

Utilisation des pneus usagés comme combustible alternatif

Valeurs de référence et protocoles de
caractérisation



Copyright Aliapur 2009



Document de référence
Juillet 2009
Service R&D
Catherine Clauzade

Le présent document présente dans une première partie les « valeurs de références », établies par Aliapur à partir d'analyses faites en 2007 et 2008 sur plusieurs échantillons représentatifs du gisement de pneus usagés, pour les paramètres physico-chimiques les plus pertinents pour l'utilisation des pneus comme combustible : pouvoir calorifique et la composition élémentaire des pneus. Ces valeurs de référence sont mises à disposition des industriels consommateurs de pneus usagés comme combustibles, pour le calcul et la déclaration des émissions de CO₂, dans le cadre du Plan National d'Allocation des Quotas¹. Ce travail a été l'occasion de positionner les pneus usagés parmi les principaux autres combustibles solides traditionnels.

Par ailleurs, il fournit dans un second temps les particularités du protocole de caractérisation des pneus et d'analyse des différents paramètres physico-chimiques (et en particulier la fraction biomasse des pneus usagés).

Ce document s'adresse donc à la fois aux industriels consommateurs de pneus usagés, mais aussi à l'Administration, dans le cadre de la dérogation accordée par le MEEDDAT sur l'utilisation d'une valeur par défaut de la fraction biomasse des pneus usagés pour le calcul des émissions de CO₂.

Rédigé avec l'assistance de

PRICEWATERHOUSECOOPERS 

¹ Arrêté du 31 mars 2008 relatif à la vérification et à la quantification des émissions déclarées dans le cadre du système d'échange de quotas d'émission de gaz à effet de serre pour la période 2008-2012

Table des matières

INTRODUCTION ET CONTEXTE	4
I. VALEURS DE REFERENCE	6
A. Zoom sur les paramètres clés	7
B. Comparaison avec les autres combustibles solides fossiles	7
C. Valeurs pour les autres éléments de composition élémentaire	9
II. PROTOCOLE DE CARACTERISATION DES PNEUS USAGES	10
A. Pneus usagés : un produit homogène à l'échelle de son utilisation...	11
B. Les différentes étapes du protocole d'échantillonnage : prélèvement et préparation de l'échantillon	12
1.Schéma simplifié du protocole d'échantillonnage	12
2.Protocole détaillé – quelles contraintes et exigences à chaque étape	12
C. Les méthodes d'analyses spécifiques aux pneus usagés	12
D. Cas particulier de l'analyse de la fraction biomasse des pneus	12
III. ANNEXES	14
Annexe I : Sources bibliographiques	14
Annexe II : extrait de la circulaire du 1er juillet 2008 du MEEDDAT – dérogation accordée pour l'évaluation de la fraction biomasse des pneus Erreur ! Signet non défini.	
Annexe III : Méthodes d'analyses détaillées pour les différentes phases	15
Annexe IV : Résultats des analyses sur la composition élémentaire des PUNR VL et PL	15

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-AFNOR²) 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 mesures et d'échantillonnage communes³.

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.

Un travail similaire de normalisation de méthodes communes d'analyse des combustibles solides de récupération est en effet en cours au niveau européen (TC 343) et devrait aboutir à la publication d'une proposition de norme d'ici la fin de l'année 2008.

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.

² 5 groupes d'experts ont été créés dont un groupe sur les broyats de pneus, travaillant notamment 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 un groupe de liaison avec un comité technique sur les combustibles solides de récupération.

³ AFNOR XP T47-751 : Pneumatiques usagés non réutilisables (PUNR) - 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 : Pneus usagés non réutilisables (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 : Pneus usagés non réutilisables (PUNR) — Échantillonnage et prélèvement de produits issus du broyage primaire - scénario convoyeur
 AFNOR XP T47-757 : Pneus usagés non réutilisables (PUNR) - Détermination du format des produits issus du broyage primaire - Méthode d'évaluation de barbules

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 quelque 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).

Conformément à la Directive Européenne, ce dispositif dérogatoire doit néanmoins être réévalué au niveau national tous les ans.

→ Compte tenu des nouveaux éléments apportés par des résultats d'études et d'analyses menées à l'initiative d'Aliapur en 2008, Aliapur a jugé qu'il était nécessaire d'apporter des compléments sur ce sujet.

⁴ PNAQ établi par la France pour la période 2005 – 2007 (PNAQ 1) puis 2008 – 2012 (PNAQ 2) 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 Extrait de l'arrêté du 31/03/2008 (annexe I, §III-3): « L'exploitant doit fournir la preuve que les échantillons obtenus sont représentatifs et exempts de biais. La valeur respectue ne doit être utilisée que pour la période de livraison ou le lot de combustible ou de matières pour lequel elle est représentative. [...] La procédure d'échantillonnage et la fréquence des analyses devront permettre de garantir que la moyenne annuelle du paramètre considéré soit déterminée avec une incertitude maximale inférieure au tiers de l'incertitude maximale requise par le niveau de méthode approuvé pour les données d'activité concernant le même flux. ». S'il n'est pas possible pour l'exploitant de satisfaire à cette exigence, des fréquences minimales d'analyse sont fournies dans le décret.

⁷ Annexe II de la Circulaire du 1er juillet 2008

I. Valeurs de référence

Les valeurs de référence présentées dans le présent document sont issues de résultats d'analyses menées en laboratoire sur 10 échantillons de broyats de PUNR (7 prélèvements pendant la production et 3 prélèvements lors du chargement de barge).

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 3 prélèvements réalisés

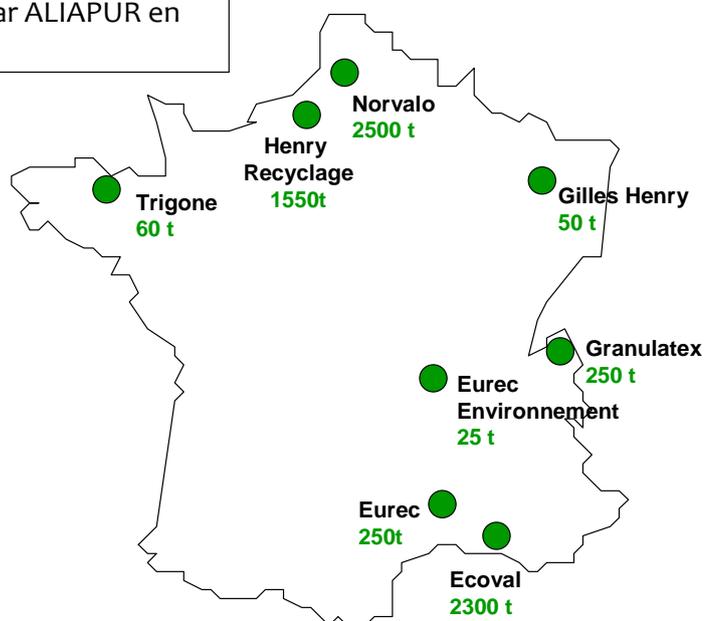
- dans le flux de matière sous convoyeur au cours de la production de lot de 20 à 250 tonnes (pour les prélèvements sur site de broyage, représentant entre 1 journée et 2 semaines de production)
- lors du chargement / déchargement de barges de 1500 à 2500 tonnes

Les broyats sont issus :

- majoritairement de Pneus Usagés Non Réutilisables de véhicules légers (VL)
- majoritairement de Pneus Usagés Non Réutilisables de véhicules Poids Lourds (PL).

La localisation des différentes zones d'où sont issus les gisements échantillonnés est présentée sur la carte ci-après.

Echantillons prélevés et analysés par ALIAPUR en 2007/2008



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 VL			PUNR PL		
	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Moyenne
PCI (MJ/kg)	29.5	30.6	30.2	26.1	26.7	26.4
Carbone (C)	67.5%	70.1%	69.0%	59.7%	62.6%	61.1%
Part Biomasse (% masse totale)	17.0%	20.3%	18.3%	28.6%	29.7%	29.1%
Soufre (S)	1.2%	1.4%	1.3%	1.2%	1.6%	1.4%

Les valeurs proviennent d'analyses réalisées sur 8 échantillons pour les VL et 2 échantillons pour les PL (les résultats détaillés pour chaque échantillon sont présentés en annexe V).

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.

Les pneus usagés PL présentent un PCI et une teneur en carbone plus faibles que ceux des VL du fait de la plus grande proportion de métal dans les pneus. Inversement, le taux de carbone d'origine biomasse est supérieur dans le cas des pneus usagés VL.

B. Comparaison avec les autres combustibles solides fossiles

	PUNR VL	PUNR PL	Charbon	Coke de pétrole
PCI (MJ/kg)	30.2	26.4	26	32
Carbone (C)	69%	61%	64-68%	84-97 %
Part Biomasse (% masse totale)	18.3%	29.1%	0%	0%
Soufre (S)	1.3%	1.4%	1.30%	0.2-6%
FE : t CO ₂ / TJ**	59 (x)	43 (x)	90-95*	96*-110
FE : t CO ₂ / t	1.8 (x)	1.1 (x)	2.5	3.1

* Valeurs par défaut des Facteurs d'émissions (FE) Charbon et coke de l'arrêté du 31/03/2008

** TJ = 10¹² joules (terajoules)

x = Facteurs d'émissions nettes prenant en compte le carbone de biomasse

Les pneus usagés utilisés comme combustibles présentent un pouvoir calorifique élevé, très peu variable selon les échantillons pris au sein des gisements PL et VL, 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 SO₂ de façon à respecter les valeurs limites d'émissions).

Compte tenu des éléments d'analyses du PCI, % carbone et part biomasse, le facteur d'émissions des PUNR calculé est de l'ordre de 59 t CO₂ / TJ pour les pneus usagés VL et 43 t CO₂ /TJ pour les pneus usagés PL, soit 45% de moins que ceux du coke de pétrole et du charbon.

Ainsi, les pneus permettent non seulement un apport de calories équivalent à celui du coke de pétrole et du charbon, mais permet de réduire les émissions de CO₂ fossile de façon significative du fait de leur fraction biomasse (jusqu'à 45% des émissions de combustion dans le cas d'une substitution de 100% du coke par des pneus usagés).

Ainsi, si l'on prend l'exemple de la **production d'une tonne de clinker** (au niveau d'un four de consommation moyenne 3300 MJ/t clinker), les émissions de combustion sont les suivantes en fonction du mix combustible:

Mix combustible	Flux de combustible	Emissions CO ₂ / t ck	Réduction des émissions de CO ₂ fossiles*
▪ 100% coke de pétrole	0.1 t coke	314 kg CO ₂ / t ck	
▪ 100% charbon	0.13 t charbon	317 kg CO ₂ / t ck	
▪ 100% pneus VL	0.11 t PUNR VL	194 kg CO ₂ / t ck	-38%
▪ 100% pneus PL	0.12 t PUNR PL	142 kg CO ₂ / t ck	-55%
▪ 100% pneus usagés (70% VL + 30% PL) ⁸	0.11 t pneus	174 kg CO ₂ / t ck	-45%
▪ 50% coke + 50% PUNR VL	0.05 t coke + 0.05 t VL	255 kg CO ₂ / t ck	-19%

* réduction calculée par rapport à la valeur moyenne 100% coke ou 100% charbon

⁸ Répartition des pneus mis sur le marché en 2007, issue du rapport ADEME sur les données 2007 concernant les pneus (Synthèse Données 2007 pneus – collection Repères) : répartition entre les pneus de VL (véhicule de poids inférieur à 15 kg) et les pneus de PL (supérieur à 15 kg) était de 70% / 30%.

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 de 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).

Teneurs en % massique				
Eléments majoritaires (>1%)				
	VL	PL	Charbon	Coke de pétrole
Carbone (C)	68 à 70 %	60 à 63 %	63.9%	84 à 97 %
Fer (Fe)	11 à 12 %	25 à 27 %		0 – 0.2 %
Hydrogène (H)	6 à 6.3 %	5.3 à 5.6 %	3.6%	0-5%
Oxygène (O)	3.3 à 3.8 %	1.5 à 2.2 %		
Silicium (Si)	1.5 à 1.9 %	0.3 à 0.5 %	2%	nd
Zinc (Zn)	1.3 à 1.5 %	1.3 à 1.8 %		
Soufre (S)	1 à 1.5 %	1.2 à 1.6 %	1.3%	0.2 – 6%
Eléments mineurs (<1%)				
	VL	PL	Charbon	Coke de pétrole
Azote (N)	0.4 à 0.6 %	0.3 à 0.4 %	1.3 – 1.8%	1.5 – 2%
Calcium (Ca)	0.2 à 0.3 %	0.06 à 0.08 %	0.18	nd
Manganèse (Mn)	0.06 à 0.07 %	0.1 à 0.2 %	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
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

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'échantillon 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 distribution⁹ : 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 constitution¹⁰, et peut être limitée si toutes les particules ont une chance égale d'être prélevées dans l'échantillon.

⁹ 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)

¹⁰ 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 différentes étapes du protocole d'échantillonnage : prélèvement et préparation de l'échantillon

Contenu non disponible en téléchargement. Pour y accéder merci d'adresser une demande écrite à : contact@aliapur.fr

1. **Schéma simplifié du protocole d'échantillonnage**
2. **Protocole détaillé – quelles contraintes et exigences à chaque étape**
 - a) **Procédure de prélèvement pour l'obtention d'un échantillon représentatif d'un lot de PUNR**
 - b) **Préparation de l'échantillon**
 - c) **Prise d'essai**

C. Les méthodes d'analyses spécifiques aux pneus usagés

Contenu non disponible en téléchargement. Pour y accéder merci d'adresser une demande écrite à : contact@aliapur.fr

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

- 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 biomasse¹¹, 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.*

¹¹ Détermination par spectrométrie de masse du ratio C^{14}/C^{12} 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 C^{14} .

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

Annexe II : extrait de la circulaire du 1er juillet 2008 du MEEDDAT – dérogation accordée pour l'évaluation de la fraction biomasse des pneus

Extrait de la circulaire du 1^{er} juillet 2008 – Dérogation générale accordée pour la détermination de la fraction biomasse des Pneus usagés.

La circulaire précise la méthode de prise en compte de cette part biomasse des PUNR pour le calcul des émissions de CO₂ et la valeur des facteurs d'émissions (t CO₂/t PUNR) à considérer :

$$\text{Emissions CO}_2 \text{ PUNR non-biomasse} = \text{Qté PUNR total} * \text{FE PUNR total} * [1 - 0,146 * (\text{FE PUNR biomasse} / \text{FE PUNR total})]$$

Qté PUNR total = masse totale de pneus (t)

FE PUNR total = facteur d'émission global des pneus (t CO₂/t PUNR total)

0,146 : fraction massique de caoutchouc naturel

FE PUNR biomasse = facteur d'émission du caoutchouc naturel (t CO₂/t caoutchouc)

Soit

$$\text{Emissions CO}_2 \text{ PUNR non-biomasse} = \text{Qté PUNR total} * 2,21 * [1 - 0,146 * (3,23 / 2,21)]$$

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

Contenu non disponible en téléchargement. Pour y accéder merci d'adresser une demande écrite à : contact@aliapur.fr

Annexe IV : Résultats des analyses sur la composition élémentaire des PUNR VL et PL

Contenu non disponible en téléchargement. Pour y accéder merci d'adresser une demande écrite à : contact@aliapur.fr

Annexe V : Résultats d'analyses détaillés sur 10 lots de broyats de pneus usagés

Contenu non disponible en téléchargement. Pour y accéder merci d'adresser une demande écrite à : contact@aliapur.fr

Copyright Aliapur