de demi-vie. On peut citer en exemple d'activation neutronique l'équation chimique suivante :



L'atome d'aluminium bombardé par un neutron donne un isotope, qui n'est pas celui de l'aluminium mais celui du magnésium, un proton et du rayonnement.

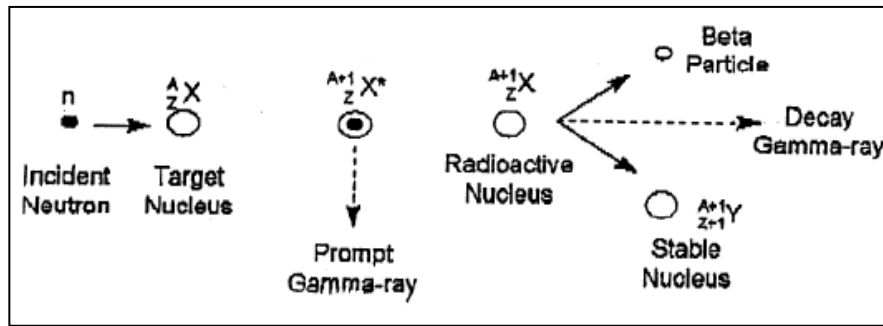


Figure 9 : Principe de l'activation neutronique

Un détecteur de rayonnement mesure le nombre de photons émis par niveau d'énergie. L'analyse de ce spectre permet d'identifier précisément l'isotope du traceur.

5.4.2 Exemple de traceurs détectables par activation neutronique

Le brevet (US 6 328 700, 2001) décrit une méthode de fabrication de traceurs incorporés (voir tableau suivant) dans des microsphères de polymères et détectables par activation neutronique. Cette application est plutôt utilisée dans le domaine de la biologie expérimentale. Les isotopes utilisés comme traceurs sont encapsulés dans un matériau polymère comme le polypropylène ou le polystyrène, ils sont très stables et non toxiques.

Certaines terres rares, l'or, sont des traceurs très stables et très sensibles à faible concentration pour une détection par activation neutronique (voir tableau suivant).

Table 1: Theoretical estimate of sensitivity					
Element	Reaction	$t_{1/2}$	σ	f	Specific Activity
Samarium	$^{152}\text{Sm}(n,\beta)^{153}\text{Sm}$	1.92 d	208	26.7	$2.1 \times 10^{12} \text{ ds}^{-1}\text{kg}^{-1}$
Lanthanum	$^{136}\text{La}(n,\beta)^{137}\text{La}$	1.69 d	9	99.9	$3.9 \times 10^{12} \text{ ds}^{-1}\text{kg}^{-1}$
Iridium	$^{193}\text{Ir}(n,\beta)^{194}\text{Ir}$	170 d	1500	62.7	$4.9 \times 10^{10} \text{ ds}^{-1}\text{kg}^{-1}$
Antimony	$^{121}\text{Sb}(n,\beta)^{122}\text{Sb}$	2.70 d	5.9	57.4	$1.4 \times 10^{11} \text{ ds}^{-1}\text{kg}^{-1}$
Ytterbium	$^{174}\text{Yb}(n,\beta)^{175}\text{Yb}$	4.19 d	100	31.8	$1.1 \times 10^{11} \text{ ds}^{-1}\text{kg}^{-1}$
Lutetium	$^{175}\text{Lu}(n,\beta)^{176}\text{Lu}$	6.68 d	2300	2.6	$9.5 \times 10^{11} \text{ ds}^{-1}\text{kg}^{-1}$
Gold	$^{197}\text{Au}(n,\beta)^{198}\text{Au}$	2.70 d	98.7	100	$2.6 \times 10^{12} \text{ ds}^{-1}\text{kg}^{-1}$
Rhenium	$^{185}\text{Re}(n,\beta)^{186}\text{Re}$	3.78 d	112	37.4	$9.6 \times 10^{11} \text{ ds}^{-1}\text{kg}^{-1}$

Figure 10 : Exemples de traceurs non radioactifs détectables par activation neutronique

5.4.3 Applications industrielles existantes

Plusieurs entreprises développent et commercialisent des systèmes d'analyse et de tri par activation neutronique. Un contact a été pris avec la société EADS Sodern.

La société EADS Sodern commercialise des générateurs de petite taille et des machines de tri automatisé à haute vitesse essentiellement pour des applications minières, comme la production de charbon, la production de nickel, mais aussi pour la production de ciments (voir figures suivantes).

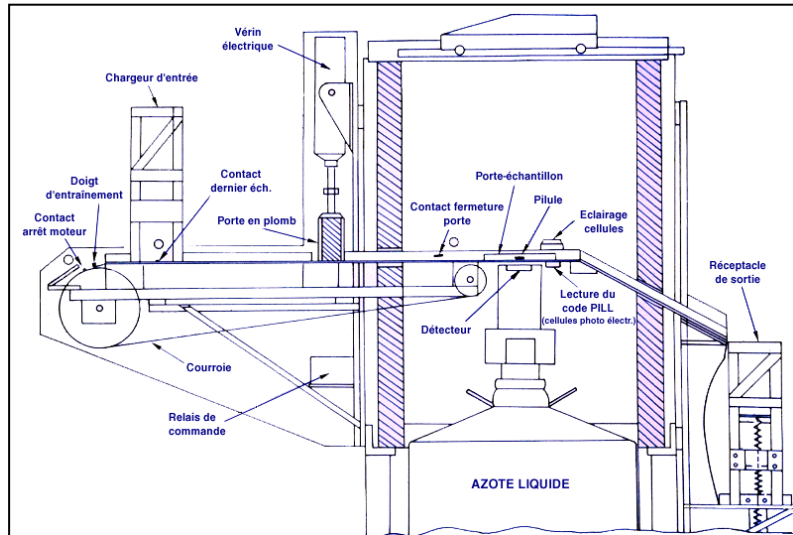


Figure 11 : Installation de détection automatique basée sur l'activation neutronique

Analysis		Electrical	
Method	Pulsed Fast & Thermal Neutron Activation Analysis	Electrical Cabinet	H=1600 mm W=600 mm D=1200 mm
Neutron source	Electrical Neutron Generator (ON/OFF)	Power requirement	Single phase 230V-50 to 60 Hz/ Less than 2 KW
Quantified elements	Si, Ni, Cu, Fe, Al, Co, Mg, S, Ti, Mn, H, Cr, C, O	Dry contact inputs	Belt status, safety loop
Moisture	Yes	4-20 mA Inputs	Weightfeeder, Speedfeeder
Performances		User Interface	
Features	Non-material specific Unaffected by varying belt loading Stable Analytical Performance (SAP) System	CNA Control software	CNA Data Collector, Trending Application and basic Pile building Function
		System interface	OPC (industry standard for communication). Other interfaces upon request.
Environment		Communication	
Temperature	From - 20°C (-15°F) to 45 °C (+105°F)	Serial	RS-232, RS-485 on twisted pair, fiber optic Suitable interface with many plant control networks
Humidity	0 to 100%	Offsite communication	Data quality phone line required or internet link
Operational		Safety	
Conveyor width	600 to 1800 mm, larger width upon request	Safety loop	ARP System (Automatic Radiation Protections System)
Material Top Size	350 mm to 600 mm	Radiation levels	Compliant with the 96/29/EURATOM European council directive and international law.
Belt speed	Up to 4 m/s, faster speed upon request	No radiation when the CNA is not in operation	
Belt inclinaison	Up to 20°		
Installation		Maintenance	
CNA GenIII-S	W=1.7m, L=1.1m and H=1.5m Weight= about 1.9 T	Customer Support	SODERN Customer Support Service via telemaintenance Wide range of maintenance contract upon request
CNA GenIII-M	W=2.1m, L=1.5m and H=1.6m Weight= about 5.9 T		
Customized Shielding Option is also available upon request			

Figure 12 : Caractéristiques d'un matériel de tri pour la mine commercialisé par Sodern mineral CNA



Photo 2 : Séparateur CNA conçu pour des applications minières

5.4.4 Conclusion sur le tri par activation neutronique

L'identification par activation neutronique d'un traceur est possible, l'analyse se fait en profondeur, l'état de surface n'est donc pas pénalisant. La vitesse de défilement du tapis très rapide est de 4m/s et la largeur du tapis peut être comprise entre 60 et 180 cm. Aucun essai, à notre connaissance, n'a été réalisé sur des polymères broyés.

5.5 Propriétés électromagnétiques ou optiques

La détection de traceurs par des méthodes spectrométriques semble être une voie d'étude intéressante. En effet, l'optimisation des temps d'analyse permet, dans certains cas, de traiter des résidus de broyage à des débits élevés. On notera aussi le caractère non destructif de la détection spectrométrique. De plus, la détection spectrométrique propose un large éventail de méthodes d'analyse envisageables.

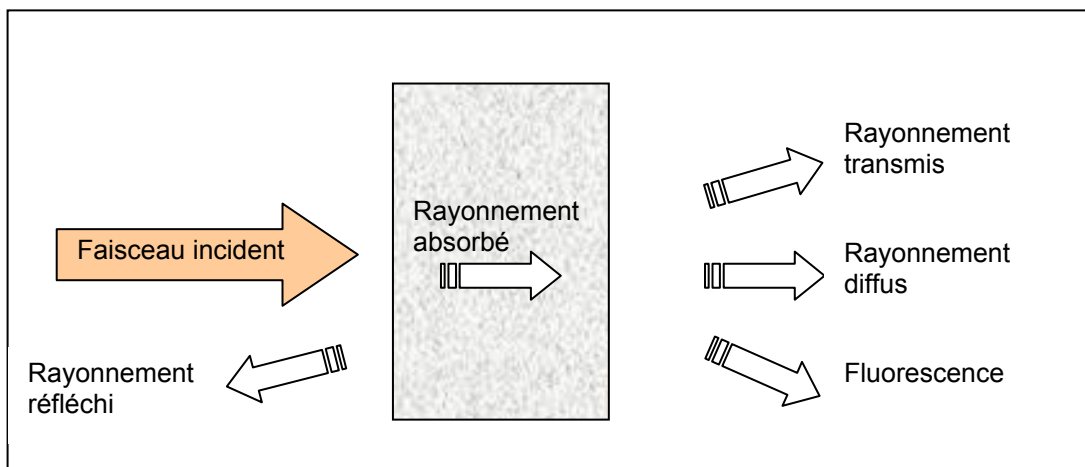


Figure 13 : Principe de la spectrométrie interaction lumière matière

On notera parmi celles-ci les méthodes suivantes qui seront détaillées par la suite (figure suivante) :

- Spectrométrie par fluorescence X, IR, UV
- Spectrométrie par absorption IR

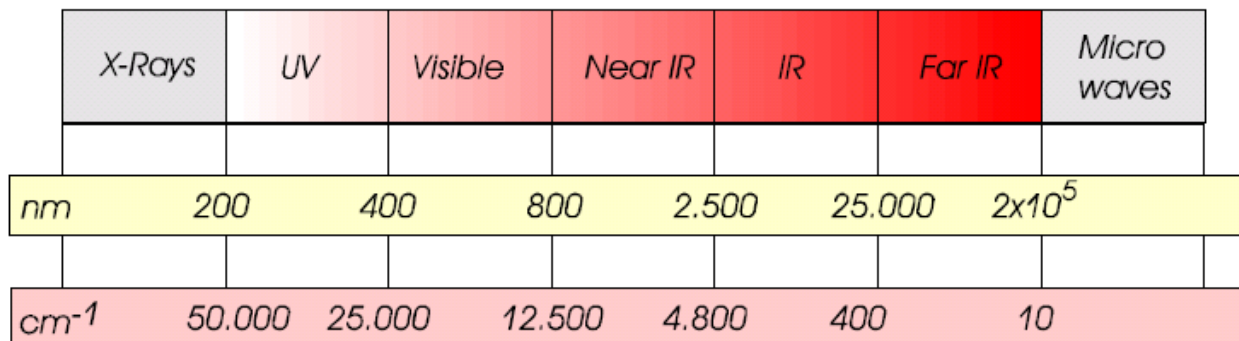


Figure 14: Spectre électromagnétique

Ces différents rayonnements produisent sur les molécules des effets différents :

- Une excitation électronique

- Un changement au niveau vibratoire
- Un changement au niveau rotationnel

Par exemple le rayonnement UV produit les trois effets à la fois, le moyen IR produit des effets au niveau vibratoire et rotationnel.

Il est à noter qu'il existe en détection optique un problème qui peut nuire à la détection : l'opacité. Celle-ci semble pouvoir provenir de trois phénomènes.

- L'opacité peut être due à l'absorption du rayon d'émission par un élément ou par la matrice même de l'échantillon. On peut citer en exemple le noir de carbone qui absorbe et diffuse le rayonnement en spectrométrie proche infrarouge.
- L'opacité peut être due à l'absorption du rayon réémis par un élément ou par la matrice de l'échantillon.
- Finalement l'opacité peut être due à l'émission de rayons par un élément ou par la matrice de l'échantillon sur la même fréquence que l'élément recherché. C'est pour cela qu'il est intéressant de s'interroger sur les possibilités de différencier les traceurs entre eux ou par rapport aux éléments déjà présents dans le polymère.

5.5.1 Spectrométrie par émission de fluorescence

5.5.1.1 Principe

Source : *les techniques de l'ingénieur (DESPUJOLS J.)*

Sous l'influence d'un rayonnement externe (arrivée d'une particule chargée ou d'un rayonnement d'énergie suffisante), un électron du cortège électronique d'un atome, situé sur un certain niveau d'énergie E_x , peut être arraché de la couche à laquelle il appartient. La place libre est susceptible d'être comblée par un électron situé sur un autre niveau d'énergie $E_y > E_x$ avec émission d'un rayonnement électromagnétique appelé fluorescence.

L'énergie émise par la fluorescence est caractéristique de l'atome, le nombre de photons émis caractérise l'intensité du signal. La source d'énergie peut être X ou UV ou IR

5.5.1.2 Application en Fluorescence X

Les atomes d'Yttrium et le lanthanum ont un spectre d'émission dont l'intensité est 100 fois plus élevée que le calcium. Ils émettent respectivement une raie dans la zone de 15, et 17Kev (Y) et trois raies 5, 33 et 38 kev (La). Ils sont donc parfaitement identifiables.

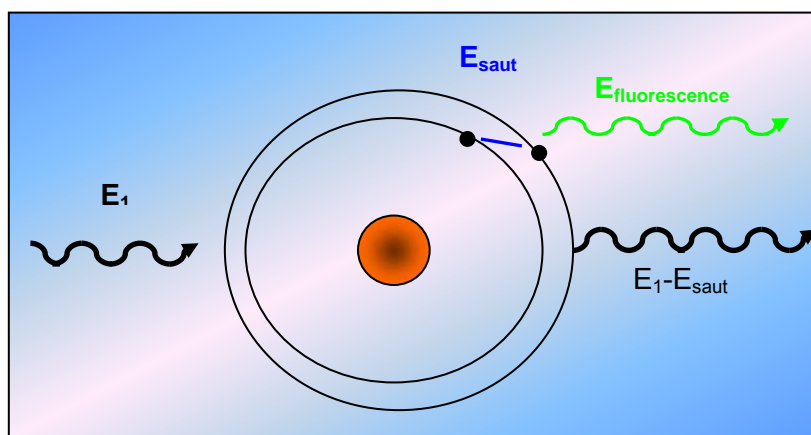


Figure 15 : Phénomène physique de la fluorescence

L'analyse d'un faisceau de rayons X polychromatique exige la présence d'un système dispersif ; deux types de systèmes se font concurrence : l'un utilise les phénomènes de diffraction des rayons X par les cristaux (dispersion en longueur d'onde), et l'autre la sensibilité de certains capteurs à l'énergie des photons détectés (dispersion en énergie, appelée encore, sélection d'énergie).

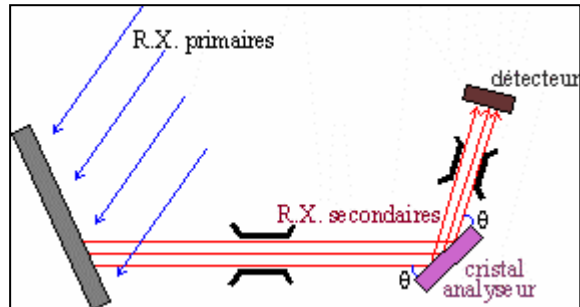


Figure 16 : Dispositif spectrométrique à dispersion de longueur d'onde

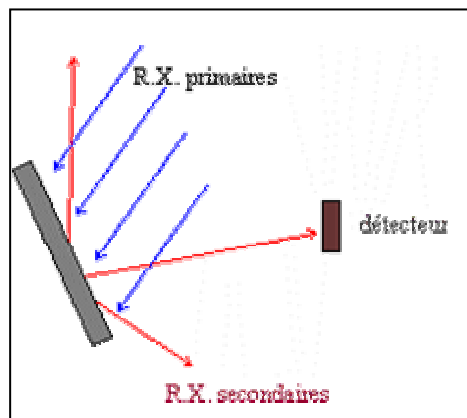


Figure 17 : Dispositif spectrométrique à dispersion d'énergie

5.5.1.2.1 Pilote du projet SUP'RB

Le rapport SUP'RB (Sup'RB, 98) est une étude, finalisée en 2000, collaborative entre RENAULT, Galloo, Hutchinson, GIFAM, Atochem, C.F.F. subventionnée en partie par l'ADEME. Le but du projet était de développer et optimiser une machine pilote pouvant séparer des résidus de broyage contenant du chlore et des matériaux non chlorés par fluorescence X. Le projet comprend trois étapes :

- Etude de faisabilité
- Etude d'un démonstrateur
- Réalisation du pilote

L'étude de faisabilité a servi à valider le choix du procédé de détection qui doit être utilisé dans la suite du projet mais aussi à déterminer la faisabilité technologique sur la partie mécanique et automatisme de 3 systèmes précis. Ces systèmes sont l'alimentation, la présentation des résidus de broyage devant la cellule d'identification et la séparation physique des résidus.

La suite du projet (étapes 2 et 3) a été de dimensionner et de tester la machine pilote. Dans le cadre d'une étude bibliographique, nous nous intéresserons surtout aux conclusions sur la faisabilité d'une détection du chlore dans une matrice polymère.

En effet, à la suite du rapport effectué par Metorex, la reconnaissance des matériaux par spectroscopie en fluorescence X est finalement retenue. La reconnaissance se fera grâce à un capteur d'énergie (en opposition au capteur de longueur d'onde) choisi pour sa solidité. Plusieurs tests ont été réalisés afin de quantifier certaines données. Il ressort de ce rapport que :

- Un temps de mesure de 10 millisecondes est suffisant.
- Capacité de 500kg/h
- Vitesse du convoyeur 2m/s
- Le temps d'analyse est plus court que le temps de soufflage (50ms)
- Il est possible de faire des mesures sur des échantillons de forme et nature disparates.
- Un seuil d'identification d'environ 1% de chlore est envisageable
- Une bonne reconnaissance est possible jusqu'à une distance de 10mm et il est possible de créer un algorithme mathématique de traitement du signal permettant l'atténuation du facteur distance et le problème d'interférences avec d'autres additifs contenus dans les polymères.

5.5.1.2 Société Morgensen/Cetem Equipement

Cetem équipement représente la marque allemande Mogensen [Mogensen] en France. Ils ont donc à leur disposition de nombreux équipements de reconnaissance et de tri de plastiques. Les principales méthodes de détection sont une identification de la couleur, une détection magnétique et une méthode d'identification par fluorescence X. Pour la détection par rayon X, Cetem Equipement ne se prononce pas sur la possibilité de détection de traceurs tant qu'une série de tests n'aura pas été effectuée.

Pour la détection de ppm de terre rare, le responsable reste sceptique sur les capacités de ses machines automatisées à rayon X sur l'identification de si petites quantités.



Photo 3: Système de tri en continu des matériaux organiques et non organiques, Mogensen

Spécifications techniques AR1200

Conforme aux règles de protection	
Débit d'alimentation : environ 4 m ³ /h	Densité vrac : 0,3 - 0,75 t/m ³
Partie non organique : environ 15 - 45 %	Granulométrie : 30 - 60 mm
Consommation d'air : jusqu'à 120 Nm ³ /h	Puissance : 7,5 kW

Figure 18: Caractéristiques de la machine Mogensen

5.5.1.2.3 Oxford Instrument

Oxford instrument (Oxford instrument) est un groupe d'envergure internationale. La filiale d'Oxford instrument s'occupant de la Spectrométrie par rayon X est située en Finlande. Historiquement, Metorex a été le premier à développer un pilote de tri de résidus de broyage par spectrométrie X. Il a été racheté par Rapid Scan puis par Oxford instrument. La filiale française de Metorex ne semble plus exister et les filiales françaises d'Oxford instrument n'ont pas les compétences requises en spectrométrie X.

5.5.1.2.4 Les sociétés Lab Instrument W.L.I et AUSTIN AI

La société Lab Instrument W.L.I, confirme le fait qu'il n'y a aucun problème d'opacité due au noir de carbone en spectrométrie X contrairement à la spectrométrie proche infra rouge. De plus, il semble que Lab Instrument W.L.I possède des appareils de tri automatisé pour l'industrie qui peuvent répondre à la problématique posée. Le responsable R&D nous a conseillé de prendre contact avec la société AUSTIN AI.

L'entreprise AUSTIN AI [Austin AI] commercialise des machines de tri en fluorescence X et en particulier le système QXR en détection de flux continu est adapté à plusieurs types de matière :

- QXR-P pour la détection et la séparation de plastiques ménagés (PET, PVC, ...)
- QXR-EW pour la détection et la séparation des déchets électroniques issus de la mise en place de la norme WEEE
- QXR-M pour la détection et la séparation des métaux.
- QXR-G pour la détection et la séparation des verres et en particulier des verres chargés au plomb.
- QXR-W pour la détection et la séparation des bois traités et non-traités.

La détection de la fluorescence se fait par une diode Silicone PIN.

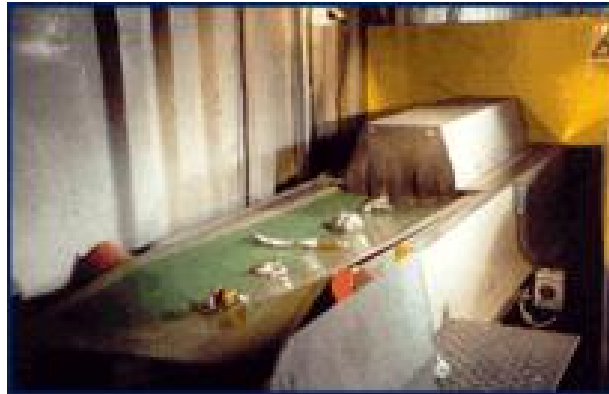


Photo 4: Ligne QXR

Le responsable de AUSTIN AI confirme que l'incorporation de traceurs dans du polypropylène et la détection par rayon X semblent une bonne voie de recherche. Il approuve l'utilisation de terre rare comme traceur mais semble sceptique quant à la réalité économique d'un tel système. Néanmoins, il fournit des données techniques intéressantes, 20 à 50 millisecondes pour l'analyse d'une pièce individuelle et 1 à 5 T/h de débit avec une machine approchant les 250 000 \$. D'autre part, la société a réalisé des essais avec des traceurs plus performants et moins coûteux que les terres rares. Ces informations sont à notre disposition à condition de signer un accord de confidentialité.

5.5.1.2.5 Spectro

La Société Spectro [Spectro] nous a envoyé un rapport de performances d'un spectromètre de fluorescence X de table dont la partie analytique est utilisée sur certains instruments en ligne.

Par contre, la détection des terres rares semblent difficile. Les terres rares les plus performantes sont le Rubidium, le Strontium ou l'Yttrium avec des concentrations de quelques ppm. La société Spectro se tient à notre disposition pour des essais.

5.5.1.2.6 Synthèse de la fluorescence X

La détection de terres rares par fluorescence X est possible. Par contre le développement économique d'un tel dispositif reste à étudier. Par ailleurs, les sociétés AUSTIN AI et Spectro, propose une collaboration et un échange d'informations qui peut être productif pour développer cette technologie.

5.5.1.3 Application en spectrométrie UV

Le principe est le même que pour la fluorescence X mais avec une source UV. On peut distinguer 2 domaines distincts dans l'ultra-violet :

U.V lointain : 50 à 200 nm. Les mesures doivent se faire sous vide car l'oxygène de l'air absorbe ces radiations de faible longueur d'onde.

U.V. proche : 200 à 350-400 nm. L'air est transparent dans cette région ; les cuves utilisées sont en quartz.

5.5.1.3.1 Brevet du laboratoire national de recherche (LNE)

Le brevet du LNE [Lambert C., 2005], présente un procédé destiné à plusieurs types de produits et notamment « à une matrice plastique dans laquelle le marqueur peut avoir pour but d'identifier le titre, le grade du polymère, le producteur, la traçabilité, l'authentification de l'objet ». Ce procédé s'applique au tri automatique. Par exemple dans le cas du recyclage du plastique, il est possible d'utiliser une combinaison de marqueurs par type de plastiques ou par grade ce qui permet ensuite de les trier par grade une fois l'authentification réalisée ». Le nombre de mesures possibles peut aller jusqu'à 10 000 et 100 000 mesures /seconde (10kHz).

Le traceur est du type fluorescent. Les paramètres caractérisant le code d'identification sont la présence ou non de fluorescence, la durée de fluorescence, la présence ou l'absence d'un pic à une longueur d'onde préétablie, la largeur et l'amplitude du pic, la hauteur du pic d'émission correspondant à la concentration du marqueur par rapport à la valeur d'un seuil prédéfini.

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet l'utilisation de très faibles concentrations de marqueurs, quelques ppm (partie par million) ayant chacun un signal luminescent caractéristique, à quelques pourcents dans le cas de matières colorées ou noires. Les marqueurs peuvent être des nanomatériaux. Plus la taille des particules est petite plus le rapport surface volume augmente et plus l'analyse spectrométrique est significative.

Le spectrophotomètre comprend un générateur de rayons lumineux à large spectre et à intensité réglable, un collimateur, un élément dispersif qui décompose le rayon lumineux en fonction de la fréquence du spectre, une barrette de détecteurs à transfert de charges DTC3 qui permet de détecter des radiations émises à différents niveaux spectraux (voir schéma suivant).

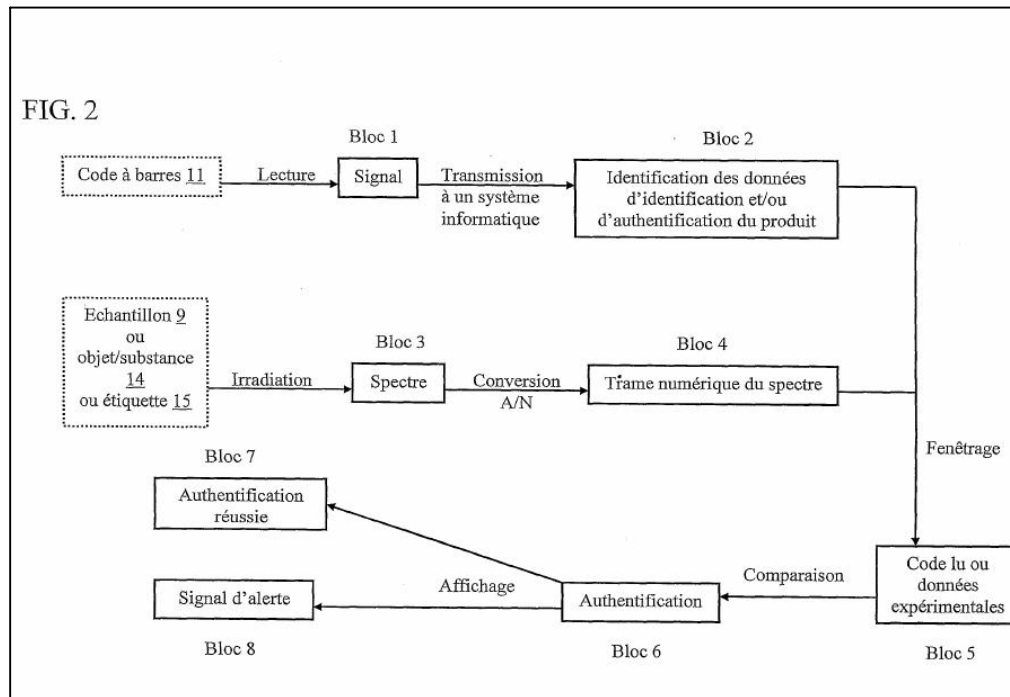


Figure 19 : Schéma du système de détection par spectrophotométrie

Les traceurs fluorescents sont commercialisés par BASF, Bayer, Glowburg, Lambert rivière, Phosphor Technology, Rhodia, Scpi.

5.5.1.3.2 Brevets de l'université de Cranfield

L'université de Cranfield a déposé deux brevets [Université Cranfield, 1997 et 1999], un brevet sur l'identification des plastiques recyclés d'emballage et l'autre sur la détection de traceurs fluorescents avec la société PIRA International (PIRA) et le laboratoire français LNE (laboratoire national d'essais).

Ces deux brevets sont l'aboutissement de travaux réalisés dans le cadre d'un projet BRITE/EURAM entre 1993 et 1997 coordonné par PIRA international avec pour partenaires : l'université de Cranfield, l'APME, Integrated Recycling System, le LNE.

Dans le cadre de ce projet, un système traceur avait été testé ainsi qu'un système de détection et de tri. Les résultats de l'étude montrent que sur 60 traceurs identifiés, organiques et inorganiques commercialisés, trois ont été sélectionnés comme pouvant convenir à des applications pour l'emballage comme les bouteilles. Ces traceurs sont des terres rares complexes de vanadate d'yttrium, des sulfures de zinc, et un traceur organique, à des concentrations comprises entre 0,01 et 1000 ppm. Les traceurs organiques ont une fluorescence bien plus élevée que les traceurs inorganiques mais sont en contrepartie généralement moins stables. La concentration optimum dans un polymère est de 10ppm pour un traceur inorganique et de 0.03 ppm pour un traceur organique.

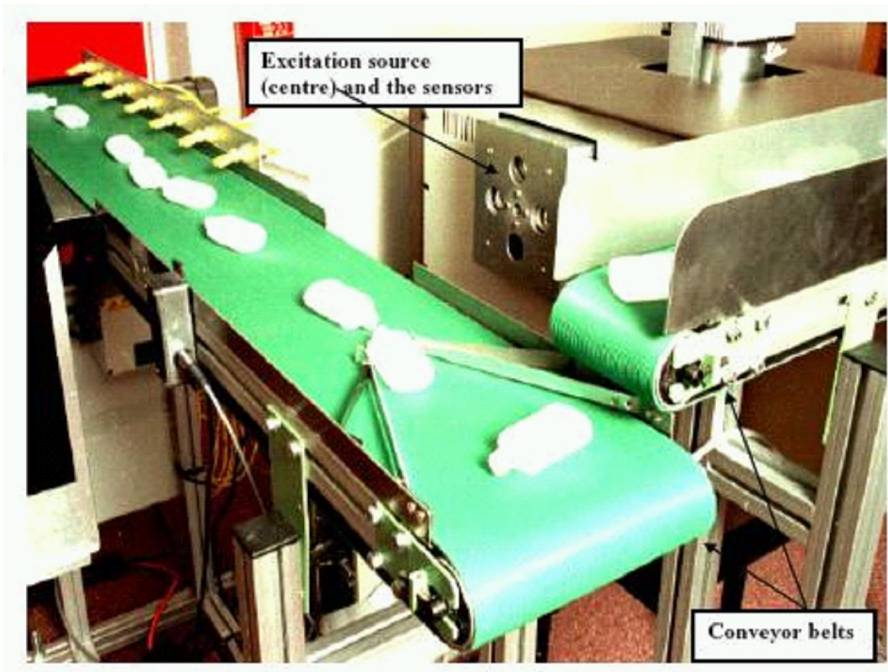


Photo 5: Ligne pilote de détection et de tri de bouteilles

La détection se fait avec une source émettrice UV ou une lampe à arc associée avec un photodétecteur qui sert de récepteur et un système d'éjection synchronisé avec la mesure du signal du récepteur. Par exemple lorsqu'on utilise une lampe à arc Hg Xe émet dans la zone de longueur d'onde de 240nm à 800nm un signal qui est traité à travers un système optique pour être filtré puis pour cibler à 500mm un échantillon en déplacement sur une bande transporteuse. Le faisceau a un diamètre de 10mm. Le signal est filtré pour s'accommoder à la bande d'absorption du traceur de 310 à 390nm. Cette bande d'absorption est sélectionnée pour générer une forte fluorescence. Le signal transmis est amplifié puis détecté par le photodétecteur. Si le signal est positif l'échantillon est éjecté. Des tests sur une ligne pilote ont été réalisés pour le tri de bouteilles et ont permis de trier 4,3 bouteilles par seconde (voir photo précédente).

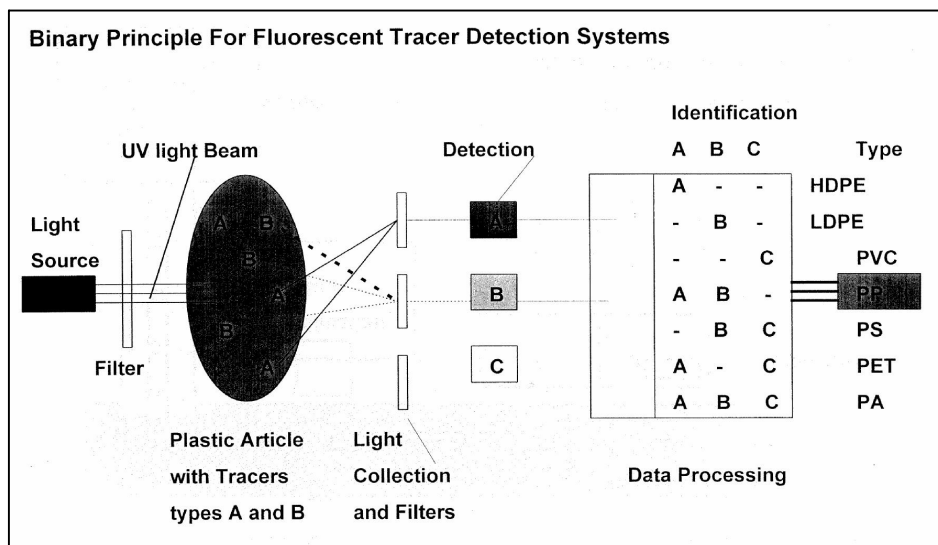


Figure 20 : Schéma de principe du système de l'université de Cranfield

5.5.1.3.3 Synthèse

Les traceurs à base de terres rares sont très performants dans le cas de polymères de couleurs claires et sont plus difficilement détectables (le signal étant plus faible) pour des plastiques de couleur noire. Néanmoins l'université de Cranfield et le LNE ont réalisé des essais ultérieurs et ont montré que la détection des traceurs dans des polymères de couleur noire était possible à condition d'améliorer les performances des traceurs en ajoutant des additifs, d'amplifier le signal détecté, d'utiliser une source Laser et de développer de nouveaux algorithmes de calcul pour traiter le signal.

5.5.1.4 Application en fluorescence IR

5.5.1.4.1 Brevet de British Petroleum

Le brevet [British Petroleum, 1998] présente une méthode d'identification des matières polymères basée sur la fluorescence dans l'infra Rouge IR soit lointain (16 à 300 μm) soit dans l'infra rouge proche (0.8 à 2.0 μm).

Une source infra rouge 1 excite les liaisons atomiques d'un échantillon 2 à travers une lentille 3. Le signal renvoyé par l'échantillon passe lui aussi par la lentille 3 de laquelle il ressort en un faisceau parallèle. Il est alors renvoyé par le miroir 4 orienté à 45° pour être focalisé par la lentille 5 sur le capteur 6.

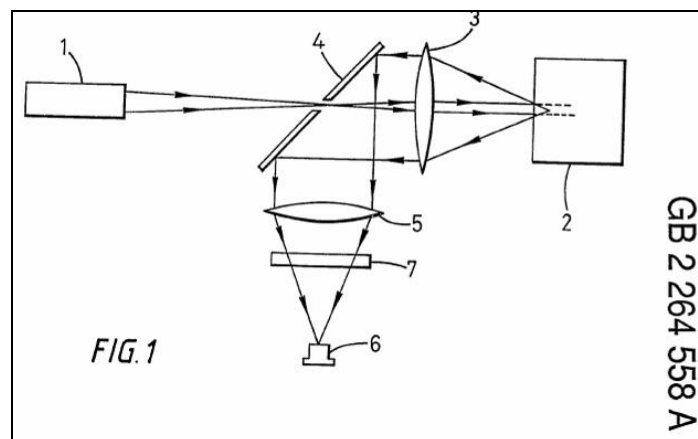


Figure 21 : Schéma explicatif du brevet de BP

Le polymère peut être marqué par 2 traceurs fluorescents dont la concentration est prédéterminée. On a ainsi une intensité de fluorescence proportionnelle à la concentration. British Petroleum propose l'utilisation de terres rares comme traceur chimique. L'avantage des terres rares est la faible concentration qu'elles nécessitent pour être détectées. En effet une concentration de 0.001 à 1 ppm est suffisante.

Le brevet de British Petroleum ne donne pas d'exemple précis de terres rares utilisées. Malgré cela, il est possible de constituer une liste des terres rares. Il pourra être utile dans un second temps de comparer cette liste à celle des substances interdites par RENAULT fourni dans le dossier *Substances à usages interdits ou soumis à restrictions. Listes et modalité de déclarations.*

British Petroleum soulève dans son brevet un problème majeur : dans certaines circonstances, de nombreux éléments chimiques autres que le traceur rayonnent lorsqu'ils sont excités par une source lumineuse ou une source d'énergie, par exemple d'Ultra violet. Cela peut occasionner de sérieuses complications dans la détection car les signaux émis par l'échantillon ne sont pas assignables sans ambiguïté à un élément.

Dans les infrarouges, les matrices polymères ne rayonnent pas et donc ne gênent pas la détection d'un traceur.

Le brevet met aussi en avant que certains polymères comportent des additifs qui peuvent être excités par des longueurs d'onde de l'ordre de 700nm à 900 nm. Pour différencier les polymères ne comportant pas d'additifs précis ou indétectables, l'utilisation de deux terres rares en temps que traceurs est envisagée.

Tous les polymères peuvent être marqués avec les mêmes traceurs. C'est la concentration qui va permettre une différenciation. Grâce à cela, différents polymères et mélanges de polymères peuvent être détectés.

Finalement le brevet comporte une description peu détaillée du matériel d'identification. Il ne semble pas y avoir de développement industriel automatisé découlant du brevet. Peu d'informations techniques sont fournies (aucun traceur n'est nommé, aucune vitesse de détection ou d'analyse n'est fourni). Nous n'avons pas réussi à contacter le bon interlocuteur pour avoir plus de renseignements sur les développements de ce brevet, en effet la personne responsable du dépôt de ce brevet ne travaille plus chez British Petroleum et personne ne semble vraiment au courant des travaux effectués à cause de l'ancienneté du brevet.

Malgré cela, ce brevet reste intéressant car il confirme d'une part la faisabilité technologique d'un tri automatisé en fluorescence IR et apporte quelques informations sur les traceurs (terres rares) et les concentrations.

5.5.2 Spectrométrie par absorption

5.5.2.1 Principe

Une molécule peut absorber de l'énergie électromagnétique, sans changer l'état énergétique de ses électrons. Elle peut transformer l'énergie électromagnétique en énergie de vibration intéressant les atomes qu'elle renferme, ou en énergie de rotation, concernant l'ensemble de la molécule.

Soit une molécule constituée de n atomes assimilés à des points, cette molécule présente 3n degrés de liberté. De ces 3n degrés de liberté, 3 sont nécessaires pour décrire les mouvements de translation et 3 autres pour ceux de rotation ; il reste donc 3n-6 (3n-5 pour les molécules linéaires) possibilités de vibrations indépendantes, chacune d'elle étant quantifiée.

Le passage d'un niveau de vibration E_1 au niveau de vibration E_2 immédiatement supérieur se produit avec déplacement du centre électrique de la molécule. Ce passage peut se faire avec absorption d'une vibration de fréquence ν telle que $E_2 - E_1 = h\nu$.

Soit une molécule diatomique, ses deux atomes constitutifs A et B peuvent être assimilés à deux poids de masse m_1 et m_2 reliés par un ressort. La fréquence des vibrations d'élongation est exprimée par la loi de Hooke :

$$\nu = k \sqrt{\frac{f(m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}}$$

$$\bar{\nu} = \text{fréquence de vibration en cm}^{-1} \text{ avec } \bar{\nu} = \nu / c$$

k= constante

f= constante de force de la liaison

5.5.2.2 Applications

5.5.2.2.1 Société Bruker

La société Bruker commercialise essentiellement du matériel d'analyse pour laboratoire. Un seul appareil le PID 22 est destiné au secteur du recyclage.

Nous avons pu rencontrer deux Ingénieurs commerciaux de Bruker [Bruker, 2006] qui nous ont apporté des informations sur les différences entre le NIR (near infra-red) et le MIR (middle infra-red).

Trois points différencient les performances des procédés dans le proche et le moyen infra-rouge pour l'identification des polymères:

- La différence de longueur d'onde, le proche infrarouge (NIR) se situe entre 0.8 et 2 μm alors que le moyen infra-rouge (MIR) se situe entre 2 μm et 16 μm .
- La largeur des bandes en NIR est plus grande qu'en MIR. A titre d'exemple, on peut rencontrer des bandes de 200 à 300 cm^{-1} en proche infrarouge alors que les bandes du moyen infrarouge sont de l'ordre de 20 cm^{-1} .
- L'intensité des pics en moyen infrarouge est plus importante que celle des pics du proche infrarouge. Cette différence peut s'expliquer par les types de fréquences que l'on retrouve dans chacun des deux domaines. En effet, en MIR, ce sont les fondamentales qui sont détectées alors qu'en NIR ce sont les harmoniques.

Les matériels commercialisés par la société Bruker, en proche ou en moyen infrarouge, comportent un interféromètre. Le traitement du signal est fait par transformées de Fourier. Cette technologie qui ne permet malheureusement pas de forte cadence, combine plusieurs avantages :

- un bon rapport signal / bruit,
- une bonne répétabilité,
- une importante bande de fréquence analysable

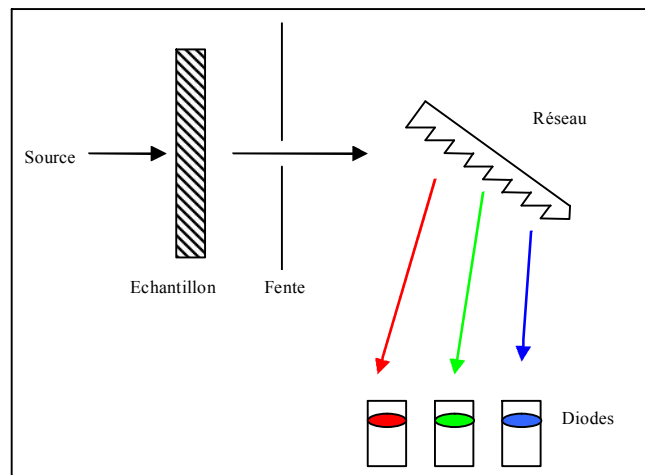


Figure 22 : Principe d'une Installation à diode

Pour obtenir un temps de mesure et d'analyse compatible avec un tri automatique, une analyse par diode est la seule solution existante actuellement. Malgré de nombreux inconvénients pour l'analyse en laboratoire, mauvais rapport signal / bruit, nombre de longueurs d'onde détectable limité actuellement à 512, ...) les diodes permettent une analyse très rapide du spectre. Malheureusement, il n'existe pas de technologie basée sur les diodes dans le moyen infrarouge à la connaissance des ingénieurs de Bruker alors qu'elle existe en MIR.

Néanmoins, afin de répondre à notre problématique, nous avons demandé à Bruker de réaliser deux tests. D'une part, en NIR, en augmentant l'intensité du signal afin de diminuer l'influence du noir de carbone et la diffusion qui en résulte, d'autre part, en MIR, l'essai proposé consiste à diminuer le nombre de scan tout en gardant un traitement par transformée de Fourier afin de déterminer le nombre de scans minimum nécessaires à la détection du PP. Deux types d'échantillons ont été fournis aux ingénieurs de Bruker à l'issue de la réunion. Tous deux sont faits à base de PP noir mais l'un est coloré au noir de carbone alors que l'autre est coloré avec de la magnétite. D'autres colorants noirs pourraient être testés en spectrométrie NIR afin de déterminer si l'on peut identifier un signal du PP.

5.5.2.2 Visite de Pellenc selective technologies

Pellenc selective technologies [Pellenc, 2006] commercialise plusieurs machines adaptées au tri automatisé des déchets ménagers tels que les bouteilles plastiques et le papier. peuvent être triés. La technique de tri des plastiques est basée sur l'identification des polymères par spectrométrie proche infra-rouge (NIR) avec éjection par jet d'air. Si les performances techniques sont compatibles avec le tri de résidus de broyage de plastiques mélangés, M. Bourely confirme que des problèmes de détection existent avec les plastiques contenant du noir de carbone comme colorant.

Les différences technologiques entre la détection en NIR et en MIR sont les suivantes :

- Sources : sources thermiques obéissant à la loi du corps noir, par exemple lampes halogènes, aussi bien pour NIR que MIR, avec des températures un peu plus faibles pour le MIR.
- Capteurs composés selon les longueurs d'ondes à analyser de : Si (silicium) jusqu'à 1100 nm, InGaAs ou Ge de 1100 à 2000 nm environ, HgCdTe, PbS, PbSe au delà de 2µm. Plus la longueur d'onde est élevée, plus les capteurs sont sensibles au bruit thermique. Le critère de mesure est la détectivité, ou le NEP (Noise Equivalent Power). En MIR, les systèmes refroidis sont indispensables.
- Séparation des ondes. En NIR : réseau de diffraction presque toujours. En MIR, réseaux également, ou filtres interférentiels.
- Pénétration des ondes en MIR très faible (moins de 100 µm), donc extrême sensibilité à l'état de surface. En NIR, pénétration de plusieurs mm.

Pellenc selective technologies a mis au point cette année une machine de tri automatisé pouvant atteindre de très hautes cadences de tri mais la technologie utilisée reste dans le domaine du proche infrarouge. Le noir de carbone reste donc un problème majeur. Néanmoins M. Bourely ne voit pas d'impossibilités au développement d'une technologie automatisée basée sur le MIR mais assure que cela ne pourra pas se faire sans une coopération de plusieurs entités fortement impliquées dans ces domaines d'activités. La société Pellenc selective technologies marque donc un très fort intérêt pour l'étude actuellement menée et souhaite être tenue informée des évolutions et des conclusions.

Suite à la visite de l'entreprise Pellenc Selective technologies, nous avons pu obtenir des informations sur le dernier modèle de la gamme (détecteur à diode). Les caractéristiques technologiques présentées sont les suivantes:

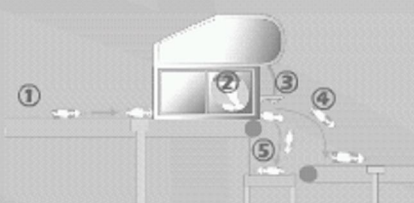
- | |
|---|
| <ul style="list-style-type: none">• Surface de 1 cm²• 25 000 spectres/s soit 200 000 à 300 000 mesures/s• Des buses espacées de 11mm• Vitesse de défilement du tapis de 3m/s• 6 à 8 t/h selon la largeur du tapis de 80 à 300 cm |
|---|

Pellenc compte développer une technologie que la détection NIR afin de pouvoir passer outre le problème des colorants. Celle-ci devrait être visible en 2007. Les informations étant confidentielles, nous n'avons pas plus de précision.


La gamme mistral

Machine de tri multi-matériaux

Tri multi-matériaux : reconnaît simultanément tous les matériaux
Technologie : spectrométrie proche infra-rouge rapide (breveté)
Présentation des produits : en vrac planaire, sur une seule couche
Type de séparation : *binnaire* : le flux est séparé en éjectés / non éjectés - *ternaire* : séparation en 3 flux dont 2 sont éjectés simultanément
Éjection pneumatique : par rangée de buses pilotées indépendamment



Exemple d'implantation : Éjection vers le bas
 1 : Convoyeur de tri rapide (2,5 à 2,8m/sec)
 2 : Tête de lecture
 3 : Buses d'éjection
 4 : Sortie objets éjectés
 5 : Sortie objets non éjectés

TELECHARGER LA FICHE EN PDF 

Largeur de travail :	800 mm	1 200 mm	1 600 mm	2 000 mm	2 400 mm
Capacité moyenne * :	2 - 3 t/h	3 - 4,5 t/h	4,5 - 6 t/h	6 - 8 t/h	8 - 10 t/h
	* variable selon la nature du flux et les fractions à éjecter				
Classes reconnues :	Corps creux en plastique - PET - PVC - PEHD - PP - PS - PSE - Tetrapak ...				
Flux entrant :	Corps creux (> 90% des objets sur le tapis), pas de gros cartons ni de feuilles plastique				
Hautes performances : [valeurs indicatives]	Selon le flux : Pureté [rendement de tri] : 90% - 98% - Efficacité [taux d'éjection] : 90% - 96%				
Surface d'analyse :	Résolution jusqu'à 1 cm ²				
Cadence de mesure :	25.000 spectres/sec				
Dimensions des objets :	40 à 350 mm, poids < 500 g				
Sens d'éjection :	vers le haut ou vers le bas selon le cas, ou en ternaire simultanément vers le haut et vers le bas				
Convoyeur de tri :	3,5 à 5 m de longueur, selon alimentation				

Figure 23 : Caractéristiques du système Mistral, Pellenc Selective Technologies



Photo 6 : Mistral, Pellenc Selective Technologies

5.5.2.2.3 La détection des polymères et de leurs additifs 'ID-prototype line'

Une ligne pilote, utilisant une combinaison de procédés de tri par spectrométrie, a été développée dans le cadre d'un programme Brite-EuRam III entre 1998 et 2001. Ce projet a été coordonné par un Fraunhofer Institut (DE), le Fh, ICT. Les partenaires du projet comprenaient des laboratoires et des sociétés tels que l'institut für Chemo-und Biosensorik (DE), le Laser Zentrum Hannover (DE), la fondation GAIKER (ES), Sony International GmbH (DE), Philips Enabling Technologies Group (BE), MIREC (recycleur de DEEE, NL), LLA, Vauché Pierre (FR), PlastiKO Ltd (GB), Indumetal Recycling SA (ES).

Ce procédé permet d'identifier un grand nombre de polymères ainsi que leurs additifs et certains retardateurs de flamme. L'étude fait d'abord le point sur différents types de systèmes de détection automatisée (voir tableau suivant) pour trier des plastiques issus de produits électroniques fin de vie.

NIR	Proche infrarouge
MIR	Moyen infrarouge
MIR-P	Moyen infrarouge pyrolyse
RS	Raman par dispersion
MP	Mass pyrolyse
SS	Spectrométrie à étincelle
XRF	Spectrométrie par fluorescence X
MIR-AOTF	Spectrométrie MIR acoustico-optic tunable filter
TIR	Spectrométrie laser à réponse thermique
LIPS	Spectrométrie à plasma induit par laser

Figure 24 : Types de spectrométrie étudiés par le Fraunhofer Institut

Les résultats de l'étude ont montré que les critères les plus pertinents dans le choix de technologies d'identification sont la capacité à trier des matières de couleur noire et à réaliser une identification automatisée. A partir d'une analyse des performances d'une dizaine de procédés, trois procédés permettaient de répondre aux deux principaux critères, le MIR-AOTF, le LIPS et le TIR. Le tableau suivant permet de comparer ces trois types de spectromètre au niveau laboratoire. La ligne pilote ID a bien évidemment apporté des améliorations telles que l'automatisation et l'augmentation de la vitesse d'analyse.

	MIR	TIR	LIPS
Measurement time (s)	< 1	< 0.1	<0.1
Total ID- time (s)	1-10 samples/s	1-10 samples/s	1-3 samples/s
Needs surface preparation	Yes	No	No
Roughness Sensitivity	Yes	Yes	No
Coatings to be removed	Yes	Yes	Yes
Focus/Depth of the EM-field (cm)	± 3	± 2	± 1
Sensitivity to Geometry/Shape	No	Yes	Yes
Beam spot size (cm)	1-5	0.2	< 0.1
Minimum Sample Size (cm)	3 x 3	3 x 3	3 x 3
Moving Sample-Automation	< 2 m/s	< 1m/s	< 1 m/s
Distance from the sample (cm)	20-50	30	30
Sample destruction	No (longer exposure; yes)	Yes	Yes
Robustness	To be tested	To be tested	To be tested

Figure 25 : Tableau multi critères d'appareils de laboratoire en MIR, TIR, LIPS

Le noir de carbone ne pose pas de problème d'identification des polymères en moyen infrarouge (longueur d'onde entre 2.5 et 20µm), alors qu'il absorbe fortement le rayonnement en proche infrarouge (entre 0.7 et 2.5 µm) et ne permet pas l'identification de plastiques de couleur noire.

- Spectromètre MIR AOTF :
Il a été démontré dans cette étude que premièrement, la fenêtre réduite de longueurs d'ondes comprise entre 2.5 et 4 μm est suffisante pour identifier les liaisons C-H et N-H et distinguer parfaitement les polymères entre eux, deuxièmement le spectromètre avec un AOTF était plus économique et aussi fiable qu'un MIR-FT.



Photo 7 : Spectromètre MIR AOTF automatisé développé par ICB

- Spectromètre TIR :
La source d'émission de ce type de spectromètre est un laser à CO₂ qui émet un signal sur une longueur d'onde ponctuelle de 10,6 μm qui chauffe le polymère à identifier. La réponse à ce signal est caractéristique selon les propriétés spécifiques des polymères comme le coefficient d'absorption et la conductivité thermique, la capacité à s'échauffer et une distribution de température spécifique dans le temps. Ce signal-réponse est analysé par un système de thermographie infrarouge. Si le noir de carbone n'empêche pas la détection des polymères, il perturbe par contre l'analyse du signal à cause des différentes concentrations de noir de carbone dans les échantillons. Ce type de spectromètre n'a donc pas été retenu pour être intégré dans le ID- line pilote.

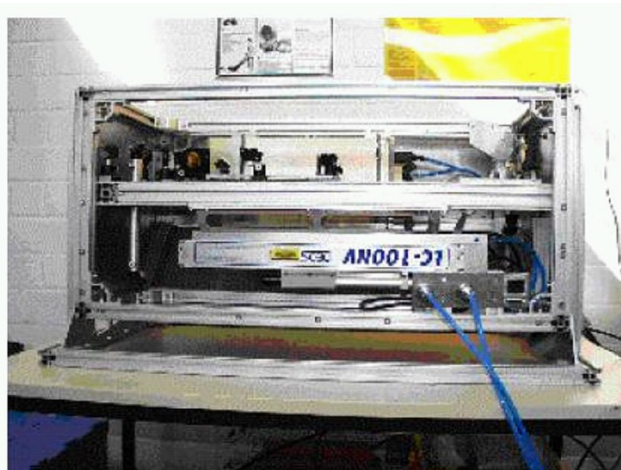


Photo 8 : Spectromètre TIR

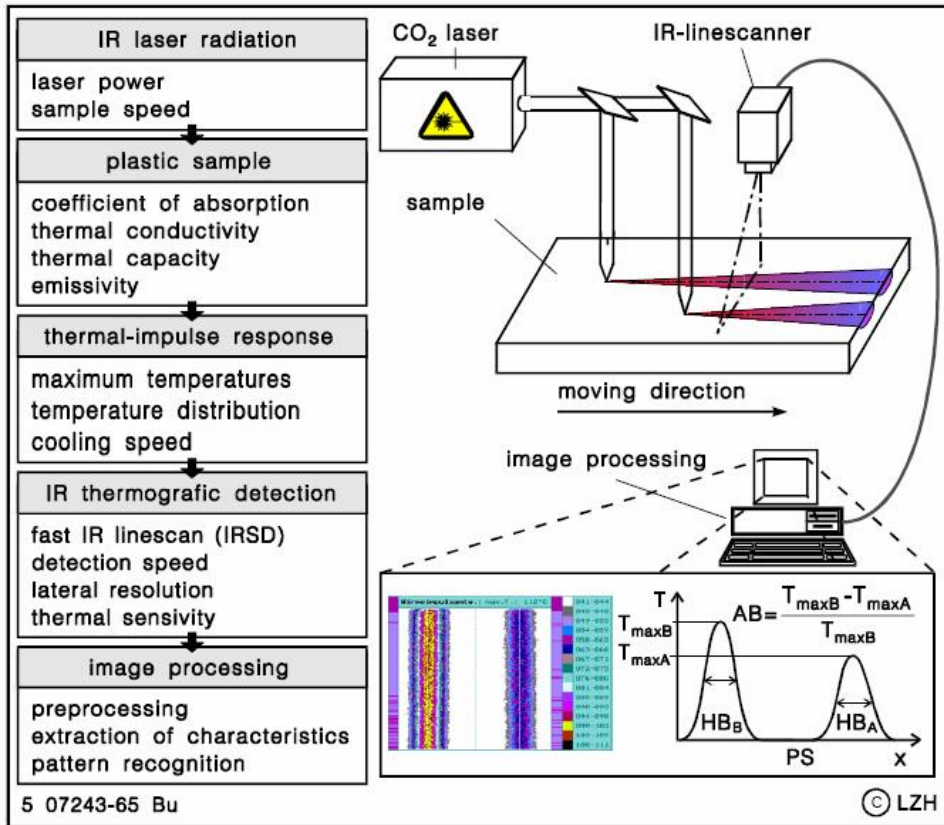


Figure 26 : Principe du spectromètre TIR

- Spectrométrie LIPS :

L'intégration de ce type de spectromètre dans le système pilote ID est la détection des charges incorporées dans les polymères comme la baryte, le talc, le carbonate de calcium, le verre ainsi que les retardateurs de flamme. (Voir figure suivante). Le calcium, par exemple, se retrouve dans tous les polymères. La spectrométrie à plasma induit par laser est caractérisée par l'analyse de l'émission lumineuse d'un plasma généré par un faisceau laser focalisé sur un échantillon à analyser. L'analyse se fait par séquence de longueurs d'onde sur une bande comprise entre 200 et 700nm (proche UV).

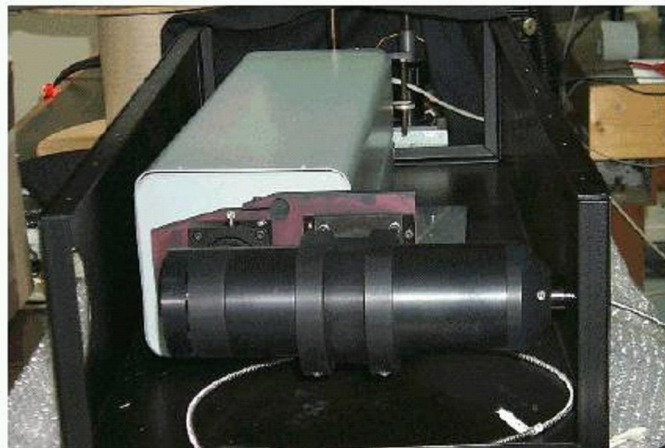


Photo 9 : Prototypé du spectromètre LIPS

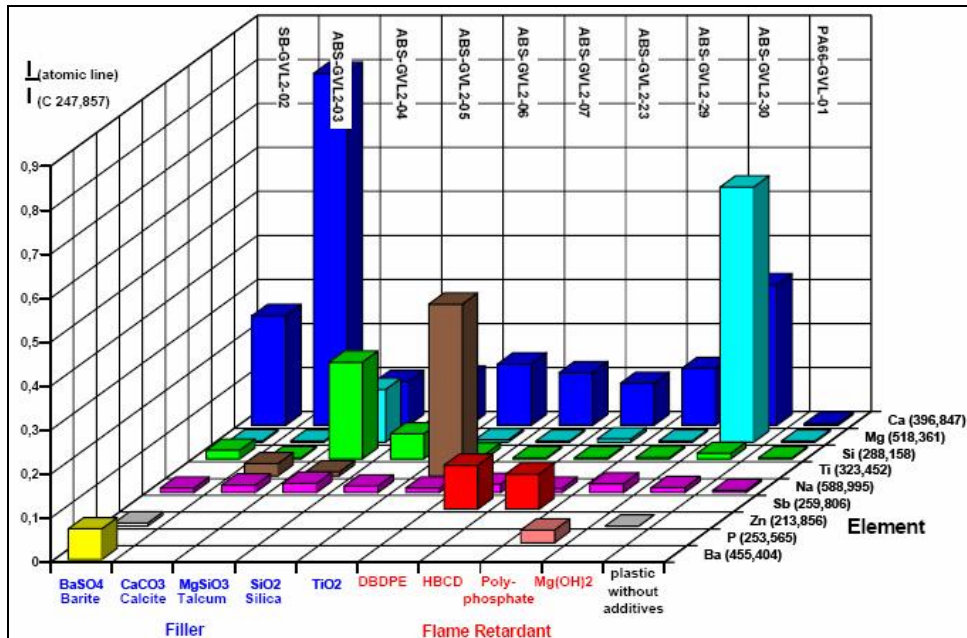


Figure 27 : Principaux additifs détectés par LIPS

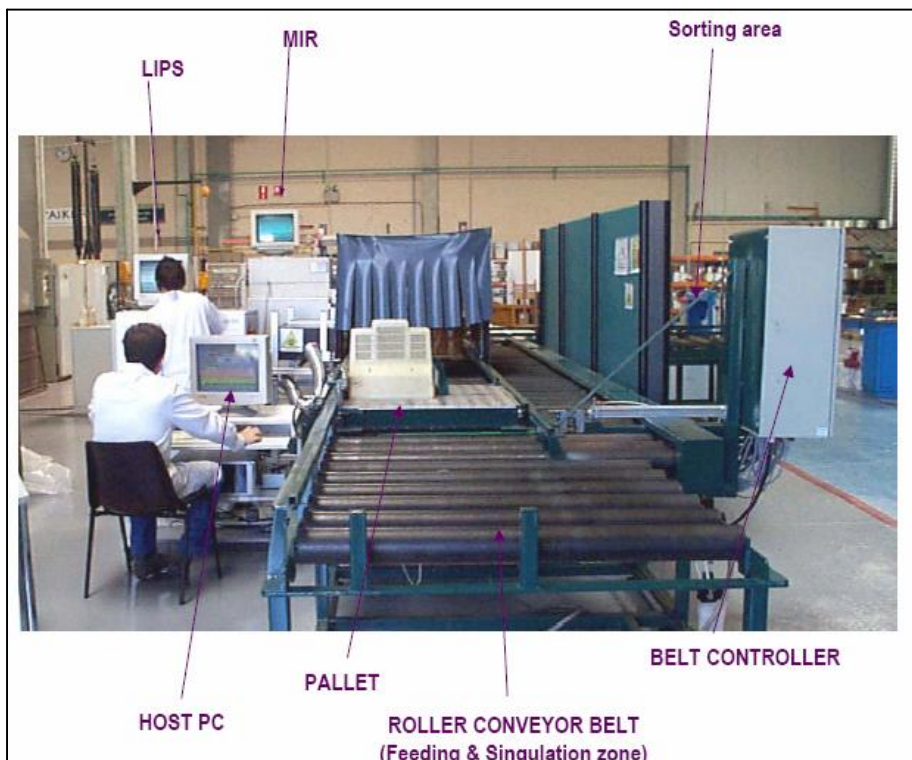


Photo 10 : Ligne pilote installée chez GAIKER

5.5.2.2.4 Synthèse

La spectrométrie Infra-rouge allie plusieurs avantages. Dans le NIR : automatisation et vitesses de détection compatibles avec un tri en flux continue mais opacité du noir de carbone. Dans le MIR, détection à travers le noir de carbone mais obligation à une préparation de l'échantillon et vitesse incompatible avec une détection en continu.

A l'heure actuelle, aucun des deux domaines de détection infrarouge ne permet de résoudre notre problématique mais des avancées technologiques probables dans le MIR semblent pouvoir apporter des solutions dans un avenir plus ou moins proche.

Nous n'avons pas trouvé dans la bibliographie de traceurs spécifiquement détectables en absorption. Beaucoup de types de traceurs seraient envisageables comme ceux que l'on trouve présentés à la figure 26 mais aussi des composés organiques.

5.5.3 Synthèse de l'état de l'art en spectrométrie par fluorescence et absorption

5.5.3.1 Données technique

Source	Détection	Débits/ temps de mesure	Distance	Traceur	Granulométrie	Concentration	Etat de surface	Prix machine
Rapport SUP'RT	RX	150kg/h et 10×10^{-2} s	10 mm	Chlore	10mm	1%	Même avec un très mauvais EdS	
Mogensen	RX	4 m3/heure		Organique/ Non Organique	30 à 60 mm			
Oxford Instrument	RX			Mg, Si, Ca				\$ 250 000
Austin AI	RX	1 à 5 T/h, 5×10^{-2} s		Mieux que Terres Rares		connue par Austin AI		
Spectro	RX			Rubidium, Strontium ou l'Yttrium		quelques ppm		
Université de Cranfield	UV	0,25 s		Vanadate d'yttrium, Sulfures de zinc, et un traceur organique	1 cm ²	10ppm pour un traceur inorganique et de 0.03 ppm pour un traceur organique.		
LNE (Lambert Claude)	UV	10^{-6} s (10 kHz)		Terres rares	1 cm ²			
British Petroleum	IR			Terres rares		0.001 à 1 ppm		
Bruker	NIR/MIR	1s en MIR			1 cm ²	inutile		
Pellenc sélective technologies	NIR	8 à 10T/h, soit $0,25$ à $0,3 \times 10^{-7}$ s	150mm		1 cm ²			

Tableau 4: Synthèse des données générales sur les performances des procédés d'identification et de tri des traceurs

Le tableau suivant récapitule les technologies les plus pertinentes de chaque domaine spectral (Rayon X, Ultra-violet, proche infrarouge et moyen infrarouge).

Détection	Entreprises	Débits	Surface d'analyse	Traceurs	Concentration	Taux de pureté
Rayon X	Austin AI	20 à 50 ms par pièces 1 à 5 t/h		Non divulgué	Non divulgué	
UV	LNE	10^{-6} s	1 cm ²	Terres rares	10ppm pour un traceur inorganique et de 0.03 ppm pour un traceur organique.	
NIR	Pellenc ST	$0,3 \times 10^{-7}$ s 6 à 8 t/h	1 cm ²			80 à 98 % selon les matières
MIR	Bruker	Pas d'automatisation	1 cm ²	Inutile	Inutile	

Tableau 5 : synthèse des performances

5.5.3.2 Tableau de synthèse qualitatif.

Détection OPTIQUE			
Type de rayonnement	Longueur d'onde	Type d'excitation mesurée	Commentaires
Rayon X	<100 nm	Electronique (fluorescence)	<ul style="list-style-type: none"> • ☺ Pas de problème avec le noir de carbone • ☺ Pas de problème d'état de surface • ☹ Limité à la détection d'élément de numéro atomique élevé • ☺ Bonne vitesse de détection • ☺ Lignes automatisées déjà existantes. • ☺ Traceurs potentiels déjà identifiés par certaines entreprises
Ultra violet UV Lointain Proche	100 à 200 nm 200 à 350 nm	Electronique (fluorescence)	<ul style="list-style-type: none"> • ☹ Risque de fluorescence de la matrice polymère pouvant nuire à la détection des traceurs • ☹ Fluorescence dans le visible, signal atténué par le noir de carbone • ☺ Lignes automatisées déjà existantes
Infra Rouge IR Proche Moyen Lointain	0.8 à 2.0 μm 2 à 16 μm 16 à 300 μm	Vibration des liaisons atomiques Electronique (fluorescence)	<ul style="list-style-type: none"> • ☹ Le noir de carbone gêne la détection dans le NIR • ☺ Peu de fluorescence de la matrice polymère. • ☺ Lignes automatisées déjà existantes et très performantes • ☺ Le noir de carbone ne gêne pas la détection dans le MIR. • ☺ Peu de fluorescence de la matrice polymère. • ☹ Lignes automatisées existantes • ☹ Nécessite une préparation de l'échantillon

5.5.4 Synthèse des résultats et évaluation des performances des traceurs

Tableau comparatif :

Le tableau suivant présente les points positifs et négatifs des différentes caractéristiques des traceurs identifiés par tri optique.

Identification	Traceurs organiques	Traceurs non organiques	Polymère Sans traceur
Détection	- +	- +	- +
Durée d'analyse	+	+	+ -
Intensité du signal émis	+ +	+	+
Discrimination	+	+	-
Vieillessement	-	+	0
Migration	-	+	0
Prix/quantité	+	-	0

- La détection d'un polymère est caractérisée par une absorption et une émission d'un signal lumineux par le traceur ou le polymère. La durée de détection est à différencier de la durée d'analyse du signal. La détection des traceurs et des polymères est rendue difficile lorsqu'il y a présence de colorants comme le noir de carbone mais il suffit d'augmenter la concentration du traceur dans la matrice polymère. L'identification des polymères de couleur noire sans traceur est aussi possible mais est limitée à l'analyse dans le moyen infrarouge pour un tri automatisé.
- La durée d'analyse du signal qui est reçu par la sonde dépend de la largeur de bande de longueur d'onde. Pour la détection d'un traceur, la bande de longueur est très étroite (signal monochromatique). En effet, l'émission se fait uniquement sur la longueur d'onde d'absorption qui est spécifique au traceur. Dans le cas d'une analyse sur la matrice du polymère, un balayage d'une large bande de longueur d'onde est nécessaire. C'est pour cela qu'on a un temps d'analyse plus court avec un traceur que sans traceur.
- La durée d'analyse peut être compensée par un décalage dans le temps de l'éjection du polymère identifié, temps qui correspond à la durée de l'analyse. Un temps relativement plus long d'analyse n'est donc pas forcément pénalisant.
- La discrimination des polymères dans lesquels est incorporé un traceur est meilleure que la discrimination des polymères sans traceur car la fluorescence des traceurs est très élevée et le système de détection est spécifique au traceur.
- La fluorescence des traceurs organiques est plus forte pour une même concentration que celle des traceurs non organiques. Ainsi il est possible d'avoir une concentration de

quelques ppm pour un traceur organique. Par exemple pour le traceur organique cité par une publication de l'université de Cranfield, la concentration optimum est de 0.3 ppm alors qu'elle est de 10 ppm pour les traceurs non organique.

- Les traceurs inorganiques sont par contre plus stables que les traceurs organiques, notamment au vieillissement. Le vieillissement reflète donc la dégradation du traceur dans le polymère. Cette dégradation entraîne une chute de l'intensité du signal absorbé et donc réémis par les traceurs organiques.
- La stabilité plus importante des traceurs inorganiques par rapport aux organiques se perçoit aussi dans leur répartition dans la matrice. En effet, les traceurs organiques ont tendance à migrer dans la matrice polymère. Il en résulte un matériau hétérogène.
- Le coût du traceur dépend de sa concentration, du prix de la matière mais aussi à la technique d'incorporation dans la matrice.

5.5.5 Conclusion sur la détection et le tri optique

A travers cet état de l'art nous avons abordé les différents systèmes de détection spectrométrique. Parmi ces systèmes, certaines technologies se distinguent pour répondre au cahier des charges prédéfini pour le tri du PP. Ainsi les technologies les plus intéressantes semblent être :

- 1) La fluorescence X, UV, IR : des lignes automatisées au stade industriel ou pilote existent déjà avec des vitesses de détection acceptables, des traceurs potentiels ont déjà été trouvés et le noir de carbone n'influence pas la détection pour la fluorescence X. Pour la fluorescence UV et IR, le noir de carbone ne permet pas d'identifier le traceur avec suffisamment de contraste. De même d'autres additifs contenus dans les polymères ainsi que les polymères eux-mêmes peuvent être fluorés et donc interférer avec le signal du traceur. Néanmoins, cette technologie demande d'aller plus loin dans une campagne d'essai avec les partenaires que nous avons contactés.
- 2) Le moyen infrarouge (MIR) : le noir de carbone ne gêne pas la détection mais les lignes automatisées n'existent pas. La technologie actuelle ne semble pas pouvoir permettre de résoudre notre problématique. Des technologies pourraient apporter des solutions dans l'avenir par l'utilisation de système d'analyse par diode par exemple et non pas par interférométrie et transformée de Fourier. La détection se fait à la surface du polymère et le rayon incident pénètre peu la matière à analyser, l'état de surface doit donc être propre. Ce domaine reste intéressant à condition de lui allier les avantages du proche infrarouge.
- 3) Le proche infrarouge (NIR) : Des lignes automatisées sont déjà existantes sur des plastiques clairs mais le noir de carbone constitue une barrière qui ne semble pas franchissable dans ce domaine de longueur d'onde. Il faut néanmoins attendre les conclusions des tests de Bruker avant d'éliminer complètement cette technologie.

Toutes ces technologies permettent une détection et un tri par discrimination positive d'un traceur du polypropylène (PP) dans un gisement de polymères mélangés. Les problèmes de débit et de taille des plaquettes sont résolus pour la détection en proche infrarouge, mais le noir de carbone reste la difficulté majeure de la détection spectrométrique. Seule la fluorescence peut passer cet obstacle.

Cet état de l'art doit être suivi par une phase de tests afin de déterminer les possibilités de chacune de ces technologies.

5.6 Tableau de synthèse sur la détection et le tri du système traceur/polymère

Détection	Stade industriel	Traceurs/polymère	Concentration	Etat de surface	Colorant	Faisabilité
Magnétique	☺	Traceurs magnétiques	0,1 à 1%	☺	☺	☺
Activation neutronique	☺	Terres rares, métaux	ppm	☺	☺	☺
Fluo X	☺	Terres rares, Cl, S, Ca	ppm	☺	☺	☺
Fluo UV	☺	Terres rares	ppm	☺	☹	☹
Absorption IR	NIR : ☺ MIR : ☹	∅ ∅	∅ ∅	☺ ☹	☹ ☺	☹ ☹

En conclusion, l'identification du système traceur/polymère est fiable en détection magnétique, neutronique et par fluorescence X car il n'y a pas d'interférences avec les additifs du polymère et notamment avec les colorants noirs. L'état de surface du polymère ne perturbe pas l'identification. De plus le traitement du signal est très rapide grâce à des capteurs adaptés et permettant d'identifier plusieurs particules simultanément. Des machines de tri automatisé existent et sont capables d'éjecter des particules à des débits permettant de traiter plusieurs tonnes par heure. A notre connaissance il n'y a pas de machines en activation neutronique comprenant de systèmes d'éjection en tri automatisé, de plus nous ne savons pas dans quelle mesure les propriétés du traceur ne sont pas modifiées lors de la détection ce qui pourrait nuire ainsi à une seconde identification.

Parmi les autres techniques, la détection en moyen infrarouge, n'est pas développée au stade du tri industriel automatisé, l'analyse du signal n'étant pas assez rapide. En proche infrarouge, la technologie de tri automatisé est développée au stade industriel, l'état de surface n'interfère pas sur l'analyse du signal mais la détection est possible seulement avec des polymères de couleur clair. En fluorescence UV la présence de colorants foncés affaiblit l'analyse du signal.

Il faut noter que pour la détection magnétique et la détection optique, les modes de tri mécanique sont différents, ils sont simultanés avec la détection dans le premier cas, ils nécessitent un système mécanique supplémentaire d'éjection par jet d'air, dans le deuxième cas. Pour la détection magnétique, une mesure de la variation du champ magnétique pourrait être envisagée, avec une éjection mécanique comme pour le tri optique mais aucune machine industrielle n'existe actuellement.

6 Caractérisation du polypropylène et incorporation de systèmes traceurs

6.1 Etat de d'art sur l'incorporation de traceur pour le tri des déchets plastiques

Du fait que nous nous intéressons aux déchets des Véhicules Hors d'Usage (VHU) et aux Déchets des Equipements Electriques et Electroniques (DEEE), nous situerons nos recherches en considérant le polypropylène (PP) comme matrice dominante de ces produits et déterminerons en attache le choix de traceurs à ce polymère.

Nous avons présenté précédemment différents procédés de tris existants ou prospectifs, qui détectent dans des chaînes automatiques la présence d'un système traceur dans les déchets plastiques. Nous proposons, par la suite, des systèmes traceurs introduits dans les polyoléfines, classées selon leur mode de détection. Et comme nous nous focalisons spécialement sur le polypropylène, nous définissons en amont les propriétés générales de celui-là.

6.2 Caractéristiques du polypropylène

Pour notre étude, nous avons choisi le polypropylène (PP) comme matrice de base de tous les mélanges avec des systèmes traceurs.

Le choix du PP, thermoplastique semi-cristallin, a été justifié par sa grande diffusion (environ six millions de tonnes en France), y compris dans les domaines de l'automobile et des équipements électriques et électroniques. Ce qui en fait un constituant majoritaire des déchets de ces industries. Ainsi, cette polyoléfine linéaire est majoritairement présente dans les plastiques à recycler parmi les VHU et les DEEE. De plus, il s'agit d'un des polymères les moins chers sur le marché (environ 1 €/kg).

Nous avons ainsi fait des recherches sur le PP et ses propriétés mécaniques, thermiques, chimiques,... puis sur l'évolution de ses propriétés si on lui ajoute des additifs pouvant jouer le rôle de traceur.

6.2.1 Propriétés générales

Ce thermoplastique commercial semi-cristallin, blanc et semi opaque est fabriqué dans une grande diversité de qualités plus ou moins modifiées. C'est une polyoléfine linéaire qui peut être comparée à bien des égards au polyéthylène haute densité (PEHD) et qui est fabriquée de manière très semblable. Les catalyseurs utilisés contrôlent si bien la stéréorégularité du polymère que les polypropylènes commerciaux sont très souvent fortement isotactique. La forme homopolymère du polypropylène est plus dure et résiste à des températures plus élevées que le PEHD mais sa résistance aux chocs est plus faible et il devient cassant en dessous de 10°C.

Les qualités des copolymères sont, de ce fait, préférées pour toute application soumise à des conditions de froid ou d'hiver. Ces copolymères ont une meilleure résistance aux chocs, à des températures plus basses que les homopolymères, au prix de très faibles réductions d'autres propriétés. Tout comme les polyéthylènes, le polypropylène résiste bien aux produits chimiques mais médiocrement aux U.V. (sauf s'il a été stabilisé ou protégé).

Les applications comprennent (pour les homopolymères) : les boîtiers d'appareils électriques, articles de ménage, emballages, boîtiers de cassettes ainsi que fibres, monofilaments,...; pour les copolymères : tuyaux, récipients, coques de bateaux, sièges et pièces pour automobiles, par exemple, les bacs d'accumulateurs et les pare-chocs bien que ceux-ci soient souvent fabriqués à partir de polypropylènes comprenant beaucoup plus d'élastomère [Plastiques et Composites, Synthèse PP].

Tableau 6. Propriétés générales du polypropylène [Plastiques et Composites]

Masse volumique (g/cm ³)	0.900 à 0.905
Indice de fluidité (g/10min)	0.2 à 100
T° de fusion (°C)	140 à 150
T° cristallisation	100 à 120
T° de fragilité	-50 à +20
T° de ramollissement	65 à 90
Module (GPa)	1.2
Module rigidité en flexion (MPa)	500 à 2000
Résistance à la rupture (MPa)	30-35
choc	6-25

Tableau 7. Propriétés du Polypropylène [Claude DUVAL, Technique de l'Ingénieur AM3320, 2006]

Polymère	T _g (°C)	Opacité	Résilience	Rigidité	Résistance chimique	Propriétés générales
PP	-10	Translucide	Cassant au-dessous de T _g	Moyenne	Excellente, très peu de solvants connus	Semi-cristallin, fond à 165 °C, densité réduite, facile à mettre en œuvre, reprise d'humidité insignifiante, remarquable résistance à l'hydrolyse, excellentes propriétés phoniques, prix modéré

6.2.2 Propriétés Physiques

Masse volumique

La masse volumique du polypropylène $\rho = 904 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ en fait le polymère industriel le moins dense. La masse volumique varie légèrement avec le taux de cristallinité qui dépend du taux d'isotacticité et des conditions de mise en œuvre.

Indice de fluidité

Pour les applications pratiques, on considère l'indice de fluidité à chaud (I F), mesuré à 230 °C sous une charge de 2,16 ou de 5 kg. Une valeur élevée de I F correspond à une faible viscosité à l'état fondu et à une faible masse molaire.

Propriétés thermiques

La température de fusion des homopolymères et des copolymères à blocs est d'environ 165 °C. Celle des copolymères statistiques est inférieure et de l'ordre de 145 °C. Ces températures permettent de comprendre que les corps creux soient aptes au remplissage à chaud et que les objets soient stérilisables.

Les zones amorphes du polymère ont un comportement qui dépend de la température et en particulier de la température de la transition vitreuse T_g. Quelques degrés en dessous de T_g le matériau devient fragile et cassant. Or, la température T_g de l'homopolymère est $\sim +5 \text{ °C}$ ce qui interdit certaines applications (pare-chocs automobile). Par contre, les copolymères statistiques ont une température T_g $\sim 5 \text{ °C}$ et certains copolymères à blocs $\sim 30 \text{ °C}$.

On utilise industriellement la température de ramollissement Vicat (norme NF EN ISO 306). Elle dépend du taux de cristallinité et est inférieure d'environ dix degrés à la température de fusion (tableau suivant).

Tableau 8 : Propriétés Physiques du Polypropylène [Plastiques et Composites]

Absorption d'eau - équilibre (%)	0,03
Densité (g cm ⁻³)	0,9
Indice de réfraction	1,49
Indice limite d'oxygène (%)	18
Inflammabilité	HB
Résistance aux ultraviolets	Mauvaise
Résistance à la radiation	Passable

Tableau 9. Propriétés physiques du Polypropylène [Claude DUVAL]

Propriété	Valeur(s)	Commentaire
Masse volumique	$\rho = 904 \text{ kg.m}^{-3}$	Varie légèrement avec le taux de cristallinité.
Propriétés thermiques	Température de fusion : $T_f = 165^\circ\text{C}$. Température de la transition vitreuse : $T_g \sim 5^\circ\text{C}$. Ramollissement Vicat sous 1 kg T = 150 à 155 °C	Les copolymères statistiques ont une T_g vers -5°C et certains copolymères à blocs vers -30°C . On utilise industriellement la température de ramollissement Vicat (norme NF EN ISO 306), qui dépend de la cristallinité.
Propriétés 'barrière'	Absorption d'eau < 0,05% Perméabilité aux gaz : $\text{H}_2 : 0,49 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{Pa.s}$ $\text{O}_2 : 0,75 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{Pa.s}$ $\text{N}_2 : 0,37 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{Pa.s}$	Bonne barrière à l'eau. La perméabilité aux gaz dépend de la cristallinité et de l'orientation des macromolécules des objets fabriqués.

6.2.3 Propriétés mécaniques

Rigidité

Les polypropylènes homopolymères présentent une rigidité élevée à la température ambiante. La rigidité du polypropylène homopolymère à 100°C est comparable à celle d'un polyéthylène basse densité à température ambiante.

Résistance au choc

Le comportement au choc du polypropylène dépend de sa composition, de sa masse moléculaire, de l'orientation moléculaire et du degré de cristallinité.

La résistance au choc d'un polypropylène augmente avec sa masse moléculaire et varie dans le même sens que la température. La tendance à la fragilité apparaît d'autant plus vite que la masse moléculaire est faible.

Dans le cas d'applications à basse température, il y a lieu d'utiliser des copolymères séquencés qui conservent de bonnes propriétés à des températures inférieures à 0°C .

Caractéristiques en traction et en flexion répétée :

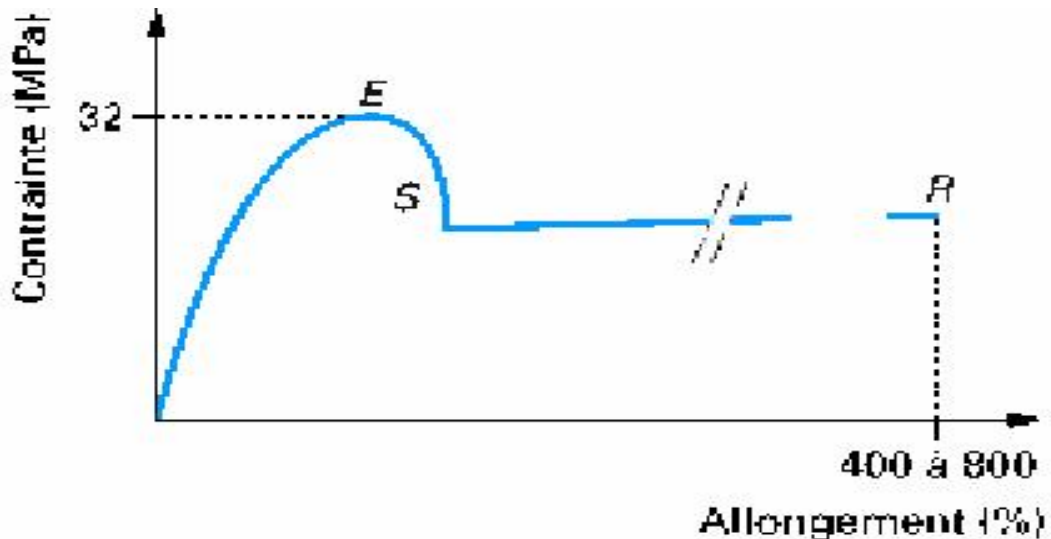
La cristallinité élevée du polypropylène lui confère de bonnes propriétés en traction. Le comportement du polypropylène est fortement influencé par la vitesse d'étirage.

Dureté :

La dureté du PP est supérieure à celle des polyéthylènes. Les articles de PP ont une surface brillante et leur résistance à la rayure est excellente. La résistance à l'abrasion est également bonne et voisine de celle des polyamides.

Comportement en traction

Lors d'un essai de traction sur une éprouvette ISO, nous constatons 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, voir figure suivante [Claude Duval].



Essai de traction à 5 cm/s sur une éprouvette ISO moulée par injection avec refroidissement par moule à 30°C

Figure 28 Courbe de traction d'une éprouvette en polypropylène

- E : seuil d'écoulement
- S : striction
- R : rupture

Le PP a ce type de loi de comportement au voisinage de la température ambiante : le maximum ou seuil d'écoulement haut (E) correspond à l'apparition du phénomène de striction. Une réduction de section pouvant aller jusqu'à 1/3 s'amorce et se propage ensuite, au seuil d'écoulement bas (S) à charge quasiment constante, jusqu'à dans les têtes d'éprouvettes, avant d'atteindre la rupture. Cet étirage se traduit par une très forte orientation moléculaire.

Tableau 10. Propriétés Mécaniques [Plastiques et Composites]

Propriétés	Unités	PP homopolymère		PP copolymère		PP copolymère statistique
				séquenté		
Masse volumique	g/cm ³	0,905	0,900	0,900	0,900	0,900
Indice de fluidité -230°C 2,16 kg-	g/10 min	2,5	50	3	40	5
Contrainte à la traction au seuil d'écoulement	MPa	32	-	24	24	24
Allongement à la rupture	%	800-1000	-	800-1000	-	-

Module d'élasticité en traction	MPa	1200-1000	-	1000	-	-
Rigidité en torsion à 100°C	MPa	-	80	48	70	29
Température de fragilité à froid	°C	20	20	-35	-2	0

Tableau 11. Tests sur les propriétés mécaniques [Plastiques et Composites]

Coefficient de frottement	0,1-0,3
Dureté - Rockwell	R80-100
Elongation à la rupture (%)	150-300, pour film biax. >50
Module de tension (GPa)	0,9-1,5, film biax 2,2-4,2,
Résistance aux chocs - IZOD (J m ⁻¹)	20-100
Résistance à l'abrasion - ASTM D1044 (mg/1000 cycles)	13-16
Résistance à la traction (MPa)	25-40, pour film biax. 130-300,

6.2.4 Propriétés chimiques – corrosion

Absorption d'eau

L'absorption d'eau par le PP est très faible, voir tableau suivant.

Tableau 12. Absorption d'eau par le PP [Claude Duval].

Temps d'immersion	Température	Norme	Absorption d'eau (%)
24 h	ambiante	NF EN ISO 62	< 0,05
96 h	ambiante	NF EN ISO 175	0,05

Les propriétés et les dimensions des articles en PP sont donc indépendantes des variations d'humidité de l'atmosphère.

Résistance chimique

La résistance chimique du polypropylène est excellente. Par exemple le matériau pourra être employé pour l'emballage de détergents et de cosmétiques.

Le PP n'a pas de solvant à température ambiante. Il n'est pas attaqué par les solutions aqueuses de sels minéraux, par les bases et les acides minéraux dilués à température inférieure à 60°C.

Parmi les composés chimiques qui attaquent le PP, on peut citer les produits suivants :

acides minéraux : l'acide nitrique fumant à la température ambiante, l'acide sulfurique concentré au-dessus de 60 °C ;

composés organiques : le tétrachlorure de carbone, le trichloroéthylène, l'acétate de butyle, à température ambiante.

Les producteurs de PP publient, en général, dans leurs notices des tableaux concernant la résistance chimique de leurs produits.

Fissuration sous contrainte

Le polypropylène est très résistant au stress-cracking , c'est-à-dire qu'il se fissure difficilement sous contrainte en présence de tensioactifs. Dans ce domaine, ses propriétés sont très supérieures à celles du polyéthylène.

Les copolymères résistent mieux à la fissuration que les homopolymères. Une résine de masse molaire élevée a une meilleure résistance à la fissuration qu'une résine de masse molaire faible.

Oxydation

Les polypropylènes non traités sont très sensibles à l'oxydation. Il faut donc leur adjoindre des antioxydants. Le cuivre est un catalyseur de la dégradation du polypropylène. Il faut donc éviter les inserts contenant ce métal.

Résistance aux ultraviolets

Le PP est très sensible aux radiations UV et se dégrade rapidement. Cette dégradation se manifeste par une perte de brillance et une diminution des propriétés mécaniques des objets fabriqués. En conséquence, pour les applications en extérieur du PP, la résine doit être protégée contre les radiations UV (figure suivante). Les fabricants ont mis au point des stabilisants anti-UV très efficaces pour le PP, connus sous la désignation HALS (hindered amine light stabilizers) qui sont des stabilisants aminés à empêchement stérique.

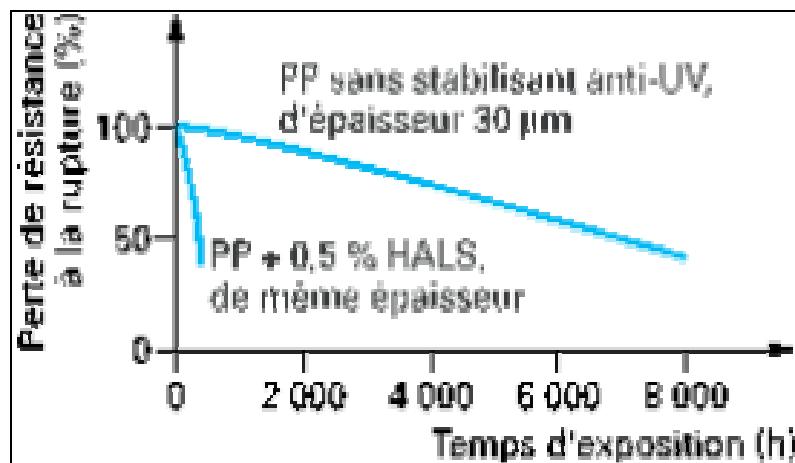


Figure 29. Essai de vieillissement accéléré : perte de la résistance à la rupture en fonction du temps d'exposition à la lampe au xénon [Claude Duval]

6.2.5 Propriétés électriques

Le PP est un polymère non polaire. En conséquence, c'est un très bon isolant électrique quel que soit sa cristallinité ou sa masse molaire.

Tableau 13. *Propriétés physiques du Polypropylène* [Claude DUVAL]

Propriétés	Polypropylène homo et copolymère
Permittivité relative à 10^6 Hz	2,2 – 2,3
Facteur de pertes diélectriques à 10^6 Hz	$3 \cdot 10^{-4}$
Rigidité diélectrique	40
Résistivité transversale	$> 10^{16}$
Constantes diélectriques à 1 MHz	2,2-2,6
Facteur de dissipation à 1 MHz	0,0003 - 0,0005
Résistance diélectrique ($kV \text{ mm}^{-1}$)	30-40
Résistivité de surface (Ohm/carré)	10^{13}
Résistivité volumique (Ohm.cm)	10^{16} - 10^{18}

Chaleur spécifique ($J \text{ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$)	1700 - 1900
Coefficient d'expansion thermique ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	100-180
Conductivité thermique à 23C ($W \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	0,1-0,22
Temp. de déflexion à la chaleur - 0,45 MPa ($^{\circ}\text{C}$)	100-105
Temp. de déflexion à la chaleur - 1,8 MPa ($^{\circ}\text{C}$)	60-65
Temp. maximale d'exploitation ($^{\circ}\text{C}$)	90-120
Temp. minimale d'exploitation ($^{\circ}\text{C}$)	-10 à -60

6.2.6 Propriétés avec des additifs

De nombreux additifs sont utilisés avec le PP pour en améliorer les propriétés. Il peut s'agir d'autres polymères ou bien d'une charge organique ou inorganique.

Tableau 14. Caractéristiques de différents polypropylènes chargés, renforcés et modifiés par des élastomères [Claude DUVAL]

Propriété	Norme	PP (homopolymère)		PP modifié par un élastomère
		+ 40 % talc	+ 30 % fibres de verre	
Masse volumique ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	NF T 51-063	1 210	1 140	898 à 900
Propriétés thermiques				
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	NF EN ISO 3146	158 à 168	168	150 à 168
Température de ramollissement Vicat sous 1 kg ($^{\circ}\text{C}$)	NF EN ISO 306	160	160	130 à 145
Température maximale d'utilisation ⁽¹⁾ ($^{\circ}\text{C}$)		100	100	100
Conductivité thermique ($W \cdot \text{m}^{-1}$)	NF X 10-	0,51	0,27	0,22

· K ⁻¹)	021			
Capacité thermique massique (J · kg ⁻¹ · K ⁻¹)		1 340	1 340	1 700
Coefficient de dilatation linéique (K ⁻¹)	ISO 11359-2	0,8 × 10 ⁻⁴	0,8 × 10 ⁻⁴	1,1 × 10 ⁻⁴
Propriétés mécaniques				
Contrainte au seuil d'écoulement en traction (MPa)	NF EN ISO 527	31 à 33		11 à 28
Résistance à la rupture (MPa)	NF EN ISO 527	29 à 35	70	18 à 35
Allongement à la rupture (%)	NF EN ISO 527	3 à 8	1 à 3	200 à 700
Résistance en flexion (MPa)	NF EN ISO 178	49 à 68	80 à 98	21 à 42
Module de Young en traction (MPa)	NF EN ISO 527	3 150 à 4 025	6 500 à 7 000	350 à 1 050
Résistance au choc (Charpy) à 23 °C ⁽²⁾ (kJ/m ²)	NF EN ISO 179	4	6	30
Propriétés électriques				
Facteur de dissipation diélectrique (tan δ) à 10 ⁶ Hz	NF C 26-230	2,51	2,62	2,2
Rigidité diélectrique (MV/m)	PR NF EN 62062	95	50	70
Résistivité transversale (Ω · cm)	NF C 26-215	> 10 ¹⁶	> 10 ¹⁶	> 10 ¹⁶
(1) En service continu.				
(2) Sur éprouvettes entaillées.				

D'autres additifs sont utilisés avec le PP, les changements de propriétés qu'ils apportent aux polypropylène, sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 15. Propriétés du Polypropylène avec des additifs

Additif (s)	Modification(s)
Talc	améliore la résistance au fluage et la rigidité.
Mica	améliore la stabilité dimensionnelle, les propriétés électriques et thermiques.
Alumine Oxyde de zinc Antimoine	utilisés sous forme de poudres fines comme charges du PP permettant de diminuer le prix de revient et d'augmenter la densité de la matière plastique.
Dioxyde de titane Oxyde de zinc	barrière anti-UV qui améliore la résistance au vieillissement et confère au PP de bonnes propriétés de résistance à l'eau et à la chaleur.
Fibre d'oxysulfate de magnésium Fibres de verre	sous forme de fibres courtes et conviennent au renforcement du PP.
Noir de carbone	utilisé à la fois comme colorant, pigment, barrière anti-UV, antioxydant ; la conductivité thermique augmente avec l'augmentation du taux de charges et la conductivité électrique augmente avec l'augmentation du taux de carbone et avec la finesse des particules.
Charges métalliques	rendent conducteurs de l'électricité ou de la chaleur les matériaux

	plastiques et sont employées en particulier pour la protection électromagnétique de divers dispositifs.
Aluminium Cuivre	améliorent l'usinabilité, les conductivités thermiques et électriques.
Fer Zinc	améliorent la résistance à l'abrasion.
Magnésium	utilisé dans les applications pyrotechniques.

6.2.7 Stabilisants du polypropylène

On va essayer de voir si un stabilisant du PP pourrait jouer le rôle de traceur :

Effect of hydroperoxide decomposer and slipping agent on recycling of polypropylene [Ashwini K. Agrawal et al., 2004], est une étude qui traite du PP standard recyclé et est produit en laboratoire par des opérations d'extrusion et de granulation répétées. Un essai a été réalisé pour stabiliser le mélange recyclé en ajoutant un peroxyde décomposeur (0.3-0.5wt % de triphénylphosphite, TPP) et un agent de glissement (2wt% de stéarate de zinc). Cet effet de stabilisation est dû à la décomposition d'hydroperoxydes instables en compounds stables dans le matériau recyclé grâce au TPP et à une production plus basse de nouveaux radicaux créés avec le stéarate de zinc. Une autre étude [Maiti S. N., Mahapatro P. K., 1990] par thermogravimétrie (TGA) a montré que l'addition de poudre de nickel au polypropylène permettait d'augmenter la stabilité thermique du polymère.

On pourrait à priori considérer les stabilisants suivants comme traceurs potentiels:

- triphénylphosphite
- stéarate de zinc
- poudre de nickel

Si on s'intéresse aux effets toxiques de ces matériaux, le triphénylphosphite fait partie de la liste « grise » de Renault des substances interdites ou soumises à des restrictions ainsi que le nickel. L'exposition chronique au nickel serait un facteur de risque de cancer du poumon, inscrit à ce titre dans les tableaux de maladies professionnelles. Le contact au nickel aurait un effet allergisant chez certaines personnes. Ce métal a été exclu de l'alliage utilisé pour les nouvelles pièces de monnaie européennes [encyclopédie Wikipédia,]. D'après la CSST-Service du répertoire toxicologique- [CSST, 2006], le stéarate de zinc, de formule moléculaire brute $Zn(C_{36}H_{70}O_4)$ est une poudre blanche souvent utilisée dans les cosmétiques qui peut, quand elle est absorbée par les voies respiratoires, provoquer un oedème pulmonaire et avoir comme effets aigus ou chroniques : pneumonie, granulomatose pulmonaire, pneumonite chimique, fièvre, toux, difficultés respiratoires, cyanose (bleuissement) mais toutes ces informations sont à relativiser: en effet le stéarate de zinc est souvent utilisé dans les produits cosmétiques et on aura peu de chance de l'inhaler.

Le stéarate de zinc peut être commandé par Aldrich : (pages 2475-2476, référence 307564-25G/1KG/3KG du catalogue 2005-06) mais le prix n'est pas indiqué. Le nickel en poudre peut aussi être commandé par Aldrich : par exemple, de la poudre de granulométrie $3\mu m$ et de pureté 99.7% (page 1743, référence 266981-100G) coûte 32.7 euros les 100gr.

6.3 Incorporation du système traceur dans le polypropylène

6.3.1 Spécificités des traceurs utilisant la fluorescence UV

Marking of products with fluorescent tracers in binary combinations for automatic identification and sorting [Ahmad S. R., 2000], A new technology for automatic identification and sorting of plastics for recycling [Ahmad S. R., 2004] et The high speed and positive identification of polymers, and variants of polymers, by the detection of fluorescent tracers

[Overton Barry W., 1997], identifient les critères de choix de traceurs qui doivent répondre à des caractéristiques spécifiques :

Le traceur doit être incolore (ne doit pas « fluorer » sous éclairage normal et doit absorber dans le spectre visible)

Il doit être compatible

La bande de longueur d'onde d'excitation doit être commune entre traceur (330 à 390 nm) et source. (chaque absorption dans la gamme du visible devra être minimale pour obtenir une teinte colorée dans les plastiques)

Le rendement de fluorescence doit être élevé

Les bandes d'émission doivent être bien séparées

Les pics d'émission doivent différer des autres traceurs sélectionnés d'au moins 5 à 10 nm pour assurer une discrimination efficace. (Longueur d'onde (λ) des pics = 450nm)

Le traceur ne devra pas réagir chimiquement et entraîner des changements de propriétés dans des limites acceptables

Les caractéristiques du spectre d'émission ne doivent pas se chevaucher et les signatures spectrales doivent rester identifiables quand on introduit les traceurs en combinaison.

6.3.2 Expérience de tri avec marqueurs UV

Un extrait tiré du livre Polymer Recycling [Scheirs John, 1998], traite du marquage fluorescent utilisé pour identifier les polymères. Il est possible d'utiliser un système de code binaire pour augmenter le nombre de combinaisons d'identification. Mais un problème se pose quand on mélange les polymères (le code du HDPE et du PP mélangés peut donner le code du PS). L'incorporation de marqueurs UV dans le PVC a été réalisée par Hidalgo et al. Les chercheurs ont greffé du 2-thionaphtolate de sodium et du p-thiocresolate de sodium sur du PVC par substitution nucléophile en extrusion réactive. Le spectre du thiocresolate greffé-PVC présente une absorption maximale dans une région $< 300\text{nm}$ et celle du thionaphtolate greffé-PVC dans la région de 360nm . Cette méthode est donc sujette à des interférences par des échantillons de PVC contenant des molécules absorbant dans l'UV ou des pigments qui peuvent absorber comme les échantillons marqués.

A new technology for automatic identification and sorting of plastics for recycling [Ahmad S. R., 2004] traite d'une technique basée sur l'identification optique de signatures fluorescentes de colorants incorporés dans les matériaux sous forme de traceurs avec une certaine concentration. Trois traceurs commerciaux ont été choisis pour leur bonne absorbance entre 310 et 370 nm et leur bonne fluorescence dans le spectre visible. Ils présentent des combinaisons binaires, sont compatibles et non réactifs avec les polymères et n'affectent pas leur transparence.

Le système était constitué d'un capteur pouvant trier des bouteilles de 300 mm de longueur à une vitesse de convoyeur de 3.5 m/s et avec une pureté de 95%. Des problèmes liés à des irrégularités ou aux traitements des données informatiques pour travailler à haute vitesse, sont survenus.

L'identification optique était basée sur une excitation par lumière UV et a permis de voir les caractéristiques de traceurs fluorescents. La lumière UV était émise à une longueur d'onde choisie, l'émission du traceur a ensuite été détectée par un photodétecteur, transmise et traitée. Les détecteurs produisaient des codes binaires dépendant de la combinaison binaire des traceurs dans le produit. (Le spectre fluorescent du traceur AB était la combinaison des spectres des traceurs A et B). Les signatures d'émission étaient distinctes avec une haute absorbance dans l'UV et une basse dans le visible. La plupart des traceurs présentaient une bonne stabilité thermique dans les polymères PP, LDPE, HDPE, PVC, PET et PS mais étaient instables quand ils étaient mélangés avec du PU. Le système capteur fluorescent était constitué de 4 unités de détection optique montées sur l'axe du faisceau d'excitation. Chaque détecteur était constitué d'un filtre d'interférence ayant une fenêtre de transmission correspondant à la bande d'émission du traceur sélectionné.

De petites bouteilles de PE, PVC, PET, PP incolores ou colorées ont été testées. Des marqueurs de concentration comprise entre 0.5 et 20 ppm avec des combinaisons binaires différentes ont été utilisé avec une vitesse maximale du tapis de 3.5m/s. Le programme informatique a permis de localiser l'objet, de mémoriser sa position, détecter le traceur, scanner la bouteille et l'éjecter par jets d'air dans le conteneur correspondant. La technique mérite toutefois d'être encore travaillée pour être plus efficace et toucher plus de secteurs.

6.3.3 Systèmes traceurs UV

Les recherches bibliographiques ont donné très peu de renseignements sur les types de traceurs utilisés. D'après un rapport de synthèse [PIRA International, 1997] sur l'identification et la séparation de plastiques dans les déchets mélangés réalisé par PIRA International (UK) en partenariat avec Cranfield University (UK), le CNRS, le Laboratoire National d'Essais, APME (Belgique) et Integrated recycling Systems Limited, on apprend que 3 traceurs ont été testés pour marquer différents types et catégories de polymères : 2 traceurs organiques (0.3ppm)(QHK66 et QHK63) de Phosphor Technology Ltd, UK, et un colorant organique de Riedel de Haen, Allemagne. Nous avons pu apprendre que ces codes correspondaient respectivement à du YVO4 : Eu et YVO4 : Dy en contactant Phosphor Technology par mail (voir annexes).

La coumarine

Real-time monitoring of diffusion in polymer films using fluorescent tracer [Krongauz V. V. et al., 2003] traite d'une méthode non destructive de contrôle en temps réel de la diffusion de petites molécules dans des films polymères (copolymères poly(méthyl méthacrylate) et styrène-isoprène-styrène. Cette méthode est basée sur la détection d'un traceur fluorescent : 7-diéthylamino-4-méthyl coumarin et les coefficients de diffusion trouvés sont respectivement $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Propriétés :

Dans une définition donnée par l'encyclopédie Wikipédia, la coumarine est une substance organique aromatique de formule $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$ (composition élémentaire : 73,96 % C + 21,90 % O + 4,14 % H) et les propriétés physico-chimiques sont les suivantes : Masse molaire : 146,15 g ; Point de fusion (1013 hPa) : 342 K (69 °C) ; Point d'ébullition (1013 hPa) : 573 K (300 °C) ; Hydrosolubilité : faible (2,5 g par dm^3 d'eau froide et 20 g/dm^3 d'eau portée à ébullition) ; Cristallographie : solide formé de cristaux orthorhombiques. On a aussi fait des recherches pour connaître les propriétés de ce matériau notamment en présence de PP mais peu d'informations ont été trouvées à ce sujet : Synthesis and Study of the Absorption and Luminescence Properties of Polymers Containing Ru(BpyMe₂)₃²⁺ Chromophores and Coumarin Laser Dyes [Serin Jason et al., 2002] traite de polymères contenant de la coumarine et des chromophores Ru(BpyMe₂)₃²⁺ synthétisés par greffage ou polymérisation. La solubilité des polymères fabriqués à partir de monomères contenant des Ru était supérieure à celle des polymères obtenus par greffage des complexes à base de Ru sur des pré-polymères contenant des Bpy. A noter aussi une absorption et des propriétés luminescentes améliorées grâce à une énergie de transfert très efficace (>95%) entre les colorants donneurs de la coumarine et les chromophores de ruthenium. Studies on laser action from polymeric matrices doped with coumarin 503 [Costela A. et al., 1998] parle des propriétés de la coumarine 503 (C503) dissoute dans un homopolymère pur, le poly(méthyl méthacrylate), et des copolymères de méthyl méthacrylate avec du 2-hydroxyethyl méthacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, et du styrène. Les échantillons étaient excités à 337 nm avec des pulses « laser » de 1.2-mJ. L'influence sur la C503 des paramètres de performance du laser tels que la concentration de colorant, la viscoélasticité de la matrice, et le degré d'interactions des chaînes polymères ont été étudiés. Dans l'article Pharmacological and biochemical actions of simple coumarins: Natural products with therapeutic potential [Hoult J. R. S. et Miguel P., 1996], 1300 dérivés de coumarines ont été

identifiées comme étant de source naturelle et présentant des propriétés pharmacologiques et thérapeutiques qui dépendaient du motif de substitution.

Toxicité :

Dans une définition donnée par l'encyclopédie Wikipédia, la toxicité de la coumarine de base est : nocif (DL50 d'environ 500 mg/kg pour le rat et le cochon d'Inde). De nombreux dérivés de coumarine semblent être toxiques : D'après un rapport de la commission de la santé et de la sécurité du travail [CSST, 2006], le (phényl-1' acethyl-2' éthyl)-3 hydroxy-4 coumarine (ou 2-1-benzopyran-2-one,4-hydroxy-3-(3-oxo-1-phénylbutyle)- ou 3-(alpha-acétonylbenzyle)-4-hydroxycoumarine), plus connu sous le nom de warafin de formule $C_{19}H_{16}O_4$, serait instable : chauffé au point d'ébullition, il se décompose en émettant un gaz toxique: le monoxyde de carbone, incompatible avec des agents oxydants forts (provoquant incendies et explosions) et toxique (possibilités d'anorexie, de nausées et de vomissements; effets cumulatifs: éruptions et lésions cutanées, hématomes aux bras et aux jambes, pâleur, douleurs au dos, aux membres et à l'abdomen, saignement du nez et des lèvres, hématurie, hémorragie de la rétine (possible), hémorragies gastro-intestinales, dommages vasculaires, défaillance circulatoire, mort). Pesticide Toxicity Profile: Coumarin and Indandione Rodenticides [Fishel F. M., 2005] parle aussi du caractère toxique du warafin.

Dans French pharmacovigilance survey evaluating the hepatic toxicity of coumarin [Andréjak M. et al., 1998], The Food and Drug Administration a interdit l'utilisation de coumarine dans la nourriture à cause d'un rapport montrant que la coumarine produisait de l'hépatotoxicité chez les rongeurs. La suspicion vis-à-vis de ce matériau a augmenté avec les tests de toxicité conduits par le National Toxicology Program (US). Ainsi cette étude indique que l'absorption de coumarine par la peau est significative [Yourik J. J. et al., 1997].

Dans les années 90, des essais biologiques ont montré que des doses élevées de coumarine introduites par voix orale, pouvaient entraîner des effets toxiques chez les rongeurs, notamment des tumeurs du foie chez des rats et souris. Depuis, de nombreuses recherches ont été effectuées concluant que la coumarine ne réagissait pas avec l'ADN et que ces tumeurs étaient attribuées à une hyperplasie (augmentation de la masse d'un organe ou d'une portion d'organe due à une augmentation anormale du nombre des cellules qui le composent). L'évaluation d'un risque de cancer a aussi été présentée, confirmant la relative sûreté de la coumarine vis-à-vis de cette maladie (d'après A safety assessment of coumarin taking into account species-specificity of toxicokinetics) [Felter S. P. et al., 2005]. De même, Coumarin Metabolism, Toxicity and Carcinogenicity: Relevance for Human Risk Assessment [Lake B. G., 1999] rassure, puisque la coumarine, issue de la nourriture (on en trouve dans certaines plantes ou épices) ou de produits cosmétiques, se révèle inoffensive pour l'homme. La 3-(4-Maleimidylphenyl)-4-methyl-7-diethylamino coumarine (CPM) est un agent fluorescent qui s'est révélé non toxique sur des cellules de hamster chinois V-79 (2×10^5 cellules/millilitre) exposées à 2.5 g/millilitre pendant 30 minutes [Olive P. L. et al., 1983]. Une autre étude a montré une hépatotoxicité potentielle d'une coumarine synthétique (benzopyrone), cela pouvant être dû à la production d'une métabolite réactive chez quelques patients présentant une déficience de « coumarin-7-hydroxylation ».

Commande :

On a vu que l'on pouvait trouver différents types et prix de coumarines dans le catalogue Aldrich 2005-06: il dispose d'une quinzaine de coumarines différentes (pages 731-732 et 898), beaucoup utilisées comme colorant laser. Par exemple, les coumarine 1 ou 7-diethylamino-4-methylcoumarine, 99% coûtent 22.7 euros les 5gr (référence D87759-5G) et 66.5euros les 100gr (référence D87759-100G)

Systèmes traceurs inorganiques

Les molécules organiques posent plus souvent des problèmes de migration dans l'air, dans l'eau,...mais peuvent être identifiables par fluorescence UV et ont l'avantage de pouvoir être utilisées en moins grande quantité tandis que les molécules minérales peuvent

être détectées par tri magnétique, courants de Foucault,...mais peuvent présenter un inconvénient au niveau de la quantité de matière (il faut au moins 1 à 2 % de fer pour qu'il soit détectable), ce qui entraînera un problème d'incorporation, de transformation, de cadence,... Les métaux peuvent être intéressants car, s'ils ont des propriétés magnétiques, on va pouvoir les utiliser pour une détection magnétique

Toujours tiré de la publication *The high speed and positive identification of polymers, and variants of polymers, by the detection of fluorescent tracers* [Overton B. W., 1997], les chercheurs ont remarqué, lors de l'expérience, que les traceurs organiques donnaient les signaux fluorescents les plus forts mais les inorganiques offraient une meilleure stabilité dans le temps et le spectre d'émission pouvait être contenu dans le spectre de lumière visible. Les traceurs inorganiques se présentaient sous forme de particules insolubles finement dispersées (de l'ordre du μm) donc susceptibles de moins migrer dans le polymère. (Aucune précision n'a été donnée concernant les matériaux utilisés comme traceurs organiques et inorganiques).

Les Terres rares :

Les terres rares sont un groupe de métaux aux propriétés très proches. Ils désignent la série chimique des lanthanides composée des métaux de transition. Ces métaux sont, contrairement à leur appellation, assez répandus dans l'écorce terrestre, à l'égal des métaux usuels. Leur nom vient probablement de la difficulté à les extraire puis les séparer.

Pogreb R. s'est consacré à l'étude des propriétés de luminescence de complexes de lanthanide trivalents dispersés dans une matrice hôte de polypropylène. Deux types de complexes ont été utilisés : le complexe [Eu(III)-thenoyltrifluoroacetone-1,10-phenotroline] et le complexe [Eu(III)-La(III)-1,10-phenotroline]. La réalisation des produits a été effectuée par une technique d'extrusion. Il en résulte un polymère avec de nouvelles propriétés de luminescence qui dépendent de l'intensité de l'émission propre à l'excitation [Pogreb, 2006].

Reste à mentionner que les éléments terres rares ne sont pas des toxiques majeurs. Il n'y a pas de cas connus d'intoxication humaine aiguë. Mais il existe quelques valeurs limites d'exposition rattachées aux éléments de la famille des terres rares [INRS, 1992].

Ceramics Today présente les terres rares dans un article et évoque les possibles effets toxiques de ces substances [site internet : ceramicstoday] et [site internet : sfc]. De même, les données de l'encyclopédie Wikipédia tendent à montrer que les utilisateurs professionnels encourent des risques. Une publication de l'INRS [Peltier A. et al., 1992] relate des pathologies pulmonaires attribuées à une exposition professionnelle à des terres rares qui sont de plus en plus nombreuses. Ces informations peuvent alors susciter des interrogations concernant l'utilisation de ce matériau comme traceur.

On a quand même fait des recherches pour savoir où on pouvait en commander. Comme pour la pyrite, on a trouvé beaucoup d'entreprises en Chine qui vendaient des terres rares ([site internet : terio.en.alibaba], [site internet : madeinchina], [site internet : metall]) mais sur les sites Internet, il n'y a pas d'informations concernant les prix.

La suite de la recherche a abouti à un contact avec un fournisseur de terre rares installé en France Rhodia qui nous a fourni certains prix, à priori ceux du dioxyde de Néodyme qui le varie de 25€ à 100€ le kg selon les spécifications de pureté et de granulométrie.

6.3.4 Systèmes traceurs magnétiques

Il s'agit d'introduire dans notre matrice en polypropylène un matériau métallique qui est facilement détectable par tri magnétique. Il est alors question de métaux à fortes susceptibilités et perméabilités magnétiques.

Parmi ces éléments, nous nous intéressons aux corps ferromagnétiques, comme le fer et le nickel, et aux ferrites, à savoir la magnétite et l'hématite.

Le Fer

Le tri magnétique étant relativement facile à mettre en œuvre, nous nous sommes intéressés aux mélanges PP + fer. Si on met 1 à 2% de fer, cela ne devrait, en principe, pas perturber la séparation des pièces entièrement métalliques dans les procédés de tri.

Le fer n'est pas préconisé en mélange avec du polypropylène. Ceci est dû à l'effet catalyseur du fer.

Il a été utilisé, associé à du charbon actif, dans un nouveau dispositif de traitement des déchets plastique [Nakamura et al., 1996], et le système a permis une fluidification du polypropylène à des températures de réaction faibles, de l'ordre de 380°C.

Une autre limite à l'utilisation du fer : c'est son oxydation, lors de son utilisation à l'air ambiant. Pour limiter l'oxydation, on peut essayer d'encapsuler le fer avec un polymère. Par exemple le polystyrène [Ramirez et al., 2003], permet de mieux disperser le fer dans la matrice et crée une barrière entre le fer et le polymère ce qui a pour avantage de limiter la dégradation par le fer.

Effet catalyseur du Fer

Yu Hu Chung et Shyankay Jou traite des propriétés catalytiques dans Carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of polypropylene [Chung Y. et Shyankay J., 2005]. Des nanotubes de carbone (CNT) ont été produits par pyrolyse du PP en présence de nanoparticules de fer utilisées comme catalyseurs. La morphologie des CNTs obtenue est gouvernée par deux procédés en compétition : la croissance des CNTs et l'agglomération des particules de Fe catalyseur. Une dispersion uniforme de ces catalyseurs permet d'obtenir des CNTs de bonne qualité. Mais lorsque ces particules de fer deviennent trop grosses, elles empêchent la croissance des CNTs. Ainsi la coalescence du fer gouverne la morphologie des produits pyrolysés : des nanotubes de carbone « multi-walled » (MWCNTs) de 16.5 à 40 nm de diamètres ont été produits à 700°C et la croissance des CNT a été empêchée à 900°C quand la taille des particules de fer a dépassé les 100nm.

D'après une autre publication intitulée Preparation of ultrafine polypropylene/iron composite powders through pan-milling [Lu Canhui et Wang Qi, 2004], on découvre une nouvelle technique de meulage par plateaux développée et testée avec un composite PP/fer préparé à base de poudre de fer solide et de grains de PP. Cette technique permet en effet d'obtenir des tailles de particules très fines (de l'ordre du μm). La réduction de taille s'effectue par actions mécaniques de compression, étirement et cassure pendant le meulage. Le développement de la morphologie, la distribution des tailles de particules, la microscopie de la structure des poudres ont été étudiés. Au fur et à mesure des temps de cycles, les particules de fer prennent une structure plus régulière pour devenir des sphères et leurs tailles diminuent. (Après 30 cycles, la taille des grains de fer passe de 100 à 28 nm). La quantité des particules grossières augmente plus que celles qui sont fines à cause de l'agglomération des petites molécules et de la pulvérisation des plus grosses. Le problème du fer est qu'il est un catalyseur de dégradation du PP. De l'oxyde de fer se forme sur la surface des particules de fer car on opère sous air. On observe que les particules de PP évoluent d'une forme arrondie à cylindrique et qu'elles sont recouvertes par les particules de fer. Les tailles des particules du mélange diminuent elles aussi au cours du temps et d'autant plus après le changement de forme. A travers cette publication, on remarque l'efficacité du procédé pour réduire à la fois la taille des grains de PP et de fer et pour obtenir de cette façon un mélange intime pendant la pulvérisation.

Coating

D'après les recherches précédentes, on a pu établir que le fer était un catalyseur de la dégradation du PP, donc de dépolymérisation, en cassant les chaînes (β -scission). Ainsi, pour que le Fer soit mieux dispersé dans la matrice et moins en contact avec le PP qu'il dégrade, on pourrait lui mettre une « écorce » polymère. Ce revêtement permettrait de jouer le rôle de barrière entre le fer et le PP pour obtenir une meilleure dispersion et peut être réduire les problèmes de vieillissement. Il est effectivement important que les propriétés du mélange se maintiennent pendant toute la durée de vie du matériau.

Magnetic polystyrene nanoparticles with a high magnetite content obtained by miniemulsion processes [Ramirez L. P. et Landfoster K., 2003] traite d'une technique d'encapsulation de magnétite dans des particules de PS par émulsions.

Percolation phenomena in polymers containing dispersed iron [Mamunya Y. et al., 2002] traite de composites métal-polymère PE-Fe, POM-Fe, PA-Fe et PE/POM-fer préparés par extrusion avec du fer dispersé jouant le rôle de charge distribuée au hasard dans les composites. On étudie leur conductivité électrique, leurs propriétés diélectriques et leur conductivité thermique. La transition à travers le seuil de percolation est accompagnée d'une augmentation brutale des valeurs de la conductivité ou de la constante diélectrique. Suivant le contenu de la phase dispersée, le composite peut se trouver dans 2 états : dans la région sous le seuil de percolation ($\phi < \phi_c$) les caractéristiques électriques sont proches du polymère ; dans le cas inverse, elles sont proches de la charge métallique. Dans le composite PE/POM-Fe, la matrice polymère est constituée de 2 phases et la charge est contenue seulement dans la phase POM.

Pour pallier au problème d'oxydation du fer, l'article Prevention of iron corrosion at scratched surfaces in NaCl solutions by thin organosiloxane polymer films containing octylthiopropionate [Armaki K., 2000] explique que des films polymères de 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$ contenant un inhibiteur de corrosion, le sodium octylthiopropionate $C_8H_{17}S(CH_2)_2COONa$ (NaOTP), a permis d'empêcher la corrosion du fer dans une solution de NaCl par la formation d'une couche d'oxyde de fer contenant une petite quantité de compound dérivé du NaOTP. Dans un autre article Ultrathin protective films prepared by modification of an N,N-dimethylalkylamine monolayer with chlorosilanes for preventing corrosion of iron [Tsuji N. et al., 2000], ce sont les alkylamines qui sont définis comme des inhibiteurs efficaces. Toujours tiré de la même publication, Protection of iron corrosion by ultrathin two-dimensional polymer films of an alkanethiol monolayer modified with alkylethoxysilanes [Amaki K., 1999] explique qu'un film polymère bidimensionnel ultrafin servant de « coating » à la surface du fer, a été préparé par modification d'une monocouche 11-mercapto-1-undecanol $HS(CH_2)_{11}OH$ avec de l'octadecyltriethoxysilane $C_{18}H_{37}Si(OC_2H_5)_3$ et ensuite du 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$ permet aussi de protéger contre la corrosion du fer.

Propriétés de composites à base de fer

Le fer est aussi un bon retardateur de flamme comme l'explique l'article The effect of some polymeric metal chelates on the flammability properties of polypropylene [Hassan M. A. et Shehata A.B., 2004] qui montre l'effet synergique entre un bas pourcentage de kaolin et du fer chélate sur les propriétés de retard au feu.

Les oxydes de fer

Les ferrites sont les oxydes de fer qui nous intéressent dans cette étude. La magnétite, de formule chimique Fe_3O_4 (SPINELLE) est une forme majoritaire des minerais de fer. La magnétite est fortement magnétique, introduite même à de faibles pourcentages dans une matrice plastique, elle reste bien détectable par tri magnétique.

Les oxydes de fer sont intéressants car ils restent relativement stables.

La publication Magnetite functional filler: a compounding study in polypropylene and polyamide [Duifhuis P. et Janssen J., 2001] traite de l'étude d'une charge fonctionnelle, la magnétite, de formule Fe_3O_4 , dans des compounds PP (grade 58MNK10) et PA (grade F223-D). Différents grades de magnétite ont été développés pour différentes applications (tailles de particules différentes) et ces charges ont présenté plusieurs avantages :

- on obtient des compounds haute densité grâce à la haute densité intrinsèque de la magnétite offrant un amortissement du son, un poids additionnel, une sensation de qualité des pièces
- les compounds hauts modules obtenus fournissent de la raideur et une stabilité dimensionnelle
- des propriétés magnétiques permettent d'adhérer aux aciers

- des propriétés de protection, résistance anti-statique sont également obtenues
- la magnétite se recycle bien

Cependant, la nature abrasive de la magnétite requiert d'utiliser des aciers résistant pour les machines de mise en oeuvre. Elle peut être facilement mélangée à des taux élevés : 80-85wt% en obtenant une excellente dispersion avec un équipement standard mais aucune étude sur le vieillissement n'a été effectuée dans cette publication.

Dans la publication Mechanical spectroscopy of polymer-magnetite composites [Weidenfeller B et al., 2004], on traite des propriétés mécaniques du PP chargé avec de la magnétite, préparé par extrusion et injection-moulage. A basse température, le module augmente avec la fraction de magnétite. Pour des températures supérieures à 285°C, on observe de plus petites distributions de tailles de particules avec un plus haut module. Thermal and electrical properties of magnetite filled polymers [Weidenfeller B et al., 2002] montre que l'ajout de particules d'oxydes métalliques aux plastiques permet d'augmenter leur conductivité thermique et électriques.

L'Aluminium

Une autre solution pourrait être l'utilisation de l'aluminium. En effet, ce dernier est utilisé comme blindage électromagnétique et peut se séparer par courants de Foucault.

Comparison of the efficiency of N₂ and NH₃ plasma treatments to improve the adhesion of PP films to in situ deposited Al coatings. Study of ageing phenomena in terms of acid-base properties [Khonsari F. et al. 1995] montre que l'adhésion de l'aluminium au PP peut être améliorée par un plasma « NH₃ ou N₂ » pour des temps de traitement courts (23-700ms). L'XPS et des mesures d'angle de contact ont révélé une haute réactivité du plasma NH₃. La force de pelage mesurée après un traitement plasma NH₃ est double de celle mesurée après le traitement avec N₂. Des temps de traitement plus longs sont nécessaires dans le plasma N₂ pour obtenir une bonne adhésion avec un bas pourcentage d'aluminium (115ms pour N₂ contre 46ms dans plasma NH₃).

Aluminium plasma immersion ion implantation in polymers [Velasco J. et al., 2002], traite de la dégradation des atomes d'O₂ qui pose un sérieux problème pour les matériaux dans l'Espace par exemple et peut être contrôlé par l'application d'une fine couche d'oxyde métallique sur la surface du polymère. L'implantation du métal (ion aluminium dans ce cas) sur des échantillons de PP est réalisée par immersion plasma. La majorité des atomes implantés est située sur la surface des échantillons et n'est pas altérée par la présence de particules contaminantes ou des variations de morphologies.

L'influence de la morphologie de particules d'hydroxyde d'aluminium sur l'anisotropie et les hétérogénéités structurales de disques de PP réalisés par injection-moulage est étudiée dans l'article The effect of filler type, morphology and coating on the anisotropy and microstructure heterogeneity of injection-moulded discs of polypropylene filled with aluminium and magnesium hydroxides. Part 1. A wide-angle X-ray diffraction study [Velasco J. et al. 2, 2002]. Des mesures par diffraction RX ont montré que les disques présentaient une structure anisotropique due aux différentes orientations des charges et aussi aux cristaux de PP. The effect of filler type, morphology and coating on the anisotropy and microstructure heterogeneity of injection-moulded discs of polypropylene filled with aluminium and magnesium hydroxides. Part 2. Thermal and dynamic mechanical properties [Velasco J. et al., 2002], montre que les orientations différentes des charges d'aluminium et les variations de cristallinité du PP sont la cause principale des différences observées dans les propriétés mécaniques.

Thermogravimetric study of the kinetics of degradation of polypropylene with solid catalysts [Caraniti P. et Gervasini A., 2001], traite de la dégradation du PP en présence de catalyseurs solides présentant différents degrés d'acidité et étudiée par analyse thermogravimétrique (TGA). Le maximum d'activité (basée sur des paramètres cinétiques, facteur de fréquence et énergie d'activation) a été observé pour le catalyseur le plus acide soit le silicate d'aluminium.

L'aluminium peut être un candidat potentiel pour jouer le rôle de traceur mais il pose un problème quand il est sous forme de poudres car il s'oxyde en Al_2O_3 . La réaction $2Al + 3/2O_2 \rightarrow Al_2O_3$ est exothermique et une explosion est alors possible. On pourrait alors « coater » une poudre d'Al pour éviter l'explosion mais cela semble délicat car il faudrait travailler sous atmosphère inerte pour que l'aluminium ne soit pas en contact avec l' O_2 . On pourrait aussi utiliser des films d'aluminium mais cela peut poser un problème de mise en œuvre car il sera difficile de mettre des feuilles Al dans la matrice PP. En parallèle, l'ENSAM va regarder si une faible masse d'aluminium peut être éjectée par courants de Foucault. En effet, les tris actuels sont réalisés sur des pièces massives en aluminium dont les masses sont plus importantes.

La pyrite

Description :

La pyrite ou disulfure de fer, FeS_2 , aurait des propriétés magnétiques qui pourraient s'avérer intéressantes pour le tri. Cependant, il se pourrait qu'elle se dégrade (oxydation) pour donner des oxydes de fer ou de soufre. La pyrite demande d'être conservée dans un endroit sec car en présence d'humidité elle se désagrège en acide sulfurique et en oxyde de fer. Cette pierre produit de l'anhydride sulfurique si elle est chauffée (mais la température n'a pas été précisée), il est alors très important de ne pas respirer la vapeur toxique se dégageant de cette combustion [site internet : public.ntic]. Dans la nature, on peut observer quelquefois que certains arbres enfouis dans la terre peuvent « mousser » ce qui voudrait dire que, même dans les conditions ambiantes, la pyrite FeS_2 peut se dégrader pour donner des oxydes (fer ou soufre).

Oxydation :

Le taux d'oxydation de la pyrite dans du chlorure de fer aqueux a été déterminé pour 2 systèmes solides différents : un grade de pyrite industriel et des particules de charbon contenant de la pyrite. Le taux d'oxydation des particules de pyrite a augmenté avec la température (40 à 100°C), la concentration de chlorure de fer (0.1 à 1 M) et la charge de pyrite (2 à 20 g/l) et a diminué avec l'augmentation de taille des particules (-325 à 140 mailles). Le taux d'oxydation de la pyrite pour de petites particules de charbon est plus élevé que pour les grosses. L'effet de la température est aussi significatif et environ la moitié des chlorures de fer détectés est due à l'oxydation de la pyrite [King W.E. et al., 1977]. Ainsi une étude des processus d'oxydation de la pyrite, de la chalcopyrite et de la bornite a été simulée par fusion flash. L'influence de la température, dans la gamme de 733 à 1473 K, et de la pression partielle de l'oxygène (3.5 et 21 kPa) sur le degré d'oxydation de particules de sulfure ont été déterminées. Sous les mêmes conditions, le plus haut degré d'oxydation est obtenu pour les particules de pyrite alors que l'oxydation des particules de bornite est le processus le plus lent [Stefanova V. et al.]. Dans un rapport du MEND [rapport MEND, 1994], on décrit les résultats d'un projet de recherche entrepris en vue d'analyser quantitativement les processus chimiques et biologiques élémentaires inter reliés responsables de l'oxydation de la pyrite et du drainage rocheux acide (DRA). Ce projet avait comme principal objectif de déterminer si les réactions chimiques couplées intervenant dans l'oxydation à plusieurs étapes de la pyrite étaient accompagnées de changements des produits de réactions chimiques et microbiennes responsables du drainage rocheux acide. L'absence d'un tel comportement irrégulier dans le temps constitue la principale conclusion de l'analyse de modélisation décrite dans ce rapport. À un pH supérieur à 4, c'est l'oxygène dissous dans l'eau qui est surtout responsable de l'oxydation de la pyrite: $FeS_2(s) + 7/2 O_2 + H_2O = Fe^{+2} + 2 SO_4^{-2} + 2H^+$ (R1). Le fer ferreux passe en solution dans l'eau et est oxydé en fer ferrique: $Fe^{+2} + 1/4 O_2 + H^+ = Fe^{+3} + 1/2 H_2O$ (R2). A un pH inférieur à 4, le fer ferrique réagit avec la pyrite: $FeS_2(s) + 14 Fe^{+3} + 8 H_2O = 15 Fe^{+2} + 2 SO_4^{-2} + 16 H^+$ (R3). A un pH élevé, le fer ferrique réagit encore avec l'eau et l'oxygène pour donner de l'hydroxyde ferrique qui précipite: $Fe^{+3} + 3 H_2O = Fe(OH)_3(s) + 3 H^+$ (R4) [rapport LMSM, 1994]. L'oxydation des sulfures est un phénomène important. Une revue: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention traite des modes d'oxydation de la

pyrite [Eveangelou V. et al., 1995]. Des polyéthylène polyamines, tels que le triéthylènetétramine (TETA), ou le diéthylènetriamine (DETA) ont été utilisés dans des solutions diluées ou combinés avec du « potassium amyle xanthate » (p.a.x.) pouvant conduire à la formation d'une couche protectrice efficace pour les sulfures tels que la pyrite et réduire ainsi la pénétration atmosphérique de l'oxygène et l'oxydation de ces minerais. Ces compounds empêchent la prolifération de la bactérie Acidithiobacillus ferrooxidans qui catalyse l'oxydation des sulfures et sont des agents d'encapsulation (« coating ») efficaces [Chen Yu-Wei et al., 2006].

Commandes :

On a cherché de la pyrite en poudre pour éviter une étape de broyage et il était aussi important de connaître son analyse chimique, sa granulométrie et son taux de pureté. De nombreuses entreprises en Chine semblent vendre de la pyrite en poudre : Maashan Huafa Mineral Products Co., Ltd, Chine (poudre), China Anhui Gold Happy Metals Co., Ltd, Chine, Tongling Huaxin Minerals Industry Co., Ltd, Chine, Anhui Tongling Fujay Trading Co., Ltd, Chine). Nous les avons contactés par mail et nous leur avons demandé si elles connaissaient des fournisseurs en Europe pour que la livraison soit plus rapide mais nous n'avons pas eu de réponses. Nous avons aussi été en contact avec Nestor Lopez, un des propriétaires de la Mine Navajun, La Rioja, en Espagne mais il ne vendait que des cristaux de pyrite en cube. En France, on a trouvé plusieurs magasins (les pierres du Monde, Dix de Cœur,...) [site internet : bijoux-lespierresdumonde] mais c'étaient des magasins « ésotériques » qui ne vendaient que des cubes de pyrite. (6 euros/cube mais on n'a pas pu connaître la taille de ces cubes ni la pureté). D'autres magasins vendaient des pierres de pyrite comme « Mille Pierres » mais le prix était beaucoup trop élevé (152 euros les 999gr) [site internet : mille-pierres] ou du quartz à pyrite chez « Gemfrance » à 58 euros la pièce [site internet : gemfrance]. On a consulté plusieurs catalogues de fournisseurs de matières : Aldrich, Fluka, Merck, qui ne vendaient pas de pyrite ainsi que les entreprises Prolabo, Becker et Sodipro. On a contacté cette dernière qui nous a renseigné sur la pyrite vendue chez Alpha : pyrite en poudre, 99.9%(référence 12-842) 50g à 281 euros ou pyrite en morceaux (0.19 inch soit 48.2mm) (référence 42-633) 50g à 45 euros mais de pureté mal définie tant au niveau qualitatif que quantitatif. Finalement, on a commandé de la pyrite chez Strem Chemicals, Inc à Bismarck en petits morceaux (taille maximum de 840 microns), avec un taux de pureté de 95% et coûtant 23 euros le Kg. (certificat de référence : voir annexe).

La pouzzolane

La pouzzolane est une roche volcanique neutre et poreuse de couleur marron à grise extraite de carrières, constituée de silice, alumine et oxydes de fer.

Le polypropylène utilisé dans les pare-chocs d'automobile contient des additifs comme le talc (# 12%) dont les propriétés mécaniques seraient proches de celles de la pouzzolane. Cette molécule inorganique magnétisable pourrait alors remplacer le talc ajouté au PP. La commande de pouzzolane ne s'est pas avérée difficile, plusieurs magasins en France en vendent. On en a donc commandé 2 sortes à Euro Pouzzolane (LES LEGNES 11200 Lézignan-Corbières): une grise (400g avec une distribution de taille entre 0 et 3mm) et une rouge (400g avec une distribution de taille entre 0 et 4mm). Le responsable nous a envoyé ces échantillons gratuitement mais par contre on n'a pas obtenu de renseignements concernant les caractéristiques de ces 2 pouzzolanes (différences ?).

D'après nos informations, en carrière les prix de pouzzolanes sont relativement bas. En magasin de bricolage, 30 litres de pouzzolane calibrée 5 - 20 mm (c'est un peu trop gros) coûteraient 7euros. Dans les magasins de matériaux, pour filtre de fosse septique : 35 kg pour 11 euros, calibrée 5 cm (il faut donc la briser) [site internet : plantes-carnivores].

Le nickel

Le nickel est magnétique et résiste bien à l'oxydation et à la corrosion.

Les propriétés rhéologiques du polypropylène chargé de poudre de nickel ont été étudiées [Maiti et al., 2004-1], et l'on démontre que l'augmentation de la concentration en charge a pour effet de faire croître la viscosité et décroître l'élasticité.

Pour des pourcentages de nickel jusqu'à 3,5 vol% [Maiti et al., 2004-2], le module d'Young et l'allongement à la rupture décroissent, ce qui est attribué à une discontinuité de la structure. L'analyse de la traction indique l'apparition de contraintes consécutives à l'addition du nickel dans le polypropylène.

Tout comme avec le fer, les polypropylènes chargés de poudre de nickel ont des propriétés thermiques modifiées [Maiti et al., 2004-3]. En augmentant sa concentration dans le mélange, le nickel augmente la conductivité thermique, la stabilité thermique du polymère, ainsi que le point Vicat.

Le nickel a aussi un effet synergique [Chen et al., 2005], c'est un retardateur de flammes et un stabilisant thermique du polypropylène. Cette propriété est recherchée pour réduire les produits de combustion volatils. Dans ce cas, même si notre polymère n'est pas recyclé comme on le souhaite en fin de vie, il n'y a pas de risques significatifs de dégagement d'oxydes dangereux ou toxiques lors de l'incinération des déchets. Il faut quand même signaler que le dioxyde de nickel et le disulfure de trinickel sont très toxiques, et interdits pour un seuil de 0,01% par la 'liste grise Renault'.

L'étain

L'étain, Sn, est un métal rare et lourd qui pourrait être utilisé en tant que traceur car il serait un bon stabilisant. L'étain est principalement utilisé dans diverses substances organiques. Les liaisons étain/produit organique sont les formes les plus dangereuses d'étain pour l'homme. Malgré le danger, ces produits sont utilisés dans un grand nombre d'industries telles que l'industrie de la peinture et l'industrie du plastique et dans l'agriculture (pesticides). Le nombre d'applications des substances organiques avec de l'étain ne cesse d'augmenter bien que l'on connaisse les conséquences d'un empoisonnement à l'étain. Les effets de ces substances peuvent varier. Ils dépendent du type de substance et de l'organisme qui est exposé. Quant aux effets sur l'environnement, l'étain en tant qu'atome seul ou molécule n'est pas très toxique, la forme toxique est la forme organique de l'étain. L'étain à froid, souvent utilisé dans l'électronique, serait aussi toxique et surtout très volatil.

On peut commander de la poudre d'étain chez Aldrich, de granulométrie -325 mesh avec 99.8% de pureté à 31.5euros les 100gr. (référence 265632-100G).

6.3.5 Systèmes traceurs polymères

L'idée serait de mélanger un autre polymère au PP pour obtenir des propriétés de fluorescence et être ainsi détectable. Study on PP grafted with ULP containing rare earth [Yuanfeng P. et al., 2006] traite de films photoluminescents obtenu par "pontage" chimique covalent entre un polyester linéaire insaturé (Unsaturated Linear Polyester ULP) contenant un complexe terre rare (Eu-ULP) et du PP. Pendant la polymérisation, du Eu-ULP est greffé sur du PP pour rendre la résine fluorescente. Les mesures par DSC et WAXS ont révélé que Eu-ULP agissait comme un agent nucléant, augmentant ainsi aussi bien le taux de cristallisation que détruisant l'intégrité cristalline.

Un caoutchouc éthylène-butène marqué avec du benzothioxanthène a été synthétisé et testé comme traceur fluorescent potentiel dans l'étude de la morphologie d'un thermoplastique oléfinique (TPO) par microscopie fluorescente [Tong J. et al., 2001].

Synthesis and characterization of new fluorescent poly(arylene ether)s [Matsu S. et al., 2002] traite de la préparation de poly(arylene éther)s par une substitution aromatique nucléophile de phénolphthaléine et ses dérivés avec des difluorures aromatiques. (Tg # 210 à 240°C). Les polymères résultants fluoraient une lumière verte dans l'état solide et en solution, avec un radical stable.

Du poly(styrène-co-anhydride maléique) (SMA) a été modifié par un colorant fluorescent : 4-amino-N-(2,4-diméthylphényl)-1,8-naphthalimide pour préparer un polymère fluorescent, le

poly(styrène-co-maleimide) (SMI) (Fluorescent polymer made from chemical modification of poly(styrene-co-maleic anhydride) [Wang K. et al., 2002]. Le polymère résultant émet une forte fluorescence jaune/verte tout en ayant une meilleure stabilité thermique.

On pourrait aussi utiliser des polymères de la famille du PPV : poly{[2-[2',5'-bis(2'-ethylhexyloxy)phenyl]-1,4-phenylenevinylene]-co-[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]} qui est un dérivé de PPV disponible chez Sigma Aldrich mais il est très cher (entre 400 et 500€/g).

6.3.6 Systèmes traceurs conducteurs

La conductivité électrique est obtenue en incorporant par exemple des fibres de carbone, des fibres métalliques ou des noirs de carbone conducteurs. Cette conductivité peut être détruite si l'on disperse trop bien les éléments conducteurs dans la matrice en les isolants les uns des autres. Il faut préserver la longueur des fibres ou la cohésion des chaînons de noir de carbone de manière à maintenir un réseau conducteur dans la pièce. En introduisant une proportion suffisante de matériau conducteur, on peut obtenir une conductivité de quelques siemens/m.

Les thermoplastiques sont généralement isolants. De ce fait, ils se chargent facilement d'électricité statique qui attire rapidement les poussières atmosphériques. Il en résulte une piètre apparence des pièces. Pour pallier à cet inconvénient, le formulateur peut rajouter un taux suffisant de noir de carbone avec en contrepartie l'obtention de la couleur noire ou utiliser des produits conducteurs du type stéarates de glycérol à incorporer en faibles quantités.

Les propriétés électriques et magnétiques de matériaux composites (PE chargé avec des matériaux ferromagnétiques : HyMu 800 (alliage Ni-Fe-Mo), MnZn ferrite et NiZn ferrite) ont été étudiées [Fiske T.J. et al., 1997].

Noir de carbone

Carbon black filled conducting polymers and polymer blends [Huang J., 2002] est un article qui met en évidence l'utilisation de noir de carbone comme charge conductrice dans des mélanges polymères. Une autre étude traite des propriétés diélectriques de matériaux composites conducteurs constitués d'une matrice thermoplastique PP chargée avec du noir de carbone (CB) [Zois H. et al., 2001]. L'ajout de cette charge permet d'atteindre le seuil de percolation, avec 6.2 wt% de CB. Ce seuil de percolation est situé entre 6 et 7 wt% selon Percolation phenomena in carbon black-filled polymeric concrete [Rejon L. et al., 2000].

Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTC) sont une forme de structure cristalline du carbone proche des fullerènes. Ils représentent un des premiers produits industriels du domaine des nanotechnologies. Il existe deux types de nanotubes de carbone : les NTC monofeuillets (SWNT) et les NTC multifeuillets (MWNT), qui diffèrent par le procédé de synthèse.

Les propriétés électriques qui nous intéresseraient pour un tri par courants de Foucault, sont les propriétés semi-conductrices ; c'est-à-dire qu'ils peuvent être isolants ou métalliques selon le champ électrique dans lequel ils se trouvent [Wu et al., 2006]. Les NTC ne procurent au PP une bonne conductivité électrique que s'ils sont bien dispersés dans la phase de la matrice en question et que s'ils y forment un réseau continu [Dondero et al., 2005].

Nous nous intéressons à la compatibilité des NTC ajoutés à une matrice de PP. Le mélangeage du composite PP/NTC est réalisé dans une extrudeuse bi-vis, un mélangeur Barabender ou par un mélangeur à cisaillement.

La dispersion et l'orientation des NTC ont été optimisées par mélangeage dans une mini extrudeuse bi-vis avec une forme sinueuse des vis. Les tests de traction réalisés sur le produit montrent une augmentation de 32% de la résilience pour 0,25 vol % de MWNT ; le module augmente de 138% avec 0,25 vol % de MWNT. Cette mise en œuvre a permis la

production d'un composite avec une combinaison unique de la résilience et de la résistance en traction qui montre tout l'intérêt de ces fibres [Yang et al., 2004].

Le mélangeur Barabender a été utilisé pour garantir une bonne dispersion de NTC dans du PP atactique. La stabilité thermique du PP sous atmosphère inerte a considérablement crû avec l'addition des NTC. Le pic de température obtenu avec la DTG (Dérivée de la courbe Thermogravimétrique), avec 5 vol% en NTC, a augmenté de 70°C par rapport au PP atactique pur [López et al., 2005].

Une dispersion uniforme de SWNT dans un PP isotactique est réalisée par un mélangeur à cisaillement. Les résultats obtenus par les courbes d'analyse calorimétrique à balayage (DSC) indiquent que l'addition de moins de 1 vol % de SWNT conduit à une augmentation du taux de cristallisation du polymère, sans modification de la structure cristalline, ce qui est confirmé par diffraction de rayons X. Une analyse mécanique dynamique confirme l'accroissement notable du module de conservation [Coleman, 2004].

A partir des mesures de la densité d'extrudats de fibres de PP avec des NTC, il a été trouvé que la densité augmente de façon non linéaire avec l'addition de la charge. Ceci laisse supposer une interaction entre les NTC et le PP [Moore et al., 2004].

En effet, les SWNT ont un effet nucléant dans la cristallisation du PP. La cinétique de cristallisation dépend fortement de la résistance en traction des NTC. Ces résultats sont obtenus par DSC, par spectroscopie FTIR [Valentini et al., 2003] et par microscopie optique et à balayage [Leelapompisit et al., 2005].

Nous concluons qu'il y a un grand intérêt accordé à l'utilisation des nano charges renforçantes qui procurent aux matériaux polymères des propriétés exceptionnelles. Une des applications est la réduction de l'inflammabilité du polymère. On explique cette baisse par la réduction du taux de la chaleur maximale du composite PP/NTC [Kashiwagi et al., 2004].

Les limites de l'utilisation des NTC concernent l'incertitude sur la toxicologie des nanoparticules. Il n'y a pas encore de résultats sur le développement de technologies qui permettent la mesure des expositions aux nanoparticules, via l'air, à la fois au travail et dans l'environnement. Des risques sanitaires éventuels sont en cours d'évaluation [Chevalier, 2006].

Les autres contraintes liées à leur utilisation sont les prix très variables et relativement élevés de ces nanoparticules. Ces prix sont amenés à évoluer suivant la demande et les quantités de NTC demandées.

Ci-après un tableau récapitulatif des principales caractéristiques et propriétés des nanotubes de carbone [Wu M. et al., 2006].

Caractéristiques	Valeurs	Comparaison
Géométrie moléculaire	Diamètre moyen des SWNT: 1.33 nm Longueur moyenne :# 100 µm Forte anisotropie Très large surface spécifique : 1250 m ² /g	Carbone actif : 600 m ² /g
Electronique	Gap fondamental Semi-métallique : 0 eV Semi-conducteur : 0.5 eV	
Propriétés	Valeurs	Comparaison
Mécanique	Résistance à la traction : 150 GPa Module d'Young : 1 TPa Faible densité	300 fois plus résistant et 6 fois plus léger que l'acier
Electrique	Conductivité électrique: 10 ⁻⁴ W.cm Densité de courant max : 10 A.m ⁻² Conducteur ou semi-conducteur	Identique au cuivre* Supérieure à celle des conducteurs classiques
Thermique	Conductivité thermique > 3000 W/K m	Diamant ~1000 W/K m*

6.4 Tableau Récapitulatif

Le marquage des polymères par des traceurs appropriés est une démarche déjà appliquée. Le tableau 2 fait le point sur les techniques de tri automatique de plastiques appuyé ou pas par la détection d'un traceur.

Tableau 16 . Détection de traceurs dans les matériaux plastiques

Technique de Détection	Système Traceur	Matériaux plastiques	Stade de Développement	Référence
Système traceur fluorescent				
Emission de rayonnement UV, et détection dans le visible de signatures fluorescentes	Commercialisés : (QHK66 et QHK63) de 'Phosphor technologie, Ltd'	Bouteilles transparentes ou légèrement colorées, déchets d'emballage...	Industrialisé : pilote de tri à une vitesse de 3,5 ms ⁻¹ , avec une pureté de 95%	[2] [3] [4] [5]
Réflexion dans le MIR des vibrations des liaisons atomiques en surface	# #	Tout polymère, y compris ceux chargés de corps noir, perturbée par de la peinture ou de la souille.	Exploitée en laboratoire, la technique n'est pas automatisée pour la détection et le tri	[7] [8] [9]
Réflexion dans le NIR	Sans traceur	Bouteilles et emballages transparents	Pilote de tri optique industriel	Veolia**
RMN de particules atomiques à spin nucléaire non nul	# #	Tout type de polymère	Appliqué au niveau de l'analyse en laboratoire	[15] [16]
Système traceur magnétique				
Attraction des particules au moyen de poulies magnétiques à aimant permanent ou à électro-aimant.	Particules ferromagnétiques, Procédé de récupération de rejets industriels : 'PolyMag'.	Rejets industriels en ABS, PE, élastomères thermoplastiques: TPE	Système industrialisé par la société 'Eriez Magnetics'	[10] [11]
Système traceur électrostatique				
Application d'une charge électrostatique à niveau contrôlé, et capture de la charge générée par le corps examiné.	# #	Polymères conducteurs	Niveau industriel, au moyen de sondes triboélectriques.	[12] [13]
Système traceur électrodynamique				
Tri par courants de Foucault	Corps métalliques conducteurs	Polymères chargés de traceurs conducteurs	Prospectif dans le cas de la détection de traceurs	Steinert
Système traceur par activation neutronique				
Bombardement, par flux de neutrons, de particules ionisantes	Eléments isotopes de période de demi-	Tout type	Prospectif dans le cas de la détection de	

et identification des spectre de rayons émis.	vie très réduite (quelques secondes ou minutes).		traceur.	
---	--	--	----------	--

** Veolia environnement est un groupe qui, parmi d'autres missions, s'intéresse à la gestion globale des déchets (traitement, recyclage, valorisation énergétique, compostage).

6.5 Coûts des traceurs

Nous avons limité l'étude technico-économique à des matériaux qui au fil de la recherche bibliographique ont été retenus comme de bon traceur, c'est à dire répondant au cahier de charge fixé en début de l'étude.

Ces matériaux sont essentiellement non toxique ou ne présentent pas un risque majeur de toxicologie vu les taux d'exposition réduits (le cas des nanoparticules et de la coumarine). En effet, la toxicité d'oxydes ou d'éléments chimiques a été un critère éliminatoire pour plusieurs traceurs éventuels.

Selon les différents modes de détection, les traceurs retenus sont ceux qui répondent aux meilleures propriétés.

En tri magnétique, le fer, le fer II (hématite), le fer II/III (magnétite) et le nickel ont des susceptibilités magnétiques importantes, ce qui facilite leurs détections même s'ils sont dispersés dans la matrice polymère et qu'ils soient présents en faibles proportions.

En tri par courant de Foucault, la capacité conductrice des nanotubes de carbone est prise en compte. Pour le noir de carbone, il peut être introduit à des pourcentages plus importants car il peut être considéré comme une charge potentielle du polymère.

En tri par fluorescence, le choix du traceur est plus compliqué. En effet, dans la bibliographie, il y a eu question de certains complexes qui ne sont pas assurément disponibles au niveau des fournisseurs industriels. Ce qui a été retenu dans l'étude technico-économique concernant les traceurs fluorescents sont des matériaux commercialisés.

Le même tableau a été repris avec les prix des matériaux donnés par des fournisseurs pour l'industrie, en considérant les prix à la tonne.

Un nouveau paramètre est pris en compte dans ces cas ; il s'agit de la disponibilité dans le commerce de quantités qui répondent aux besoins de l'industrie plastique en considérant la consommation en polypropylène par An (en France), à savoir les six millions de tonnes environ.

Traceur	Fournisseur/ contact	Granulométrie	Pureté (%)	Prix (€/qté)	Prix (€) / 1 kg de PP	Remarques
Traceurs magnétiques						
Fer (Fe)	BASF (http://www.basf.fr/) / contact Mr Vigneaux (bruno.vigneaux@basf.com)	Ordre du micron	>98%	180/T	$1.8 \cdot 10^{-3}$	Le fer en poudre s'oxyde rapidement, donc non présent en stocks importants Disponible de 1000 à 10 000 tonnes par an, Une 50aine de clients (St Gobain) Prix négociables Prix sans livraison (de Rouen) Sans broyage
Magnétite (Fe ₃ O ₄) naturelle	Gaillon à Rouan / Mr Tardif (00 33 4 67 60 64 85)	75 à 300 µ 100 à 200 µ 500 µ	>95 %	200 /T à 400 /T	$2 \cdot 10^{-3}$ à $4 \cdot 10^{-3}$	
Hématite (Fe ₂ O ₃) synthétique	Gaillon à Rouan / Mr Tardif (00 33 4 67 60 64 85)	10 µ 20 à 45 µ	98,5 %	180 /T à 400 /T	$3.2 \cdot 10^{-3}$ à 0.2	
Nickel (Ni)	Gaillon à Rouan / Mr Tardif (00 33 4 67 60 64 85) Secrétariat de la CNUCED / (http://www.unctad.org/infocomm/francais/nickel/prix.)	#	#	14 /T	#	
Traceurs électriques						
Noir de carbone	Rhodia (http://www.votrearagent.fr/bourse/articles)	#	#	15 /T	0.9 à $1.05 \cdot 10^{-3}$	Prix en chute
Nanotube de carbone monofeuillet	Sigma-Aldrich / (tél. 08 00 21 14 08)	100µm long. 1,1 nm x 0,5	>90 %	693,40 / 1g	6930	Les nanotube de carbonnes sont essentiellement fournis pour des laboratoire
Nanotube de carbone multifeuillet	Sigma-Aldrich / (tél. 08 00 21 14 08)	diam.1x diam.2x long. 3-10 nm x 1-3 nm x 0,1-10 µm	>90 %	863,50 / 50g	4500	Selon les quantités les prix ont tendance à baisser considérablement
Terre rare : dioxyde de néodyme (Nd ₂ O)	Rhodia / Mr Ceintrey (claude.ceintrey@eu.rhodia.com)	ordre du µ	>99% 95%	100 /kg 25 /kg		Fiches de Sécurité des produits Rhodia(http://doconline.rhodia.rp/fds_png/frameset.asp). Pas de problème de

							toxicité avec le néodyme	
Traceur	Fournisseur/ granulométrie /ref /masse	Concentra° ds le PP(%)	Pureté (%)	Prix (€)	Prix (€)/ 1 kg de PP	Quantité ds 600 000 T de PP		
Traceurs magnétiques								
Fer (Fe)	Aldrich 325 mesh 209309, 500 g	< 1%	97 %	26,40	0,528	< 6 000 T		
	325 mesh 209309, 2kg		99 %	94,50	0.4725			
	2kg		99,9 %	28,00	0.14			
Magnétite (Fe ₃ O ₄)	Strem 200 mesh 7439-89-6, 2 kg	< 1%	98 %	33,30	13.32	< 6 000 T		
	<5 micron 7439-89-6, 1kg			31,30	0.626			
Hématite (Fe ₂ O ₃)	Aldrich 5 µm 310069, 25 g	2 à 5 %	> 99 %	20,10	16.08	à 12 000 à 30 000 T		
	5 µm 310069, 500 g			37,20	40.2			
	5 µm 310069, 2,5 kg			147,10	1.488			
Nickel (Ni)	Aldrich 5 µm 310050-25 g	< 1 %	99,8 %	84,90	1.1768	à < 6 000 T		
	5 µm 310050-500 g			250,70	2.942			
	5 µm 310050-2,5 kg			32,00	33.96			
	Aldrich <1 µm 268283-25 g			105,00	25.07			
	<1 µm 268283-100 g				3.2			
Noir de carbone	Strem 200 mesh 7440-44, 250g	6 à 7 %	99,9 %	22,00	5.28	à 36 000 à 42 000 T		
	200 mesh 7440-44, 1 kg			61,00	6.61			
Nanotube de carbone monofeuillet	Aldrich diam. x long. 1,2 nm x 2-5µm 519308, 250 mg	1,5 %	50 %	90,30	3.66	à 9 000 T		
			>90 %	286,30	4.27			
				222,80	5.418			
Nanotube de carbone multifeuillet	1,2 nm x 0,5-100µm 519308, 1 g	0,75 %	> 90 %	693,40	4.2945	4 500 T		
	1,1 nm x 100µm 6367351, 250 mg			57,60	13.368			
	1,1 nm x 0,5-100µm 6367351, 1g			230,30	10.401			
	Aldrich diam.1x diam.2x long. 3-10 nm x 1-3 nm x 0,1-10 µm 636525, 2g			863,50	21.6			
	636525, 10g				172.725			
636525, 50g								
Coumarine Commercialisé	Aldrich diam 87759-5g	10 ppm	99 %	22,70	0.045	6 T		
Terre rare : dioxyde de néodyme (Nd ₂ O ₃)	Aldrich 7440-00-8, 40 mesh, 10g	10ppm	99 %	46.08	0.046	6 T		

325 mesh = 44 microns

Phase 1 : Etat de l'art technico-économique

200 mesh = 74 microns

300 mesh = entre 45 et 52 microns

7 Conclusions et Perspectives

Ce rapport fait apparaître que des technologies d'identification et de tri de polymères avec des traceurs existent mais sont utilisées pour d'autres applications (tri des métaux, biologie, médecine...) que l'amélioration de la performance du tri des polymères.

Malgré des brevets (tri des plastiques avec charges magnétiques ou magnétisables Eriez...), le tri des plastiques en présence de traceurs n'est quasiment pas pratiqué à l'échelle industrielle puisqu'il faudrait en normaliser l'usage dans la production des polymères.

D'après nos recherches, le tri en présence de traceurs est relativement ouvert, que ce soit dans le choix du type de procédé de détection existant (Magnétique, Fluorescence X, UV (Ultra-Violet), IR (Infra-Rouge), Neutronique..) que dans le choix du traceur (Fer et ses oxydes, terres rares, dérivés de la coumarine...).

Dans le cas des systèmes optiques, on doit craindre les interférences optiques, en particulier avec les additifs des matières plastiques pas toujours bien connus et dont la nature et la composition sont susceptibles d'évoluer. Toutefois le rôle du traceur dans l'amélioration des performances des systèmes de détection et tri optique est évident puisqu'il permet de diminuer les temps d'analyse. Les détecteurs optiques sont choisis spécifiquement pour identifier la présence ou non de la signature du système traceur.

Le tri optique est une technologie qui a fait d'énormes progrès pour traiter des granulométries de plus en plus petites et à des vitesses de plus en plus rapides. Pour certaines de ces technologies, certains colorants posent un problème pour la détection des traceurs. Un effort de conception pour le recyclage est certainement à réaliser sur les colorants, mais certaine technologie par détection de fluorescence semblent palier à ce problème.

L'activation neutronique est une technologie qui s'est aussi beaucoup développée grâce à la conception de sources de neutron de petite taille et grâce à des temps d'analyse très rapides, à une grande fiabilité et sensibilité des analyses.

Les systèmes magnétiques offrent l'intérêt de ne pas être sensibles à la plupart des additifs et d'être déjà bien utilisés. On ne trouve néanmoins pas toujours des données sur les quantités de traceurs magnétiques à utiliser en fonction de la puissance des aimants. Les systèmes magnétiques nécessitent souvent des quantités de traceur de l'ordre du % qui poseront sans doute moins de problèmes d'homogénéisation de la matière que des traceurs utilisés avec des quantités de l'ordre du ppm. En revanche, plus la quantité de traceur est importante, plus elle est susceptible de modifier les propriétés mécaniques, rhéologiques... et le vieillissement du polymère. On devra aussi vérifier qu'à des concentrations de charges (oxydes de fer...) comprises entre 0,1 et 1% environ, on n'a pas d'endommagement (par abrasion) des machines de mise en œuvre.

Les systèmes utilisant la RMN pourraient émerger dans les années à venir mais il faudra vraisemblablement du temps pour développer des lignes conciliant haut débit et pureté.

Si on choisit un traceur utilisable en petite quantité (10 ppm), son introduction et homogénéisation devra se faire en amont, vraisemblablement lors de l'étape de polymérisation. On doit alors se préoccuper de l'influence du traceur sur les propriétés de la matrice, son vieillissement...et nous n'avons pas trouvé de données pertinentes pour tous les traceurs envisagés dans l'étude. On n'a aussi quasiment pas de données concernant le vieillissement et la migration (de la matrice polymère vers l'extérieur) des traceurs.

Finalement, il semble que des technologies performantes existent et puissent être utilisées pour améliorer le tri des polymères grâce à l'utilisation de traceurs. Elles sont économiquement rentables puisque les traceurs comme les terres rares et dont le coût est élevé nécessitent des concentrations de l'ordre du ppm. Les traceurs magnétiques peu coûteux nécessitent aussi de faibles quantités au vu des capacités de détection des aimants hautes intensités.

Néanmoins, avant de développer des systèmes de tri avec traceurs, il faudra préciser les choix de couples « système de tri-traceur » et envisager des études complémentaires concernant en particulier :

- des calculs des concentrations « optimales » de traceurs (en fonction du magnétisme, des coefficients d'absorption...) par rapport aux propriétés recherchées (magnétiques, absorption IR...)
- le mode d'introduction des traceurs choisis
- l'étude des propriétés mécaniques des matériaux (traction, choc... à température ambiante et à froid)
- le vieillissement des matériaux (sous UV, à la chaleur...)
- la migration des traceurs (tests de lixiviation)
- enquête par questionnaires auprès d'un grand échantillon de fournisseurs de matériels sur les performances de leurs machines
- essais de tri sur des prototypes ou des machines de tri industrielles avec les partenaires que nous avons identifiés

8 BIBLIOGRAPHIE

ADEME « Enquête sur l'état de l'art et les perspectives des techniques de tri automatique des déchets », ADME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'énergie) Direction industrie « Département prévention et valorisation des déchets ». 2003.

ADEME, Les déchets en France, chiffres clés, septembre 2006

Ahmad et al , "A new technology for automatic identification and sorting of plastics for recycling", *Environmental Technology*, Vol. 25, pp 1143-1149. Mars 2004.

Ahmad, "Marking of products with fluorescent tracers in binary combinations for automatic identification and sorting", *Assembly Automation*, Emerlad library, Vol 20, n°1, pp.58-64. Mars 2000.

AHMAD, *Identifying plastics for recycling*, Brevet GB 2 330 409 A, 1999

Andréjak Michel, Gersberg Marta, Sgro Catherine, Decocq Guillaume, Hamel Jean-Dominique, Morin Michelle, Gras Valérie, "French pharmacovigilance survey evaluating the hepatic toxicity of coumarin", *Pharmacoepidemiology and Drug Safety*, Volume 7, Numéro S1, p. S45-S50, Août 1998

Antonini G., *Method for making activated carbon with ferromagnetic properties, and activated carbon obtained by said method*, Brevet WO9948811, 1999

Aramaki Kunitsugu, "Protection of iron corrosion by ultrathin two-dimensional polymer films of an alkanethiol monolayer modified with alkylethoxysilanes", *Corrosion Science*, Volume 41, Numéro9, p. 1715-1730(16), août 1999

Aramaki Kunitugu, "Prevention of iron corrosion at scratched surfaces in NaCl solutions by thin organosiloxane polymer films containing octylthiopropionate", *Corrosion Science*, Volume 42, Numéro 11, p. 2023-2036(14) , Novembre 2000

Ashwini K. Agrawal, Sanjeev K. Singh, Amit Utreja, "Effect of hydroperoxide decomposer and slipping agent on recycling of polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 92, Numéro 5, p.3247-3251, Juin 2004

AUSTIN AI, site Internet, automation & instrumentation: <http://www.austina.com>

Base de données ASM international

Bertrand D., *La spectroscopie infra-rouge et ses applications analytiques*, Editions Tec et doc, 2000

Bruker : <http://www.bruker.fr>

Canhui Lu et Qi Wang, "Preparation of ultrafine polypropylene/iron composite powders through pan-milling", *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 145, p.336-344, 2004

Carniti P. et Gervasin A., "Thermogravimetric study of the kinetics of degradation of polypropylene with solid catalysts", *Thermochimica Acta*, Volume 379, Numéro 1, pp. 51-58(8), Novembre 2001

Chen X. et Ding Y., « Synergistic effect of nickel formate on the thermal and flame-retardant properties of polypropylene », *Society of Chemical Industry: Polmer International*, China, 2005.

Chen Yu-Wei, Li Yuerong, Cai Mei-Fang, Nelson Belzil et Zhi Dang, "Preventing oxidation of iron sulfide minerals by polyethylene polyamines, *Minerals Engineering*, Volume 19, Numéro 1, 2006

Chevalier J., « Premier rapport gouvernemental sur les risques liés aux nanoparticules », *l'Ambassade de France au Royaume-Uni, Service Science et Technologie*, Février 2006.

Chung Yu Hu et Shyankay Jou, "Carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of polypropylene", *Materials Chemistry and Physics*, Volume 92, p.256-259, 2005

Coleman J.N. "High-Performance Nanotube-Reinforced Plastics : Understanding the Mechanism of Strength Increase", *Advanced Functional Materials* 14, n° 8, Août 2004.
Costela A., García-Moreno I., Barroso J., Sastre R., "Studies on laser action from polymeric matrices doped with coumarin 503", *Applied Physics B: Lasers and Optics*, Volume 67, Number 2, p. 167 - 173, Août 1998

- CSST : rapport de la commission de la santé et de la sécurité du travail 2006

Dondero W.E. et Gorga R. E., "Morphological and Mechanical Proprieties of Carbon Nanotube/Polymer Composites via Melt Compounding", *Journal of Polymers Science : Part B : polymer physics*, Vol. 44, pp. 864-878, Décembre 2005.

Duifhuis P. L. et Jansen M. H., « Magnetite functional filler: a compounding study in polypropylene and polyamide », *Plastics Additives & Compounding*, novembre 2001.

Dumont-Fillon J., « Contrôle non destructif (CND) », *Technique de l'Ingénieur*

Duval C., « Polypropylènes (PP) », *Techniques de l'ingénieur AM 3 320* pp.8-10.

Fiche technologique clé n°34, « Tri, stockage et comptage des déchets urbains », 1996

Graham J., Hendra P.J. and Mucci P., "International Patent Appl." PTC/GB93/02244, 1993.

Evangelou V.P, Zhang Y.L., "Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention", *University of Kentucky, Lexington, KY (United States). Dept. of Agronomy Critical Reviews in Environmental Control*, Volume 25 , Numéro 2, 1995

Felter S.P, J.D. Vassallo, B.D. Carlton et G.P. Daston, " A safety assessment of coumarin taking into account species-specificity of toxicokinetics", *Food and Chemical technology*, Volume 44(4), p.462-75, 2005

Fishel Frederick M., "Pesticide Toxicity Profile: Coumarin and Indandione Rodenticides", *Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida*. October 2005

Fiske T. J , Gokturk H. S and Kalyon D. M , "Percolation in magnetic composites, *Journal of Materials Science*, Volume 32, Numéro 20, p. 5551 – 5560, Janvier 1997

DESPUJOLS J. *Spectrométrie d'émission des rayons X. Fluorescence X*. Techniques de l'ingénieur. P 2695

EADS Sodern, site Internet de la société: <http://www.sodern.fr>

ERDOGAN F, *Tracer materials in cementitious compositions and method of identification thereof*, Brevet WO 2002/113468 A1, 2004

ERIEZ, Brevet US6920982, 2005

Gérard Gillet, Séparation magnétique - Théorie et modélisation ,Ref J3220

Handbook of Chemistry and physics

Hassan M.A. et Shehata A.B, "The effect of some polymeric metal chelates on the flammability properties of polypropylene". *Polymer Degradation and Stability*, Volume 85, Numéro 1, p. 733-740, Juillet 2004

Hearn G.L. et Ballard J.R., "The Use of Electrostatic Techniques for the Identification and Sorting of Waste Packing Materials", UK, *Resources Conservation & Recycling* 44, pp. 91-98, Août 2004.

Hoult J. R. S. et Payá Miguel, "Pharmacological and biochemical actions of simple coumarins: Natural products with therapeutic potential", *General Pharmacology: The vascular System*, Volume 27, Numéro 4, p. 713-722(10), Juin 1996

http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_de_fluorescence_X

<http://www.spectro.fr>

Huang Jan-Chan, "Carbon black filled conducting polymers and polymer blends", *Advances in Polymer Technology*, Volume 21, Numéro 4, p. 299-313, 2002

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles en France, *Cahiers de notes documentaires*, n°147, 227-230, 2^e trimestre 1992

Janson S. et al., "Synthesis and Study of the Absorption and Luminescence Properties of Polymers Containing $Ru(BpyMe_2)_3^{2+}$ Chromophores and Coumarin Laser Dyes", ACS PUBLICATION, Canada, Mai 2002.

Jeffrey J. Yourick, Robert L. Bronaugh, "Percutaneous Absorption and Metabolism of Coumarin in Human and Rat Skin", *Journal of Applied Toxicology*, Volume 17, Numéro 3, p. 153-158, Mai 1997

JOBIN YVON, site Internet : <http://www.jobinyvon.com>

Kashiwagi T. et al. "Thermal and Flammability properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites", *Polymer* 45 pp. 4227-4239 2004

Khonsari F.Arefi, Ahmadi N.Shahidzadeh and Amouroux J. M, "Comparison of the efficiency of N₂ and NH₃ plasma treatments to improve the adhesion of PP films to in situ deposited AL coatings. Study of ageing phenomena in terms of acid-base properties", *Tatoulian, Adhesion and Adhesives*, Volume 15, p.177-184, 1995

King W. E. Jr., Perlmutter D. D., " Pyrite oxidation in aqueous ferric chloride", AIChE Journal, Volume 23, Issue 5, p.679-685, Septembre 1977.

Krongauz V. V. et al. "Real-time monitoring of diffusion in polymer films using fluorescent tracer", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 56, N° 98, pp.1077-1083, 2003

Lake B. G. " Coumarin Metabolism, Toxicity and Carcinogenicity: Relevance for Human Risk Assessment", Food and Chemical technology, Volume 37, Numéro 4, p. 423-453, Avril 1999

Lambert Claude (LNE) et Hachin Jean-Michel, WO2005106779 - 2005-11-10, 'procédé d'authentification sécurisé par marquage ou traçage chimique d'un objet ou d'une substance', 2005

Leelapornpisit W. et al. "Effect of Carbon Nanotubes on the Crystallization and Properties of Polypropylène", Journal of Polymers Science, Part B: polymer physics pp. 2445-2453, Mai 2005.

LMSM « Quantitative Analysis of Chemical and Biological Kinetics for the Acid Mine Drainage Problem-Programme de neutralisation des eaux de drainage dans l'environnement minier aux LMSM-CANMET-MEND » Report 1.51.1, Juin 1994

López Manchado M.A. "Thermal and Mechanical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes-Polypropylene Composites Prepared by Melt Processing", Mars 2005.

Maiti S. N. et Mahapatro P. K., « Mechanical properties of nickel-powder polypropylene», Polymer Composites, Vol. 13, Issue 1, pp. 47 – 52, India, Août 2004-1.

Maiti S. N. et Mahapatro P. K., « Melt rheological properties of nickel powder filled polypropylene composites», Polymer Composites, Vol. 9, Issue 4, pp. 291 – 296, India, Août 2004-2.

Maiti S. N. et Mahapatro P. K., « Thermal properties of nickel powder filled polypropylene composites», Polymer Composites, Vol. 11, Issue 4, pp. 238 – 228, Août 2004-3.

Malacria M., Spectrométrie organique, cours de maîtrise de chimie université Pierre et Marie Curie

Mamunya Ye.P., Muzychenko Yu.V., Pissis P., Lebedev E.V. et Shut M.I., "Percolation phenomena in polymers containing dispersed iron", Polymer engineering and science (USA), Volume 42, Numéro 1, p. 90-100, Janvier 2002

Matsuo Shigeru, Naoto Yakoh, Shinji Chino, Masahiro Mitani, Sanae Tagami, "Synthesis and characterization of new fluorescent poly(arylene ether)s, poly(arylene thioether)s, and poly(arylene sulfone)s containing 1,3,5-triphenylbenzene segments", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. Volume 40, Numéro 4, p.496 – 510, 2002

MBA polymers, Brevet WO 2004009242, 2004

MEND : Rapport du MEND Quantitative Analysis of Chemical and Biological Kinetics for the Acid Mine Drainage Problem- Programme de neutralisation des eaux de drainage dans l'environnement minier aux LMSM-CANMET-MEND, Rapport 1.51.1, Juin 1994

Miller, J.D. brevet US2004/0147397, 2004

Mogensen, site Internet : <http://www.mogensen.co.uk>

Moore E.M. et al "Enhancing the Strength of Polypropylène Fibers with Carbon Nanotubes", Journal of Polymers Science, vol. 93, pp. 2926-2933, Mars 2004.

Nakamura I., Fujimoto K., « Development of new disposable catalyst for waste plastics treatment for high quality transportation fuel », Catalysis today 27, Tokyo 1996

Olive PL, Biaglow JE, Varnes ME, Durand RE, "Characterization of the uptake and toxicity of a fluorescent thiol reagent", Cytometry, Volume3, Numéro 5, p.349-353, 1983

Overton Barry W., Simomons Brian A. et Ahmad S. Rafi, "The high speed and positive identification of polymers, and variants of polymers, by the detection of fluorescent tracers", The European Commission through the Brite Euram 3 programme. Octobre 1997.

Oxford instrument, site Internet: <http://www.oxinst.com>

Pellenc, site Internet : <http://www.pellencst.com>

Peltier A., Elcabache J.M., Guillemin C., « Exposition professionnelle aux poussières de terres rares », Hygiène et sécurité du travail, INRS, 1992

Pira "Identification and separation of plastics in mixed waste", Pira International, UK. Octobre 1997.

PIRA, site Internet : <http://cordis.europa.eu/brite-euram/src/209beprij.htm>

Pogreb R et al., "Luminescent properties of PP and LDPE films and rods doped with the Eu(III)-La(III) complex", Polymers For Advanced Technologies 17, pp. 20–25, 2006

Ramirez L. P. et Landfester K., «Magnetic Polystyrene Nanoparticles with a High Magnetite Content Obtained by Miniemulsion Proceses», Macromolecular Chemistry and Physics, Vol. 204, Issue 1, pp. 22–31, Germany, février 2003

Rejón L., Rosas-Zavala A., Porcayo-Calderon J., Castaño V. M., "Percolation phenomena in carbon black-filled polymeric concrete", Polymer Engineering & Science, Volume 40, Numéro 9, p. 2101-2104, Septembre 2000

RENAULT, Substances à usages interdits ou soumis à restrictions. Listes et modalité de déclarations.

Rheinhardt C., Locating marker/tracer elements detectable by neutron activated analysis within or on carrier microspheres, including microspheres used in biological experimentation, Brevet US 6,328,700 B1, 2001

Sakellariou Dimitris, Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique, discussion par messagerie électronique, Mai 2006.

SAMANCOR LIMITED, *Sorting of ore*, Brevet 59227, 1987

Scheirs J., « Polymer Recycling, Science, Technology and Applications », Chap. 1, pp. 20-21, Avril 2001-1.

Scheirs J., « Polymer Recycling, Science, Technology and Applications », Chap. 1, pp. 47-51, Avril 2001-2.

Scott, *Identification of plastic waste using spectroscopy and neural networks*, Polymer Engineering and science, 1995

Site interne de la société PHOSPHOR TECHNOLOGY : <http://www.phosphor-technology.com>

Site Internet de la société BASF : <http://www.basf.com> et la version française : <http://www.basf.fr>

Site Internet de la société Bayer : <http://www.bayer.com> et le site français : <http://www.bayer.fr>

Site Internet de la société RHODIA : <http://www.rhodia.com>

Site Internet de recherche de brevet : <http://ep.espacenet.com> et la version française : <http://www.espacenet.com>

Site Internet de recherche de sociétés : <http://www.kompass.fr>

Sites Internet de recherche d'articles : <http://www.interscience.wiley.com>, <http://www.sciencedirect.com> et <http://www.springerlink.com>

Spectrométrie par absorption infra-rouge :

Stefanova V., Genevski K., Stefanov B., "Mechanism of oxidation of Pyrite, Chalcopyrite and Bornite during flash smelting", *The Canadian Journal of Metallurgy Materials Science*, p. 75-87

THEOCHAROUS E, *Method of identifying polymer materials*, Brevet GB 2 264 558 A, 1993,

British Petroleum

Tong Jiang-Dong, Matthew Moffitt, Xiaoyu Huang, M. A. Winnik, Rose A. Ryntz, "Use of a dye-labeled ethylene-butene copolymer as a tracer in laser scanning confocal fluorescence microscopy studies of thermoplastic olefins", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Volume 39, Numéro 1, Janvier 2001, p. 239-252

Tsuji Namie, Nozawa Katsuhisa, Aramaki Kunitsugu, "Ultrathin protective films prepared by modification of an N,N-dimethylalkylamine monolayer with chlorosilanes for preventing corrosion of iron", *Corrosion Science*, Volume 42, Numéro 9, p. 1523-38, Septembre 2000

Ueda M., Tan I. H., Dallaqua R. S., Rossi J. O., Barroso J. J. and Tabacniks M. H., "Aluminium plasma immersion ion implantation in polymers", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Volume 206, p.760-766, Mai 2003

Université de Cranfield, brevet GB2330408, 1999

Université de Cranfield, brevet GB2330409

Valentini L. et al. "Effect of Single-Walled Carbon Nanotubes on the Crystallization Behavior of Polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 87, pp. 708-713, 2003.

Velasco J. I., Morhain C., Martínez A. B., Rodríguez-Pérez M. A. and de Saja J. A., "The effect of filler type, morphology and coating on the anisotropy and microstructure heterogeneity of injection-moulded discs of polypropylene filled with aluminium and magnesium hydroxides". Part 1. A wide-angle X-ray diffraction study, *Polymer*, Volume 43, Numéro 25, p. 6805-6811, 2002

Velasco J. I., Morhain C., Martínez A. B., Rodríguez-Pérez M. A. and de Saja J. A., "The effect of filler type, morphology and coating on the anisotropy and microstructure heterogeneity of injection-moulded discs of polypropylene filled with aluminium and

magnesium hydroxides". Part 2. Thermal and dynamic mechanical properties, Polymer, Volume 43, p. 6813-6819, 2002

Wang Kangcheng, Wei Huang, Ping Xia, Chao Gao, Deyue Yan, ■ Fluorescent polymer made from chemical modification of poly(styrene-co-maleic anhydride) , Reactive and Functional Polymers, Volume 52, Numéro 3, p.143-148, Septembre 2002

Vornberger K. et Willenberg B., "Procedure Recycle", pp. 84, 1994.

Weidenfeller B., Höfer M. et Schilling F. R., «Cooling behaviour of particle filled polypropylene during injection moulding process», Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Germany, 2005

Weidenfeller B W., Riehemann et Qiaohui L., «Mechanical spectroscopy of polymer-magnetite composites», Materials sciences and engineering, Germany 2003.

Weidenfeller B., «Thermal and electrical properties of magnetite filled polymers», Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing, Germany, septembre 2002.

Wikipédia encyclopédie, « RMN ».

Wu M., Shaw L., "Electrical and mechanical behaviors of carbon nanmtube-filled polymer blends", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 99, pp. 477-488, 2006.

Yang J. et al., "Morphology, Thermal Stability, and Dynamic Mechanical Properties of Atactic Polypropylene/Carbon Nanotube Composit", Journal of Polymers Science, vol. 98, pp. 1087-1091, Juin 2004.

Ye C., Liu J., Mo Z., Tang G. et Jing X., "Crystal structure of polypropylène filled with rare earth oxides", Journal of Polymer Science, Vol. 60, pp. 1877-1881, China, 1996.

Yuanfeng Pan, Zheng Anna, Xiao Huining and Hu Fuzeng, ■ Study on PP grafted with ULP containing rare earth, Materials Letters.", Materials Letters, Volume 60, Numéro 11, p. 1383-1386, Mai 2006

Zachmann G.J., "Molecular Structure", pp. 384-453, 1995.

Zhu L., Tang G., Shi Q., Cai C. et Yin J., "Neodymium oxide co-catalysed melt free radical grafting of maleic anhydride onto co-polypropylène by reactive extrusion", Jouenal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol.44, pp. 134-142, Janvier 2006.

Zois Haralampos, Lazaros Apekis, Mária Omastová, "Electrical properties of carbon black-filled polymer composites", Macromolecular Symposia, Volume 170, Numéro 1, p. 249-256, Juin 2001

Sites Internet

<http://www.reptox.csst.qc.ca/Default.htm>

<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/8569/ABSTRACT>

<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/61001715/ABSTRACT>

<http://public.ntic.qc.ca/deg/Mineralogie.html>

<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/109069966/ABSTRACT>

<http://pubs.nrc-cnrc.gc.ca/cm/q/07543-1.html>

<http://www.ceramicstoday.com/articles/articles.htm>

<http://www.sfc.fr/Donnees/mine/tera/textera.htm#Matib>

<http://www.mille-pierres.fr/pyrite-brute-p-360.html>

<http://www.gemfrance.com>

<http://www.bijoux-lespierresdumonde.com/index.php?page=1233&eg=1>
http://terio.en.alibaba.com/product/50006387/50041412/rare_earth_salts_oxides/rare_earth_oxides.html
http://www.terio.en.alibaba.com/offerdetail/50423409/sell_rare_earth_nitrates_hydroxides_a_mp_chlorides.html
http://www.madeinchina.com/offers/browse/viewthread/135075/jA4M2Q5M/00/00/mic/mice/rare_earth_oxide.html
<http://www.metall.com.cn>
<http://www.plasticseurope.org>
http://www.plantes-carnivores.com/fiches_techniques/substrats/substrat_pouzzolane.php
<http://fr.wikipedia.org/wiki/Nickel>
<http://www.eriez.com>
<http://fr.wikipedia.org/wiki/Coumarine>
http://fr.wikipedia.org/wiki/Terre_rare
Wikipedia (encyclopédie libre par internet) :

ETUDE N° 07-0907/2A

**ESSAIS DE TRI MAGNETIQUE DE
MATERIAUX POLYPROPYLENE**

PHASE 2

SOMMAIRE

Cadre de la mission	1
Introduction	2
Chapitre.1 Etat de l'art de la détection et du tri en présence de systèmes traceurs.....	4
1. Tri des déchets plastiques.....	4
2. Définition d'un système traceur	4
3. Cahier des charges du choix du traceur.....	5
4. Méthodes de détection et de tri spectroscopiques	5
4.1 Fluorescence avec l'Ultra Violet.....	6
4.2 Fluorescence avec le moyen Infra Rouge (MIR)	7
5. Systèmes traceurs fluorescents.....	8
5.1 Les Terres Rares.....	8
5.2 La Coumarine.....	9
6. Méthodes de détection et de tri Magnétique	10
6.1 Détection et tri à fort magnétisme	10
6.2 Détection et tri à faible magnétisme.....	10
7. Systèmes traceurs magnétiques.....	12
7.1 Le Fer	12
7.2 Les Oxydes de Fer.....	12
7.3 Le Nickel.....	13
8. Tris Electrostatique, Electrodynamique	14
8.1 Tri électrostatique.....	14
8.2 Tri électrodynamique ou par Courants de Foucault.....	14
9. Systèmes traceurs conducteurs : Nanotubes de carbone	16
10. Tris prospectifs.....	17
10.1 Résonance Magnétique Nucléaire	17
10.2 Activation neutronique.....	18
11. Conclusion.....	19
Chapitre.2 Matériau et méthodes expérimentales	20
1. Propriétés étudiées du polypropylène	20
1.1 Propriétés physiques.....	20
1.2 Propriétés mécaniques.....	21
1.3 Propriétés morphologiques - cristallinité	22
2. Méthodes de mise en œuvre et de caractérisation	24
2.1 Mélangeur interne	24
2.2 Extrudeuse bi-vis.....	25
2.3 Machine d'injection.....	26
2.4 Analyse par Calorimétrie Différentielle ou DSC	27
2.5 Essais normalisés de traction.....	27
2.6 Essais normalisés de vieillissement accéléré	28
2.7 La microscopie optique	30
Chapitre.3 Résultats expérimentaux et Interprétations	31
1.1 Matériaux et mise en œuvre	31
1.2 Résultats de la DSC.....	33
1.3 Résultats des essais de traction.....	34
1.4 Résultats de la microscopie optique	36
Chapitre.4 Tri du PP avec les traceurs magnétiques.....	39
1. Protocole des essais.....	39
2. Résultats des essais de tri (Tableau 10) :.....	39

3. Conclusion et perspectives	43
Bibliographie	45

INDEX DES FIGURES

Figure 1. <i>Pilote de tri par spectrométrie Infra Rouge</i>	8
Figure 2. <i>Séparateur magnétique</i>	11
Figure 3. <i>Unité de séparation par courants de Foucault (Steinert*)</i>	15
Figure 4. <i>Courbe de traction d'une éprouvette en polypropylène</i>	21
Figure 5. <i>Monomère de polypropylène</i>	22
Figure 6. <i>Homopolymère de polypropylène</i>	23
Figure 7. <i>Polypropylène isotactique</i>	23
Figure 8. <i>Lamelles cristallines et zones amorphes</i>	23
Figure 9. <i>Sphérolite du polypropylène</i>	24
Figure 10. <i>Photographie de la machine d'extrusion bi-vis</i>	25
Figure 11. <i>Éprouvette de traction ISO 1/2</i>	28
Figure 12. <i>Photographie de l'enceinte UV 'QUV Spray'</i>	30
Figure 13. <i>Photographie de la microscopie optique du film de PP+1% Fe₃O₄</i>	37
Figure 14. <i>Photographie de la microscopie optique du film de PP+5% Fe₃O₄</i>	37
Figure 15. <i>Photographie de la microscopie optique du film de PP+5% Fe₂O₃</i>	37
Figure 16. <i>Photographie de l'essai sur la machine STL</i>	41
Figure 17. <i>Photographie de l'essai sur SLT Raoul Lenoir, séparation des fractions mélangées, plaquettes de 6mm</i>	41
Figure 18. <i>Photographie de la fraction mélangée PP+ 1% magnétite (en noir) et PP sans traceur (en blanc), plaquettes de 6mm</i>	42
Figure 19. <i>Photographie de l'essai sur la machine ROLLAP</i>	42
Figure 20. <i>Photographie de la fraction mélangée PP+ 2% hématite (en rouge) et PP sans traceur (en blanc), granulés de 2mm</i>	43

INDEX DES TABLEAUX

Tableau 1 . <i>Quelques éléments isotopes à demi-vies réduites</i>	18
Tableau 2. <i>Propriétés physiques du Polypropylène [Duval]</i>	20
Tableau 3. <i>Propriétés mécaniques du Polypropylène</i>	22
Tableau 4. <i>Matériaux utilisés</i>	31
Tableau 5. <i>Echantillons mis en œuvre</i>	32
Tableau 6. <i>Résultats de la DSC du PP avec et sans les traceurs</i>	33
Tableau 7. <i>Résultats des essais de traction des éprouvettes non vieilles</i>	34
Tableau 8. <i>Résultats des essais de traction des éprouvettes vieilles 48h aux UV</i>	35
Tableau 9. <i>Résultats des essais de traction des éprouvettes vieilles 668h aux UV</i>	35
Tableau 10. <i>Résultats des essais de tri des compound de PP + traceur par discrimination positive</i>	40

Cadre de la mission

Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Macromoléculaire, Ingénierie des Matériaux Polymères (**IMP / LMM**), à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (**INSA**).

« Les activités du laboratoire sont animées par une équipe d'environ 60 personnes qui se consacrent à la fois à la recherche et à la formation. Le laboratoire a, ..., le label **CNRS d'Unité Mixte de Recherche 5223** (Ingénierie des Matériaux Polymères). Il appartient par ailleurs à la Fédération des Polyméristes Lyonnais (FR 2151), ensemble de laboratoires **CNRS** travaillant dans le domaine de la polymérisation, de l'élaboration, de la mise en oeuvre et des propriétés des matériaux polymères. », Pr *Jean-François GERARD*, directeur du laboratoire IMP/LMM.

Introduction

La croissance incessante de l'utilisation des matériaux plastiques dans l'automobile et dans les équipements électriques et électroniques, a incité les industriels concernés à chercher des solutions permettant de réduire les impacts de leurs produits en fin de vie sur l'environnement.

Mais au-delà de l'intérêt écologique, certes pertinent, le traitement des déchets plastiques présente un gain économique non négligeable. Ces déchets sont aujourd'hui appréciés comme une source d'énergie et de matières premières potentiellement peu onéreuse.

La valorisation énergétique se fait par incinération des déchets, sauf que ce mode de traitement se confronte au protocole de Kyoto, dont le but est de réduire l'émission du dioxyde de carbone de 20% en 2010.

D'un autre côté, les législations européennes exercent des pressions lourdes sur les constructeurs d'automobiles et les fabricants d'équipements électriques et électroniques pour anticiper et intégrer dès la fabrication la réutilisation et le recyclage.

L'attention se tourne désormais sur le recyclage des polymères. Ces matériaux doivent être séparés par type et par grade afin de retrouver la valeur ajoutée de ces produits recyclés. Il faut aussi envisager des méthodes de tri automatiques et économiques. De ce fait, le marquage des pièces plastiques devient indispensable. L'introduction de certains traceurs sélectionnés pendant la fabrication des produits permettrait leur détection et leur tri automatique dans des déchets divers en fin du cycle de vie.

Pour répondre au besoin des fabricants et des fournisseurs en matériaux d'intégrer en amont la possibilité de tracer leurs produits pour faciliter la procédure de recyclage, nous présenterons, dans cette étude, un état de l'art des perspectives d'introduction de traceurs dans les polymères.

Nous nous intéressons aux déchets des Véhicules Hors d'Usage (VHU) et aux Déchets des Equipements Electriques et Electroniques (DEEE). Afin de situer nos recherches, nous considérerons le polypropylène (PP) comme matrice dominante de ces produits et étudierons les traceurs éventuellement intéressants pour ce polymère.

Nous présenterons pour cela différents procédés de tris existants ou prospectifs, qui détectent dans des chaînes automatiques la présence d'un système traceur dans les déchets

plastiques. Nous proposerons, au fur et à mesure, des systèmes traceurs introduits dans les polyoléfines, relatifs aux méthodes de détection et de tri évoquées.

Comme nous nous focaliserons spécialement sur le polypropylène, nous définirons les propriétés générales de celui-là. Puis, nous présenterons les méthodes de caractérisations de ce matériau, utilisées dans les secteurs industriels qui concernent cette étude.

Enfin, une étude expérimentale sera menée pour des traceurs destinés au tri magnétique. Nous réaliserons quelques mélanges polypropylènes traceurs au niveau du laboratoire qui seront économiquement intéressants, tant pour le prix du traceur que pour le coût de leur mise en œuvre. Les mélanges seront mis en œuvre, puis caractérisés du point de vue des propriétés physiques, mécaniques et morphologique. Pour valider l'efficacité des traceurs, certains des mélanges du polymère tracé passeront sur des pilotes de tri automatique.

Chapitre.1 Etat de l'art de la détection et du tri en présence de systèmes traceurs

Dans ce chapitre, nous situons notre recherche par rapport aux travaux dès lors réalisés en matière de détection et de tri. Nous définirons, en appuis sur les besoins de l'industriel concerné, ce qu'est un système traceur et le cahier de charge qui lui est consigné.

Nous décrivons par la suite, en s'appuyant sur des données bibliographiques, les différentes techniques de détection et de tri qui peuvent être appliquées pour notre matériaux tracé. Et pour chacune de ces méthodes, nous proposons des matériaux qui y serait adaptés mais, qui auront également des compatibilités avec le polypropylène.

1. Tri des déchets plastiques

Le recyclage des polymères est précédé d'une étape fondamentale qui est le tri des déchets plastiques. La difficulté rencontrée dans cette étape est due à la diversité des types de polymères utilisés, mais surtout à l'incompatibilité de ces matériaux entre eux. Les polymères mélangés ont en général une valeur amoindrie et donnent des produits avec des propriétés médiocres et variables. C'est ainsi que les flux triés sont réutilisés soit dans des produits de valeur économique élevée soit dans des applications en boucles fermées.

Les méthodes de tri et d'identification des déchets plastiques varient du tri manuel et de la séparation dans des puits de flottation, à des automatismes avancés de tri spectroscopique. La tendance actuelle est au développement de techniques de tri automatique de plus en plus variées et performantes.

Les techniques de tri et de séparation sont souvent basées sur les différences entre les propriétés chimiques, optiques, électriques ou physiques des différents polymères. Néanmoins, les propriétés citées sont parfois très voisines et donc difficiles à spécifier pour un polymère donné. C'est pourquoi l'introduction de traceurs (ou marqueurs) aux matrices de base peut s'avérer nécessaire. Il s'agit d'un tiers corps (système formé d'un ou de plusieurs matériaux) dont la présence, même infinitésimale, est repérable au sein de notre substance en polymère. Il ne reste plus qu'à détecter ces marqueurs.

2. Définition d'un système traceur

La définition que nous retiendrons dans notre étude est la suivante:

Un traceur (ou marqueur) est une ou plusieurs substances incorporées à un matériau, afin de modifier ou rajouter sélectivement une propriété à ce matériau, dans le but d'en améliorer le tri. Le corps tracé doit conserver jusqu'à des seuils définis ses performances d'origine, quitte à les améliorer, sa mise en œuvre et son usage n'étant pas altérés.

3. Cahier des charges du choix du traceur

Le traceur doit répondre aux exigences établies, lors de réunions, au début de l'étude par l'ensemble des intéressés du réseau coopératif de recherche sur les déchets.

Par rapport au matériau hôte, le traceur :

- doit être compatible et non abrasif, ne doit pas changer les propriétés du matériaux hôte au-delà d'un seuil acceptable ;
- ne doit pas réagir chimiquement ;
- doit être stable dans l'atmosphère d'évolution ;
- ne doit pas migrer pendant son cycle de vie.

Par rapport à l'industriel, le traceur :

- doit engendrer un surcoût minimum ;
- doit avoir un coût d'incorporation minime ;
- ne doit pas être toxique lors de sa mise en œuvre et son utilisation.

Par rapport à la méthode de détection, le traceur :

- doit être détectable facilement ;
- doit avoir un coût de détection abordable, y compris la mise en place de la technique de détection ;

doit obéir à une méthode de détection industrialisée.

4. Méthodes de détection et de tri spectroscopiques

Parmi les technologies développées et bien performantes de la détection des matériaux, existe les appareillages de spectrométrie qui varient selon les spectres optiques utilisés.

4.1 Fluorescence avec l'Ultra Violet

Les marqueurs fluorescents sont des substances organiques ou non organiques. Ils présentent des signatures de fluorescences caractéristiques dans le domaine des longueurs d'ondes du visible s'ils sont excités par une lumière ultraviolette [Ahmad, 2000].

Un tel système traceur a été développé par Barry Overton, dans une étude de Brite Euram sur l'introduction des traceurs dans des polyoléfines pour le tri de certains déchets plastiques. Le traceur a été utilisé dans un mode de détection binomiale (similaire au code à barre) [Overton, 1997]. L'étude a abouti aux résultats suivants :

- L'obtention d'un maximum de pureté (la pureté d'une fraction issue d'un tri est le rapport de la quantité de matériau(x) que l'on souhaite isoler sur la quantité totale de cette fraction [ADEME, 2003]).

- Séparation par grades des polymères ainsi que par différents types.
- Séparation par des systèmes additifs.
- Grande vitesse d'identification positive.
- Grande vitesse de tri.

La technique est basée sur trois éléments qui sont l'utilisation de traceurs sélectionnés, un système d'identification de ces traceurs à grande vitesse et un processus de séparation automatique des plastiques identifiés.

Le développement et la sélection des traceurs fluorescents se résument en un traceur :

- stable dans les plastiques pendant la mise en œuvre ou durant l'utilisation ;
- compatible et sans interférences spectrales avec le matériau plastique hôte ou avec d'autres traceurs ;
- d'un point de vue toxicologique, compatible avec les conditions de mise en œuvre et d'application ;
- ayant une bande de longueur d'onde connue pour une excitation par fluorescence ;
- à rendement quantique de fluorescence élevé ;
- à émission de bandes étroites et bien séparées.

Parmi les traceurs fluorescents qui répondent à ces exigences, trois traceurs commercialisés ont été choisis pour être testés sur des pilotes de tri du 'centre de spectroscopie laser appliquée', de l'université de Cranfield, UK [Ahmad, 2004]. Ils sont destinés au marquage de bouteilles en plastiques (en PP entre autre). Le tri s'est effectué à une vitesse de $3,5 \text{ ms}^{-1}$ et avec une pureté moyenne de 95%. Des échantillons atteignant des épaisseurs de 300 mm ont été triés.

De plus, la portion de traceurs fluorescents dans une matrice polymère est de quelques parties par million (ppm). En effet, la concentration optimale du traceur dans le plastique, donnée par Pira International [Pira, 1997], est d'environ 10 ppm pour les traceurs fluorescents inorganiques et de 0,3 ppm pour les organiques. Les matériaux organiques ont généralement un rendement quantique de fluorescence plus important que celui des traceurs inorganiques. Deux traceurs inorganiques distribués par 'Phosphor technology Ltd, UK' ont été choisis (QHK66 et QHK63). L'avantage des matériaux inorganiques est leur stabilité relative dans les polymères. Ces systèmes sont potentiellement développables pour impliquer d'autres secteurs que l'emballage, à savoir les industries de l'automobile et des équipements électriques et électroniques.

4.2 Fluorescence avec le moyen Infra Rouge (MIR)

La spectroscopie par réflexion dans le MIR (Mid-Infrared) qui couvre la fréquence de 4000 à 700 cm^{-1} , est une méthode bien établie et sûre pour l'identification des polymères. Les spectres MIR des polymères sont communément distincts et directement reliés à des liaisons chimiques spécifiques dans le polymère. Cette technique est appréciée dans l'identification des matières plastiques d'ingénierie, telles que les composés de déchets de l'automobile. En effet, les corps plastiques de couleurs sombres peuvent être analysés. Ainsi, la spectrométrie MIR complète bien la spectrométrie proche Infra Rouge NIR (Near Infra Red) qui est limitée à l'analyse de plastiques transparents ou légèrement colorés, comme pour le cas des bouteilles en plastique [Scheirs, 2001].

De nos jours, les spectromètres IR à transformée de Fourier (FTIR) sont aisément accessibles et faciles à manipuler (voir figure 1.). Un spectromètre MIR commercialisé, (Spectrospin P/ID 28), développé par Brüker Messtechnik GmbH (Karlsruhe, Allemagne), donne une identification rapide des plastiques usagés. Il peut identifier des polymères fortement chargés et même de couleur noire. La limite de ce système est qu'il n'est pas conçu à la base pour un tri automatique [Vornberger, 1994 ; Zachmann, 1995]. Deux autres spectromètres MIR sont disponibles commercialement pour l'identification de polymères recyclés : c'est le PolyAna 420 (qui est une unité portable) et le PolyAna 460 (qui est une large station de travail pour une installation en industrie). Ces systèmes sont basés sur la spectrométrie FTIR. L'échantillon à analyser doit avoir une facette d'approximativement 10 mm de diamètre ou de largeur [Graham, 1993].

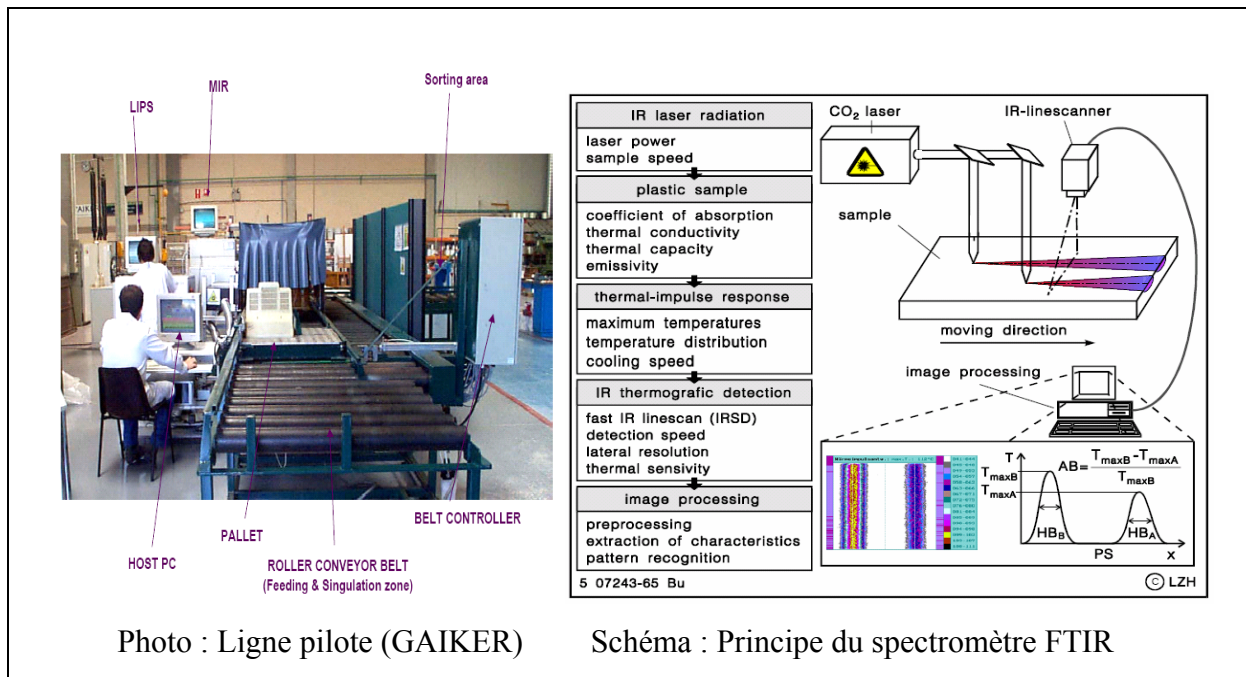


Figure 1. *Pilote de tri par spectrométrie Infra Rouge*

La limite de la spectrométrie MIR est la perturbation de l'analyse pour des produits souillés ou peints, du fait que le système utilise une technique de réflexion, d'où la pénétration négligeable dans les corps analysés.

5. Systèmes traceurs fluorescents

L'avantage majeur de ces systèmes traceurs est qu'ils sont détectables par spectrométrie, même s'ils sont introduits en de très faibles proportions, à savoir quelques ppm (parties par million). De ce fait, ils n'ont pas de grandes influences sur les corps à tracer. Nous n'aurons alors qu'à les soumettre aux conditions de détection et à leurs disponibilités.

5.1 Les Terres Rares

Les terres rares sont un groupe de métaux aux propriétés très proches. Ils désignent la série chimique des lanthanides composée des métaux de transition. Ces métaux sont, contrairement à leur appellation, assez répandus dans l'écorce terrestre, à l'égal des métaux usuels. Leur nom vient probablement de la difficulté à les extraire puis les séparer.

L'application des composés de terres rares dans la science et la technologie des polymères a souvent pour but le dopage ou le collage (éléments favorisant le greffage). Les oxydes de terres rares, tels que le dioxyde de Néodyme (Nd_2O_3), sont en général compatibles avec les matrices en polypropylène [Zhu *et al.*, 1996 ; Ye *et al.*, 1996]. Dans notre cas, nous percevons l'utilisation des lanthanides sous forme d'oxydes pour la détection par adsorption de rayons X à larges bandes spectrales.

Pogreb R. s'est consacré à l'étude des propriétés de luminescence de complexes de lanthanide trivalents dispersés dans une matrice hôte de polypropylène. Deux types de complexes ont été utilisés : le complexe [Eu(III)-thenoyltrifluoroacetone-1,10-phenotroline] et le complexe [Eu(III)-La(III)-1,10-phenotroline]. La réalisation des produits a été effectuée par une technique d'extrusion. Il en résulte un polymère avec de nouvelles propriétés de luminescence qui dépendent de l'intensité de l'émission propre à l'excitation [Pogreb, 2006].

Reste à mentionner que les éléments terres rares ne sont pas des toxiques majeurs. Il n'y a pas de cas connus d'intoxication humaine aiguë. Mais il existe quelques valeurs limites d'exposition rattachées aux éléments de la famille des terres rares [INRS, 1992].

5.2 La Coumarine

La coumarine est une substance naturelle, organique, aromatique, de formule brute $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$. Elle est connue, dans la nomenclature internationale, comme 1-benzopyrane-2-one ou 1,2-benzopyrone. Elle est extraite de plusieurs végétaux ou synthétisée pour des usages en parfumerie car elle dégage une agréable odeur, rappelant la vanilline.

La coumarine a été employée comme traceur fluorescent dans une méthode non destructive de contrôle en temps réel de la diffusion de petites molécules dans des films polymères [Krongauz *et al.*, 2003]. Cette méthode est basée sur la détection du traceur : 7-diéthylamino-4-méthyl coumarin.

Des polymères contenant de la coumarine et des chromophores $\text{Ru}(\text{BpyMe}_2)_3^{2+}$ ont été synthétisés par greffage ou par polymérisation. Il en résulte des propriétés d'absorption et des propriétés de luminescence améliorées grâce à une énergie de transfert très efficace (>95%) entre les colorants donneurs de la coumarine et les chromophores de ruthenium [Janson, 2002].

Seulement, des dérivés de la coumarine peuvent être très toxiques ou instables. D'après un rapport de la commission de la santé et de la sécurité du travail [CSST, 2006], le (phényl-1' acethyl-2' éthyl)-3 hydroxy-4 coumarine (ou 2-h-1-benzopyran-2-one,4-hydroxy-3-(3-oxo-1-phénylbutyle)- ou 3-(alpha-acétonylbenzyle)-4-hydroxycoumarine), plus connu sous le nom

de warafin de formule $C_{19}H_{16}O_4$, serait instable quand il est chauffé jusqu'à son point d'ébullition.

6. Méthodes de détection et de tri Magnétique

6.1 Détection et tri à fort magnétisme

Pour le tri des objets et particules ferromagnétiques, on utilise des poulies magnétiques. Elles se présentent sous la forme d'un cylindre monté sur un axe. Leur corps contient un aimant permanent ou un électro-aimant. Elles sont généralement utilisées en remplacement d'entraînement à convoyeurs à bande. A l'extrémité du convoyeur à bande, les particules ferreuses sont retenues par la poulie et entraînées en-dessous du convoyeur. Elles tombent alors par gravité [Fiche technologique n°34, 1996].

Les séparateurs magnétiques sont constitués soit d'aimants permanents très puissants à base de Néodyme (alliage fer bore), soit d'électroaimants, soit de supra conducteurs dans un environnement à basse température et atteignant des champs magnétiques jusqu'à 150 000 Gauss. Il existe deux types de séparateurs magnétiques à basse ou à haute intensité. Un séparateur magnétique à haute intensité émet un champ magnétique compris entre 5000 et 10 000 Gauss, propre à séparer, par un mécanisme d'attraction, les particules magnétiques des particules non magnétiques. Le rotor est fabriqué à partir d'alliage contenant des terres rares et permettant d'émettre un champ magnétique très intense.

6.2 Détection et tri à faible magnétisme

Une autre approche pour le tri magnétique est la détection de faibles susceptibilités magnétiques sans avoir à attirer les échantillons vers un aimant, et dans ce cas, le tri se fera par éjection des échantillons à l'aide d'éjecteurs pneumatiques. Il s'agit d'utiliser un dispositif qui détecte l'intensité d'un champ magnétique induit suite à l'émission d'un signal constitué par un champ magnétique d'une fréquence prédéterminée.

Un tel procédé a été inventé pour une méthode de détection, d'identification et de tri d'emballages métalliques ou comprenant une partie métallique, [Guillermet R., 1998]. Le principe de l'invention est basé sur la mesure d'un déphasage entre un signal émis et un signal reçu au passage d'un échantillon à identifier. En effet, à un emballage donné caractérisé par la nature et l'épaisseur de son métal peut correspondre une « signature » magnétique unique définie par le déphasage du champ magnétique induit. Le système dispose alors d'un moyen

de comparaison du déphasage mesuré aux valeurs de déphasages contenues dans une table de correspondance. Une fois l'emballage est identifié, celui-ci peut être trié.

Le dispositif permet de trier divers types d'emballages et de matériaux (boîtes aluminium, capsules en étain, tubes en acier inox, fils en cuivre, etc.). Les échantillons triés peuvent avoir des épaisseurs de quelques dizaines de microns, et leur tri est possible même s'ils sont enfermés dans une gaine non métallique. La position de l'emballage peut varier en altitude (par rapport au sources émettrices réceptrices) de quelques centimètres. En plus, l'identification est très rapide, typiquement inférieure au dixième de seconde, ce qui permet des vitesses de passages très grandes au moins égales à 10 m/s.

D'autres avantages d'une telle technique, est le fait que le coût du dispositif est relativement faible, dans la mesure où il ne requiert pas de composants spécifique pour sa réalisation. En outre, ce dispositif peut être implanté facilement sur tout flux d'emballage ou de déchets d'emballages, avec une adaptation facile à tout type d'évolutions des emballages.

Un récent développement du recyclage des plastiques par le procédé 'PolyMag' est proposé par la société américaine 'Eriez Magnetics' [Mankosa MJ, 2004]. Ce procédé est un moyen efficace pour la récupération des rejets industriels. Le procédé 'PolyMag' utilise un matériau magnétique qui est incorporé, (en petite quantité $< 0,5\%$), lors de la fabrication (comme les charges de coloration). Cet additif augmente la susceptibilité magnétique du plastique sans modifier ses propriétés physiques (figure 2).

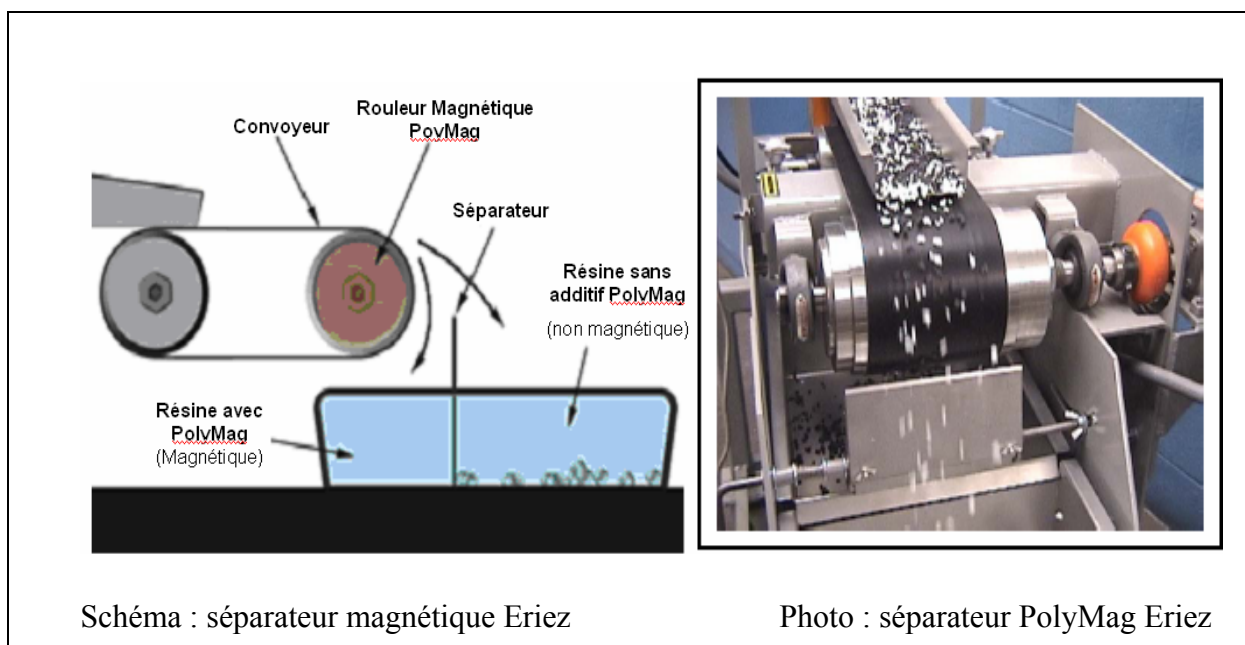


Figure 2. *Séparateur magnétique*

7. Systèmes traceurs magnétiques

Il s'agit d'introduire dans notre matrice en polypropylène un matériau métallique qui est facilement détectable par tri magnétique. Il est alors question de métaux à fortes susceptibilités et perméabilités magnétiques.

Parmi ces éléments, nous nous intéressons aux corps ferromagnétiques, comme le fer et le nickel, et aux ferrites, à savoir la magnétite et l'hématite. D'autres matériaux comme l'oxyde de néodyme peuvent aussi être intéressant de point de vue de leurs propriétés magnétiques. Dans ce qui suit, nous nous pencherons sur la compatibilité de ces matériaux avec le polypropylène.

7.1 Le Fer

Le fer n'est pas préconisé en mélange avec du polypropylène. Ceci est dû à l'effet catalyseur du fer.

Il a été utilisé, associé à du charbon actif, dans un nouveau dispositif de traitement des déchets plastique [Nakamura *et al.*, 1996], et le système a permis une fluidification du polypropylène à des températures de réaction faibles, de l'ordre de 380°C

Une autre limite à l'utilisation du fer : c'est son oxydation, lors de son utilisation à l'air ambiant. Pour limiter l'oxydation, on peut essayer d'encapsuler le fer avec un polymère. Par exemple le polystyrène [Ramirez *et al.*, 2003], permet de mieux disperser le fer dans la matrice et crée une barrière entre le fer et le polymère ce qui a pour avantage de limiter la dégradation par le fer.

7.2 Les Oxydes de Fer

Les ferrites sont les oxydes de fer qui nous intéressent dans cette étude. La magnétite, de formule chimique Fe_3O_4 (SPINELLE) est une forme majoritaire des minerais de fer. La magnétite est fortement magnétique, introduite même à de faibles pourcentages dans une matrice plastique, elle reste bien détectable par tri magnétique.

L'utilisation de la magnétite comme charge dans les polymères date de 1990 [Duihuis *et al.*, 2001]. Elle présente des avantages tels que la haute densité du composé offrant un amortissement acoustique, des propriétés magnétiques permettant au système une détection par des signaux magnétiques, l'absorption des micro-ondes qui permet au polymère d'atteindre de hautes températures. Le grand module du mélange offre une rigidité et une stabilité dimensionnelle, une résistance antistatique et des propriétés de blindage. De point de

vue écologique, la magnétite est bien recyclable et a un cycle de vie intéressant vue qu'elle n'est pas corrosive.

L'addition d'un oxyde de fer dans un plastique augmente les conductivités électriques et thermiques du polymère [Weindenfeller, 2002]. Ce phénomène est accentué à partir du seuil de percolation qui atteint 33 vol% en magnétite. Dans notre cas, nous n'utiliserons que de faibles pourcentages afin de préserver uniquement la fonction de « traceur » de notre matériau ajouté, ce qui pourrait limiter certaines applications. Il est toutefois utile de noter les autres fonctions que peut accomplir le traceur choisi. Ceci peut être révélateur de la compatibilité du traceur avec la matrice.

Ainsi, il a été démontré par des expériences de spectrométrie mécanique [Weindenfeller, 2003], que le polypropylène chargé de magnétite présente un module d'Young d'autant plus important que la fraction de magnétite ajoutée augmente. On a aussi constaté que l'élasticité du composite augmente pour des granulométries de magnétite réduites atteignant les 10 µm.

En outre, la magnétite comme charge dans le polypropylène augmente la conductivité thermique des composites [Weindenfeller, 2005]. Cette haute conductivité est exploitée pour optimiser le moulage par la diminution du temps de refroidissement pendant le processus d'injection.

L'hématite a un pouvoir magnétique moindre par comparaison à la magnétite, mais nous la testerons ci-après au niveau du laboratoire vu que ses caractéristiques sont semblables à celles de la magnétite.

7.3 Le Nickel

Le nickel est magnétique et résiste bien à l'oxydation et à la corrosion.

Les propriétés rhéologiques du polypropylène chargé de poudre de nickel ont été étudiées [Maiti *et al.*, 2004-1], et l'on démontre que l'augmentation de la concentration en charge a pour effet de faire croître la viscosité et décroître l'élasticité.

Pour des pourcentages de nickel jusqu'à 3,5 vol% [Maiti *et al.*, 2004-2], le module d'Young et l'allongement à la rupture décroissent, ce qui est attribué à une discontinuité de la structure. L'analyse de la traction indique l'apparition de contraintes consécutives à l'addition du nickel dans le polypropylène.

Tout comme avec le fer, les polypropylènes chargés de poudre de nickel ont des propriétés thermiques modifiées [Maiti *et al.*, 2004-3]. En augmentant sa concentration dans le mélange, le nickel augmente la conductivité thermique, la stabilité thermique du polymère, ainsi que le point Vicat.

Le nickel a aussi un effet synergique [Chen *et al.*, 2005], c'est un retardateur de flammes et un stabilisant thermique du polypropylène. Cette propriété est recherchée pour réduire les produits de combustion volatils. Dans ce cas, même si notre polymère n'est pas recyclé comme on le souhaite en fin de vie, il n'y a pas de risques significatifs de dégagement d'oxydes dangereux ou toxiques lors de l'incinération des déchets. Il faut quand même signaler que le dioxyde de nickel et le disulfure de trinickel sont très toxiques, et interdits pour un seuil de 0,1% par la 'liste grise Renault'.

8. Tris Electrostatique, Electrodynamique

8.1 Tri électrostatique

La technique du tri électrostatique est basée sur le fait que dès que deux matériaux différents sont en contact, il y a un échange de charge à l'interface. Lors de cet échange, l'un des matériaux acquiert une charge positive, tandis que l'autre se charge négativement. Le mouvement relatif qui se produit entre les deux surfaces est connu sous le nom de tribocharge [Scheirs, 2001].

Des déchets d'emballages ont été identifiés et triés parmi des matériaux de recyclage. Une charge électrostatique a été appliquée à niveau contrôlé. La charge générée est due à la friction entre la tête de l'appareil et l'échantillon. Les taux de la charge de relaxation sont par la suite mesurés par un appareil de mesure de champ électrique à distance. Enfin, une série de sondes triboélectriques est utilisée pour séparer les polymères [Hearn *et al.*, 2004].

Une amélioration des performances du tri triboélectrique est appliquée par la société 'MBA polymers' [Allen LE, 2004]. Cette étude traite de l'addition d'un 'media' qui a des propriétés électrostatiques changeant la conductivité du polymère. L'adjonction de ce matériau varie entre 2 et 6 %. Ce matériau peut être l'un des matériaux suivants : poudre magnétique, fibres métalliques, noir de carbone, poudre de fer.. Une fois le tri effectué, le 'media' est retiré du polymère.

8.2 Tri électrodynamique ou par Courants de Foucault

Le principe de la détection par courants de Foucault est le suivant : lorsque l'on place un corps conducteur dans un champ magnétique variable dans le temps ou dans l'espace, des courants induits se développent en circuit fermé à l'intérieur de celui-ci. Ce sont les courants de Foucault.

Ainsi, une bobine parcourue par un courant variable, alternatif par exemple, génère de tels courants induits qui, créant eux-mêmes un flux magnétique qui s'oppose au flux générateur, modifient l'impédance de cette bobine. C'est l'analyse de cette variation d'impédance qui fournira les indications exploitables pour un contrôle. En effet, le trajet, la répartition et l'intensité des courants de Foucault dépendent des caractéristiques physiques et géométriques du corps considéré, ainsi que des conditions d'excitation (paramètres électriques et géométriques du bobinage) [Dumont].

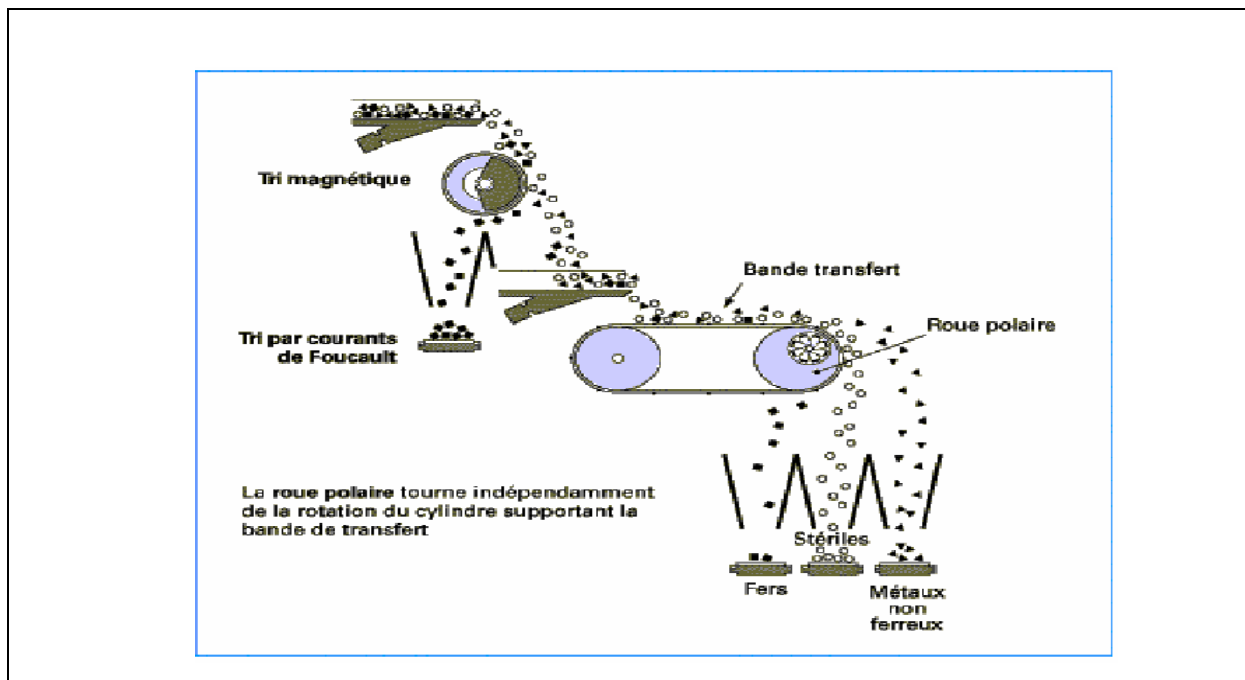


Figure 3. *Unité de séparation par courants de Foucault (Steinert*)*

* Steinert est un fabricant allemand d'appareils de tri magnétique.

Des polymères chargés conducteurs, peuvent être ici assimilés à des métaux paramagnétiques, et donc passer par des systèmes de tri par courants de Foucault.

La figure 3 présente le principe de séparation de la roue polaire. Une bande transporteuse s'enroule partiellement autour d'un tambour. A l'intérieur de celui-là, est monté un système magnétique (ou roue polaire) tournant autour d'un axe parallèle à celui du tambour avec une vitesse qui lui est supérieure. La roue polaire est constituée d'un cylindre sur lequel sont montés des aimants répartis de façon circulaire avec leurs pôles opposés. Des particules conductrices se déversent sur la bande transporteuse. La rotation de la roue polaire crée, dans les particules, des variations de flux qui génèrent des forces électrodynamiques.

Celles-ci ont pour conséquence d'éjecter ces particules dans le sens de défilement de la bande transporteuse, à distance du tambour, alors que les particules non conductrices tombent juste devant le tambour.

9. Systèmes traceurs conducteurs : Nanotubes de carbone

Les thermoplastiques sont des diélectriques avérés. La conductivité électrique est obtenue en incorporant au polymère un matériau fortement conducteur qui peut être détecté. L'introduction du traceur à de faibles proportions devrait être suffisante pour le transfert de la charge électrique si tout le corps se trouvait dans un champ électromagnétique.

Les nanotubes de carbone (NTC) sont une forme de structure cristalline du carbone proche des fullerènes. Ils représentent un des premiers produits industriels du domaine des nanotechnologies. Il existe deux types de nanotubes de carbone : les NTC monofeuillets (SWNT) et les NTC multifeuillets (MWNT), qui diffèrent par le procédé de synthèse.

Les propriétés électriques qui nous intéresseraient pour un tri par courants de Foucault, sont les propriétés semi-conductrices ; c'est-à-dire qu'ils peuvent être isolants ou métalliques selon le champ électrique dans lequel ils se trouvent [Wu *et al.*, 2006]. Les NTC ne procurent au PP une bonne conductivité électrique que s'ils sont bien dispersés dans la phase de la matrice en question et que s'ils y forment un réseau continu [Dondero *et al.*, 2005].

Nous nous intéressons à la compatibilité des NTC ajoutés à une matrice de PP. Le mélangeage du composite PP/NTC est réalisé dans une extrudeuse bi-vis, un mélangeur Barabender ou par un mélangeur à cisaillement.

La dispersion et l'orientation des NTC ont été optimisées par mélangeage dans une mini extrudeuse bi-vis avec une forme sinueuse des vis. Les tests de traction réalisés sur le produit montrent une augmentation de 32% de la résilience pour 0,25 vol % de MWNT ; le module augmente de 138% avec 0,25 vol % de MWNT. Cette mise en œuvre a permis la production d'un composite avec une combinaison unique de la résilience et de la résistance en traction qui montre tout l'intérêt de ces fibres [Yang *et al.*, 2004].

Le mélangeur Barabender a été utilisé pour garantir une bonne dispersion de NTC dans du PP atactique. La stabilité thermique du PP sous atmosphère inerte a considérablement crû avec l'addition des NTC. Le pic de température obtenu avec la DTG (Dérivée de la courbe Thermogravimétrique), avec 5 vol% en NTC, a augmenté de 70°C par rapport au PP atactique pur [López *et al.*, 2005].

Une dispersion uniforme de SWNT dans un PP isotactique est réalisée par un mélangeur à cisaillement. Les résultats obtenus par les courbes d'analyse calorimétrique à balayage (DSC) indiquent que l'addition de moins de 1 vol % de SWNT conduit à une augmentation du taux de cristallisation du polymère, sans modification de la structure cristalline, ce qui est confirmé par diffraction de rayons X. Une analyse mécanique dynamique confirme l'accroissement notable du module de conservation [Coleman, 2004].

A partir des mesures de la densité d'extrudats de fibres de PP avec des NTC, il a été trouvé que la densité augmente de façon non linéaire avec l'addition de la charge. Ceci laisse supposer une interaction entre les NTC et le PP [Moore *et al.*, 2004].

En effet, les SWNT ont un effet nucléant dans la cristallisation du PP. La cinétique de cristallisation dépend fortement de la résistance en traction des NTC. Ces résultats sont obtenus par DSC, par spectroscopie FTIR [Valentini *et al.*, 2003] et par microscopie optique et à balayage [Leelapornpisit *et al.*, 2005].

Nous concluons qu'il y a un grand intérêt accordé à l'utilisation des nano charges renforçantes qui procurent aux matériaux polymères des propriétés exceptionnelles. Une des applications est la réduction de l'inflammabilité du polymère. On explique cette baisse par la réduction du taux de la chaleur maximale du composite PP/NTC [Kashiwagi *et al.*, 2004].

Les limites de l'utilisation des NTC concernent l'incertitude sur la toxicologie des nanoparticules. Il n'y a pas encore de résultats sur le développement de technologies qui permettent la mesure des expositions aux nanoparticules, via l'air, à la fois au travail et dans l'environnement. Des risques sanitaires éventuels sont en cours d'évaluation [Chevalier, 2006].

Les autres contraintes liées à leur utilisation sont les prix très variables et relativement élevés de ces nanoparticules. Ces prix sont amenés à évoluer suivant la demande et les quantités de NTC demandées.

10. Tris prospectifs

D'autres techniques de tri restent prospectives. La détection est effectuée au niveau du laboratoire, la généralisation industrielle n'étant pas à l'ordre du jour.

10.1 Résonance Magnétique Nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique de spectroscopie appliquée aux particules ou ensemble de particules atomiques qui ont un spin nucléaire non nul. Le

caractère non destructif de cette technique analytique a conduit à divers développements de cette méthode qui est, entre autre, employée en chimie organique pour réaliser des analyses structurales. Dans ce cas d'analyse, il s'agit essentiellement de RMN en milieu liquide, ce qui ne laisse pas envisager une méthode de détection industrielle.

La RMN est une méthode peu sensible, donc il est assez difficile de trier en temps réel, sauf si les échantillons sont gros (par exemple des fruits). Un autre problème vient du fait que la RMN sépare par fréquence ou déplacement chimique. En solide dur, la résolution est très pauvre (centaines de ppm) à cause des interactions anisotropes. Finalement, des systèmes RMN portables offrent des possibilités d'étudier des matériaux statiques, mais il faudra concevoir le marqueur approprié [Sakellariou, 2006].

Jusqu'à présent, on ne dispose pas de traceur bien approprié permettant à la fois une reconnaissance par résonance nucléaire et une compatibilité avec le polymère, tout en respectant un impact de coût réduit.

10.2 Activation neutronique

L'analyse par activation neutronique est une méthode analytique très sensible. La méthode consiste à irradier un échantillon par un flux de neutrons. Les différentes impuretés contenues dans l'échantillon subissent alors des réactions nucléaires qui conduisent à la formation d'isotopes instables. Ces isotopes sont alors identifiés et quantifiés par l'étude de leur spectre de rayons émis (α , β ou γ qui constituent un spectre électromagnétique).

Tableau 1 . Quelques éléments isotopes à demi-vies réduites

Isotope	Symbole	Temps de demi-vie	Rayon émis
Polonium 218	^{218}Po	3,05 min	alpha
Bismuth 214	^{214}Bi	19,7 min	béta
Polonium 214	^{214}Po	150 micro s	alpha
Thalium 210	^{210}Tl	1,32 min	béta
Thorium 233	^{233}Th	22 min	béta

L'introduction d'éléments ionisants dans un polymère, peut permettre le traçage de ce polymère. Lors du tri, le corps plastique sera bombardé par des rayons ionisants, les éléments radioactifs seront alors détectés. Les éléments ionisants envisagés ont des temps de demi-vie

très courts à savoir quelques secondes ou minutes. Des exemples d'isotopes utilisables sont donnés par le tableau 1.

A présent, il ne reste plus qu'à vérifier la compatibilité de ces éléments avec le polymère. Il faut aussi déterminer les quantités suffisantes de ces traceurs pour la détection de la radioactivité suite à une excitation. Et comme il s'agit de contrôle radioactif, il faut prévoir les mesures de sécurité à prendre lors de la mise en application de la technique de tri.

Un autre problème qui se pose est le fait qu'un isotope bombardé donne vie à un produit fils qui sera accumulé dans le polymère. Une étude des effets de ce nouveau produit est plutôt compliquée, d'où les questions relatives à l'application du tri par activation neutronique de façon répétitive.

11. Conclusion

L'état des lieux des procédés de détection et de tri spécifiques ainsi que le croisement des données collectées pour identifier les traceurs éventuels compatibles avec le polypropylène permettent de faire un premier choix du système traceur associé à une technique de détection et de tri respectant le cahier des charges défini pour les produits automobiles, électrique et électroniques.

Le choix du traceur est limité par la toxicité des matériaux. Les produits toxiques parus dans la directive Reach, ainsi que les produits signalés dans les listes grises et les listes noires de Renault (produit toxique ou nictitants des durées d'exposition limitées) ont été écartés de l'étude.

Chapitre.2 Matériau et méthodes expérimentales

1. Propriétés étudiées du polypropylène

Pour notre étude, nous avons choisi le polypropylène (PP) comme matrice de base de tous les mélanges avec des systèmes traceurs.

Le choix du PP, thermoplastique semi-cristallin, a été justifié par sa grande diffusion (environ six millions de tonnes en France), y compris dans les domaines de l'automobile et des équipements électriques et électroniques. Ainsi, cette polyoléfine linéaire est majoritairement présente dans les plastiques à recycler parmi les VHU et les DEEE. De plus, il s'agit d'un des polymères les moins chers sur le marché (environ 1 €/kg).

Nous présentons brièvement certaines propriétés du PP pour vérifier ultérieurement s'il y a conservation ou non de ses performances en présence du système traceur.

1.1 Propriétés physiques

Nous n'allons pas rappeler toutes les propriétés physiques du PP, tableau 2, mais seulement celles qui sont généralement utilisées pour le contrôle des matériaux de base des produits automobiles ou des équipements électriques et électroniques.

Tableau 2. Propriétés physiques du Polypropylène [Duval]

Propriété	Valeur(s)	Commentaire
Masse volumique	$\rho = 904 \text{ kg.m}^{-3}$	Varie légèrement avec le taux de cristallinité.
Propriétés thermiques	Température de fusion : $T_f = 165^\circ\text{C}$. Température de la transition vitreuse : $T_g \sim 5^\circ\text{C}$. Ramollissement Vicat sous 1 kg T = 150 à 155 °C	Les copolymères statistiques ont une T_g vers -5°C et certains copolymères à blocs vers -30°C . On utilise industriellement la température de ramollissement Vicat (norme NF EN ISO 306), qui dépend de la cristallinité.
Propriétés 'barrière'	Absorption d'eau < 0,05% Perméabilité aux gaz : $\text{H}_2 : 0,49 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{Pa.s}$ $\text{O}_2 : 0,75 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{Pa.s}$	Bonne barrière à l'eau. La perméabilité aux gaz dépend de la cristallinité et de l'orientation des macromolécules des objets fabriqués.

1.2 Propriétés mécaniques

Lors d'un essai de traction sur une éprouvette ISO, nous constatons d'abord un allongement qui correspond à une déformation des sphérolites, puis un blanchissement au cœur de l'éprouvette signe d'une diffusion de la lumière provoquée par une microfissuration intersphérolitique, voir figure 4 [Duval].

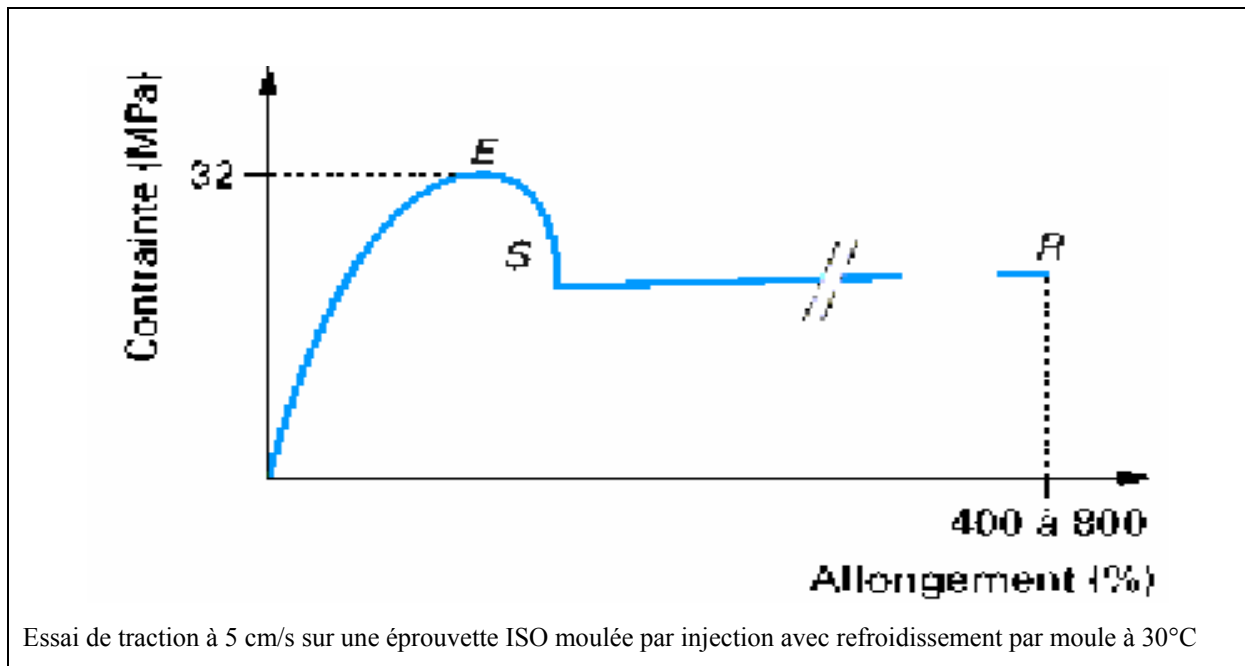


Figure 4. Courbe de traction d'une éprouvette en polypropylène

E : seuil d'écoulement

S : striction

R : rupture

Le PP a ce type de loi de comportement au voisinage de la température ambiante : le maximum ou seuil d'écoulement haut (E) correspond à l'apparition du phénomène de striction. Une réduction de section pouvant aller jusqu'à 1/3 s'amorce et se propage ensuite, au seuil d'écoulement bas (S) à charge quasiment constante, jusqu'à dans les têtes d'éprouvettes, avant d'atteindre la rupture. Cet étirage se traduit par une très forte orientation moléculaire. Les propriétés mécaniques générales du PP, issues de différents tests normalisés, sont données par le tableau 3.

Tableau 3. Propriétés mécaniques du Polypropylène

Propriété	Valeur(s)	commentaire
Contrainte au seuil d'écoulement en traction	32 à 38 MPa	Voir Figure 4
Résistance à la rupture	31 à 42 MPa	Plus la masse molaire moyenne d'un homopolymère est élevée (c à d. plus son IF* est faible), plus la résistance à la rupture augmente.
Allongement à la rupture	100 à 600 %	Voir Figure 4
Module d'Young en traction	1200 à 1700 MPa	Il dépend de l'isotacticité et de la masse molaire. Un polymère de masse molaire élevée est plus rigide qu'un polymère de masse molaire plus faible. La rigidité du PP dépend de la température.
Résistance au choc (Izod) à 23°C	2,5 à 6 kJ/m ²	La résistance au choc du PP homopolymère dépend des conditions de mise en œuvre et des agents nucléants.

*IF : indice de fluidité

1.3 Propriétés morphologiques - cristallinité

Le polypropylène utilisé dans cette étude est un polymère industriel. C'est un homopolymère (préparé en liant chimiquement des entités identiques du monomère de polypropylène) et il est isotactique (les groupes méthyles CH₃ sont situés du même côté du plan contenant la chaîne carbonée), voire Figures 5, 6 et 7.

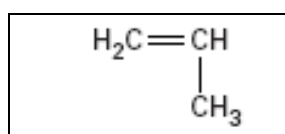


Figure 5. Monomère de polypropylène

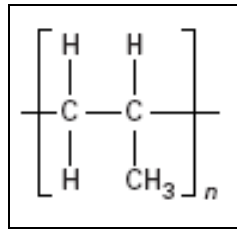


Figure 6..Homopolymère de polypropylène

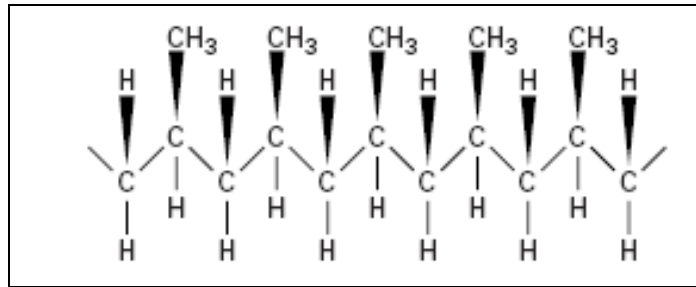


Figure 7. Polypropylène isotactique

Le polypropylène est un semi-cristallin, c'est-à-dire qu'une partie seulement des chaînes est impliquée dans l'arrangement cristallin. Le reste forme une partie amorphe. La structure la plus fréquente consiste en l'alternance de lamelles cristallines dans laquelle les chaînes d'axe perpendiculaire à la lamelle sont repliées sur elles-mêmes et de zones interlamellaires amorphes. Dans le refroidissement à partir du fondu, les lamelles s'organisent en superstructures appelées sphérolites (figures 8 et 9).

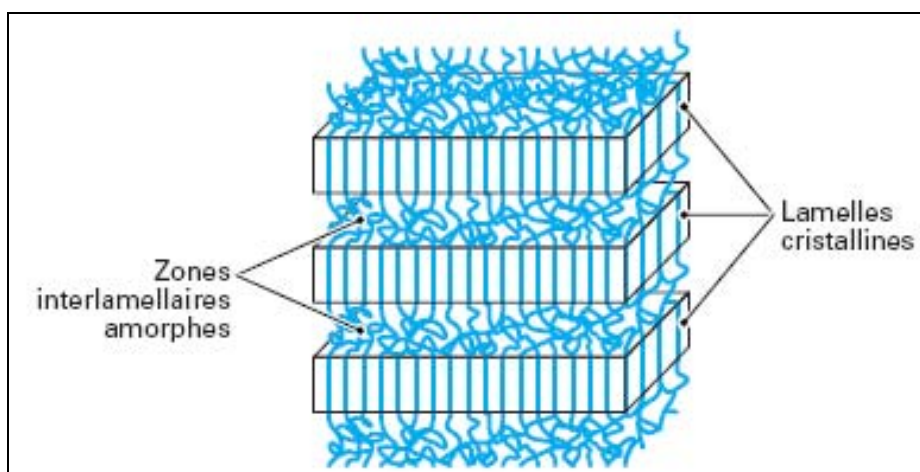


Figure 8. Lamelles cristallines et zones amorphes

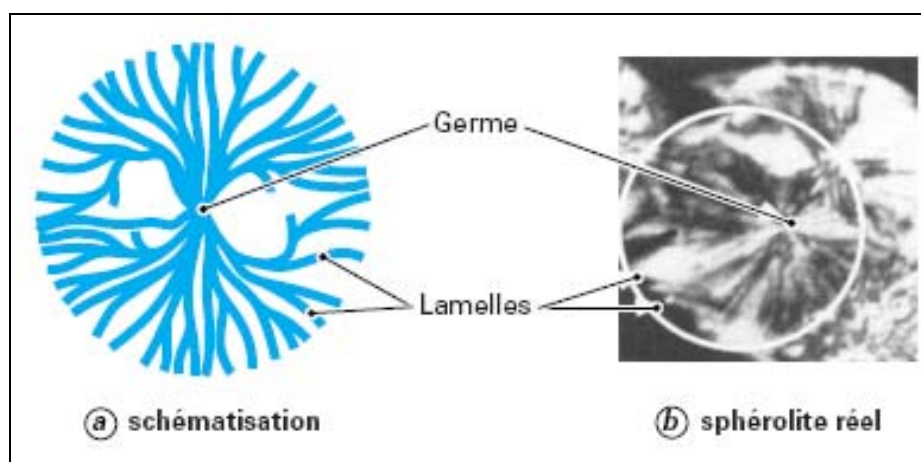


Figure 9. Sphérolite du polypropylène

Dans la pratique industrielle, on cherchera à éviter les gros sphérolites. Pour cela, il faut assurer un refroidissement rapide des pièces. Il faut donc un moule bien refroidi. En plus, tous les producteurs de polypropylène ajoutent des agents nucléants qui favorisent la germination et diminuent, par conséquent, la taille des sphérolites. Enfin, les produits commerciaux ont un taux de cristallinité variant de 50 à 70 % qui dépend du taux d'isotacticité et des conditions de transformation.

2. Méthodes de mise en œuvre et de caractérisation

Les mélanges polymère – traceurs seront mis en œuvre et caractérisés. Ils seront constamment comparé au polypropylène sans additifs, ayant subit la même mise en œuvre et la même histoire thermique ou mécanique.

2.1 Mélangeur interne

Dans un premier lieu, nous réaliserons ces mélanges grâce à un mélangeur interne 'HAAKE' (Haake Polylab System Rheomix).

Le principe du test est de mélanger une certaine quantité du polymère à une température et sous une vitesse de rotation définie. Nous observerons son comportement (évolution du couple $N \cdot cm$) dans le temps. Lorsque le polymère atteint le point de fusion, certaines de ses caractéristiques, comme la viscosité du polymère, changent et affectent plusieurs paramètres. Parmi ces différents paramètres, nous retrouverons le couple pendant la fusion (couple de fusion) et le couple lorsque tout le polymère est fondu ainsi que le temps de fusion. En étudiant l'évolution du couple dans le temps nous pouvons donc prévoir et appréhender le

comportement du polymère lors de la mise en oeuvre de produits par moulage ou par extrusion.

Nous introduirons une certaine quantité de polypropylène avec la proportion du traceur adéquate. Le mélangeage se fera à température et à vitesse de rotation des rotors prédéfinies. Le temps de l'essai sera également noté.

Nous tiendrons également à réaliser tous nos essais selon les mêmes conditions expérimentales afin de comparer les influences de différents traceurs soumis aux mêmes traitements.

Ainsi nous définissons une consigne pour tous nos essais sur le HAAKE :

- la température est fixée à 200°C, c'est une température supérieure à celle de la fusion du polypropylène (~165°C) et qui ne dégrade pas significativement le PP.
- la vitesse de rotation des rotors est de 50 tours /min.
- le temps de mélangeage est de 30 minutes, le traceur étant ajouté au bout de 7 minutes.

Les résultats du comportement rhéologique sous contrainte serviront à prédéfinir les consignes de l'extrusion avec l'extrudeuse bi-vis

2.2 Extrudeuse bi-vis

Dans un second temps, nous produirons des extrudats au niveau d'une extrudeuse bi-vis (Extrudeuse double vis CLEXTRAL Type BC21), figure 5.

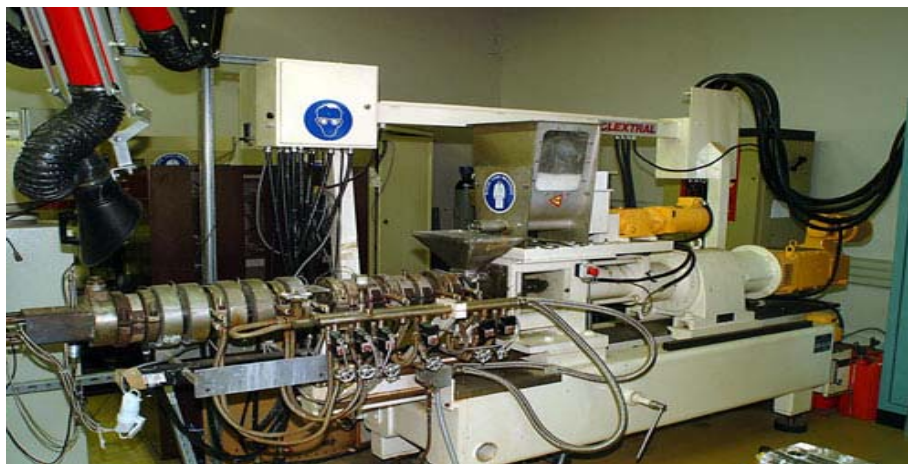


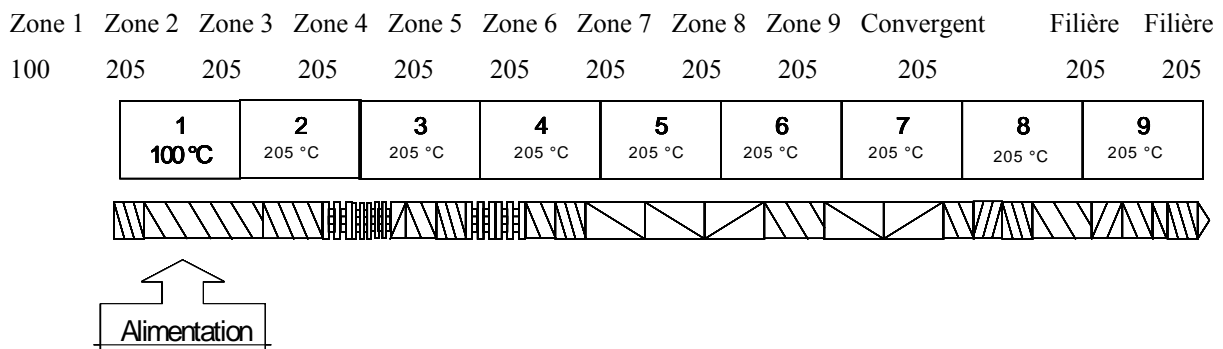
Figure 10. Photographie de la machine d'extrusion bi-vis

Nous réglons les paramètres de l'extrusion selon les meilleures conditions de mise en œuvre du polypropylène seul. Ces résultats sont déterminés à partir des essais effectués dans le mélangeur interne.

Nous adapterons ces conditions pour chaque mélange de polypropylène avec le traceur.

Nous définirons les différents paramètres ci-dessous:

- diamètre de la vis : 25 mm
- rapport L/D (filet de la vis) : 90
- filière de la vis : jonc
- vitesse de rotation : 120 tours/min
- position des puits de dégazage : zone 5 fermée – zone 7 fermée
- doseurs : Ktron (pondéral) – ColorExact (volumique)
- Températures de consigne le long de la vis en °C:



Les granulés obtenus ont un diamètre de 2 mm. Ils serviront pour l'injection d'éprouvettes ISO (NF T 51-034) que nous utiliserons pour les essais de traction.

2.3 Machine d'injection

Nous exploiterons la machine de moulage par injection (BATTENFELD UNILOG B2 unité d'injection 75) pour réaliser dans un moule des éprouvettes normalisées pour les tests de traction.

Les données techniques standard de mise en service de l'unité d'injection sont les suivantes :

- diamètre de la vis : 22 mm
- pression d'injection spécifique : 2034 bar
- volume calculé de la course : 38 cm³
- course de la buse : 150 mm
- force d'appui de la buse : 27,5 kN

- course de la vis : 100 mm
- puissance de plastification : 7,6 g/s

Les réglages des paramètres d'injection : température ($\sim 205^{\circ}\text{C}$), pressions d'injection, temps de maintien, temps de refroidissement, matelas ... seront fixés pour chaque mélange afin de garantir une bonne production. En fait, le réglage se fait sur des paramètres standard pour l'injection de polypropylène, puis ils seront ajustés au fur et mesure après le contrôle de l'aspect des pièces injectées.

Par exemple, à une présence de bavures, on réduit légèrement la pression au premier temps de maintien ; pour un cœur de pièce non refroidi, on augmente la pression au deuxième temps de maintien ; pour une pièce produite très chaude, on augmente sensiblement le temps de maintien en pression.

2.4 Analyse par Calorimétrie Différentielle ou DSC

Nous caractériserons les propriétés thermiques de nos mélanges extrudés en les analysant par calorimétrie différentielle sur la machine 'METTLER DSC 30'.

Les températures évolueront de (-100°C), température très inférieure à celle de la transition vitreuse du PP, jusqu'à (250°C), température largement supérieure à celle de la fusion du PP. La vitesse de variation des températures est de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Nous comparerons par la suite les différents résultats trouvés pour les composites avec ceux du polypropylène sans charge mais, ayant subi les mêmes contraintes de mise en œuvre (extrusion).

2.5 Essais normalisés de traction

Les essais de traction ont été réalisés sur une machine de traction « MTS Systems 2/M ». Les essais se sont déroulés dans une salle à température et humidité conditionnée. La température de la pièce est de $22 \pm 1^{\circ}\text{C}$ et l'humidité de $55 \pm 5 \%$. La vitesse de la traverse est de 20 ou 30 mm/min selon les échantillons testés. Pour chaque échantillon de traceur, nous réalisons l'essai sur 5 à 10 éprouvettes selon la reproduction des résultats. Les résultats ont été traité par le logiciel TestWorks 4.

Les essais de tractions ont été réalisés sur des éprouvettes ISO (NF T 51-034), voire figure 11.

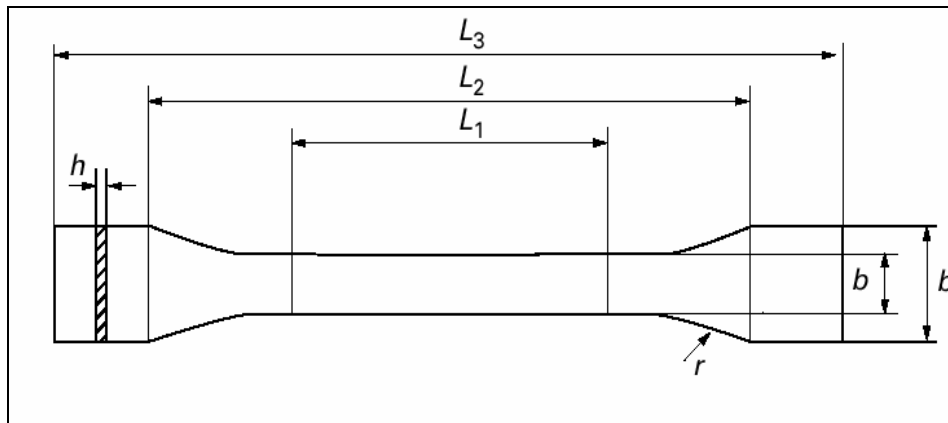


Figure 11. *Eprouvette de traction ISO 1/2*

L_1 : distance entre les repères = 25 mm $b = 5$ mm
 L_2 : distance initiale entre les mors = 50 mm $h = 2$ mm
 $L_3 = 75$ mm $t = 10$ mm
 $r = 30$ mm

2.6 Essais normalisés de vieillissement accéléré

Sous l'effet des rayons ultraviolets, les PP présentent une grande sensibilité et se dégradent rapidement. Cette dégradation se manifeste par une perte de brillance et une diminution des propriétés mécaniques des objets fabriqués. C'est pourquoi dans les produits transformés devant avoir une durée de vie prolongée, et exposés à l'extérieur, les producteurs introduisent des stabilisants UV (généralement sont employés des stabilisants aminés à empêchement stérique). Toutefois, pour vérifier la résistance des éprouvettes en PP stabilisé, des essais d'environnement normalisés sont réalisés à travers une exposition naturelle à l'extérieur ou en laboratoire par des méthodes de vieillissement accéléré.

La norme ISO 4892-3 (1995) – intitulée 'Plastiques. Méthode d'exposition à des sources lumineuses de laboratoire. Partie 3 : Lampes fluorescentes UV', est décrite dans ce qui suit.

L'utilisation de lampes à tubes fluorescents pour les essais de vieillissement des plastiques présente un certain nombre d'avantages par rapport aux lampes à arc. On peut citer notamment :

- la possibilité d'exposer des éprouvettes de grande surface ;
- la faible quantité de rayonnement infrarouge fournie par les tubes fluorescents, ce qui diminue considérablement le risque de surchauffe des éprouvettes ;

- la stabilité de la répartition spectrale de la lumière émise et la facilité de maintien d'un éclairage énergétique constant ;
- la possibilité de choisir des tubes différents, utilisés ensemble ;
- la possibilité, lorsque l'on expose non pas des éprouvettes mais un objet, de disposer des lampes tout autour de l'objet ;
- le coût de l'installation d'essai, généralement moins élevé que celui des autres types de sources lumineuses.

La source est constituée d'un ensemble de lampes souvent de types différents, de façon à obtenir une répartition spectrale de l'énergie totale, en particulier dans l'ultraviolet, correspondant au plus près à celle de la lumière solaire. Les lampes fluorescentes UV doivent avoir une émission rayonnante dans l'ultraviolet (au-dessous de 400 nm) au moins égale à 80% du rendement lumineux total. Elles sont caractérisées par leur type (type I : UV A ou type II : UV B) et un numéro qui représente la longueur d'onde caractéristique (en nm) à laquelle l'émission est maximale (émission crête).

Les lampes fluorescentes UV de type I, appelées communément « lampes UV A », doivent avoir une émission rayonnante au-dessous de 300 nm inférieure à 2 % du rendement lumineux total. Les lampes UV type I /340 simulent mieux la lumière du jour entre 300 nm et 340 nm que les autres types.

Si l'on utilise un radiomètre pour contrôler l'éclairage énergétique, il doit être conforme à la norme ISO 4892-1, de même que les thermomètres à panneau noir.

Il est recommandé pour l'essai de soumettre les échantillons à des cycles. Le cycle est conditionné comme suit : 4 h d'exposition aux UV en chaleur sèche, la température indiquée par un thermomètre à panneau noir normalisé étant de $60 \pm 3^\circ\text{C}$, suivies de 4 h d'exposition à la condensation sans rayonnement, la température indiquée par le thermomètre à panneau noir normalisé étant de $50 \pm 3^\circ\text{C}$.

Les essais ont été réalisés avec l'enceinte de vieillissement accéléré 'QUV Spray', (Figures 12). L'intensité des lampes UVA à 340nm est calibrée à $0.68 \text{ W/m}^2/\text{nm}$, longueur d'onde recommandée pour représenter l'irradiance maximale de la lumière solaire.



Figure 12. Photographie de l'enceinte UV 'QUV Spray'

Chaque éprouvette se trouve exposée en même temps à quatre lampes, distantes de 10 cm par rapport à la plaque porte échantillon. Les temps de vieillissement varient selon les besoins des tests de caractérisation.

2.7 La microscopie optique

Pour évaluer la dispersion du traceur dans la matrice de PP, nous avons réalisé des films fins. L'épaisseur de ces films est de quelques centaines de microns. Ils sont par la suite examinés par un microscope optique avec un système photographique intégré (Sony).

Avec la microscopie optique nous étudions aussi la cristallinité du PP avec et sans traceur. L'échantillon subit un traitement thermique avant l'observation de la taille des sphérolites. Il s'agit d'une trempe après un chauffage à 220°C.

Chapitre.3 Résultats expérimentaux et Interprétations

1. Matériaux et mise en œuvre

Dans l'étude expérimentale, nous avons réalisé des mélanges PP + traceurs en ne considérant que les traceurs magnétiques, ceux qui ont été éventuellement évoqués dans l'étude bibliographique. Le choix de ce type de traceur est justifié par le fait que leur mélangeage (jusqu'à un dixième de % et non pas des ppm), ainsi que leur méthode de détection (pilote de tri automatique magnétique) sont faciles à mettre en place.

Nous avons tenu à utiliser le même lot de PP pour s'assurer de la conservation des propriétés du polymère, que nous chargerons des différents traceurs.

Dans le tableau 4, nous présentons nos différents produits et leurs sources. Il est toutefois à rappeler que nous avons restreint notre choix de traceur par rapport à la toxicité du produit ou par rapport aux durées limites d'exposition au produit dues à certains effets allergisants du matériau. Nous avons pris comme support de documentation les directives Reach et les listes des produits toxiques de Renault (liste grise, liste noire).

Tableau 4. Matériaux utilisés

Nom	Formule chimique	Prix	Granulométrie	Pureté	Fournisseur	Aspect
Polypropylène	PP	1€/kg	2 mm	100%	Atofina	Grains blancs translucides
Fer	Fe	26,4€/500gr	40 à 60 µm	95%	Prolabo	Poudre grise
Magnétite	Fe ₃ O ₄	31,3€/500gr	<5 µm	98%	Aldrich	Poudre noire
Hématite	Fe ₂ O ₃	37,2€/500gr	<5 µm	99,99%	Aldrich	Poudre brique
Oxyde de Néodyme	Nd ₂ O ₃	0,1€/kg	<100 µm	99%	Rhodia	Poudre grise
Noir de Carbone magnétique	#	#	<ou> 250 µm	#	UTC*	Poudre noire

(*) : le noir de carbone magnétique est un coating de poudre de fer dans du charbon actif élaboré à l'Université de Technologie de Compiègne

Les mélanges réalisés contiennent différents pourcentages de chaque traceur. Ces pourcentages sont corrélés aux susceptibilités magnétiques des traceurs, plus celles-ci sont importantes, moins le pourcentage d'incorporation du traceur est grand. Une autre raison pour le choix des pourcentages d'incorporation est la restriction par rapport aux quantités de matière disponibles. Dans le tableau 5, nous présentons pour chaque traceur les pourcentages avec lesquels il a été mélangé au PP. Nous décrivons également les spécificités de la mise en œuvre.

Un doseur vibrant est utilisé pour introduire les poudres de traceurs en bonne proportion avec le PP. Nous réaliserons un premier mélange à la plus forte concentration du traceur que nous diluerons ensuite. Les mélanges maîtres permettent d'obtenir une bonne homogénéité des mélanges à faible concentration. Ces derniers se trouvent donc extrudés deux fois.

Tableau 5. Echantillons mis en œuvre

<i>Traceur incorporé dans le PP</i>	<i>Pourcentages du traceur dans le PP(%massiques)</i>	<i>Remarques sur la mise en œuvre</i>
Fe	5%, 2% et 1%	Mélange maître à 5% de fer. Granulés obtenus de couleur grise. Les particules de fer restent bien visibles dans un corps translucide.
Fe ₃ O ₄	2%, 1% et 0,1%	Mélange maître à 2% de magnétite. La coloration en noir des granulés est très imposante même à de très faibles pourcentages d'incorporation.
Fe ₂ O ₃	2%, 1% et 0,5%	Mélange maître à 2% d'hématite. Les oxydes tendent à coller au doseur et à la trémie d'alimentation, la poudre étant agglomérée. Coloration en rouge brique
Nd ₂ O ₃	2% et 1%	Mélange maître à 2% de néodyme. Poudre très agglomérée. Très faible coloration grisée.

Noir de Carbone magnétique (NCm)	4%	Deux mélanges sont réalisés pour une granulométrie de poudre < à 250 µm (NCm-) et une autre > à 250 µm (NCm+), ce choix est dû à la disponibilité du matériau. Coloration noire des granules.
----------------------------------	----	--

Les granules serviront à l'injection des éprouvettes normalisées pour les essais mécaniques. Ils sont aussi utilisés pour l'étude des propriétés physiques et morphologiques.

2. Résultats de la DSC

Les échantillons utilisés pour la DSC proviennent des granules extrudés. La consigne pour les essais de DSC est la même pour tous les échantillons et elle est donnée dans le §.II.2.4. Les valeurs données par la DSC sont présentées dans le tableau 6. Pour pouvoir déterminer la cristallinité des mélanges étudiés, nous prenons comme enthalpie libre de référence la valeur de $\Delta H_0=140\text{J/g}$ [Pavy, 2007], pour le PP isotactique à 100% de taux de cristallinité.

Tableau 6. Résultats de la DSC du PP avec et sans les traceurs

PP + Traceur	Fe	Fe ₂ O ₃		Fe ₃ O ₄		NCm+	PP extrudé
% du traceur	2% Fe	1%	2%	0,5%	1%	4%	0%
ΔH (J/g)	-104,07	-103,85	-108,34	-107,08	-104,53		-105,51
Taux de cristallinité	74%	74%	77%	76%	74%		75%
T _f (°C)	166,24	152,59	154,56	148,26	155,16		177,7
T _g (°C)	10,04	16,15	11,34	11,85	7,12		16,02

La température de fusion ainsi que celle de la transition vitreuse diminuent considérablement dans le cas du PP tracé avec du fer, par rapport aux températures relevées pour le PP extrudé. La chute de la température de fusion se traduit par une taille plus petite des cristallites Ceci est dû au fait que les particules de traceur s'intercalent entre les chaînes du polymère et gênent le repliement des chaînes. Ainsi, il y a formation de cristallites de petites tailles. Le même résultat est observé avec les mélanges de PP et le fer, les oxydes de fer ainsi que pour le mélange avec le noir de carbone magnétique.

3. Résultats des essais de traction

Les essais de traction ont été réalisés en deux temps. Dans un premier lieu, les essais sont faits sur des éprouvettes non vieilles puis sur des éprouvettes vieilles sous rayonnement UV ou dans une étuve à humidité contrôlée. Les résultats des essais de traction des éprouvettes non vieilles sont présentés dans le tableau 7.

Pour le vieillissement UV, une norme ISO 4892 a été appliquée. Suivant la norme, un cycle de 8h a été répété. Un cycle comprend 4h d'exposition aux UV avec une chaleur sèche à 60°C, puis 4h d'exposition à la condensation/rosée d'eau à 50°C.

Pour notre essai, le cycle a été répété 11 fois (pendant 48h). Les résultats de ce vieillissement, pour les éprouvettes en traction, sont présentés dans le tableau 8. Un vieillissement plus prolongé a également été réalisé : 83.5 cycles (l'équivalent de 668h). Les résultats pour ce vieillissement sont présentés dans le tableau 9.

Tableau 7. Résultats des essais de traction des éprouvettes non vieilles

Eprouvette	PP	PP+2%Mag	PP+2%Hem	PP+2%Neo	PP + 4% NCm-	PP + 4% NCm+
Module (MPa)						
moyenne	743,3	718,8	734,7	730,3	656,4	663,8
Ecart type	41,6	32,6	41,0	14,1	9,6	16,3
σ_e (MPa)						
moyenne	32,28	32,87	35,66	33,52	36,08	35,33
Ecart type	0,22	0,31	2,02	0,32	0,11	1,20
σ_r (MPa)						
moyenne	38,20	37,91	38,25	36,52	30,61	38,12
Ecart type	0,63	0,65	1,60	0,59	1,50	0,64
Δl (%)						
moyenne	964,5	1033,5	915,7	941,0	699,7	906,6
Ecart type	22,6	32,6	42,3	25,3	34,9	7,2

σ_e : Contrainte au seuil d'écoulement en traction

σ_r : Contrainte à la rupture

Δl : Allongement à la rupture

Sur les éprouvettes non vieilles, nous observons une augmentation des limites élastiques des échantillons tracés par rapport aux éprouvettes de PP sans traceur. Avec 2% d'hématite nous avons la meilleure contrainte au seuil d'écoulement. Pour les allongements à la rupture, les meilleurs résultats sont obtenus pour les éprouvettes de PP avec 2% de magnétite. Toujours pour l'allongement à la rupture, cette propriété chute avec l'addition de noir de

carbone magnétique. Ceci est dû à la taille relativement importante des granules du noir de carbone magnétique par rapport à celle des autres traceurs testés.

Tableau 8. Résultats des essais de traction des éprouvettes vieilles 48h aux UV

Eprouvette	PP vieilli 48h	PP+2%Mag	PP + 2% Hem	PP + 2% Neo
Module (MPa)				
moyenne	491,7	635,6	734,7	730,3
Ecart type	81,6	172,3	41,0	14,1
σ_e (MPa)				
moyenne	32,83	38,07	35,66	33,52
Ecart type	0,32	0,76	2,02	0,32
σ_r (MPa)				
moyenne	37,41	35,21	38,25	37,03
Ecart type	0,44	5,15	1,60	0,77
Δl (%)				
moyenne	980,8	968,5	915,7	903,8
Ecart type	6,8	32,6	42,3	32,8

Après un vieillissement de 48h avec l'enceinte de vieillissement accéléré, nous remarquons la chute des propriétés du PP seul (module). Toutefois, nous avons recours à des vieillissements plus longs dans la durée pour des résultats plus concluants.

Tableau 9. Résultats des essais de traction des éprouvettes vieilles 668h aux UV

Eprouvette	PP vieilli 668h	PP+2%Mag	PP + 2% Hem	PP + 2% Neo	PP + 4% NCm-
Module (MPa)					
moyenne	544,2	726,5	663,8	724,8	832,3
Ecart type	94,8	48,8	53,1	85,7	13,2
σ_e (MPa)					
moyenne	13,07	32,89	33,09	11,24	34,76
Ecart type	2,33	1,33	0,41	1,53	0,10
σ_r (MPa)					
moyenne	13,07	24,24	28,16	10,90	29,46
Ecart type	2,33	1,56	3,41	1,92	1,00
Δl (%)					
moyenne	5,7	24,5	729,5	3,1	21,9
Ecart type	0,7	3,2	84,0	0,2	0,5

Après un long vieillissement, les meilleures propriétés en terme de module sont celles du PP tracé du noir de carbone magnétique, Ce dernier est un bon stabilisant du PP, Les oxydes du fer sont également de bons stabilisants, En plus, l'hématite conserve au mieux les valeurs de l'allongement à la rupture par rapport aux échantillons non vieillis,

En conclusion , les traceurs ont plutôt tendance à améliorer les propriétés du PP plutôt que de les dégrader. Pour ce qui concerne la stabilisation du PP, le traceur a pour premier objectif le tri du PP, mais si en plus il peut avoir une fonction autre que le marquage du PP ceci peut être très intéressant.

4. Résultats de la microscopie optique

Comme les oxydes de fer sont des poudres qui ont tendance à être agglomérées. Nous vérifions leurs dispersions dans la matrice PP par microscopie optique,

Nous réalisons des films sous la presse à partir de granulés extrudés, Quelques granulés sont placés à l'intérieur d'un carré d'entretoise, d'épaisseur quelques dizaines de microns, collée sur une plaque, L'entretoise atténuera l'action de la plaque de pression sur l'échantillon, ce qui évitera une orientation défavorable du traceur dans la matrice. La température de chauffe des plaques (inférieure et supérieure) est de 205°C. Après ramollissement des grains, nous superposons les deux plaques et fermons la presse, La pression appliquée est de 18 Bars et le temps de maintien est de 3 min, Les deux plaques sont par la suite déplacées sous la presse froide (refroidissement à température ambiante, sans eau ni air vue la finesse des films réalisés). La pression reste la même et le temps de maintien est de 5 min.

Les films obtenus sont les suivants :

PP + 1% Fe₃O₄ , d'épaisseur égale à 206 µm

PP + 5% Fe₃O₄ , d'épaisseur égale à 105 µm

PP + 5% Fe₂O₃ , d'épaisseur égale à 104 µm

Nous avons regardé au microscope optique la dispersion des oxydes de fer dans la matrice PP. Le grossissement adopté est de 32 fois. Les photographies sont exposées ci-dessous, figures 13, 14 et 15,

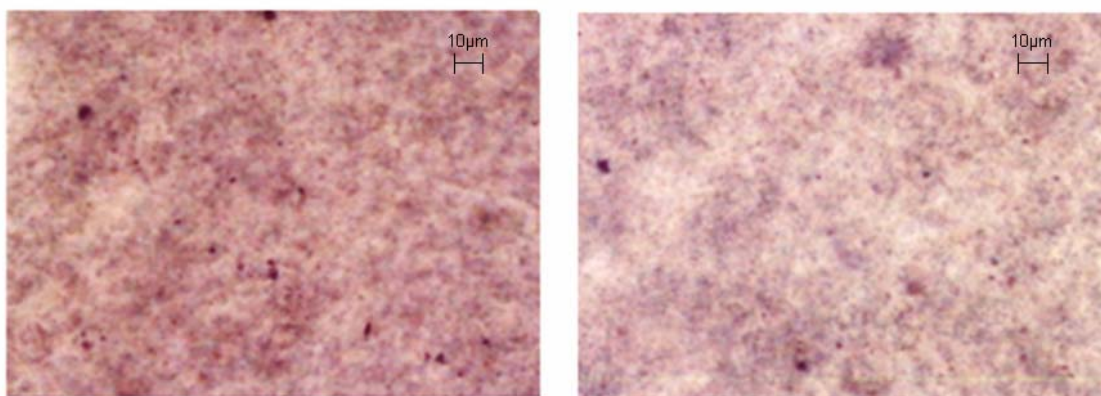


Figure 13, Photographie de la microscopie optique du film de PP+1% Fe_3O_4

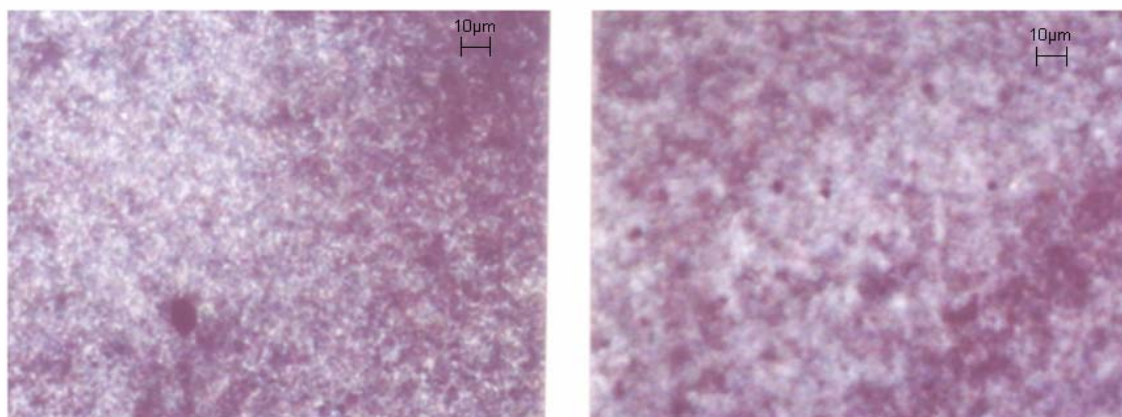


Figure 14, Photographie de la microscopie optique du film de PP+5% Fe_3O_4

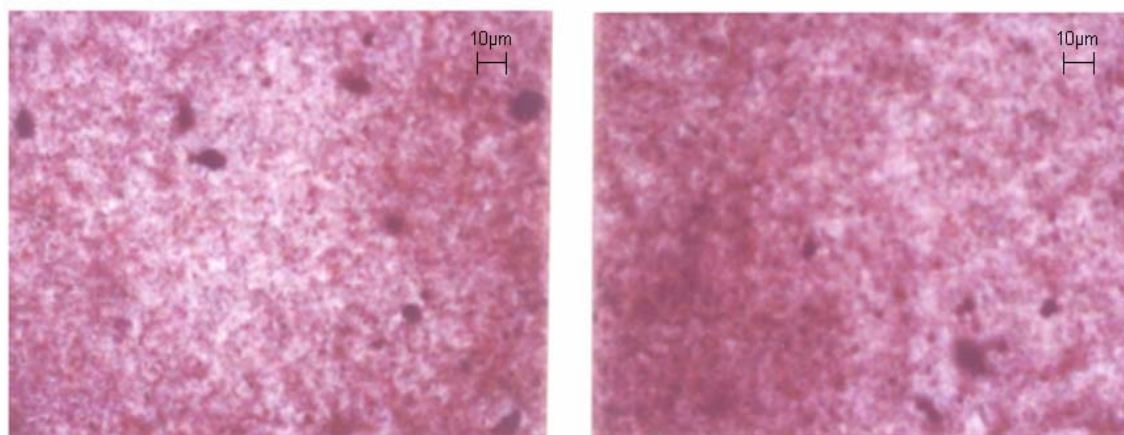


Figure 15, Photographie de la microscopie optique du film de PP+5% Fe_2O_3

Nous examinons les dimensions et les dispersions des agrégats d'oxydes de fer dans la matrice PP :

- PP + 1% Fe₃O₄ : Présence d'agrégats de diamètre maximal 5 µm, avec une bonne dispersion du traceur dans la matrice.
- PP + 5% Fe₃O₄ : Reproduction du cas précédent avec une multiplication des agrégats ayant des diamètres de 5 µm à 8 µm, Conservation de la bonne dispersion.
- PP + 5% Fe₂O₃ : Les agrégats ont des diamètres qui varient de 8 µm à 16 µm, il y a par endroit une accumulation des particules d'oxydes.

Chapitre.4 Tri du PP avec les traceurs magnétiques

1. Protocole des essais

Les essais ont été réalisés sur deux machines qui se trouvent dans le parc machine de la société 'Raoul Lenoir Groupe Delachaux'. Il s'agit d'une machine 'STL' (photo de la figure 16) et d'une machine 'ROLLAP' (photo de la figure 19).

Le séparateur magnétique haute intensité à enveloppe tournante STL est un séparateur à tambour particulièrement adapté au traitement des sables industriels moyennement paramagnétiques. Il est utilisé aussi pour l'épuration des sables abrasifs, la séparation sélective de minéraux de susceptibilité magnétique différente, le recyclage des sables de fonderie...

Le Rollap est un séparateur magnétique à rotor haute intensité et haut gradient d'une grande souplesse d'utilisation. Il peut traiter des produits de textures très différentes dans une large fourchette granulométrique (de 40 μ m à 3 mm).

Ce séparateur en voie sèche est utilisé aussi bien pour le déferrage des minéraux blancs que pour la concentration de produits paramagnétiques : chromite, ilménite, serpentine, grenat...

Les essais ont été réalisés sur des machines destinées à des essais semi industriels (voir photos). Les résultats obtenus sont transposables sur des machines industrielles. L'objectif des essais était de séparer par discrimination positive du PP contenant un traceur magnétique d'un mélange de polymères. Le résultat des essais est présenté dans le tableau 1.

2. Résultats des essais de tri (Tableau 10) :

Cinq essais ont été réalisés, en considérant les traceurs suivants : magnétite hématite et noir de carbone magnétique. Pour le mélange PP + traceur et PP sans traceur de l'essai 1 (PP+1% magnétite), une séparation avec 99,9% de pureté a été obtenue avec un rendement de 97% et une fraction mixte. Le débit mesuré a été de 266kg/h pour un tambour magnétique de 11cm ce qui donne sur une machine industrielle dont le tambour est de 150cm pour le STL, un débit de 3,6t/h. L'essai 1 est celui où ont été obtenus les meilleurs rendements, taux de pureté et débit. Des essais complémentaires seront à réaliser pour optimiser encore les débits selon les concentrations de traceur (Figures 17, 18 et 20).

Tableau 10, Résultats des essais de tri des compound de PP + traceur par discrimination positive

Essai	M initial	M final	rendement	Taux de pureté
C= compound T= traceur l= largeur du tambour magnétique FM= fraction mixte				
Essai 1SLT, Traceur : T1=Magnétite 1% Débit machine d'essai d=266,4kg/h, pour l= 11cm, Débit sur machine industrielle : d= 3,6t/ h pour l=150cm				
Essai 1	M initial	M final	rendement	Taux de pureté
C+T1	1010	980	0,97	99,9
C	1010	980		
FM		60		
Essai 2 SLT Traceur : T1=Magnétite Débit machine essai : d=55,66kg/h pour l=11cm, Débit machine industrielle : d=723kg/h pour l=150cm				
Essai 2	M initial	M final	rendement	Taux de pureté
C+T1	750	720	0,96	100
C	750	740		
FM		40		
Essai 3SLT Traceur : T2= charbon actif magnétique 4% Débit machine essai : d=55,66kg/h pour l=11cm, Débit essai machine industrielle : d=723kg/h pour l=150cm				
Essai 3	M initial	M final	rendement	Taux de pureté
C+T2	310	280	0,90322581	100
C	310	340		
FM		0		
Essai 4 RELAP Traceur : T2=charbon actif 4% Débit machine essai : d=74,32kg/h l=10cm, Débit machine industrielle : d= 740kg/h l= 100cm				
Essai 4	M initial	M final	rendement	Taux de pureté
C+T2	330	320	0,97	99,9
C	330	340		
FM		0		
Essai RELAP Traceur : Hématite 2% Débit machine essai : d=74,32kg/h l=10cm, Débit machine industrielle : d= 740kg/h l= 100cm				
Essai 5	M initial	M final	rendement	Taux de pureté
C+T3	800	700	0,875	0,999
C	800	900		
FM		0		



Figure 16, Photographie de l'essai sur la machine STL

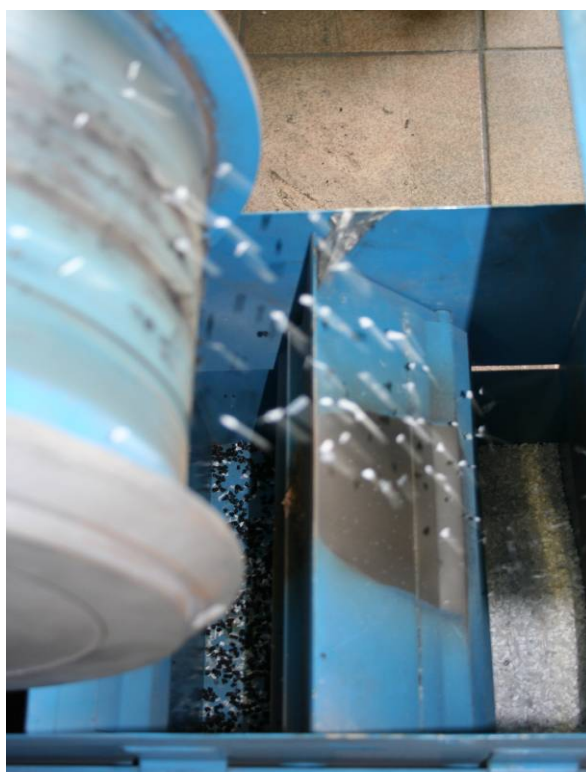


Figure 17, Photographie de l'essai sur STL Raoul Lenoir, séparation des fractions mélangées, plaquettes de 6mm



Figure 18, Photographie de la fraction mélangée PP+ 1% magnétite (en noir) et PP sans traceur (en blanc), plaquettes de 6mm



Figure 19, Photographie de l'essai sur la machine RELAP



Figure 20, Photographie de la fraction mélangée PP+ 2% hématite (en rouge) et PP sans traceur (en blanc), granulés de 2mm

3. Conclusion et perspectives

Les résultats du tri sont excellents pour les traceurs appliqués. Les meilleurs débits avec les plus faibles magnétismes sont retrouvés pour le PP tracé avec la magnétite. Ceci est bien prévu, vu que la magnétite est la plus ferrimagnétique des traceurs utilisés dans cette étude. En plus la magnétite a pour effet d'améliorer les propriétés du PP (avant et après vieillissement). La seule difficulté rencontrée avec ce traceur est le fait qu'il donne une coloration noire au polymère même avec de très faible pourcentage d'incorporation. Dans certaines applications cette coloration peut être non appropriée.

L'hématite et le noir de carbone magnétique donnent les meilleures propriétés mécaniques après vieillissement des mélanges PP traceur. Leurs tris sur le pilote automatique présentent de bons taux de pureté mais nécessitent des intensités d'aimantation plus importantes que celles appliquées avec le PP+magnétite. Ces traceurs permettent de trier le

polymère et ont une fonction de stabilisation. Utiliser des stabilisants inorganiques peut être un plus vu les problèmes de toxicité rencontrés avec les stabilisants organiques. Des expérimentations plus poussées permettraient de confirmer ou infirmer ces constatations.

Des essais de tri de polymère tracé des oxydes de néodyme n'ont pas été réalisés chez Raoul Lenoir parce que l'industriel désigné ne dispose pas de machines de détection de champs magnétiques faibles. Ce traceur n'est pas à exclure vu que la détection de faible magnétisme reste envisageable.

Bibliographie

Ahmad S, Rafi, “A new technology for automatic identification and sorting of plastics for recycling”, *Environmental Technology*, Vol, 25, pp 1143-1149, Mars 2004,

Ahmad S, Rafi, “Marking of products with fluorescent tracers in binary combinations for automatic identification and sorting”, *Assembly Automation*, Emerlad library, Vol 20, n°1, pp,58-64, Mars 2000,

ADEME « *Enquête sur l'état de l'art et les perspectives des techniques de tri automatique des déchets* », ADME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'énergie) Direction industrie « Département prévention et valorisation des déchets », 2003,

Allen Laurence E, “Mediating electrostatic separations”, Brevet WO 009242 A2, 2004,

Chen X, et Ding Y., « *Synergistic effect of nickel formate on the thermal and flame-retardant properties of polypropylene* », *Society of Chemical Industry: Polmer International*, China, 2005,

Chevalier J., « *Premier rapport gouvernemental sur les risques liés aux nanoparticules* », l'Ambassade de France au Royaume-Uni, Service Science et Technologie, Février 2006,

Coleman J,N, “*High-Performance Nanotube-Reinforced Plastics : Understanding the Mechanism of Strength Increase*”, *Advanced Functional Materials* 14, n° 8, Août 2004,

CSST : rapport de la commission de la santé et de la sécurité du travail 2006

Dondero W,E, et Gorga R, E., “*Morphological and Mechanical Proprieties of Carbon Nanotube/Polymer Composites via Melt Compounding*”, *Journal of Polymers Science : Part B : polymer physics*, Vol, 44, pp, 864-878, Décembre 2005,

Duifhuis P, L, et Jansen M, H., « *Magnetite functional filler: a compounding study in polypropylene and polyamide* », *Plastics Additives & Compounding*, Novembre 2001,

Dumont-Fillon J., « *Contrôle non destructif (CND)* », *Technique de l'Ingénieur*

Duval C., « *Polypropylènes (PP)* », *Techniques de l'ingénieur* AM 3 320 pp,8-10,

Fiche technologique clé n°34, « *Tri, stockage et comptage des déchets urbains* », 1996

Graham J., Hendra P,J, and Mucci P., “*International Patent Appl,*” PTC/GB93/02244, 1993,

Guillermet R., Angelidis JF, et Ribes J., “Dispositif et méthode de detection, d'identification et de tri d'emballages métalliques ou comprenant une partie métallique », Brevet EP 0 862 067 A1, Septembre 1998,

Hearn G,L, et Ballard J,R,, “*The Use of Electrostatic Techniques for the Identification and Sorting of Waste Packing Materials*”, UK, *Resources Conversation & Recycling* 44, pp, 91-98, Août 2004,

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles en France, *Cahiers de notes documentaires*, n°147, 227-230, 2^e trimestre 1992

Janson S, et al, “*Synthesis and Study of the Absorption and Luminescence Properties of Polymers Containing Ru(BpyMe₂)₃²⁺ Chromophores and Coumarin Laser Dyes*”, ACS PUBLICATION, Canada, Mai 2002,

Kashiwagi T, et al, “*Thermal and Flammability properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites*”, *Polymer* 45 pp, 4227-4239 2004

Krongauz V, V, et al, “*Real-time monitoring of diffusion in polymer films using fluorescent tracer*”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol, 56, N° 98, pp,1077-1083, 2003

Leelapornpisit W, et al, “*Effect of Carbon Nanotubes on the Crystallization and Properties of Polypropylène*”, *Journal of Polymers Science, Part B: polymer physics* pp, 2445-2453, Mai 2005,

López Manchado M,A, “*Thermal and Mechanical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes-Polyprpylene Composites Prepared by Melt Processing*”, Mars 2005,

Maiti S, N, et Mahapatro P, K,, « *Mechanical properties of nickel-powder polypropylene*», *Polymer Composites*, Vol, 13, Issue 1, pp, 47 – 52, India, Août 2004-1,

Maiti S, N, et Mahapatro P, K,, « *Melt rheological properties of nickel powder filled polypropylene composites*», *Polymer Composites*, Vol, 9, Issue 4, pp, 291 – 296, India, Août 2004-2,

Maiti S, N, et Mahapatro P, K,,« *Thermal properties of nickel powder filled polypropylene composites*», *Polymer Composites*, Vol, 11, Issue 4, pp, 238 – 228, Août 2004-3,

Mankosa M, J,, Luttrell G, H,, “*Plastic material having enhanced magnetic susceptibility, method of making and method of separating,*”, Brevet WO0129200 A2, Février 2004,

Moore E,M, et al “*Enhancing the Strength of Polypropylène Fibers with Carbon Nanotubes*”, *Journal of Polymers Science*, vol, 93, pp, 2926-2933, Mars 2004,

Nakamura I,, Fujimoto K,,« *Development of new disposable catalyst for waste plastics treatment for high quality transportation fuel* », *Catalysis today* 27, Tokyo 1996

Overton Barry W., Simomons Brian A, et Ahmad S, Rafi, “*The high speed and positive identification of polymers, and variants of polymers, by the detection of fluorescent tracers*”, The European Commission through the Brite Euram 3 programme, Octobre 1997,

Pira “*Identification and separation of plastics in mixed waste*”, Pira International, UK, Octobre 1997,

Pogreb R *et al.*, “*Luminescent properties of PP and LDPE films and rods doped with the Eu(III)-La(III) complex*”, *Polymers For Advanced Technologies* 17, pp, 20–25, 2006

Ramirez L, P, et Landfester K., «*Magnetic Polystyrene Nanoparticles with a High Magnetite Content Obtained by Miniemulsion Proceses*», *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol, 204, Issue 1, pp, 22–31, Germany, Février 2003

Sakellariou Dimitris, Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique, CEA Grenoble, discussion par messagerie électronique : Dimitrios.Sakellariou@cea.fr, Mai 2006,

Scheirs J., « *Polymer Recycling, Science, Technology and Applications* », Chap, 1, pp, 20-21, Avril 2001-1,

Scheirs J., « *Polymer Recycling, Science, Technology and Applications* », Chap, 1, pp, 47-51, Avril 2001-2,

Valentini L, *et al.*, “*Effect of Single-Walled Carbon Nanotubes on the Crystallization Behavior of Polypropylene*”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol, 87, pp, 708-713, 2003,

Vornberger K, et Willenberg B., “*Procedure Recycle*”, pp, 84, 1994,

Weidenfeller B., Höfer M, et Schilling F, R., «*Cooling behaviour of particle filled polypropylene during injection moulding process*», *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Germany, 2005

Weidenfeller B W., Riehemann et Qiaohui L., «*Mechanical spectroscopy of polymer-magnetite composites*», *Materials sciences and engineering*, Germany 2003,

Weidenfeller B., «*Thermal and electrical properties of magnetite filled polymers*», *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, Germany, septembre 2002,

Wu M., Shaw L., “*Electrical and mechanical behaviors of carbon nanmtube-filled polymer blends*”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol, 99, pp, 477-488, 2006,

Yang J, *et al.*, “*Morphology, Thermal Stability, and Dynamic Mechanical Properties of Atactic Polypropylene/Carbon Nanotube Composit*”, *Journal of Polymers Science*, vol, 98, pp, 1087-1091, Juin 2004,

Ye C., Liu J., Mo Z., Tang G, et Jing X., “*Crystal structure of polypropylène filled with rare earth oxides*”, *Journal of Polymer Science*, Vol, 60, pp, 1877-1881, China, 1996,

Zachmann G,J., “*Molecular Structure*”, pp, 384-453, 1995,

Zhu L., Tang G., Shi Q., Cai C,et Yin J., “*Neodymium oxide co-catalysed melt free radical grafting of maleic anhydride onto co-polypropylène by reactive extrusion*”, *Jouenal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol,44, pp, 134-142, Janvier 2006,