

ENVIE Strasbourg

# Rapport projet industriel envie

Projet dans le cadre de l'UE professionnelle de L2 MDC



FACULTÉ DE  
**CHIMIE**  
STRASBOURG



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG



Etudiants dans le groupe : Noé Aafort - Valentin Blauel -  
Cristian Bors - Alexa Brun - Léa Haennig - Salomé Starck  
27/05/2019

Responsable professeur : Monsieur Youssef El Khoury

Responsable en entreprise : Amory Grenaud et Serge Reutenaer

## Table des matières

---

I.	Remerciement.....	2
II.	Cahier des Charges.....	3
III.	Introduction.....	4
IV.	Déroulement.....	5
A.	Le cycle de recyclage.....	5
B.	Les plastiques bromés.....	6
1.	L'atome de Brome.....	6
2.	Identification des plastiques bromés.....	7
3.	Les différents RFB et leur tri.....	11
4.	Elimination/Valorisation des RFB.....	12
C.	Les techniques de tri des plastiques (hors plastique bromé).....	16
5.	Tri par détection.....	16
6.	Technique de tri électrostatique.....	17
7.	Tri par différence de comportement face à la chaleur.....	18
8.	Pyrolyse.....	19
9.	Hydrolyse.....	20
10.	Glycolyse.....	21
11.	Classification Hydraulique.....	22
12.	Flottation sélective.....	22
13.	Dissolution sélective.....	23
V.	Conclusion.....	24
VI.	Bibliographie.....	25
D.	Les sources pour les plastiques bromés.....	25
E.	Les sources pour les différentes techniques de tri de plastiques.....	26

---

## I. Remerciement

---

Nous voulions remercier Monsieur Della-Rocca de nous avoir trouvé ce projet industriel.

Nous adressons nos remerciements particuliers à Monsieur Retenaeur qui nous a fait confiance sur cette problématique.

Enfin, merci à Monsieur El Khoury de nous avoir aiguillé pour répondre aux problèmes que nous avons rencontrés.

## II. Cahier des Charges

---

Intitulé du projet : Identification des plastiques et tri des plastiques bromés sur une chaîne.

Mots clefs pour le projet : Identification, trier, bromés, Retardateur de flamme bromé, les types de plastique.

- Description du projet : Recherche d'informations sur les tris des plastiques et des plastiques bromés
  - Contexte : Déménagement de l'entreprise ENVIE dans un entrepôt à Geipolsheim
  - Objectif spécifique : Réunir les informations en un seul dossier
- Responsable du projet côté entreprise :
  - Nom de l'organisation : ENVIE Strasbourg
  - Site Web: <http://strasbourg.envie.org/>
  - Nom du responsable du projet côté entreprise : Amory Grenaud et Serge Reutenaer
  - Mail de la personne de contact : [serge.reutanaer@envie.org](mailto:serge.reutanaer@envie.org)
- Livrable et résultat attendu : Avoir réuni les informations le 29 Mai 2019
- Déroulement du projet :
  - Calendrier : Du 27 Mars 2019 au 29 Mai 2019.
  - Méthodologie de travail : Séparation de la problématique en deux
  - Profil de l'équipe étudiante → compétences recherchées : Recherche bibliographique et synthèse des recherches

Informations concernant l'organisme d'accueil :

- Nom de l'organisme d'accueil : ENVIE Strasbourg
- Adresse : 6 Rue Herrade 67200 Strasbourg
- Numéro de SIRET : 49266165700014
- Nombre de salariés : environ 150 personnes

Identité des étudiants participant aux projets

Nom, Prénom	Adresse mail
Noé Aafort	<a href="mailto:noe.aafort@etu.unistra.fr">noe.aafort@etu.unistra.fr</a>
Valentin Blauel	<a href="mailto:valentin.blauel@etu.unistra.fr">valentin.blauel@etu.unistra.fr</a>
Cristian Bors	<a href="mailto:cristian.bors@etu.unistra.fr">cristian.bors@etu.unistra.fr</a>
Alexa Brun	<a href="mailto:alexa.brun@etu.unistra.fr">alexa.brun@etu.unistra.fr</a>
Léa Haennig	<a href="mailto:lea.haennig@etu.unistra.fr">lea.haennig@etu.unistra.fr</a>
Salomé Starck	<a href="mailto:salome.starck@etu.unistra.fr">salome.starck@etu.unistra.fr</a>

Tuteur enseignant attribué au groupe

- Nom, Prénom : El Khoury Youssef
- Adresse mail : [elkhoury@unistra.fr](mailto:elkhoury@unistra.fr)

### III. Introduction

---

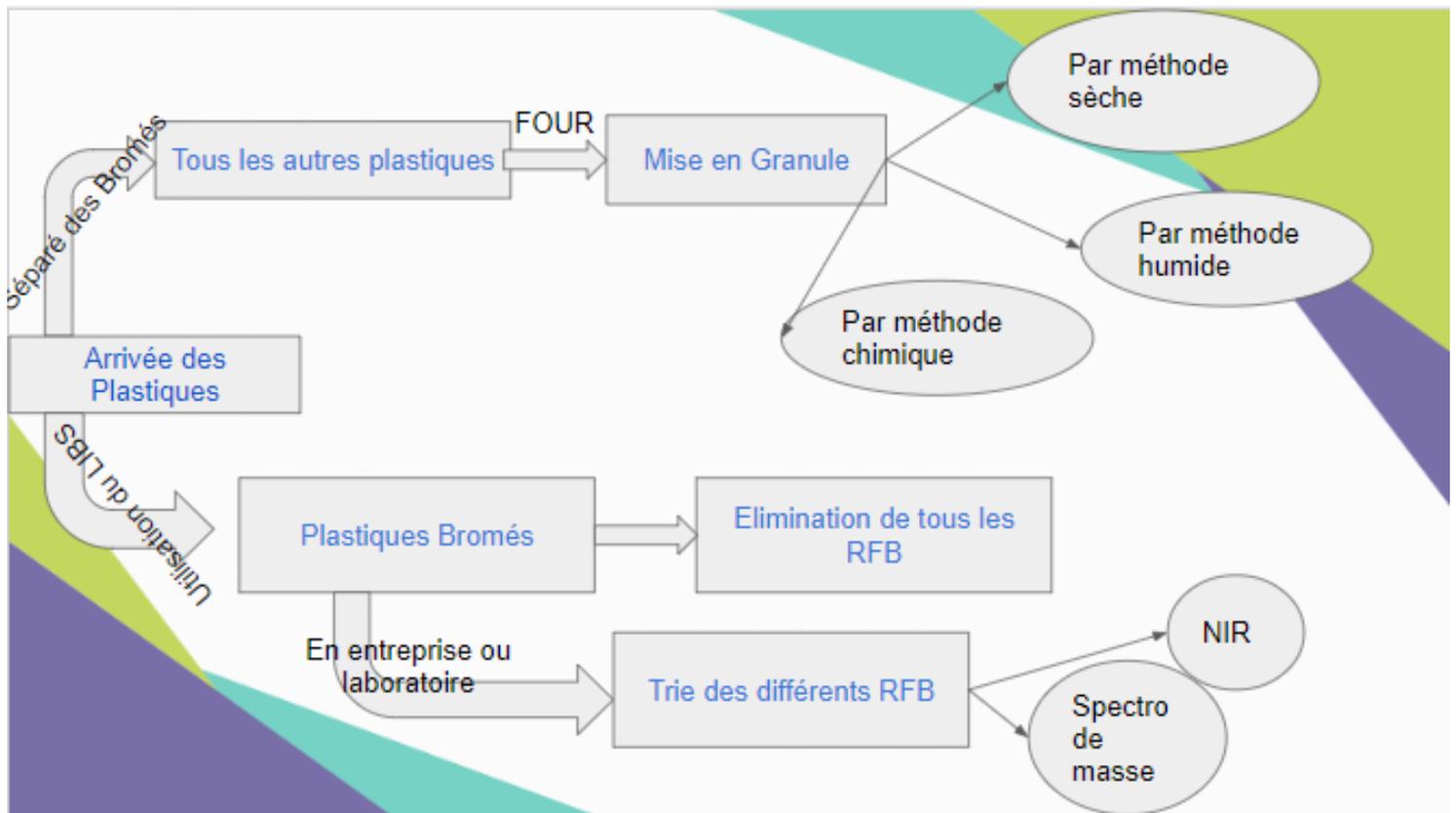
ENVIE strasbourg est une grosse entreprise d'insertion en Alsace. Elle réalise le traitement des DEEE (Déchets d'Équipement Électronique et Électrique). Son activité principale est le traitement des PAM qui sont une catégorie de D3E (Petit Appareil Ménager). Pour cette activité, l'entreprise doit respecter des normes afin d'être dans les règles et de pouvoir continuer à exercer. Aujourd'hui l'un des problèmes majeurs est le traitement des RFB (Retardateur de Flamme Bromé) qui sont insérés dans les plastiques pour retarder la prise de flamme. Depuis 2008 tous types de RFB ont été interdits cependant cela reste un polluant environnemental persistant.

Ils doivent être séparé au plus tôt des autres plastiques dans la chaîne de trie des D3E afin d'éviter toute contamination vers les autres types de plastiques. Pour ensuite être éliminé en fin de chaîne.

Ainsi nous verrons comment reconnaître les plastiques bromés et comment trier les types de plastique qui ne contiennent pas de RFB.

## IV. Déroulement

### A. Le cycle de recyclage



Les plastiques bromés seront triés et séparés des autres plastiques au début de la chaîne car :

- Leur identification sera plus facile sous forme entière
- Si tous les plastiques sont mis en granule, il y a un risque de contamination des autres plastiques
- Il y aurait de l'énergie perdu car les plastiques bromés doivent être éliminé en fin de chaîne
- Les techniques par méthode sèche, humide ou chimique seront faite à la chaîne afin d'avoir une séparation des différents plastiques.

## B. Les plastiques bromés

### 1. L'atome de Brome

Le Brome porte le numéro atomique 35, il fait partie de la famille des halogènes dans le tableau périodique. Sur Terre, il n'est pas présent pas dans sa forme la plus stable qui est  $\text{Br}_2$ , il est présent sous la forme  $\text{Br}^-$ , principalement présent dans la mer rouge et dans des gisements en Chine et aux USA.

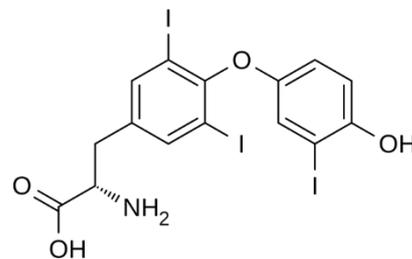
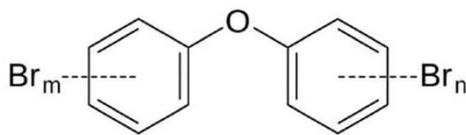
Il est utilisé pour différents aspects : sous forme  $\text{CH}_3\text{Br}$  comme pesticide, le bromure d'argent en photographie argentique, dans les lampes halogène et autres.

Aujourd'hui il nous intéresse dans les D3E comme agent ignifugeant. Les RFB sont utilisé dans beaucoup de matière comme les isolants, le textile, les plastiques afin de retarder un éventuel départ de feu de la matière.

Depuis 2008, la fabrication et l'utilisation de ce type de composé a été interdite. Des études ont démontré que c'est un polluant environnemental persistant de sa fabrication jusqu'à la fin de sa vie.

Les polybromodiphényléthers (PBDE) ont été absorbé par les organismes vivant tel que les animaux et les poissons mais ils sont aussi présents dans l'environnement. De même, par son utilisation, le corps humain est contaminé lui aussi.

De même, les PBDE ressemblent à une hormone thyroïdienne : la thyroxine. La ressemblance fait que, dans notre corps, les PBDE prennent la place de la thyroxine. Déjà toxique pour l'environnement et l'homme ce sont aussi des perturbateurs endocriniens.



Les PBDE et la thyroxine.

## 2. Identification des plastiques bromés

### a) Présentation

Le recyclage des plastiques est de nos jours un enjeu majeur pour l'environnement. Or il existe de nombreux plastiques qui diffèrent par leur composition, ce qui implique un recyclage différent.

Dans cette partie nous nous intéressons aux plastiques contenant du brome, aussi appelés retardateurs de flamme, en lien avec leur propriétés de réduire les risques d'incendies pour les plastiques qui sont amenés à chauffer.

Le brome est un élément toxique contenu dans les plastiques. Le recyclage des plastiques bromés est donc impossible, car la présence de brome à des incidences sur la collecte des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE). Tout plastique contenant des retardateurs de flamme bromés (RBF) doit être enlevé des DEEE, afin d'être collectés séparément.

La teneur en brome ne doit pas dépasser les 2000 ppm (ce qui équivaut à 2g de brome par Kilo de plastique) dans les plastiques afin de pouvoir les considérer comme des plastiques qui peuvent être recyclés. Au-delà de cette limite le plastique entre dans la catégorie plastique dangereux polluant organique persistant (POP), ne peut plus être recyclé et il doit être détruit.

Le problème qui nous a donc été proposé par ENVIE est donc de trouver une méthode afin de pouvoir identifier les plastiques bromés des autres plastiques afin de pouvoir les séparer.

Niveau de tri	Techniques	Description
Présence ou non d'élément Brome	XRT :	Rayon X par transmission Détection : matière et notamment la présence d'élément brome
	XRF	Rayon X par fluorescence : cette technologie permet d'effectuer une quantification de la masse totale de l'élément brome Détection : composition atomique élémentaire et concentration massique de chaque élément
	LIBS	Spectroscopie de plasma induit par laser : (en cours de développement) Détection : nature du matériau et sa composition

La technologie XRF est expliquée plus bas, elle est aussi utilisable pour les autres plastiques sans RFB.

## *b) Le LIBS*

### *i. La méthode*

Une méthode qui permet de répondre à cette problématique a été trouvée et est déjà en fonctionnement dans certaines entreprises depuis quelques années.

Cette méthode est la spectroscopie par émission atomique, aussi appelée LIBS.

La LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) Spectroscopie de plasma induit par laser est la méthode utilisée industriellement afin de détecter les plastiques contenant du brome.

Cette technique est apparue vers 2006. L'objectif de cette méthode est de pouvoir identifier les composants des matériaux.

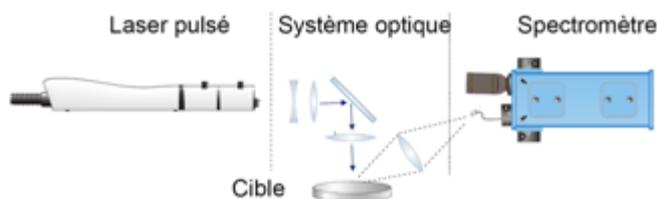
Le LIBS fonctionne de la façon suivante. Un laser pulsé envoie un signal qui est focalisé au niveau d'une cible. La matière s'échauffe brutalement au niveau de la cible et va générer un plasma composé d'ions, d'atomes et d'électrons dans un état excité. La durée de cette étape est de quelques nanosecondes. Un plasma est un nuage de molécules ionisées.

Ce plasma va ensuite refroidir et émettre des photons avec une énergie caractéristique de l'élément qui sera analysé par le spectrophotomètre. Cette étape a une durée de quelques microsecondes.

L'analyse est réalisée dans le proche IR, ce qui permet de toucher la surface de l'échantillon.

Le spectrophotomètre permet d'obtenir un signal qui présente des raies caractéristiques des éléments présents dans le plastique. La longueur d'onde des raies d'émission permet d'identifier les éléments de l'échantillon (analyse qualitative). De plus on peut aussi analyser l'intensité de ces raies d'émission en les comparant à celles mesurées pour une gamme d'échantillon connus (analyse quantitative).

L'analyse se réalise à distance et ne nécessite aucun contact entre le plastique et le LIBS.



*Principe de fonctionnement du LIBS*

On peut ainsi résumer simplement que le LIBS fonctionne de la façon suivante : Un laser tape à la surface de l'échantillon le charge en énergie et crée un plasma à sa surface. Ceci permet d'obtenir du brome à l'état atomique, et c'est le spectre du brome à l'état atomique qui est obtenu.

La lumière passant dans le plasma est analysée avec sa longueur d'onde ce qui permet de caractériser la surface et donner des infos chimique élémentaire par spectroscopie. Le brome absorbe à une longueur d'onde précise, environ 131 nm.



*Exemple d'un LIBS*



*LIBS portable*

Grâce à cette méthode on peut arriver à séparer 2 à 3 tonnes de plastique par heure.

## ii. Les Avantages

Le LIBS présente donc de nombreux avantages tels que l'analyse rapide des plastiques en temps réel, il permet d'analyser le plastique entier, sans avoir besoin de préparer des échantillons. L'analyse des échantillons est possible sous différents états (solide, liquide, gazeux), et est sans contact.

C'est une méthode d'analyse qualitative et quantitative de la composition chimique d'un échantillon.

C'est une méthode d'analyse très fiable, car le laser utilisé est très puissant.

## c) Rayon X par transmission (XRT)

C'est la même technique que les radiographies. On la nomme radiologie industrielle quand elle est utilisée en industrie.

Ce sont les rayons X (ondes électromagnétiques) qui pénètrent dans la matière solide. Cela donne une image en fonction de l'épaisseur de la matière pénétrée.

En industrie, l'appareil se présente sous la forme d'un boîtier qu'il est possible d'emmener sur un chantier.

C'est donc une méthode de contrôle non destructive. Cependant comme elle utilise l'émission de Rayon X ou Gamma, c'est une méthode contrôlée par l'Autorité de Sûreté Nucléaire.

En effet, les rayons nucléaires doivent faire l'objet d'une surveillance et d'une attention constante car une mauvaise manipulation peut très entraîner la radiation d'une personne sur un chantier.

C'est une technique qu'il est possible d'utiliser mais il faut faire attention aux risques sanitaires, à l'exposition du personnel et aux accidents possibles.

#### *d) Les appareils possibles*

##### iii. Pour la LIBS

En Alsace, il y a le CRITT Matériaux Alsace associé à Cetim Grand-Est qui est un spécialiste de la LIBS.

Il y a deux possibilités pour cette technique, soit le LIBS portable soit le LIBS fixe.

- En appareil fixe il y a le QUANTOM de Bertin Technologie. Il permet d'analyser la matière via « l'empreinte » du matériaux, placé sur un circuit il peut trier lui-même les RFB des autres plastiques, seul il faut séparer les plastiques à la main. Principalement à utiliser pour les flux d'écran DEEE (utilisable aussi pour les polymères mais attention à la taille).
- Bertin Technologie. LIBS Quantum. Consulté le 25 mai 2019. Disponible [en ligne] à l'adresse : <http://www.libs-quantom.fr/produit/quantom/>
- Il y a le spectromètre LIBS portable de l'entreprise LASER 2000. Il est possible de choisir la longueur d'onde du laser. Le brome absorbe à environ 130 nm.
- LASER 2000. Spectromètre LIBS. Consulté le 25 mai 2019. Disponible [en ligne] à l'adresse : <https://www.laser2000.fr/fr/spektroskopie/60525-spectrometre-libs-portable.html>
- Il y a le Spectromètre portable PolyMax qui utilise la technologie LIBS. Il y a d'autres appareils qui peuvent identifier les plastiques bromés et les autres plastiques.
- Talin Instrument. Produit Plastique. Consulté le 25 mai 2019. Disponible [en ligne] à l'adresse : <https://talinstruments.fr/Accueil/Produits/Plastique/plastique.php>
- Enfin Quantum RX qui propose différent spectromètre plus ou moins précis. Ils analysent tous les plastiques (seulement un plus pour les alliages et métaux). Ils peuvent tous voir le Brome.
- Quantum RX. Spectromètres DEEE. Consulté le 25 Mai 2019. Disponible [en ligne] à l'adresse : <https://quantum-rx.com/activite/deee/>

##### iv. XRF et XRT

- Quantum RX propose des modèles pour la XRF mais pas XRT, cependant aucun n'est pour les analyses plastiques.
- Généralement sur les sites pour les XRF et XRT ne sont pas sur les plastiques.

- La XRT est principalement utilisée pour voir des défauts sur des matières comme le fer mais aussi de la qualité des aliments ou encore de savoir si une personne porte des objets métalliques sur elle (passage dans les aéroports).

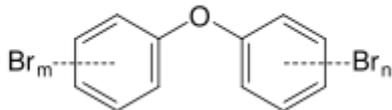
### 3. Les différents RFB et leur tri

Les retardateurs de flammes bromés représentent environ 30% des retardateurs de flamme sur le marché. Ils sont incorporés dans tout type de produit de consommation pour les rendre moins inflammables. Cependant une fois jeté, les RFB sont relâchés dans l'environnement et peuvent donc contaminer la chaîne alimentaire (eau, air, sol).

Il existe 5 types de retardateurs de flamme bromés qui sont sur le marché (sinon presque 200 produits bromés):

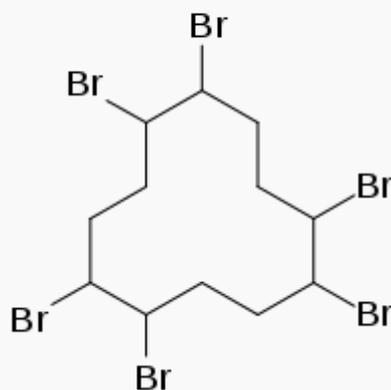
- Le polybromodiphényléther (PBDE) qui réunit pentabromodiphényléther (penta-BDE) ; l'octabromodiphényléther (octa-BDE) et le décabromodiphényléther (deca-BDE). Ces 3 retardateurs ont connu un usage commercial pendant la production et la commercialisation du penta-BDE et octa-BDE est interdit depuis 2004. En 2014, une demande de restriction pour le déca-BDE a été déposée par l'European Chemical Agency (ECHA). Ils sont utilisés dans les plastiques, textiles, moulages électroniques et circuits électriques.

#### Polybromodiphényléther



- L'hexabromocyclododécane (HBCDD) utilisé principalement en isolant thermique.

#### Hexabromocyclododécane



- le tétrabromobisphénol A (TBBPA)
- les polybromobiphényles (PBB)

- le TBBPA et le Déca-BDE sont les deux retardateurs de flammes bromés les plus couramment utilisés dans le monde.

#### Les techniques d'identifications :

- La NIR (spectroscopie infra-rouge) → elle est expliquée plus bas, elle peut-être utilisable pour les plastiques non-bromés.
- La spectrométrie de masse en laboratoire : c'est une technique permettant de déterminer la masse d'une molécule ou d'une association de molécule. Elle peut être utilisée en laboratoire.

#### 4. Elimination/Valorisation des RFB

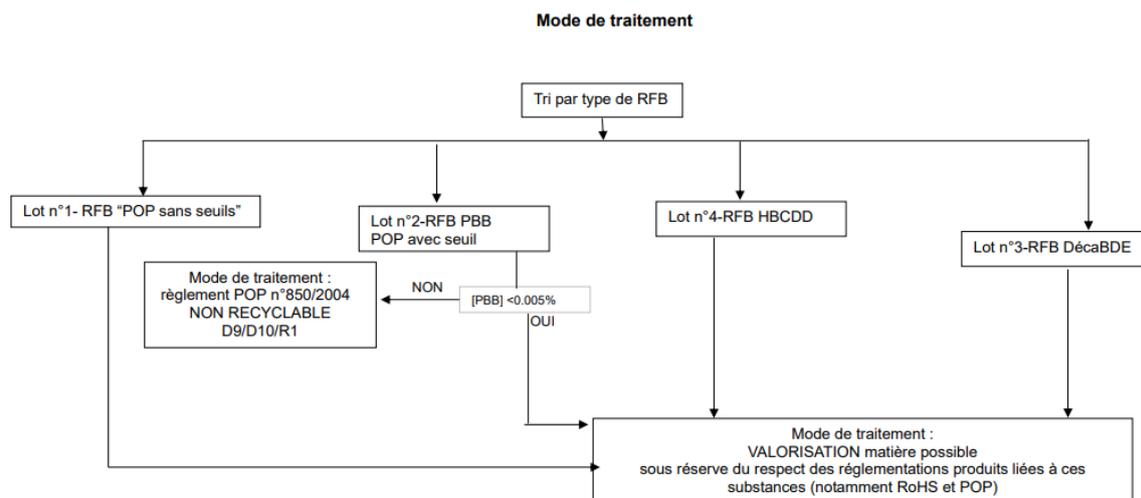
Pour faire l'objet d'une valorisation matière, les déchets de plastique issus des DEEE ne doivent pas contenir de RFB énumérées à l'annexe IV du règlement POP (polluants organiques persistants). En effet, pour les RFB « POP », à partir d'une certaine concentration, les seuls modes de traitement autorisés pour les déchets en contenant prévus à l'annexe V du règlement, sont :

- le traitement physico-chimique,
- l'incinération à terre,
- l'utilisation principale comme combustible ou autre moyen de produire de l'énergie.

Les opérations autorisées sur les déchets de plastiques issus du démantèlement sont conditionnées par le niveau de tri opéré :

- En cas d'impossibilité de tri, la présence ou non de RFB n'est pas connue et le type de RFB potentiellement présent ne peut être identifié. Aucune valorisation matière n'est autorisée et les fractions de déchets de plastiques doivent faire l'objet d'une gestion selon l'une des trois opérations susmentionnées.
- Un tri de niveau 1, qui consiste en un tri en fonction de la présence ou non d'élément Brome. Il permet d'écarter les RFB « POP » et ainsi avoir la possibilité de réaliser une valorisation matière. Ce niveau de tri est majorant puisqu'il écarte l'ensemble des molécules qui contiennent du brome.
- Un tri de niveau 2 qui consiste en un tri permettant de réaliser une séparation des fractions de déchets de plastiques en fonction du type de RFB présent. Ce niveau de tri permet de valoriser davantage les déchets de plastiques issus du démantèlement des DEEE.

Pour se faire une idée des différentes éliminations ou valorisations possibles selon le type de RFB, voici plusieurs exemples de traitement de lots contenant différents plastiques bromés.



### Traitement lot 1 contenant polyBDE hors décaBDE

Pour ce type de RFB n'existe aucune valeur seuil, ils peuvent donc faire l'objet d'une valorisation tant qu'aucune valeur seuil n'est fixée. Le traitement de ces déchets de plastiques peut être réalisé dans une installation de traitement de déchets non dangereux à partir du moment où la concentration de ces RFB n'excèdent pas les seuils de dangerosité associés à ces substances listés à l'article R541-10 du code de l'environnement

### Traitement lot 2 contenant PBB

Le PBB peut faire l'objet d'une valorisation ou d'une élimination si la concentration de la substance dans le déchet est inférieure à 0,005%, sous réserve du respect des réglementations relatives à la fabrication de produits et d'EEE (directive RoHS). Sinon les uniques modes de traitements autorisés sont le traitement physico-chimique, l'incinération à terre et l'utilisation principale comme combustible ou autre moyen de produire de l'énergie.

### Traitement lot 3 contenant décaBDE

Le règlement POP n°850/2004 n'interdit le recyclage de déchets plastiques contenant de tels RFB. Cependant, d'après la base ECHA contenant les informations sur les substances enregistrées fournies par les entreprises dans leurs dossiers d'enregistrements, le décaBDE est enregistré comme substance irritante. D'après le code de l'environnement (article R541-8), le déchet est dangereux s'il contient plus de 20% de décaBDE.

Il faut ensuite mesurer la valeur de concentration afin de la comparer aux seuils fixés dans l'article 541-8.

La valorisation des fractions de ces déchets est possible que le déchet soit dangereux ou non sous réserve du respect des réglementations relatives à la fabrication de produits et d'EEE (directive RoHS).

Traitement lot 4 contenant HBCDD

Le règlement POP n°850/2004 n'interdit le recyclage de déchets plastiques contenant de tels RFB. Néanmoins, une proposition de classification visant à le classer comme substance potentiellement toxique pour la reproduction est actuellement à l'étude, on considérera comme dangereux un plastique contenant plus de 5% de HBCDD.

D'après la base ECHA, le HBCDD est enregistré comme substance irritante et dangereuse pour l'environnement.

La valorisation des fractions de ces déchets est possible que le déchet soit dangereux ou non sous réserve du respect des réglementations relatives à la fabrication de produits et d'EEE (directive RoHS).

La liste de RFB présentée n'est pas exhaustive, en cas d'identification d'autres types de RFB dans les déchets de plastiques, la démarche d'identification de la réglementation applicable est à réaliser. Pour chaque type de RFB, il faut considérer la réglementation applicable en termes de gestion, mode de traitement, dangerosité et transfert. Il s'agit notamment du règlement n°850/2004 concernant les polluants organiques persistants, du règlement 1013/2006 concernant les transferts transfrontaliers et du règlement 1418/2007 concernant l'exportation de certains déchets destinés à être valorisés, des définitions des propriétés et des concentrations seuils associées et toute autre réglementation qui pourrait avoir un impact sur la gestion du RFB en présence.

La gestion des différents lots est présentée à titre d'exemple et permet d'illustrer la démarche. Le détenteur doit identifier les RFB présents ainsi que les synergistes potentiels et évaluer les propriétés de dangers associées à chacun.

**Annexe 5 – Liste des RFB et propriétés de dangers**

Type de RFB	Mentions de dangers (anciennement phrase de risques)	Seuils dangerosité associés décision de 2000 de la commission
HexaBB – PBB	Cancérogène catégorie 2 (IARC 1987)	0.1%
PentaBDE TetraBDE	Xn : R48/21/22 R64, Dangereux pour les organismes aquatiques : NR50/53 H400	25% -
HexaBDE HeptaBDE octaBDE	Toxique pour la reproduction : Repro.cat 2(R61) Repro cat3 (R62)	0.5% 5%
TBBPA	Dangereux pour les organismes aquatiques : NR50/53 H400	
décaBDE	Irritante (H319)	20%
HBCDD	Toxique pour la reproduction : repro cat3 (R62) Irritante : H319/H335/H315 Dangereux pour les organismes aquatique : NR50/53 H400/H410	5% 20%

Annexes :

Directive RoHS :

Directive européenne visant à limiter l'utilisation de six substances dangereuses, complétée par la directive de 2008 sur les déchets qui vise à homogénéiser les réglementations nationales. EN effet, les différences entre les politiques nationales sur la gestion des DEEE compromettent l'efficacité des politiques de recyclage.

Règlement POP ou CE n°850/2004 :

Concerne les polluants organiques ; a pour objectif la protection de la santé humaine et de l'environnement contre les POP en interdisant, éliminant le plus rapidement possible ou en limitant la production, la mise sur le marché et l'utilisation des substances visées par la convention de Stockholm sur les POP.

ECHA (agence européenne des produits chimiques)

L'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) s'emploie à sécuriser l'usage des produits chimiques. Elle veille à l'application de la législation innovante de l'UE sur ces substances, qui profite à la santé humaine, à l'environnement, à l'innovation et à la compétitivité en Europe.

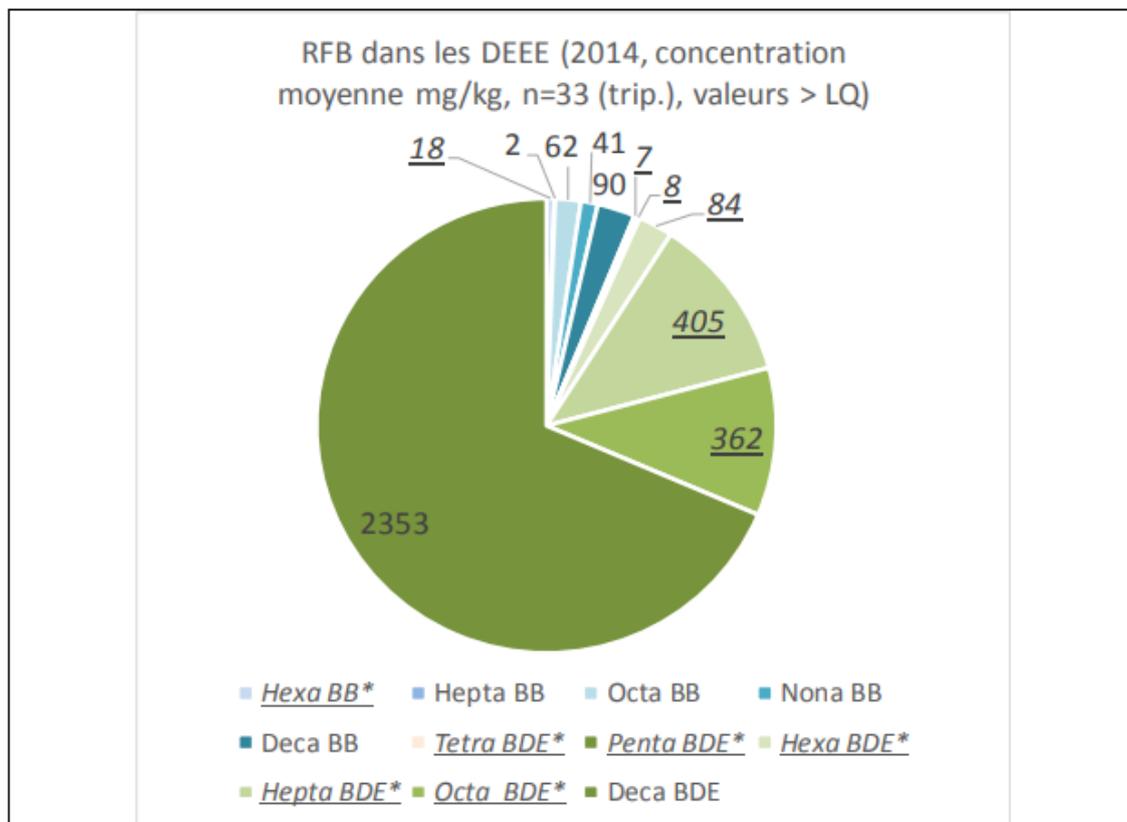


Figure 2 : Concentrations de retardateurs de flamme bromés dans les DEEE 2014 (PBBs et PBDEs < LQ non représentés, HBCDD et TBBPA non mesurés ; \* substances classifiées soulignées)

## C. Les techniques de tri des plastiques (hors plastique bromé)

Le tri et le recyclage des plastiques impliquent la mise en granule des différents plastiques. Celle-ci se fait après la séparation des plastiques contenant des bromés de ceux n'en contenant pas et avant d'établir un tri entre les différents plastiques non-bromés. Notre objectif est de répertorier les différentes techniques industrielles dans la détection et le tri des plastiques. Voici quelques des techniques les plus efficace dans le tri des plastiques :

### ➤ Méthodes sèches

#### 5. Tri par détection

##### e) *Les techniques IR*

##### v. Spectrométrie proche infra-rouge (NIR)

La spectrométrie proche infrarouge (« *Near infra-red* ») est basée sur l'analyse d'un spectre de réflexion dont la signature révèle la structure des molécules. Elle est donc capable de reconnaître les matériaux. Grâce aux progrès réalisés ces dernières années, le NIR est utilisé à grande échelle pour trier un nombre croissant de matériaux, en particulier :

- les polymères entre eux et les fibreux (papier, coton, textiles) entre eux
- les polymères, les fibreux et les inertes dans un flux mélangé. Elle permet en particulier de reconnaître le PVC et les autres chlorés.

On l'utilise couramment en combinaison avec un séparateur à courant de Foucault pour réaliser un tri complet sur des mélanges multi matériaux (par exemple des emballages).

Cependant, le NIR ne « voit » pas les métaux, les objets sombres, noirs (en particulier les pièces contenant du noir de carbone) les liquides (bouteilles pleines) et les déchets ayant la forme de rubans.

Le NIR est utilisable en laboratoire, en portatif et en continu.

##### vi. Thermographie infra-rouge moyen (MIR)

Le principe consiste à analyser la différence de température d'un objet avant et après éclairage par une source MIR. Le capteur détecte la dispersion de la chaleur en fonction de la matière et de l'épaisseur du matériau. La thermographie MIR apporte une réponse en matière de tri des papiers et cartons selon leur grammage. Le MIR reconnaît également les « non-papiers » comme les plastiques même noirs et les ELA.

##### f) *Les Rayons X*

##### vii. Rayon X par fluorescence (XRF)

Le principe de la fluorescence consiste à envoyer des rayons X sur les déchets à analyser. Ces rayons X « primaires » excitent les atomes, qui en retour émettent un rayonnement X « secondaire » (les atomes emmagasinent l'énergie puis la restituent sous forme de lumière à une autre longueur d'onde) dont le spectre est analysé par un spectromètre. Le spectre de réémission est caractéristique de la composition atomique élémentaire de l'échantillon et de la concentration massique de chaque élément.

Cette technologie est utilisée principalement pour l'analyse fine de la composition d'alliages métalliques et pour le tri d'alliages contenant des métaux avec des teneurs différentes. Elle permet d'effectuer une quantification de la masse totale de chacun des métaux contenus (*plomb, mercure, cadmium, chrome VI*).

Elle peut également reconnaître et mesurer d'autres atomes lourds comme le brome. Cependant, le XRF ne permet pas de déterminer la proportion des différentes molécules présentes contenant un élément considéré. Ainsi, on peut détecter la présence de retardateurs de flammes bromés dans les plastiques des DEEE mais on ne peut pas connaître le type précis de retardateur dont il s'agit.

Le XRF est utilisable en laboratoire, en portatif et en continu.

## 6. Technique de tri électrostatique

### g) Séparateurs électrostatiques industriels

Le séparateur couronne-électrostatique à tambour est le modèle le plus utilisé dans l'industrie. Il permet de séparer un mélange granulaire isolant-métal avec des puretés très proches de 100%. Dans ce type de séparateur, le champ électrique est créé entre deux électrodes et connectées au générateur haute tension et l'électrode tournante reliée à la terre.

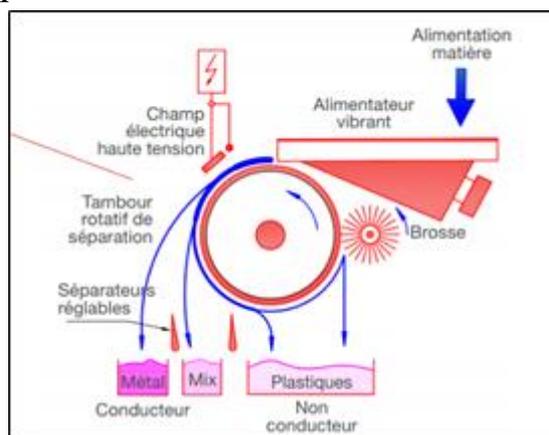


Fig.1 source :

[https://redoma.com/sites/default/files/ESS\\_180704\\_FR\\_high.pdf](https://redoma.com/sites/default/files/ESS_180704_FR_high.pdf)

La goulotte oscillante dépose le produit granulaire à séparer sur la surface de l'électrode, qui l'introduit dans la zone du champ électrique. Deux mécanismes de charge sont simultanément employés : "bombardement ionique" et "induction électrostatique". Le premier est destiné aux particules isolantes ; le deuxième implique seulement les particules conductrices.

Chargées par "bombardement ionique" dans la zone de décharge couronne, les granulés isolants adhèrent à la surface du tambour grâce à la force d'image électrique. Ils tombent dans la partie du collecteur qui leur est réservée lorsque la résultante des forces de pesanteur et centrifuge l'emportent sur la force d'image électrique. Pour assurer la chute de ces particules, certains séparateurs électrostatiques industriels sont équipés par une autre électrode couronne, appelée électrode de neutralisation, pour éliminer la charge acquise  $q$ . Les particules qui restent "collées" sont éliminées de la surface du tambour par une brosse.

Dans la zone de décharge couronne, les granules conducteurs perdent rapidement la charge à travers le cylindre relié à la terre. Ils acquièrent ensuite - par induction électrostatique

- une charge de signe opposé au potentiel des électrodes haute tension et seront attirés par celles-ci. Ces granules se retrouvent finalement dans la partie droite du collecteur.

## 7. Tri par différence de comportement face à la chaleur

Différentes techniques de séparation se basent sur la différence de tenue à la chaleur des matières plastiques. Chaque matière plastique présente sa propre plage de température de mise en œuvre. Si un mélange de déchets de matières plastiques se compose de matières ayant des températures de transformation suffisamment distinctes (de l'ordre de quelques dizaines de °C), elles peuvent être séparées par un procédé thermique. On trouve ainsi plusieurs procédés :

### *viii. Procédé par bande transporteuse chauffée ou par adhésion des particules sur une bande chauffante*

Ce procédé est basé sur le passage des mélanges de matières plastiques sur une bande transporteuse chauffée qui provoque le ramollissement du composé ayant la plus faible température de mise en œuvre et son adhérence sur cette même bande. Le second composé restant intact, il est simplement récupéré par un renversement de la bande.

### *ix. Procédé par auto-échauffement et agglomération*

Le mélange de plastiques subit un auto-échauffement jusqu'à une température suffisante pour agglomérer le plastique ayant la plus faible température de mise en œuvre. La taille des particules du plastique aggloméré augmentant, une opération de tamisage après refroidissement permet la séparation des composants

### *x. Procédé par séparation centrifuge à l'état fondu*

Ce procédé est basé sur les différences de températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de température de fusion ( $T_f$ ) pour les polymères cristallins, entre les matières plastiques, ainsi que leur différence de viscosité à l'état fondu. Un mélange de polymères est chauffé à une température supérieure aux  $T_g$  et  $T_f$  correspondantes au polymère pour lequel ces températures sont les plus hautes, mais inférieures à la température de dégradation de chacun des polymères présents.

Le mélange "fondu" est soumis à une force gravitationnelle importante (par exemple par centrifugation), ce qui permet d'obtenir les polymères séparés par couches, sans adhésion entre elles. En effet, les polymères ayant une viscosité à l'état fondu qui leur est propre, la force centrifuge va entraîner la migration plus ou moins rapide de ces derniers, d'où une structure finale en "strates" ou couches séparées.

Cette technique peut être appliquée aux divers polymères courants et techniques tels les *PE, PET, PP, PVC, Nylon, Polyesters...*

#### *xi. Procédé d'extrusion mettant en application la différence de viscosité à l'état fondu*

Ce procédé s'appuie sur la séparation de phase à l'état fondu qui s'opère lors des transformations par extrusion monovis lorsque deux polymères (ou plus) en mélange ont des viscosités à l'état fondu différentes. Le composé le plus fluide migre sur les bords du jonc extrudé et forme une "enveloppe", tandis que le composé le plus visqueux se concentre au "cœur" du jonc. Il se crée alors une structure enveloppe/noyau qui peut être séparée en deux fractions par l'utilisation d'une filière spéciale. Cela peut aussi conduire à la fabrication de fibres bicomposants avec un composant au cœur enveloppé d'un second composant à l'extérieur.

### ➤ Méthodes Chimiques

#### 8. Pyrolyse

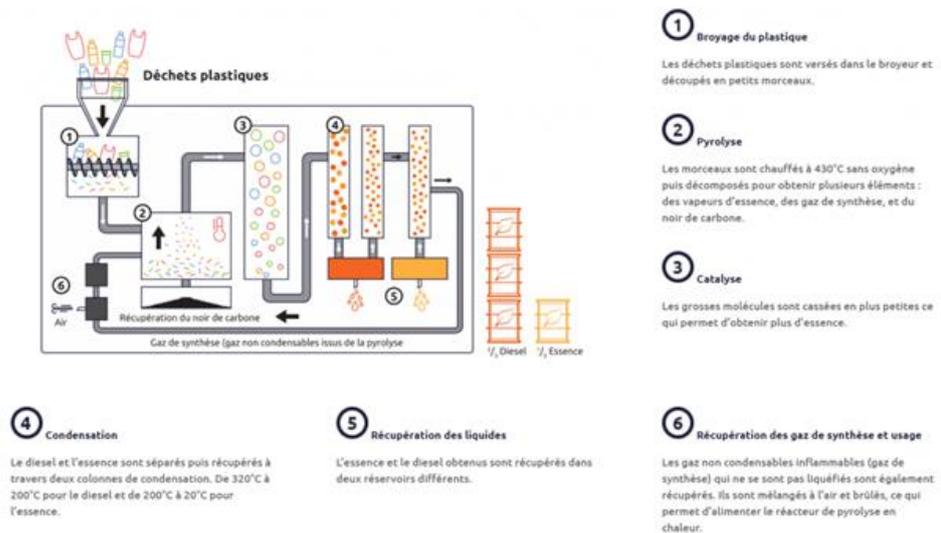
Cette méthode est un procédé de distillation qui consiste à transformer les plastiques en carburants afin de pouvoir les recycler.

Tout d'abord, les déchets plastiques passent par une première étape de chauffage pouvant aller jusqu'à 650°C afin de les transformer en gaz. Après cette étape, ces gaz vont être condensés afin de se transformer en carburant, le type de carburant ne va pas être le même suivant la température de condensation. En effet, entre 390°C et 170°C, le gaz condensé va produire du gazole, entre 210°C et 20°C, il va produire de l'essence et en dessous de 20°C, il va rester du gaz qui ne va pas pouvoir être condensé, il va donc servir à alimenter la chauffe du procédé.

Les carburants ainsi obtenus sont réutilisés pour alimenter les moteurs de bateau ou de voiture par exemple.

Voici par exemple, Plastic Odyssey un bateau qui comporte un container qui transforme les déchets plastiques jetés en carburant afin d'alimenter le bateau.

Vue de l'unité de plastique-carburant conteneurisée

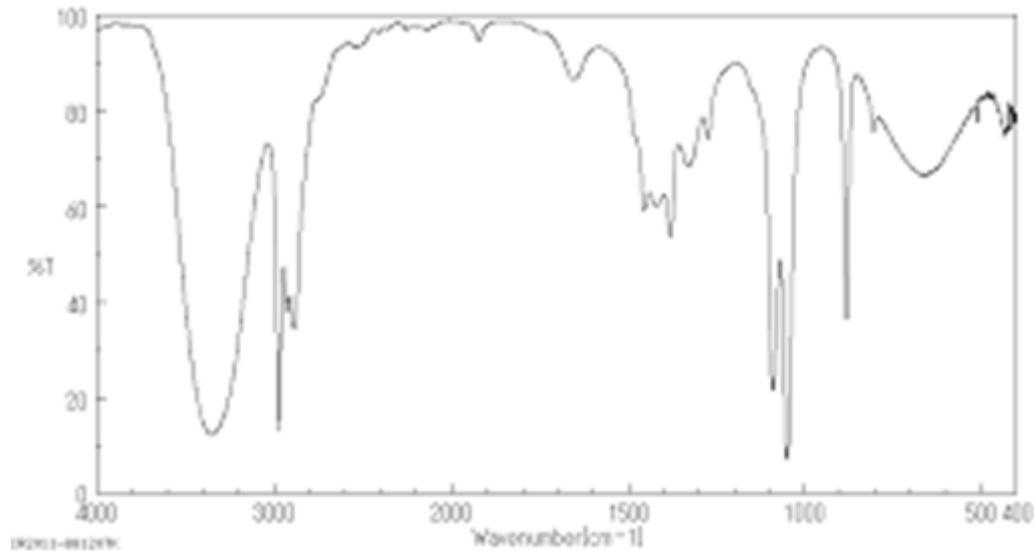


## 9. Hydrolyse

L'hydrolyse correspond à une réaction chimique au cours de laquelle il y a rupture d'une liaison avec une molécule d'eau

L'hydrolyse des matières plastiques correspond à une destruction de celles-ci par l'action de l'eau. Elle peut être assimilée à une attaque chimique. Dans des conditions extrêmes de température et de pression (état supercritique), l'eau peut être utilisée comme voie de recyclage des matériaux composites. L'hydrolyse de plastique s'effectue en présence de vapeur d'eau ainsi que de catalyseurs mais aussi en milieu basiques ou acides forts ce qui nécessite des températures et des pressions élevées suivies de plusieurs purifications successives afin d'obtenir un produit final satisfaisant

Le plastique étant un polymère, l'hydrolyse a pour but de dépolymériser certains plastiques en particulier le polyéthylène (PET). L'hydrolyse du PET peut par exemple se faire dans un ballon Bicol avec de la soude et du glycol et chauffé à reflux. Il faudra ensuite neutraliser la solution à  $\text{pH} \approx 7$  avant de filtrer la solution (Büchner) et d'analyser le solide obtenu en spectroscopie infrarouge. Voici un spectre IR type de la dépolymérisation d'un PET.



## 10. Glycolyse

Tout comme l'hydrolyse, la méthode de la glycolyse sert à dépolymériser le plastique qui est un polymère pour le recycler ensuite.

Contrairement à l'hydrolyse, la glycolyse n'a pas besoin d'oxygène pour avoir lieu, celle-ci est effectuée en milieu hétérogène, pour la dépolymérisation du PET par glycolyse, le PET est mélangé à une phase liquide un diol qui est présent en excès. Cette dépolymérisation est traduite par un phénomène de diffusion du diol dans les grains de polymère (PET). La vitesse de diffusion dépend de la surface et du degré, ces deux facteurs sont dépendants du temps que prend la glycolyse à s'effectuer. La dépolymérisation d'un polymère (ici le PET) peut également se faire en milieu homogène avec les solvants suivants : le naphthalène, le tétrachlorobenzène, le 2-chlorophénol, le dibenzyl, le dibenzyl éther et l'hexafluoroisopropanol, ici, pour le milieu homogène, le solvant choisi parmi ceux-ci est la naphthalène car c'est celui qui va le mieux réagir avec le PET, celui-ci est donc ajouté en excès comme pour le milieu hétérogène, il va ensuite être chauffé à 196°C pour ensuite introduire de l'éthylène glycol qui s'évapore à cette température. Cette glycolyse peut durer de 1 à 4 heures.

L'hydrolyse et la glycolyse sont des méthodes différentes mais ont le même but qui est de recycler les plastiques par dépolymérisation.

## ➤ Méthodes Humides

Techniques	Description	Avantages	Inconvénients
<b>Classification hydraulique</b>	- Basée sur la différence de densité des polymères	- Simplicité de mise en œuvre	- Faible sélectivité pour les plastiques fortement chargés - Quantité importante de liquide nécessaire - Ne permet pas la séparation du PET et du PVC
<b>Flottation sélective</b>	- Modification de l'hydrophobicité des matières à séparer - Matériaux traités avec des tensio-actifs puis suspendus dans l'eau	- Possibilité de séparer le PET du PVC - Faible coût d'exploitation, à condition de disposer d'un flux de déchets d'un volume élevé	- Solides finement divisés - Quantité importante de liquide nécessaire
<b>Dissolution sélective</b>	- Différence de solubilité des polymères dans des solvants organiques	- S'applique à tous types de plastiques	- Utilisation de solvants organiques et nécessité de les évaporer

### 11. Classification Hydraulique

Cette méthode est basée sur les différences de densité des plastiques. Dans cette technique, les plastiques qui doivent être séparés sont placés dans un fluide dont la densité se situe entre celles des matériaux, ce qui permet à un matériau moins dense de flotter et plus lourd à couler. L'eau est couramment utilisée pour les plastiques ayant un poids spécifique plus élevé.

L'avantage est que le mélange plastique est d'abord exposé au broyage humide, où les étiquettes en papier et la saleté sont éliminées et l'inconvénient est que la séparation peut être lente, difficile à contrôler et donner de faibles concentrations de produits de pureté. Cette technique ne permet pas la séparation du PET et du PVC, ainsi on peut combiner cette technique avec la flottation sélective.

### 12. Flottation sélective

Dans la technique de flottation sélective, les matériaux à séparer sont d'abord traités avec un agent tensioactif et ensuite mis en suspension dans l'eau et en raison de la réaction avec un surfactant, ces plastiques qui normalement s'enfonceraient dans l'eau sont en suspension.

Au moins une surface en plastique doit être hydrophile, car seule une séparation par flottation sélective peut l'observer. Cela rend la flottation sélective très difficile car tous les plastiques sont naturellement hydrophobes et flottera facilement avec l'ajout de bulles d'air. La technique de flottation sélective pour la séparation des plastiques qui impliquent la formation d'espèces hydrophiles à la surface du plastique sous l'effet d'une flamme peut être utilisée pour la séparation des matières plastiques. Dans une étude, il est observé que l'utilisation d'une flamme coudée est possible pour rendre les deux faces des plastiques hydrophiles. Le traitement à la

Code	Densité
ABS	1,04-1,12
PA-6	1,13
PA-6,6	1,14
PC	1,20
PE-HD	0,95
PE-LD	0,92
PET amorphe	1,30
PET cristallin	1,40
PMMA	1,18
PP	0,91
PS « cristal »	1,05
PVC rigide	1,38

flamme produit une augmentation de la teneur en oxygène de la couche superficielle. L'une des méthodes couramment utilisées pour préparer les plastiques est le conditionnement chimique avec un agent chimique. Le MC (méthylcellulose) molécules comme agent chimique, sépare sept plastiques à savoir les POM, PVC, PET, PET, PMMA, PC, PS et ABS en trois groupes selon le flottement. La molécule MC absorbés sur la surface plastique expose certain de leurs groupes polaires orientés vers la phase aqueuse, donc rend la surface du plastique hydrophile. Dans le procédé de séparation par voie humide, les particules hydrophiles sont différenciées par l'eau tandis que les particules hydrophobes sont sélectionnées par les huiles et les bulles d'air. Travaux de flottation par mousse correctement lorsqu'il y a une différence dans les propriétés de la surface.

L'un des principaux avantages de la flottation sélective est qu'il sépare le PET du PVC. Le PVC et le PET sont tous deux hydrophobes, en ajoutant des réactifs appropriés qui absorbent à la surface du PVC et du PET peuvent rendre le PET hydrophile tout en conservant l'hydrophobicité du PVC. Ainsi, le PVC flotte et le PET s'enfonce. On utilise ici l'acide tannique comme agent chimique.

### 13. Dissolution sélective

Il s'agit de la dissolution par lots de plastiques mélangés à l'aide de solvants. Les polymères ont une solubilité différente dans les composés organiques (différences amplifiées par l'action de la température). Différentes étapes comme rendre soluble le composé, puis le faire précipitations, puis les filtrations et enfin l'évaporation des solvants permettent une séparation complète des polymères par un contrôle minutieux de la température et la sélection des polymères selon les solvants approprié. Chaque polymère peut être séparé d'un mélange complexe, de contaminations telles que la saleté ou la terre. L'inconvénient de cette technique est la quantité de solvants utilisés, même si la plupart des solvants sont recyclés au cours du processus. Les solvants les plus efficaces sont le xylène et n-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP).

## V. Conclusion

---

Le tri des plastiques prend de plus en plus d'importance dans le recyclage, et plus spécialement la séparation des plastiques bromés, ou retardateurs de flamme bromés. En effet, ils sont aujourd'hui connus pour leurs effets néfastes sur la santé et l'environnement, et font donc l'objet de différentes normes et lois afin d'être neutralisés ou recyclés correctement. C'est pour cela que Envie Strasbourg nous a donné la problématique suivante : identification des plastiques et tri des plastiques bromés sur une chaîne. Pour y répondre, nous avons cherché différentes méthodes d'identification des plastiques bromés. D'après nous, la méthode la plus adaptée et avantageuse sera le LIBS, pour séparer les bromés des autres plastiques. C'est aussi cette méthode qui est utilisée dans les autres entreprises. Lors de cette étape, les plastiques ne sont pas encore broyés pour simplifier la tâche.

D'après cette étude il paraît pertinent de commencer par une classification hydraulique afin d'identifier et séparer les plastiques en dehors des alliages de différents plastiques du PET et du PVC. On enchainera ensuite sur une flottation sélective à l'aide d'agent chimique sur le PET et le PVC afin de les distinguer l'un de l'autre. Les alliages peuvent surement être dépolymérisés par hydrolyse ou glycolyse.

Ceci est donc la chaîne que nous recommandons pour répondre à la problématique d'Envie Strasbourg pour trier leurs différents plastiques au mieux.

## VI. Bibliographie

---

### D. Les sources pour les plastiques bromés

Service national d'assistance réglementaire POP, *Règlement CE n°850/2004*. 2004. (consulté le 23 mai 2019). Disponible sur <https://pop-info.ineris.fr/reglementation-pop>

Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, *Circulaire du 30 novembre 2012 relative à la gestion des plastiques issus des déchets d'équipements électriques et électroniques*. 30.11.2012. (Consulté le 5 mai 2019) Disponible sur [http://circulaires.legifrance.gouv.fr/pdf/2012/12/cir\\_36228.pdf](http://circulaires.legifrance.gouv.fr/pdf/2012/12/cir_36228.pdf)

Actu environnement, *Réglementation sur le DEEE*. 01.09.2006 (Consulté le 16 mai 2019). Disponible sur [https://www.actu-environnement.com/ae/dossiers/DEEE/reglementation\\_sur\\_les\\_DEEE.php4](https://www.actu-environnement.com/ae/dossiers/DEEE/reglementation_sur_les_DEEE.php4)

European Chemicals Agency, *Base de données de l'inventaire C&L*. (Consulté le 25 mai 2019). Disponible sur <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database>

Code et lois, *Code de l'environnement*. 04.02.2012 (consulté le 25 mai 2019). Disponible sur <http://codes-et-lois.fr/code-de-l-environnement/toc-partie-reglementaire>

[PDF] (consulté le 25 mai 2019). Disponible sur: [http://www.critt.fr/dbimages/document/fichier/474/atelier3\\_tri\\_libs\\_MB.pdf](http://www.critt.fr/dbimages/document/fichier/474/atelier3_tri_libs_MB.pdf)

[PDF] (consulté le 25 mai 2019). Disponible sur: <http://www.critt.fr/dbimages/document/fichier/335/LIBS.pdf>

LIBS FRANCE, [en ligne] (consulté le 25 mai 2019). Disponible sur:

<http://www.libs-france.com/index.php/qu-est-ce-que-la-libs/le-principe>

Cancer Environnement. Retardateur de Flamme Bromé. Consulté le 27 Mai 2019. Disponible [en ligne] à l'adresse : <https://www.cancer-environnement.fr/499-Retardateurs-de-flamme.ce.aspx>

EFSA Europe. Brominated flame retardant. Consulté le 27 Mai 2019. Disponible [en ligne] à l'adresse : <http://www.efsa.europa.eu/fr/topics/topic/brominated-flame-retardants>

FR Académic. PolyBDE. . Consulté le 27 Mai 2019. Disponible [en ligne] à l'adresse : <https://fracademic.com/dic.nsf/frwiki/1352907>

Wikipédia. Hexabromocyclododécane. Consulté le 27 Mai 2019. Disponible [en ligne] à l'adresse : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Hexabromocyclodod%C3%A9cane>

Masse-spec. Spectro de masse. Consulté le 27 Mai 2019. Disponible [en ligne] à l'adresse : <https://masse-spec.fr/>

Wikipédia. Radiologie industrielle. Consulté le 27 Mai 2019. Disponible [en ligne] à l'adresse : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Radiologie\\_industrielle](https://fr.wikipedia.org/wiki/Radiologie_industrielle)

ASN. Radiographie industrielle. Consulté le 27 Mai 2019. Disponible [en ligne] à l'adresse : <https://www.asn.fr/Professionnels/Activites-industrielles/Radiographie-industrielle>

Wikipédia. Brome. Consulté le 27 Mai 2019. Disponible [en ligne] à l'adresse : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Brome>

HAL Archives ouvertes. L'absorption de la lumière par le brome et l'iode. Consulté le 27 Mai 2019. Disponible [en ligne] à l'adresse : <https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00205384/document> PDF

## E. Les sources pour les différentes techniques de tri de plastiques

Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie. *Enquête sur l'état de l'art et les perspectives des techniques de tri automatique des déchets*. Août 2003. [PDF] (consulté le 20 mai 2019, p21-22). Disponible sur: <http://www.enviroplast.org/images/guides/Tri-automatique-dechet-rapport.pdf>

J.-J. ROBIN - CEREMAP. *ETAT DE L'ART CONCERNANT LES METHODES DE TRI DES MATIERES PLASTIQUES*. ETUDE N° 96-0901/1A. Mars 1998. [PDF] (consulté le 25 mai 2019, p22, 28-29, 35-36). Disponible sur: [https://www.record-net.org/storage/etudes/96-0901-1A/rapport/Rapport\\_record96-0901\\_1A.pdf](https://www.record-net.org/storage/etudes/96-0901-1A/rapport/Rapport_record96-0901_1A.pdf)

AJI-Europe – Christian Delavelle. *ETAT DE L'ART DES TECHNOLOGIES D'IDENTIFICATION ET DE TRI DES DECHETS*. Septembre 2012. [PDF] (consulté le 25 mai 2019, p65-66, 74-79). Disponible sur: [https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/87753\\_rapport-ajeurope-technologies-de-tri.pdf](https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/87753_rapport-ajeurope-technologies-de-tri.pdf)

*Recyclage du polyéthylène par glycolyse* : [http://lodel.irevues.inist.fr/dechets-sciences-techniques/docannexe/file/595/dst\\_1996\\_2\\_14.pdf](http://lodel.irevues.inist.fr/dechets-sciences-techniques/docannexe/file/595/dst_1996_2_14.pdf)

*Futura science définition de l'hydolyse* <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/molecule-hydrolyse-17292/>

*Low tech, Pyrolyseur de plastique*: [http://lowtechlab.org/wiki/Pyrolyseur\\_de\\_plastique](http://lowtechlab.org/wiki/Pyrolyseur_de_plastique)

*Cetim cermat, Les modes de dégradation propres aux matières plastiques*: <http://www.cetim-cermat.com/medias/documents-actualite/02--1--les-modes-de-d-gradation-propres-aux-mati-res-plastiques--mode-de-compatibilit--.pdf>

Critt : Techniques de tri / séparation des matières plastiques : avantages, limitations et nouveautés technologiques

Publié le 28/09/2011

Consulté du 20/04/2019 au 28/05/2019

Disponible en ligne sur : [http://www.critt.fr/dbimages/document/fichier/474/atelier3\\_tri\\_libs\\_MB.pdf](http://www.critt.fr/dbimages/document/fichier/474/atelier3_tri_libs_MB.pdf)

Sorting of plastic waste for effective recycling Article · January 2015

Int. Journal of Applied Sciences and Engineering Research, Vol. 4, Issue 4, 2015© 2015 by the authors – Licensee IJASER- Under Creative Commons License 3.0 Research article

Publié le 22/07/2016

Consulté du 20/04/2019 au 28/05/2019

Disponible en ligne sur : <https://www.researchgate.net>