

UTILISATION DES PNEUS USAGÉS COMME COMBUSTIBLE ALTERNATIF

Valeurs de référence et protocole
de caractérisation des catégories
A, B, C et D



Document
de référence
2015

UTILISATION DES PNEUS USAGÉS COMME COMBUSTIBLE ALTERNATIF

Valeurs de référence et protocole
de caractérisation des catégories
A, B, C et D

RÉDACTION :
Jean-Philippe Faure (jpfaure@aliapur.fr)

DATE DE PUBLICATION :
Mars 2016

■ SOMMAIRE

INTRODUCTION ET CONTEXTE	4
I. VALEURS DE RÉFÉRENCE BROYATS TYPE A, B, C&D	5
A. Zoom sur les paramètres clés	6
B. Comparaison avec les autres combustibles solides fossiles	6
C. Valeurs pour les autres éléments de composition élémentaire	7
D. Taux d'inorganique	8
II. PROTOCOLE DE CARACTÉRISATION DES PNEUS USAGÉS	9
A. Pneus usagés : un produit homogène à l'échelle de son utilisation	9
B. Les étapes du protocole d'échantillonnage : prélèvement et préparation de l'échantillon	10
C. Les méthodes d'analyses spécifiques aux pneus usagés	11
D. Cas particulier de l'analyse de la fraction biomasse des pneus	12
III. ANNEXES	13
Annexe I : Sources bibliographiques	13
Annexe II : Résultats des analyses sur la composition élémentaire des PUNR A, B, C et D	14
Annexe III : Résultats d'analyses détaillés sur lots de broyats de pneus usagés	15
Annexe IV : Méthodes d'analyses détaillées pour les différentes phases	17
Annexe V : Définition catégorie	20

INTRODUCTION ET CONTEXTE

Confrontée à un nouveau contexte réglementaire et à des enjeux de développement durable, la filière de valorisation des pneus usagés s'est organisée pour pouvoir codifier et harmoniser ses activités et délivrer des produits homogènes d'un point de vue qualité (format, qualité de coupe, composition).

La normalisation des méthodes de caractérisation et d'analyses spécifiques aux Pneus Usagés contribue à l'évolution du statut de déchet vers le statut de produit.

Au niveau français, une commission de normalisation (CN-PUNR-AFNOR¹) dédiée aux produits issus des PUNR (pneus usagés non réutilisables) travaille depuis 2005 à l'établissement de normes expérimentales, de façon à avoir des méthodes de mesure et d'échantillonnage communes².

Avec les normes AFNOR déjà publiées, la France est actuellement le pays d'Europe le plus avancé dans la normalisation des produits issus des PUNR : les travaux français sont proposés comme base de travail pour la définition de normes européennes. Ces approches sont engagées au sein du groupe européen de normalisation CEN TC366 (Materials obtained from End-of-Life Tyres (ELT³)).

Dans ce contexte, Aliapur est très impliquée dans les travaux menés par les comités du Centre Européen de Normalisation concernés par les pneus usagés : dans ce cadre et en particulier concernant les combustibles solides de récupération, Aliapur a fait tester sur ses produits toutes les méthodes proposées par le groupe de travail TC343, et a pu montrer que certaines de ces méthodes pouvaient présenter des limites lorsqu'elles s'appliquent à des broyats de pneus.

► La mise en place d'un protocole de caractérisation et de méthodes d'analyses spécifiques aux PUNR est donc une étape incontournable.

De nouvelles exigences réglementaires imposées aux industriels utilisateurs de PUNR nécessitent de préciser le protocole pour la caractérisation des pneus et la réalisation d'analyses physico-chimiques et de disposer de valeurs de référence.

Certaines industries dont les cimenteries et les chaufferies utilisent des PUNR comme combustibles, de façon à réduire leur consommation de combustibles traditionnels en vue de réduire leur facture énergétique. Les pneus usagés ont l'avantage de présenter non seulement un PCI élevé proche d'autres combustibles solides traditionnels (coke et charbon) et de présenter une part renouvelable et une part minérale non négligeable.

Depuis la mise en place du Plan National d'Allocation des Quotas de CO₂ en France⁴, les industriels sont ainsi soumis à de nouvelles exigences réglementaires qui leur imposent de calculer et déclarer chaque année à l'Administration, leurs émissions de CO₂ (dont celles liées à la combustion des PUNR).

En fonction du niveau d'émissions de ces sites, et de l'importance relative que peuvent représenter les pneus par rapport aux autres sources d'émissions, les industriels doivent calculer leurs émissions de CO₂ à partir des paramètres suivants, déterminés avec un niveau de méthode⁵ plus ou moins élevé : quantité de combustible, PCI et facteur d'émission (teneur en carbone et tenant compte d'une éventuelle fraction biomasse). En fonction du niveau d'émissions du site et du statut des pneus parmi les autres combustibles (flux majeur, mineur ou marginal), les industriels doivent utiliser soit des valeurs par défaut soit des valeurs spécifiques issues d'analyses effectuées par un laboratoire accrédité ISO 17025:2005, tout en respectant les exigences en matière de méthode d'échantillonnage et fréquence d'analyse⁶.

Une dérogation générale a été accordée par le MEEDDAT pour la fraction biomasse des PUNR⁷ pour l'année 2008 et autorise les exploitants à utiliser une valeur par défaut, plutôt que de réaliser des analyses spécifiques, pour la fraction biomasse quel que soit le classement des pneus (majeur, mineur ou marginal) ; cette valeur a été établie par le MEEDDAT sur la base des premières données fournies par Aliapur en 2007 sur le taux de caoutchouc naturel (le MEEDDAT a retenu 14,6% de caoutchouc naturel pour les pneus en moyenne - cf. annexe I).

Depuis 2012, la directive européenne⁸ reconnaît la part biomasse des PUNR sans toutefois préciser les valeurs à retenir. Une FAQ⁹ a été publiée et précise que les valeurs à retenir sont entre 20 et 30 %. Il est souvent retenu une valeur de 27 % sur la base des travaux du WBCSD¹⁰. Toutefois il est difficile d'obtenir des données sur les pneus d'origine agricole ou génie civil.

► Compte tenu des nouveaux éléments issus des résultats d'études et d'analyses menées par Aliapur en 2013, Aliapur a jugé nécessaire d'apporter des compléments sur ce sujet.

(1) 5 groupes d'experts ont été créés dont 1 sur les broyats de pneus, travaillant sur l'échantillonnage d'un stock de broyat de PUNR, la préparation pour analyse de la composition chimique d'un échantillon et les méthodes d'analyse de la composition chimique, et 1 groupe de liaison avec un comité technique sur les CSR

(2) AFNOR XP T47-751 : Détermination du format des produits issus du broyage primaire - Méthode manuelle basée sur la mesure de la plus grande longueur projetée
AFNOR XP T47-753 : PUNR - Détermination du format des produits issus du broyage primaire - Méthode basée sur la mesure automatisée de la plus grande longueur projetée.

AFNOR XP T47-756 : PUNR — Échantillonnage et prélèvement de produits issus du broyage primaire - scénario convoyeur

AFNOR XP T47-757 : PUNR - Détermination du format des produits issus du broyage primaire - Méthode d'évaluation de barbuless

(3) Lien vers le site http://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:7:0:::FSP_ORG_ID:930709&cs=19F02BB8A90AA1814851BF8D29A21B924

(4) PNAQ établi par la France pour la période 2005–2007 (PNAQ1) puis 2008 – 2012 (PNAQ2) suite à la Directive Européenne dit Directive Quotas : 2003/87/EC

(5) Le niveau de méthode définit : d'une part la précision attendue des variables d'activité c'est-à-dire les quantités de combustibles consommés (« obligation de résultat ») et d'autre part, les exigences en matière d'échantillonnage et de mesure des facteurs d'émission et d'oxydation et du PCI (« obligation de moyen »)

(6) Cf Extrait de l'arrêté du 31/03/2008 (annexe I, §III-3)

(7) Annexe II de la Circulaire du 1^{er} juillet 2008

(8) COMMISSION REGULATION (EU) No 601/2012 of 21 June 2012 on the monitoring and reporting of greenhouse gas emissions pursuant to Directive 2003/87/EC of the European Parliament and of the Council

(9) 20/12/2013 - FAQ Monitoring and Reporting - http://ec.europa.eu/clima/policies/ets/monitoring/docs/faq_mmr_en.pdf

(10) Voir en p 60 du document « CO₂ accounting and reporting standard for CSI¹⁰ » <http://www.wbcds.ch/Pages/EDocument/EDocumentDetails.aspx?ID=13731&No-SearchContextKey=true>

I. VALEURS DE RÉFÉRENCE BROYATS TYPE A, B, C&D

Les valeurs de référence présentées dans le présent document sont issues de résultats d'analyses menées en laboratoire sur 9 échantillons de broyats de PUNR (9 prélèvements pendant la production).

Pour tenir compte de l'hétérogénéité des pneus à l'échelle microscopique, il convient soit de prélever un grand nombre d'échantillon, soit un nombre plus réduit avec un travail de préparation. Compte tenu du nombre de caractéristiques à analyser (plus de 35), la seconde approche s'est imposée à Aliapur.

Les échantillons ont été obtenus suivant la norme XP T47-756 Pneus usagés non réutilisables (PUNR) — Échantillonnage et prélèvement de produits issus du broyage primaire - scénario convoyeur.

Ils sont composés de prélèvements réalisés :

- ▶ Dans le flux de matière sous convoyeur au cours de la production de lot de 20 à 250 tonnes (pour les prélèvements sur site de broyage, représentant entre 1 journée et 2 semaines de production)

Les broyats sont issus :

- ▶ majoritairement de Pneus Usagés Non Réutilisables de véhicules légers (cat A)
- ▶ majoritairement de Pneus Usagés Non Réutilisables de véhicules poids lourds (cat B).



Lors de l'opération de broyage et après stabilisation du flux plusieurs prélèvements ont été réalisés en sortie du flux pour obtenir un lot pour laboratoire d'une dizaine kilogrammes. Voir détail tableau (annexe III).



Broyage

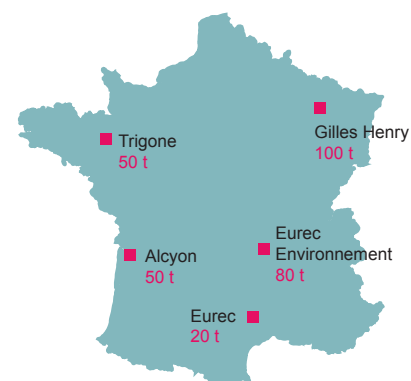


Prélèvement en sortie de flux broyeur

La localisation des différentes zones d'où sont issus les échantillons prélevés et analysés par ALIAPUR en 2015 est présentée sur la carte ci-contre.

Les résultats ont montré une bonne cohérence et une adéquation avec l'origine des pneumatiques.

Les broyats contiennent à plus de 90 % du Carbone, du Fer, de l'Hydrogène, de l'Oxygène, de la Silice, du Zinc et du Soufre.



A. Zoom sur les paramètres clés

	PUNR A (données 2015)			PUNR B (données 2015)		
	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Moyenne
PCI (MJ/kg)	27.5 %	29 %	28.4	26.7	30.2	28.5 %
Carbone (C)	64 %	68 %	66 %	61.6 %	68.1 %	65.2 %
Part Biomasse (% masse totale)	17.6 %	20.3 %	18.9 %	25 %	32.4 %	28 %
Souffre S	1.28 %	1.41 %	1.34 %	1.45 %	1.75 %	1.58 %

	PUNR Catégorie C (données 2014)			PUNR Catégorie D (données 2014)		
	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Moyenne
PCI (MJ/kg)	34	35	34.5	31.5	32.7	32
Carbone (C)	79 %	82.9 %	80.5 %	73 %	77.7 %	74.8 %
Part Biomasse (% masse totale)	14.4 %	25.3 %	19.4 %	27.7 %	28.7 %	28.1 %
Souffre S	1.5 %	1.85 %	1.7 %	1.2 %	1.6 %	1.4 %

Les valeurs proviennent d'analyses réalisées sur 5 échantillons pour les VL, 4 échantillons pour les PL, 3 échantillons pour la catégorie C et 3 échantillons pour la catégorie D. (les résultats détaillés pour chaque échantillon sont présentés en annexe IV).

Les résultats des analyses réalisées sur les échantillons de pneus, représentatifs du gisement de PUNR en France montrent peu de variabilité sur les paramètres PCI, C, C biomasse et Soufre.

B. Comparaison avec les autres combustibles solides fossiles

	PUNR A	PUNR B	PUNR C	PUNR D	Charbon	Coke de Pétrole
PCI (MJ/kg)	28.4	28.5	34,5	32	26	32
Carbone (C)	66 %	65.2 %	80,5 %	74.8 %	64 - 68 %	84 - 97 %
Part Biomasse (% masse totale)	18.9 %	28 %	19.4 %	28.1 %	0 %	0 %
Souffre S	1.3 %	1.6 %	1.7 %	1.4 %	1.3 %	0.2 - 6 %

Les pneus usagés utilisés comme combustibles présentent un pouvoir calorifique élevé, très peu variable selon les échantillons, et comparable à celui du charbon et du coke de pétrole.

Par ailleurs, la particularité des PUNR est leur faible taux de Soufre (de l'ordre de 1,3%, équivalent à celui du charbon) en comparaison avec des taux de soufre pour le coke de pétrole qui peuvent varier fortement selon la provenance du combustible, et atteindre jusqu'à 6%, nécessitant un traitement des fumées (pour réduire les émissions de CO₂ de façon à respecter les valeurs limites d'émissions).

C. Valeurs pour les autres éléments de composition élémentaire

Les pneus usagés présentent un taux de carbone de plus de 60% qui peut aller jusqu'à 70% pour les pneus VL.

Une des particularités des pneus usagés est leur composition en Fer qui constitue également un élément majoritaire, puisqu'il peut atteindre 27% de la composition des pneus pour les PL.

Cette source de Fer est d'ailleurs valorisée par les cimentiers (sous réserve néanmoins que les apports restent compatibles avec l'équilibre global au niveau clinker et ciment).

Eléments majoritaires (>1%)						
Teneurs en % massique						
	A	B	C	D	Charbon	Coke de pétrole
Carbone (C)	64 à 68 %	61.5 à 68 %	79 à 83 %	73 à 78 %	63.9 %	84 à 97 %
Fer (Fe)	12 à 16 %	16 à 25 %	3.8 à 4.2%	10.2 à 13.3 %		0 – 0.2 %
Hydrogène (H)	5.8 à 6.4 %	5.5 à 6.4 %	6.7 à 7.1 %	6.5 à 6.6 %	3.6 %	0-5 %
Oxygène (O)	3.8 à 4.9 %	1.5 à 3.2 %	3.2 à 5.25 %	1.3 à 2.1 %		
Silicium (Si)	1.8 à 2.4 %	0.3 à 1.5 %	0.16 à 0.25 %	0.7 à 2.7 %	2 %	nd
Zinc (Zn)	1.1 à 1.3 %	1.3 à 1.6 %	1 à 1.5%	1.3 à 1.7 %		
Soufre (S)	1.3 à 1.4 %	1.4 à 1.8 %	1.5 à 1.9%	1.2 à 1.6%	1.3 %	0.2 – 6 %
Eléments mineurs (<1%)						
	A	B	C	D	Charbon	Coke de pétrole
Azote (N)	0.5 à 0.6 %	0.3 à 0.45 %	0.4 à 0.7%	0.3 % à 0.6 %	1.3 – 1.8 %	1.5 – 2 %
Calcium (Ca)	0.2 à 0.3 %	0.04 à 0.08 %	0.04% à 0.09 %	0.05 % à 0.11%	0.18 %	nd
Manganèse (Mn)	0.0001 à 0.0010 %	0.1 à 0.2 %	< 0.02%	0.05 à 0.07%	0.1 %	nd

Les autres éléments suivants sont présents à une concentration <0,06% (éléments traces) (cf. annexe IV) : Aluminium, Arsenic, Baryum, Brome, Chlore, Chrome, Cobalt, Cuivre, Magnésium, Molybdène, Nickel, phosphore, plomb, potassium, Sodium, Titane Manganèse
En particulier, le Nickel est présent dans une proportion allant de 0,002 à 0,003%.

Les autres éléments présents à une concentration < 0,001% (en Limite de quantification) sont : Sélénium, Antimoine, Béryllium, Vanadium, Mercure,

Les éléments en limite de quantification < 0,002% sont : Fluor, Cadmium, Thallium

D. Taux d'inorganique

Dans le cadre d'une utilisation combustible, une part des broyats n'intervient pas lors de la combustion, il s'agit de cendres inorganiques ainsi que des paties métalliques. Aliapur a cherché à quantifier ce taux.

Le taux de cendres est déterminé selon 2 méthodes :

- Selon la norme NF EN 15403, à une température de 550 °C,
- Selon la norme NF ISO 247 (méthode A), à une température de 950 °C

Les résultats n'ont pas montré de différences significatives entre les 2 méthodes. Les mesures ont donné des résultats répétables quelle que soit l'origine géographique des échantillons.

Le taux d'inorganique est la somme de la part métal et de la part cendres issues de la combustion du caoutchouc.

On a obtenu :

CAT A	Caoutchouc (%)	Dont Taux de cendres selon NF EN 15403 dans la part caoutchouc	Textile (%)	Taux de cendres moyen selon NF EN 15403 dans la part textile	Métal (%)	Taux inorganiques (%)
Small A - Gilles Henry	78.7 %	9.65 %	6.8 %	1.93 %	14.5 %	22.23
Small A - Alcyon	75.1 %	10.66 %	8.5 %	1.93 %	16.4 %	24.58
Small A - Eurec Environnement	80.7 %	9.85 %	6.3 %	1.93 %	13.0 %	21.07
Small A - Eurec Sud	79.3 %	9.95 %	8.5 %	1.93 %	12.2 %	20.26
Small A - Trigone	77.0 %	10.79 %	6.9 %	1.93 %	16.1 %	24.55

Moyenne	22.85
Min	20.26
Max	24.55

CAT B	Caoutchouc (%)	Dont Taux de cendres selon NF EN 15403 dans la part caoutchouc	Textile (%)	Taux de cendres moyen selon NF EN 15403 dans la part textile	Métal (%)	Taux inorganiques (%)
Small B - Gilles Henry	77.2 %	6.50 %	0.3 %	1.93 %	22.5 %	27.52 %
Small B - Alcyon	73.6 %	6.52 %	1.5 %	1.93 %	24.9 %	29.73 %
Small B - Eurec Environnement	80.0 %	5.06 %	4.1 %	1.93 %	15.9 %	20.03 %
Small B - Eurec Sud	78.5 %	9.95 %	3.3 %	1.93 %	18.2 %	26.08 %

Moyenne	25.84
Min	20.03
Max	29.73

En prenant l'hypothèse d'un gisement pour ALIAPUR de 70% catégorie A et 30% catégorie B, **le taux d'inorganique est évalué à 23.75 %.**

II. PROTOCOLE DE CARACTÉRISATION DES PNEUS USAGÉS

Résumé

Aliapur a mené différentes études avec le BRGM, SGS, CTTM, BETA et le LRCCP qui ont montré qu'il n'était pas toujours possible d'analyser les pneus usagés en employant les méthodes élaborées pour d'autres combustibles solides de récupération.

Aliapur a ainsi défini et proposé, notamment dans le cadre des travaux du TC343, un protocole et des méthodes d'analyses spécifiques pour la caractérisation des pneus qui permettent :

- ▶ de laisser l'hétérogénéité intrinsèque aux pneus s'exprimer lors des étapes d'échantillonnage, préparation de l'échantillon et prise d'essai
- ▶ d'effectuer la préparation et le prélèvement d'échantillons sans entraîner ni de perte, ni d'apport ni d'altération chimique de la matière

- ▶ d'analyser les différents paramètres sans biais

Le mode opératoire de préparation des échantillons permet d'isoler trois phases distinctes dont la présentation permet de réaliser des analyses représentatives (matière homogène). Il doit être rigoureusement suivi afin de connaître précisément la répartition de chaque phase et de pouvoir à terme établir la composition chimique de l'échantillon.

Enfin, les méthodes d'analyse doivent être adaptées aux caractéristiques des différentes phases.

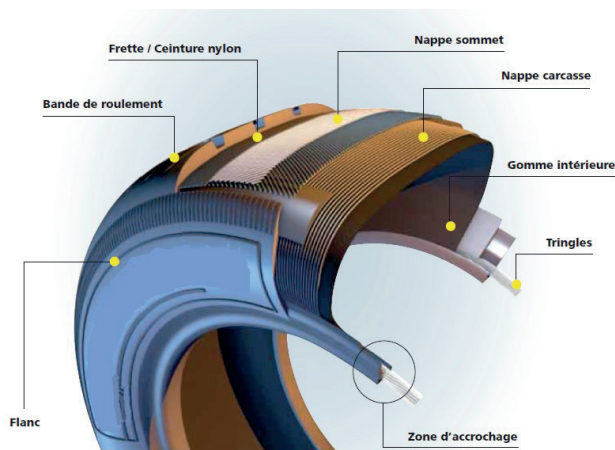
Ce mode opératoire d'échantillonnage et d'analyse est celui qui a été employé par Aliapur pour établir les données de références présentées dans la première partie du document.

A. Pneus usagés : un produit homogène à l'échelle de son utilisation...

...présentant une hétérogénéité au niveau microscopique, nécessitant des précautions de préparation avant analyse.

Les produits issus du recyclage sont souvent qualifiés d'hétérogènes. Certes, il existe une hétérogénéité intrinsèque aux PUNR, à l'échelle microscopique, liée à leur composition.

En effet, le pneumatique est un matériau composite, essentiellement composé d'élastomères, de fils métalliques et de fibres textiles.



Ces composants sont par ailleurs différents selon les parties des pneumatiques où ils sont utilisés. Par exemple, les mélanges élastomériques ne sont pas les mêmes dans les différentes parties de pneus.

Cette hétérogénéité microscopique a son importance et doit être prise en considération pour les analyses mais n'apparaît pas à l'échelle d'une utilisation industrielle (consommation de l'ordre de la tonne par heure). C'est la raison pour laquelle on considère qu'à cette échelle d'utilisation les caractéristiques physico-chimiques mesurées au sein d'un gisement de PUNR ne montrent pas d'hétérogénéité particulière.

Certaines analyses ponctuelles ne prennent pas en compte correctement les notions de plan d'échantillonnage et de préparation des prises d'essais ; les résultats de ces analyses ont par conséquent abouti à des valeurs très fluctuantes pour un même produit. Cela ne signifie pas pour autant que les paramètres physico-chimiques représentatifs d'une tonne de pneus présentent des variabilités importantes.

Les résultats des analyses réalisées dans les conditions d'échantillonnage, d'essai et d'analyse respectant les règles de l'art quant aux matériaux hétérogènes, montrent tout au contraire, une grande stabilité dans les paramètres mesurés (voir résultats des analyses par lot utilisés pour établir les valeurs de référence et présentés en annexe). La solution pour déterminer, avec une certaine précision, la composition en une grandeur donnée d'un lot de matière à partir d'un échantillon passe par un nombre optimal de prélèvements, à définir par une approche statistique (soit un grand nombre de prélèvements, soit un nombre plus réduit avec un travail de préparation avant analyse).

En effet, le prélèvement d'un échantillon d'une matière hétérogène étant un processus aléatoire, il engendre des erreurs d'échantillonnage qui sont rappelées ci-dessous et qu'il convient de réduire grâce à un travail de préparation :

- ▶ erreur de préparation et de prélèvement : résultant notamment de la perte ou de l'apport de matière, ou l'altération chimique
- ▶ erreur de ségrégation, due à l'hétérogénéité de distribution¹¹ : cette erreur peut être quasiment annulée en cas d'homogénéisation du lot par mélange, ou en effectuant un maximum de prélèvements élémentaires sur l'intégralité de la matière par des opérations de quartage par exemple
- ▶ erreur fondamentale d'échantillonnage, liée à l'hétérogénéité de constitution¹², et peut être limitée si toutes les particules ont une chance égale d'être prélevées dans l'échantillon.

(11) L'hétérogénéité de distribution, qui résulte principalement de la distribution spatiale, non-aléatoire des particules au sein du lot. Elle dépend de la taille des groupes de particules sur lesquels sont effectuées les observations, et également de l'hétérogénéité de constitution de la matière étudiée (voir ci-dessous)

(12) L'hétérogénéité de constitution, qui résulte des fréquences et des particularités physico-chimiques des particules individuelles de la matière est liée exclusivement aux propriétés intrinsèques (composition chimique, taille, masse...) de chaque élément individualité de la matière, et qui est indépendante de leur distribution spatiale.

B. Les étapes du protocole d'échantillonnage : prélèvement et préparation de l'échantillon

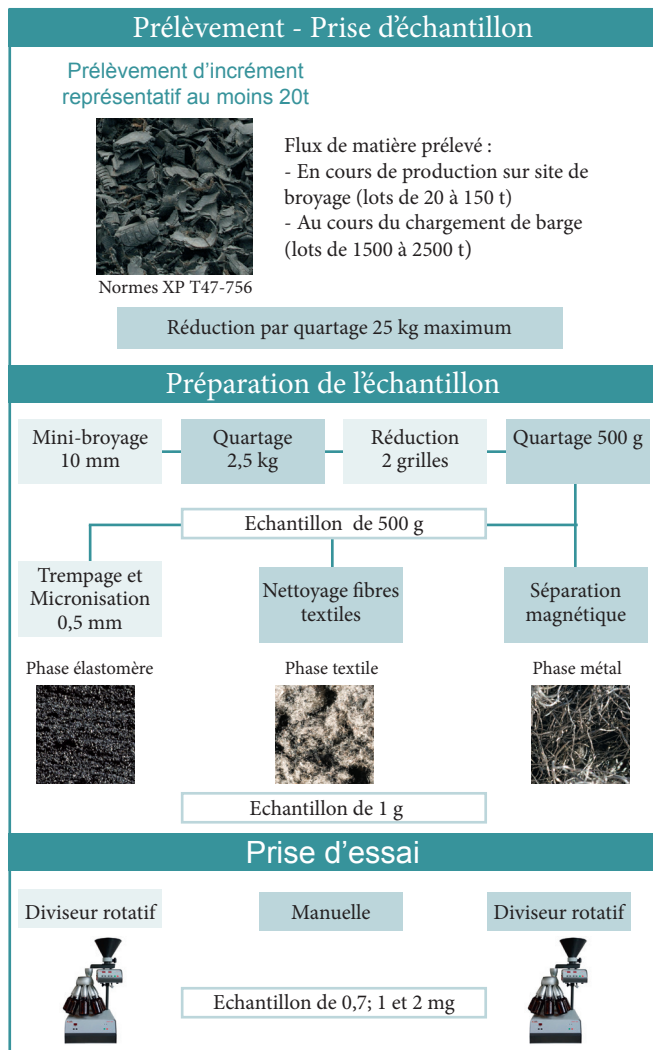


Schéma simplifié du protocole d'échantillonnage

a) Procédure de prélèvement pour l'obtention d'un échantillon représentatif d'un lot de PUNR

Le prélèvement peut être réalisé soit sur le site de broyage soit au niveau des zones de stockage du produit en transit (lors du chargement ou déchargement). Dans le cas d'un prélèvement sur site de broyage, les échantillons prélevés seront représentatifs d'une à plusieurs journées de production (selon la durée de prélèvement – soit 25 à 250 tonnes de produits). Dans le cas d'un prélèvement lors du chargement ou déchargement sur lieu de stockage, les échantillons prélevés seront représentatifs de plusieurs semaines de production (entre 1500 et 2500 tonnes de produits). Les lots prélevés varient donc entre 15 kg et 200 kg. La procédure de prélèvement doit suivre les principales exigences rappelées ci-dessous :

- ▶ Le prélèvement est effectué à la jetée, à l'aide d'un outil de type pelle rectangulaire ouverte
- ▶ La pelle est manipulée par exemple avec un chargeur suivant une procédure détaillée et adaptée aux conditions du site
- ▶ L'incrément prélevé est considéré comme valide si pour 25 kg d'incrément prélevé sont issus d'au moins 20 tonnes

Pour les programmes d'essai comportant des analyses, chaque incrément ou l'ensemble des incréments sont considérés comme échantillons de site et doivent être réduits en échantillons pour laboratoire et/ou pour essai, d'un poids maximum de 25 kg.

b) Préparation de l'échantillon

Aucune référence n'existe sur ce sujet. Compte tenu des caractéristiques particulières (notamment de résistance aux coupures) données aux pneumatiques, Aliapur a recherché et développé un mode opératoire rigoureux. La procédure permet de réduire jusqu'à environ 0,5 mm (en vue de déterminer des paramètres de type composition chimique) un ou plusieurs incréments constituant l'échantillon de site, le cas échéant après des déterminations de type dimension qui sont non destructives.

Etudes de référence :

- ▶ Préparation et analyse de 7 lots de broyats primaires de PUNR – LRCCP pour le compte d'Aliapur – novembre 2007
- ▶ Analyses complémentaires de 4 lots de broyats primaires de PUNR – LRCCP pour le compte d'Aliapur – Avril 2008
- ▶ Échantillonnage et caractérisation de granulats de PUNR – BRGM pour le compte d'Aliapur – juillet 2006

La préparation de l'échantillon consiste en une réduction faite en plusieurs étapes de fragmentation/quartage jusqu'à obtenir les différentes sous-populations présentes (élastomère, fils métalliques, textiles).

Les moyens et procédures classiques de réduction de l'échantillon de site sont réalisés dans un laboratoire disposant des moyens nécessaires.

Le mode opératoire pour la préparation de l'échantillon permet d'obtenir 3 phases distinctes dont la présentation permet de réaliser des analyses représentatives (matière homogène). Il doit être rigoureusement suivi afin de connaître précisément la répartition de chaque phase et de pouvoir à terme établir la composition chimique de l'échantillon. Des pesées sont réalisées à chaque étape du process de réduction de l'échantillon.

Les étapes principales pour la réduction de broyats de pneus sont les suivantes¹³ :

1. Mini-broyage : réduction de la taille dans un déchiqueteur (Shredder de capacité typique 200 kg/h) en utilisant successivement au moins 3 grilles différentes afin d'atteindre le niveau de 10 mm
 2. Quartage de l'échantillon de 10 mm de manière à obtenir un échantillon de 2,5 kg
 3. Réduction encore la taille avec le même déchiqueteur avec au moins deux grilles différentes
 4. Quartage de manière à obtenir 4 échantillons (correspondant typiquement à 500 g de caoutchouc). Le quartage permet ainsi de limiter la quantité totale de PUNR à broyer plus finement en vue de l'étape suivante de micronisation (réduction de l'échantillon initial à un échantillon de 2,5 kg environ)
- A l'issue de ces étapes de réduction/quartage, la phase métallique est séparée magnétiquement puis triée manuellement par type de famille de fils métalliques (fonction de leur taille et de leur forme). La phase textile est obtenue à l'issue de l'ensemble des phases d'aspiration ; les fibres textiles sont ensuite nettoyées. Les deux phases ainsi obtenues sont directement prêtes pour la prise d'essai.
5. Séparation magnétique de la sous-population métal (phase majoritairement métallique)

(13) cf. annexe D informative sur la procédure de réduction d'un échantillon de site de broyats en un échantillon pour essai ou en échantillon pour laboratoire du projet de norme XP 47-EPT du 17 novembre 2008

6. Nettoyage des fibres textiles récupérées à différents niveaux (phase majoritairement fibres textiles)

D'autre part, l'étude réalisée à la demande d'Aliapur par le BRGM sur les granulats de pneus usagés (comparable à la phase majoritairement caoutchouc des broyats de pneus) a permis de quantifier l'hétérogénéité de constitution de ce matériau, à l'origine d'une des composantes de l'erreur d'échantillonnage, et de déterminer le degré de prévision engendré par le prélèvement d'une masse donnée.

Il a ainsi été mis en évidence que le prélèvement correct de 500 g de cette phase, dont la taille est inférieure ou égale à 8 mm permet une bonne représentativité de l'échantillon au regard de sa distribution granulométrique. Une étape de micronisation de la phase majoritairement caoutchouc est nécessaire pour s'affranchir des problèmes liés à l'hétérogénéité de constitution de la matière : ainsi, la micronisation à 500 µm d'un granulat de 4 mm conduit à une homogénéisation de la matière suffisante au regard des teneurs en Cu et en Si (correspondant aux deux éléments les plus variables au sein de l'échantillon).

7. Trempage de l'échantillon de poudre (phase majoritairement caoutchouc) dans l'azote liquide et ensuite micronisation de

l'échantillon de poudre jusqu'à 0,5 mm (broyeur ultra-centrifuge avec un rotor 12 dents)

c) Prise d'essai

La prise d'essai pour la phase majoritairement textile est effectuée manuellement, en s'assurant que la zone de prélèvement est visuellement représentative de la phase textile.

Concernant la phase majoritairement caoutchouc, la poudre obtenue par micronisation est divisée avec un diviseur rotatif suivant les quantités requises pour les déterminations devant être réalisées.

Concernant la phase majoritairement métallique, les différentes populations de fils identifiées peuvent directement être envoyées en analyse.

8. Stockage et expédition des échantillons obtenus pour les déterminations requises

9. Etablissement d'un rapport sur le traitement ci-dessus y compris les poids déterminés aux différentes étapes

C. Les méthodes d'analyses spécifiques aux pneus usagés

La composition moyenne pour des broyats de PUNR a été définie comme suit :

- ▶ Teneur en carbone (C), hydrogène (H), oxygène (O) et azote (N)
- ▶ Teneur en soufre (S), en chlore (Cl), en fluor (F), et en brome (Br)

- ▶ Teneur en 10 éléments majeurs (Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Ti, et Zn)
- ▶ Teneur en 16 éléments mineurs (Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V)

Méthodes d'analyses préconisées pour la détermination de la composition élémentaire d'échantillon de broyats de PUNR :

Au cours de la préparation d'échantillon de broyats de PUNR pour analyse, différentes phases sont récupérées lors des broyages successifs après aspiration, tamisage et aimantation.

Une phase majoritairement élastomérique (caoutchoucs)
phase 1



Une phase majoritairement métallique

Phase 2



Une phase majoritairement fibres textiles

Phase 3



Pour chacune des phases, il a été validé des méthodes d'analyses adaptées. La composition élémentaire de l'échantillon est calculée sur la base des résultats d'analyse de chaque phase avec une pondération en fonction du bilan massique calculé lors de la préparation de l'échantillon de broyats de PUNR.

Les tableaux suivants présentent les méthodes préconisées pour chacune des phases pour les paramètres mesurés suivants :

- ▶ Humidité des échantillons
- ▶ PCI
- ▶ Teneur en Carbone
- ▶ Teneur en soufre

Les méthodes utilisées pour les autres paramètres sont précisées en annexe.

D. Cas particulier de l'analyse de la fraction biomasse des pneus

Le pneu est un produit constitué en grande partie d'élastomère, dont une partie provient du caoutchouc naturel (polyisoprène) issu de la culture de l'Hévéa. Une partie de la teneur en carbone des pneus est donc d'origine biomasse, et les émissions associées à la combustion de cette fraction biomasse sont donc considérées comme neutre vis-à-vis de l'effet de serre (le CO₂ d'origine biomasse ne contribue pas à l'effet de serre, conformément aux recommandations du GIEC et à l'annexe IV de la directive ETS 2003/87/CE).

Plusieurs méthodes ont été explorées par Aliapur pour la détermination de la fraction biomasse des pneus. La première approche envisagée par Aliapur a été d'évaluer la part de caoutchouc naturel dans les pneus usagés et donc de doser le taux d'élastomère total, et le taux d'élastomère naturel. Pour ce faire, la méthode de pyrolyse-GC-FID (norme NF ISO 7270-2) utilisée passe dans un premier temps par l'élaboration d'une courbe d'étalonnage par pyrolyse d'échantillons présentant des rapports styrène / butadiène / isoprène connus : des échantillons de composition connue sont ainsi analysés par chromatographie de la teneur de chaque composant afin d'établir cette courbe d'étalonnage. Dans un second temps, l'échantillon de composition inconnue est pyrolysé et analysé par chromatographie dans les mêmes conditions et sa composition est déterminée à partir de la courbe d'étalonnage.

Plusieurs disfonctionnements ont néanmoins pu être observés lors de l'application de cette méthode.

- ▶ Le temps d'extraction avant la pyrolyse et la température de la pyrolyse peuvent perturber les résultats
- ▶ La présence de butyl-bromé peut également perturber les résultats
- ▶ La détermination du rapport Styrène/Butadiène/Isoprène sont des valeurs relatives, provenant d'une estimation à partir d'abaques et non de valeurs vraies
- ▶ L'isoprène naturel ne peut en aucun cas être différencié de l'isoprène synthétique.

Par ailleurs, la présence dans le pneu de fibres textiles de type rayonne est aussi une source de biomasse et n'est pas évalué dans ce cas.

▶ Compte tenu de ces limites, la recherche de la part biomasse par la détermination du taux de caoutchouc naturel selon cette norme ne peut pas constituer une méthode fiable.

Aliapur a donc préféré une autre approche en analysant directement le taux de carbone d'origine biomasse (en faisant abstraction de la molécule d'où est issue le carbone biomasse), à savoir la méthode ASTM D6866-08 – méthode B se concentrant sur le dosage du carbone biomasse¹⁴, de fait considérée comme plus juste.

Dans l'attente de la finalisation de la méthode de détermination de la biomasse qui sera normalisée au niveau européen, Aliapur a choisi d'utiliser la méthode ASTM D6866-08 reconnue aux Etats-Unis et a fait déterminer, par le laboratoire BETA accrédité ISO 17025, le % de carbone biomasse au niveau des 12 échantillons prélevés en 2007 et 2008. Cette méthode a par ailleurs été étalonnée par Aliapur sur des mélanges modèles (de composition connue)

▶ Aliapur préconise donc l'utilisation de la méthode ASTM de mesure du carbone 14, adaptée à toutes les phases (élastomère et textile) et pouvant se faire sur 50 à 100g de produit, sans passer par l'étape de micronisation, ce qui simplifie la préparation de l'échantillon.

(14) Détermination par spectrométrie de masse du ratio C14/C12 donnant la fraction de « modern carbon » par rapport à la part de « fossil carbon ». Le carbone fossile ne contient pas de carbone radioactif puisque son âge est nettement supérieur à la demi-vie (5730 ans) du C14.

III. ANNEXES

Annexe I : Sources bibliographiques

- ▶ Préparation et analyse de 7 lots de broyats primaires de PUNR – LRCCP pour le compte d'ALIAPUR – novembre 2007
- ▶ Analyses complémentaires de 4 lots de broyats primaires de PUNR – LRCCP pour le compte d'ALIAPUR – Avril 2008
- ▶ Echantillonnage et caractérisation de granulats de PUNR – BRGM pour le compte d'ALIAPUR – juillet 2006
- ▶ ASTM D6866-2008 Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis
- ▶ Projet XP T47-756 du 31 janvier 2008 – norme expérimentale publiée par AFNOR sur l'échantillonnage et le Prélèvement de produits issus de broyage primaire
- ▶ Service R&D d'Aliapur 2008 – Caractérisation des broyats de pneus usagés – Composition Élémentaire
- ▶ STRATENE – Etude sur les broyats de PUNR en fours Cimentiers – 17 octobre 2006
- ▶ Les combustibles utilisés par l'industrie cimentière – Rapport provisoire BRGM/RP – septembre 2008
- ▶ Résultats d'analyses de la teneur en carbone biomasse réalisées sur 12 échantillons par le laboratoire BETA accrédité ISO 17025 pour le compte d'ALIAPUR
- ▶ LRCCP analyse et caractérisation broyats type A,B,Cet D - référence interne 160-2014-LRCCP-ORN-ENR-caractérisation AB

Annexe II : Résultats des analyses sur la composition élémentaire des PUNR A, B, C, et D

Eléments de traces (<0.06%)				
	A	B	C	D
Aluminium (Al)	0.04 à 0.07 %	0.04 à 0.06 %	0.03% à 0.05 %	0.04% à 0.05 %
Arsenic (As)	0.0001 à 0.0003 %	0.0001 à 0.0003 %	0.0004 à 0.0005 %	0.0003% à 0.0005 %
Baryum (Ba)	0.0004 à 0.0008 %	0.0004 à 0.0009 %	0.001 à 0.002 %	0.001% à 0.002 %
Brome (Br)	0.02 à 0.03 %	0.02 à 0.08 %	0.002 à 0.003 %	0.002 à 0.003 %
Chlore (Cl)	0.01 à 0.02 %	0.007 à 0.01 %	0.01 à 0.02 %	0.01 à 0.03 %
Chrome (Cr)	0.0002 à 0.0006 %	0.0002 à 0.0009 %	0.001 à 0.002 %	0.001 % à 0.003 %
Cobalt (Co)	0.007 à 0.010 %	0.01 à 0.03 %	0.003% à 0.004 %	0.01 % à 0.02 %
Cuivre (Cu)	0.003 à 0.007 %	0.003 à 0.009 %	0.007 à 0.010 %	0.01 à 0.03 %
Magnésium (Mg)	0.02 à 0.04 %	0.02 à 0.04 %	0.02% à 0.03%	0.04 % à 0.08 %
Molybdène (Mo)	0.0002 à 0.0004 %	0.0002 à 0.0003 %	0.0004 à 0.0006%	0.0003 à 0.0008%
Nickel (Ni)	0.0002 à 0.0005 %	0.001 à 0.006 %	0.001 à 0.002%	0.001 % à 0.003
Phosphore (P)	0.01 à 0.02 %	0.01 à 0.02 %	0.008% à 0.02%	0.01 à 0.02%
Plomb (Pb)	0.001 à 0.002 %	0,001 à 0,002 %	0.001 % à 0.003%	0.001 à 0.005 %
Potassium (K)	0.02 à 0.03 %	0,02 à 0,05 %	0.02% à 0.04%	0.02 % à 0.04 %
Sodium (Na)	0.03 à 0.04 %	0.01 à 0.03 %	0.02% à 0.03%	0.02 % à 0.03 %
Titane (Ti)	0.003 à 0.006 %	0.003 à 0.005 %	0.004 à 0.005%	0.004% à 0.005%

Eléments en traces (<0.001%) dont certaines valeurs sont en Limite de Quantification

LQ à 0.0009% : Sélénium (Se)

LQ à 0.0007 % : Antimoine (Sb), Béryllium (Be), Vanadium (V)

LQ à 0.0005 % : Mercure (Hg)

Eléments en traces (<0.002%) dont certaines valeurs sont en Limite de Quantification

LQ à 0.002% : Fluor (F)

LQ à 0.0005 % : Cadmium (Cd), Thallium (Tl)

Annexe III : Résultats d'analyses détaillés sur lots de broyats de pneus usagés

Caractérisations sur 12 lots de références prélevés et analysés en 2015

Broyats de PUNR de catégorie A	Bilan massique global %			Caractéristiques Combustibles			
	Caoutchouc	Métal	Textile	Biomasse	PCI MJ/ Kg	% S	% C
Small A - Gilles Henry	78.7 %	14.5 %	6.8 %	19.2 %	28.6	1.32 %	66.4 %
Small A - Alcyon	75.1 %	16.4 %	8.5 %	20.3 %	27.5	1.37 %	64.1 %
Small A - Eurec Environnement	80.7 %	13 %	6.3 %	18.3 %	29	1.28 %	68.0 %
Small A - Eurec Sud	79.3 %	12.2 %	8.5 %	17.6 %	29.1	1.41 %	67.0 %
Small A - Trigone	77 %	16.1 %	6.9 %	19.1 %	27.9	1.32 %	64.25 %
Valeurs Moyennes de Référence	78.2 %	14.4 %	7.4 %	18.9 %	28.4	1.3 %	66.0 %
Min	75.1 %	12.2 %	6.3 %	17.6 %	27.5	1.2 %	64.1 %
Max	80.7 %	16.4 %	8.5 %	20.3 %	29	1.4 %	68.0 %

Conditions d'échantillonnage	
41 kg en sortie de broyeur durant la production de 50 tonnes	Décembre 2014
45 kg en sortie de broyeur durant la production de 50 tonnes	Janvier 2015
22 kg en sortie de broyeur durant la production de 25 tonnes	Février 2015
38 kg en sortie de broyeur durant la production de 25 tonnes	Février 2015
34 kg en sortie de broyeur durant la production de 25 tonnes	Mars 2015

Broyats de PUNR de catégorie B	Bilan massique global %			Caractéristiques Combustibles			
	Caoutchouc	Métal	Textile	Biomasse	PCI MJ/ Kg	% S	% C
Small B - Gilles Henry	77.2 %	22.5 %	0.3 %	32.4 %	28	1.7 %	63.8 %
Small B - Alcyon	73.6 %	25 %	1.5 %	28.8 %	26.7	1.45 %	61.8 %
Small B - Eurec Environnement	80 %	16 %	4.1 %	25 %	30.2	1.75 %	68.25 %
Small B - Eurec Sud	78.5 %	18.2 %	3.3 %	27.3 %	29.3	1.45 %	67.4 %
Valeurs Moyennes de Référence	77.3 %	20.4 %	2.3 %	28 %	28.5	1.58 %	65.3 %
Min	73.6 %	16 %	0.3 %	25 %	26.7	1.45 %	61.8 %
Max	80 %	25 %	4.1 %	32.4 %	30.2	1.75 %	68.25 %

Conditions d'échantillonnage	
41 kg en sortie de broyeur durant la production de 25 tonnes	Décembre 2014
18 kg en sortie de broyeur durant la production de 25 tonnes	Janvier 2015
24 kg en sortie de broyeur durant la production de 25 tonnes	Février 2015
43 kg en sortie de broyeur durant la production de 25 tonnes	Février 2015

Broyats de PUNR de catégorie C	Bilan massique global %			Caractéristiques Combustibles			
	Caoutchouc	Métal	Textile	Biomasse	PCI MJ/ Kg	% S	% C
Small C Eurec Environnement	91.4 %	3.8 %	4.8 %	14.4 %	35	1.5 %	82.9 %
Small C Eurec Sud	88 %	4 %	7.9 %	25.3 %	34.5	1.85 %	79.8 %
Small C Provence valorisation	85.1 %	4.2 %	10.7 %	18.4 %	34	1.75 %	78.9 %
Valeurs Moyennes de référence	88.2 %	4 %	7.8 %	19.4 %	34.5	1.7 %	80.5 %
Min	85.1 %	3.8 %	4.8 %	14.4 %	34	1.5 %	78.9 %
Max	91.4 %	4.2 %	10.7 %	25.3 %	35	1.85 %	82.9 %

Conditions d'échantillonnage	
100 kg en sortie de broyeur durant la production d'une semaine soit 60 tonnes	Février 2013
100 kg en sortie de broyeur durant la production d'1 journée soit 20 tonnes.	Février 2013
100 kg prélevés sur 20 tonnes de production	Avril 2013

Broyats de PUNR de catégorie D	Bilan massique global %			Caractéristiques Combustibles			
	Caoutchouc	Métal	Textile	Biomasse	PCI MJ/ Kg	% S	% C
D Gilles Henry	86.5 %	13.2 %	0.2 %	27.7 %	31.5	1.5 %	73 %
D Eurec Environnement	89.5 %	10.2 %	0.2 %	28.7 %	32.7	1.2 %	77.8 %
D Gilles Henry	86.9 %	13.1 %	0.9 %	27.9 %	31.85	1.6 %	73.6 %
Valeurs Moyennes de référence	87.6 %	12,1 %	0.44 %	28.1%	32.0	1.4 %	74.8 %
Min	86.5 %	10.2 %	0.2 %	27.7 %	31.5	1.2 %	73 %
Max	89.5 %	13.2 %	0.9 %	28.7 %	32.7	1.6 %	77.8 %

Conditions d'échantillonnage	
100 kg en sortie de broyeur durant le chargement d'un camion soit 25 tonnes	Janvier 2013
100 kg en sortie de broyeur durant la production d'1/2 journée soit 20 tonnes.	Février 2013
100 kg en sortie de broyeur durant le chargement d'un camion soit 25 tonnes	Mars 2013

Commentaires sur la présentation des résultats des tableaux

- 1) Tous les échantillons ont été préparés par mini-broyage jusqu'à séparation en 3 phases Caoutchouc, métal, textile
- 2) La pondération entre les phases a été ramenée à 100 % (hors pertes et déchets)
- 3) Le PCI, le taux de Soufre et Carbone et le % biomasse, sont le résultat de la moyenne pondérée des PCI, S, C et C biomasse de chacune des phases
- 4) Le Carbone biomasse a été analysé sur chacune des phases de l'ensemble des échantillons

Annexe IV : Méthodes d'analyses détaillées pour les différentes phases

Phase majoritairement caoutchouc : Méthodes suivant les projets de normes européens

Eléments analysés	Principe général	Masse de la prise d'essai	Incertitudes relatives des mesures
Humidité	L'échantillon est séché à 105°C, sous azote ou sous vide, jusqu'à poids constant par tranche de 60 minutes. Le taux d'humidité (en %) est calculé à partir de la perte de masse de l'échantillon. CEN/TS 15414-3	1 g	de ±0,1% à ±0,2%
PCI	Analyse à l'aide d'une bombe calorimétrique de l'augmentation de température suite à la combustion. CEN/TS 15400	0,7 mg	±0,1%
Teneur en carbone (C), hydrogène (H), et azote (N)	Oxydation complète de l'échantillon à 1000°C sous oxygène. Analyse des gaz de combustion après passage dans un four à réduction (colonne chromatographique, détecteur à conductibilité thermique (TCD)). CEN/TS 15407	1 à 2 mg	de ±0,1% à ±0,2%
Oxygène (O)	Pyrolyse de l'échantillon à 1050°C sous courant d'azote, puis passage sur une garniture de charbon amorphe à 1120°C, puis passage sur une garniture d'oxyde de cuivre à 550°C et dosage du CO ₂ formé dans une cellule d'électrolyse (Méthode SGS)	0,7 mg	±0,1%
Teneur en soufre (S), en chlore (Cl), en fluor (F), et en brome (Br)	Combustion dans une bombe contenant de l'oxygène sous pression. Dissolution dans une solution d'absorption (eau ou solution de KOH), puis analyse réalisée par chromatographie CEN/TS 15408 et EN ISO 10304	500 mg	de ±4% à ±11%
Teneur en 10 éléments majeurs (Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Ti, et Zn)	Méthode de digestion (minéralisation et solubilisation du minéralisat) sans l'acide nitrique : digestion par micro-onde avec un mélange d'acide fluorhydrique et chlorhydrique, puis dosage des éléments par plasma à couplage inductif - spectrométrie de masse (ICP-MS). CEN/TS 15410 et NF EN 13656	500 mg	de ±5% à ±23%
Teneur en 16 éléments mineurs (Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, V)	Méthode de digestion (minéralisation et solubilisation du minéralisat) sans l'acide nitrique : digestion par micro-onde avec un mélange d'acide fluorhydrique et chlorhydrique, puis dosage des éléments par plasma à couplage inductif - spectrométrie de masse (ICP-MS). CEN/TS 15411 et NF EN 13656	300 à 500 mg	de ±5% à ±22%

Par rapport aux projets de normes, il faut noter que du fait de la nature des PUNR, l'aluminium a été considéré comme élément mineur et le zinc comme élément majeur.

Phase majoritairement à base de fibres textiles : Méthodes suivant les projets de normes européens

Eléments analysés	Principe général	Masse de la prise d'essai	Incertitudes relatives des mesures
Teneur en carbone (C), hydrogène (H), et azote (N)	Oxydation complète de l'échantillon à 1000°C sous oxygène. Analyse des gaz de combustion après passage dans un four à réduction (colonne chromatographique, détecteur à conductibilité thermique (TCD). CEN/TS 15407	1 à 2 mg	de $\pm 0,1\%$ à $\pm 0,2\%$
Oxygène (O)	Pyrolyse de l'échantillon à 1050°C sous courant d'azote, puis passage sur une garniture de charbon amorphe à 1120°C, puis passage sur une garniture d'oxyde de cuivre à 550°C et dosage du CO ₂ formé dans une cellule d'électrolyse (Méthode SGS)	0,7 mg	$\pm 0,1\%$
Teneur en soufre (S), en chlore (Cl), en fluor (F), et en brome (Br)	Combustion dans une bombe contenant de l'oxygène sous pression. Dissolution dans une solution d'absorption (eau ou solution de KOH), puis analyse réalisée par chromatographie CEN/TS 15408 et EN ISO 10304	500 mg	de $\pm 4\%$ à $\pm 11\%$
Teneur en 10 éléments majeurs (Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Ti, et Zn)	Méthode de digestion (minéralisation et solubilisation du minéralisé) sans l'acide nitrique : digestion par micro-onde avec un mélange d'acide fluorhydrique et chlorhydrique, puis dosage des éléments par plasma à couplage inductif - spectrométrie de masse (ICP-MS). CEN/TS 15410 et NF EN 13656	500 mg	de $\pm 5\%$ à $\pm 23\%$
Teneur en 16 éléments mineurs (Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, V)	Méthode de digestion (minéralisation et solubilisation du minéralisé) sans l'acide nitrique : digestion par micro-onde avec un mélange d'acide fluorhydrique et chlorhydrique, puis dosage des éléments par plasma à couplage inductif - spectrométrie de masse (ICP-MS). CEN/TS 15411 et NF EN 13656	300 à 500 mg	de $\pm 5\%$ à $\pm 22\%$

Phase majoritairement métallique :

Eléments analysés	Principe général	Masse de la prise d'essai	Incertitudes relatives des mesures
Teneur en carbone (C)	L'échantillon subit une combustion sous courant d'oxygène pur dans un four à induction à 1600°C. Le carbone est transformé en CO ₂ et est entraîné par le courant d'oxygène jusqu'au détecteur infrarouge. ISO 15350 : Aciers et fontes - Dosage du carbone et du soufre totaux - Méthode par absorption dans l'infrarouge après combustion dans un four à induction	0,5 g	
Hydrogène (H)	Pas de norme existante à ce jour, procédure interne au laboratoire. Méthode par conductibilité thermique après fusion sous un courant de gaz inerte. L'échantillon subit une fusion réductrice sous courant d'azote pur dans un four à induction à 1800°C. Ces conditions entraînent la décomposition des composés hydrogénés présents dans l'alliage et induisent le dégazage de l'hydrogène. L'hydrogène est entraîné par le courant d'azote jusqu'au détecteur à conductibilité thermique.	0,5 g	
Azote (N)	L'échantillon subit une fusion réductrice sous courant d'hélium pur dans un four à induction à 1800°C. Ces conditions entraînent la décomposition des composés azotés présents dans l'alliage et induisent le dégazage de l'azote. L'azote est entraîné par le courant d'hélium jusqu'au détecteur à conductibilité thermique. ISO 10720 : Aciers et fontes. Dosage de l'azote. Méthode par conductibilité thermique après fusion sous un courant de gaz inerte	0,5 g	

Eléments analysés	Principe général	Masse de la prise d'essai	Incertitudes relatives des mesures
Oxygène (O)	L'échantillon subit une fusion réductrice sous courant d'hélium pur dans un four à induction à 1800°C. Ces conditions entraînent la décomposition des composés oxygénés présents dans l'alliage et induisent le dégazage de l'oxygène. L'oxygène est entraîné par le courant d'hélium jusqu'au détecteur infrarouge. NF EN 10276-2 : Analyse chimique des matériaux ferreux - Détermination de la teneur en oxygène de l'acier et de la fonte - Partie 2 : méthode par absorption dans l'infrarouge après fusion sous gaz inerte	0,5 g	
Teneur en soufre (S)	L'échantillon subit une combustion sous courant d'oxygène pur dans un four à induction à 1600°C. Le soufre est transformé en SO ₂ et est entraîné par le courant d'oxygène jusqu'au détecteur infrarouge. norme ISO 15350 : Aciers et fontes - Dosage du carbone et du soufre totaux - Méthode par absorption dans l'infrarouge après combustion dans un four à induction	0,5 g	
Teneur en chlore (Cl)	Pas de norme existante à ce jour, procédure interne. L'échantillon est minéralisé dans une solution d'acide nitrique puis le chlore contenu dans la solution est dosé par potentiométrie	0,5 g	
Teneur en fluor (F)	Pas de norme existante à ce jour		
Teneur en brome (B)	Pas de norme existante à ce jour		
Teneur en 10 éléments majeurs (Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Ti, et Zn)	L'échantillon est minéralisé dans une solution d'eau régale (mélange de 2/3 d'acide chlorhydrique et 1/3 d'acide nitrique) et les éléments minéraux sont quantifiés par spectrométrie d'émission atomique avec plasma induit (ICP-AES). ISO 10278 - Acier. Dosage du manganèse. Méthode par spectrométrie d'émission atomique de plasma avec couplage inductif ISO 13898 : Aciers et fontes - Dosage du nickel, du cuivre et du cobalt - Méthode par spectrométrie d'émission atomique avec plasma induit par haute fréquence ISO 13899 : Aciers - Dosage du Mo, du Nb et du W dans les aciers alliés - Méthode par spectrométrie d'émission atomique avec plasma induit par haute fréquence ISO/TR 17055 : Aciers - Dosage du silicium - Méthode par spectrométrie d'émission atomique avec plasma induit par haute fréquence	1 g	
Teneur en 16 éléments éléments mineurs (Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, V)	L'échantillon est minéralisé dans une solution d'eau régale (mélange de 2/3 d'acide chlorhydrique et 1/3 d'acide nitrique) et les éléments minéraux sont quantifiés par spectrométrie d'émission atomique avec plasma induit (ICP-AES) ISO 10278 : Acier. Dosage du manganèse. Méthode par spectrométrie d'émission atomique de plasma avec couplage inductif ISO 13898 : Aciers et fontes - Dosage du nickel, du cuivre et du cobalt - Méthode par spectrométrie d'émission atomique avec plasma induit par haute fréquence ISO 13899 : Aciers - Dosage du Mo, du Nb et du W dans les aciers alliés - Méthode par spectrométrie d'émission atomique avec plasma induit par haute fréquence ISO/TR 17055 : Aciers - Dosage du silicium - Méthode par spectrométrie d'émission atomique avec plasma induit par haute fréquence	1 g	

Annexe V : Définition catégories

Catégorie Aliapur	Poids moyens	Types de pneumatiques
A1 (3 à 5 kg)	4,06 kg	Motos, quads Tous pneus entre 3 et 5 kg
A2 (5 à 20 kg)	7,57 kg	Voiture, 4X4, petits utilitaires Tous pneus entre 5 et 20 kg
A3 (5 à 20 kg)	7,57 kg	Pneus spéciaux sous réserve qu'ils soient aisément identifiables lors du tri
B1 (20 à 80 kg)	56,11 kg	Agraire, génie civil, travaux publics manutention
B2 (20 à 80 kg)	56,11 kg	Pneus spéciaux sous réserve qu'ils soient aisément identifiables lors du tri
C1 (80 à 130 kg)	92.12 kg	Agraire, génie civil, travaux publics manutention
C1 (80 à 130 kg)	92.12 kg	Agraire, génie civil, travaux publics manutention
D1 (200 à 450 kg)	257,17 kg	Agraire, génie civil, travaux publics manutention
D2 (> 450 kg)	465 kg	Agraire, génie civil, travaux publics manutention

ALIAPUR - Recherche et Développement

71, cours Albert Thomas 69003 Lyon - France

Tél.: +33 (0)4 37 91 43 20

www.aliapur.fr

contact@aliapur.fr

