

SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT
FRANÇAIS / ENGLISH

**ÉTAT DE L'ART TECHNICO-ECONOMIQUE SUR
LES PROCEDES ET TECHNIQUES
D'INCORPORATION DE TRACEURS DANS
DES MATERIAUX POLYMERES,
EN VUE DU TRI AUTOMATISE DES DECHETS PLASTIQUES
DES PRODUITS HORS D'USAGE**

février 2007

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

Crée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets – 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.

En Bibliographie, le document dont est issue cette synthèse sera cité sous la référence :

RECORD. État de l'art technico-économique sur les 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, 84 p, n°05-0907/1A

Note de synthèse

Le contexte de l'étude est la problématique du recyclage des plastiques des produits en fin de vie.

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 cependant 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. On ne trouve néanmoins 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 posent 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 pourra 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

Summary

The context of the study is the problematic of plastics recovery from end of life product.

The aim of the study was to prove the technical and economic feasibility of the use of tracer systems added in virgin dark polypropylene, the goal being to improve detection and its automated sorting at an industrial stage, from shredder residues (particle size around 20mm) issue of end of life waste from electric, electronic and automobile products.

This study reveals that technologies of identification and sorting with tracers exist but there are used for other applications (tri metals, biology, medicine...) that the improvement of the polymers sorting process.

The use of tracers in the production of polymers is not standardized, it do not exist industrial applications on the sorting of these materials but however patents exist.

Some of these technologies are adapted for the sorting of the polymeric/ tracer system, but tests might be realise to validate them definitively.

According to our research, in spite of the constraints related on materials, the processes, toxicology etc, the detection and the sorting in the presence of tracers are relatively open, for the choice of the type of existing process (magnetic, x-ray fluorescence, UV (ultraviolet), IR (Infra-red), neutronics..) just as well as the choice of the tracer (Iron and its oxides, rare earths, derived from coumarin...).

In the case of optical detection, we must fear the optical interferences, in particular with the additives of the plastics whose composition are able to change.

However the role of the tracer in the improvement of detection is obvious since it makes it possible to decrease times of analysis. Indeed the optical detectors are specifically selected to identify the presence or the absence of signature of the tracer system and this fact reduce times of analysis.

Automated optic sorting is a technology which has made a lot of progress to treat increasingly small particle size and at a very fast speeds (10 000 scan per second) thanks to the improvement of the systems of routing, detection and ejection of the materials.

For the detection of the tracer system, this study shows that detection by x-ray fluorescence is a solution which seems reliable. However detection by fluorescence UV is sensitive to the interferences related to the presence of dyes incorporated into polymers but possible solution is to amplify the signal of the tracer.

For detection in near infra-red, the dark dyes do not allow the detection of the tracers and efforts of design for recycling must be realized on the dyes so that, this technology well developed at the industrial level, remains a way for the sorting of the plastics of shredder residues.

Detection by neutron activation is a technology which is developed also much thanks to the design of neutron sources of small sizes and thanks to very fast times of analysis, a great reliability and sensitivity of the analyses.

Magnetic detection offers a great interest, it is not sensitive to the majority of polymers additives and it is well developed. We do not always find information about quantities of magnetic tracers according to the power of the magnets process. The magnetic systems of tracers often require very small percentage of tracer amount which will undoubtedly pose less problems of homogenisation of material than of the tracers used with quantities about the ppm. In another hand, more the quantity of tracer is important, more it is able to modify the mechanical properties, rheological... and the ageing of polymer.

For example, iron is a catalyst of decomposition of polypropylene. It would be necessary to isolate iron from the PP matrix by using it in a carbon black for example... We could introduce Iron into the black carbon (particle size around [10-100nm]) which is already largely used as additive in polymers...

We must have to check that for different concentrations of loads (iron oxides...), there is not damage (by abrasion) of the injection facilities.

In conclusion, it seems that powerful technologies exist and can be used to improve the sorting of polymers thanks to the use of tracers. They are economically profitable since the tracers like rare earths, have a high cost but need very small concentrations. The magnetic tracers are inexpensive and small amount are necessary to have a good detection with the high intensity magnets.

Nevertheless, this study on the state of the art could not bring all the answers necessary to the development of processes of detection and sorting with tracers and we propose some subjects of research concerning the detection quantities of tracer, the effect of the tracer on materials and the tests of sorting on materials with tracers.