

TRACEURS REPARTIS POUR IDENTIFICATION DES POLYMERES ET TRI INDUSTRIEL EN CADENCE

JOURNÉE DE RESTITUTION RECORD 27/09/2012



D. FROELICH, E. MARIS, ARTS ET METIERS PARISTECH LCPI, A. VABRE CEA LITT
V. MASSARDIER, M. LOUZI INSA IMP

Programme ANR ECOTECH TRIPTIC

Partenaires industriels:

PELENC Selective Technologies

PLASTIC OMNIUM

RECORD

RENAULT

TRACING TECHNOLOGIES

Laboratoires:

IMP Ingénierie des Matériaux Polymères

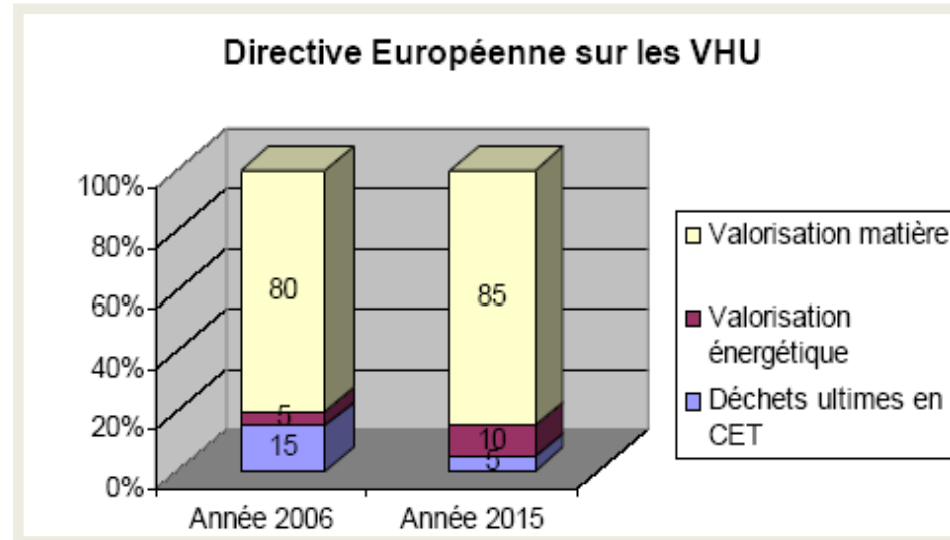
LCPI Laboratoire Conception Produit Innovation

LITT Laboratoire Imagerie, Tomographie et Traitement (CEA LITT)



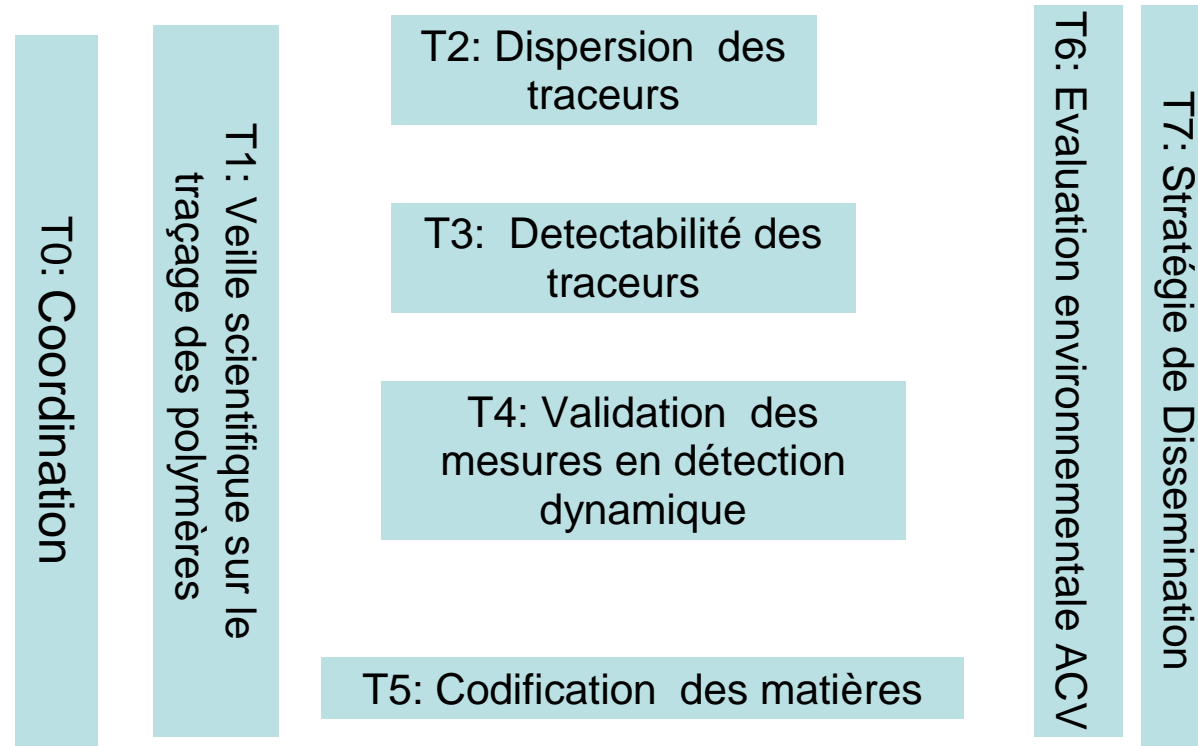
D. FROELICH, E. MARIS, ARTS ET METIERS PARISTECH LCPI, A. VABRE CEA LITT
V. MASSARDIER, M. LOUZI INSA IMP

Recyclage et Traitement de véhicules hors d'usage (VHU) en fin de vie



- 👁️ Penser au recyclage depuis la conception
- 👁️ Améliorer les méthodes de séparation des plastiques (tri automatique)
- 👁️ Maximiser l'usage durable des ressources renouvelables

ORGANIGRAMME TRIPTIC



IDENTIFICATION DE POLYMÈRES PAR TECHNOLOGIE DE TRAÇAGE PAR SPECTROMÉTRIE UV ET FX

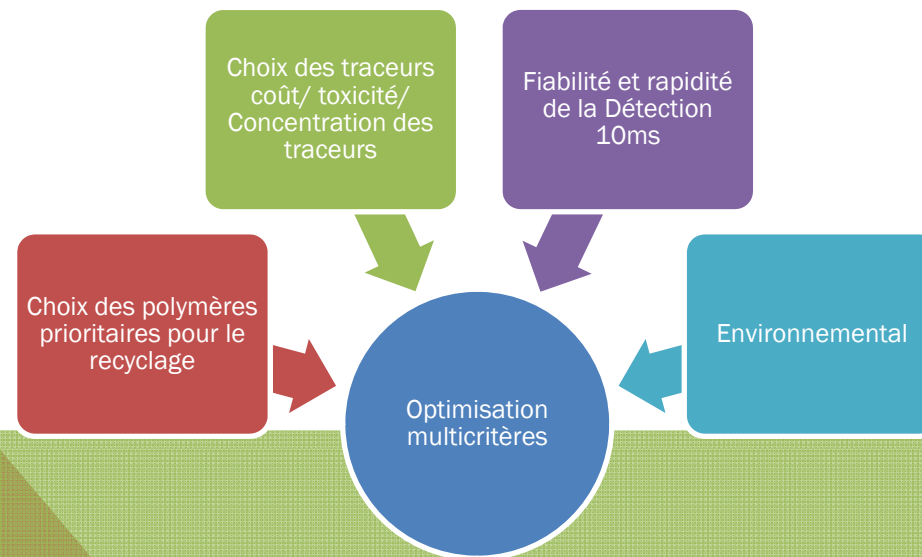


D. FROELICH, E. MARIS, ARTS ET METIERS PARISTECH LCPI, A. VABRE CEA LITT
V. MASSARDIER, M. LOUZI INSA IMP

PROBLÉMATIQUE ET DÉMARCHE

« Améliorer la recyclabilité des produits en ajoutant la signature de traceurs incorporés dans des matériaux polymères noirs pour faciliter leur tri rapide, automatique par spectrométrie de fluorescence et assurer leur traçabilité au niveau qualité des matières »

« Déterminer des indicateurs de fiabilité et des critères associés pour l'optimisation du système Polymère /traceur/ détection »



E. MARIS, A. AOUSSAT, E. NAFFRECHOUX, D. FROELICH. Ecoconception de matériaux polymères en vue de leur tri et de leur recyclage, 4 au 6 juillet 2012, Congrès CONFERE 2012, San Servolo, Venise, Italie



D. FROELICH, E. MARIS, ARTS ET METIERS PARISTECH LCPI, A. VABRE CEA LITT
V. MASSARDIER, M. LOUIZI INSA IMP

TRAÇAGE DES POLYMÈRES POUR LE RECYCLAGE

Principe:



Recherche bibliographique:

- *Technologies de tri: pas de tri possible pour les fractions complexes de polymères noirs et de densités proches*
- *Technologies de traçage pour le tri des polymères: peu de travaux de recherche sur les phénomènes de quenching entre polymère et traceurs ou sur les types de systèmes de détection rapide*

Ressources pour les traceurs

- *FUV: traceurs dopés contenant peu de terres rares: oxydes métalliques dopés terres rares, concentration de traceurs entre 10 à 500ppm (0,001% à 0,05%)*
- *FX: uniquement des oxydes de terre rares concentration d'oxyde: 100 à 1000ppm*



DÉMARCHE CHOIX DES POLYMÈRES ET DES TRACEURS

Critères de choix des polymères:



Choix des traceurs:

➤ **Fluorescence des polymères/ traceurs:**

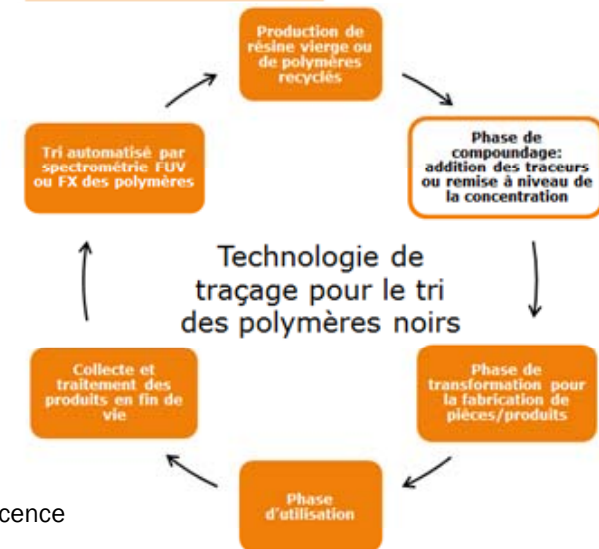
Détermination d'une fenêtre favorable

➤ **Existence de source/ détecteur.**

➤ **Stabilité thermique:**

Traceurs stables: analyse enthalpique différentielle (jusqu'à 450°C), tests réalisés selon la norme ISO 11357-3, analyse DSC sur 30mg de poudre par le TT/LNE)

➤ **Coût, sécurité et impacts environnementaux**



Maris,E.; Aoussat,A.; Naffrechoux,E.; Froelich,D. Polymer tracer detection systems with UV fluorescence spectrometry to improve product recyclability. Mineral Eng. 2012, 29, 0, 77-88



CHOIX DES SYSTÈMES DE DÉTECTION

Objectif: Détection rapide de traceurs incorporés en faible concentration dans des polymères noirs

Difficultés:

1-Détection de signaux de faible intensité. Les colorants absorbent une partie du signal de fluorescence, particulièrement le noir de carbone en FUV.

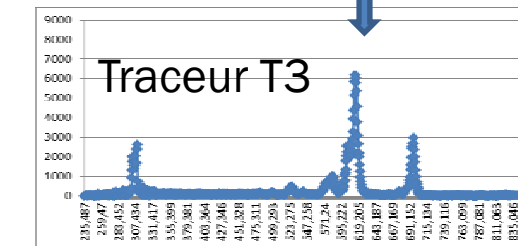
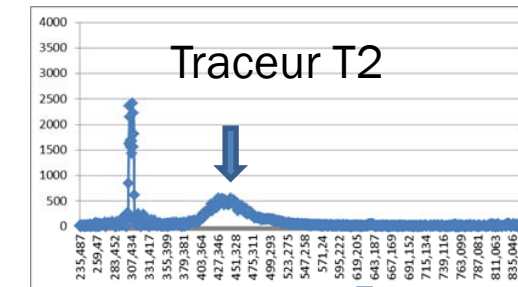
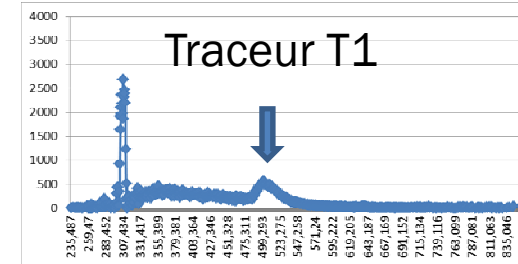
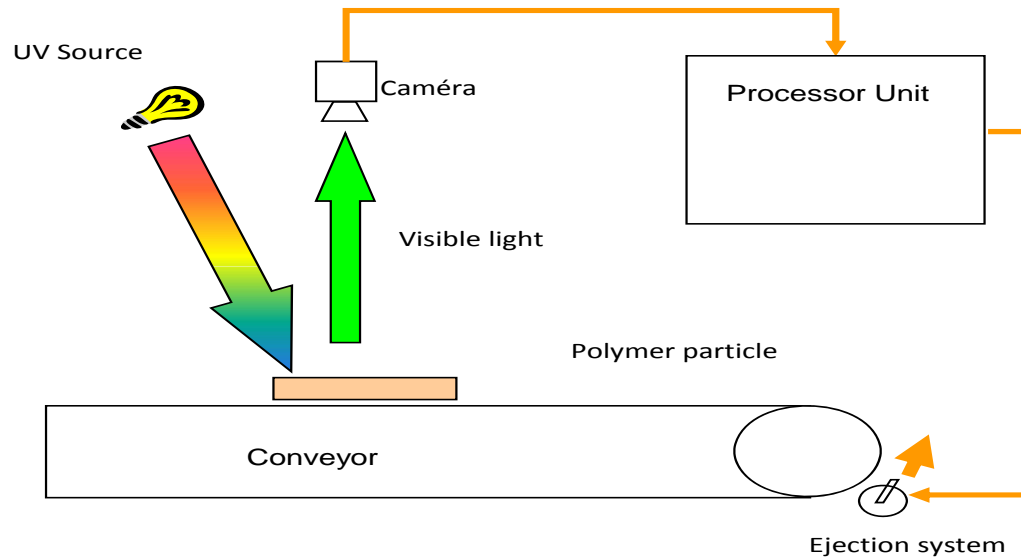
2- La concentration des traceurs doit être la plus faible possible à cause du coût des fluorophores.

3- La fluorescence continue des polymères peut gêner l'identification du signal d'un traceur.

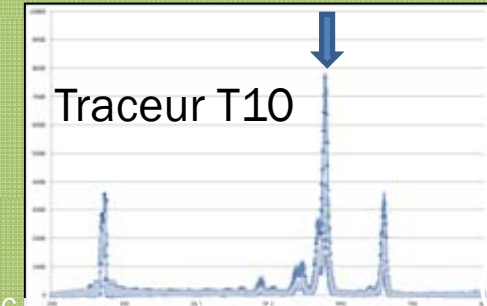
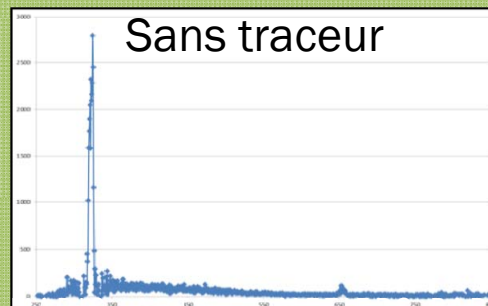
➤ 4-Détecter un signal rapidement à 10ms.



CONCEPTION DU BANC OPTIQUE EN UV



Temps d'acquisition 10ms,
 Distance échantillon
 /détecteur: 10 à 30 cm
 Concentration entre 20 et 500
 ppm



LIMITE DE CONCENTRATION EN FUV

Calcul statistique :

$$X_D = z_{1-\alpha} (\sigma_0 + \sigma_D) / a$$

Si la distribution de la population des mesures suit une loi normale (table loi normale), pour un risque de $2\alpha = 0.05$ soit un intervalle de confiance de 0,95, le coefficient $z = 1,96$ (IUPAC) (Currie, L.A., 1997), sensibilité: $1/a$

$ETR(\%) = ETR \text{ Instrument} + ETR \text{ dispersion traceur et concentration}$ $ETR \text{ Instrument} \sim 2\%$

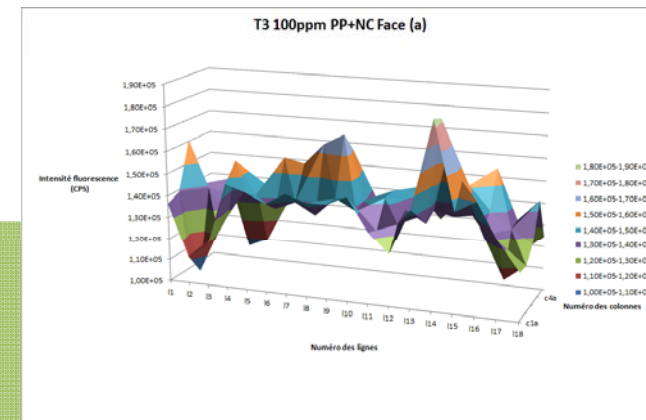
Synthèse résultats:

- Signal de fluorescence proportionnel à la concentration pour $c < 1000 \text{PPM}$
- L'écart type relatif augmente avec la diminution de la concentration
- La concentration limite dépend de la sensibilité de l'appareil et l'homogénéité de la dispersion des traceurs
- La limite de détection dépend des traceurs elle varie entre 20 et 200ppm en statique

Travaux à venir:

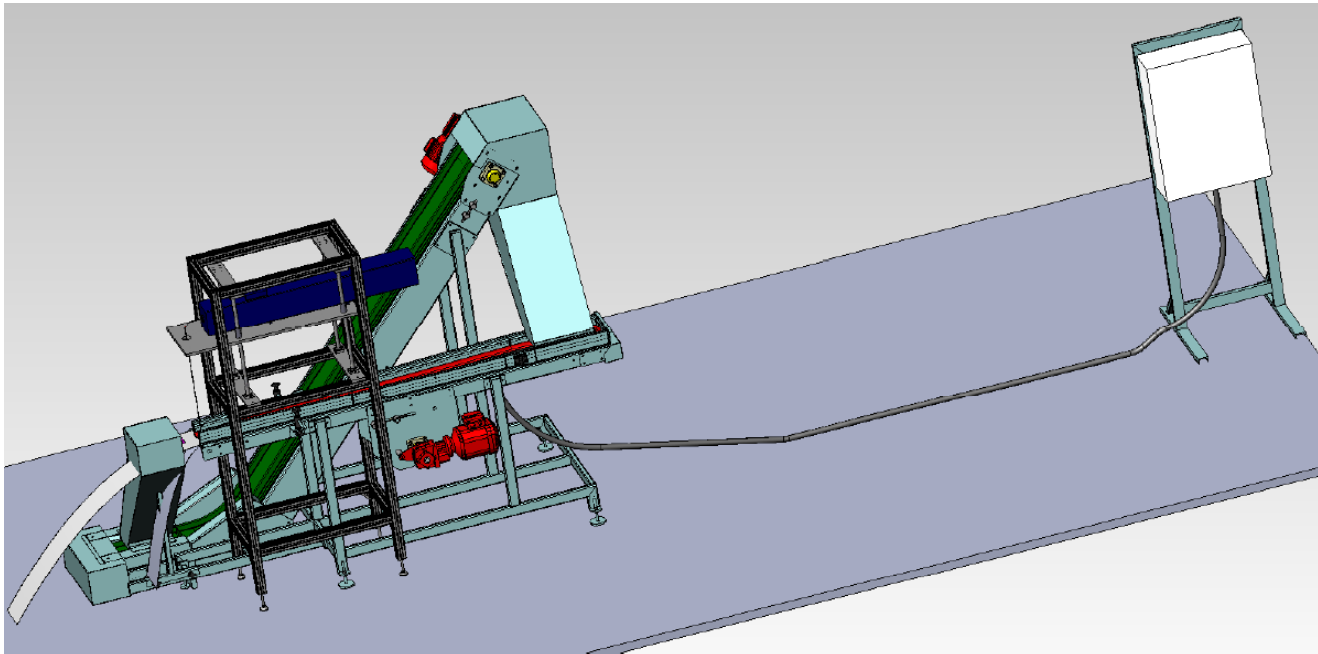
Optimiser les angles entre la source et le détecteur pour améliorer le signal

Tests en dynamique à réaliser sur la maquette Pellenc



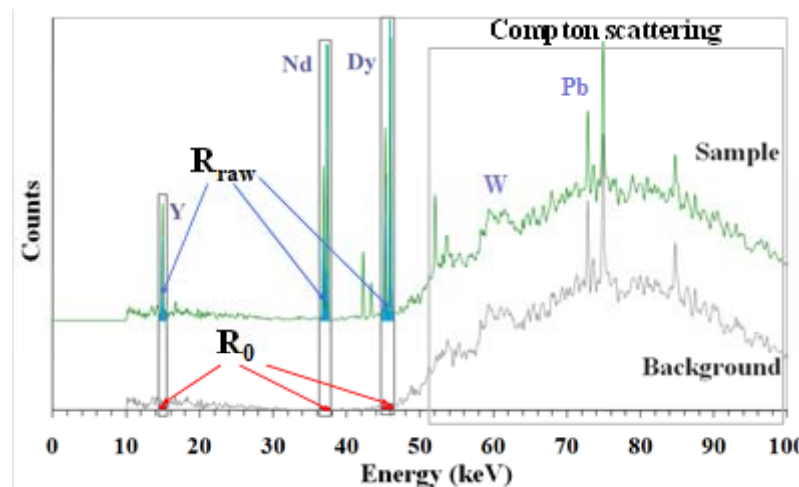
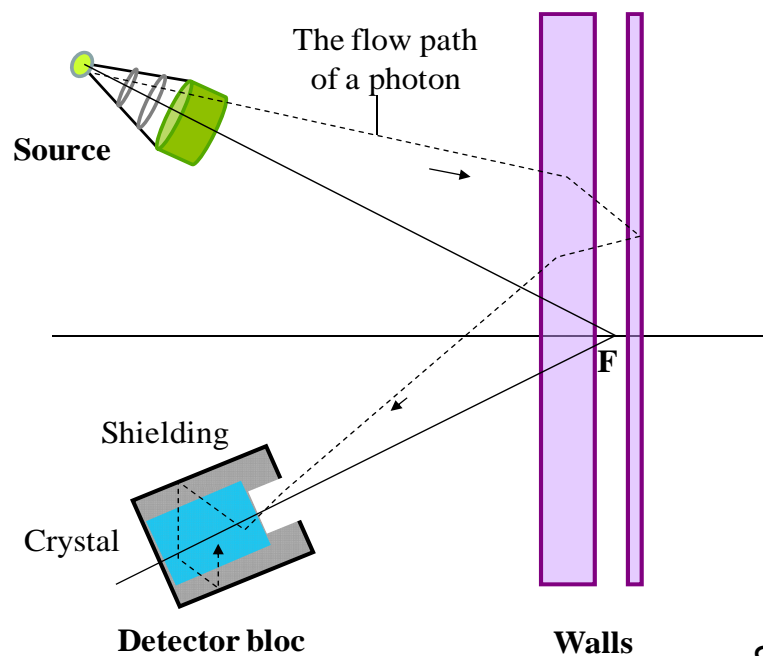
DÉTECTION EN DYNAMIQUE FUV

Les tests ont été réalisés en statique,
prochaine étape en dynamique



Maquette Pellenc ST

CONCEPTION DU BANC DE FLUORESCENCE X



Spectres simulés sans traceur et avec traceurs (Y, Nd et Dy)

Temps d'acquisition 10ms
 Distance échantillon/source 12cm
 Concentration 100 à 1000ppm

F. Bezati, D. Froelich, V. Massardier, E. Maris, Addition of tracers into the polypropylene in view of automatic sorting of plastic wastes using X-ray fluorescence spectrometry, Waste Management, September 2009

Bezati, F., Massardier, V., Froelich, D., Maris, E., Balcaen, J., Elaboration and Characterization of Traced Polypropylene with Rare Earth Oxides for Automatic Identification and Sorting of End-of-Life Plastics, Waste and Biomass Valorization, 2010 page 1-9

D. FROELICH, E. MARIS, ARTS ET METIERS PARISTECH LCPI, D. CHAMBELLAN, A. VABRE CEA LITT V. MASSARDIER, F. BEZATI, M. LOUIZI INSA IMP

Maquette Pellenc ST



Détection des traceurs en FX

Convoyeur Pellenc



D. FROELICH, E. MARIS, ARTS ET METIERS PARISTECH LCPI, A. VABRE CEA LITT
V. MASSARDIER, M. LOUZI INSA IMP

Détection des traceurs en FX

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

$$LD = \frac{7,6C}{R_{net}t} (R_0t)^{0,454} \quad \text{Pour des risques } \alpha=\beta=2,5\%$$

$$LD = f(C) \quad LD \approx f(\sqrt{R_0})$$
$$LD = f(R_{net}) \quad LD \approx f(1/\sqrt{t})$$

C : concentration en traceur (ppm)

t : temps d'acquisition (s)

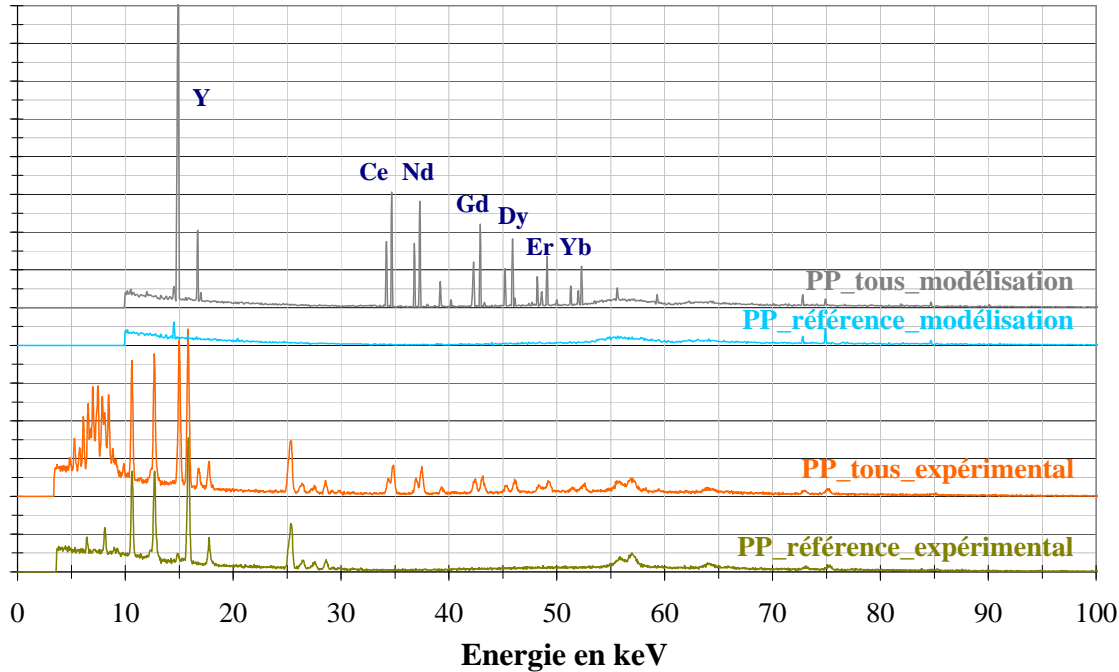
R_{net} : taux de comptage net (cps)

R_0 : bruit de la mesure (cps)



Détection des traceurs en FX

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 en ppm

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



Détection des traceurs en FX

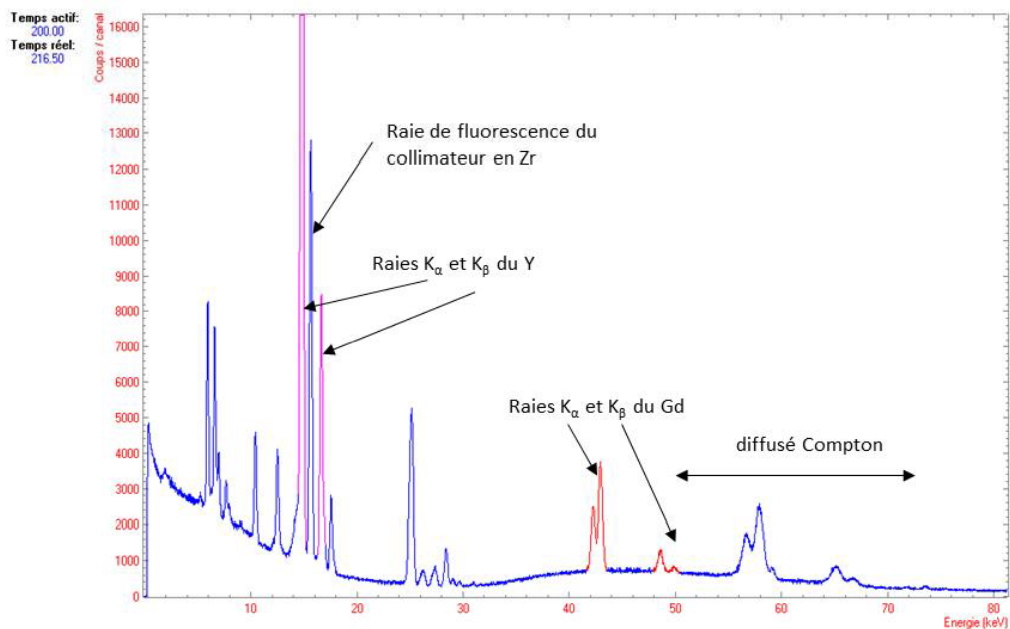
Résumé des résultats

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



Détection des traceurs en FX

Résultats expérimentaux pour l'Y1000 + Gd1000, détecteur



D. FROELICH, E. MARIS, ARTS ET METIERS PARISTECH LCPI, D. CHAMBELLAN, A.
VABRE CEA LITT
V. MASSARDIER, F. BEZATI, M. LOUZI INSA IMP

Synthèse des résultats pour la fluorescence X

Conclusions :

- Très bonne détectabilité du traceur Y
- Plus de difficultés avec le traceur Gd
- Difficulté de détection simultanée des traceurs, différentes conditions opératoires
- Conception du banc convoyeur pour détection en dynamique

Travaux à venir :

- Test de traceurs intermédiaires : Ce, Nd, et I(?)
- Influence des métaux lourds et des retardateurs de flamme
- Détecter les traceurs en dynamique sur le convoyeur de la société Pellenc ST + estimation des performances
- Congrès publication



CONCLUSION

SYNTHÈSE DES RÉSULTATS POUR LES DÉTECTIONS FUV ET FX

Synthèse des résultats pour la FUV et FX:

- Critères pour le choix des candidats polymères pour le recyclage
- Fenêtre de détection excitation et émission
- Influence des colorants et des polymères
- Méthode de calcul de la limite de détection et de concentration en accord avec les normes.
- Validation de la source et du système de détection pour l'UV
- 4 traceurs pour l'UV , 2 détecteurs testés pour la FX et 7 évalués et 2 testés pour la FX

Travaux à venir:

- Conception du banc optique adaptable à la maquette du convoyeur Pellenc
- Influence des métaux lourds et des retardateurs de flamme
- Réalisation du banc optique adaptable au convoyeur de la société Pellenc ST + tests
- Evaluation des concentrations minimales détectables avec les plaques de dimension 198x598 mm de POAE.



CONGRÈS ET PUBLICATIONS :

- E. MARIS, A. AOUSSAT, E. NAFFRECHOUX, D. FROELICH. Ecoconception de matériaux polymères en vue de leur tri et de leur recyclage, 4 au 6 juillet 2012, Congres CONFERE 2012, San Servolo, Venise, Italie
- S. LEGOUPIL 9ieme colloque « Rayon X et Matière » 28 nov au 1^{er} décembre, 2011
- E. MARIS, A. AOUSSAT, E. NAFFRECHOUX, D. FROELICH. Incorporation de traceurs dans les polymères en vue d'améliorer leur recyclabilité, 15 décembre 2011, Journée des Polyméristes Lyonnais, Impact sociétal des matières plastiques, Solutions et perspectives, Groupe français d'études et d'applications des polymères.
- E. MARIS, A. AOUSSAT, E. NAFFRECHOUX, D. FROELICH. Polymer tracer detection systems with UV fluorescence spectrometry to improve end-of-life product recyclability, 2nd International Symposium on Sustainability through Resource, Conservation & Recycling, May 10-12, 2011, Falmouth, Cornwall, UK « SRCR'11 » E. Maris 10 au 12 mai 2011
- Publication : Maris, E., et al. Polymer tracer detection systems with UV fluorescence spectrometry to improve product recyclability. Miner. Eng. (2011), doi:10.1016/j.mineng. 2011.09.016
- Bezati, Félix, Valérie Massardier, Jean Balcaert, Froelich, D., (2011) "A study on the dispersion, preparation, characterization and photo-degradation of polypropylene traced with rare earth oxides"; Polymer degradation and stability; volume 96, Issue 1, p51-59
- Bezati, F., Froelich, D., (2011) « Addition of X-Ray fluorescent tracers into polymers, new technology for automatic sorting of plastics », Resources, Conservation and Recycling, Resources, Conservation and Recycling, Volume 55, Issue 12, October 2011, Pages 1214-1221
- [Bezati, F., Massardier, V., Froelich, D., Maris, E., Balcaen, J. \(2010\) « Elaboration and Characterization of Traced Polypropylene with Rare Earth Oxides for Automatic Identification and Sorting of End-of-Life Plastics » Waste and Biomass Valorization](#) , Vol 1 pp. 357-365
- [Bezati, F., Froelich, D., Massardier, V., Maris, E. \(2010\) « Addition of tracers into the polypropylene in view of automatic sorting of plastic wastes using X-ray fluorescence spectrometry » Waste Management](#) 30 (4), pp. 591-596



Merci



D. FROELICH, E. MARIS, ARTS ET METIERS PARISTECH LCPI, A. VABRE CEA LITT
V. MASSARDIER, M. LOUIZI INSA IMP