



PELLENC  
selective technologies



# Nouvelles Technologies de Tri et Identification des Matières Plastiques

José-Marie Lopez Cuesta - Ecole des Mines d'Alès (CMGD)  
6, Av. de Clavières 30319 Alès (Jose-Marie.Lopez-Cuesta@ema.fr)  
Jean-François Mascaro - Pellenc Selective Technologies  
125, Rue F. Gernelle, 84124 Pertuis (jf.mascaro@pellencst.com)  
Bohuslav Lorecki - Bertin Technologies  
155, Rue L. Armand, 13290 Aix-en-Provence (lorecki@bertin.fr)

# Introduction :

## Quels enjeux pour les matières plastiques dans les systèmes ou objets en fin de vie ?

- Cadre législatif : priorité donnée à la valorisation et au recyclage par les directives européennes (emballages, VHU, pneus, DEEE...)
- Cadre économique : existence d'un secteur industriel viable assurant la régénération de ces matières à un prix attractif pour les transformateurs
- Cadre industriel : mise à disposition de matières secondaires à composition et caractéristiques physicochimiques identifiées et propriétés fonctionnelles stables et contrôlées

# I Caractéristiques et objectifs des schémas de tri et identification

Les schémas de tri comportent plusieurs opérations unitaires :

Désassemblage, réduction de taille, identification, séparation plastiques/autres matériaux, séparation plastiques/plastiques

Exemple de schéma de traitement :

Désassemblage – réduction de taille – tri automatique étagé

Les opérations unitaires de tri peuvent être basées sur des techniques très diversifiées, notamment issues du **traitement des minerais** (minéralurgie), ainsi que des **techniques spectroscopiques** de pointe

Elles se caractérisent par :

- les principes physiques mis en œuvre
- le milieu de tri : voie sèche ou voie humide
- la nature et la taille des objets triés
- les critères de tri : types de matériaux, additifs dans les matériaux
- les paramètres d'efficacité : débit, rendement, efficacité, pureté

## Les objectifs de tri concernant les plastiques visent principalement à:

- éliminer les contaminants externes non polymères (métaux, papier...)
- séparer les plastiques comportant des additifs indésirables vis-à-vis de la régénération

*ex: directive ROHS pour les déchets d'équipements électriques et électroniques (**Restriction of Use of certain Hazardous Substances**):*

*Pb, Cd, Cr hexavalent, PolyBromoBiphényles, PolyBromoDiphényles Ethers*

*-Séparer les plastiques entre eux car*

- *non-fusibilité des thermodurcissables*
- *non-miscibilité de la plupart des thermoplastiques*

***Jusqu'où trier? Tenir compte du rapport coût/performance du tri***

- *Compatibilité entre polymères d'une même famille  
(ex : polyoléfines, ABS et PS choc)*
- *Compatibilité des additifs, charges et renforts présent pour une même type de polymère trié*
- *Possibilité de ré-additivation lors de la re-transformation*

## II Présentation des technologies de tri/identification

### 1- Technologies issues de la minéralurgie :

#### 1-1 séparation gravimétrique

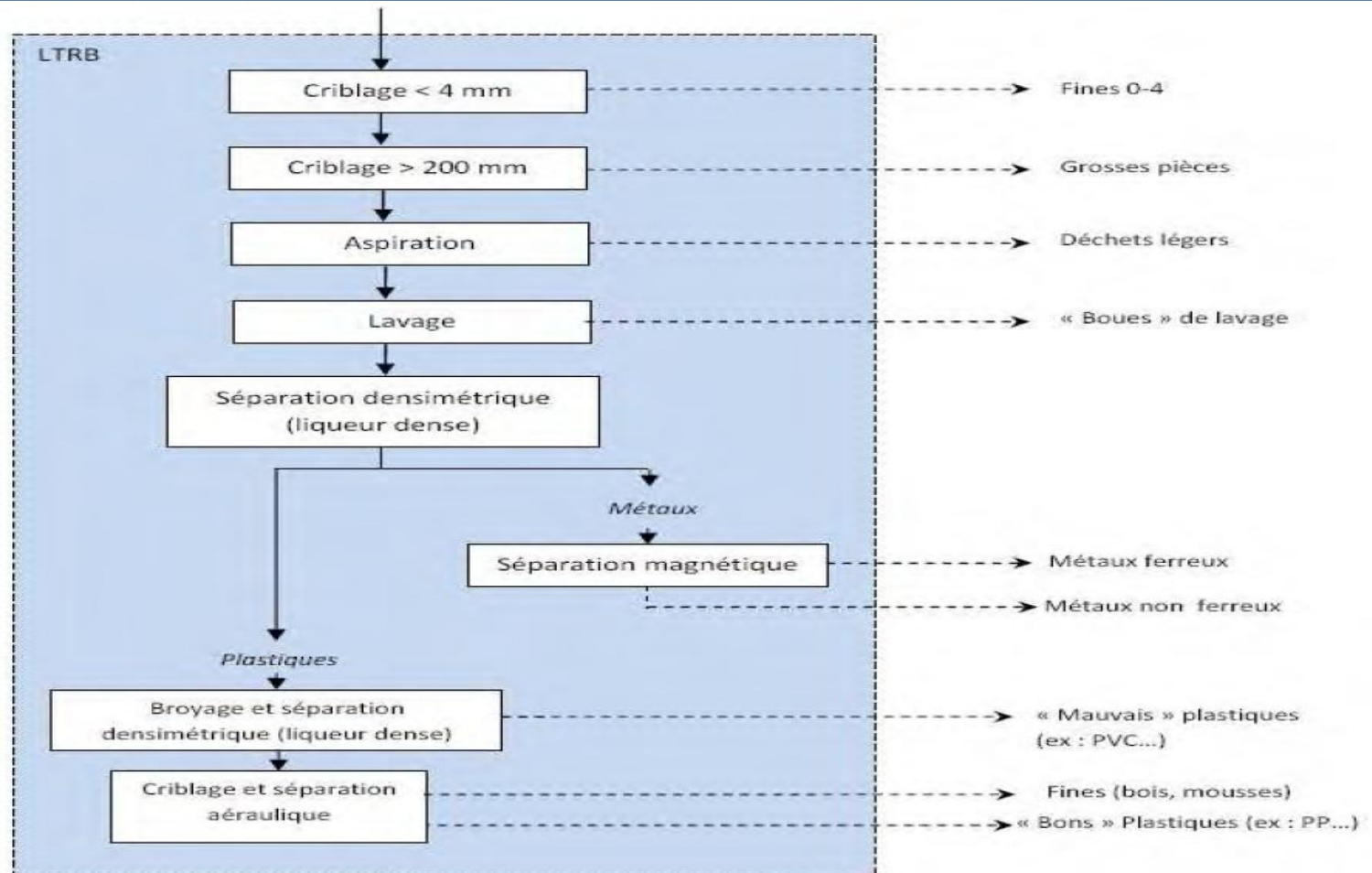


Figure 1

Synoptique des flux de la LTFB (Ligne de Tri des Fractions Broyées)  
Installée chez GALLOO France, Halluin (59)

## 1-1 séparation gravimétrique

- La séparation suivant la densité s'effectue dans l'eau ou dans des milieux denses :

Eau + alcools, ou nitrate de Ca, saumures de NaCl,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$

| Density ( $\text{kg m}^{-3}$ ) | Plastic                               |
|--------------------------------|---------------------------------------|
| 850 – 920                      | Polypropylene (PP)                    |
| 890 – 930                      | Low-density polyethylene              |
| 940 – 980                      | High-density polyethylene (HDPE)      |
| 1040 – 1060                    | Acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) |
| 1040 – 1080                    | Polystyrene                           |
| 1120 – 1160                    | Nylon 6, nylon 6,6                    |
| 1160 – 1200                    | Polymethyl methacrylate               |
| 1190 – 1350                    | Plasticised PVC                       |
| 1200 – 1220                    | Polycarbonate                         |
| 1380 – 1410                    | Polyethylene terephthalate (PET)      |
| 1380 – 1410                    | Rigid PVC                             |

# 1-1 séparation gravimétrique

- La taille des particules est généralement comprise entre 3 et 10 mm
- La forme des particules peut induire des effets parasites de tension superficielle et de flottabilité



utilisation d'agents de surface (lignosulfonates)

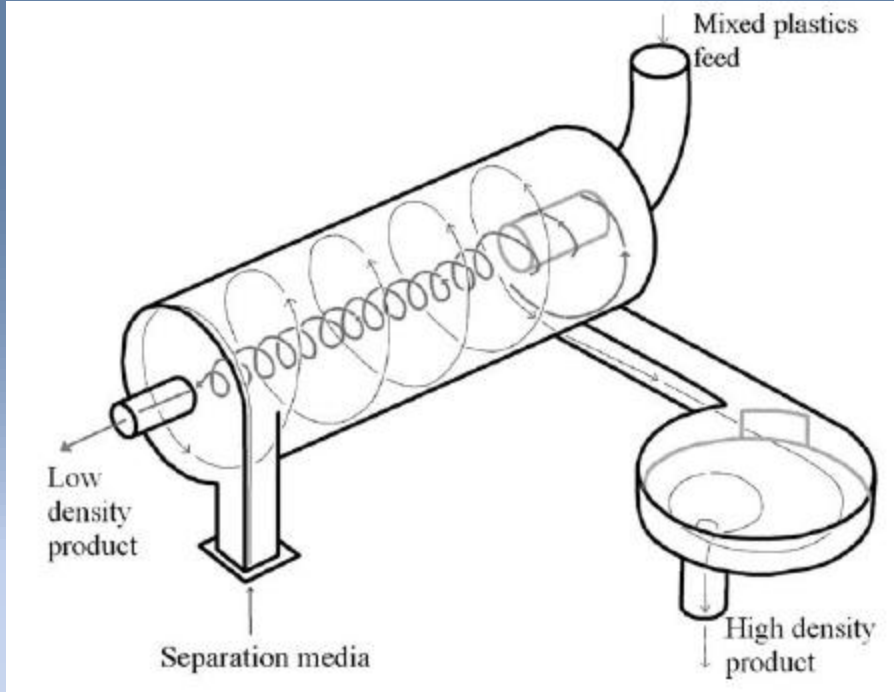
Le durée de l'opération est d'autant plus longue que la différence de densité est faible (polyoléfines, PET/PVC)

Avantage : pas d'incidence de la couleur sur la viabilité du process

Inconvénients : faible sélectivité pour des plastiques fortement additivés

ou chargés, corrosivité des milieux denses.

## 1-2 séparation gravimétrique et hydrodynamique



Obtention d'une meilleure sélectivité vis-à-vis de densités proches

Combinaison d'effets hydrodynamiques  
Générés par un cyclone avec utilisation  
d'un milieu de suspension adapté  
(ex: calcite micronisée)

Taille des particules de thermoplastiques :  
1 à 8 mm

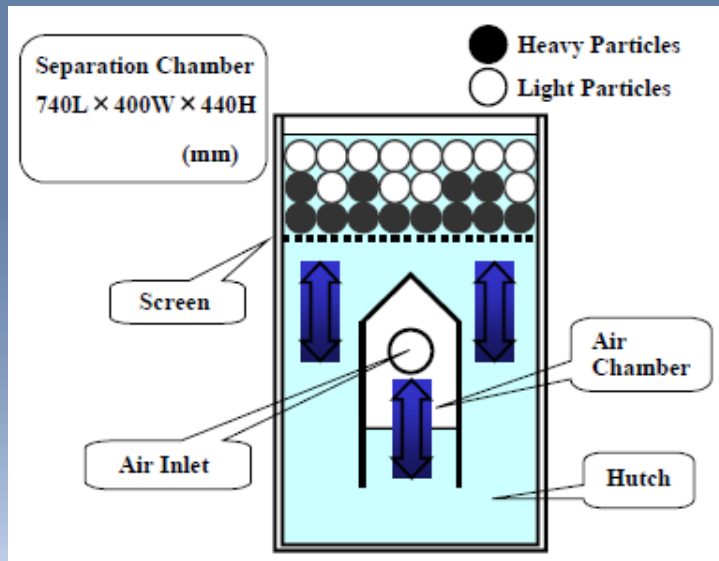
Séparateur LARCODEMS

*Gent et al. , Waste Management 29 (2009) 1819*

Sélectivité proche de 100% entre produits à haute densité (PS, ABS, PMMA, PBT)  
et à basse densité ( PE, PP)



# 1-2 séparation gravimétrique et hydrodynamique (suite)

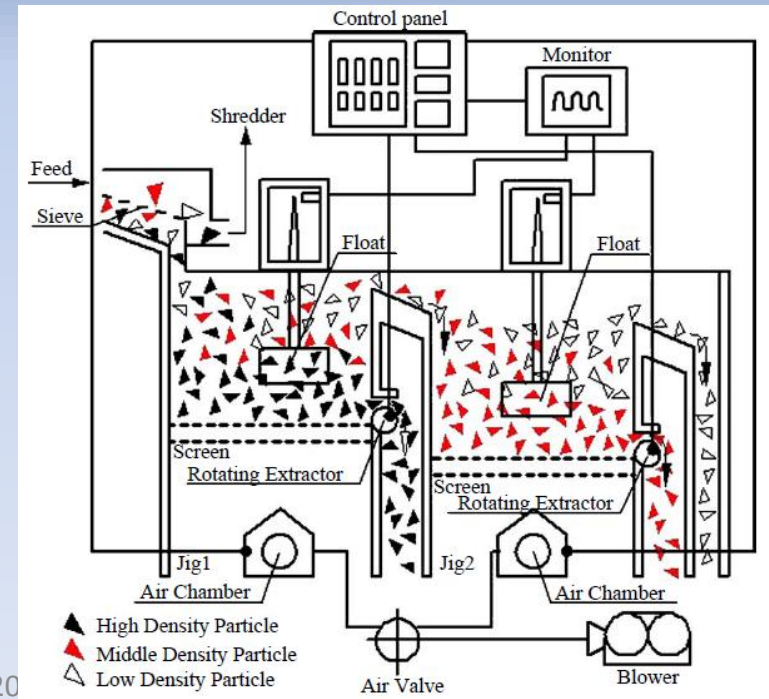


Séparation par pulsation d'eau  
(jig separation)

Particules de 0,5 à 3mm, densités 1,1 à 1,4  
(PE additivés et PVC)

*Tsunekawa et al., Int. J. Miner. Proc. 76 (2005) 67*

Installation industrielle :  
Tri de plastiques de copieurs  
Particules de 7mm  
(ABS, PS et PET)  
Puretés supérieures à 95%



# 1-3 Flottation sélective

Méthode basée sur des contrastes de propriétés (éventuellement provoquées par adsorption de surfactants) de surface (caractère hydrophobe-hydrophile des particules) et pas de densité a priori

Mélange  
de plastiques  
hydrophobes



Traitement  
de surface



Mouillage  
Sélectif

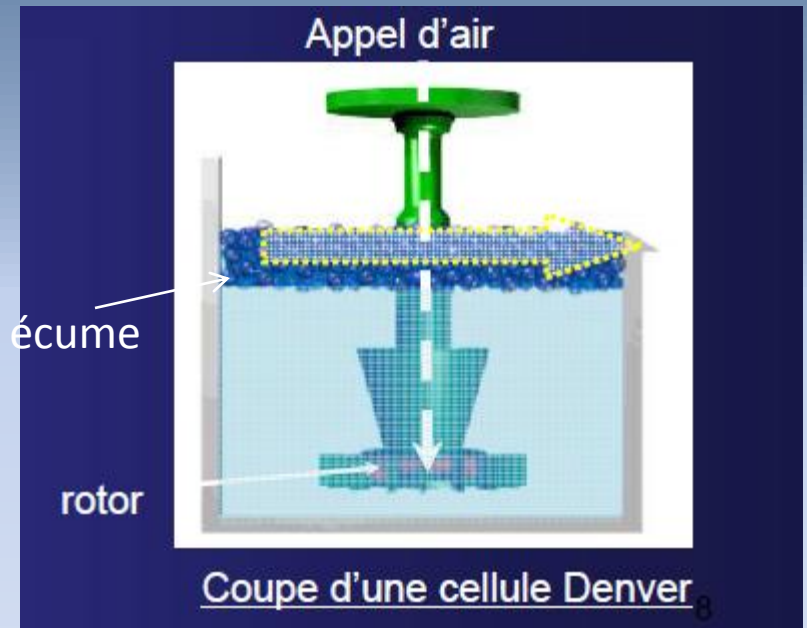
Mélange  
plastiques  
partiellement  
mouillables



Traitement  
de surface



Hydrophobisation  
Sélective

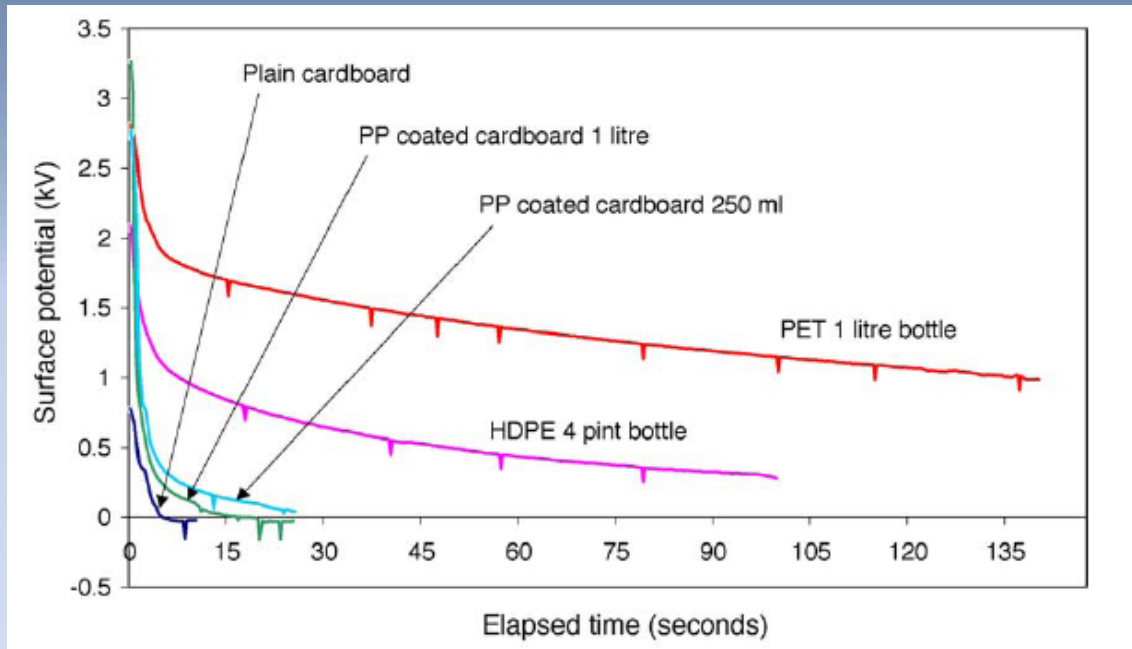


Cette technique s'applique plutôt aux plastiques les plus lourds après séparation gravimétrique d'avec les légers

*N. Fraunholz, Miner Eng, 17 (2004) 261*

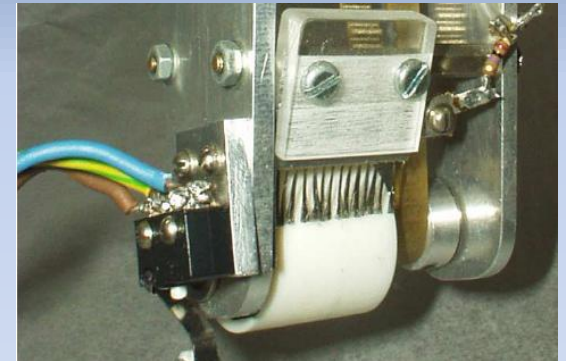
## 2) Technologies basées sur les propriétés électriques : processus électrostatiques et triboélectriques

Méthodes basées sur la vitesse de relaxation d'une charge électrostatique appliquée au matériau . Le tri est effectué en fonction de la charge résiduelle



*Hearn et al. , Res. Cons. Rec. 44 (2005) 91*

Tête triboélectrique



Difficultés : présence de contaminants, géométrie des objets, débit

Des essais de séparation de particules de plastiques tribochargés en lit Fluidisé ont également été réalisés : [luga et al. J. of Electrostatics 63 \(2005\) 937](#)

## 2) Technologies basées sur des spectroscopies :

### 2-1) spectroscopie proche infra-rouge (NIR)

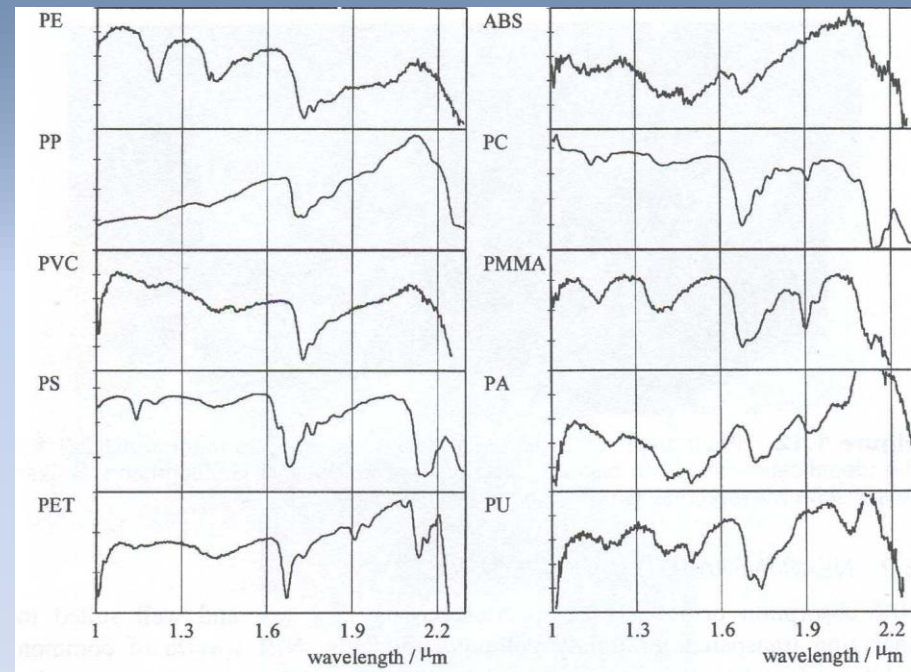
Méthode basée sur l'absorption d'un faisceau de lumière proche infra-rouge par les polymères, analyse de certaines zones du spectre NIR pour différencier les polymères :

#### Avantages :

grande vitesse d'acquisition (ordre T/h),  
discrimination entre homo- et co-polymères  
possibilité d'identifier certains additifs  
(retardateurs de flamme réactifs)

#### Difficultés:

capacité à traiter les produits sombres,  
identification des additifs et charges  
(meilleure résolution recherchée)  
perturbations possibles par contaminants de surface



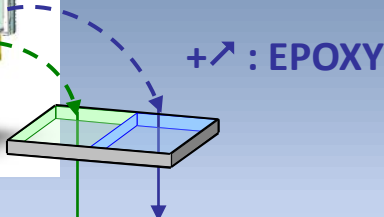
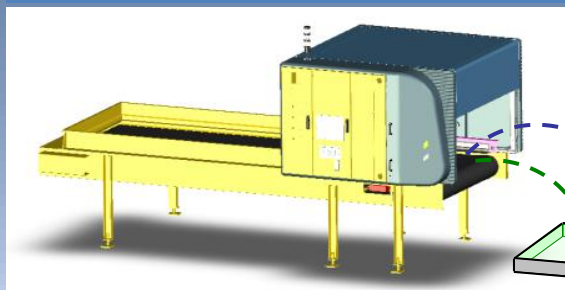
## 2-1) spectroscopie proche infra-rouge (NIR)



PELLENC  
selective technologies

Applications : Flux Métaux / Cartes électroniques

Mistral bi technologie



- → : Métaux



### Performances :

**Efficacité = 85-90%**

**Pureté = 80-90%**

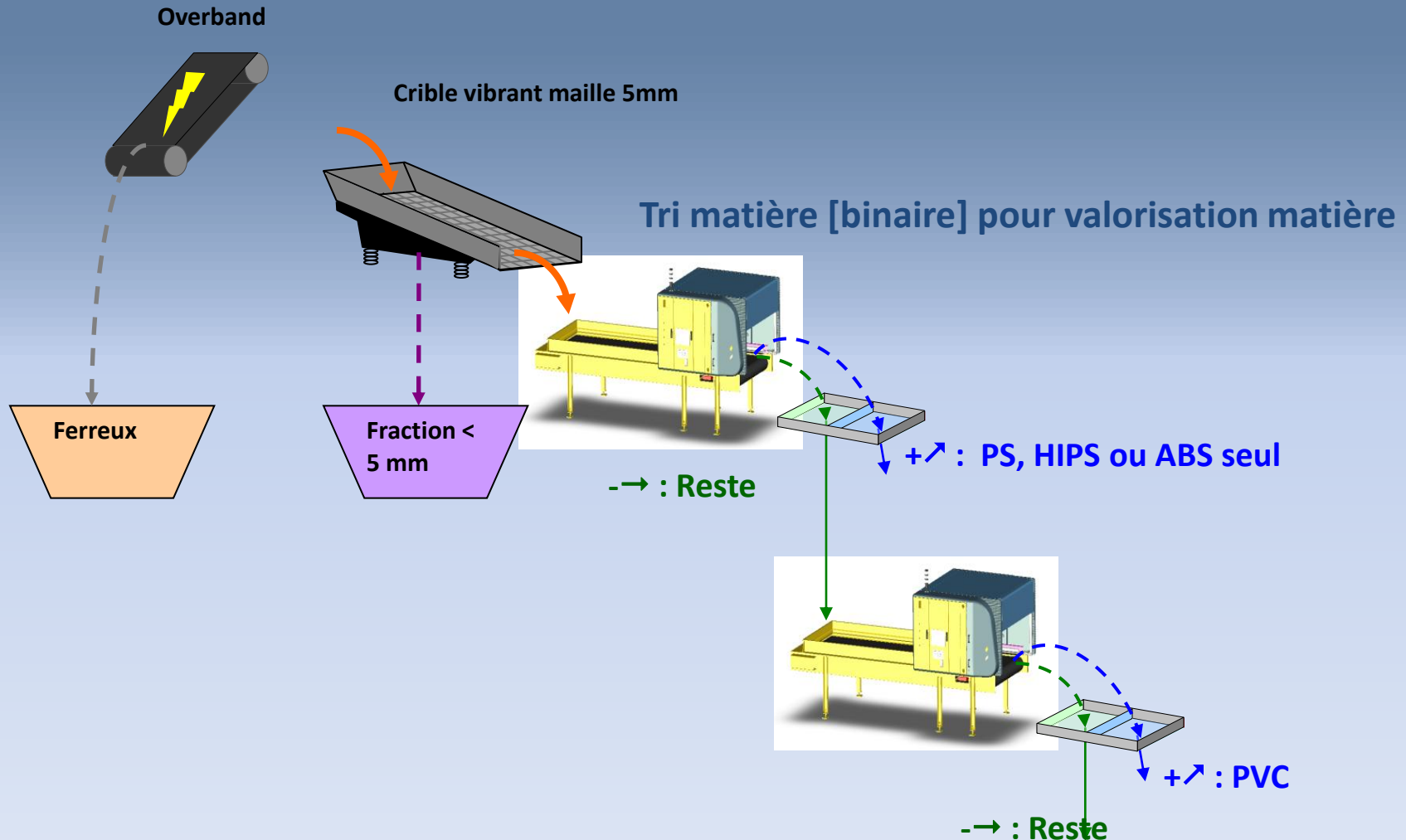
**Le tri des résines époxydes est fait en utilisant  
les 2 technologies NIR + VISION**

## 2-1) spectroscopie proche infra-rouge (NIR)



PELLENC  
selective technologies

### Application : tri des DEEE Type GEM froid



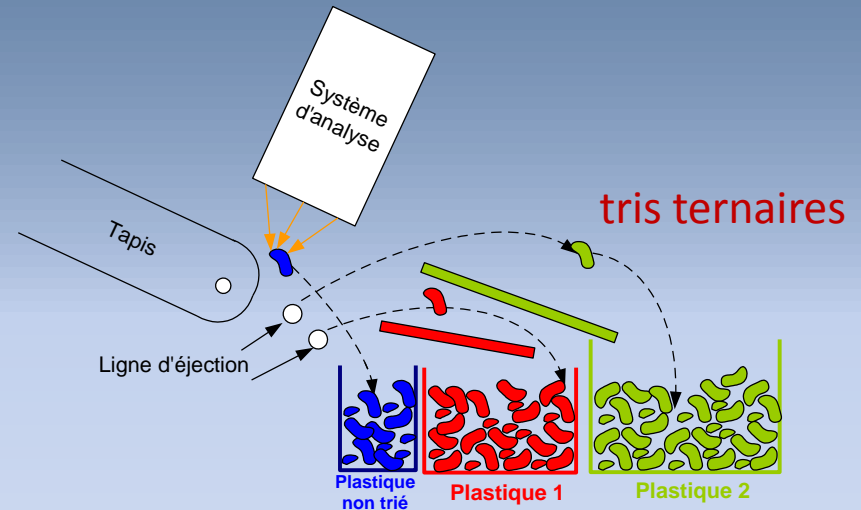


## 2-1) spectroscopie proche infra-rouge (NIR)

Une sélection des spectres NIR de polymères (homo- et copolymères, composites...) sont enregistrés en statique dans la base de données et utilisés en dynamique pour le tri de pièces plastiques préalablement broyées



Prototype installé à l'EMA

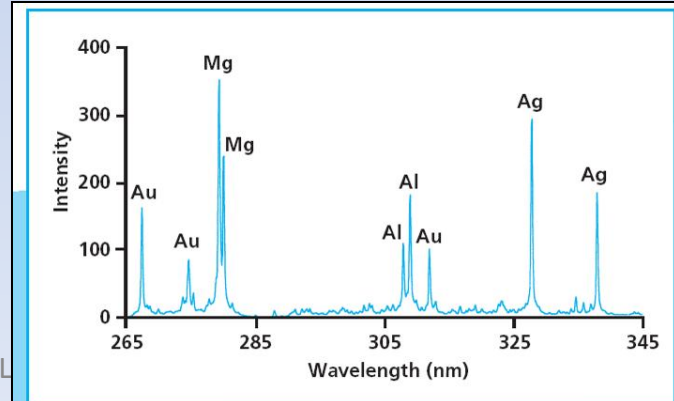
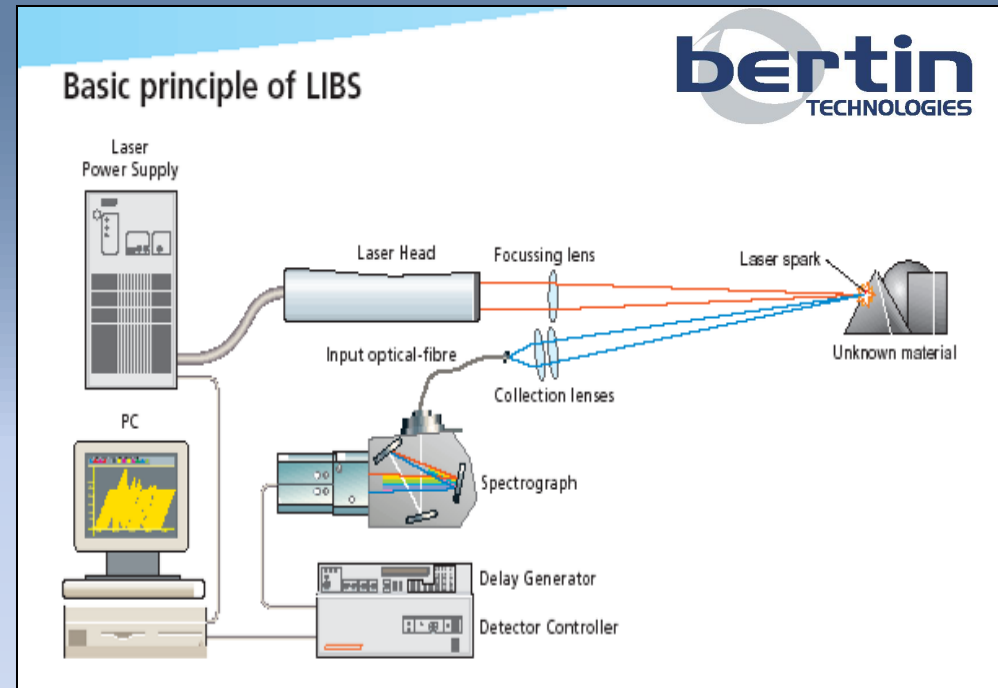


| REF.    | MODULE<br>MPa | Cmax<br>MPa | Allgt à Cmax<br>% | Crupt<br>MPa | Allgt à Crupt<br>% |
|---------|---------------|-------------|-------------------|--------------|--------------------|
| ABS     | 3507 ± 346    | 37,3 ± 0,7  | 5,0 ± 0,1         | 33,1 ± 1,8   | 8,9 ± 2,0          |
| ABS/PC  | 3876 ± 321    | 53,5 ± 0,5  | 8,6 ± 0,9         | 51,0 ± 3,7   | 11,1 ± 3,5         |
| ABS/PVC | 3286 ± 284    | 39,1 ± 1,2  | 6,5 ± 0,4         | 34,9 ± 1,5   | 7,8 ± 1,3          |
| PS/HIPS | 2999 ± 189    | 24,0 ± 0,2  | 3,5 ± 0,2         | 23,0 ± 0,3   | 27,1 ± 4,2         |

## 2-2) spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS : Laser Induced Breakdown Spectroscopy OEM : Optical Emission Spectroscopy)

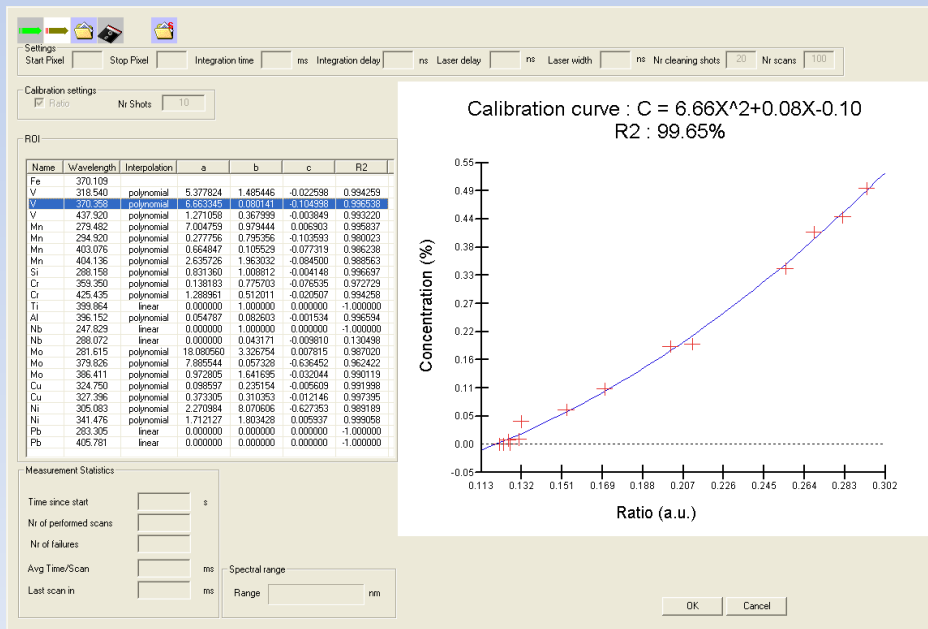
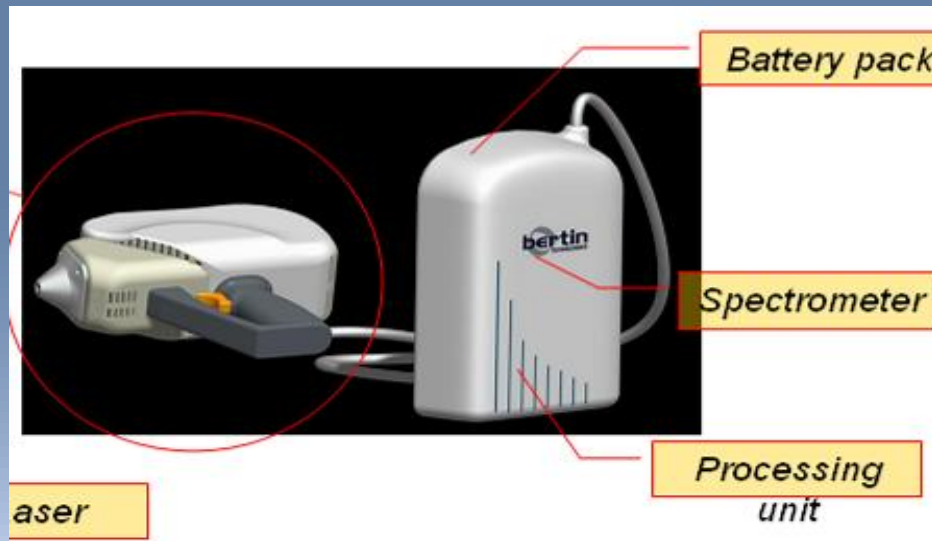
### Principes Physiques

- Analyse spectroscopique de plasma
- Génération d'un plasma par focalisation d'un laser
- Atomes et ions excités dans le plasma : émission de lumière
- Raies spectrales émises caractéristiques des éléments présents
- Analyse spectrale permet de remonter à la composition élémentaire
- Raie émise proportionnelle à la concentration (mesure quantitative)





## 2-2) spectroscopie de plasma induit par laser



Produit Portable Génération 2

octobre 2009 - La

Seyne sur Mer

## 2-2) spectroscopie de plasma induit par laser

### PERFORMANCES pour l'équipement portable

- Fréquence de mesure 20 Hz
- Temps d'analyse : typique 1 à 5s (multi points)
- Identification des POLYOLEFINES: PE, PP,
- Identification des STYRENIQUES et PC:  
ABS/HIPS, sous famille PC/ABS-PC
- Efficacité sur familles distinctes (taux d'identification styréniques versus polyoléfines) > 98%
- Détection qualitative d'additifs halogénés (Cl, Br)
- Détection de Cl, seuil de détection typique 1 à 2%
- Détection de Br, seuil de détection typique quelques % (<5%)
- Détection de charges minérales :Si et Ca,  
seuil de détection typique 1 à 2%



**QUANTOM PLASTIC**

**Version TRANSPORTABLE**

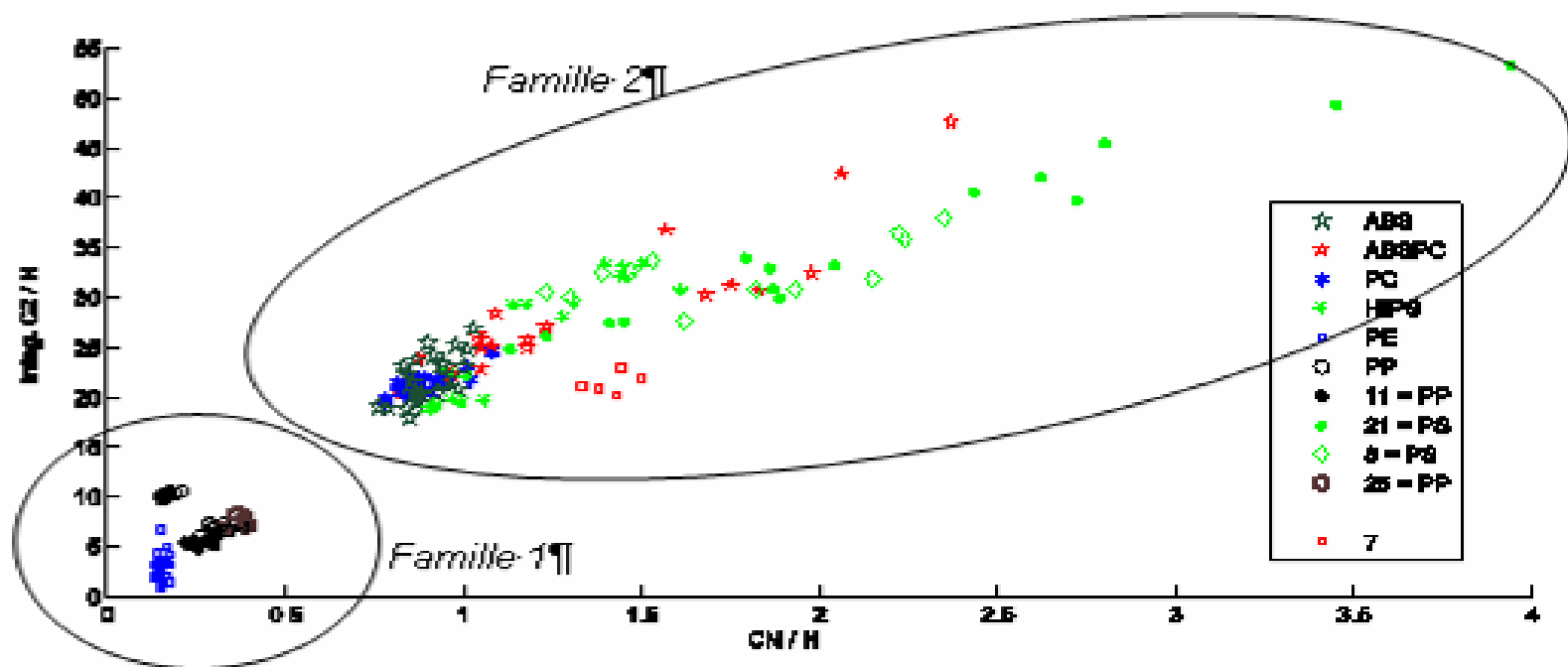
## 2-2) spectroscopie de plasma induit par laser

| Polymères | Nb d'essais | Discrimination par famille              | Efficacité par famille (%) |
|-----------|-------------|---|----------------------------|
| ABS       | 225         | 225                                     | 99                         |
| ABS/PC    | 150         | 149                                     | 99                         |
| PC        | 155         | 150 (5 en PE)                           | 99                         |
| PS choc   | 150         | 148 (2 en PP)                           | 99                         |
| PE        | 100         | 100                                     | 98                         |
| PP        | 75          | 70<br>(2 en PE, 1 en PC , 2 en PS choc) | 98                         |

Résultats obtenus sur polymères noirs en mélange

## 2-2) spectroscopie de plasma induit par laser

Différenciation des grandes familles (PE, PP vs ABS, ABSPC, PS, PC)



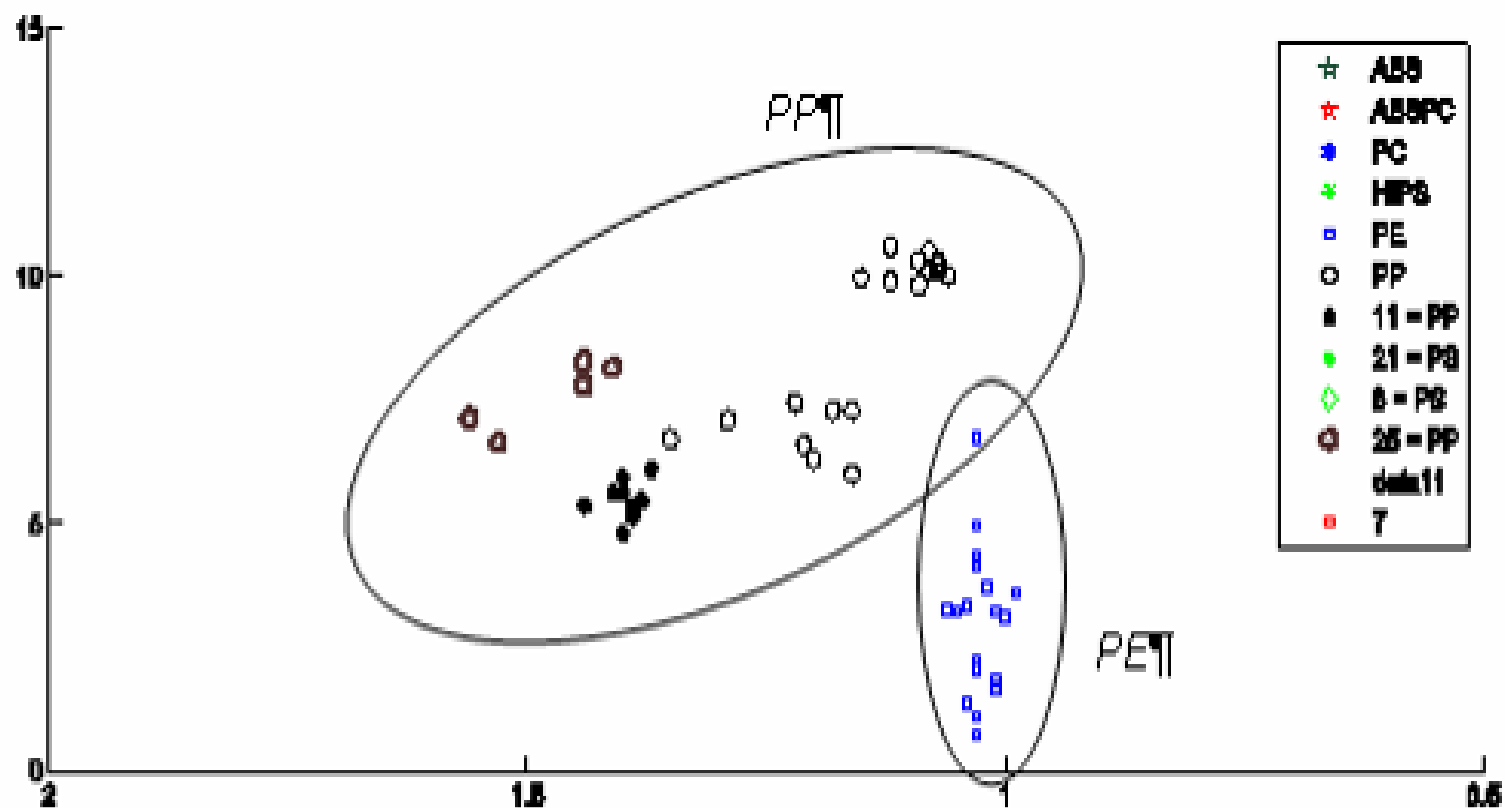
Différenciation aisée des 2 familles

11 et 25 appartiennent à la famille 1

21, 8 et 7 appartiennent à la famille 2

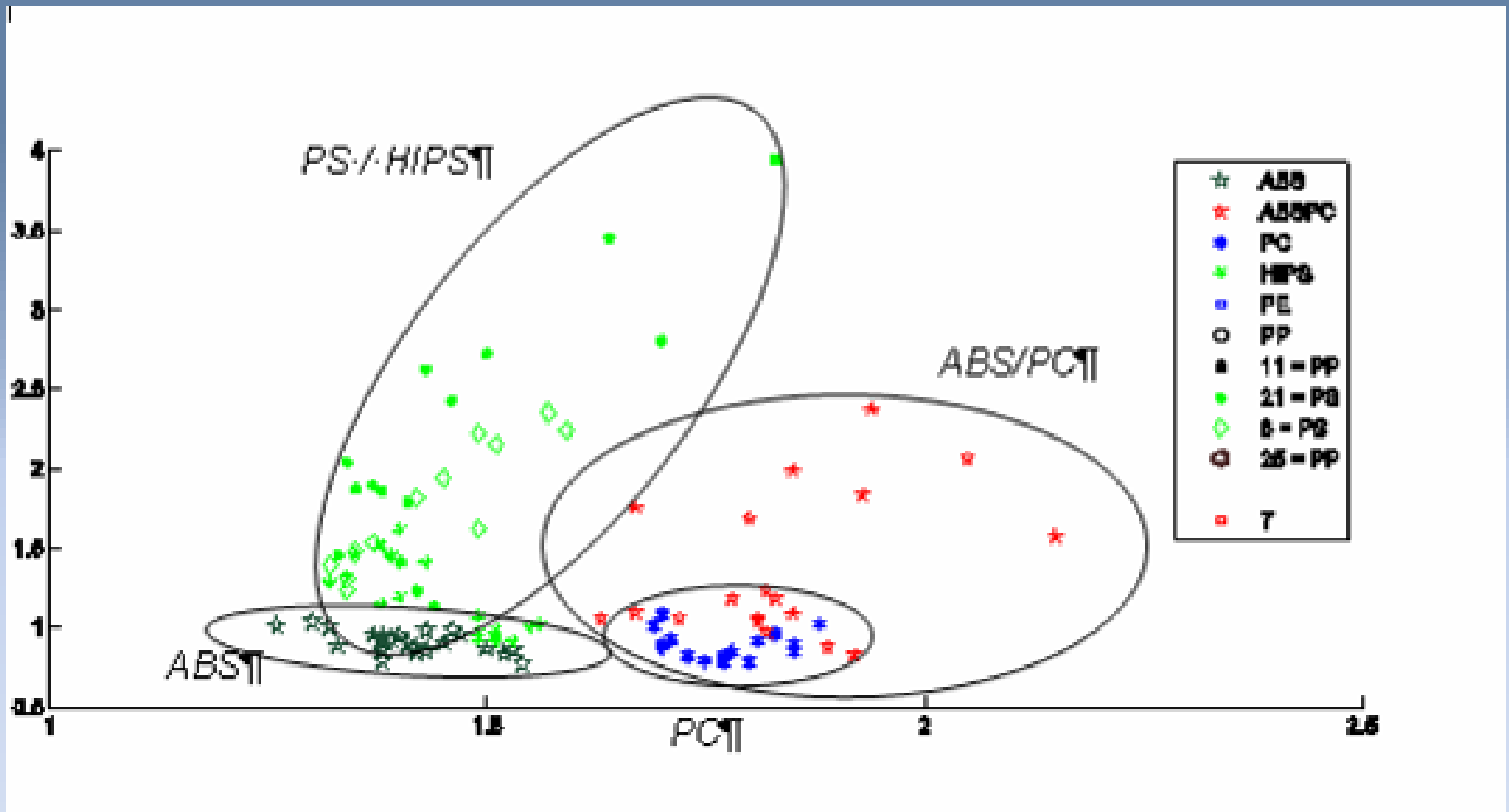
Journées MIEC - 7&8 Octobre 2009 - La  
Seyne sur Mer

## 2-2) spectroscopie de plasma induit par laser



Les échantillons 25 et 11 sont associés à du PP

## 2-2) spectroscopie de plasma induit par laser



Les échantillons 21 et 8 sont associés à du HIPS

### III Programmes de recherches collaboratifs en cours

Programme REDEMPTIR :

Financier ADEME/ECO-ORGANISMES (2008-2011)

Partenaires : EMA/CMGD , Pellenc ST, Université de Bordeaux 1, Plastyrobel

Objectif : Amélioration de l'efficacité et de la pureté de plastiques DEEE triés par spectroscopie NIR, étude des performances des matériaux recyclés

**Programme ELITSYSTEMS :**

Financier ADEME/Grenelle de l'Environnement (2009-2011)

Partenaires : EMA/CMGD , Bertin Technologies, Institut Fresnel, Université de Bourgogne, Industriels recycleurs/transformateurs

Objectif : Développement de la technologie LIBS pour la discrimination de matériaux polymères

(en fonction des types de polymères, charges et additifs)

### III Programmes de recherches collaboratifs en cours

Programmes TRIPLE+VALEEE :

Financier FUI/ECO-ORGANISMES/Collectivités locales  
(2009-2012)

Partenaires :

EMA/CMGD , Université de Bordeaux 1, BRGM, INSA de Lyon,  
ENSAM Chambéry

SITA, Plastic Omnium, Faurecia, Arkema, Rhodia, Schneider Electric  
Pellenc ST, MTB Recycling, EFS, AD Majoris, Inertec, Atanor, Ionisos  
Baikowski, PPC, ERDF

Objectif : Nouveaux procédés de tri pour les plastiques DEEE,  
Réalisation de nouveaux matériaux fonctionnels à partir de  
matériaux régénérés



## CONCLUSIONS

- Les technologies de tri des matières plastiques issus de systèmes en fin de vie sont très diversifiées et présentent des avantages et des inconvénients spécifiques vis-à-vis des matières à trier et des contaminants à séparer
- L'association de technologies complémentaires dans des schémas de tri adaptés aux sources de déchets permet d'améliorer l'efficacité du tri et de l'identification
- le développement de technologies basées sur les spectroscopies NIR et LIBS et leur association possible pour des analyses en dynamique est à même de pouvoir traiter des déchets polymères complexes et permettre l'obtention de produits régénérés à performances élevées