

# Etude de la technique LIBS en vue du tri des vitrocéramiques dans les déchets verriers

<sup>1</sup>Marc Georges, <sup>1</sup>Alain Carapelle, <sup>1</sup>Johan Mombaerts, <sup>2</sup>Gaëlle Janssens, Sylvie Meekers, <sup>3</sup>Jean-Pierre Delande

<sup>1</sup>Centre Spatial de Liège - Université de Liège, Liege Science Park, B-4031 Angleur, Belgique, tél : +32-(0)4-367666, courriel : [mgeorges@ulg.ac.be](mailto:mgeorges@ulg.ac.be)

<sup>2</sup>Fost Plus, Rue Martin V, 40, 1200 Bruxelles, tél : +32-(0)2-7750350

<sup>3</sup>FilGLASS, Promenade de l'Alma 53-55, 1200 Bruxelles, tél : +32-(0)2- 6480140

## RESUME

Nous présentons les principaux résultats d'une étude qui vise à montrer les possibilités de la technique LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) pour détecter la présence d'éléments spécifiques qui permettent de distinguer de la vitrocéramique présente dans des déchets verriers. Sur base d'un instrument de laboratoire, nous avons trouvé une série de raies qui permettent effectivement de distinguer les deux classes de matériaux. Nous avons étudié divers paramètres du laser pour analyser la possibilité d'une implémentation industrielle.

## 1. INTRODUCTION

Le tri de la vitrocéramique dans les déchets verriers est une question importante en vue du recyclage du verre. En effet, la présence de vitrocéramique dans les déchets de verre est critique car elle peut endommager les machines de formage des articles en verre creux, étant donné la viscosité élevée des résidus de vitrocéramique fondant à une température plus élevée que celle du verre. La vitrocéramique ne peut être triée par des méthodes optiques classiques car son aspect extérieur est identique à celui du verre. Actuellement, le tri est fait visuellement et manuellement, sur base de la forme des débris caractéristiques des produits réalisés en vitrocéramique (par exemple plats ou plaques de cuissons électriques).

La seule alternative est une analyse rapide de la présence d'éléments caractéristiques de la vitrocéramique. Un article récent d'un groupe verrier américain fait mention de la spectroscopie LIBS pour détecter la présence et la proportion de Strontium [1] qui caractérise une vitrocéramique particulière et d'appliquer la technique pour mesurer la qualité de leur produit en cours de production.

La technique LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) est une technique d'analyse spectroscopique du rayonnement émis par le plasma émis lors de l'ablation localisée de matériau hors d'un échantillon éclairé par un faisceau laser suffisamment concentré [2]. Le spectre d'émission généré par ce plasma s'étend de l'ultraviolet au proche infrarouge. Les raies d'émission sont des signatures des constituants de l'échantillon. Leurs intensités donnent accès aux concentrations relatives de ces constituants. La spectroscopie LIBS permet donc une analyse en temps réel, qualitative et quantitative de la composition atomique de l'échantillon.

Les progrès réalisés dans la technologie des lasers, en particulier des lasers impulsionsnels, permettent d'envisager des solutions peu encombrantes et compatibles avec un environnement industriel. Il est, par exemple, réaliste de concevoir des chaînes de tri ou production contrôlées par une méthode de diagnostic basée sur la technologie LIBS [3,4].

Un atout de la spectroscopie LIBS est sa facilité d'utilisation. L'analyse ne demande aucune préparation de l'échantillon ou du matériau testé. Elle peut être appliquée à des échantillons situés à des distances allant du millimètre à quelques dizaines de mètres [5].

Nous présentons ici une étude qui vise à trouver

- quels éléments sont systématiquement présents dans les vitrocéramiques que l'on trouve chez les trieurs de verre afin d'assurer une détection univoque de ces matériaux,
- quels sont les paramètres laser utiles pour arriver à détecter ces éléments et, par extension, de pouvoir ultérieurement définir un système de tri automatisé.

Ce projet est financé par Fost Plus, organisme agréé belge qui est chargé de coordonner et de financer les collectes sélectives, le tri et le recyclage des emballages ménagers. L'initiateur de ce projet est la société FilGLASS, filiale "matériaux" de Fost Plus, qui a pour mission d'assister Fost Plus sur le plan technique et notamment en ce qui concerne les problématiques de tri et de recyclage.

## 2. DESCRIPTION DU MONTAGE

La Figure 1 montre le schéma de principe de l'ensemble du montage. Le laser impulsionnel est de type YAG Q-switch, de la firme COHERENT, modèle Infinity. Dans le mode d'émission fondamentale (en infrarouge 1064 nm), les impulsions ont une énergie qui peut aller de 0 à 500 mJ, modifiable par l'utilisateur. Dans le mode à fréquence doublée (lumière verte 532 nm), l'énergie est typiquement la moitié de l'infrarouge. Pour les premières expériences, le laser est dans le mode à 532 nm, les impulsions lumineuses ont une durée de 3,5 nanosecondes. Le taux de répétition des impulsions peut être choisi par l'utilisateur de 0,1 à 30 Hz.

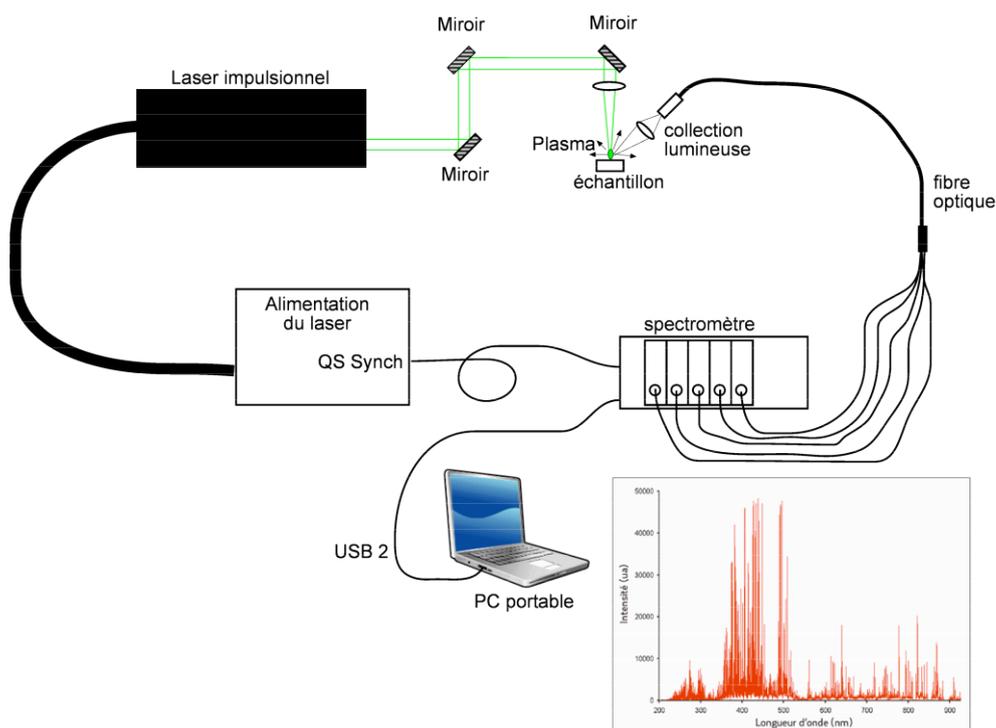


Figure 1. Schéma d'ensemble du montage expérimental

Un montage optique a été effectué avec plusieurs miroirs de renvoi qui permettent d'élever le faisceau avant de le faire redescendre sur l'échantillon. Cela a été nécessaire vu la trop faible hauteur initiale du laser et du fait que nous devons placer une lentille de focalisation du faisceau pour faire converger le spot laser sur l'échantillon afin de créer le plasma.

Cependant, pour accéder à la spectroscopie LIBS, la capture du spectre se fait durant la création d'un plasma qui a une durée de vie ultrabrève (quelques microsecondes), le spectromètre doit donc être déclenchable par le laser. De plus, la résolution des spectromètres LIBS doit être importante pour pouvoir distinguer des raies voisines provenant d'éléments chimiques distincts présents dans le plasma. Un spectromètre Avantes à 5 canaux a donc été utilisé. Les 5 canaux couvrent les bandes suivantes (les résolutions sont indiquées) :

- Canal 1 : 197 nm - 321 nm (résolution = 0,12 nm)
- Canal 2 : 307 nm - 414 nm (résolution = 0,1 nm)
- Canal 3 : 403 nm - 546 nm (résolution = 0,14 nm)
- Canal 4 : 535 nm - 657 nm (résolution = 0,12 nm)
- Canal 5 : 653 nm - 743 nm (résolution = 0,09 nm)

Un ordinateur PC portable a été interfacé au spectromètre via un port USB2 afin de contrôler le fonctionnement de celui-ci ainsi que l'acquisition des mesures (logiciel Avantes AVASOFT Plus). Le logiciel Plasus de détection automatique des raies est aussi installé sur le PC.

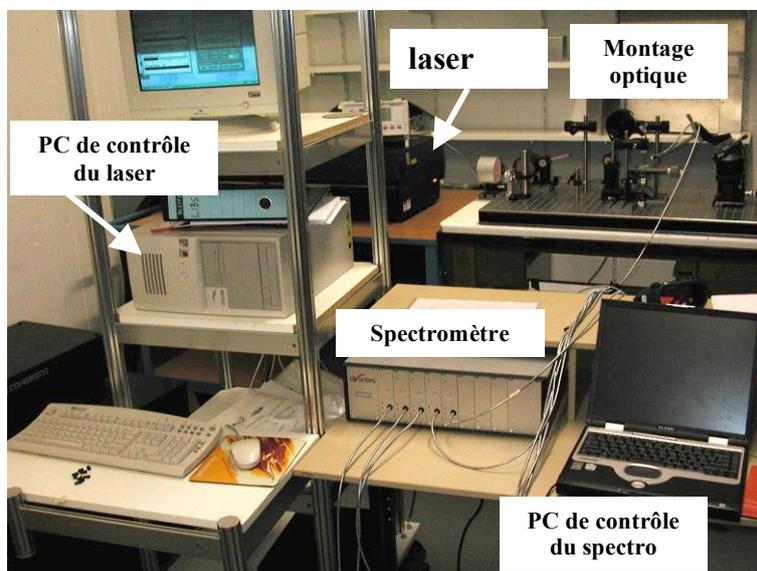


Figure 2. Schéma d'ensemble du montage expérimental

### 3. ECHANTILLONS DE REFERENCE

#### 3.1 Echantillons de verre

Des analyses sur plus de vingt échantillons de verres ont été réalisées. Ces verres sont des débris trouvés autour des conteneurs de récolte de verre ou dans des poubelles domestiques. Certains verres particuliers tels les flacons de médicaments ont été récoltés en pharmacie. Dans l'étude menée, aucune spécificité spectrale flagrante n'a été observée excepté l'intensité du signal variant selon les échantillons. Afin d'alléger les graphiques qui vont suivre, seuls ces huit échantillons ont été choisis de façon à ce qu'ils soient représentatifs des différentes familles de verres collectés pour nos analyses.

Tableau 1. Huit échantillons représentatifs des verres récoltés et classés en différentes familles

échantillon	Image	Description
Verre 1		Lame de verre de laboratoire
Verre 2		Bouteille de médicament
Verre 3		Verre de couleur verte
Verre 4		Verre de couleur brune

Verre 5		Verre de couleur brune
Verre 6		Verre incolore
Verre 7		Verre incolore
Verre 8		Verre incolore de bocaux

### 3.2 Echantillons de vitrocéramiques

Nous avons reçu divers échantillons de vitrocéramiques récoltés par FilGLASS auprès de centres de recyclage. Il est à noter qu'un échantillon, initialement reçu comme vitrocéramique s'est avéré être un verre après analyse. En effet, nous obtenions un spectre caractéristique aux verres. Nous avons donc fait chauffer un morceau de l'échantillon jusqu'à fusion, la température relevée étant proche de 1000°C, nous avons donc conclu qu'il s'agissait effectivement de verre. La température de fusion d'une vitrocéramique est supérieure à 1500°C.

**Tableau 2. Echantillons de vitrocéramiques**

échantillon	Image	Description
Vitrocéramique 1		Vitrocéramique transparente jaune pâle
Vitrocéramique 2		Vitrocéramique provenant d'un plat pour cuisson au four brun clair
Vitrocéramique 3		Vitrocéramique provenant d'un plat pour cuisson au four brun
Vitrocéramique 4		Vitrocéramique provenant d'un plat pour cuisson au four couleur rosée
Vitrocéramique 5		Vitrocéramique de couleur brune
Vitrocéramique 6		Vitrocéramique incolore
Vitrocéramique 7		Vitrocéramique noire (plaque de cuisson)
Vitrocéramique 8		Vitrocéramique blanche opaque

#### 4. RAIES CARACTERISTIQUES

Nous avons identifié un ensemble unique de longueurs d'onde qui permet de distinguer précisément les vitrocéramiques des verres. La Figure 3 montre les spectres de 8 échantillons de verres et de 9 échantillons de vitrocéramiques. On voit qu'il existe un groupe de raies présentes (longueurs d'ondes  $\lambda_{G1}$ ,  $\lambda_{G2}$ ,  $\lambda_{G3}$  et  $\lambda_{G4}$ ) qui sont seulement présentes dans les verres et des raies (longueurs d'ondes  $\lambda_{V1}$  et  $\lambda_{V2}$ ) qui sont seulement présentes dans les vitrocéramiques.

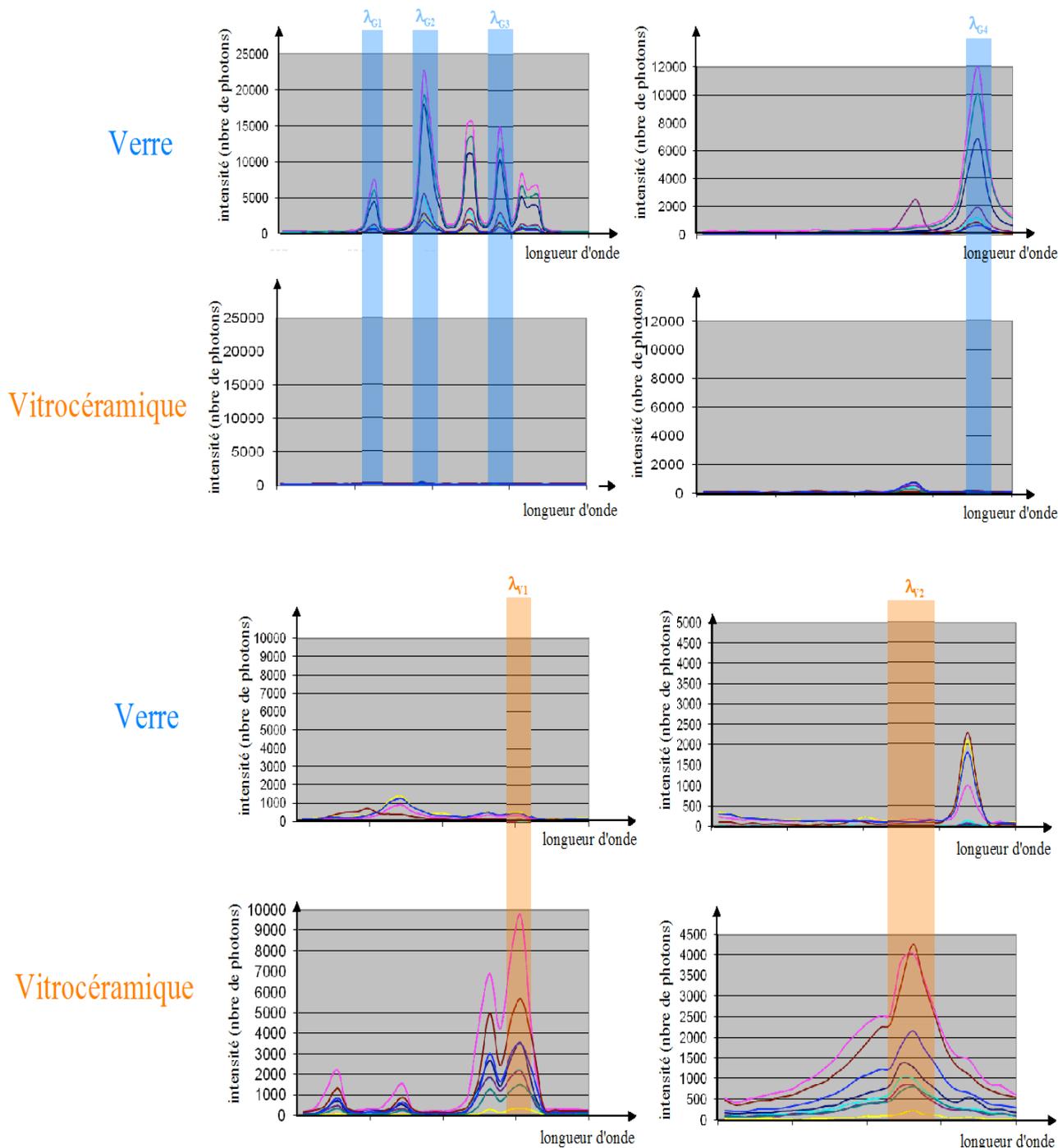


Figure 3. Spectres LIBS d'échantillons de verres et de vitrocéramiques

## 5. ETUDE DES PARAMETRES LASER UTILES

### 5.1 Energie laser minimum pour obtenir un signal exploitable

La puissance fournie par le laser joue un rôle important sur la qualité du signal: au plus l'énergie est élevée, au plus l'intensité des raies est importante. Cela se comprend aisément du fait que plus de matière est enlevée à l'échantillon et donc la quantité de plasma générée est supérieure, avec comme conséquence une émission de raies plus importante.

Nous nous sommes fixés un seuil d'intensité de raies telle que celles-ci se détachent clairement du bruit de fond. Sur base des raies intéressantes observées pour différencier les verres des vitrocéramiques, nous avons fixé cette intensité-seuil à 500.

Le principe de l'expérience est de considérer le verre ayant le plus faible signal, le verre 8, et de baisser l'énergie du laser jusqu'à ce que le pic de référence atteigne la valeur de 500 en intensité.

Pour cette valeur, l'énergie fournie par impulsion à la longueur d'onde laser de 532 nm est de 12,5 milliJoules au niveau de l'échantillon.

### 5.2 Délai d'intégration

Le délai d'intégration ("delay time integration") est un paramètre que l'on peut spécifier dans le logiciel de contrôle du spectromètre Avantes. Il permet d'établir un retard entre l'émission d'une impulsion laser et l'acquisition des spectres. Comme on peut l'observer sur la Figure 4, la valeur de 1,28  $\mu$ s est celle qui permet de maximiser l'intensité des raies (courbe en rouge).

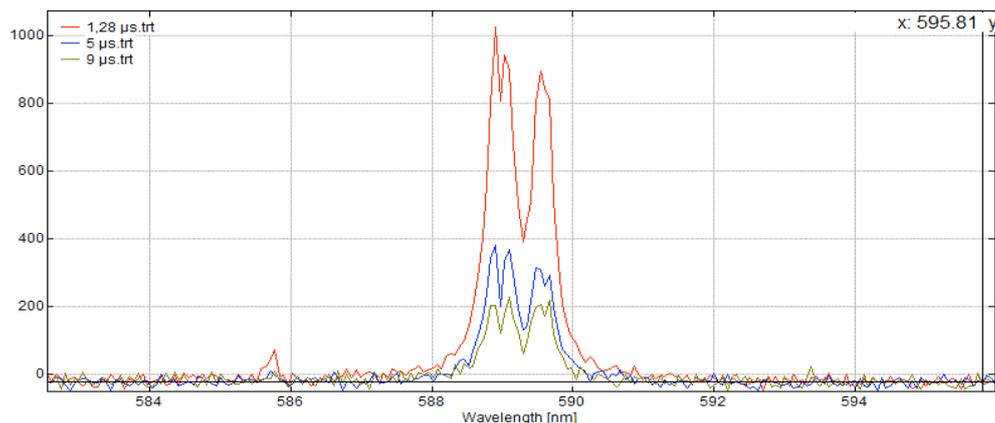


Figure 4. Spectre LIBS en fonction de la valeur du délai d'intégration

### 5.3 Nombre d'impulsions laser en un point

Pour chaque échantillon, le nombre d'impact laser a été fixé à 10, de façon à observer à quelle impulsion on obtient le meilleur signal. Les mesures sont effectuées une fois que le laser est stable. L'analyse débute dès la première impulsion.

Après que tous les échantillons, verres et vitrocéramiques, furent analysés selon la procédure expliquée précédemment, on observe que le signal de meilleure qualité est obtenu généralement à la Mesure N°3. Le détail des résultats est donné dans le Tableau 3.

Tableau 3. Mesure pour laquelle on obtient le meilleur signal pour chaque échantillon

N°échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8
Verre	2	3	2	2	3	3	3	2
Vitrocéramique	2	3	2	2	3	3	3	3

On peut expliquer que l'on obtient un meilleur signal vers la 3<sup>ème</sup> mesure, par le fait que les premières impulsions «nettoient» le matériau à analyser. Au-delà, le laser dégrade la surface du matériau au fil des impulsions, et il y a moins de plasma généré (et donc l'intensité des raies diminue).

#### **5.4 Longueur d'onde du laser**

Les études présentées ci-dessus utilisent toutes le laser YAG à la longueur d'onde de 532 nm (lumière verte). Cependant, ce laser émet à la base une lumière infrarouge à 1064 nm. La longueur d'onde verte est obtenue en plaçant dans la cavité laser un cristal "doubleur de fréquence" qui a pour effet de diviser par 2 la longueur d'onde initiale.

Il était donc intéressant de comparer ce qu'on obtient en utilisant cette lumière infrarouge car l'énergie du laser est plus importante en infrarouge qu'en vert (on perd généralement 50% de l'énergie des impulsions lors du processus de doublage en fréquence).

Ceci dit, l'utilisation de la lumière verte est plus confortable car elle nous permet de visualiser le faisceau, ce qui est impossible en infrarouge.

Lorsque l'on passe à la longueur d'onde de 1064 nm, il faut adapter le montage pour cette longueur d'onde, notamment les miroirs, la lentille de focalisation. D'après la documentation du laser utilisé, la durée d'impulsion pour cette longueur d'onde est de 3,5 ns. (Nous avons une durée d'impulsion de 3 ns à 532 nm).

Les analyses ont été faites sur l'échantillon 7 de vitrocéramique et l'échantillon 3 de verre, ceux pour lesquels nous avons obtenu les meilleurs spectres pour ces deux matériaux.

Les spectres obtenus sont les mêmes que ceux relevés pour une longueur d'onde de 532 nm. La seule différence, vient de l'énergie fournie pour analyser les échantillons. Il faut apporter plus d'énergie à 1064 nm pour obtenir des pics de même intensité qu'à 532 nm. L'énergie mesurée pour avoir la même qualité de signal que dans l'étude spectrale est de 65 milliJoules contre 52 milliJoules à 532 nm.

La valeur relevée n'est qu'une approximation, étant donné que le réglage du positionnement du matériel est effectué manuellement et que les composants optiques sont différents.

Par la même méthode que dans le chapitre précédent, nous avons évalué l'énergie minimale à fournir pour obtenir un signal exploitable. Pour cette longueur d'onde, il est nécessaire d'avoir une énergie de 21 milliJoules par impulsion pour que le pic caractéristique du verre à  $\lambda_{G1}$  nm du verre 8 soit d'une intensité supérieure à 500. Cette valeur est à comparer aux 12,5 milliJoules nécessaires pour le laser à 532 nm.

Nous en concluons qu'il faut plus d'énergie laser en infrarouge qu'en lumière verte pour générer le même plasma.

#### **5.5 Possibilités futures**

Comme nous connaissons les raies qui permettent d'identifier les vitrocéramiques, on peut réaliser un système simplifié qui n'observerait et mesurerait que les raies en question. Pour ce faire on pourrait utiliser un système de filtre spectral et une photodiode avec une électronique simple. La figure suivante illustre le système proposé.

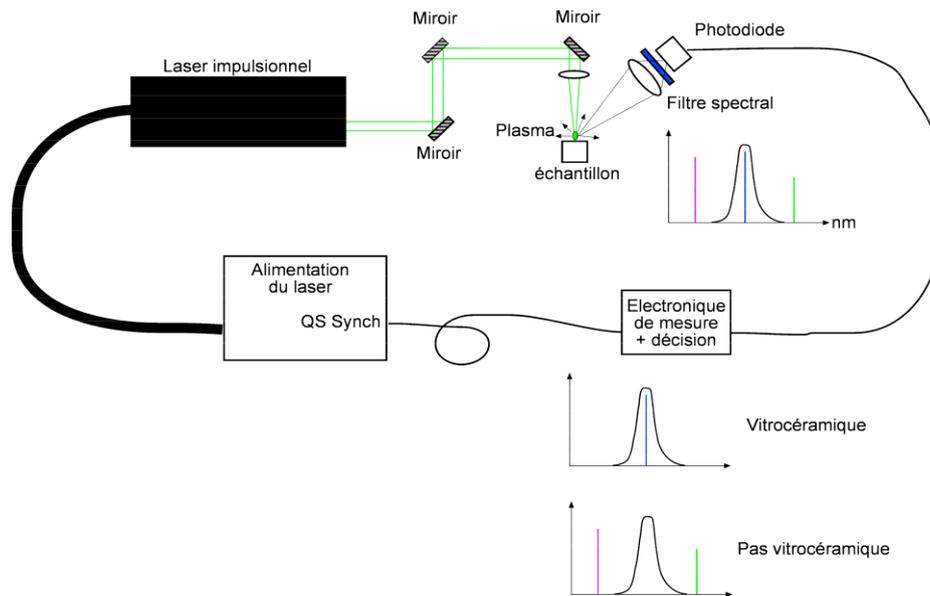


Figure 5. Schéma global d'un système de détection d'une raie sur base d'un filtre spectral

Un système de détection tel que celui décrit ci-dessus pourrait être implémenté dans des systèmes très variés, soit un petit système compact et portable, soit un système industriel fixe.

## 6. CONCLUSIONS

Nous avons montré au travers de ce projet que la LIBS permet de différencier sans problèmes les vitrocéramiques des verres. Sur base d'un grand nombre d'échantillons de tels matériaux, tels qu'ils se présentent avant tri, nous avons établi une liste de raies spectrales représentatives de chacune des deux classes.

Nous avons ensuite étudié les paramètres laser utiles qui permettent de générer des raies spectrales exploitables. Sur base de ces résultats, nous pouvons proposer un système de détection simplifié pour des développements industriels futurs.

## 7. RÉFÉRENCES

- [1] J.C. Craparo, A. Weisberg, R. De Saro, "New technique developed to measure glass batch, sort cullet", American Ceramic Society Bulletin, Vol. 85, N°3, p.33-37, mars 2006
- [2] X. Hou, B.T. Jones, "Field instrumentation in atomic spectroscopy", Microchemical Journal, Vol 66, p.115-145 (2000)
- [3] Michael Graft, Lev Nagli "Mineral detection and content evaluation method", US Patent 6753957 B1, 22 June 04
- [4] Pradeep Kumar, "Metal scrap sorting system", US Patent 2003132142, 17 July 2003
- [5] voir par exemple des systèmes commercialisés tels ceux d'Ivea ([www.ivea-solution.com](http://www.ivea-solution.com)), d'Applied Photonics (<http://www.appliedphotonics.co.uk/>) ou encore développés par certains centres de recherche tels celui d'Aix-la-Chapelle (<http://www.ilt.fraunhofer.de/eng/101065.html>).