

L'incorporation de traceurs dans les polymères : une nouvelle technologie pour l'identification automatique et le tri des matériaux plastiques

F. BEZATI, V. MASSARDIER, D. FROELICH

feliks.bezati@ensam.eu



IMP/LMM - UMR CNRS 5223 :
Ingénierie des Matériaux Polymères
Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires

LCPI Chambéry:
Laboratoire, Conception Produit Innovation



Journée RECORD – Paris, 1 Juillet 2010

Introduction

Contexte

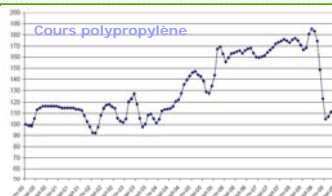
Contexte Environnemental

- ➔ Changement climatique
- ➔ Épuisement des ressources naturelles
- ➔ Augmentation des déchets (taux de recyclage en 2004 : ~18%)



Contexte Economique

- ➔ Coût des matières premières



Réglementation

- ➔ Directives VHU (2000/53/EC)
- ➔ Directives DEEE (2002/96/EC)



Introduction

Contexte et Objectif

	Technique de tri	Application	Commentaires
Macro-tri	Tri manuel	Pour tout type de matériaux	✓ Faible coût × Faible pureté des matériaux triés
	Tri Optique	Pour éliminer des impuretés de couleur	✓ Seul moyen efficace pour trier par couleur × N'identifie pas la matrice polymère
	Absorption IR	Tri des bouteilles plastiques	✓ Identification très rapide de PE, PP, PVC, PS et PET × Le noir de carbone gêne la détection dans le NIR
	Rayons X	Séparation du PVC du PET	✓ Technique bien établie pour la séparation du PVC × Appliqué uniquement pour la séparation du PVC du PET
	Fluorescence UV	A tous les polymères par l'addition des traceurs	✓ Utilisation des traceurs: système capable d'identifier les polymères × Fluorescence de la matrice, détection en surface des traceurs
Micro-tri	Tri densimétrique	Pour tout mélange de matériaux, $\Delta\rho > 100\text{kgm}^{-3}$	✓ Faible coût, récupération des polyoléfinés des résidus de broyage × Faible pureté des matériaux triés
	Tri par flottation	Pour tout type de matériaux	✓ Faible coût, technique simple, séparation PET du PVC × Faible pureté des matériaux triés

Objectif

Développement d'un système de détection de traceurs dispersés dans les matériaux plastiques en vue de leur identification et leur tri automatique

Plan

- I. Principe de la signature
- II. Sélection des traceurs
- III. Caractérisation des matériaux tracés
- IV. Détection des traceurs

Conclusion

Plan

I. Principe de la signature

II. Sélection des traceurs

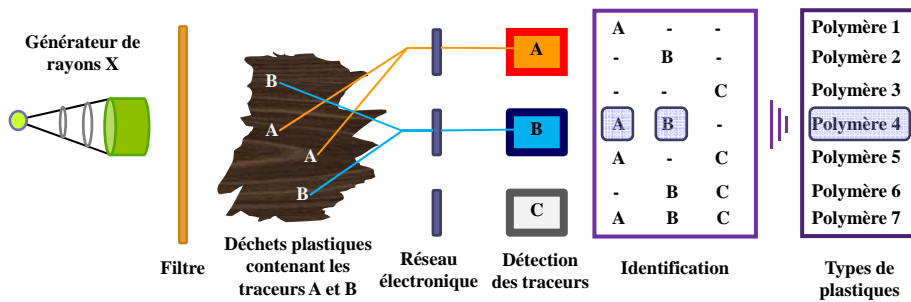
III. Caractérisation des matériaux tracés

IV. Détection des traceurs

Conclusion

I. Principe de la signature

Le système de détection/identification/codification



Traceur

- ✓ Signature spécifique
- ✓ Augmentation de la sélectivité du tri
- ✓ Identification positive
- ✓ Possibilité de codification

SFX

- ✓ Méthode d'analyse élémentaire
- ✓ Non destructive
- ✓ Technique de détection volumique
- × Nombre limité de traceurs

Plan

I. Principe de la signature

II. Sélection des traceurs

III. Caractérisation des matériaux tracés

IV. Détection des traceurs

Conclusion

II. Sélection des traceurs

1. Critères de sélection des éléments potentiels

Spectrométrie de Fluorescence X



Méthode basée sur la détection des éléments

Sélection des éléments potentiels

- ⇒ Toxicité et Radioactivité : élimination des éléments toxiques et radioactifs
- ⇒ Signal de détection : signal fort en intensité et des pics bien distincts
- ⇒ Signal unique: élimination des éléments contenus dans les additifs
- ⇒ Disponibilité des éléments: réserves importantes
- ⇒ Contrainte économique : élimination des éléments trop onéreux

II. Sélection des traceurs

2. Les traceurs

Traceurs : oxydes de terres rares



Formule de l'oxyde	Densité de l'oxyde	Toxicité - LD 50 (mg/kg)	Prix pour 1gr de produit (€)	Production/an (tonnes)	Réserves de base (ktonnes)
Y ₂ O ₃	2,989	> 5000	0,012	321	1 250
CeO ₂	6,11	> 5000	0,006	22 728	47 500
Nd ₂ O ₃	6,453	> 1000	0,022	7 281	4 730
Gd ₂ O ₃	7,6	> 1000	0,075	304	900
Dy ₂ O ₃	8,161	> 1000	0,340	88	350
Er ₂ O ₃	8,66	> 1000	0,022	24	110
Yb ₂ O ₃	9,2	> 1000	0,250	15	60

$$\frac{5000 \text{ ktonnes}_{\text{plastiques}} \otimes 3 \otimes 0,001 \text{ kg}_{\text{traceur}} / \text{kg}_{\text{plastiques}}}{\text{nombre}_{\text{traceurs}}} \approx 2,5 \text{ ktonnes}_{\text{traceur}} / \text{an}$$

Plan

I. Principe de la signature

II. Sélection des traceurs

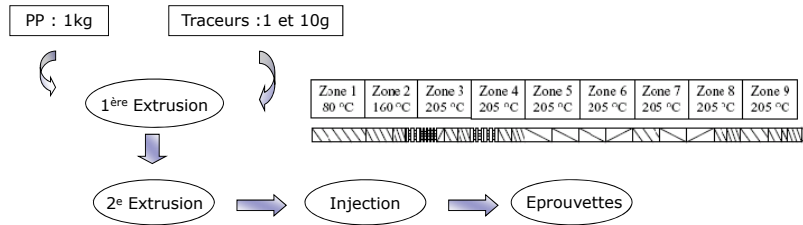
III. Caractérisation des matériaux tracés

IV. Détection des traceurs

Conclusion

III. Caractérisation des matériaux tracés

1. Préparations des échantillons

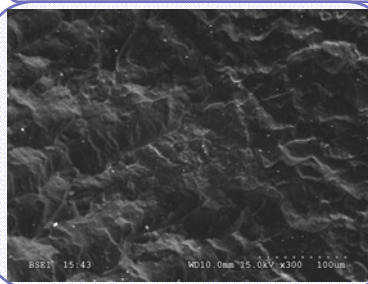


- ➔ Extrudeuse bi-vis CLETRAL BC-21: $T_e=210^{\circ}\text{C}$, $V=125\text{rpm}$
- ➔ Presse à injecter Battenfeld Unilog : $T_i=220^{\circ}\text{C}$, $P_i=30\text{bars}$
- ➔ PP: Isplen PP 050 G1E, homopolymère, $\text{MFI}=5,8\text{g}/10\text{min}$

III. Caractérisation des matériaux tracés

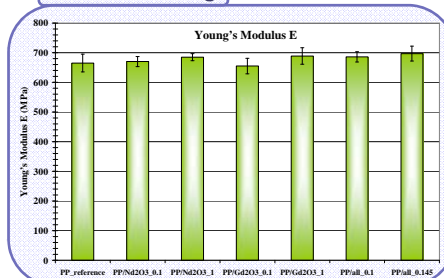
2. Caractérisation des matériaux tracés

Images MEB de particules de Gd_2O_3 dispersées à 1% dans le PP

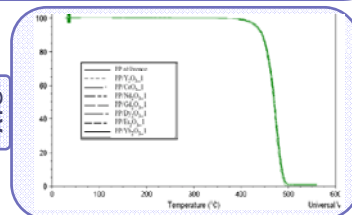


- ✓ Dispersion homogène des traceurs dans la matrice polypropylène
- ✓ Pas d'influence des traceurs sur les propriétés mécaniques, thermiques pour une concentration de 1000 ppm

Module d'Young



ATG



Plan

- I. Principe de la signature
- II. Sélection des traceurs
- III. Caractérisation des matériaux tracés
- IV. Détection des traceurs

Conclusion

IV. Détection des traceurs

1. Modélisation

Objectif : Estimer la limite de détection des traceurs pour faire du tri automatique

Modélisation

MACALU: code de calcul Monte-Carlo

Paramètres pris en compte dans la simulation

- Paramètres détecteur : composition, dimensions
- Écrans : composition, masse volumique, épaisseur
- Géométrie de l'installation : inclinaison de la source et du détecteur, distance au point de focalisation, distance entre les écrans et le milieu diffusant

Résultats fournis

- Spectre des photons détectés ou spectre réel (résolution)
- Taux de comptage total
- Aires sous les différents pics, taux de comptages partiels...

Limite de détection – Loi de Poisson

$$LD = \frac{7,6C}{R_{net}t} (R_0t)^{0,454}$$

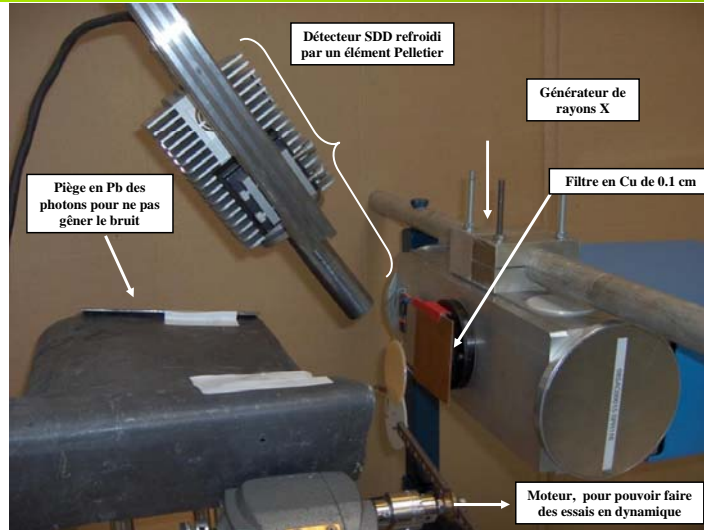
Pour des risques $\alpha=\beta=2,5\%$

$$LD = f(C) \quad LD \approx f(\sqrt{R_0})$$

$$LD = f(R_{net}) \quad LD \approx f(1/\sqrt{t})$$

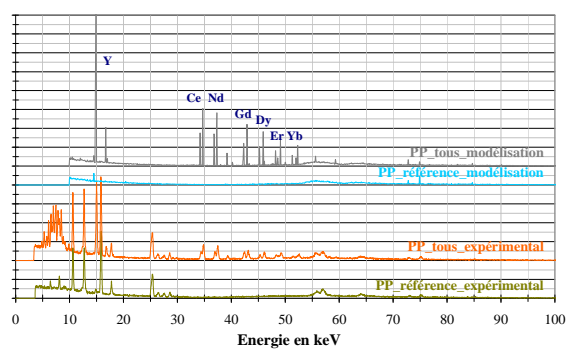
IV. Détection des traceurs

2. Le banc d'essais expérimental



IV. Détection des traceurs

3. Résultats



Les résultats

- Détection de tous les traceurs à des concentrations variables
- Sous-estimation d'un facteur 2 de la modélisation/résultats exp
- Détection possible à une concentration < 4000 ppm, pour le Y_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 et Gd_2O_3
- LD très élevée pour Dy_2O_3 , Er_2O_3 et Yb_2O_3

Limite de détection pour 10 ms – LD₁₀

	Y_2O_3	CeO_2	Nd_2O_3	Gd_2O_3	Dy_2O_3	Er_2O_3	Yb_2O_3
SDD_1_Expérimental	1700	2000	2500	4000	7000	6800	11000
SDD_1_Modélisation	900	1100	1100	1700	3000	4000	6600

IV. Détection des traceurs

4. Résumé des résultats

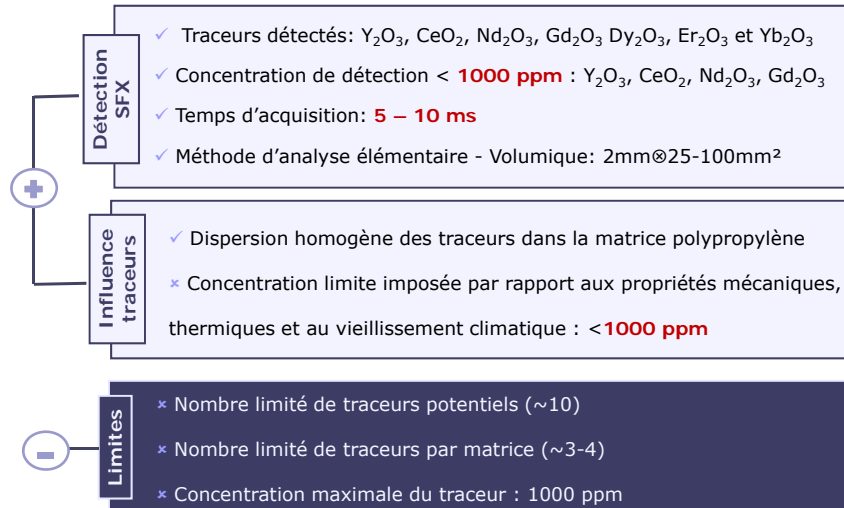
Traceurs	Prix/Réserves		Matériaux tracé Propriétés	Limite de détection à 10 ms (ppm)		
	Prix pour 1gr de produit (€)	Réserves (ktonnes)		SDD_0.3mm (Expérimental)	SDD_0.3mm (Modélisation)	SDD_0.5mm (Modélisation)
Y ₂ O ₃	0,012	1 250	Pas d'influence à 1000 ppm	< 1700	< 900	< 100
CeO ₂	0,006	47 500		< 2000	< 1100	< 200
Nd ₂ O ₃	0,022	4 730		< 2500	< 1100	< 300
Gd ₂ O ₃	0,075	900		< 4000	< 1700	< 500
Dy ₂ O ₃	0,340	350		< 7000	< 3000	< 700
Er ₂ O ₃	0,022	110		< 6800	< 4000	< 1000
Yb ₂ O ₃	0,250	60		< 11000	< 6600	< 2500

Plan

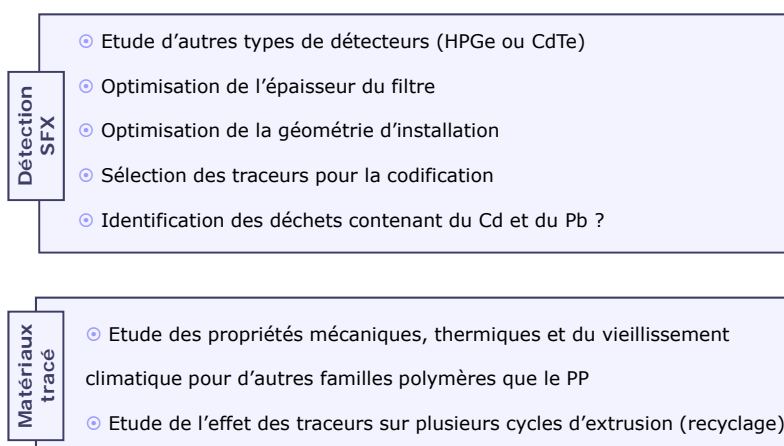
- I. Principe de la signature
- II. Sélection des traceurs
- III. Caractérisation des matériaux tracés
- IV. Détection des traceurs

Conclusion

Conclusion



Perspectives



Publications et communications orales

Publications

- **Waste Management** 30, 591-596, 2010
Addition of tracers into the polypropylene in view of automatic sorting of plastic wastes using X-ray fluorescence spectrometry.
- **Waste and Biomass Valorization**, accepted, 2010
Elaboration and characterization of traced PP with rare earth oxides for automatic identification and sorting of end-of-life plastics.

Communications Orales

- **1st International Conference on Recycling and Reuse of Materials** Kerala, India (July 17-19, 2009).
Tracing of polypropylene with rare earth oxides in view of automatic sorting of plastic wastes.
- **37^{èmes} Journées d'Etudes des Polymères, JEPO 37** Monistrol-sur-Loire, France (October 25-30, 2009)
Elaboration et caractérisation de mélanges PP/traceurs en vue de l'automatisation du tri de déchets polymères.
- **MATERIAUX 2010**, Nantes, France (October 18-22, 2010)
Addition de traceurs dans les polymères thermoplastiques en vue de l'automatisation du tri de déchets plastiques.

Poster

- **5th International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites** Paris, France (April 15-17, 2009)
Tracing of polypropylene with Eu-doped Gd₂O₃ luminescent nanoparticles for automatic sorting of plastic wastes.

Remerciements

- ⊙ RECORD (Réseau Coopératif de Recherche sur les Déchets)
- ⊙ ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
- ⊙ RENAULT, SUEZ Environnement et VEOLIA ENVIRONNEMENT
- ⊙ LIST - CEA Saclay

