

UNIVERSITE DE LILLE

Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE

Discipline : Molécules et Matière Condensée

Spécialité : Génie des Procédés

Présentée et soutenue par

Malika SOUADA BETROUNI

Le 12/04/2018

**Récupération et retraitement des composants de certains
Déchets des Equipements Electriques et Electroniques (DEEE)**

JURY

Dr. Laurent LECLERCQ	Université de Montpellier	Rapporteur
Dr. Fouad LAOUTID	Materia Nova/Mons	Rapporteur
Pr. Philippe SUPIOT	Université de Lille	Examineur
Dr. Ulrich MASCHKE	Université de Lille	Directeur de thèse
Christophe LOUAGE	Envie 2 E Nord	Responsable scientifique (invité)
Jean-Yves DOISY	Groupe Vitamine T	Invité
Dr. Ludivine MEUNIER	Envie 2 E Nord	Invité

Dédicace

A mes chers parents

A mes frères et ma sœur

A ma moitié

A ma très chère fille

Principales abréviations

DEEE	: Déchets d'équipements électriques et électroniques
LCD	: Liquid crystal displays
ITO	: Indium-tin oxide
CLs	: Cristaux liquides
RoHS	: Restriction of hazardous substances
CRT	: Cathode ray tube
CF	: Color filter
TFT	: Thin film transistor
ADEME	: Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
UMET	: Unité matériaux et transformations
HAP	: Hydrocarbures aromatiques polycycliques
T _{NI}	: Température de transition nématique/isotrope
PDLC	: Polymer dispersed liquid crystal
HEMA	: 2-hydroxyéthyl methacrylate
DEAEMA	: Ethylène glycol diméthacrylate
PA	: Photo-amorceur
PME	: Permanent memory effect
POM	: Polarized optical microscopy
DSC	: Analyse calorimétrique différentielle à balayage
ATG	: Analyse thermogravimétrique
¹ HRMN	: Résonance magnétique nucléaire proton
IRTF	: Infra rouge à transformée de Fourier
ToF-SIMS	: Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry
ICP-OES	: Spectrométrie à plasma à couplage inductif- Spectrométrie d'émission optique
ABS	: Acrylonitrile butadiène styrène
PMMA	: Polyméthacrylate de méthyle

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1: Contexte/objectifs de l'étude et état de l'art	5
I. Contexte de l'étude : Projet MEDUSA	5
II. Recyclage des DEEE.....	6
1. Définitions.....	7
1.1. La valorisation matière	7
a- Réemploi.....	7
b- Réutilisation.....	7
c- Régénération	7
d- Recyclage.....	8
e- Valorisation organique.....	8
1.2. Valorisation énergétique	8
2. Aspects législatifs relatifs aux DEEE	8
3. Voies de traitement des DEEE.....	9
4. Etat du gisement des DEEE/LCD	9
5. Collecte et traitement des écrans LCD.....	10
5.1. Prétraitement : le démantèlement des écrans	10
a) Démantèlement manuel	10
b) Démantèlement automatisé.....	11
5.2. Traitement de la dalle LCD.....	11
a) Composition de la dalle LCD	11
b) Principe de fonctionnement d'un écran LCD	12
III. L'indium, un métal critique	12
1. Les ressources en indium	13
1.1. Ressources primaires	13
1.2. Réserves mondiales.....	13
1.3. Ressources secondaires.....	14
1.4. Production mondiale	15
1.5. Situation française.....	16
2. Les applications de l'indium et de ses composés.....	17
a- Les revêtements	17
b- Semi-conducteur.....	17
c- Alliages métalliques.....	18
d- Cellules solaires.....	18
e- Autres.....	18
3. Impacts sanitaires et environnementaux	18

a- Exposition professionnelle.....	18
b- Exposition par rejet dans l'environnement.....	19
4. Recyclage de l'indium à partir des DEEE	20
4.1. L'indium dans les DEEE	20
4.2. Etat de l'art sur la récupération de l'indium des écrans LCD.....	20
IV. Les cristaux liquides	24
1. Historique.....	24
2. Définitions.....	25
3. Les phases d'un cristal liquide [61], [65].....	26
4. Les propriétés des cristaux liquides nématiques	28
a) Les propriétés optiques : la biréfringence.....	28
b) Anisotropie diélectrique	28
c) Les propriétés élastiques.....	29
d) l'ancrage du cristal liquide	29
5. Application des cristaux liquides	30
6. Toxicité des cristaux liquides.....	31
7. Les cristaux liquides dans les écrans LCDs.....	32
8. Etat de l'art sur le traitement des cristaux liquides des écrans LCDs en fin de vie	33
Chapitre 2: Techniques de caractérisation	36
I. La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS).....	36
II. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	38
III. Spectrométrie à plasma à couplage inductif- Spectrométrie d'émission optique (ICP-OES)	39
IV. Microscopie optique en lumière polarisée (MOP).....	40
V. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	41
VI. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	42
VII. Analyse par spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier (IRTF)	43
VIII. Analyse structurale par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) proton	44
IX. Mesure de biréfringence (Δn) des cristaux liquides recyclés	45
X. Caractérisation rhéologique des cristaux liquides recyclés.....	46
Chapitre 3: Procédé d'extraction des cristaux liquides et de l'oxyde indium-étain	48
I. Historique du projet MEDUSA	48
II. Présentation générale du procédé industriel.....	50
III. Extraction chimique assistée par ultrasons de l'oxyde indium-étain (ITO).....	53
1. Principe d'extraction de métaux par ultrasons.....	53
2. Optimisation des paramètres d'extraction à l'échelle du laboratoire.....	54
2.1. Dispositifs expérimental (pilote du laboratoire)	54

2.2. Choix de la solution de lixiviation pour l'extraction d'ITO	55
a- Effet de la concentration de l'acide	57
b- Effet du temps de lixiviation	59
3. Optimisation des paramètres d'extraction à l'échelle industrielle (prototype industriel).....	61
3.1. Présentation du prototype industriel	62
3.2. Problèmes rencontrés lors de la production industrielle	63
3.3. Solutions apportées pour le bon fonctionnement de la machine.....	64
4. Bilan matière	65
5. Bilan thermique.....	70
6. Valorisation de l'oxyde indium-étain (ITO).....	74
7. Bilan économique	74
7.1. Evaluation de la quantité d'indium récupéré par jour et par an sur un écran de 55" et la recette	75
7.2. Dépenses annuelles	76
Conclusions.....	77
IV. Extraction chimique assistée par ultrasons des cristaux liquides	78
1. Choix de la solution d'extraction des cristaux liquides	78
2. Validation de la solution d'extraction à l'échelle du laboratoire	79
3. Etapes de séparation et de purification des cristaux liquides.....	81
a- La filtration	81
b- Séparation des cristaux liquides du solvant par distillation.....	83
c- Purification des cristaux liquides par une colonne de silice	84
4. Rendement d'extraction des cristaux liquides	86
5. Extraction des cristaux liquides à l'échelle industrielle.....	88
5.1. Présentation du prototype industriel	88
5.2. Problèmes rencontrés lors de l'extraction des cristaux liquides à l'échelle industrielle.....	90
6. Valorisation des cristaux liquides recyclés.....	91
7. Bilan matière	91
8. Bilan économique de l'extraction des cristaux liquides	92
8.1. Estimation du prix de vente des cristaux liquides recyclés.....	92
8.2. Dépenses annuelles	93
9. Caractérisation des cristaux liquides recyclés.....	94
9.1. Caractérisation thermo-optique.....	94
9.2. Caractérisation thermique	97
a) Analyse thermogravimétrique (ATG).....	97
b) Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	99
9.3. Caractérisation chimique	101
a) Analyse par spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier (IRTF).....	101

b) Analyse structurale par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) proton	102
9.4. Caractérisation physique des cristaux liquides recyclés	104
a) Mesure de biréfringence (Δn)	104
b) Propriétés rhéologiques des cristaux liquides recyclés.....	105
Conclusions.....	106
Chapitre 4: Valorisation des cristaux liquides recyclés	107
Partie I : Valorisation des cristaux liquides en PDLC.....	108
I. Rappels théoriques.....	108
1. Définition et principe de fonctionnement	108
2. Préparation des composites polymère/cristaux liquides	109
2.1. Préparation des films de PDLC par émulsion.....	109
2.2. Préparation des films PDLC par séparation de phases	109
a) Séparation de phase induite par polymérisation (PIPS).....	109
b) Séparation de phase induite par évaporation (SIPS)	109
c) Séparation de phase induite thermiquement (TIPS)	110
3. Application des PDLC	110
II. Matériaux et méthodes de caractérisation	111
1. Matériaux	111
1.1 Les cristaux liquides	111
1.2. Monomères	112
1.3. Photo-amorceur.....	112
2. Elaboration des composites polymère/cristaux liquides	113
2.1. Diagramme de phases monomères/cristaux liquide par MOP	113
a) Préparation des échantillons	113
b) Caractérisation MOP	113
c) Résultats et discussion	115
2.2. Elaboration des films PDLC	116
a) Préparation des mélanges précurseurs	116
b) Source d'irradiation UV	116
c) Etude de cinétique de polymérisation.....	117
3. Caractérisation électro-optique des PDLC.....	120
3.1. Préparation des cellules électro-optiques.....	120
3.2. Dispositif expérimental.....	121
3.3. Description d'une réponse électro-optique des PDLC.....	122
3.4. Effet mémoire PME	123
3.5. Paramètres influençant une réponse électro-optique	124
3.6. Paramètres expérimentaux	126

III. Résultats et discussion	126
1. Système PDLC avec le mélange CL2	126
a) Variation de T_{ON} et T_{OFF}	127
b) Variation de V_{10} et V_{90}	128
c) Variation de ΔV_{50} (hystérésis).....	129
d) Effet mémoire	130
e) Morphologie des films PDLC.....	131
2. Système PDLC avec le mélange CL3	134
a) Variation de T_{ON} et T_{OFF}	135
b) Variation de V_{10} et V_{90}	136
c) Variation de l'hystérésis ΔV_{50}	137
d) Effet mémoire	137
e) Morphologie des films PDLC.....	138
3. Système PDLC avec le mélange CL5	139
a) Variation de T_{ON} et T_{OFF}	141
b) Variation de V_{10} et V_{90}	142
c) Variation de l'hystérésis (ΔV_{50}).....	142
d) Effet mémoire	143
e) Morphologie des films PDLC.....	144
4. Système PDLC avec le mélange CL6	145
a) Variation de T_{ON} et T_{OFF}	147
b) Variation de V_{10} et V_{90}	147
c) Variation de l'hystérésis (ΔV_{50}).....	148
d) Effet mémoire	149
e) Morphologie des films PDLC.....	149
5. Comparaison des propriétés électro-optiques des films PDLC élaborés avec les différents mélanges de CLs recyclés.....	151
6. Effet de l'agent de réticulation sur les réponses électro-optiques des PDLC	152
Partie II: Propriétés tribologiques des cristaux liquides recyclés	156
I. Introduction	156
II. Partie expérimental.....	157
1. Réactifs et matériaux.....	157
2. Méthodologie	158
3. Préparation des dispersions.....	158
4. Dispositifs expérimental	158
III. Résultats et discussion	160
1. Propriétés tribologiques des cristaux liquides purs (seuls) à température ambiante	160
a) Coefficient de frottement	160

b) L'usure.....	162
2. Propriétés tribologiques des cristaux liquides recyclés purs (seuls) à haute température	164
a) Coefficient de frottement.....	164
b) L'usure.....	165
3. Propriétés tribologiques des cristaux liquides en dispersion dans PAO6 à température ambiante	166
a) Coefficient de frottement.....	167
b) L'usure.....	168
4. Etude des propriétés rhéologiques des dispersions de cristaux liquides dans PAO	170
Conclusions et synthèse du chapitre	172
Conclusions générales	174
Références	179
Annexes	191
I. Liste des publications et communications.....	191
1. Publication	191
2. Communications	191
3. Enseignement.....	191
II. Mesure de l'épaisseur de la couche d'ITO (exemple sur un ordinateur de 17")	192
III. Composition chimique du verre des dalles LCD.....	194
IV. Liste des figures.....	195
V. Liste des tableaux.....	199

Introduction générale

Actuellement, les prises en compte de l'impact de l'activité humaine sur l'environnement sont grandissantes. Elles mettent en avant le besoin et l'urgence de protéger notre cadre de vie. L'Union Européenne est ainsi à l'origine de nombreuses directives concernant la protection de l'environnement.

Les évolutions technologiques et industrielles de ces dernières décennies, améliorant nettement la qualité de vie pour nombre d'entre nous, sont à l'origine d'une consommation croissante de produits et donc d'un renouvellement constant de matériels hors d'usage ou considérés comme obsolètes. Ces progrès sont consommateurs de ressources naturelles non renouvelables et donc limitées. Ils génèrent des déchets en quantité croissante, pouvant être des sources de pollution (ADEME).

Des mesures réglementaires ont ainsi été prises pour réduire les risques de pollution et l'utilisation des ressources naturelles, en termes de conception, de fabrication, d'utilisation de produits et de gestion de déchets. Parmi ces mesures, figurent les deux directives « Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques » (DEEE) et Restriction of Hazardous Substances (RoHS). La directive (2002/96/CE) DEEE concerne leur gestion, la directive RoHS la restriction de l'usage de substances dangereuses. La directive DEEE a été mise à jour en 2012 à la publication de la directive 2012/19/UE.

En 2016, 758 millions d'équipements ont été mis sur le marché français, représentant 1,73 millions de tonnes, avec une augmentation annuelle estimée entre 3 et 5 % selon l'ADEME. Ils sont constitués de différents composants, parmi lesquels les écrans à cristaux liquides (pour Liquid Crystal Display : LCD) sont peu ou pas valorisés. Les écrans à tubes cathodiques et plats (CRT + plats) représentaient 23,2 % des DEEE collectés en 2016 [1].

A l'heure actuelle, le flux d'écrans est principalement composé d'écrans à tubes cathodiques (4334,398 tonnes), et d'écrans LCD (1000 tonnes) en 2017 sur le site de Lesquin.

Il est à noter que le flux « écrans » est particulier car l'évolution rapide et récente de ces produits fait que les écrans arrivant actuellement dans les centres de traitement ne sont pas représentatifs des ventes d'écrans actuelles. En effet, les écrans collectés sont en très grande majorité des écrans CRT, alors que les écrans vendus sont des écrans plats (LCD, Plasma, LED...).

C'est pourquoi, la majorité des sites de traitement sont aujourd'hui dimensionnés pour traiter des écrans à tube cathodique, et non des écrans plats. De nouveaux procédés de traitement sont en développement afin d'anticiper la collecte future et à grande échelle de ces nouveaux types d'écrans [2].

Dans la technologie des écrans LCD, ils utilisent l'indium sous la forme d'oxyde indium-étain (ITO), qui est un bon matériau transparent et conducteur. Sachant que l'indium n'est pas abondant sur la croûte terrestre [3], il se trouve comme impuretés dans les minerais de zinc, cuivre, plomb et étain et que le taux de consommation d'indium actuelle fera épuiser les réserves naturelles d'ici 2025. Les cristaux liquides contenus dans les écrans LCD sont un mélange en termes de composants, qui contient habituellement environ 10 à 25 molécules. La composition du mélange est spécifique à chaque fabricant d'écrans LCD est soumise à une stricte confidentialité, ces molécules sont issues de la synthèse organique : le leader mondial de la synthèse des cristaux liquides est Merck (site internet Merck). Généralement les cristaux liquides des écrans LCD en fin de vie sont incinérés, ce qui génère des molécules toxiques pour l'environnement.

Depuis 2008, le groupe du Dr. Ulrich MASCHKE au laboratoire Unité Matériaux et Transformations (UMET) de l'Université de Lille et en collaboration avec l'entreprise Envie 2 e Nord, étudient conjointement des méthodes permettant la récupération des cristaux liquides et de l'ITO. Dans cette optique, le projet MEDUSA (acronyme : **M**axëi Arras, **E**nvie 2 e Nord, **D**ecoval, **U**niversité de Lille 1, **S**inaptec, **A**thena Engineering & Construction « AEC »: partenaires du projet) a été mis en place au sein de l'entreprise Envie 2 e Nord et avec le soutien d'Eco-systèmes (premier Eco-organisme en France, spécialisé dans la collecte et le recyclage des DEEE, soutient et finance les projets R&D) afin de réaliser les études scientifiques permettant de lever les verrous qui limitent encore les opportunités de recyclage et de valorisation des écrans LCD. À l'issue de cette collaboration, un prototype industriel a été réalisé en 2014, ce dernier permet la récupération des cristaux liquides et d'ITO sur une même ligne et sans broyage du verre.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude du recyclage et la valorisation des cristaux liquides et de l'ITO issus des écrans LCD. Les objectifs de cette thèse consistent à déterminer les produits chimiques permettant l'extraction des cristaux liquides et de l'ITO des écrans LCD tout en respectant le cahier des charges de l'entreprise Envie 2 e Nord et à optimiser les différents paramètres du procédé industriel du recyclage. Une des originalités de cette thèse réside dans l'idée de recycler/valoriser les cristaux liquides et l'étude des voies de valorisation de ces derniers, car généralement, les cristaux liquides des écrans LCD renferment environ 250 substances susceptibles d'intervenir dans leur formulation, substance dont les effets toxiques sont encore peu étudiés et qui sont incinérés [4].

Afin d'initier cette étude, nous débuterons par un chapitre qui aura pour but de restituer l'état de l'art nécessaire à la compréhension de notre démarche. Il comprendra tout d'abord une partie rappelant le contexte de notre étude et les directives européennes gérant le traitement des DEEE, puis nous donnerons quelques définitions des termes liés au recyclage des déchets. Ensuite, nous exposerons l'état de l'art du premier volet de la thèse qui est l'indium.

Nous commençons par rappeler les ressources en indium dans le monde ainsi que la production mondiale de ce métal critique, son utilisation, son impact sanitaire et environnemental. Ensuite nous présentons l'état de l'art sur l'extraction de l'indium des écrans LCD. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous évoquerons le deuxième volet de la thèse : les cristaux liquides. Nous commençons par rappeler quelques définitions et les propriétés de ces molécules, puis nous présenterons l'état de l'art sur les techniques de récupération des cristaux liquides des écrans LCD en fin de vie.

Dans le second chapitre de la thèse nous présenterons les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours des travaux de la thèse.

Le troisième chapitre de la thèse sera consacré au développement et à l'optimisation du procédé industriel pour l'extraction des cristaux liquides et l'ITO. Il sera question de définir les conditions optimales d'extraction avec un rendement élevé. Ce chapitre est divisé en deux grandes parties. La première partie consiste à optimiser le procédé de récupération de l'ITO à l'échelle du laboratoire sur un mini-prototype. Nous avons procédé comme suit : caractérisation de surfaces des dalles par MEB et ToF-SIMS pour la détermination de l'épaisseur de la couche d'ITO, puis nous avons étudié le procédé de lixiviation acide activé par les ultrasons pour l'optimisation des paramètres d'extraction : concentration de l'acide, temps de lixiviation etc. Le suivi du procédé a été réalisé en observant la surface des dalles LCD en microscopie électronique à balayage (MEB) avant et après lixiviation et en analysant la concentration des ions indium et étain dans les solutions acides par ICP-OES. Une fois que les conditions d'extraction sont optimisées, elles sont exploitées à l'échelle industrielle dont le prototype industriel qui a été présenté au début du chapitre. Enfin, nous avons conclu cette partie par une étude des bilans thermique, matière et économique du procédé.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'optimisation du procédé de récupération des cristaux liquides, nous avons procédé comme suit : optimisation du procédé à l'échelle du laboratoire en validant le type de solvant, le temps d'extraction et les différentes étapes de séparation et purification des cristaux liquides. Ensuite, nous exposerons les bilans matières et économique du procédé. Enfin, nous terminons ce chapitre en présentant les différentes propriétés thermiques, chimiques et physiques de ces cristaux liquides recyclés.

Le quatrième volet de cette thèse, chapitre IV, sera consacré à la valorisation des cristaux liquides recyclés, l'un des objectifs majeurs de cette thèse. Pour cela nous avons proposé deux types d'applications à ces mélanges : les composites polymères/cristaux liquides ou Polymer Dispersed Liquid Crystals (PDLC) et l'utilisation des cristaux liquides recyclés dans la lubrification. Pour la première application, PDLC, nous avons commencé par des rappels théoriques sur le principe de fonctionnement d'un film PDLC, les paramètres influençant une réponse électro-optiques et les applications des films PDLC. Ensuite, sera présenté les travaux

expérimentaux, dans cette partie, nous avons commencé par l'optimisation des paramètres d'élaboration des films PDLC : limite de miscibilité monomères/cristaux liquides en établissant un diagramme de phases et le temps de polymérisation. Puis nous avons étudié les réponses électro-optiques des films PDLC élaboré avec la même formulation (monomères + photo-amorceur) et les mêmes conditions pour quatre mélanges de cristaux liquides recyclés issus de différents lots.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude des propriétés tribologiques des mélanges de CLs recyclés (les essais expérimentaux ont été réalisés par le Pr. Fabrice DASSENOY du laboratoire de tribologie et dynamique des systèmes (LTDS) de l'Ecole Centrale de Lyon). Nous avons initié cette partie par une étude de l'état de l'art sur l'utilisation des cristaux liquides comme lubrifiants ou additifs de lubrifiants, puis sera présenté les propriétés tribologiques (frottement et usure) de deux mélanges de CLs recyclés seuls à température ambiante et à 90 °C (état isotrope). Ensuite nous présenterons les résultats obtenus en dispersant les CLs dans une huile de base, la polyalphaoléphine (PAO), à différents ratios de CLs. Enfin, nous concluons par une étude rhéologique des différentes dispersions PAO/CLs pour mieux comprendre le comportement tribologique de ces mélanges.

Le manuscrit se termine sur une conclusion générale qui ouvre sur des perspectives pour la poursuite des travaux.

Chapitre 1: Contexte/objectifs de l'étude et état de l'art

I. Contexte de l'étude : Projet MEDUSA

Les avancées technologiques du secteur de l'industrie des équipements électriques et électroniques liées à leur faible durée de vie et à l'évolution des modes de consommation engendrent une forte croissance de leur production avec un fort taux de remplacement. Un tel mode de fonctionnement, individuel et collectif, représentatif du mode de vie des pays industrialisés ou en cours d'industrialisation entraîne inévitablement une augmentation du volume des Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques (DEEE). Ces équipements contiennent principalement:

- Métaux ferreux et non ferreux;
- Métaux nobles et rares ;
- Matériaux inertes : verre, bois...;
- Matières plastiques contenant ou non des retardateurs de flamme;
- Composants spécifiques: gaz à effet de serre (comme les chlorofluorocarbones), piles, tubes cathodiques...

Jusqu'en 2006, ces déchets étaient enfouis en décharge ou incinérés sans traitement préalable. Depuis une dizaine d'années, des directives européennes relatives aux DEEE ont été adoptées visant à réduire l'emploi de certaines substances dangereuses et à mieux gérer ce type de déchets [2002/95/CE, 2003; 2002/96/CE, 2003]. Un moyen permettant de réduire leur accumulation et leur augmentation consiste à valoriser les matériaux qu'ils contiennent.

Dans cette optique, le projet MEDUSA a été mis en place. Son objectif consiste à développer un procédé industriel permettant le recyclage et la valorisation des cristaux liquides et l'oxyde d'indium-étain (ITO) issus des écrans à affichage à cristaux liquides (LCD pour Liquid Crystal Display) en fin de vie en combinant les trois voies suivantes :

- Démantèlement manuel des écrans plats pour la séparation des différents composants (plastiques, métaux, cartes électroniques, lampes de mercure, dalles LCD ...),
- Traitement chimique des dalles LCD pour la récupération des cristaux liquides et de l'ITO pour les réutiliser comme matières premières secondaires,
- Valorisation des plaques de verre propre (absence d'éléments toxiques)

Le projet MEDUSA a été travaillé sur deux étapes MEDUSA 1 et MEDUSA 2. MEDUSA 1 (2009) fédérait six partenaires, à la fois des groupes industriels (Maxei Arras, Envie 2 e Nord, Decoval, Sinaptec et AEC) et le laboratoire Unité Matériaux et Transformations (UMET) de

l'université Lille 1. Ce projet a été soutenu dès le début par Eco-systèmes. Lors de MEDUSA 1, une thèse a été engagée dont l'objectif est de développer un prototype pour l'extraction des cristaux liquides et de l'oxyde indium étain [5].

MEDUSA 2 (2014), fait l'objet d'une collaboration exclusive entre Envie 2 e Nord/Eco-systèmes et le laboratoire Unité Matériaux et Transformations (UMET) de l'université Lille 1. Lors de MEDUSA 2, plusieurs objectifs ont été fixés, à la fois scientifiques et techniques.

➤ **Objectifs scientifiques**

- Choix du solvant idéal pour l'extraction des cristaux liquides
- Choix de la solution de lixiviation idéale pour l'extraction de l'oxyde indium étain (ITO)
- Valorisation de l'indium recyclé
- Valorisation des mélanges de cristaux liquides recyclés

➤ **Objectifs techniques**

- Faire des tests dans des conditions réelles sur le prototype industriel (conçu lors de MEDUSA 1)
- Optimiser les différents paramètres du procédé

L'originalité de ce projet consiste à recycler les cristaux liquides et à étudier des voies de valorisation (car jusqu'à présent, ils sont incinérés ou traités par d'autres procédés thermiques, ce qui augmente l'impact carbone.). Le projet prend particulièrement en compte l'hétérogénéité et la complexité des mélanges de cristaux liquides recyclés.

Le recyclage des cristaux liquides est un challenge car chaque écran contient un mélange de 10 à 25 molécules de cristaux liquides [6], et ces mélanges sont différents d'un fabricant à un autre. Lors de l'opération de récupération de ces molécules, on se retrouve avec des mélanges complexes qui contiennent des centaines de molécules de cristaux liquides, ce qui rend leur valorisation difficile.

II. Recyclage des DEEE

Un Équipement Électrique et Électronique (EEE) est un équipement fonctionnant grâce à un courant électrique ou à un champ électromagnétique, ou un équipement de production, de transfert ou de mesure de ces courants et champs, conçu pour être utilisé à une tension ne dépassant pas 1 000 volts en courant alternatif et 1 500 volts en courant continu. Ce terme regroupe donc un grand nombre d'appareils aux dimensions et poids très variés : machine à laver, téléphone portable, télévision, perceuse, distributeur automatique, thermomètre électronique, lampe, outil d'analyse, etc. (Définition donnée par l'ADEME)

Les DEEE définis par l'ADEME, comprennent des produits *blancs* (électroménagers), des produits *bruns* (télévision, vidéo, radio, Hi-fi) et des produits *gris* (bureautique, informatique). Ces équipements, lorsqu'ils sont hors service, constituent un gisement important de déchets.

Il existe cinq flux de collecte des DEEE ménagers :

- *Gros Électroménager Froid* (GEM F) : réfrigérateur, congélateur... Ils sont constitués de composants particuliers qui nécessitent un traitement adapté ;
- *Gros Électroménager Hors Froid* (GEM HF) : lave-vaisselle, cuisinière, four, four à microondes, plaques de cuisson, machine à laver, système de climatisation... ;
- *Petits Appareils en Mélange* (PAM) : tous les petits appareils comportant des composants électriques ou électroniques, que nous utilisons pour nos loisirs, le bricolage, le jardinage, la cuisine, la toilette, les tâches ménagères, la communication, le travail... ;
- *Ecrans et Moniteurs* : écrans de télévision et écrans d'ordinateur (cathodiques ou plats) ;
- *Lampes*.

1. Définitions

La valorisation recouvre toute action qui permet l'utilisation de déchets comme source de matières premières secondaires (MPS) et/ou comme source d'énergie (chaleur, biogaz).

La directive n°75/442/CEE du 15 juillet 1975 relative aux déchets fait la distinction entre la valorisation matière et la valorisation énergétique.

1.1. La valorisation matière

La valorisation matière comprend tous les traitements des déchets visant à obtenir des matières premières secondaires : le réemploi, la réutilisation, la régénération, le recyclage et la valorisation organique.

Les termes qui suivent sont définis par l'ADEME [7].

a- Réemploi

Le réemploi est une opération par laquelle un bien usagé, conçu et fabriqué pour un usage particulier, est utilisé pour le même usage ou un usage différent.

b- Réutilisation

La réutilisation concerne les opérations par lesquelles les composants hors d'usage servent au même usage que celui pour lequel ils ont été conçus. La réutilisation couvre donc la remise sur le marché des pièces démontées par les démolisseurs et la rénovation de pièces (exemple : emballages consignés (palettes, bidons)).

c- Régénération

La régénération est un procédé, en général physique ou chimique, ayant pour but de redonner à un déchet les caractéristiques qui permettent de le réutiliser comme matière première (exemples : papier recyclé et régénéré par le désencrage).

d- Recyclage

Le recyclage d'un déchet consiste à réintroduire l'un des matériaux le constituant dans le cycle de production en remplacement total ou partiel d'une matière première vierge. Le recyclage se distingue de la réutilisation parce qu'il est nécessaire que la matière subisse un nouveau traitement.

e- Valorisation organique

La valorisation organique met en œuvre des fermentations grâce à l'action d'organismes vivants. On distingue deux modes de valorisation organique : la méthanisation et le compostage :

- Méthanisation : traitement biologique par voie anaérobie de matières fermentescibles produisant du biogaz (pouvant servir de combustible) et un digestat (pouvant servir d'amendement organique).
- Compostage : procédé de traitement biologique aérobie de matières fermentescibles dans des conditions contrôlées. Le compostage permet d'obtenir un amendement organique relativement riche en composés humiques : le compost.

1.2. Valorisation énergétique

La valorisation énergétique est un mode d'exploitation par traitement thermique des déchets non recyclables, ayant pour objectif de récupérer une partie de leur contenu énergétique.

2. Aspects législatifs relatifs aux DEEE

Plusieurs directives, notamment européennes, ont ainsi été élaborées afin de contrôler la gestion de ces déchets. La directive européenne 2002/96/CE du 27 janvier 2003 avait pour objectif prioritaire «la prévention des DEEE». Elle imposait ainsi leur collecte sélective et leur traitement ainsi que celles des substances dangereuses qu'ils contenaient. Elle préconise également la réutilisation, le recyclage et la valorisation de ces déchets [2002/96/CE, 2003]. La directive européenne 2002/95/CE RoHS du 27 janvier 2003, vise à restreindre, voir à interdire l'utilisation de substances dangereuses dans les EEE. Ces deux directives ont été transposées en droit français par le décret du 20 juillet 2005 [2005-829, 2005] modifié par le décret du 2 mai 2012 [2012-617] puis modifié par le décret du 19 août 2014 [2014-928] [5]. Il a pour objectif de promouvoir la valorisation des DEEE dans le sens où les EEE doivent être conçus et fabriqués de manière à faciliter leur démantèlement et de favoriser la réutilisation et le recyclage plutôt que leur destruction. La gestion des déchets doit être améliorée par la mise en place de collectes sélectives et d'un traitement adapté des DEEE en séparant certains composants, tout en évitant la dispersion des substances dangereuses. Ce décret impose aux producteurs (fabricants, vendeurs, revendeurs et importateurs) d'être responsables (Responsabilité Étendue du Producteur REP) de la collecte, du traitement et de la valorisation des DEEE.

3. Voies de traitement des DEEE

On distingue cinq types de traitement des DEEE (termes déjà définis), classés par ordre de priorité définie par la réglementation [7].

Tableau 1 : Différentes voies de traitement des DEEE

Intitulé	Type de traitement
Réparation en vue du réemploi	Réemploi de l'équipement entier
Réutilisation de pièces	Réutilisation de pièces ou sous-ensembles de l'équipement
Recyclage	Recyclage matière
Valorisation énergétique	Incinération avec récupération d'énergie
Elimination	Elimination sans valorisation (mise en décharge, incinération sans récupération d'énergie)

4. Etat du gisement des DEEE/LCD

En 2016, 758 millions d'équipement ont été mis sur le marché français, représentant 1,73 millions de tonnes. Ils sont constitués de différents composants, parmi lesquels les écrans LCD sont peu ou pas valorisés. Les écrans (plats + CRT) représentaient 23,2 % des DEEE collectés [1].

A l'heure actuelle, le flux d'écrans est principalement composé d'écrans à tubes cathodiques (CRT) (4664,398 tonnes), et d'écrans à cristaux liquides (LCD) (1000 tonnes) en 2017 sur le site de Lesquin.

En effet, depuis quelques années, les afficheurs à cristaux liquides (LCD) remplacent les tubes cathodiques conventionnels. En conséquence, un nombre croissant de LCD arrivent en fin de vie et la gestion de ces écrans usagés pose un problème environnemental de plus en plus sérieux. Les seules méthodes dont on dispose pour s'en débarrasser sont l'incinération ou la mise en décharge, deux options qui présentent des dangers à la fois sanitaires et environnementaux. L'incinération des écrans LCD émet des résidus et des composés volatils toxiques. Des recherches indiquent que beaucoup d'anciens écrans LCD de grande taille sont équipés d'un rétroéclairage à base de mercure qui présente un effet cumulatif toxique pour le corps humain et pour l'environnement. Pour les mêmes raisons, la mise en décharge est également dangereuse sur le plan écologique.

Par exemple, aux Etats-Unis, seul 18 % des 2,25 millions de tonnes de télévisions, téléphones portables et ordinateurs arrivés en fin de vie sont collectés pour être recyclés, les 82 % restants étant principalement mis en décharge. Selon une étude de Stanford Resources (San Jose, Californie), plus de 2,5 milliards d'écrans LCD ont été mis au rebut en 2003 et l'augmentation annuelle est estimée à +15 %. Le besoin de technologies permettant d'atténuer leur empreinte environnementale se fait donc urgent.

5. Collecte et traitement des écrans LCD

La directive 2002/96/CE (directive DEEE) relative à la collecte sélective des DEEE en vue de leur valorisation impose le traitement sélectif systématique des écrans à cristaux liquides d'une surface supérieure à 100 cm². ADEME

En pratique, les écrans sont collectés en mélange (écrans CRT, plasma, LCD) puis séparés par le prestataire de traitement. Parmi les écrans LCD, seuls ceux des téléviseurs et des ordinateurs sont aujourd'hui démantelés (envie 2 e nord). Les écrans LCD des petits équipements de type téléphone et appareil photo ainsi que ceux présents dans les voitures ne font pas l'objet d'un traitement sélectif.

La directive 2002/96/CE impose un taux de valorisation de 75% et un taux de réutilisation et recyclage de 65 % pour les équipements d'informatique et de télécommunication comprenant les équipements avec des écrans. La valorisation inclut la réutilisation par pièces, le recyclage (valorisation matière) et la valorisation énergétique. Il est à noter que ces taux sont calculés sur la masse totale des DEEE traités [8].

5.1. Prétraitement : le démantèlement des écrans

Les technologies de démantèlement des écrans LCD permettent d'atteindre des taux de valorisation déjà supérieure à l'objectif réglementaire de 75 % en poids, ce qui passe par la valorisation des plastiques séparés, principalement ABS et PMMA, qui à eux seuls représentent couramment plus de 40 % du poids total, les métaux comptant pour 1/3, les cartes électroniques 15 % et la dalle de verre moins de 10 % (SIMAVELEC/TERRA).

Deux méthodes existent pour le traitement des écrans :

- **Démantèlement manuel**

Les différents éléments sont démantelés à la main par un opérateur qui dévisse les vis de l'écran. Les différents composants sont ainsi séparés [8] :

- ✚ Cadre plastique ;
- ✚ Carcasse métallique ;
- ✚ Carte électronique ;

- ✚ Vis ;
- ✚ Câbles ;
- ✚ Piles ;
- ✚ Tubes de rétro-éclairage ;
- ✚ Dalle LCD.

Une fois démantelé, les différents composants sont dirigés vers les filières de valorisation.

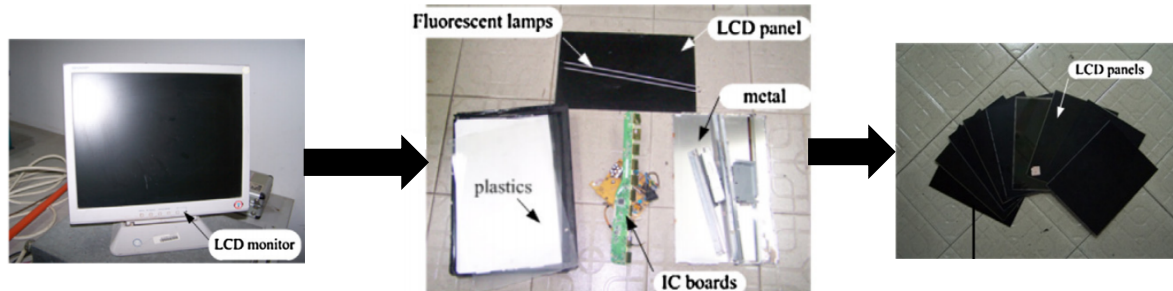


Figure 1: Schéma du démantèlement des écrans LCDs en fin de vie [9].

▪ Démantèlement automatisé

Les écrans sont acheminés par tapis de convoyage dans un broyeur clos hermétiquement. Dans le broyeur, un système d'aspiration permet de capter les émissions de mercure issues des tubes à rétro-éclairage. Les autres matières sont récupérées et triées. L'inconvénient de ce dernier, c'est qu'il entraîne de plus grandes nuisances que le démantèlement manuel (notamment pollution au mercure des différents composants) [8].

5.2. Traitement de la dalle LCD

Actuellement en France, les dalles LCD collectées sont traitées par incinération dans des unités spécialisées pour les déchets dangereux et ne sont pas valorisées. Il y a peu de projet R&D ayant pour but la récupération de l'oxyde indium-étain et aucun projet pour la récupération et la valorisation des cristaux liquides, ces derniers sont traités comme déchet dangereux, et il n'existe aucun procédé industriel en France et même en Europe pour la récupération de ces matériaux contenant dans la dalle LCD. L'entreprise envie 2 e nord, s'est engagé depuis 2009 dans un projet (MEDUSA) visant la récupération des cristaux liquides et de l'indium sous forme ITO.

▪ Composition de la dalle LCD

La dalle LCD est constituée principalement de deux plaques de verre avec un mélange de cristaux liquides en sandwich entre les deux plaques de verre. Les faces externes du verre sont fixées avec des polariseurs et la face interne est revêtue de couches fonctionnelles (la couche fonctionnelle TFT pour « Thin Film Transistor » et le filtre couleur CF pour « Color Filter ») et une électrode conductrice transparente contenant de l'oxyde indium-étain (ITO). L'ITO est

une solution solide qui contient une grande partie de l'oxyde d'indium (90%) et une faible proportion d'oxyde d'étain (10%). Généralement, le verre représente environ 85% en poids de la dalle LCD et le polariseur près de 15 % en poids. La teneur en indium est d'environ 102 mg / kg de verre ITO et le mélange de cristaux liquides compte environ 0,1 % de la dalle LCD [10] [11].

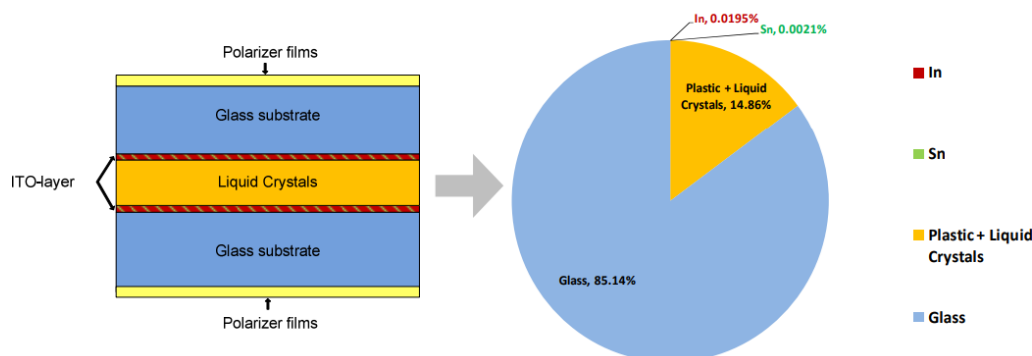


Figure 2: Composition d'une dalle LCD (pourcentage massique basé sur des expériences avec un panneau de 19") [11].

▪ Principe de fonctionnement d'un écran LCD

L'écran LCD a remplacé l'écran à tube cathodique dans les années 2000 qui a perdu son monopole sur la technologie des écrans. En effet, l'écran LCD a plusieurs avantages par rapport à l'écran à tube cathodique, moins encombrant, plus léger, et une consommation réduite tout en gardant la qualité d'image. Aujourd'hui l'écran LCD représente l'écran plat type et qui est utilisé dans tous les domaines tels que l'informatique, la TV, systèmes embarqués...etc. Le principe de fonctionnement d'un écran LCD est basé sur la propriété qu'a les cristaux liquides de changer la polarisation de la lumière lorsqu'on leur applique un champ électrique. En effet, la dalle LCD est composée de plusieurs couches (figure 2), une lumière polarisée venant d'un néon traverse ces dernières en commençant par un premier filtre polariseur qui sert à polariser la lumière diffuse. Ensuite la lumière polarisée traverse une couche (3 à 5 μm) de cristaux liquides dans un état nématique, ces molécules ont la propriété de s'aligner selon la direction du champ électrique. La lumière traversant cette couche de cristaux liquides subit une rotation de 90° puis traverse le deuxième polariseur (analyseur), et l'image est reconstituée de cette façon [12].

III. L'indium, un métal critique

L'indium (In) est un métal rare, de couleur gris brillant, malléable, découvert en 1863 par les F. Reich et T. Richter lors de l'analyse des minerais de sphalérite à l'École des Mines de Freiberg en Allemagne, mais les applications commerciales n'étaient pas employées avant 1934. Il est présent dans la croûte terrestre à hauteur de 0,1 ppm à 1 ppm [3]. Les premières études sur les propriétés et les applications de l'indium ont été retardées en raison de la rareté de ce métal. La

production d'indium commence en 1926 aux Etats-Unis et a progressivement augmenté au fur et à mesure de son utilisation dans de nombreux procédés de l'industrie (alliages à bas point de fusion, composants électroniques, semi-conducteurs). De nos jours, la production d'indium est intimement liée à son utilisation principale pour l'élaboration des films mince d'ITO des écrans LCD.

1. Les ressources en indium

1.1. Ressources primaires

L'indium est l'une des 14 matières premières critiques identifiées par l'Union européenne [13]. Aucun minerai sur terre ne contient de l'indium comme élément majoritaire. Cependant, l'indium existe à l'état combiné et à de très faibles concentrations dans les minerais de zinc, plomb, cuivre et l'étain qui sont à l'origine de la production de l'indium, qui constitue donc un sous-produit de la production de ces métaux. Certains minéraux sulfurés présents dans ces gisements contiennent en effet quelques dixièmes de pourcents d'indium et de nombreux minerais en contiennent des traces. Les analyses des minéraux hôtes ont montré que ce sont la sphalérite, $(Zn,Fe)S$, et la chalcopryrite, $CuFeS_2$, qui contiennent le plus d'indium (Tableau 2) [14].

Tableau 2: Principaux minéraux à teneur élevée en indium. [14]

Minerai	Teneur maximale en indium en ppm
Sphalérite, $(Zn, Fe) S$	12500
Chalcopryrite, $CuFeS_2$	9800
Stannite, Cu_2FeSnS_4	2100
Digénite, Cu_9S_5	1100
Cassitérite, SnO_2	700
Galène, PbS	500
Pyrite, FeS_2	100

1.2. Réserves mondiales

L'indium est un élément rare et occupe le 61^{ème} rang en abondance dans la croûte de la Terre à environ 240 ppm de poids. Il est néanmoins trois fois plus abondant que l'argent ou le mercure [15]. Les ressources d'indium associées à l'exploitation de ces minerais est difficilement quantifiable car les potentielles zones du globe sont mal connues (Amérique de sud, Afrique, Asie du sud-ouest...). La répartition géographique des réserves mondiales d'indium estimées en 2008 selon l'U.S Geological Survey [16] est donnée dans la figure 3.

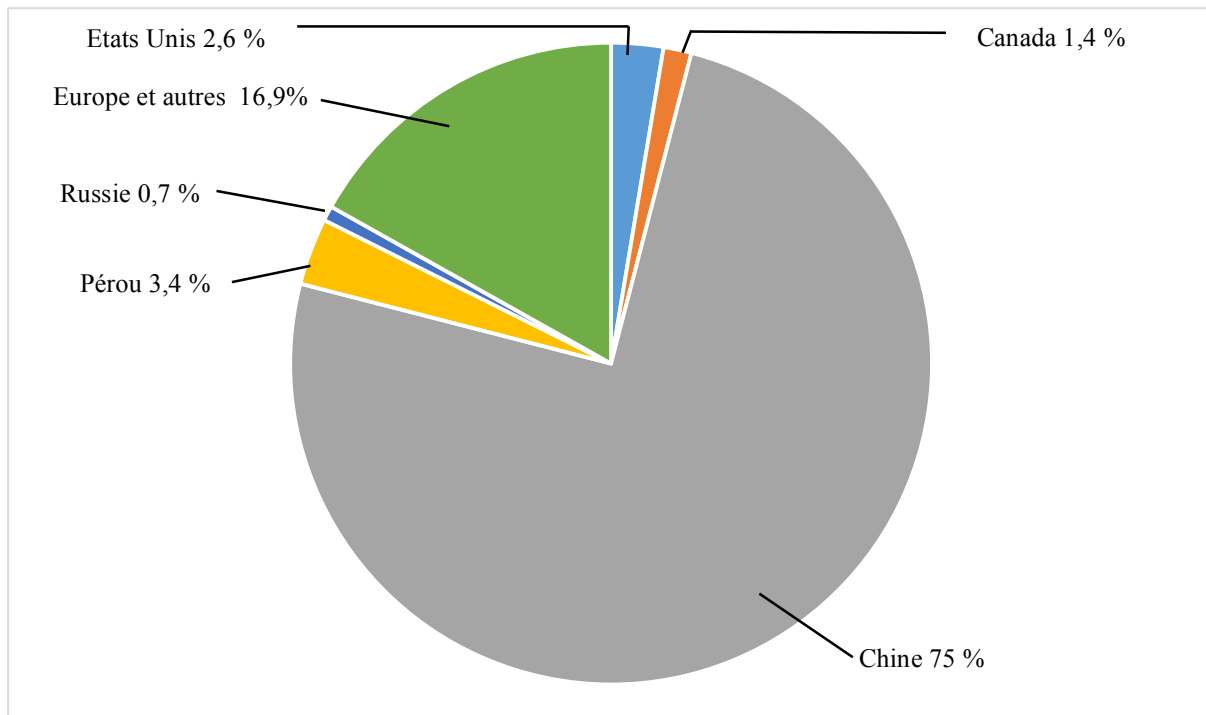


Figure 3: Les ressources naturelles d'indium dans le monde (2008). Estimation faite à partir de l'indium contenant dans les minerais de zinc. [16]

L'évaluation mondiale des réserves en 2007 étaient de 11000 tonnes. La principale source d'indium primaire se trouve en Chine, la Chine étant le plus grand producteur, est devenu un exportateur net d'indium en 2015. En 2015, la Chine a produit 370 tonnes, la production mondiale étant à 755 tonnes [17]. C'est donc un métal stratégique d'où l'intérêt du recyclage.

1.3. Ressources secondaires

Actuellement, la demande en indium augmente et l'exploitation de l'indium primaire est limitée. Il est difficile de répondre à la demande en extrayant l'indium primaire. Il est essentiel de porter un intérêt grandissant envers les matières secondaires potentielles. La production secondaire joue actuellement un rôle régulateur important et représente une part élevée de la production totale.

La principale ressource secondaire de l'indium est les écrans LCD en fin de vie, qui sont la ressource alternative pour l'extraction de l'indium. La plus grande partie de ces déchets provient de la fabrication des écrans LCD « new scraps » ou « nouveaux déchets ». En effet, lors du dépôt en couches minces d'ITO, seulement une partie, soit environ 30 %, de l'indium utilisé se retrouve sur le substrat. Le reste, 70 %, est récupéré à l'intérieur de la chambre de pulvérisation « scraps » [18]. Les matériaux en fin de vie à base d'indium, appelés « old scraps » ou « vieux déchets », constituent une ressource secondaire importante, mais leur recyclage est actuellement très peu développé.

Le recyclage de l'indium est généralement concentré dans les pays asiatiques : Chine, Japon et la Corée du sud où la production et la pulvérisation d'ITO ont lieu. Le recyclage a porté, en 2012, 902 t, sur un total de production de 1 408 t. Il se pratique principalement au Japon. Dans ce pays, Asahi Pretec, possède, à Fukuoka, une capacité de recyclage de 200 t/an, Dowa Metals & Mining possède, à Akita, une capacité de recyclage de 150 t/an. En 2008 par exemple, 55% (soit 740 tonnes) de l'ITO produit au Japon était obtenu à partir d'indium secondaire provenant du recyclage de déchets neufs. Par ailleurs en 2003, 10 % de l'indium recyclé au Japon provenait du recyclage des écrans LCD en fin de vie [19]. En Europe, UMICORE [20], une entreprise Belge leader mondial du recyclage de métaux précieux, est le principal acteur européen engagé dans le recyclage de l'indium. UMICORE recycle actuellement l'indium contenu dans les chutes de production des couches d'ITO.

La production d'indium par recyclage des composés en fin de vie reste faible et doit être développée pour compenser l'appauvrissement rapide des ressources primaires.

1.4. Production mondiale

L'indium est produit principalement à partir de résidus générés lors du traitement du minerai de zinc. La première application à grande échelle pour l'indium était comme un revêtement pour les roulements dans les moteurs d'avions à hautes performances pendant la Seconde Guerre mondiale. Par la suite, la production a progressivement augmenté à mesure que de nouvelles utilisations se trouvaient dans les alliages fusibles, les soldes et les produits électroniques. Au milieu et à la fin des années 1980, le développement de semi-conducteurs de phosphore d'indium et de films minces d'oxyde d'indium-étain (ITO) pour les écrans LCD a suscité beaucoup d'intérêt. En 1992, l'application de film mince était devenue la plus grande utilisation finale. La quantité d'indium consommée dépend en grande partie de la production mondiale des écrans LCD. En outre, la production d'ITO représente actuellement plus de 80% de la consommation mondiale d'indium [21]. L'efficacité accrue de la fabrication et le recyclage (surtout au Japon) maintiennent un équilibre entre la demande et l'offre.

La production métallurgique de l'indium comprend une production primaire, à partir de concentrés miniers, mais aussi secondaire, à partir du recyclage. Les principaux pays producteurs d'indium sont les principaux pays producteurs de zinc raffiné, l'indium pouvant provenir de concentrés miniers importés, ce qui est le cas de la France, ou du recyclage, ce qui est le cas de la Belgique [22].

La production mondiale en indium estimée pour l'année 2015 selon l'U.S Geological Survey est donnée dans le tableau 3 ci-dessous [17].

Tableau 3: Production mondiale en indium.

Pays	Production (tonnes)
Chine	370
Corée du Sud	150
Japon	72
Canada	65
France	41
Belgique	25
Pérou	15
Russie	10
Allemagne	10
Totale	755

En 2015, la production mondiale en indium est 755 tonnes, la part de l'Europe étant de 73 tonnes ($\approx 10\%$).

1.5. Situation française

La France avait été, jusqu'en 2002, avec 65 t/an, le deuxième pays producteur d'indium, juste après la Chine [23]. Depuis fin 2002, l'offre en métal primaire est perturbée par la fermeture de la raffinerie Metaleurop de Noyelles-Godault. Cette fermeture s'est traduite par une brusque montée du cours de l'indium, et place l'Europe en position d'incertitude. Cette raffinerie traitait des minerais de zinc-plomb par un procédé pyrométallurgique.

Depuis 2007, dans la région Hauts de France à Aubry (59), Nyrstar récupère dans sa raffinerie de zinc de l'indium dans des concentrés renfermant 25 % d'indium, qui, depuis 2012, sont traités sur place pour donner de l'indium à 99,998 % de pureté. Par ailleurs la production de zinc de la raffinerie d'Aubry a été de 169 000 t [24].

Le schéma ci-dessous montre l'historique de la production de l'indium à Aubry.

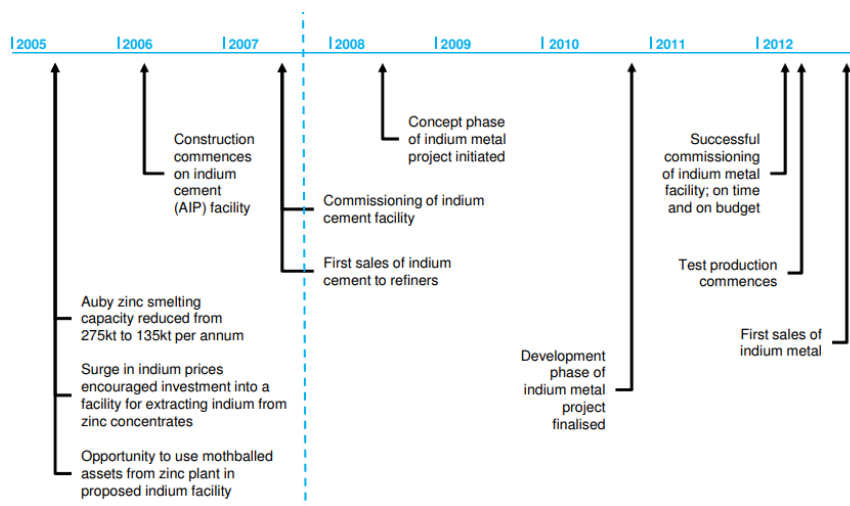


Figure 4: Historique de la production de l'indium à Auby (France)[24].

2. Les applications de l'indium et de ses composés

L'indium et ses composés ont majoritairement des applications dans le domaine de la haute technologie. Les principaux secteurs utilisant l'indium sont récapitulés ci-dessous :

a- Les revêtements

L'utilisation de l'indium sous forme d'oxyde indium-étain (ITO), constitue 80 % de la production mondiale [21]. L'ITO est utilisé sous forme de dépôt en couches minces et est composé typiquement de 90 % de trioxyde d'indium dopé par 10 % d'oxyde d'étain (SnO_2). L'ITO est principalement utilisé pour la fabrication des écrans à cristaux liquides (LCDs) (les téléviseurs, les ordinateurs, les téléphones portables...), et dans les vitrages électro-chromes. Dans la fabrication des écrans LCD, l'ITO sert comme une électrode conductrice et transparente. On emploie également l'ITO dans les dispositifs de désembuage des pare-brise des avions et des locomotives. Enfin, grâce à ses propriétés réfléchives, l'indium est utilisé pour réduire le transfert de chaleur radiante à travers les vitres (vitrage à isolation thermique renforcée) [25].

b- Semi-conducteur

L'indium est utilisé comme agent dopant des semi-conducteurs à base de germanium (Ge), et arsenic-gallium (As, Ga) ainsi que de composés semi-conducteurs à base d'antimoine, d'arsenic et de phosphore. L'indium phosphite (InP) est le composé à base d'indium le plus utilisé dans le secteur des semi-conducteurs. Il est largement utilisé dans le domaine des applications photoniques (lasers, photo détecteurs...) et dans l'électronique (transistors, circuits intégrés...). L'InP trouve également des applications dans les domaines des télécommunications à fibre optique et des diodes [26].

L'indium est utilisé aussi sous forme de nitrure d'indium-gallium, InGaN, utilisé pour apporter la couleur bleue des lampes électroluminescentes (LED). La longueur d'onde d'émission varie

avec la composition, elle est de 450 nm pour un rapport In/Ga de 40/60. Une lampe LED contient, en moyenne, 29 µg d'indium [22].

c- Alliages métalliques

L'indium associé à des métaux forme des alliages à bas point de fusion. Les alliages à bas point de fusion sont utilisés dans la fabrication des fusibles, des outils de serrage pour matériaux fragiles, de soudures à basse température. Dans les appareillages électriques, les alliages spéciaux de l'indium, utilisés pour le brasage avec le cuivre, l'argent et l'or, offrent une bonne résistance à la corrosion, ainsi qu'à la fatigue thermique [25].

d- Cellules solaires

L'indium entre dans la composition des cellules de sélénure de cuivre, indium et germanium (CIGS).

e- Autres

L'indium rentre dans la composition des barres de contrôles des réacteurs nucléaires et les badges de sécurité des personnels (composition : In, 15 % ; Ag, 85 % ; Cd, 5 %), car il absorbe les neutrons. Les alliages à base d'indium permettent de remplacer des alliages à base de mercure, dans les alliages phosphorescents. Les alliages d'indium sont utilisés aussi en bijouterie pour donner l'or blanc ainsi qu'en dentisterie [25].

3. Impacts sanitaires et environnementaux

a- Exposition professionnelle

Du fait de l'utilisation industrielle de plus en plus importante de l'indium, une attention croissante est portée aux risques potentiels liés à l'exposition à cet élément et à ses composés. De nombreuses études toxicologiques ont été menées pour identifier les dangers liés à ces substances. Ces études ont porté sur divers composés de l'indium (InAs, InP, InCl₃, ITO, etc.) [27-30]. Les premiers tests biologiques sur les animaux ont montré que les composés de l'indium de type ITO, InAs, et InP, provoquaient de graves inflammations pulmonaires chroniques chez les hamsters [27], [28]. La toxicité de l'arséniure d'indium InAs a été comparée à celles de deux autres semi-conducteurs largement utilisés dans l'industrie, l'arséniure de gallium GaAs et l'arséniure de gallium-aluminium AlGaAs [28]. Les résultats montrent que de ces trois semi-conducteurs, InAs est le plus toxique. Tanaka et al. [27] montrent que l'InP est plus toxique que l'ITO. Sachant que le phosphore est biologiquement essentiel, et que la toxicité de l'étain, y compris l'oxyde d'étain est faible. Comme l'ITO contient un taux élevé d'indium (90 %), donc la lésion pulmonaire a été causé par l'indium et non pas l'étain [27]. Dans un autre travail [30], le trichlorure d'indium (InCl₃) a été testé sur des rats. Ce dernier a provoqué une fibrose pulmonaire sévère.

Homa et al. [29], ont rapporté un cas de pneumonie interstitielle chez un homme travaillant en contact de particules contenant de l'oxyde indium-étain (ITO). Au début l'homme souffrait de

toux sèche, de sueurs nocturnes, et de difficultés respiratoires croissantes. Après différents examens, les médecins ont diagnostiqué une pneumonie interstitielle liée à l'inhalation de particules d'ITO. Cet homme est décédé des suites d'un pneumothorax bilatéral.

Un autre cas a été rapporté par Homa et al. [31] chez un homme également exposé à de l'oxyde indium-étain par inhalation. De 1994 à 1998, l'homme travaillait dans une usine de fabrication de films minces d'ITO pour la fabrication des écrans LCD. Depuis 1997, l'homme souffrait de toux sèche et de dyspnée à l'effort. Après examen, les médecins ont diagnostiqué une fibrose pulmonaire très certainement due à l'inhalation de l'ITO. Le patient n'étant plus exposé à l'ITO depuis 1998, il s'est remis de ses symptômes et son état de santé est redevenu bon sans aucun traitement.

Face aux risques croissants auxquels sont exposés les employés des filières d'exploitations de l'indium, les directives de la Communauté Européenne fixent la valeur du seuil limite d'exposition professionnelle à l'indium sur les lieux de travail à $0,1 \text{ mg/m}^3$ [32].

b- Exposition par rejet dans l'environnement

L'exposition à l'indium et ses composés n'est pas uniquement dans le milieu de travail, les individus peuvent être exposés à ces éléments dans l'environnement dans lequel ils vivent. En effet, les gens qui habitent près des industries où sont fabriqués les semi-conducteurs à base d'indium, les fonderies des minerais de zinc, des minerais d'étain, de fer et de plomb, sont de plus en plus contaminés par les rejets de ses industries dans l'environnement [33]. Les activités de recyclage de l'indium peuvent générer aussi de nombreux effluents.

Ces émissions sont majoritairement atmosphériques sous forme de particules fines. Cependant, il apparait que des effluents liquides polluants peuvent également être générés. En effet, les concentrations de ces composés dans les nappes d'eau souterraines à proximité de ces usines sont bien plus élevées que dans les nappes souterraines qui en sont éloignées. La contamination à court ou à long terme des nappes d'eau souterraines via les effluents industriels peut provoquer des risques graves pour la santé des populations vivant à proximité des usines et pour l'écosystème. En 2005, une trentaine de fonderies de zinc en Chine qui extrayaient de l'indium de scories de zinc ont été accusées de rejeter des effluents toxiques dans les rivières locales et ont été contraintes de fermer.

Il semble donc indispensable de récupérer l'indium dans les déchets de production et dans les matériaux en fin de vie, et ceci même à l'état de traces compte tenu des dangers encourus par les populations.

4. Recyclage de l'indium à partir des DEEE

4.1. L'indium dans les DEEE

Les déchets d'Équipement Électrique et Électronique « DEEE », renferment une grande variété d'éléments. Certains sont valorisables, d'autres sont toxiques pour l'environnement et la santé humaine, et d'autres regroupent les deux propriétés. Ils se présentent tous à l'état combiné dans des compositions extrêmement complexes : métaux précieux (or, argent, palladium, platine), métaux de base (cuivre, aluminium, fer, zinc...), métaux toxiques (mercure, cadmium, arsenic, plomb, indium...), composés halogénés (PBDEs : polybromodiphényle éthers, PBBs : polybromobiphényles, TBBPA : tétrabromobisphénol A, PCB: polychlorobiphényles) et les plastiques. Le traitement de ces déchets s'avère complexe et coûteux.

La rareté ou la toxicité de certains éléments associée à la faible durée de vie des composants électriques et électroniques rendent nécessaire le recyclage de ces déchets sur le plan économique et environnemental. Cependant, le problème majeur associé au recyclage est le coût élevé des procédés de recyclage. En effet, il faut compter environ 12 semaines entre le moment de la collecte et le traitement. Sans négliger les coûts d'investissement importants, les restrictions environnementales et l'espace de stockage [19]. La production secondaire des métaux rares ne peut être rentable que si le cours de ces métaux est élevé.

Le recyclage des DEEE en se concentrant sur les métaux critiques est un défi particulier pour les entreprises de recyclage. L'indium est l'une des matières premières critiques identifiées par la Commission Européenne [13]. Par ailleurs, la quantité de ce métal dans les composants électroniques est très faible. Par exemple, la couche d'ITO sur un dispositif d'affichage à cristaux liquides fonctionnelle a une épaisseur d'environ 150 nm et une densité de $7,14 \times 10^6$ g/m³ [34]. Selon Yang et al.[35], le poids spécifique d'un panneau de 17 pouces d'un écran LCD (M_{verre}) a été estimé à environ 3,2 kg/m². En conséquence, en supposant que l'épaisseur de la couche d'ITO est homogène / stable, la teneur en indium a été estimée à environ 0,25 g In / kg (250 ppm). D'autres études ont indiqué que la teneur en indium dans le verre est de 234 mg / m² avec une épaisseur approximative de 125 nm Lee et al.[36]. Bien que les fabricants des écrans LCD sont les premiers consommateurs de l'indium avec 75 % de la production mondiale en 2013 [37]. De ce fait, la principale source potentielle de l'indium secondaire est les écrans LCD en fin de vie.

4.2. Etat de l'art sur la récupération de l'indium des écrans LCD

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'indium contenant dans les écrans LCD est la principale source de l'indium secondaire. Et pourtant la récupération de l'indium des écrans LCD en fin de vie est très peu développée, mis à part au Japon, où plusieurs procédés industriels ont été développés :

- Asahi Pretec Corp. possède, à Fukuoka, qui assure la plus grande part du recyclage mondial de l'indium, avec une capacité de recyclage de 200 t/an [38]. Il traite les cibles d'ITO des usines de fabrication des écrans LCDs.
- Dowa Metals & Mining possède, à Akita, une capacité de recyclage de 150 t/an. Dans un brevet [39], ils ont rapporté un procédé de récupération de l'indium à partir des rebuts d'ITO, qui peut permettre de récupérer de l'indium de grande pureté à l'aide d'un procédé simple à faible coût sur une période courte avec un taux de récupération élevé. Ce procédé consiste à broyer la cible d'ITO à de grosses particules, puis en dissolvant les particules dans un acide (pH entre 0,5 et 4) pendant 3 heures à 60 °C/70 °C. puis une précipitation des éléments nocifs à l'électrolyse et enfin une extraction électrolytique de l'indium métallique.
- Sharp, fabricant d'équipements électroniques, recycle l'indium contenant dans les écrans LCD en fin de vie. Dans un brevet [40], il présente le procédé de récupération de l'indium des écrans LCD en fin de vie. Ce procédé consiste en trois étapes : broyage du verre des dalles LCDs, récupération des cristaux liquides, récupération de l'indium par lixiviation acide et enfin récupération du verre. Le brevet étant en japonais, il a été difficile pour nous d'avoir les détails du procédé. Dans un autre brevet [41], ils rapportent un procédé de récupération de l'indium à partir des écrans LCDs en fin de vie, ce procédé consiste en un broyage des dalles de verre recouvertes d'une couche d'ITO, dissolution de l'ITO dans une solution acide, puis laisser couler la solution contenant les ions indium dans un réacteur en ajoutant d'autres particules d'un métal ayant une tendance à l'ionisation plus importante que l'indium., l'indium se précipite puis avec un moyen de séparation, l'indium est séparé de la solution liquide.
- La société Belge Umicore, leader mondial du recyclage de métaux précieux, produit de l'indium à partir de trois types de déchets : les résidus provenant des activités de fonderies et de raffinage de zinc, les déchets issus des industries de fabrication de composés et de produits à base d'indium et les déchets électroniques en fin de vie (écrans LCD des téléphones portables).
- La Corée du Sud produit de l'indium secondaire à partir des cibles d'ITO met au rebut lors de la fabrication des écrans LCDs, à partir d'autres déchets industriels et aussi à partir des écrans LCDs en fin de vie [42-44]. Dans un brevet [44], ils rapportent un procédé de récupération de l'indium à partir des écrans LCDs en fin de vie sans broyage de verre. Ce procédé consiste à ouvrir les deux dalles à l'aide d'un couteau, puis dissolution de la couche d'ITO dans une solution d'acide fort, et puis un dispersant est injecté dans la solution acide pour obtenir des particules raffinées d'ITO.

Dans ces procédés industriels, on trouve très peu d'informations d'ordre expérimental, car le nombre de brevets et / ou publications est réduit et les détails ne sont généralement pas donnés. Ajoutant à ça la langue avec laquelle sont rédigés ces brevets (généralement langue japonaise

ou coréenne), ce qui complique la lecture et la compréhension de ces derniers. Généralement les procédés existants sont complexes et ont un rendement faible.

Diverses méthodes de récupération de l'indium à partir de sources secondaires ont été proposées, mais qui restent à l'échelle du laboratoire et qui ne sont pas exploités à l'échelle industrielle. Principalement sur la base de l'hydrométallurgie [35] [45-48], qui implique la lixiviation, concentration, la séparation et l'électro-affinage. Cependant, la concentration et la séparation impliquent la précipitation, la cémentation et l'extraction par solvant. En général, le taux de récupération de l'indium est élevé par hydrométallurgie. Cependant, l'aide de divers solvants, y compris l'acide corrosif et substances dangereuses d'extraction, augmentent les risques environnementaux potentiels. (Virolainen et al) [45], ont développé une méthode de récupération de l'indium des écrans LCD par dissolution de l'ITO dans l'acide. Trois acides ont été utilisés : acide sulfurique, acide chlorhydrique et l'acide nitrique. Puis la séparation et la concentration de l'indium en utilisant un solvant d'extraction le tributyl phosphate (TBP) et le bis (2-ethylhexyl) hydrogène phosphate (DEHPA). Ils ont montré que l'acide sulfurique est peu corrosif par rapport à l'acide chlorhydrique pour les équipements de ce procédé. (Kang et al) [46], ont récupéré l'indium par extraction au solvant PC-88A (DEHPA purifié) dans HCl, suivi par un raffinage électrolytique pour obtenir l'indium métallique pur à 99,99%. Dans une autre étude [47], un nouveau procédé hydrométallurgique a été développé pour la récupération de l'indium métallique de l'ITO, comprenant la lixiviation acide, la séparation de l'étain de la solution de lixiviation par précipitation au sulfure et dépôt de l'indium par cémentation de zinc. L'indium est récupéré à partir d'une solution purifiée sous forme d'éponge par cémentation avec du zinc. La plaque de zinc utilisée était de 99,995% de pureté.

Le recyclage des déchets d'indium à partir d'ITO a été étudié par pyrométallurgie. L'oxyde d'indium (In_2O_3) peut être réduit à l'état d'indium métallique sous atmosphère réduite (H_2 , C) à haute température [49], l'alliage d'indium et d'étain peut être récupéré. L'indium métallique pur peut être séparé de l'alliage à travers le vide. Dans une autre étude présentée par Satoshi et al [50], Le processus de récupération de l'indium consistait en deux étapes, la réduction de l'ITO avec du CO à 1073K et la vaporisation de l'alliage In-Sn à 1373K sous vide. Les gouttes d'indium métalliques sont récupérées sur la zone de condensation. Ce procédé nécessite une température élevée pour la séparation de l'indium à partir de l'alliage In-Sn. En outre l'utilisation de CO présente un risque potentiel de sécurité (asphyxiant).

Ma et al [51] ont rapporté la récupération de chlorure d'indium à partir des écrans LCD en fin de vie à l'aide d'une méthode de séparation chlorée sous vide, qui a montré un rendement élevé de récupération de l'indium sous forme de chlorure d'indium. Takahashi et al [52], ont présenté un procédé de récupération de l'indium à partir des panneaux LCD en fin de vie par la vaporisation chlorure d'indium. Dans ce processus, l'écran LCD concassé a été d'abord traité avec une solution de HCl afin d'obtenir un chlorure d'indium (III). Ensuite, ce chlorure

d'indium obtenu a été vaporisé à relativement basse température (673 K) dans une atmosphère d'azote. Le taux de récupération d'indium pourrait atteindre 84,3%.

En plus de ces procédés *Yoshida et al(2014), Yoshida et al(2015)* [54,55] ont rapporté l'utilisation de l'eau sous critique pour la récupération de l'indium issu des dalles LCD usagées. Cette technique est basée sur l'utilisation d'eau en tant que milieu, à des températures comprises entre le point d'ébullition (100°C) et son point critique (374 °C) et à des pressions suffisamment élevées pour maintenir l'état liquide. Dans ces conditions, comme la constante diélectrique de l'eau diminue, il agit comme un très bon solvant pour les matières hydrophobes. D'autre part, l'amplitude du produit ionique de l'eau augmente de trois ordres environ à 250 °C par rapport à la température ambiante. Avec cette technique, le rendement de récupération de l'indium est de 83% pour les écrans CF-LCD et de 7% pour les écrans TFT-LCD, cela pour une durée de réaction de 5 minutes, à 360°C. Cette technique a l'avantage de ne pas utiliser de produits nocifs pour l'environnement et la santé humaine, et de récupérer simultanément un verre propre à partir de verre CF-LCD en plus de l'indium et l'étain. L'inconvénient de cette méthode réside dans le fait que ce procédé ne fonctionne pas en continu et reste à l'échelle du laboratoire.

Lee et al. [36], ont rapporté la technique High Energy Ball Milling (HEBM) pour la récupération de l'indium des écrans LCD usagés. Dans cette méthode, les écrans ITO sont finement broyés (de l'ordre du micron) et traité ensuite par une solution acide HCl dilué (40 :60 en volume).

Le groupe Sharp et Tokyo Institute of Technology [55], ont développé une nouvelle méthode respectueuse de l'environnement et moins coûteuse pour la récupération de l'indium. Ils utilisent un plasma d'air à pression atmosphérique pour ablater la couche d'ITO, et condenser ensuite l'indium sur une plaque de verre. L'équipe est parvenue à récupérer ainsi 80% de l'indium des écrans LCD en 30 secondes.

D'autres chercheurs [56,57] ont utilisé des méthodes électrochimiques pour la récupération de l'indium issu des déchets LCD. Choi et al. [56], ont développé une méthode de récupération de l'indium des écrans LCD usagés, sans écraser le substrat en verre, par une méthode électrochimique. Lors de l'application d'un courant anodique, le film d'ITO a été retiré de la plaque supérieure TFT-LCD de manière sélective. L'ITO a été récupéré à 75% et le substrat de verre a été ensuite récupéré après avoir retiré le filtre de couleur et la matrice noire en utilisant une solution acide. Cependant, la qualité de l'ITO récupéré n'était pas assez bonne pour le réutiliser directement, parce que le rapport In-Sn avait été changé. Shindo et al. [57], ont rapporté une méthode pour la récupération de l'indium à partir d'un déchet d'oxyde de zinc et d'indium (IZO) par la technique électrolytique en utilisant une électrode insoluble comme anode et le déchet d'oxyde comme cathode. Durant le processus d'électrolyse, les déchets d'IZO sont réduits en métaux ou sous-oxydes avec l'hydrogène généré à la cathode, ensuite, les métaux ou sous-oxydes générés à la cathode sont dissous avec de l'acide et les métaux ont été

récupérés en solution. Le zinc a été éliminé de la solution et un procédé d'électrodéposition permet de récupérer l'indium métallique.

A. Higashi et al [58] propose l'absorption microbienne pour la récupération de l'indium. L'absorption microbienne de l'indium par les cellules d'algues « *Shewanella* » est un processus rapide : 10-100 ppm d'ions indium (III) ont été complètement recueillies par des cellules bactériennes en 30 min. L'indium est absorbé par les algues après lixiviation des panneaux LCD avec une solution diluée de HCl dans des conditions hydrothermales (120°C, 0,198 MPa, 5 min).

En ce qui concerne l'extraction de la couche d'ITO des écrans LCD pour la récupération de l'indium, les procédés existants consistent en un broyage du verre des dalles puis l'extraction de l'indium par lixiviation acide et séparation de l'indium des autres éléments, ce qui implique d'autres étapes supplémentaires. Généralement, ces procédés n'appliquent pas la technologie des ultrasons, ceci conduit à des temps plus longs pour l'extraction de l'indium.

Dans notre étude, nous proposons un procédé simple [5] qui permet l'extraction de l'indium sous forme d'ITO, ce procédé consiste à traiter les dalles LCD après ouverture manuelle de cette dernière et passage dans un bain acide activé par les ultrasons pour l'extraction de la couche d'ITO. L'intérêt de ce procédé réside dans la rapidité de récupération de ces matières sans broyage de verre et quelles que soit les dimensions de l'écran.

IV. Les cristaux liquides

1. Historique

La matière se présente généralement sous trois formes différentes : gazeuse, liquide et solide. Cependant, certaines molécules organiques peuvent présenter des états dont les structures sont intermédiaires entre celles des liquides et des solides cristallins. La mise en évidence d'une phase de la matière, intermédiaire entre le cristal et le liquide, est une découverte surprenante. C'était 1888, qu'un botaniste Friedrich Reinitzer, travaillant sur un ester de cholestérol, très pur, observe qu'il possède deux points de fusion successifs et qu'entre les deux d'importants changements d'aspects et de viscosité apparaissent. Il a également observé la biréfringence et les couleurs irisées entre ces deux points de fusion. Cette découverte le surprend car le point de fusion était alors l'un des principaux moyens de vérifier la pureté d'un composé. Reinitzer savait par ailleurs que les propriétés optiques des matériaux intéressaient certains physiciens de son époque. En particulier, il connaissait le physicien allemand Otto Lehmann, concepteur du premier microscope polarisant à platine chauffante, à qui il adressa en 1888 une lettre dans laquelle il rapportait ses surprenantes observations sur les propriétés des esters du cholestérol. Après la confirmation des découvertes de Reinitzer par Lehman, en examinant ces cristaux au microscope polarisant, il montre alors que plusieurs substances produisent le même phénomène que l'ester de cholestérol [59].

Après les travaux de Lehman, un dilemme se pose : les phases observées ont-elles une existence, sont-elles clairement définies, ou bien résultent-elles d'une fusion incomplète et lente? C'est dans cet état de confusion que Georges Friedel, célèbre cristallographe français du début du XXe siècle, intervint, proposant qu'il s'agissait de véritables états de la matière ayant des structures moléculaires intermédiaires (mésomorphes) entre celles des cristaux et celles des liquides. Il franchit ce pas décisif et décrivit cette découverte dans un traité maintenant célèbre intitulé « Etats mésomorphes de la matière » publié aux Annales de physique en 1922 [60].

Simultanément, il proposa une classification des états mésomorphes encore en vigueur aujourd'hui : nématique, cholestérique et smectique.

Très active jusqu'en 1930, la recherche sur les cristaux liquides connut un relatif sommeil de près d'un demi-siècle. Ce n'est qu'au début des années 70, et notamment sous l'impulsion de P. G. de Gennes, [61] que la physique des cristaux liquides connut son plein essor, qui n'est d'ailleurs pas terminé de nos jours. Cet essor est dû d'une part, à l'apparition de nouveaux cristaux liquides de synthèse et de nouvelles techniques de caractérisation, et d'autre part à l'intérêt théorique suscité par leurs propriétés critiques et structurales variées et surtout à leurs applications technologiques parmi lesquelles les plus réussies sont les affichages.

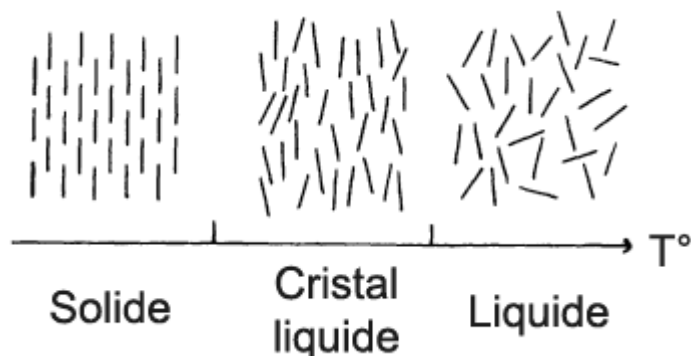


Figure 5: Le cristal liquide est une phase intermédiaire aux phases solides et liquides.

2. Définitions

On sait que l'état de la matière se présente sous trois états : solide, liquide ou gazeux. Cette classification est incomplète : de nombreuses substances organiques ne présentent pas une seule transition de phases entre le cristal et le liquide, mais une série de transitions faisant apparaître des états, dont les propriétés physiques sont intermédiaires entre le cristal et le liquide. Ces états appelés cristaux liquides par Lehmann sont dits aussi mésomorphes (du grec : de forme intermédiaire) ou mésophases.

Ces mésophases, appelées également cristaux liquides, présentent ainsi un degré d'organisation compris entre celui du solide cristallin, parfaitement ordonné dans les trois directions de l'espace avec un ordre orientationnel et positionnel à longue portée, et celui du liquide isotrope,

où les molécules diffusent librement sans orientations particulières de leurs axes (Figure 5). Les cristaux liquides possèdent donc au minimum un ordre d'orientation à longue portée tout en conservant un désordre de type liquide dans une direction de l'espace au moins. Il en découle des propriétés originales : certaines mésophases coulent comme des liquides ordinaires, conséquence du manque d'ordre positionnel, tout en présentant des propriétés anisotropes comme la biréfringence due à l'ordre orientationnel [62]. Les cristaux liquides peuvent être classés en deux grandes familles suivant le paramètre physique pouvant induire une transition de phase : [63,64]

- Les cristaux liquides thermotropes où les transitions de phases sont dues à une variation de température.
- Les cristaux liquides lyotropes où les transitions de phases sont dues à une variation de la concentration dans un solvant. La température peut aussi jouer un rôle sur les transitions de phases, mais seulement en association avec l'action d'un solvant.

Le plus souvent, les molécules conduisant à la formation de mésophases sont de type calamitique (forme allongée). Elles sont constituées d'un cœur rigide contenant généralement un ou plusieurs noyaux aromatiques comportant aux extrémités une ou deux chaînes flexibles plus ou moins longues (figure 6)

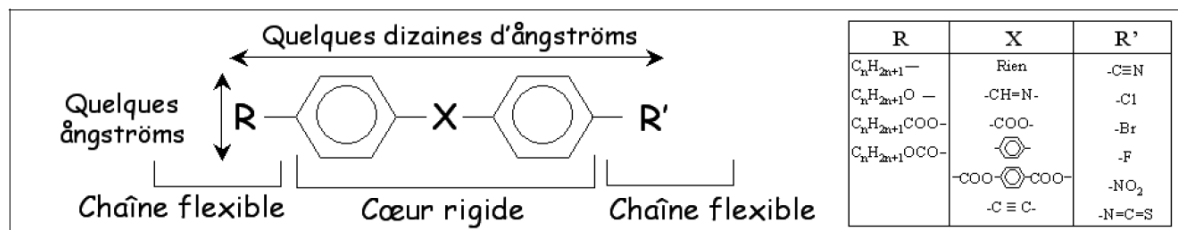


Figure 6: Caractéristiques chimiques et morphologiques d'une molécule mésogène [63].

3. Les phases d'un cristal liquide [61], [65]

Les structures mésomorphes se caractérisent par l'ordre d'orientation et de position des unités qui les composent, les mésogènes. Dans les cristaux liquides thermotropes, on distingue trois types de mésophases classées selon le degré d'organisation des molécules :

- *Phase nématique (N)*: correspond à l'état le moins ordonné des phases cristal-liquides. Les molécules sont en moyenne alignées avec leurs axes longs orientés suivant une même direction définie par le directeur \vec{n} et ce, même si leurs centres de gravité sont distribués au hasard. Cette phase présente donc uniquement un ordre orientationnel à longue portée qui la distingue d'un liquide conventionnel. Le degré d'alignement des mésogènes se mesure par le paramètre d'ordre orientationnel S:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (\text{Eq.1})$$

Où θ est l'angle d'inclinaison de chaque mésogène par rapport au directeur \vec{n} . Les crochets $\langle \rangle$ indiquant une moyenne statistique de cette orientation.

$S=1$, signifie que tous les axes moléculaires sont parallèles. Cet ordre nématique idéal serait possible près du point zéro obsolète de la température seulement si le matériau ne gèle pas. Pour un liquide isotrope, $S = 0$. Les cristaux liquides nématiques réels présentent un paramètre d'ordre d'environ 0,4 à 0,7 [66].

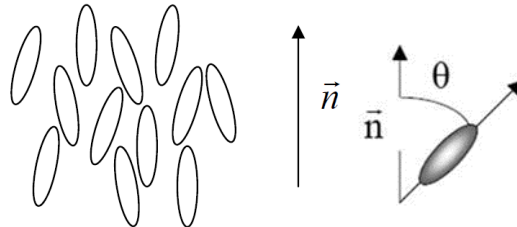


Figure 7: Représentation schématique de la phase nématique calamitique et de l'angle θ entre le grand axe d'une molécule et le directeur \vec{n} .

- *La phase cholestérique*: qui n'est qu'un type particulier de la phase nématique. En présence de chiralité, un ordre nématique acquiert une torsion spontanée de pas P_0 et d'axe perpendiculaire au champ directeur \vec{n} . Les deux énantiomères (R) et (S) d'un produit chiral donnent des hélices de sens opposé (droite et gauche). L'ordre nématique chiral torsadé est appelé cholestérique, du nom des esters de cholestérol, naturellement chiraux où il fut observé pour la première fois. Le pas P_0 d'une structure cholestérique, qui est défini comme la distance nécessaire pour que le champ directeur \vec{n} pivote d'un angle 2π c'est-à-dire d'un tour complet, est d'un ordre de grandeur bien supérieur aux dimensions moléculaires, typiquement de l'ordre du micromètre (de 0,1 à 10 μm et plus) ce qui confère à la structure cholestérique des propriétés optiques remarquables [65].

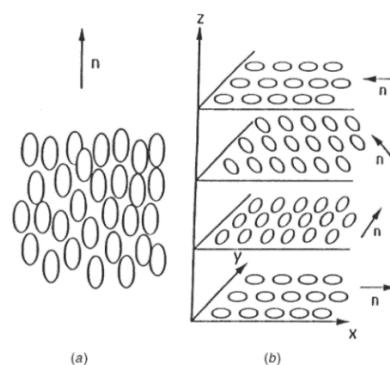


Figure 8: Alignement moléculaire des cristaux liquide : a) nématique, b) cholestérique ou nématique chiral. [65]

- *Les phases smectiques (S)* : les plus visqueuses dans lesquelles l'organisation est la plus proche du solide. En plus de l'ordre orientationnel présent, on a aussi un ordre positionnel : les mésogènes tendent vers la même direction (le directeur) et s'arrangent

en couches. L'épaisseur entre ces couches est de l'ordre de 20 à 30 Angströms (soit la dimension d'une molécule). Lorsque le directeur \vec{n} est perpendiculaire au plan des couches la phase est dite smectique A (SmA) alors que la phase est appelée smectique C (SmC) si les molécules sont inclinées d'un angle constant et non nul par rapport à la normale aux couches.

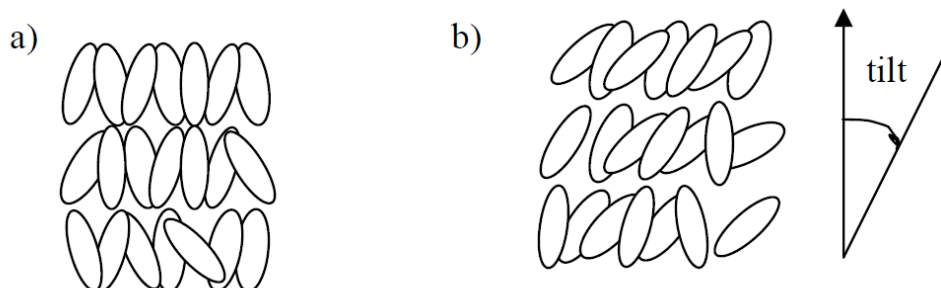


Figure 9: Arrangement des molécules dans les phases smectiques : a) phase SmA, b) phase SmC.

4. Les propriétés des cristaux liquides nématiques [66]

L'ordre d'un cristal liquide peut être influencé par des paramètres externes. En effet, les cristaux liquides sont capables de répondre à des sollicitations électriques, magnétiques et aussi l'orientation du champ directeur dans un cristal liquide est fortement influencée par les surfaces en contact avec celui-ci. Les propriétés physiques qui en découlent sont présentées ci-dessous.

a) Les propriétés optiques : la biréfringence

Les molécules cristal liquide (comme la plupart des substances cristallines) sont optiquement anisotropes. Ces molécules ont la propriété de dédoubler tout rayon incident.

Cette propriété est appelée biréfringence optique ou double réfraction. En effet, dans un milieu biréfringent, une onde électromagnétique se dédouble en deux rayons qui se propagent à des vitesses différentes : un rayon ordinaire (composante rapide) et un rayon extraordinaire (composante lente), ce qui engendre un décalage de phase. La biréfringence d'un matériau est caractérisée par la différence, Δn , d'indice de réfraction associé à chacun des rayons ordinaires (n_o) et extraordinaire (n_e).

$$\Delta n = n_e - n_o. \quad (\text{Eq.2})$$

b) Anisotropie diélectrique

Un matériau est dit diélectrique lorsqu'il ne laisse pas passer le courant électrique, autrement dit c'est un isolant électrique. Les électrons présents dans un milieu diélectrique ne peuvent pas, par définition, se déplacer sur des grandes distances. Ils peuvent par contre présenter des mouvements d'amplitude très petite sous forme d'oscillation autour du noyau (le nuage électronique peut être déformé et ainsi créer un dipôle électrostatique). L'anisotropie

diélectrique évalue la façon qu'a une molécule à s'orienter sous l'effet d'un champ électrique. Elle est décrite par :

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} \quad (\text{Eq.3})$$

Où ε_{\parallel} et ε_{\perp} sont les permittivités diélectriques mesurées suivant une direction parallèle (ε_{\parallel}) ou perpendiculaire (ε_{\perp}) au grand axe de la molécule.

La permittivité diélectrique ε étant un paramètre physique reflétant la facilité pour un champ électrique à induire une polarisation dans un milieu, le grand axe d'une molécule de cristal liquide s'orientera parallèlement au champ si la permittivité diélectrique mesurée suivant le grand axe est plus grande que celle mesurée suivant le petit axe donc si $\Delta\varepsilon > 0$ et perpendiculairement si $\Delta\varepsilon < 0$. D'autre part, plus $|\Delta\varepsilon|$ est grand, plus faible sera le champ électrique nécessaire pour orienter le cristal liquide.

c) Les propriétés élastiques

Dans un cas idéal, les molécules dans une phase nématique s'alignent parallèlement à une direction fixe. Cette configuration idéale est celle d'énergie minimale qui serait observée si le nématique n'était soumis à aucune contrainte extérieure. Dans les conditions réelles, un cristal liquide est influencé par des contraintes externes qui déforment la structure de ces molécules (la distorsion). Cette frustration s'accompagne d'un accroissement de l'énergie libre du système pour maintenir la configuration d'origine.

L'expression générale simplifiée de l'énergie libre f de distorsion élastique en volume pour un nématique uniaxe est donné par la formule de Frank :

$$f = \frac{1}{2} [K_1 (\text{Div } \vec{n})(\text{Div } \vec{n})^2 + K_2 (\vec{n} \cdot \vec{Rot} \vec{n})^2 + K_3 (\vec{n} * \vec{Rot} \vec{n})^2] \quad (\text{Eq.4})$$

Où les termes K_1 , K_2 et K_3 correspondent aux constantes élastiques de distorsion associées aux trois modes de déformation de base : éventail, torsion et flexion respectivement (figure 10).

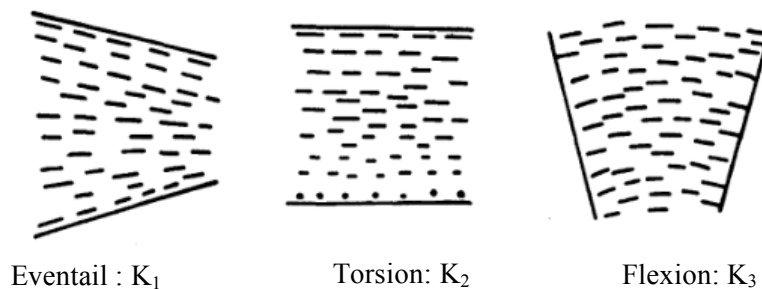


Figure 10: Les déformations basiques d'un cristal liquide nématique. [66]

d) l'ancrage du cristal liquide

Dans un cristal liquide nématique isolé et sans limite, le champ de directeur \vec{n} orienté de façon aléatoire. L'interaction entre les molécules du cristal liquide et une surface quelconque définit

l'orientation des molécules en contact avec cette surface. On appelle ce phénomène l'ancrage. Ce phénomène provient du fait que la tension de surface dans un cristal liquide nématique est anisotrope, car reliée à l'orientation du directeur \vec{n} [67]. Différentes orientations peuvent être rencontrées : l'ancrage est dit planaire (parallèle ou dégénéré) si les molécules sont parallèles au plan de la surface, homéotrope lorsqu'elles y sont perpendiculaires et tilté (ou oblique) lorsque le directeur nématique fait un angle de quelques degrés avec la normale au plan de la surface.

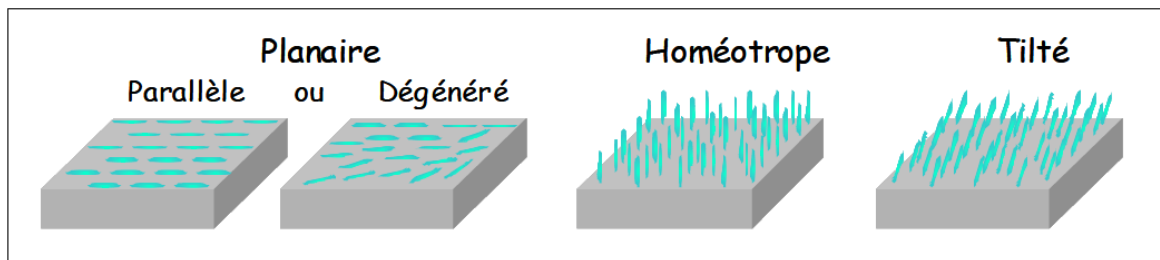


Figure 11: Présentation schématique des différents types d'ancrage.

5. Application des cristaux liquides

Grâce à l'ensemble des propriétés anisotropes des cristaux liquides, ces molécules trouvent des applications dans des domaines si variés.

- Les dispositifs d'affichage : allant des petits afficheurs utilisés dans les montres et les calculettes jusqu'aux écrans de télévision haute définition. C'est dans ce domaine que ces molécules se sont le plus illustrées ces dernières décennies. Dans ce type d'écrans, ce sont les cristaux liquides nématiques qui sont utilisés.
- Les verres commutables qui ont la propriété d'être transparent en présence d'un champ électrique et opaque en absence du champ électrique. On les appelle aussi Polymer Dispersed Liquid Crystals (PDLC).
- La lubrification : les cristaux liquides peuvent être utilisés comme lubrifiants ou additifs de lubrifiants.
- Capteurs de température changeant de couleur en fonction de la température, basés par exemple sur la forte variation du pas d'hélice de la phase cholestérique avec la température.
- Les arts décoratifs, mettant à profit les propriétés optiques des cristaux liquides. L'évolution des propriétés optiques en fonction de l'angle de vue étant les effets les plus exploités dans ce domaine (c'est le cas de certaines peintures pour carrosserie automobile et les billets de banques).
- Dans le domaine de stockage de données selon les nouvelles techniques holographiques.

En général, les plages de température pour les différentes mésophases de cristaux liquide purs sont assez limitées. Ceci et d'autres limitations physiques imposent de graves lacunes sur

l'utilisation pratique de ces matériaux. En conséquence, bien que de nombreuses recherches fondamentales soient effectuées avec des cristaux liquides purs, les applications industrielles utilisent principalement des mélanges, des composites ou des cristaux liquides dopés avec des propriétés physiques et optiques sur mesure.

Une grande majorité de cristaux liquides dans les dispositifs actuels sont des mélanges eutectiques de deux ou plusieurs substances mésogènes. Un bon exemple est E7, qui est un mélange de quatre cristaux liquides (figure 12) Les propriétés optiques, l'anisotropie diélectrique, et les viscosités de E7 sont très différentes de celles des molécules individuelles composant le mélange. Les molécules formant les mélanges ne réagissent pas chimiquement entre elles.

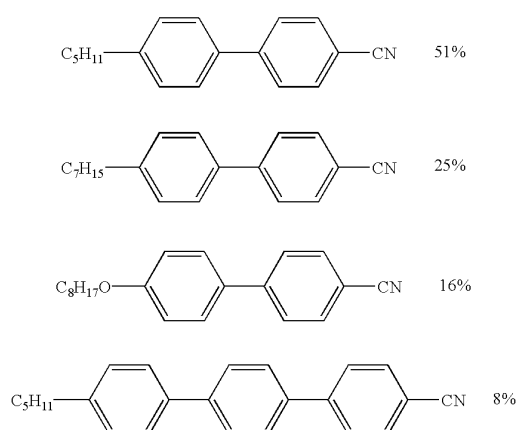


Figure 12: Composition du mélange de cristaux liquides E7 (Merck).

Dans cette thèse, nous allons proposer deux applications pour les mélanges de cristaux liquides récupérés des écrans LCD en fin de vie : les PDLC et la lubrification (la tribologie).

6. Toxicité des cristaux liquides

Les cristaux liquides disponibles dans le commerce sont des mélanges de 10 à 20 substances, qui appartiennent aux groupes de phénylcyclohexanes substitués, d'alkylbenzènes et de cyclohexylbenzènes. Environ 250 substances sont utilisées pour formuler plus d'un millier de mélanges de cristaux liquides commercialisés. Les substances contiennent de l'oxygène, du fluor, de l'hydrogène et du carbone.

Le leader mondial « Merck » et ses compétiteurs Japonais JNC Corp. et DIC de la fabrication des cristaux liquides ont effectué des études sur la toxicité de ces molécules afin d'identifier de possibles propriétés dangereuses possibles, des études de toxicité aiguë, des études sur l'irritation de la peau et des yeux et des tests de mutagénicité bactérienne ont été effectués avec de nombreux cristaux liquides, environ 76 molécules de cristaux liquides avec le groupe $C \equiv N$, et 496 molécules sans le groupe CN [68]. Simon et al. [69] ont étudié la toxicité aquatique de quelques molécules de cristaux liquides, d'autres facteurs comme la biodégradabilité, et la

bioaccumulation ont été étudié. Jusqu'à présent, les études menées n'ont pas révélé de potentiel cancérigène et de toxicité orale aiguë, même si certaines substances présentaient des propriétés corrosives, irritantes ou sensibilisantes à la peau. Ces études ont montré que les cristaux liquides commercialisés ne présentent pas de propriétés toxiques ou mutagènes, et sont donc classés comme matières non dangereuses selon la directive européenne 2000/532/EC. En outre, les études éco-toxicologiques ont révélé que les CLs ne sont pas non plus nuisibles pour les organismes aquatiques [6].

7. Les cristaux liquides dans les écrans LCDs

La phase nématique est généralement utilisée dans les écrans LCDs. L'exigence moléculaire est la structure calamitique (figure 13). Les autres propriétés dépendent de l'application et de la fonction de l'affichage à cristaux liquides. Les cristaux liquides contenus dans les écrans LCDs sont un mélange en termes de composants, qui contient habituellement environ 10 à 25 composés. Les cristaux liquides sont des polymères aromatiques à base de benzène, de cyano, de fluor (F), de brome (Br) et de chlore (Cl), etc. [70]. Les cristaux liquides dans un écran LCD sont à hauteur de 0,1%.

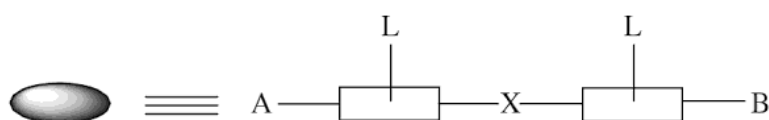


Figure 13: Structure calamitique d'un cristal liquide.

Groupes A et B : chaînes alkyls.

Les rectangles : groupes aromatiques.

X : groupe central qui sert à maintenir la rigidité et la linéarité de la molécule.

L : substituants polaires (généralement fluorés).

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le paragraphe précédent, la majorité des écrans LCDs sont à base de cristaux liquides nématiques. Néanmoins, plusieurs considérations pratiques doivent être satisfaites par les cristaux liquides destinés à la fabrication des dispositifs d'affichage : [64]

- Le cristal liquide doit avoir une large phase nématique, usuellement entre $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$, ce qui permet au dispositif de fonctionner dans des climats chauds et froids.
- La phase nématique doit présenter une stabilité chimique, électrochimique et physico-chimique.
- La phase nématique doit répondre à l'application d'un champ électrique, autrement dit, elle doit posséder une anisotropie diélectrique positive ou négative ($\Delta\epsilon$). L'anisotropie

diélectrique affecte la tension seuil de la réponse électro-optique et aussi la tension de fonctionnement du circuit de conduite d'un écran LCD.

- Les cristaux liquides doivent avoir une faible viscosité, ce qui permet de visualiser les images rapidement, autrement dit, la faible viscosité conduit à un temps de réponse court.
- Les cristaux liquides doivent avoir une faible biréfringence (Δn) afin de donner des caractéristiques de visualisation optimales.

Malheureusement, jusqu'à présent, il n'y a pas de matériau unique qui produit une phase nématique satisfaisant à toutes les exigences ci-dessus. Pour cela, plusieurs composants de 10 à 20 molécules différentes seront mélangés pour atteindre les propriétés mentionnées ci-dessus. La composition du mélange est spécifique à chaque fabricant d'écrans LCD et soumise à une stricte confidentialité.

8. Etat de l'art sur le traitement des cristaux liquides des écrans LCDs en fin de vie

Un dispositif LCD contient en moyenne 0,5 mg de cristaux liquides par cm^2 . Le tableau ci-dessous montre la quantité de cristaux liquides contenant dans un moniteur LCD de 15 et 17 pouces et dans un écran de téléviseur de 30 pouces. Ce dernier contient pratiquement 1.2 g de cristaux liquides.

Tableau 4: Teneur en mélange de cristaux liquides dans les dispositifs LCDs [70].

Dispositif LCD	Surface (cm^2)	CL (mg)	Poids du panneau LCD (g)	CL/panneau LCD (% massique)
Moniteur 15"	700	350	320	0,11
Moniteur 17"	893	446.5	400	0,11
Téléviseur 30"	2787	1193.5	1110	0,11

Selon le GfK [71], le nombre de téléviseurs vendus en France en 2016 est de 5,6 millions d'unités et la taille moyenne achetée est de 32 pouces ($2822,9 \text{ cm}^2$). Si on considère que chaque écran contient 1,4 g de cristaux liquides, cela correspond à 7,84 tonnes de cristaux liquides. En outre, entre 2008 et 2011, 30 millions d'écrans plats avaient été vendus par la distribution française. Or, une partie de ce parc arrive dans sa 9^{ième} année de vie en 2017, seuil d'une obsolescence inexorable. Par conséquent, le nombre d'écrans plats obsolètes arrivant sur les sites de traitement est en nette augmentation. La majorité des sites de traitement des écrans plats existant en France font l'incinération de ces derniers. Comme nous l'avons déjà indiqué, les cristaux liquides contenant dans les écrans plats sont à base de benzène, cyclohexane et de composés halogénés (fluorés). L'incinération de ces derniers, génère des composés toxiques

pour l'environnement et la santé humaine [72]. Par conséquent, le traitement des cristaux liquides est une question préoccupante dans le processus de traitement et de recyclage des écrans LCD.

Plusieurs méthodes ont été citées dans la littérature pour la récupération des cristaux liquides des écrans LCDs en fin de vie : la pyrolyse, la technologie hydrothermale et le nettoyage assisté par ultrasons avec des agents chimiques.

Les méthodes thermiques ont été étudiées et développées pour traiter les cristaux liquides dans lesquels les cristaux liquides ont été carbonisés ou pyrolysés [51]. Cependant, lors du processus de combustion et de pyrolyse, certains polluants dangereux tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont tendance à se produire, entraînant une pollution environnementale sévère [73]. Par conséquent, d'autres technologies alternatives pour traiter ces matières doivent être développées.

La technologie hydrothermale, avec des caractéristiques distinctives de l'eau en tant que milieu réactionnel, s'est révélée être une méthode efficace pour le traitement et la récupération des cristaux liquides des écrans LCDs en fin de vie [74]. La technologie hydrothermale a été introduite pour décomposer les cristaux liquides afin de les transformer en produits simples et plus respectueux de l'environnement [75].

Le nettoyage chimique assisté par ultrasons a été largement utilisé pour l'élimination des cristaux liquides des écrans LCDs en fin de vie [76]. Cependant, les effluents issus du procédé de nettoyage étaient difficiles à traiter. Les eaux usées (contenant des cristaux liquides) ont été directement incinérées à 1000-1200 ° C dans un four [77].

(Yoshida et al 2014) et (Yunxia He et al 2014) ont éliminé les cristaux liquides en rinçant avec de l'acétone afin de récupérer l'indium [53], [78].

Toutes ces méthodes pour le traitement des cristaux liquides des écrans LCDs créent des molécules moins dangereuses pour l'environnement ou des effluents difficiles à traiter ou des composés dangereux pour l'environnement dans le cas de l'incinération des eaux usées contenant les cristaux liquides.

Très peu de brevets qui traitent de la récupération des cristaux liquides dans le but de les valoriser ou les réutiliser. Dans un brevet [79], les inventeurs rapportent une méthode de récupération des cristaux liquides des écrans LCDs en fin de vie et leur reformulation pour les réutiliser dans la fabrication des dispositifs LCDs. Le procédé consiste en l'extraction des cristaux liquides par un solvant organique (acétone ou hexane), évaporation du solvant, élimination des impuretés comme les résines, filtre de couleurs et élimination des ions métalliques par une ou plusieurs méthodes de purification. Le mélange de CLs obtenu pourrait contenir une centaine de molécules, puis ce mélange subit une séparation à plusieurs fractions par différents procédés de séparation :

- Distillation basse pression pour séparer les CLs ayant un point d'ébullition faible.
- Extraction liquide-liquide pour séparer les CLs ayant $\Delta\varepsilon$ élevé.
- Colonne chromatographique utilisée pour séparer les CLs qui ont des T_{NI} élevées.

Très peu d'informations ont été données concernant les différents procédés de séparation des mélanges de CLs recyclés, à savoir, type de solvant, la température, la pression et le type de la colonne. Cependant, ce type de procédé nécessite plusieurs étapes de séparation pour reformuler des mélanges qui pourraient être réutilisés dans la fabrication des écrans LCDs. Et par conséquent, un coût de revient plus cher par rapport aux cristaux liquides de synthèse.

Dans un autre brevet [80], les inventeurs rapportent une méthode thermique pour l'extraction des cristaux liquides des écrans LCDs. Cette technique repose sur l'extraction des cristaux liquides par traitement thermique entre 200 °C et 800 °C dans un four à basse pression. Or que cette méthode génère des produits toxiques en évaporant les cristaux liquides à haute température.

À l'heure actuelle, il n'y a pas de méthodes pour récupérer les cristaux liquides afin de les réutiliser ou de les valoriser. Les cristaux liquides sont généralement considérés comme déchets dont ils font l'objet d'élimination dans tous les procédés de recyclage des écrans LCDs. L'objectif de cette thèse est de récupérer les cristaux liquides dans le but de les valoriser dans différentes applications possibles en étudiant leurs propriétés chimiques et physico-chimiques. Pour atteindre cet objectif, un processus technologique a été proposé dans le chapitre III qui permet l'extraction des cristaux liquides et l'oxyde indium-étain (ITO) sur une même chaîne industrielle. Dans le chapitre IV, deux voies de valorisation possibles ont été étudiées : les PDLC et la lubrification par cristaux liquides recyclés. Afin d'optimiser l'extraction des cristaux liquides et de l'ITO, de nombreux outils analytiques ont été utilisés que nous exposons dans le paragraphe suivant.

Chapitre 2: Techniques de caractérisation

Dans ce chapitre seront présentées les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours des travaux de cette thèse. Nous décrivons en premier lieu les techniques de caractérisation de surfaces comme la ToF-SIMS et la microscopie électronique utilisées pour l'analyse des surfaces des dalles LCD contenant la couche d'ITO afin d'évaluer l'épaisseur et la composition du dépôt. Puis nous présentons la technique de la spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-OES) utilisée pour l'analyse des solutions acides contenant les ions indium et étain après leur extraction des dalles LCD. Nous exposerons enfin les différentes techniques de caractérisation de matériaux comme la RMN, l'IRTF, l'ATG, la DSC utilisées pour la caractérisation des cristaux liquides recyclés.

I. La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

La spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS, abréviation de « *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry* ») est une technique analytique des surfaces qui s'axe sur un faisceau à impulsion d'ions primaires passés sur la surface de l'échantillon, produisant des ions secondaires dans un processus de pulvérisation. Le fait d'analyser les ions secondaires donne des informations sur l'espèce moléculaire et élémentaire présente à la surface. Comme l'analyse ToF-SIMS est une technique par voie de sondage, tous les éléments du tableau périodique des éléments, y compris l'hydrogène, sont détectés. De plus, l'analyse TOF-SIMS peut donner des informations spectrales de masse, des informations d'images sur la dimension XY dans un échantillon et aussi sur le profil en profondeur sur la dimension verticale (Z) dans un échantillon en utilisant un deuxième canon pour l'abrasion (figure 14) [81].

L'obtention d'un profil de composition en profondeur est une opération longue, de quelques minutes à une heure, suivant la profondeur à sonder et la résolution en profondeur recherchée. Dans notre cas, nous arrêtons l'analyse dès que le substrat en verre est atteint, c'est-à-dire, dès que la couche d'ITO est complètement pulvérisée (en suivant les profils de composition).

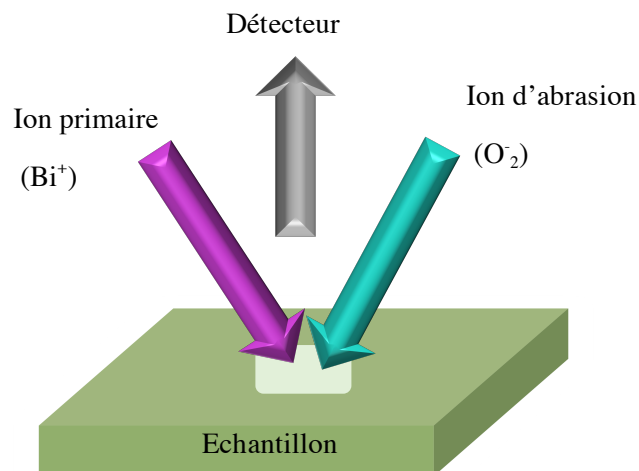


Figure 14 : Principe de l'analyse ToF-SIMS.

Cette technique a été utilisée pour déterminer l'épaisseur de la couche d'ITO des écrans LCD. En effet, lors de l'abrasion de la couche d'ITO, il y a eu formation d'un cratère (300 μm x 300 μm), surface d'érosion, dont l'épaisseur (ou la profondeur) sera mesurée par la profilométrie mécanique (figure 15). Cette technique a été utilisée dans notre laboratoire [82] pour l'analyse en profondeur de multicouche d'oxyde d'aluminium et la détermination de l'épaisseur des différentes couches.

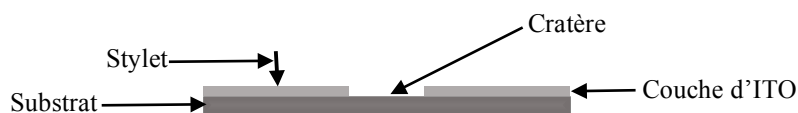


Figure 15: Principe de mesure d'épaisseur par profilométrie mécanique.

Conditions expérimentales

La composition chimique de la couche d'ITO a été examinée par ToF-SIMS à l'aide d'un spectromètre d'ion ToF GmbH Allemand TOF-SIMS 5. Avant la mesure, les échantillons ont été nettoyés avec de l'eau distillée et séchés à l'air ambiant. Le spectromètre a été maintenu à une pression de fonctionnement de l'ordre de 10^{-9} mbar. Des ions primaires Bi^+ (1 pA) ont été utilisés pour l'analyse d'une zone de (100 μm x 100 μm), et les ions O_2^- pour la pulvérisation (1 kV). Le décapage est centré sur une surface de (300 μm x 300 μm). Le courant d'oxygène était de 284 nA. Les profondeurs de puits de mesure ont ensuite été déterminées avec un profilomètre mécanique (IQ Alpha-Step, KLA Tencor). La profondeur de la fosse minimale qui pourrait être mesurée était de 50 nm avec une précision de mesure de 30 nm.

II. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie, capable de produire des images de haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Cette technique est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée. Il existe deux types de canon, le canon avec filament tungstène et le canon à émission de champ (FEG : en anglais pour Field Emission Gun). Elle permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm (avec un MEB-FEG) et une grande profondeur de champ.

La MEB utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés (contraste de numéro atomique et topographie), absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface.

L'instrument permet de former un faisceau quasi parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètres), d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV, de le focaliser sur la zone à examiner et de la balayer progressivement. Des détecteurs appropriés, détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés...), complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir des signaux significatifs lors du balayage de la surface et d'en former diverses images significatives [83].

Dans le cadre de cette thèse nous avons beaucoup utilisé cette technique pour l'observation des surfaces des dalles LCD (pour visualiser la couche d'ITO avant et après son extraction), pour l'analyse chimique de ces dernières en utilisant la microanalyse EDS (pour Energy Dispersive Spectroscopy) qui est basée sur la détection des photons X générés à la surface. Le traitement des signaux X permet de trier les photons par énergie, d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique (analyse qualitative). Nous avons aussi utilisé le MEB-FEG pour la mesure de l'épaisseur de la couche d'ITO des dalles LCD après avoir fait un polissage ionique des surfaces contenant la couche d'ITO. Le polissage ionique (Fischione 1060 premium, équipé de deux canon d'argon) permet de réaliser un polissage en coupe transverse des plaques de verre (couche mince ITO sur un support de verre), puis faire de l'imagerie de ces dernières en MEB-FEG. La mesure de l'épaisseur de la couche d'ITO se fait manuellement sur les images obtenues.

Le polissage ionique est une technique d'érosion par bombardement ionique (ions d'argon Ar^+). Dans notre cas, nous avons utilisé les paramètres suivants pour la préparations des sections transverses : tension d'accélération 5 kV, angle du faisceau 0° , temps d'érosion 2 heures.

La microscopie électronique à balayage (MEB-FEG JEOL 7800 FLV) équipé d'une microanalyse EDS, a été utilisé pour imager et analyser les surfaces des dalles LCD. Les échantillons ont été recouverts de carbone pour éliminer les effets de charge, dus à l'irradiation de la surface par le faisceau d'électrons.

III. Spectrométrie à plasma à couplage inductif- Spectrométrie d'émission optique (ICP-OES)

Cette technique est mise en œuvre pour l'analyse des ions de l'indium et de l'étain après leur extraction des dalles LCD par une solution d'acide pour suivre le procédé d'extraction de la couche d'ITO. Cette technique est simple et rapide, l'analyse prend quelques minutes (hors préparation). Le principe consiste à ioniser un échantillon puis l'injecter dans un plasma d'argon, les atomes de la matière à analyser sont alors transformés en ions par une sorte de flammes extrêmement chaude (jusqu'à 8000 ou 9000 K). L'échantillon sous forme d'aérosol est généré par un dispositif pneumatique (nébuliseur) ensuite les ions sont injectés dans l'analyseur, puis détectés (figure 16). Les deux principales techniques mises en œuvre sont la spectrométrie d'émission optique (OES) et la spectrométrie de masse (MS). Dans notre cas, nous avons utilisé le cas de l'ICP dite « optique », à savoir ICP-OES (Optical Emission Spectrometry), les atomes excités (ionisés), lorsqu'ils quittent le plasma, se recombinent avec un électron, en émettant un photon dont l'énergie (la longueur d'onde) est caractéristique de l'élément. La lumière ainsi émise est analysée par un ou plusieurs monochromateurs, par un réseau polychromateur ou une combinaison des deux, l'intensité de la lumière étant comparée à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue (standard) analysé dans les mêmes conditions.

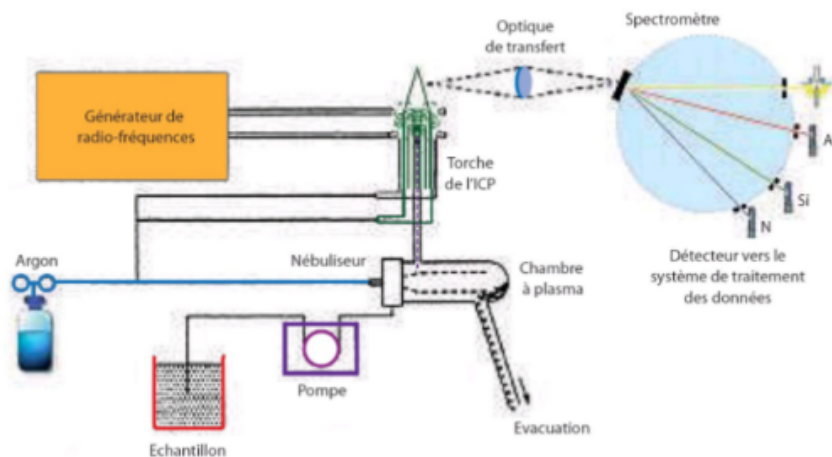


Figure 16: Principe d'analyse par ICP-OES.

Conditions expérimentales

ICP-OES, Varian (VistaPro, Axial view) a été utilisée pour l'analyse quantitative de l'indium et de l'étain présents en solution acide. Le spectromètre était équipé d'un système d'introduction composé d'un nébuliseur pneumatique V-Groove et une chambre Sturmun-Master inerte en PTFE. Les conditions du spectromètre optimales pour l'analyse sont les suivants: alimentation Plasma 1,2 kW, le temps d'intégration 5 s; correction de fond en mode dynamique; la pression de nébulisation 300 kPa; écoulement auxiliaire argon 1,5 L.min⁻¹; flux de plasma d'argon 15 L.min⁻¹ et le taux de la pompe péristaltique, 15 rpm pour l'introduction de l'échantillon liquide. Chaque mesure a été réalisée trois fois. Les solutions acides contenant l'indium et l'étain ont été diluées avec de l'eau ultra-pure (18 MQ. Cm) puis analysées. La teneur en métal a été quantifiée par l'étalonnage des standards externes, les standards ont été adaptés à la matrice échantillon.

IV. Microscopie optique en lumière polarisée (MOP)

La microscopie optique est une technique courante qui permet de renseigner sur la morphologie des matériaux. En opérant en lumière polarisée, la microscopie optique, appelée MOP, permet de distinguer les domaines mésomorphes par rapport aux structures isotropes. Cette technique est très souvent utilisée pour l'étude des cristaux liquides, pour étudier la morphologie et les transitions de phases (exemple passage de l'état nématique à l'état isotrope). Le MOP nous permet aussi de déterminer les températures de transition de phases (nématique-isotrope) des cristaux liquides et aussi la connaissance des températures de transitions en fonction de la composition des mélanges cristaux liquides/monomères ce qui permet alors de tracer le diagramme de phases correspondant pour l'élaboration des matériaux composite PDLC. Le microscope (Olympus, modèle BX-41) est équipé d'une plaque Linkam (permettant de chauffer et de refroidir le mélange) et d'une caméra d'acquisition « live » pour la prise des photos.

Une goutte du mélange de CL est mise entre deux lamelles fines en verre, puis déposée sur une plaque chauffante Linkam dont la température contrôlée et programmée au préalable à l'aide d'un programmeur de température Linkam. Le refroidissement est assuré par l'azote liquide via une connexion direct avec la plaque Linkam.

La figure 17 décrit le programme de température appliqué aux échantillons. Dans le but de vérifier la reproductibilité de nos résultats, pour chaque mélange, l'expérience est refaite au moins deux fois.

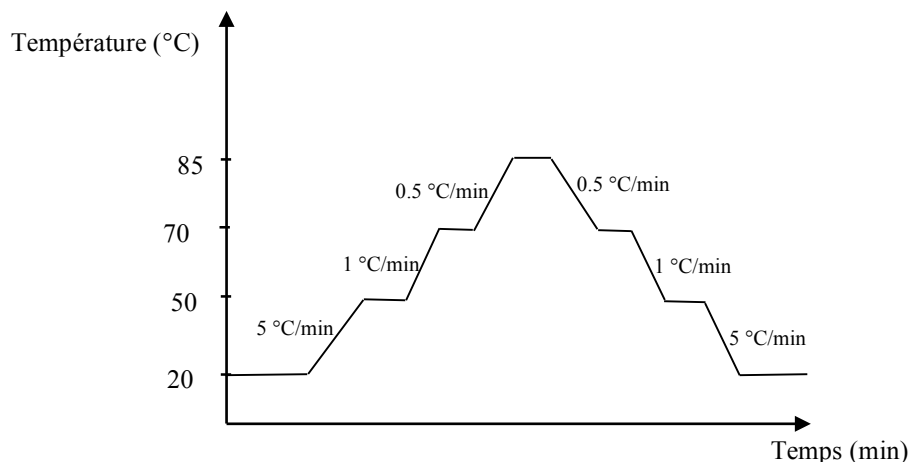


Figure 17: Programme de température durant les mesures MOP des mélanges CLs.

Tous les mélanges de CLs recyclés ont subi le même traitement thermique indiqué sur la figure 17. Les échantillons subissent un chauffage rapide de la température ambiante (20°C) jusqu'à 50 °C avec une vitesse de 5°C/min, puis un deuxième cycle de chauffage un peu lent de 50 °C jusqu'à 70 °C avec une vitesse de 1 °C/min avant d'atteindre la température de transition de phases nématique/isotrope, puis un dernier cycle de chauffage plus lent de 70 °C à 85 °C avec une vitesse de chauffe de 0.5 °C/min. Généralement, c'est dans ce dernier cycle que se produit la transition de phases de l'état nématique à l'état isotrope. Le chauffage avec une vitesse lente nous permet de voir la morphologie et de déterminer la température exacte de la transition de phases nématique/isotrope. A 85 °C, les mélanges de CLs étudiés sont à l'état isotrope, cet état est maintenu 2 minutes puis les échantillons subissent des cycles de refroidissement afin de confirmer la morphologie et la T_{NI} .

Les images MOP sont prises lors du cycle de refroidissement à partir du liquide isotrope, car les échantillons présentent des textures mieux définies du fait de l'apparition des défauts. Les résultats sont présentés dans le chapitre III.

V. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) nous permet de mesurer le changement de masse des CLs récupérés en fonction de la température. Cette analyse nous permet d'évaluer le contenu volatil (généralement présence de solvant ou non) et de déterminer la stabilité thermique des CLs (la température de dégradation ou décomposition des CLs). L'appareil se compose d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'une microbalance et d'un thermocouple pour mesurer la température (figure 18).

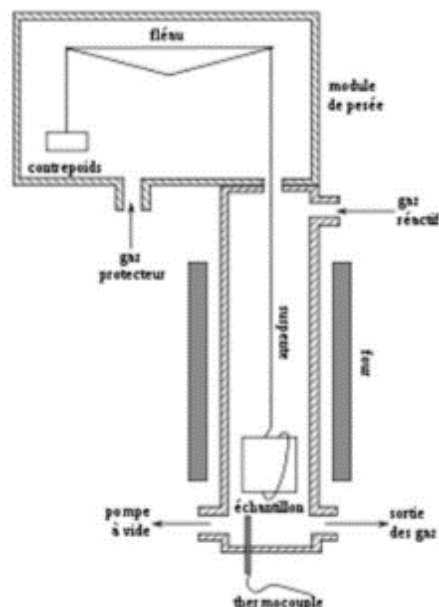


Figure 18: Schéma descriptif d'une ATG (source Wikipedia).

Les mesures ATG ont été réalisées par un appareil de chez Perkin Elmer Pyris 1 TGA. Les mesures ont été réalisées sous atmosphère inerte (sous azote) en appliquant un chauffage de 25°C à 600 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

L'analyse ATG des différents mélanges de CLs recyclés nous permet de connaître la température critique T_c , température de début de dégradation des CLs. Cette température sera prise comme limite à ne pas dépasser lors des analyses DSC.

VI. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

La caractérisation calorimétrique différentielle à balayage (DSC) des mélanges de CLs recyclés nous permet de déterminer les températures de transition de phases (passage de l'état nématique à l'état isotrope) et l'enthalpie qui accompagne cette transition. L'enthalpie de transition de phases se traduit par l'apparition d'un pic sur le thermogramme, l'aire sous le pic correspond à l'enthalpie de transition de phases. L'enthalpie de transition est endothermique lorsque l'analyse est effectuée en montée de température et exothermique pour la descente en température. Lorsque les mésophases thermotropes sont observées dans un même domaine de température, aussi bien en chauffant le cristal liquide qu'en refroidissant le liquide isotrope, elles sont thermodynamiquement stables.

Lors d'une mesure DSC, nous mesurons la différence de température entre l'échantillon et celle de la référence, puis l'ordinateur les convertit en flux de chaleur. C'est-à-dire, mesurer la quantité de chaleur supplémentaire à fournir au récipient contenant l'échantillon.

Les mesures DCS ont été effectuées sur une DCS 8000 de chez Perkin Elmer, équipé d'un logiciel Pyris pour l'acquisition et le traitement des résultats. Les mesures DCS ont été effectuées sous atmosphère inerte (azote) pour éviter toute réaction avec l'atmosphère du four.

Le programme de température présenté sur la figure 20 a été appliqué pour tous les mélanges de CLs.

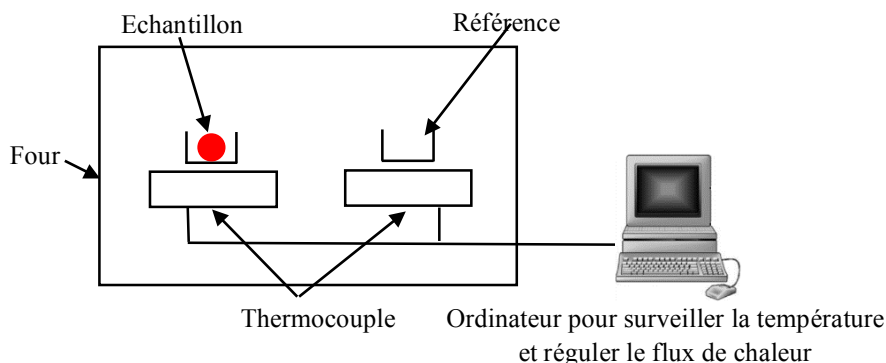


Figure 19: Schéma descriptif d'une analyse DSC.

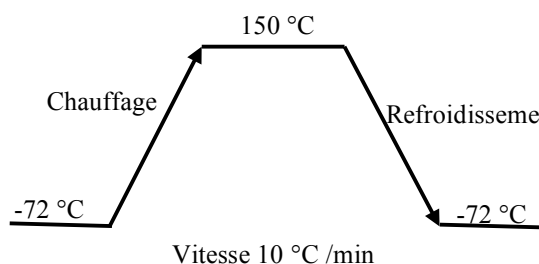


Figure 20: Cycle thermique appliqué en DSC.

L'échantillon introduit dans le four subit un refroidissement jusqu'à -72 °C pendant 2 minutes. Ensuite, il subit un chauffage de -72 °C jusqu'à 150 °C avec une vitesse de 10 °C/min . l'échantillon est maintenu à cette température pendant 2 min, après on le refroidit jusqu'à -72 °C à la même vitesse. Ce cycle de chauffage et de refroidissement est répété trois fois pour la reproductibilité des résultats.

VII. Analyse par spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une technique couramment utilisée pour la caractérisation des matériaux.

Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. On obtient alors des bandes d'absorption, résultant de modes vibrationnels intramoléculaires qui absorbent le rayonnement infrarouge dans des régions particulières, permettant l'identification de matériaux de nature organiques ou minérales et les différents groupes chimiques.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé cette technique pour la caractérisation des cristaux liquides récupérés des écrans LCD en fin de vie (caractérisation qualitative) en utilisant le module ATR. Et aussi pour l'étude de la cinétique de polymérisation des matériaux composites polymères/cristaux liquides (PDLC) (caractérisation quantitative) en utilisant le module Transmission. Pour l'étude de la cinétique de polymérisation les mélanges précurseurs (CLs/monomères/photo-amorceur) sont mis en sandwich entre une lame NaCl et une feuille PET de 13 μm .

Les caractérisations ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre IRTF de Perkin Elmer Frontier.

VIII. Analyse structurale par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) proton

La Résonance Magnétique Nucléaire en milieu liquide ou RMN liquide est une technique utilisée pour l'analyse des structures de nombreuses molécules chimiques. Elle sert principalement à la détermination structurale des composés organiques. Les principaux noyaux étudiés sont le proton, le carbone et le phosphore. Cette technique utilise les propriétés de résonance des atomes placés dans un champ magnétique. Le principe de l'analyse RMN consiste à utiliser un champ magnétique pour orienter les spins nucléaires des atomes, puis à exciter ces spins par une onde radio à la fréquence de résonance, ce qui fait basculer certains spins, après l'excitation les spins reviennent à leur état initial, mais ceci n'est pas instantané : cette relaxation dépend d'une composante appelée spin-réseau (interaction des spins avec les autres atomes) et d'une composante spin-spin (interaction entre les spins) [84].

Dans notre cas, nous avons utilisé la RMN proton pour caractériser les différents mélanges de cristaux liquides recyclés. Cette analyse nous permet d'identifier les différents groupements fonctionnels présents et de confirmer les résultats trouvés en IR. Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre 300 MHz Bruker AVANCE I. Quelques milligrammes de l'échantillon à analyser ont été dissous dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) (un solvant qui ne contient aucun atome absorbant dans la zone de RMN du proton. La pureté isotopique de CDCl_3 n'est pas de 100 %, en général, la pureté est de 99,8 %, c'est-à-dire qu'il y a 0,2 % de CHCl_3 . C'est pourquoi on observe un pic à 7,24 ppm justement dû au H de CHCl_3 .

Le signal d'un proton est donc caractérisé par son déplacement chimique δ (exprimé en ppm de la valeur du champ magnétique), qui dépend essentiellement de la nature de l'atome qui le porte (carbone, azote ou oxygène) et des autres substituants portés par ce dernier et les atomes adjacents : la présence de substituants comme des $-\text{OH}$, $=\text{O}$, ou celle de liaisons insaturées ($\text{C}=\text{C}$) affectent de façon caractéristique la valeur du déplacement chimique. Par ailleurs, les protons portés par un même carbone ou des atomes adjacents vont présenter des couplages, qui vont se traduire par une multiplicité du signal.

IX. Mesure de biréfringence (Δn) des cristaux liquides recyclés

Comme nous l'avons déjà défini dans le chapitre I, la biréfringence est l'une des caractéristiques majeures des cristaux liquides. Dans un milieu biréfringent, l'indice de réfraction n'est pas unique, c'est-à-dire, le rayon incident est divisé en deux rayons réfractés : un rayon ordinaire (n_o) et un rayon extraordinaire (n_e). La biréfringence est caractérisée par la différence :

$$\Delta n = n_e - n_o$$

Les mesures de biréfringence des cristaux liquides recyclés ont été effectuées sur un microscope Exicor MicroImager de chez HINDS Instruments (lors d'une démonstration au laboratoire). Ce microscope est composé de deux polariseurs, deux modulateurs photoélastiques (PEM), une source de lumière LED et d'une caméra (figure 21). Pour la mesure de biréfringence, une goutte de cristal liquide est mise entre de lamelle de verre, l'épaisseur de la couche du cristal liquide est mesurée à l'aide d'un micromètre de marque Mituyoto.

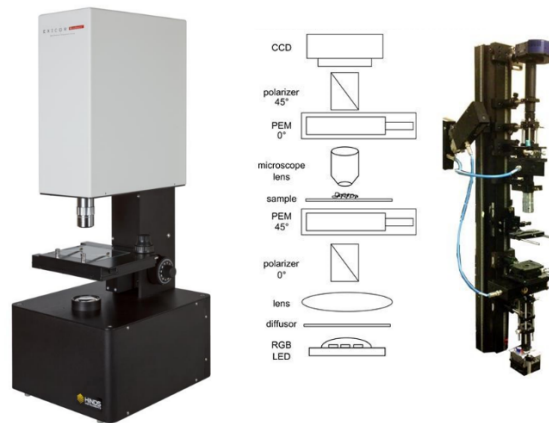


Figure 21: Dispositif de mesure de la biréfringence (source HINDS Instruments).

Le principe de mesure consiste à mesurer le retard (déphasage) engendré lors du passage de la lumière polarisée provenant du premier polarisateur en traversant la couche du cristal liquide, qui se dédouble en deux rayons de polarisation différente. Ainsi, lors du passage dans le deuxième polariseur, ce dernier permet le passage de la lumière avec une intensité donnée. Ce déphasage (en nm) dépend de l'épaisseur de l'échantillon mais aussi de la longueur d'onde du faisceau incident. La biréfringence est donnée par le rapport entre le déphasage et l'épaisseur de l'échantillon :

$$\Delta n = \text{déphasage (nm)} / \lambda \text{ (nm)} \quad (\text{Eq.5})$$

Conditions expérimentales

Faisceau incident : lumière LED bleu ($\lambda = 475 \text{ nm}$)

Champ de vision : 5,6 mm x 5,6 mm

Objectif x2, résolution 5 μm .

X. Caractérisation rhéologique des cristaux liquides recyclés

L'étude des propriétés rhéologiques nous permet d'obtenir des informations sur le comportement d'écoulement et la viscosité des différents mélanges de cristaux liquides recyclés. Les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre plan/plan (Physica MCR 301, Anton Paar) (figure 22). Nous avons utilisé un rhéomètre de type plan-plan, où l'échantillon à étudier remplit l'espace entre deux pièces coaxiales (le rotor et le stator) dont l'entrefer est de 1 mm. Un logiciel permet la programmation et le contrôle des paramètres d'essai, la sauvegarde et le traitement des données.

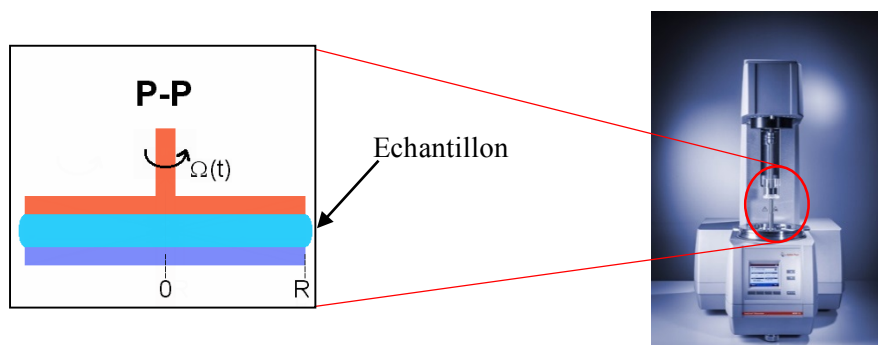


Figure 22: Principe de mesure rhéologique avec la géométrie plan-plan.

En rhéométrie rotative, le fluide est soumis à un cisaillement entre deux surfaces, l'une fixe (stator) et l'autre en rotation par rapport à son axe (rotor). Dans la géométrie plan-plan, le fluide est cisailé entre deux plans parallèles caractérisés par leur rayon R et l'entrefer h entre ces deux plans. L'un des plans est à l'arrêt, l'autre est en rotation à la vitesse angulaire Ω . Avec cette géométrie, le gradient de cisaillement est nul au centre de l'échantillon et maximum à la surface libre : il n'est pas donc homogène dans l'entrefer (figure 23). Cet effet peut affecter la caractérisation du fluide, en particulier si l'on est loin de son domaine de comportement newtonien, ou si le fluide présente des comportements dépendant de la contrainte appliquée et du temps.

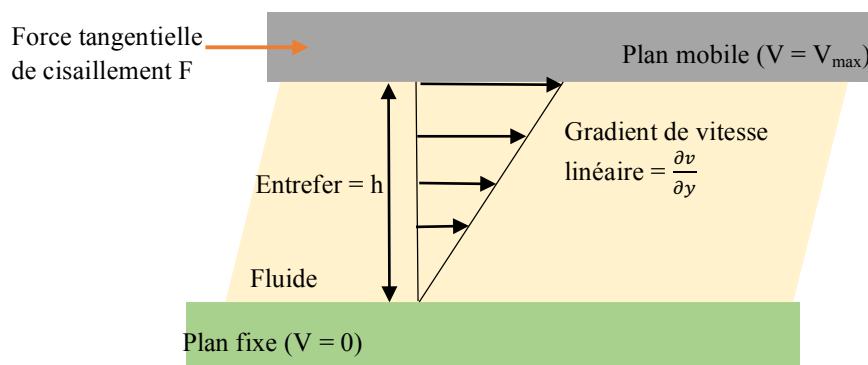


Figure 23: Ecoulement d'un fluide en régime laminaire, en cisaillement plan.

Pour notre étude, nous avons mesuré la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement, puis nous avons déterminé la viscosité dynamique des différents mélanges de cristaux liquides recyclés à une vitesse de cisaillement de 500 s^{-1} . Les résultats sont présentés dans le chapitre III.

Chapitre 3: Procédé d'extraction des cristaux liquides et de l'oxyde indium-étain

Ce chapitre a pour objectif de présenter d'une part le procédé industriel développé par l'entreprise Envie 2 e Nord, qui permet l'extraction des cristaux liquides et l'oxyde indium-étain (ITO) des dalles LCDs, et de décrire les techniques expérimentales utilisées pour le suivi du procédé ainsi que les différentes techniques de caractérisation des cristaux liquides recyclés. D'autre part, les bilans matières et une étude technico-économique seront présentés.

I. Historique du projet MEDUSA

Le projet MEDUSA a été lancé en 2009, c'est un programme de recherche et développement qui a bénéficié au début d'un soutien financier de l'ADEME. Il a été mené dans le cadre d'une collaboration entre plusieurs partenaires industriels :

- Envie 2 e Nord, pilote du projet et première plateforme de collecte et traitement des DEEE en nord de Paris ;
- Eco-systèmes, premier Eco-organisme en France, soutient le projet et fournisseur de gisement en écrans ;
- Athena Engineering & Construction (AEC), il a été chargé de la fabrication du prototype industriel ;
- Arras Maxeï, fabricant de machines d'assemblage et d'usinage complexe ;
- Decoval, fabricant de systèmes de broyage, pressage et compactage ;
- Sinaptec ; spécialiste des ultrasons ;
- Cd2e, une association en faveur de la création et du développement des éco-entreprises, coordinateur du projet ;
- UMET, unité mixte de recherche CNRS chargée d'effectuer les travaux expérimentaux.

L'objectif du projet MEDUSA consiste à dépolluer et valoriser les écrans plats en fin de vie, allant du démantèlement manuel pour la séparation des différents composants de l'écran jusqu'à l'extraction des métaux nobles comme l'indium et l'extraction des matériaux stratégiques, les cristaux liquides.

Le projet MEDUSA a été motivé par trois raisons :

- Environnementale: les directives européenne (2002/96/CE) et ROHS relatives aux DEEE et aux matières dangereuses ;
- Sociale: maintenir et soutenir l'emploi au sein de l'entreprise Envie 2 e Nord, surtout avec la disparition des écrans CRT qui va créer des lacunes au sein du site de Lesquin, d'où l'idée de remplacer ces postes de traitement des écrans cathodiques par des postes pour le traitement des écrans plats.

- Economique : avec l'apparition de la technologie LCD aux années 2000, le marché de vente de téléviseurs a connu un basculement vers l'achat des écrans LCDs, environ 8 millions d'écrans LCD ont été vendus en 2010. D'autre part la durée de vie d'un écran LCD est environ 3-8 ans [85]. Par ailleurs la récupération de l'indium permettra de diminuer la spéculation sur ce marché.

Entre 2009 et 2013, le projet MEDUSA 1 a bénéficié d'un financement d'une thèse et un post doc [86-88], les résultats issus de ces travaux de recherche ont conduit à la création d'un prototype industriel permettant l'extraction de l'oxyde indium-étain (ITO) et les cristaux liquides sur une même chaîne industrielle. Le prototype industriel a été fabriqué par AEC et Sinaptec pour la partie ultrasons en 2014. Les premiers tests de fonctionnement ont été réalisés au sein de l'entreprise AEC, les tests ont été effectués avec de l'eau, donc qui ne représentent pas les conditions réelles de fonctionnement.

Les travaux de recherche réalisés lors de la première thèse (2009-2013) ont conduit au choix des solutions chimiques pour l'extraction de l'ITO et les cristaux liquides. L'eau régale (50% d'eau + 40% d'acide chlorhydrique concentré à 33% + 10% d'acide nitrique concentré à 53%) a été retenue pour l'extraction de la couche d'ITO. Pour l'extraction des cristaux liquides, c'est l'acétone qui a été choisi. Après étude du dossier, l'UMET, chargé de faire les tests expérimentaux et l'entreprise Envie 2 e Nord ont mis en évidence de la dangerosité que représente l'eau régale pour les intervenants qui ne sont pas formés aux risques chimiques, et aussi le risque que pourrait présenter la préparation des solutions acides sur place car le site de Lesquin n'est pas équipé pour ce genre de manipulation. D'autre part, l'eau régale est une solution instable et son efficacité d'extraction ne dure que quelques heures (sept heures). De plus, l'acétone choisie pour l'extraction des cristaux liquides s'évapore rapidement ce qui engendre des pertes économiques énormes [5], ainsi qu'une pollution par les COV.

L'un des objectifs de ce projet est de trouver des voies de valorisation/réutilisation des mélanges de cristaux liquides recyclés. Pour cela, lors de la première thèse, la séparation des mélanges de cristaux liquides en plusieurs fractions par chromatographie Flash a été étudiée. Ensuite, les différentes fractions isolées ont été analysées par HPLC et la GC-MS pour l'identification des molécules de cristaux liquides. A l'issue de cette étude, environ 80 molécules ont été identifiées. Quelques fractions isolées par la chromatographie Flash ont été utilisées pour l'élaboration des films PDLC et leurs propriétés optiques ont été étudiées. Les films PDLC élaborés avec ces cristaux liquides recyclés ont de bonnes propriétés électro-optiques avec une faible tension de commutation et une transmittance à l'état ON élevée. Cependant, l'opération de séparation des mélanges de cristaux liquides avec les différentes techniques est coûteuse et rend le recyclage de ces derniers très cher voire plus cher que les molécules de cristaux liquides neuves.

C'est pour les raisons cités ci-dessus que l'entreprise Envie 2 e Nord s'est engagée à me recruter en thèse. Mon travail de recherche est concevoir une nouvelle approche

(valorisation /réutilisation des mélanges de cristaux liquides recyclés tels qu'ils sont sans aucune séparation) afin de recycler ces écrans dans le cadre du respect des intervenants et de l'environnement ainsi que de mettre au point des solutions viables économiquement de réemploi de l'indium et des cristaux liquides. D'autres raisons aussi ont motivé Envie 2 e Nord :

- Faire fonctionner le prototype industriel dans les conditions réelles d'extraction avec les produits chimiques ;
- Apporter des modifications sur le prototype si nécessaire ;
- Trouver des voies de valorisation des mélanges de cristaux liquides recyclés.

Avec cette thèse débute une deuxième étape du projet MEDUSA, qu'on appelle MEDUSA 2. MEDUSA 2 a bénéficié d'un soutien financier d'Ecosystème et de l'ADEME.

II. Présentation générale du procédé industriel

La première étape du procédé est le démantèlement manuel des écrans LCDs pour la séparation des différents composants :

- Cadre plastique ;
- Carcasse métallique ;
- Carte électronique ;
- Vis ;
- Câbles ;
- Piles ;
- Tubes de rétro-éclairage ;
- Dalle LCD.

Une fois démantelés, les différents composants sont dirigés vers les filières de valorisation. Pour notre projet, la partie qui nous intéresse est la dalle LCD contenant la couche d'ITO et le mélange de cristaux liquides.

La figure 24 représente un schéma qui illustre les différentes étapes du procédé d'extraction de la couche d'ITO et les cristaux liquides.

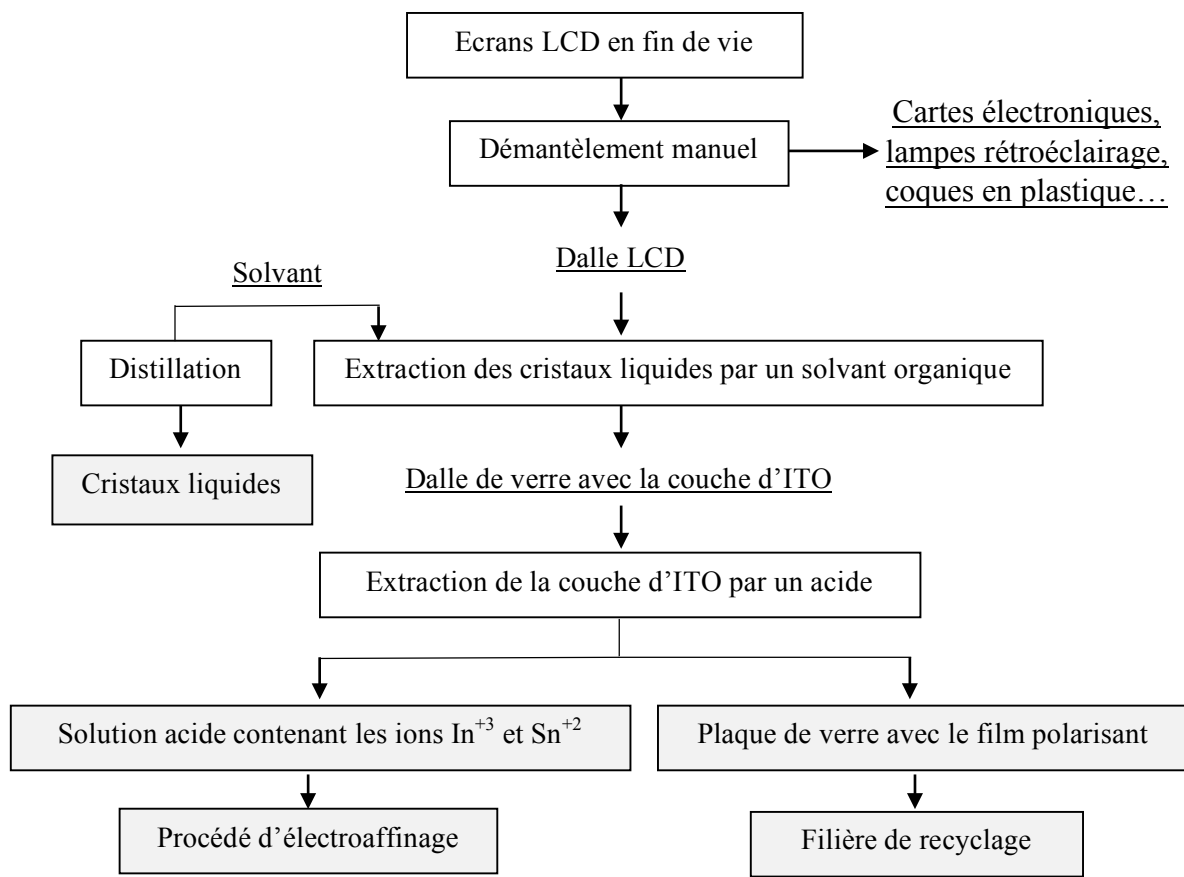


Figure 24: Représentation schématique des différentes étapes d'extraction de la couche d'ITO et des cristaux liquides [88].

La figure 25 montre le schéma du prototype industriel pour l'extraction des cristaux liquides et de l'oxyde indium-étain (ITO), ce procédé a été breveté [89]. La machine est composée de plusieurs compartiments :

- La table de chargement : c'est à ce niveau-là qu'un opérateur fait une ouverture manuelle de la dalle LCD à l'aide d'une spatule en inox pour séparer les deux plaques de verre et les déposer sur la partie contenant les éléments à extraire sur un tapis convoyeur ;
- Partie extraction cristaux liquides : c'est un bac à ultrasons contenant un solvant organique où se fait l'extraction des cristaux liquides ;
- Réservoir de solvant : ce réservoir contenant le solvant organique permet une alimentation en continue du bac d'extraction des cristaux liquides ;
- Rampes de séchage : situées juste après le bac d'extraction des CLs, ces rampes permettent d'envoyer un jet d'air pour sécher les dalles du solvant organique à la sortie du bac ;

- Table de transfert : située après la partie extraction CLs, elle permet de transférer les dalles LCDs par un système de convoyage vers la partie extraction ITO ;
- Partie extraction ITO : c'est un bac à ultrasons contenant une solution acide où se fait l'extraction de la couche d'ITO ;
- Réservoir solution acide : ce réservoir contient la solution acide, il permet d'alimenter le bac en continue de la solution acide pour extraire l'ITO ;
- Zone de rinçage : située juste après le bac d'extraction d'ITO, ces rampes de rinçage permettent d'envoyer un jet d'eau sur les dalles pour diluer l'acide ou l'éliminer ;
- Rampes de séchage : situées juste après le bac de rinçage à l'eau, ces rampes permettent d'envoyer un jet d'air pour sécher les dalles ;
- Zone de déchargement : située à la sortie de la ligne où se fait la récupération des plaques de verre.

Le prototype comporte une armoire de commande laquelle abrite l'ensemble des principaux composants électriques pour les fonctions de commande et d'entraînement, ainsi que les connexions de l'alimentation électrique.

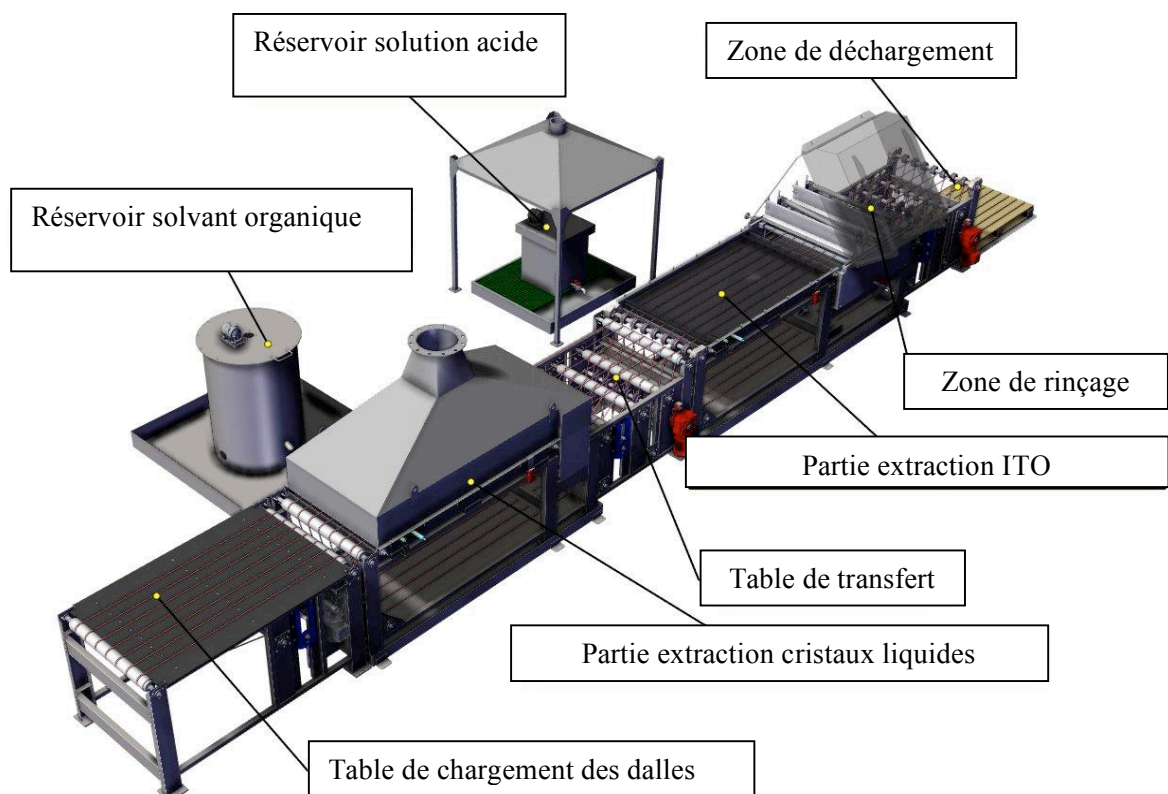


Figure 25: Schéma du prototype industriel pour l'extraction d'ITO et des CLs.

III. Extraction chimique assistée par ultrasons de l'oxyde indium-étain (ITO)

1. Principe d'extraction de métaux par ultrasons

Les ultrasons sont des vibrations mécaniques dont la fréquence est comprise entre 16 kHz environ et plusieurs centaines de Mégahertz. Les ultrasons sont générés par des transducteurs qui utilisent généralement l'effet piézoélectrique pour convertir l'énergie électrique en un déplacement mécanique. Plusieurs études ont rapporté l'utilisation des ultrasons pour la lixiviation des métaux lourds pour augmenter le taux d'extraction de ces derniers. Swamy et Narayana [90] ont montré que l'utilisation des ultrasons permet une extraction rapide des métaux. Bese [91] a étudié la dissolution du cuivre par la lixiviation acide sous ultrasons, et il a montré que les ultrasons ont un impact positif sur la dissolution du cuivre et des métaux. Deng et al.[92], ont utilisé les ultrasons pour la lixiviation, en présence d'acide nitrique, des métaux lourds des boues d'épuration et ils ont montré que l'efficacité d'extraction du Cu, Zn et Pb augmente proportionnellement avec le temps de sonication et la concentration de l'acide nitrique. L'application des ultrasons induit un phénomène de cavitation (figure 26). La cavitation est produite en émettant des ondes ultrasonores très intenses qui créent des zones alternativement comprimées et dilatées. Au-delà d'un certain seuil, elles induisent l'implosion de microcavités provoquant localement une élévation thermique importante et une onde de pression de plusieurs milliers de fois la pression atmosphérique. C'est ce phénomène qui est à l'origine de l'activation de la dissolution des métaux [93].

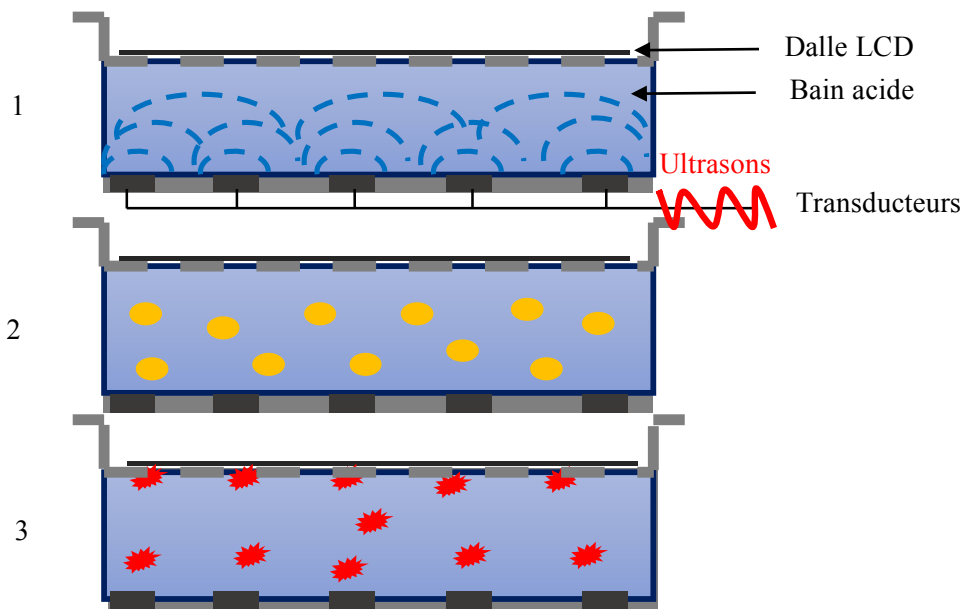


Figure 26: Principe de fonctionnement des ultrasons pour la dissolution des métaux.

- 1- Le transducteur reçoit de l'énergie électrique à haute fréquence par l'oscillation des transducteurs piézoélectriques. Le transducteur génère des phases successives de compression et décompression (ondes sonores à très hautes fréquences (≥ 20 kHz) ;
- 2- Ces ondes sonores génèrent dans le liquide une grande quantité de bulles microscopiques par le phénomène de cavitation ;
- 3- L'implosion de ces bulles provoque des turbulences au niveau de la surface du solide, ce qui accélère la dissolution des métaux.

2. Optimisation des paramètres d'extraction à l'échelle du laboratoire

Lors de MEDUSA 1, l'extraction chimique assistée par des ultrasons a été validée pour l'extraction de la couche d'ITO contenant dans les dalles LCDs. Comme nous l'avons déjà indiqué, une solution d'eau régale a été choisie pour atteindre cet objectif, néanmoins cette solution est dangereuse pour les intervenants et elle n'est pas stable dans le temps. Le premier objectif de ma thèse est de choisir une solution acide moins dangereuse et efficace pour l'extraction de la couche d'ITO. Pour cet objectif, nous avons choisi de tester des acides purs et non pas en mélange pour éviter les problèmes de préparation sur le site et aussi les problèmes liés à l'instabilité des mélanges acides dans le temps.

2.1. Dispositifs expérimental (pilote du laboratoire)

Pour faire les tests d'extraction de la couche d'ITO par différents acides, nous avons opté pour la conception d'un pilote d'extraction par lixiviation acide assistée par ultrasons (figure 27). Ce pilote est conçu pour reproduire les mêmes conditions d'extraction avec le prototype industriel. Le pilote du laboratoire peut traiter une dalle LCD de 17 pouces maximum.

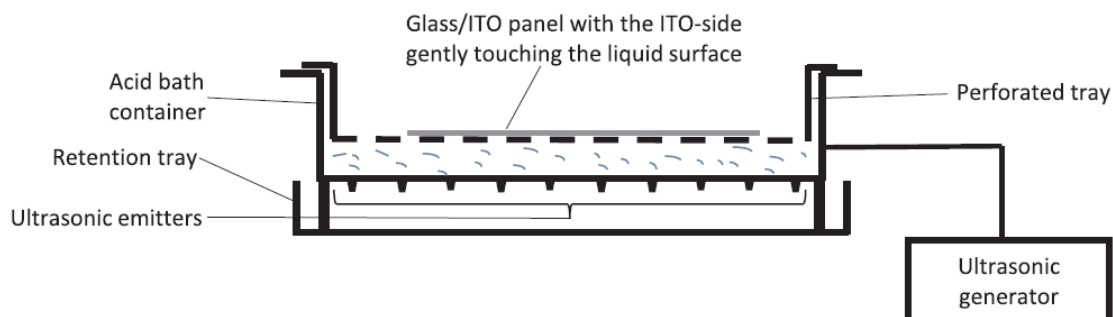


Figure 27: Schéma du dispositif expérimental de l'extraction d'ITO [88].

Les expériences d'extraction de la couche d'ITO ont été réalisées dans un bain à ultrasons, de dimensions ($50 \times 40 \times 10$ cm³) avec une capacité de 20 L. Durant les expériences, le bain a été rempli à un quart (5 L). Le dispositif expérimental est composé d'un bain à ultrasons revêtu d'une couche d'HALAR (revêtement anticorrosion réalisé par l'entreprise Nord Coat). Ce

récepteur de solvant a été équipé d'un réseau de 8 transducteurs ultrasonores à plaques utilisant la piézotechnologie, fonctionnant à une fréquence de 20 kHz. Ces transducteurs ont été collés à des distances égales l'un de l'autre sur la partie extérieure du bac permettant une répartition uniforme de l'énergie ultrasonore. Un générateur NEXUS CASE SERIE 800 US de la société SinapTec a été utilisé en appliquant une puissance de 320 W. Le bac à solvant contient une vanne située au fond du réservoir permettant l'évacuation du solvant contenant les espèces dissoutes, une cuve perforée pour maintenir les dalles LCD dans le bain, un bac de rétention et un thermomètre pour contrôler la température de la solution.

Durant le procédé d'extraction, après une ouverture manuelle de la dalle LCD, les plaques de verre contenant la couche d'ITO sont exposées à la solution acide et aux ondes ultrasonores. Les plaques de verre sont en affleurement avec la solution acide, ce qui permet l'extraction sélective de la couche d'ITO et par conséquent éviter la dissolution d'autres éléments (impuretés) en solution. Après l'étape d'extraction à l'acide, les dalles ont été rincées abondamment avec de l'eau du robinet pour éliminer l'acide.

2.2. Choix de la solution de lixiviation pour l'extraction d'ITO

Le choix de l'agent de lixiviation dépend des propriétés physiques et chimiques des métaux à extraire, ainsi que les agents de lixiviation. Les agents de lixiviation de l'ITO sont généralement des acides purs tels que l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide chlorhydrique (HCl), ou l'acide nitrique (HNO_3), ou des mélanges de ces composés [94-96].

Pour choisir l'acide idéal de lixiviation, nous avons sélectionné une liste d'acides potentiels à tester à l'état pur et concentré (tableau 5), tous les acides utilisés sont de qualité technique. Les premiers tests ont été réalisés dans les conditions expérimentales suivantes : température $30^\circ C$ et le temps d'exposition varie entre 5 et 30 minutes.

Tableau 5: Solutions acides pour lixiviation de l'ITO.

Acide	Concentration % / mol. L ⁻¹
Acide sulfurique H_2SO_4	95 / 17,74
Acide chlorhydrique HCl	34 / 10,88
Acide nitrique HNO_3	60 / 12,98
Acide bromhydrique HBr	47 / 8,54
Acide perchlorique $HClO_4$	65 / 10,42
Acide phosphorique H_3PO_4	85 / 14,7

Pour le suivi du processus d'extraction, nous avons observé la surface des plaques de verre avant et après extraction au Microscope électronique à balayage (MEB), et analyse de composition de la surface par EDS.

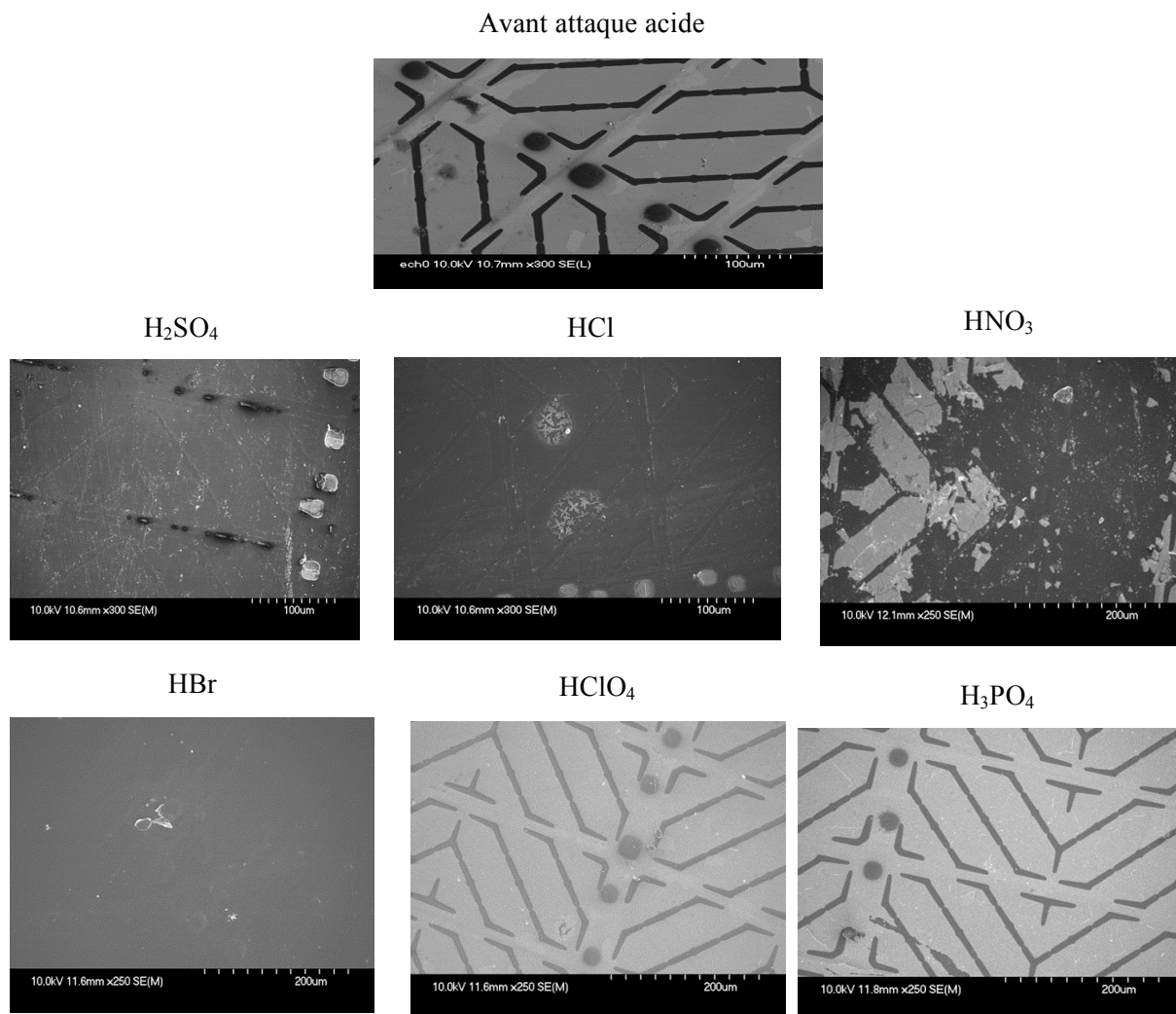


Figure 28: Images MEB des surfaces verre/ITO attaquées par les acides pendant 30 min à 30°C.

Comme nous pouvons l'observer sur les images MEB de la figure 28, une extraction complète de la couche d'ITO des verres attaqués par l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique après 30 minutes d'exposition à l'acide à 30 °C. Dans le cas de la surface attaquée par l'acide nitrique, une extraction incomplète de la couche d'ITO est observée. Par contre, les surfaces exposées à l'acide perchlorique et l'acide phosphorique sont restées intactes, aucune dissolution de la couche d'ITO n'est observée.

En se basant sur ces résultats, la question qui s'est posée est : quel acide parmi les quatre (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 et HBr) choisirons-nous pour l'extraction de la couche d'ITO ? L'acide bromhydrique a été éliminé de la liste malgré son efficacité de solubilisation de la couche

d'ITO, car nous n'avons aucune donnée sur son utilisation à l'échelle industrielle et les risques qu'il pourrait engendrer.

Pour les autres acides (H_2SO_4 , HCl et HNO_3), ils sont largement utilisés pour la lixiviation de la couche d'ITO des écrans LCDs en fin de vie. Il convient de mentionner que le comportement oxydant de ces acides avec d'autres propriétés physico-chimiques peut conduire à des réactions secondaires indésirables telles que des réactions avec des déchets plastiques attachés à la dalle LCD. De nombreuses études [97-99] ont montré que HNO_3 dissout également certaines matières plastiques avec l'indium pendant le processus d'extraction, ce qui rend plus difficile la filtration et la dissolution complète de l'indium, et l'opération de récupération de l'indium devient plus longue.

Généralement, HCl est utilisé à haute concentration pour une lixiviation rapide et efficace. Cependant, à des concentrations élevées, HCl présente une volatilité élevée. Par exemple, HCl concentré à 37 % correspond à un liquide volatil présentant un point d'ébullition à 50 °C, afin de limiter la volatilité il faut un HCl de 10 %. A cette concentration, pour être efficace pour la lixiviation, il faudrait une température proche de l'ébullition [100]. En outre, des concentrations de HCl supérieures à 28% peuvent facilement libérer du chlorure d'hydrogène gazeux. En revanche, H_2SO_4 présente de nombreux avantages [101], l'acide sulfurique est moins cher que les autres, il a un pouvoir de lixiviation supérieur, il présente une faible volatilité due à la liaison intense H-H et un impact environnemental limité.

a- Effet de la concentration de l'acide

Les expériences de dissolution de la couche d'ITO ont été effectuées avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4) à 18 mol/L, puis des solutions diluées ont été préparées avec de l'eau ultrapure. Les dilutions utilisées pour cette étude étaient les suivantes : acide / eau (% volumique) 100/0 (18mol/L); 90/10 (16,2 mol/L); 80/20 (14,4 mol/L); 70/30 (12,6 mol/L); 60/40 (10,8 mol/L) et 50/50 (9 mol/L), notées respectivement : S0, S1, S2, S3, S4 et S5.

Pour effectuer cette étude, nous avons utilisé des dalles LCDs de 17 pouces. Ces dalles ont été récupérées à l'entreprise Envie 2 e Nord après démantèlement des écrans de moniteur de 17 pouces.

La solution acide à l'intérieur du bain à ultrasons a été maintenue à $60\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$.

Pour le suivi du procédé d'extraction de la couche d'ITO, nous avons procédé comme suit :

- Mise en évidence de la présence de la couche d'ITO par observation de la surface du verre au microscope à balayage électronique (MEB) avant l'extraction ;
- Exposition de la plaque du verre/ITO à l'acide et aux ondes ultrasons ;
- Mise en évidence de l'efficacité d'extraction de la couche d'ITO par observation de surfaces au MEB et analyse de la solution acide par ICP/AES pour détecter la présence ou non des ions indium et étain.

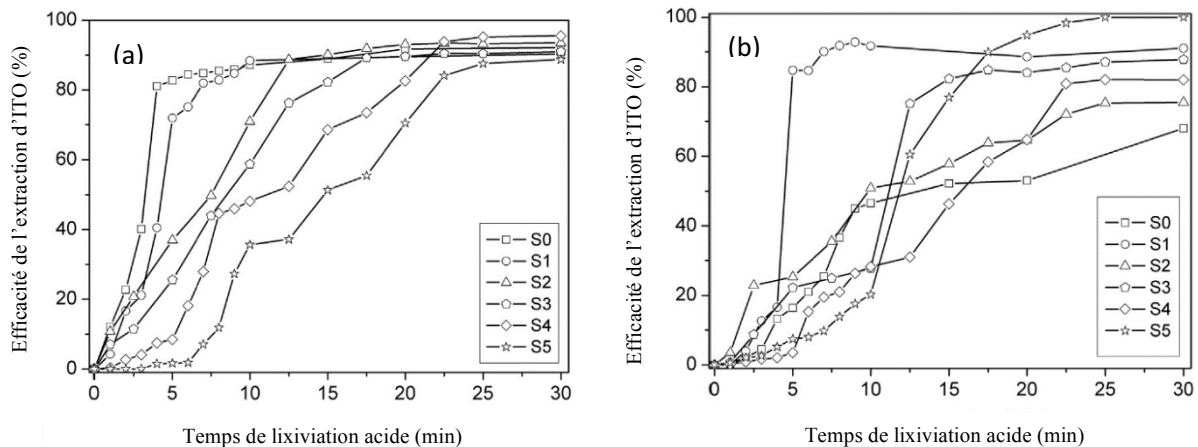


Figure 29: Effet de la concentration de l'acide sur l'extraction de a) indium et b) étain, assisté par US à une température de 60 °C. S0, S1, S2, S3, S4 et S5 correspondent à des concentrations de l'acide sulfuriques de 18, 16,2, 14,4, 12,6, 10,8 et 9 mol / L, respectivement.

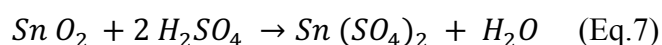
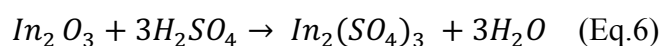
La figure 29 montre l'effet de la concentration de l'acide sulfurique sur l'extraction de l'indium et de l'étain en fonction du temps de lixiviation. Les cinétiques de dissolution dépendent fortement de la concentration de l'acide. Une augmentation rapide de la concentration de l'indium avec le temps de lixiviation a été trouvée pour la concentration d'acide la plus élevée (fig. 29a), cependant, les dilutions successives de l'acide ont ralenti la dissolution de l'indium. Nous pouvons remarquer qu'à 30 minutes de lixiviation des valeurs plateaux ont été atteintes pour une efficacité d'extraction d'indium entre 89 et 96 % indépendamment de la concentration initiale de l'acide (fig. 29a).

Les résultats présentés ci-dessus sont en accord avec les données publiées dans la littérature, c'est-à-dire, l'augmentation de la concentration de l'acide conduit à l'extraction de l'indium avec des rendements élevés [96]. Il convient de souligner que les données de la littérature rapportent des temps plus élevés pour la lixiviation acide dans différentes conditions opérationnelles : à partir de la poudre ITO, Virolainen et al.[94] ont obtenu 100% de rendement en indium et en étain dans un temps de lixiviation de 6 h en utilisant H_2SO_4 à 1 mol/L à température ambiante. Yang et al.[97] ont estimé un taux maximum d'extraction de l'indium à 80-90%, obtenu après 4 h de lixiviation en appliquant une solution de H_2SO_4 à 6 mol/L à $T = 20$ °C. Un taux d'extraction d'indium de 85% a été rapporté par Li et al. [96] après un temps de lixiviation de 80 min à $T = 65$ °C. La même température opérationnelle a été choisie par Wang et al. [101] avec une concentration en H_2SO_4 de 0,6 mol/L et un temps de lixiviation de 42 min.

D'après les résultats que nous avons obtenu, nous avons montré qu'avec l'application des ultrasons pour la dissolution de l'indium, un rendement élevé ($\approx 85\%$) a été obtenu avec un temps de lixiviation de seulement 4 min à $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$.

Dans le cas de l'extraction d'étain (Sn) présentée sur la figure 29b, le taux d'extraction n'a pas suivi une tendance nette avec la concentration de l'acide. La figure 29b montre que l'extraction d'étain la plus forte a été observée avec la concentration d'acide la plus faible et vice versa, mais les données intermédiaires ne correspondent pas bien à cette tendance. D'autre part, ces courbes de lixiviation présentent des valeurs de plateau environ à 20-25 minutes d'exposition, avec un taux d'extraction compris entre 68% (S0) et 100% (S5).

Dans certains travaux, les auteurs ont mentionné que SnO_2 est insoluble dans H_2SO_4 [96], [102], [104], ils ont rapporté aussi la présence de certains oxydes à faibles teneur en indium et en étain, tels que : SnO , InO et In_2O_3 , ces derniers pourraient présenter une meilleure solubilité que SnO_2 dans l'acide sulfurique. Les principales réactions de dissolution d'ITO à partir de substrats verre/ITO dans l'acide sulfurique peuvent être écrites comme suit [104] :



Les réactions entre les oxydes d'étain (II) et d'étain (IV) avec l'acide sulfurique concentré donnent les sulfates (II) et (IV) correspondants, où SnSO_4 reste soluble dans l'acide sulfurique, mais $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ pourrait précipiter pour former du sulfate d'étain (IV) dihydraté $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La réaction entre l'oxyde d'indium et l'acide sulfurique donne le sulfate d'indium qui est soluble dans l'acide sulfurique.

b- Effet du temps de lixiviation

Pour comparer les résultats trouvés par la technique ICP-AES en analysant la composition chimique des solutions acides après extraction, nous avons utilisé la technique d'observation de surfaces verre/ITO par microscopie électronique à balayage (MEB-BSE) pour prouver la dissolution de la couche d'ITO et estimer le taux d'extraction et étudier aussi l'effet du temps de lixiviation.

La figure 30 montre quelques images MEB des petits morceaux du verre ITO découpés des mêmes écrans de 17 pouces utilisés pour les résultats présentés sur la figure 29. Ces échantillons ont subi la même procédure de lixiviation acide que ceux étudiés par la technique ICP-AES, permettant ainsi une comparaison directe des résultats obtenus à partir de la cinétique d'extraction d'ITO en tenant compte des deux méthodes. Nous pouvons observer sur la figure 30 que la cinétique de dissolution de la couche d'ITO est rapide, en particulier dans le cas de la solution S0 : le temps nécessaire pour la dissolution complète de la couche d'ITO est de 3

minutes. Dans le cas de la solution S1, uniquement 5 min ont été nécessaire pour atteindre une dissolution complète de la couche d'ITO.

Comme prévu, la réduction successive de l'acidité (S1 → S5) entraîne un ralentissement continu de la cinétique d'extraction ; et la dissolution complète de la couche ITO a été obtenue pour S2, S3, S4, S5 à 12,5 min, 15 min, 25 min et 30 min de temps de lixiviation, respectivement.

Afin de comparer les deux méthodes d'analyse (ICP-OES et MEB/BSE), le traitement des données des images MEB représentées sur la figure 30 a été réalisé à l'aide d'un programme de traitement d'image standard (home made). Les résultats obtenus ont été présentés dans la figure 31 conjointement avec les données ICP-AES de la figure 29. Les pourcentages de lixiviation de 0% et 100% correspondent à une surface complètement recouverte avec une couche d'ITO (avant la lixiviation) et à l'élimination totale de l'ITO (après lixiviation complète) respectivement. En conséquence, le traitement des données des images MEB/BSE est en accord avec la cinétique déterminée par la technique ICP-OES.

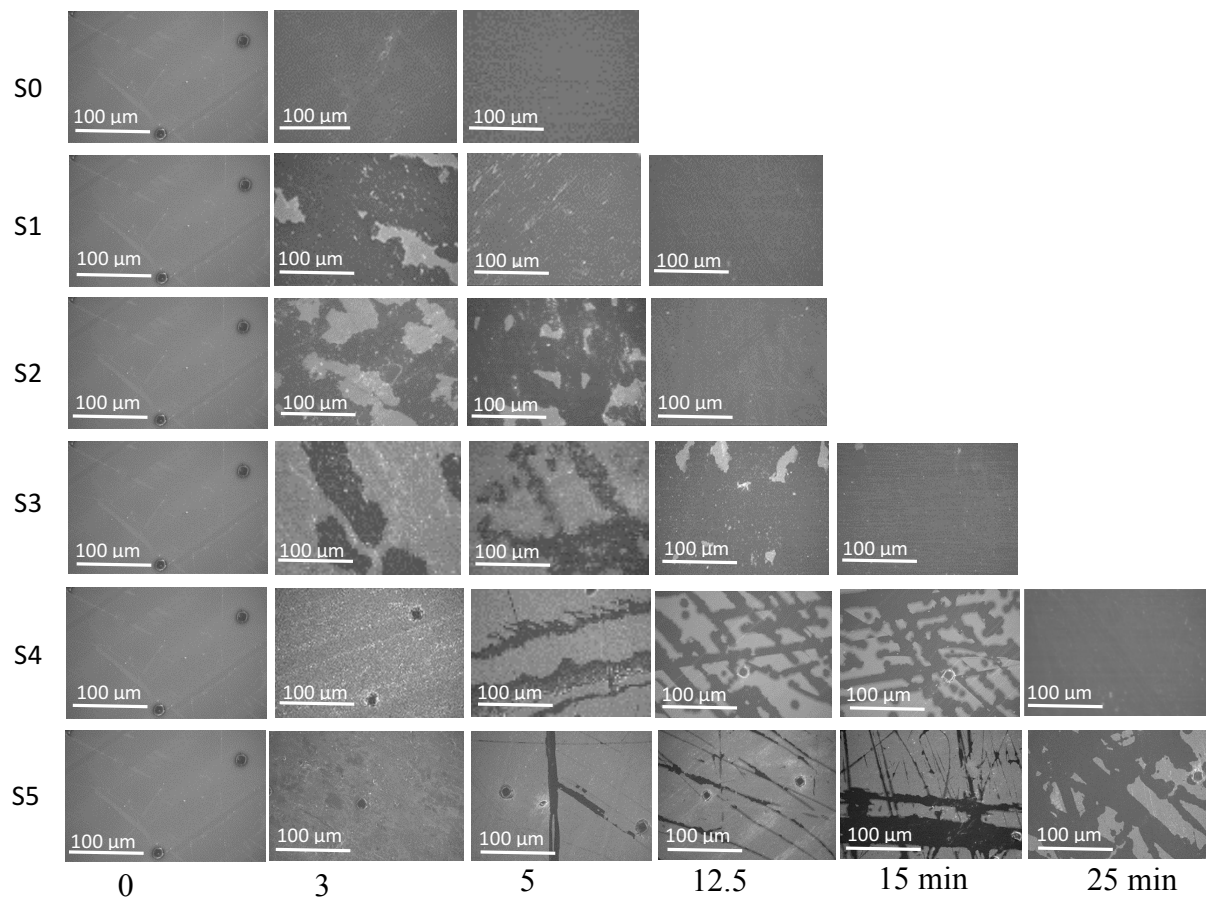


Figure 30: Images MEB/BSE des morceaux du verre/ITO découpés d'écrans de 17", à différents temps de lixiviation acide et différentes concentrations d'acide.

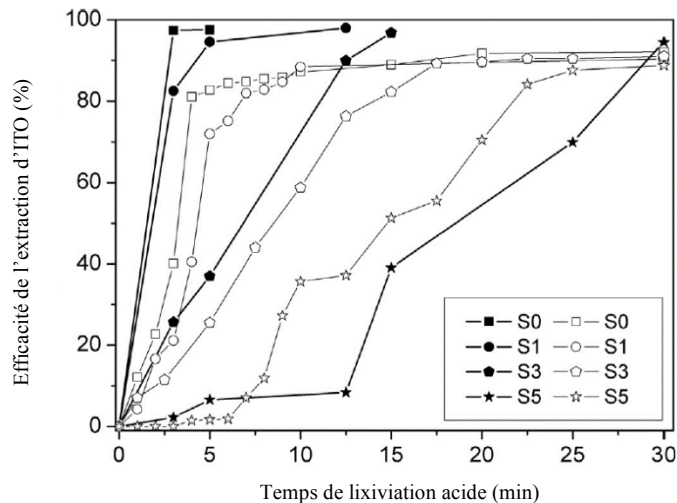


Figure 31: Comparaison de la cinétique de lixiviation d'ITO obtenue par les techniques ICP-AES et MEB-BSE. Les symboles pleins: ICP-AES, tandis que les symboles vides : SEM/BSE. Seules quatre concentrations d'acide S0 (18 mol / L), S1 (16,2 mol / L), S3 (12,6 mol/L) et S5 (9 mol/L).

A la lumière des résultats obtenus à l'échelle du laboratoire, nous avons déterminé les conditions optimales requises pour une extraction rapide et efficace de la couche d'ITO des écrans LCD en fin de vie : une solution de l'acide sulfurique à 18 mol/L, le temps de lixiviation est de 3-4 min, et une température de 60 °C sous activation ultrasons. Ce processus est une étude exploratoire à l'échelle du laboratoire, il a fourni les données de base pour l'étude plus loin à l'échelle industrielle qui sera présenté ci-dessous.

3. Optimisation des paramètres d'extraction à l'échelle industrielle (prototype industriel)

Après la validation des différents paramètres d'extraction de la couche d'ITO à l'échelle du laboratoire : solution de lixiviation (H_2SO_4 18 mol/L), le temps de lixiviation ou de sonication 4 min et la température à 60 °C. Nous sommes passés à l'exploitation de ces résultats à l'échelle industrielle. Nous avons présenté au début de ce chapitre la ligne industrielle entière qui permet l'extraction des cristaux liquides et l'oxyde indium-étain simultanément, nous allons présenter par la suite en détail la partie « Extraction ITO ».

3.1. Présentation du prototype industriel

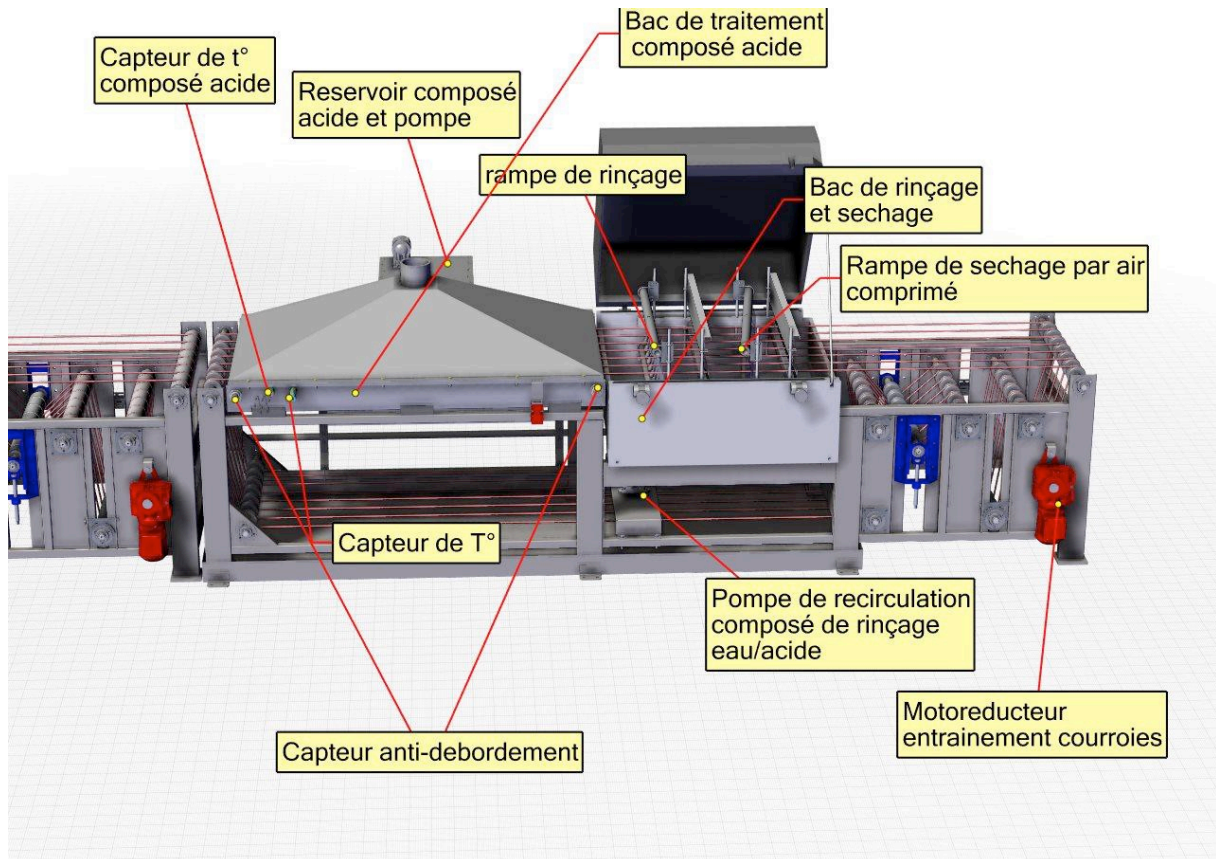


Figure 32: Schéma de la partie d'extraction d'ITO du prototype industriel.

La figure 32 présente la partie d'extraction d'ITO sur le prototype industriel, elle se compose de :

- Un bac d'une largeur de 900 mm, longueur de 1500 mm et d'une capacité de 0,04 m³. Ce dernier est muni en dessous de 80 transducteurs piézoélectriques (figure 33) ;
- Un réservoir acide d'une capacité de 66 L, ce dernier alimente le bac en continue à l'aide d'une pompe ;
- Deux capteurs anti-débordement, s'il y a débordement la machine s'arrête automatiquement ;
- Deux capteurs de température indiquant la température de l'acide dans le bac ;
- Des courroies en polyester (elles sont thermosoudables), elles assurent le déplacement des dalles LCD sur l'ensemble de la ligne et permettent aussi de maintenir les dalles LCD en affleurement avec la solution acide pour une extraction sélective de la couche d'ITO ;
- Bac d'eau et des rampes de rinçage pour le rinçage des dalles qui étaient en contact avec l'acide,
- Rampes de séchage par jet d'air pour sécher les dalles ;

- Motoréducteur pour tendre et détendre les courroies en cas de besoin afin d'avoir toujours les dalles en affleurement avec la solution acide.

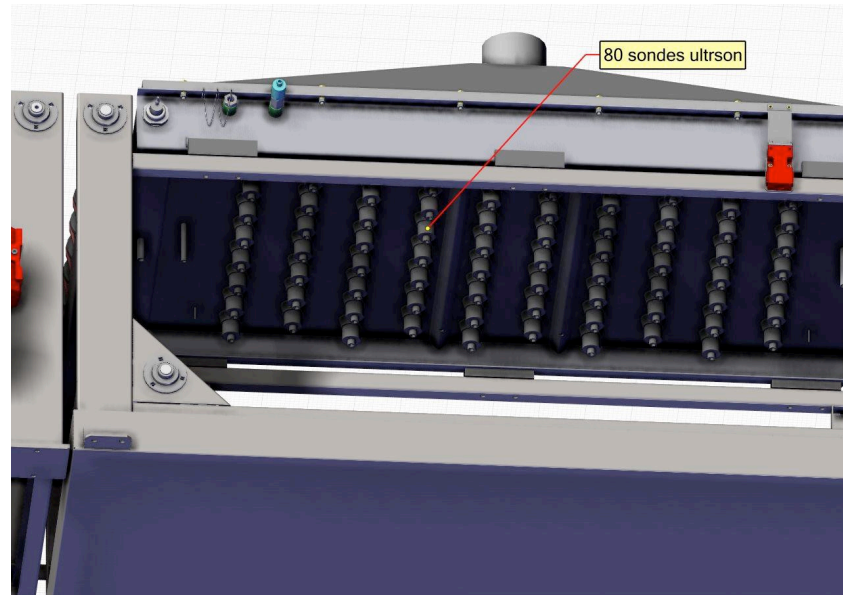


Figure 33: Transducteurs ultrasons collés en bas du bac acide.

Les différents paramètres d'extraction d'ITO optimisés à l'échelle du laboratoire ont été appliqués directement à l'échelle industrielle. L'acide sulfurique concentré (18 mol/L) est la solution de lixiviation, le temps d'exposition des dalles à l'acide est de 4 min, ce temps est obtenu en réglant la vitesse du convoyeur à 3,5 cm/min

3.2. Problèmes rencontrés lors de la production industrielle

Lors de la mise en marche du prototype industriel pour l'extraction de la couche d'ITO, nous avons rencontré des dysfonctionnements qu'on peut lister comme suit :

- Blocage des dalles LCD lors de l'acheminement par convoyage (fig. 34a) ;
- Arrêt de la machine suite à un défaut du générateur à ultrasons (le générateur chauffe) ;
- Détérioration des courroies par l'acide (fig. 34b) ;
- Stagnation de la solution acide dans le bac lors de la vidange de ce dernier, cette stagnation est due à l'absence d'une pente qui pourrait faciliter l'écoulement de la solution (fig. 34c);
- Dégradation des roulements (rouille) se trouvant à la sortie de la ligne (fig. 34d);
- Les dalles ne sont pas bien rincées et séchées à la sortie de la ligne ;
- Absence de régulation de la température dans le bac de traitement. En effet, le seul moyen pour augmenter la température est l'effet des ultrasons (pas de chauffage ni de régulation). Ceci implique un temps important pour atteindre la température optimale d'extraction d'ITO (60 °C) pour lancer l'opération d'extraction.

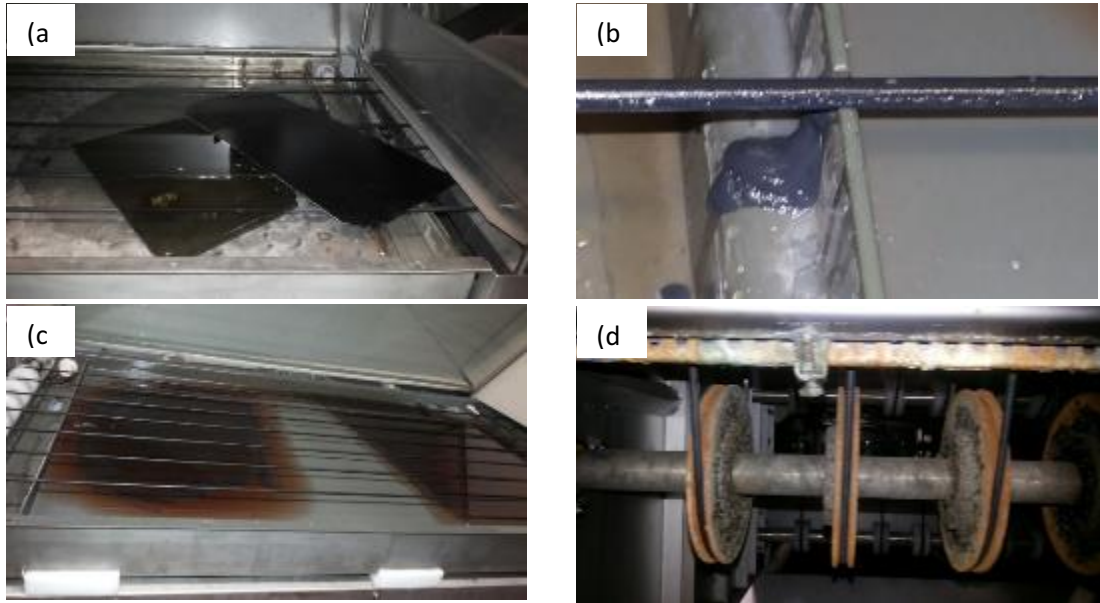


Figure 34: Photos des différents problèmes rencontrés lors de l'extraction d'ITO à l'échelle industrielle.

3.3. Solutions apportées pour le bon fonctionnement de la machine

Pour le bon fonctionnement de la machine, quelques modifications mécaniques ont été apportées (tableau 6).

Tableau 6: Modifications apportées sur le prototype industriel.

Problèmes	Solutions apportées
Blocage des dalles	Installation de réglettes plastiques en entrée et sortie du bac ; Réglages du niveau du capteur de comptage ; Modification du convoyeur de sortie ; Réglage du niveau de la brosse d'essuyage à la sortie de la ligne.
Arrêt générateur US	Installation d'une ventilation dans l'armoire électrique
Rinçage de dalles	Modifications des rampes de rinçage et séchage (position et débit)
Détérioration courroies	Remplacement des courroies existantes soit : Par des courroies en VITON non thermosoudables avec un système de sertissage, Ou par un tapis convoyeur en fibre de verre enduit de Téflon.
Rouille	Pour le moment uniquement nettoyage classique.
Stagnation acide	Refaire le bac avec deux pentes opposées et deux évacuations (à valider).
Régulation température	Chauffer le bain via un système de chauffe indépendant, un thermoplongeur à placer dans le réservoir acide par exemple.

4. Bilan matière

L'évaluation, la maîtrise et l'optimisation des rendements de l'ITO et plus particulièrement de l'indium sont un des points importants dans la compétitivité des structures de production. Cependant ces évaluations sont complexes dans leur mise en œuvre en termes de suivi et de gisement d'écrans LCDs. En effet, comme nous l'avons déjà évoqué la quantité d'ITO dans la dalle LCD peut varier d'un fabricant à l'autre et d'un modèle à un autre. De ce fait, l'analyse de surface pour déterminer l'épaisseur de la couche d'ITO est primordiale pour le calcul des bilans matière. Cette démarche est très importante pour l'amélioration de la performance économique. En effet, une meilleure valorisation de la matière permet, d'une part, l'optimisation du prix de revient, et d'autre part, une diminution des pertes de la matière.

Dans la littérature, les auteurs évaluent la quantité d'indium récupérée comme le rapport du poids d'indium au poids du verre/ITO. Wang et al.[101] ont rapporté une teneur en indium de 102 mg / kg (verre / ITO), qui correspond à 50,2 mg d'indium dans le cas d'un écran LCD de 17 pouces. Lee et al.[103] ont estimé la teneur en indium à 225 mg / kg, ce qui représente donc 110,7 mg pour un écran LCD de 17 pouces. Li et al. [105] ont broyé 1 kg de verre / ITO dans

500 ml d'une solution acide et ont obtenu dans des conditions expérimentales optimales une concentration maximale en indium de 250 mg / L, correspondant à 61,5 mg d'indium pour un écran LCD de 17 pouces.

Pour notre étude, nous avons fait le choix de mesurer l'épaisseur de la couche d'ITO pour déterminer le rendement d'extraction d'ITO. Pour la mesure de l'épaisseur de la couche d'ITO, nous avons utilisé deux techniques : ToF-SIMS/profilométrie mécanique, cette technique permet de former un cratère sur une surface de (300 μm x 300 μm) par érosion de la couche d'ITO puis mesurer la profondeur du cratère par un profilomètre mécanique. La deuxième technique consiste à faire un polissage ionique orthogonal puis observer le profil au MEB-FEG et déterminer ensuite l'épaisseur de la couche d'ITO manuellement. Les résultats trouvés par les deux techniques sont différents. En effet, l'épaisseur de la couche d'ITO d'un écran de 17 pouces (format 4/3), est de 120 nm pour la plaque CF en ToF-SIMS (167 nm par MEB-FEG), et de 70 nm pour la plaque TFT en ToF-SIMS (100 nm par MEB-FEG). Cette différence peut être expliquée par le fait que la mesure de l'épaisseur par ToF-SIMS est une moyenne sur la surface impactée par contre la mesure d'épaisseur par MEB-FEG est ponctuelle.

En se basant sur ces résultats, et connaissant la densité volumique de la couche d'ITO ($7,14 \times 10^6 \text{ g/m}^3$), et sachant que l'indium représente environ 74% en masse de l'ITO (calcul effectué par rapport aux masses), l'estimation de la quantité d'indium théorique à récupérer peut être effectuée en tenant compte de l'épaisseur de la couche ITO et aussi sur le taux de remplissage de la couche d'ITO. En effet, d'après l'observation de surfaces des plaques CF et TFT au MEB, nous avons remarqué que la couche d'ITO est pleine et continue sur la plaque CF, et partiellement pleine sur la plaque TFT (figure 35). Pour estimer le taux de remplissage en ITO de cette dernière, nous avons fait le traitement d'image MEB par un logiciel informatique (Home made) se basant sur le niveau du gris. A l'aide de ce logiciel, nous avons estimé que le taux de remplissage de la plaque TFT en ITO est de 74 %.

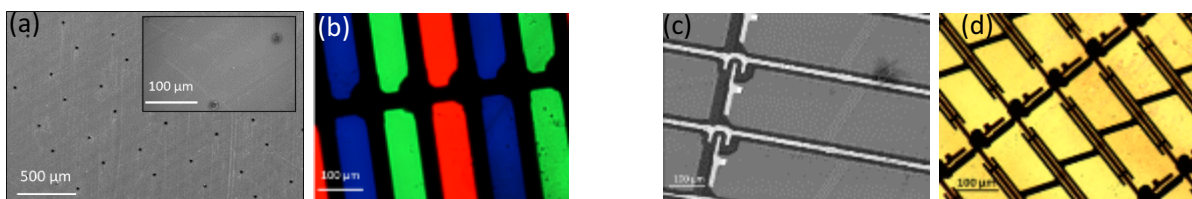


Figure 35: Images MEB : (a) plaque CF, (c) plaque TFT, et image microscopie optique: (b) plaque CF, (d) plaque TFT.

Nous considérons par la suite pour le calcul de la masse théorique d'indium contenant dans les écrans LCDs, les données suivantes :

- Densité ITO : $7,14 \times 10^6 \text{ g/cm}^3$;

- Taux de remplissage de la couche d'ITO sur la plaque CF est de 100 % ;
- Taux de remplissage de la couche d'ITO sur la plaque TFT est de 74% ;
- L'indium présente 74 % en masse de l'ITO.

Le calcul de la masse théorique de l'indium se fait en tenant compte les épaisseurs de la couche d'ITO estimées par les deux techniques : ToF-SIMS et MEB-FEG.

La masse d'ITO et d'In sont calculé par les formules ci-dessous :

- Plaque CF :

$$m_{ITO} = \rho \times S \times e \quad (\text{Eq.9})$$

$$m_{In} = m_{ITO} \times 0,74 \quad (\text{Eq.10})$$

- Plaque TFT :

$$m_{ITO} = (\rho \times S \times e) \times 0,74 \quad (\text{Eq.11})$$

D'où :

ρ masse volumique d'ITO ($\rho = 7,14 \times 10^6 \text{ g/m}^3$)

S la surface de la dalle LCD (m^2)

0,74 dans la formule (2) représente la teneur en indium en masse d'ITO

0,74 dans la formule (3) représente le taux de remplissage de la couche d'ITO sur la plaque TFT.

Les tableaux ci-dessous illustrent un exemple de calcul de la masse d'indium pour un écran de 17".

Tableau 7: Exemple de calcul de la masse d'In dans le cas où l'épaisseur de la couche d'ITO est mesurée par ToF-SIMS.

Densité ITO (g/m ³)	7,14 x 10 ⁶	Masse ITO CF (mg)	77
Surface dalle LCD (m ²)	0,0895	Masse In CF (mg)	57
Taux de remplissage CF (%)	100	Masse ITO TFT (mg)	33
Taux de remplissage TFT (%)	74	Masse In TFT (mg)	24
% In en ITO (%)	74		
Epaisseur ITO CF (m)	120 x 10 ⁻⁹		
Epaisseur ITO TFT (m)	70 x 10 ⁻⁹	Masse totale In (mg)	81

Tableau 8: Exemple de calcul de la masse d'In dans cas où l'épaisseur de la couche d'ITO est mesurée par MEB/FEG avec préparation de l'échantillon par polissage ionique orthogonal.

Densité ITO (g/m ³)	7,14 x 10 ⁶	Masse ITO CF (mg)	107
Surface dalle LCD (m ²)	0,0895	Masse In CF (mg)	85
Taux de remplissage CF (%)	100	Masse ITO TFT (mg)	47
Taux de remplissage TFT (%)	74	Masse In TFT (mg)	38
% In en ITO (%)	74		
Epaisseur ITO CF (m)	167 x 10 ⁻⁹		
Epaisseur ITO TFT (m)	100 x 10 ⁻⁹	Masse totale In (mg)	123

Pour les différentes tailles d'écrans, nous avons obtenu les quantités présentées sur la figure 36.

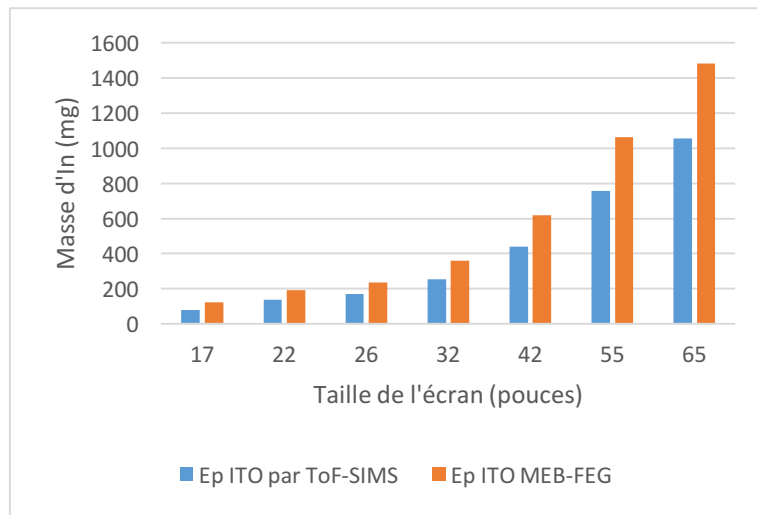


Figure 36: Estimation de la masse d'indium à récupérer en fonction de la taille d'écran.

Nous avons montré à l'échelle du laboratoire que nous avons réussi à extraire l'ITO avec un rendement de 85 %, en tenant compte des épaisseurs mesurées par ToF-SIMS. Le taux de récupération pratique de l'indium se calcule par la formule suivante :

$$Taux (\%) = \frac{M_{th}}{M_{rec}} \quad (Eq.12)$$

Donc :

$$M_{rec} = 0,85 \times M_{th} \quad (Eq.13)$$

Où : M_{th} est la masse théorique de l'indium à récupérer.

M_{rec} est la masse d'indium récupérée.

5. Bilan thermique

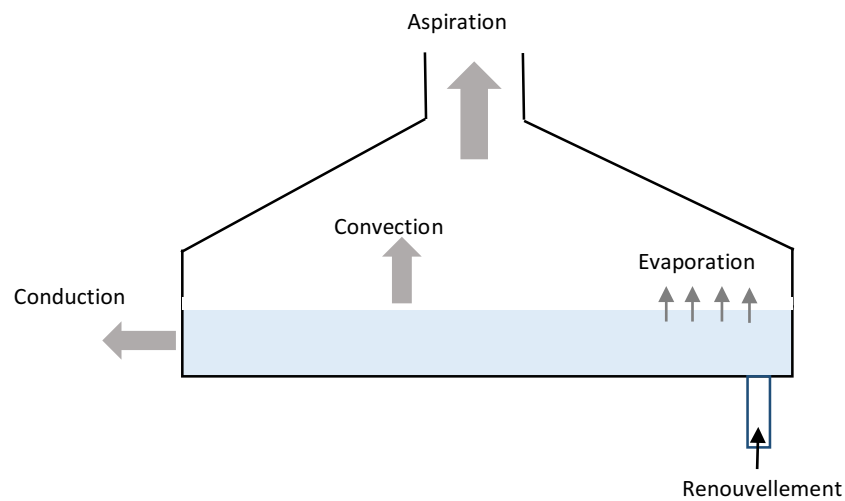


Figure 37: Bilan des pertes thermiques.

Le calcul du bilan thermique de notre procédé nous permettra de connaître s'il est nécessaire de chauffer ou de refroidir la solution de l'acide sulfurique pour maintenir la température d'extraction de la couche d'ITO à 60 °C.

Le bilan thermique de notre procédé est donné par la formule suivante :

$$\Phi = \Phi_{gain} - \Phi_{perte} \quad (\text{Eq.14})$$

Φ_{gain} Gain thermique apporté par les ultrasons (2000 W)

Φ_{perte} Pertes thermiques qui sont dues à l'évaporation, la convection, la conduction et le renouvellement de la solution acide (solution froide)

Déperdition thermique par convection à la surface du fluide

$$\Phi_{conv} = h_c \cdot S_f \cdot (T_a - T_f) \quad (\text{Eq.15})$$

Où :

h_c coefficient d'échange thermique par convection (W/m².K)

S_f surface du bain (surface d'échange en m²)

T_a température ambiante (K)

T_f température du fluide (solution acide en K)

Détermination de h_c par l'analyse dimensionnelle

h_c lié aux caractéristiques physiques du fluide $h_c = f(\rho, \lambda, \eta, d, u_m)$

ρ : masse volumique (Kg/m³)

λ : conductivité thermique (W/m.K)

η : viscosité dynamique (Kg/m.s)

C_p : capacité thermique massique (J/Kg.K)

u_m : vitesse d'écoulement du fluide (m/s)

d : grandeur dimensionnelle de longueur (m)

Tableau 9: Valeurs de caractéristiques physiques pour le calcul du bilan thermique.

Caractéristique physique	ρ	λ	η	u_m	C_p	d
Valeur	1840	0,177	0,0238	2,6	1500	1,5

L'analyse dimensionnelle consiste à calculer la valeur de trois nombres adimensionnés, qui par la suite nous permettront de déterminer la valeur de h_c .

Nombre de Nusselt :

$$Nu = \frac{h_c d}{\lambda} \quad (\text{Eq.16})$$

Ou alors,

$$Nu = A Re^n Pr^m \quad (\text{Eq.17})$$

Nombre de Reynolds :

$$Re = \frac{\rho u_m d}{\eta} \quad (\text{Eq.18})$$

Nombre de Prandtl :

$$Pr = \frac{\eta C_p}{\lambda} \quad (\text{Eq.19})$$

Calcul de Reynolds (Re)

En appliquant la formule, $Re = 3.02 \times 10^5$

Donc on est dans un régime turbulent, d'où :

$A = 0,036$, $n = 0,8$ et $m = 0,33$

Calcul Prandtl (Pr)

En appliquant la formule, $Pr = 201,7$

D'où $Nu = 5142,3$

Nous pouvons déduire alors la valeur de h_c :

$$h_c = Nu\lambda/d \quad (\text{Eq.20})$$

Donc : $h_c = 607 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$

D'où on peut calculer la valeur des déperditions thermiques par convection à la surface du fluide.

Sachant que : $S_f = 1,35 \text{ m}^2$, $T_a = 285 \text{ K}$, $T_f = 333 \text{ K}$.

Donc $\phi = 39334 \text{ W}$

Déperdition par conduction (aux parois)

Elle est donnée par la formule :

$$\phi_{cond} = K.S_p.(T_f - T_a) \quad (\text{Eq.21})$$

K : coefficient de transmission globale donné par :

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{h_s} + \sum \frac{e_i}{\lambda_i} + \frac{1}{h_{air}} \quad (\text{Eq.22})$$

Avec

λ_i coefficient de conductivité thermique

e_i épaisseur du corps de conductivité λ_i

h_s coefficient d'échange thermique solution/paroi ($h_s = 607 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)

h_{air} coefficient d'échange thermique air/paroi ($h_{air} = 5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)

T_a température ambiante (285 K)

T_b température du fluide (333 K)

S_p la surface des parois ($1,445 \text{ m}^2$)

Le bain de traitement est fabriqué en INOX 316L ($e_{inox} = 3 \text{ mm}$ et $\lambda_{inox} = 16,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), recouvert d'une couche anticorrosion en HALAR ($e_{HALAR} = 0,3 \text{ mm}$ et $\lambda_{HALAR} = 0,15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Application numérique

$K = 4,9$

$$\Phi_{cond} = 340 \text{ W}$$

Déperdition thermique par évaporation

Les pertes thermiques par évaporation sont données par la formule suivante :

$$\Phi_{evap} = S_f \cdot h_c (P_{v.sat} - P_{v.part}) \quad (\text{Eq.23})$$

$P_{v.sat}$ pression de vapeur saturante de l'acide sulfurique (0,01 Pa)

$P_{v.part}$ pression de vapeur partielle de l'acide sulfurique (0,224⁻⁷ Pa)

S_f surface du bain (1,35 m²)

h_c coefficient d'échange thermique du fluide (607 W/m².K)

Application numérique

$$\Phi_{evap} = 8 \text{ W}$$

Déperdition thermique par renouvellement de la solution

Les pertes thermiques par renouvellement de la solution sont données par la formule suivante :

$$\Phi_{renouv} = \frac{V_R \cdot (T_f - T_{s.ren})}{80} \quad (\text{Eq.24})$$

Avec

V_R volume de la solution renouvelée (20 L)

T_f température du fluide (333 K)

$T_{s.ren}$ température de la solution renouvelée (285 K)

Application numérique

$$\Phi_{renouv} = 12 \text{ W}$$

Pertes thermiques

$$\Phi_{perte} = \Phi_{conv} + \Phi_{cond} + \Phi_{evap} + \Phi_{renouv} \quad (\text{Eq.25})$$

$$\Phi_{perte} = 39694 \text{ W}$$

Gain thermique

Le seul gain thermique est apporté par les ultrasons : $\Phi_{gain} = 2000 \text{ W}$

Bilan thermique

$$\Phi = \Phi_{gain} - \Phi_{perte}$$

$$\Phi = -37694 W$$

Nous constatons que $\Phi_{perte} > \Phi_{gain}$, donc la solution acide perd de l'énergie. De ce fait, pour maintenir la température du bain acide à 60 °C, il faut apporter de la chaleur au bain, cette énergie pour augmenter la température d'un volume V de T₁ à T₂ est donnée par la formule suivante :

$$Q = M \cdot C_p \cdot (T_2 - T_1) \quad (\text{Eq.26})$$

Avec

M : masse de la solution acide (73,6 Kg)

C_p : capacité thermique massique (1500 J/Kg.K)

T₂ : température finale (60 °C)

T₁ : température initiale (12 °C)

Application numérique

$$Q = 1472 \text{ Wh}$$

Pour maintenir la température du bain à 60 °C, nous proposons de placer un thermoplongeur avec régulateur de température dans le réservoir acide qui alimente le bain.

6. Valorisation de l'oxyde indium-étain (ITO)

Comme nous l'avons déjà indiqué sur le premier chapitre, il existe un marché pour l'indium recyclé. Nous avons pris contact avec deux entreprises européennes : Hydrometal (Belgique) et Nyrstar (Haut de France-Douai) qui sont prêtes à prendre nos solutions acides contenant l'indium et l'étain dans le but d'obtenir l'indium métallique par électrolyse. Hydrometal propose un taux de 63 % du cours de l'indium et avec Nyrstar c'est en négociation.

7. Bilan économique

L'étude économique du procédé industriel nous permettra d'évaluer la rentabilité économique de notre projet. Cette étude sera faite en tenant compte des paramètres ci-dessous :

- Nombre d'heures travaillées par jours : 7 h
- Nombre de jours de travail par semaine : 5 j
- Nombre de jours de travail par an : 220 j
- Taille d'écran moyenne traité : 55" (soit 121,8x68,5 cm = 8339,2 cm²)
- Nombre d'écrans traités par jour : 220 écrans
- Masse théorique de l'indium récupérée sur un écran de 55 pouces est de 1,062 g.
- Masse récupérée de l'indium sur un écran de 55 pouce est de $M_{rec} = 0,85 \times M_{th}$, soit 0,9027 g.

- Cours actuel indium : 270 dollars/Kg soit 229,211 euros/Kg (au 16/11/2017)

Le cours de l'indium connaît son plus bas niveau depuis fin 2015 (figure 38). Mais nous pouvons aussi remarquer qu'il y a des périodes où le cours d'indium grimpe jusqu'à 700 dollars/Kg. Nous allons faire nos calculs pour les deux cas : 270 dollars/Kg et 700 dollars/Kg.

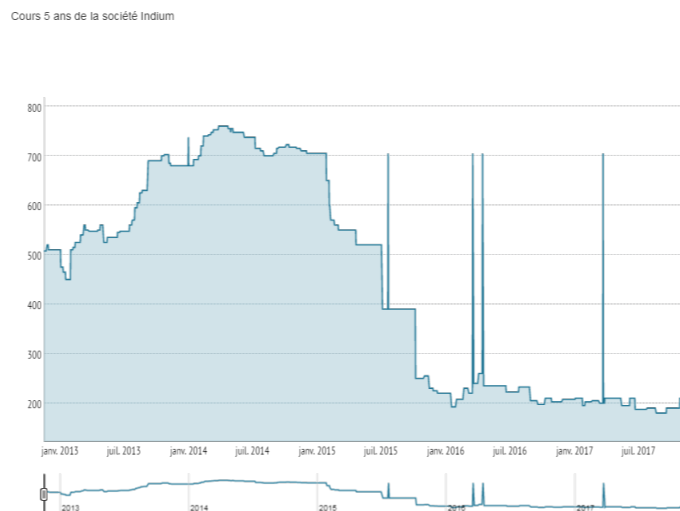


Figure 38: Cours de l'indium en dollar 2013-2017 (source investir.lesecho.fr).

7.1. Evaluation de la quantité d'indium récupéré par jour et par an sur un écran de 55" et la recette

La quantité d'indium récupéré ainsi que les recettes générées sont présentées sur le tableau 10.

Tableau 10: Recette annuelle de l'indium pour un traitement de 50000 écrans annuellement

Masse de l'indium récupérée par jour (Kg)	0,200
Masse de l'indium récupéré par an (Kg)	44
Recette indium par an (euros)	
1 ^{er} cas : cours indium 270 \$/Kg (229,211€/Kg)	2 ^{ème} cas : cours indium 700 \$/Kg (594,3 €/Kg)
6354 €	16474 €

7.2. Dépenses annuelles

a) Consommation d'acide

L'extraction de la couche d'ITO s'effectue dans un bain à ultrasons d'une capacité de 40 L avec renouvellement de la solution en continue. D'après les études effectuées au laboratoire, l'acide sulfurique reste efficace et son efficacité n'est pas altérée avec le temps. Cependant le renouvellement de l'acide dans le bain doit se faire une fois que l'acide est saturé par les ions métalliques dissous (à savoir les ions indium et étain). D'après les résultats du tableau 10, la quantité d'indium récupérée par jour est estimée à 200 g/j, ce qui fait une quantité de 6000 g (soit 6 Kg) pour 30 jours de travail. Sachant que cette quantité est dissoute dans 60 L d'acide sulfurique (40 L dans le bain + 20 L en circulation continue entre le bain et le réservoir), donc pour ce volume, nous avons une concentration de l'indium de 100 g/L. Par conséquent la solution acide peut être renouvelée tous les 30 jours d'exploitation, soit 7 renouvellements par an.

b) Coût annuel de la solution acide

Le prix industriel de l'acide sulfurique concentré est de 1,394 €/L (prix donné par Brenntag). Le prix de l'acide pour 30 jours d'exploitation est de 83,64 €, soit le coût annuel d'acide est de 584 €.

c) Consommation d'électricité

- Consommation par les ultrasons

Le bain d'extraction de la couche d'ITO est équipé de 80 sondes à ultrasons, qui fonctionnent à l'aide de deux générateurs. Chaque sonde consomme 805 W, soit 64400 W pour l'ensemble des sondes du bain, ce qui fait une consommation de 451 kWh/j.

- Consommation par les convoyeurs

Le déplacement des dalles LCDs est assuré par un convoyeur qui consomme en moyenne 6,03 kWh/j.

- Consommation par les pompes

Les pompes consomment environ 17,76 kWh/j.

- Consommation par le compresseur : 22kWh/j

La consommation journalière en électricité est de 497 kWh/j. étant donné que le coût énergétique est de 0,0809 €, donc le coût de la consommation électrique est de 40,17 €/j, soit un coût annuel de 8837 €.

Conclusions

Dans cette première partie de ce chapitre, nous avons présenté le procédé d'extraction de l'oxyde indium-étain (ITO) des écrans LCDs en fin de vie. Dans un premier temps, nous avons présenté le pilote du laboratoire et les différents paramètres qui ont été optimisés (type d'acide, temps d'exposition à l'acide, concentration de l'acide...). Ensuite, nous avons exploité les résultats trouvés à l'échelle du laboratoire sur le prototype industriel. L'exploitation à l'échelle industrielle, nous a permis de détecter quelques problèmes techniques et mécaniques liés à la machine. Ces observations nous ont permis d'amener des modifications afin d'améliorer le fonctionnement du procédé. Dans un deuxième temps, nous avons calculé les bilans thermiques afin d'évaluer si notre procédé à ultrasons demande un apport ou un retrait de calories afin de maintenir la température d'extraction d'ITO à 60 °C. Le bilan thermique montre que la chaleur apportée par les ultrasons n'est pas suffisante pour maintenir la température d'extraction d'ITO à 60 °C, et que cette température dépend fortement de la température ambiante, c'est pour cette raison que nous avons proposé un thermoplongeur avec régulateur de température pour mieux maîtriser le procédé. Enfin, nous avons fini cette partie par un bilan matière et un bilan économique. L'étude économique révèle que le procédé d'extraction d'ITO sera rentable que si le cours d'indium est élevé (autour de 700 \$/Kg).

IV. Extraction chimique assistée par ultrasons des cristaux liquides

Comme nous l'avons décrit dans le premier chapitre, plusieurs méthodes ont été citées dans la littérature pour la récupération des cristaux liquides des écrans LCDs en fin de vie : la pyrolyse, la technologie hydrothermale et le nettoyage assisté par ultrasons avec des agents chimiques. Cependant, ces différentes méthodes permettent de se débarrasser des cristaux liquides pour récupérer l'indium des écrans LCDs en fin de vie, et n'ont pas comme objectif de valoriser ces cristaux liquides pour une nouvelle réutilisation.

L'objectif de notre étude est de récupérer ces cristaux liquides dans le but de les valoriser dans différentes applications possibles en étudiant leurs propriétés chimiques et physico-chimiques. Pour cela, l'entreprise Envie 2 e Nord a développé une méthode d'extraction des cristaux liquides, qui consiste en une dissolution de ces derniers dans un solvant sous activation ultrasonore. Le schéma du prototype industriel est présenté au début de ce chapitre (figure 25). Cette chaîne industrielle permet dans un premier temps la récupération des cristaux liquides, puis la récupération de l'oxyde indium-étain (ITO).

Comme nous le précisons, lors de MEDUSA 1, l'acétone a été choisie comme solvant pour l'extraction des cristaux liquides, alors que ce solvant est très volatil, avec un point éclair trop bas (- 9,4°C coupelle ouverte, -18°C coupelle fermée) ce qui engendre une consommation importante de solvant et par conséquent un prix élevé sans oublier le coût de la taxe COV, d'où la nécessité de trouver un autre solvant moins volatil et efficace pour l'extraction des cristaux liquides. Pour le choix du solvant idéal, nous avons procédé expérimentalement à l'échelle du laboratoire à l'aide du pilote (figure 27), et nous avons testé plusieurs solvants potentiels.

1. Choix de la solution d'extraction des cristaux liquides

Le choix du solvant pour l'extraction des cristaux liquides est basé sur les critères suivants :

- La toxicité (non toxique/nocif) vis-à-vis l'environnement et la santé des travailleurs ;
- Une volatilité relativement faible ;
- Bon pouvoir d'extraction des cristaux liquides ;
- Peu coûteux.

En respectant ces différents critères, nous avons sélectionné trois solvants potentiels pour faire des tests expérimentaux : isopropanol, méthylisobutylcétone (MIBK) et l'isobutanol. Nous avons comparé les différents critères de sélection de ces trois solvants avec ceux de l'acétone (tableau 11).

Tableau 11: Caractéristiques physiques des solvants pour l'extraction des CLs.

Solvant	Température d'ébullition (°C)	Point éclair (°C) coupelle fermée	Tension de vapeur saturante (kPa)	Taux d'évaporation (éther = 1)	Précautions (phrases de risques)	Prix (€/L)	VEMP (mg/m ³)
Acétone	56	-18	24,7	1,9	Xi, F, R-11-36-66-67.	1,05	1190
Isopropanol	82,5	11,7	4,4	7,7	Xi, F, R-11-36-67.	1,28	983
MIBK	116	14	2,1	5,6	Xn, F, R-11-20-36/37-66.	7,24	205
Isobutanol	108	28	1,2	16,3	Xi, R-10-37/38-41-67.	1,25	152

VEMP : valeur d'exposition moyenne pondérée pour une période de 8 heures/jour.

Comme nous l'observons sur le tableau, aucun solvant ne présente une toxicité pour l'environnement et les intervenants. L'extraction des cristaux liquides se fait sous aspiration dans un système fermé, donc il n'y a aucun risque d'être en contact direct pour les intervenants.

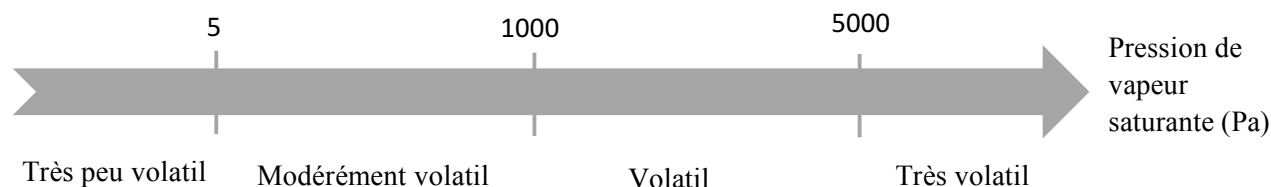


Figure 39: Classement indicatif des tensions de vapeurs (volatilité).

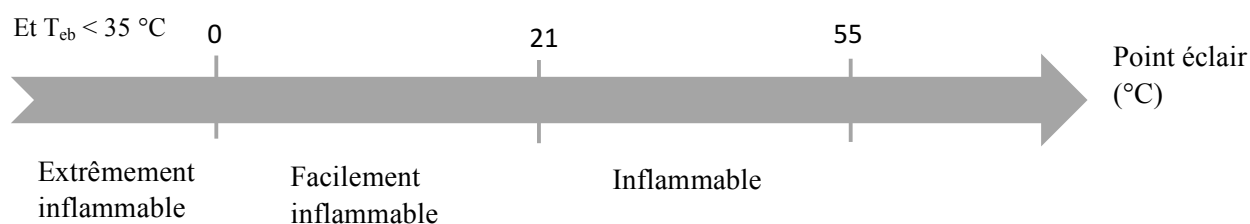


Figure 40: Classement d'inflammabilité en fonction du point d'éclair.

2. Validation de la solution d'extraction à l'échelle du laboratoire

Afin de choisir le solvant idéal permettant l'extraction des cristaux liquides des écrans LCDs, nous avons testé les quatre solvants cités dans le tableau 11. Le dispositif expérimental utilisé pour cette étude est le même que celui utilisé pour l'extraction de l'ITO (figure 27), pilote du laboratoire. La puissance des ultrasons a été fixée à 120 W, et la température d'extraction est

maintenue entre 25 °C et 30 °C. Le temps d'exposition des dalles au solvant a été fixé à 1 minute. Les dalles LCDs sont en affleurement avec le solvant.

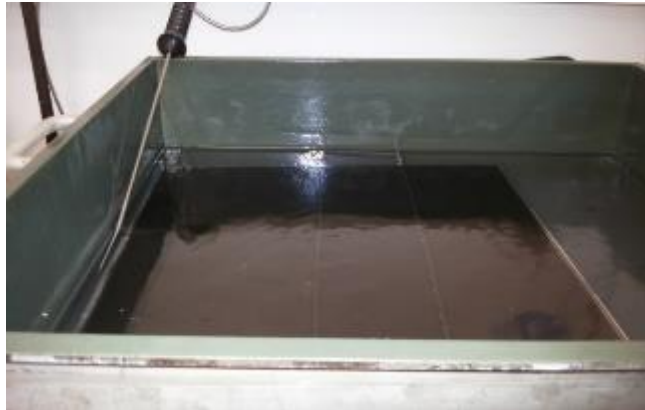


Figure 41: Photo du pilote du laboratoire pour l'extraction des cristaux liquides.

Pour chaque solvant testé, nous avons utilisé la même surface totale en écran pour l'extraction des cristaux liquides. La technique spectroscopique UV-Visible a été utilisée pour évaluer l'efficacité d'extraction des CLs en mesurant l'absorbance de la solution. Le changement de l'absorbance adhère à la loi de Lambert-Beer, ce qui signifie que l'absorbance varie d'une façon proportionnelle avec la concentration des CLs dans le solvant [76]. En conséquence, les CLs extrait par le solvant en tant que soluté, conduirait à l'augmentation de l'absorbance. Cette mesure a été adoptée pour évaluer l'efficacité d'extraction des CLs des dalles LCDs. Néanmoins, cette technique reste limitée et ne nous renseigne pas vraiment ni sur l'efficacité de l'extraction des CLs ni sur la concentration des CLs.

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon l C} \quad (\text{Eq.27})$$

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{Eq.28})$$

Avec :

A : est l'absorbance.

I : est l'intensité de la lumière sortante.

I₀ : est l'intensité de la lumière incidente.

ε est le coefficient d'extinction molaire, exprimé en L.mol⁻¹.cm⁻¹.

ℓ est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).

C : est la concentration molaire de la solution (en mol.L⁻¹).

La figure 42 montre l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration des CLs.

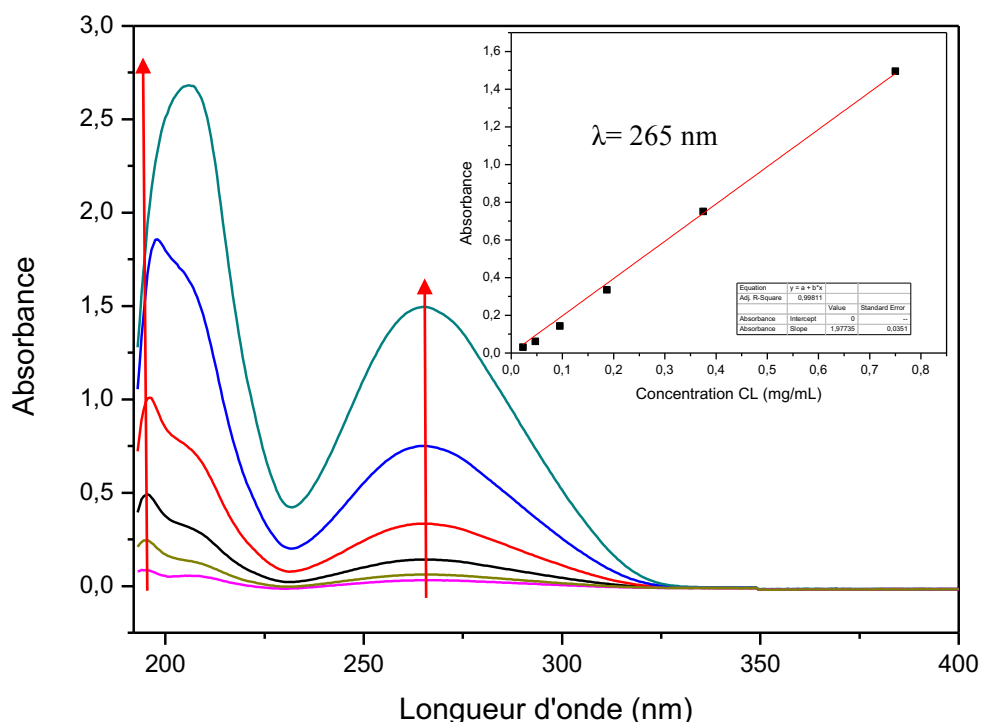


Figure 42: Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration des CLs. Absorbance prise à $\lambda = 265$ nm.

Comme nous pouvons l'observer sur la figure 42, l'absorbance augmente avec la concentration des CLs dans le solvant. En effet, la concentration des CLs dans le solvant augmente avec le nombre de dalles LCDs traitées, ce qui signifie la dissolution des CLs dans le solvant, c'est-à-dire, extraction de ces derniers par le solvant.

Pour tracer la courbe de calibration, nous avons tenu compte uniquement de l'absorbance à 265 nm, c'est à cette longueur d'onde que la loi de Beer-Lambert est la mieux respectée.

A l'issu de cette extraction, nous obtenons un solvant contenant des molécules de CLs qui sont solubles dans ce dernier. Pour obtenir des CLs purs, plusieurs étapes de séparation et purification ont été utilisées.

3. Etapes de séparation et de purification des cristaux liquides

a- La filtration

Après l'étape d'extraction des cristaux liquides des dalles LCDs, nous avons obtenu un solvant qui contient les cristaux liquides solubilisés, des débris de verre et la poussière (figure 43). Afin d'éliminer ces impuretés, nous avons procédé à la filtration du solvant, pour cela, nous avons utilisé un système de filtration sous vide (Büchner). Cette technique est largement utilisée au

laboratoire ainsi que dans l'industrie, dans notre cas, nous avons utilisé cette technique pour purifier le solvant des impuretés insolubles (débris de verre, poussière...) qui seront retenues sur le filtre.

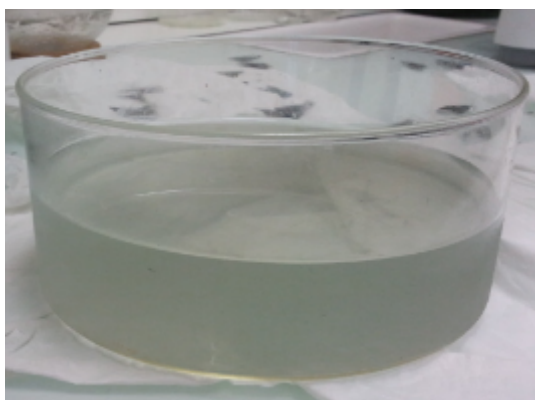


Figure 43: Photo du solvant après extraction des cristaux liquides.

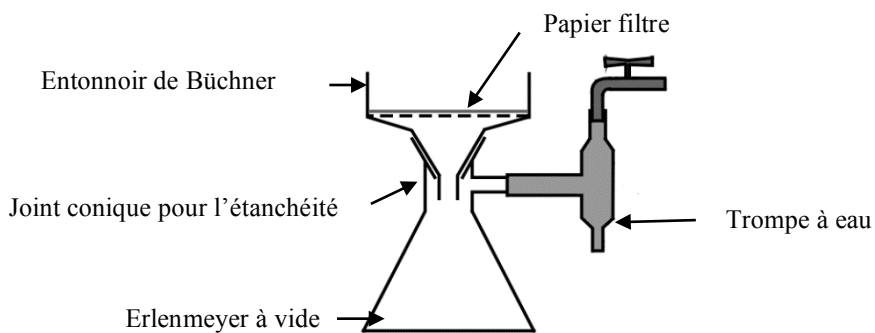


Figure 44: Schéma d'un dispositif de filtration sous vide.

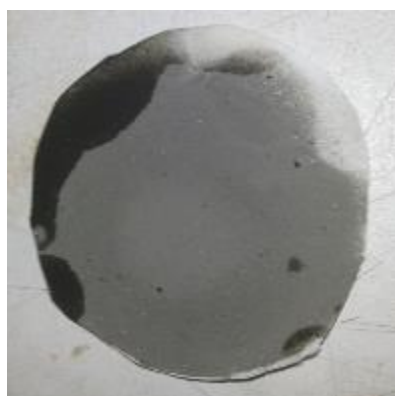


Figure 45: Photo du papier filtre après filtration du solvant.

Après la filtration de la solution contenant les cristaux liquides, nous avons obtenu une solution plus claire et débarrassée des débris de verre et de la poussière.

b- Séparation des cristaux liquides du solvant par distillation

Pour la séparation des CLs du solvant, la distillation sous vide a été utilisée afin d'enlever rapidement tout le solvant et récupérer les cristaux liquides. Le principe est basé sur l'abaissement du point d'ébullition avec la pression. Pour cela, nous avons utilisé un évaporateur rotatif, il est composé de plusieurs parties (figure 46):

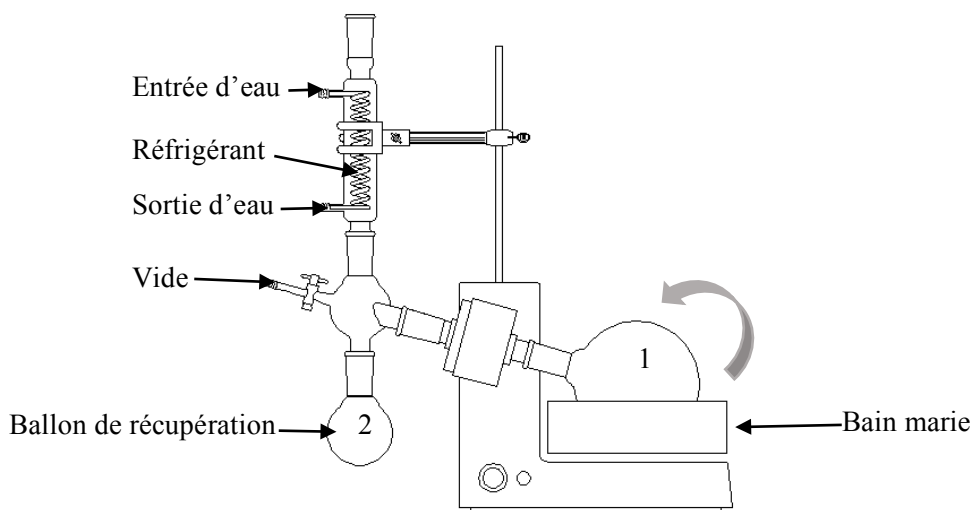


Figure 46: Schéma d'un évaporateur rotatif.

- un réfrigérant en spirale, équipé d'une prise de vide, d'un robinet pour casser le vide et d'une entrée et une sortie d'eau,
- un bain marie, pour chauffer le ballon évaporateur (ballon 1) (car l'évaporation est un processus endothermique),
- un ballon évaporateur (ballon 1), qui contient la solution (solvant + CLs) dont on doit chasser le solvant,
- un moteur qui assure la rotation du ballon évaporateur, par l'intermédiaire d'un tube rotatif d'admission des vapeurs,
- un ballon de récupération du solvant évaporé (ballon 2).

La solution contenant le solvant et les CLs est placée dans un rotavapeur à pression contrôlée. Nous procédons à l'évaporation jusqu'à disparition complète du solvant. Nous récupérons dans le ballon 1 contenant les cristaux liquides (figure 47) et dans le ballon 2 le solvant recyclé.

Comme nous pouvons l'observer sur la figure 47, les CLs récupérés après évaporation de solvant ont une couleur jaunâtre. Cette couleur est due à la dissolution de la colle (colle utilisée pour assembler les deux plaques de verre de la dalle LCD). Elle sera éliminée par purification à l'aide d'une colonne de silice.



Figure 47: Cristaux liquides récupérés après évaporation de solvant.

Afin de calculer le rendement d'extraction, différentes pesées ont été effectuées jusqu'à stabilisation de la masse du ballon qui contient les CLs.

c- Purification des cristaux liquides par une colonne de silice

Afin d'éliminer la colle et autres impuretés que contient le mélange de CLs, nous avons utilisé la technique de chromatographie sur colonne. Il s'agit d'une méthode de séparation des constituants d'un mélange par migration dans un dispositif constitué de deux phases :

- la phase stationnaire : support solide
- la phase mobile : le solvant.

Nous avons utilisé la silice (SiO_2) comme adsorbant à raison d'environ 30g par gramme de produit à chromatographier.

Comme phase mobile, nous avons utilisé l'éther de pétrole qui est un solvant apolaire aprotique.

L'éluant utilisé ici (éthers de pétrole) permet l'élution des CLs alors que la colle et les impuretés sont retenues fortement par la silice. Les CLs sont entraînés par la phase mobile, et sont récupérés dans un ballon préalablement pesé.

Puis nous procédons à l'évaporation du solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif pour obtenir les CLs pur. Une fois le solvant éliminé, le ballon qui contient le mélange de CL purifié est pesé afin de déterminer le rendement d'extraction. Cette opération est répétée jusqu'à stabilisation de la masse des CLs obtenus. Ensuite nous calculons le rendement afin d'évaluer l'efficacité du rendement.

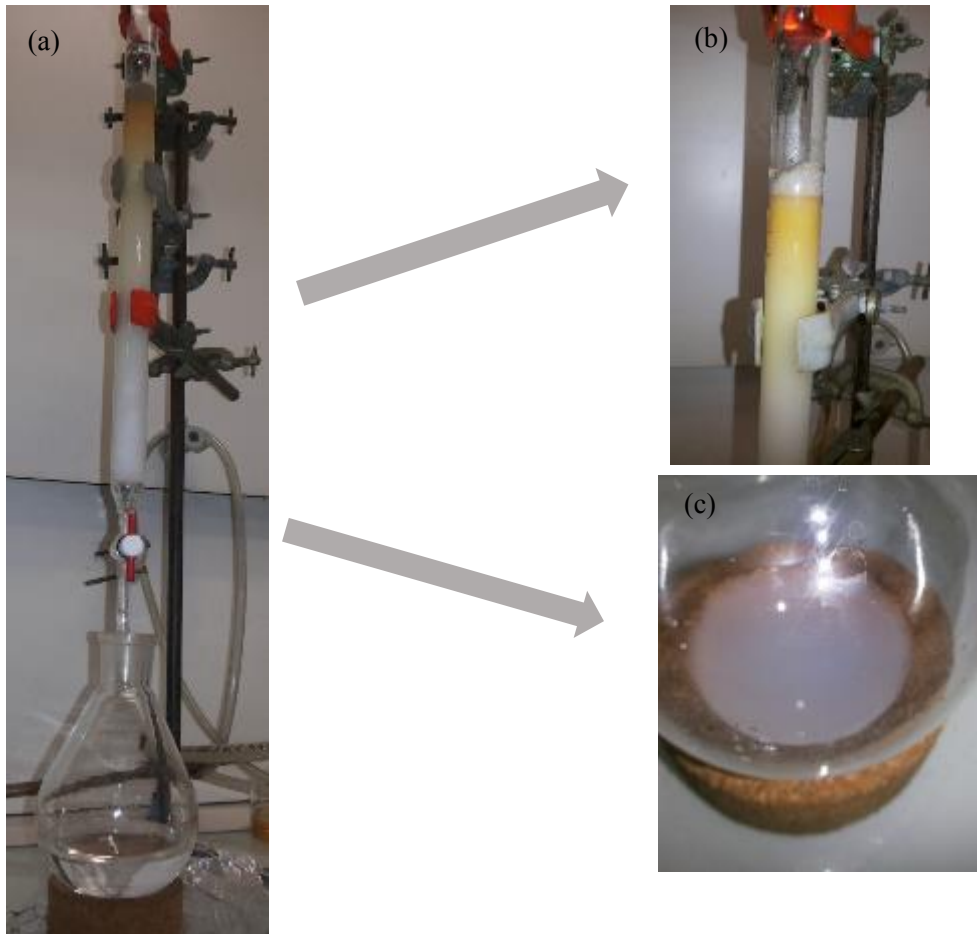


Figure 48: a) dispositif de purification par colonne de silice, (b) colle retenue par la silice, (c) cristaux liquides purs après évaporation du solvant.

Le schéma ci-dessous résume les différentes étapes de séparation et de purification des cristaux liquides extrait des écrans LCDs.

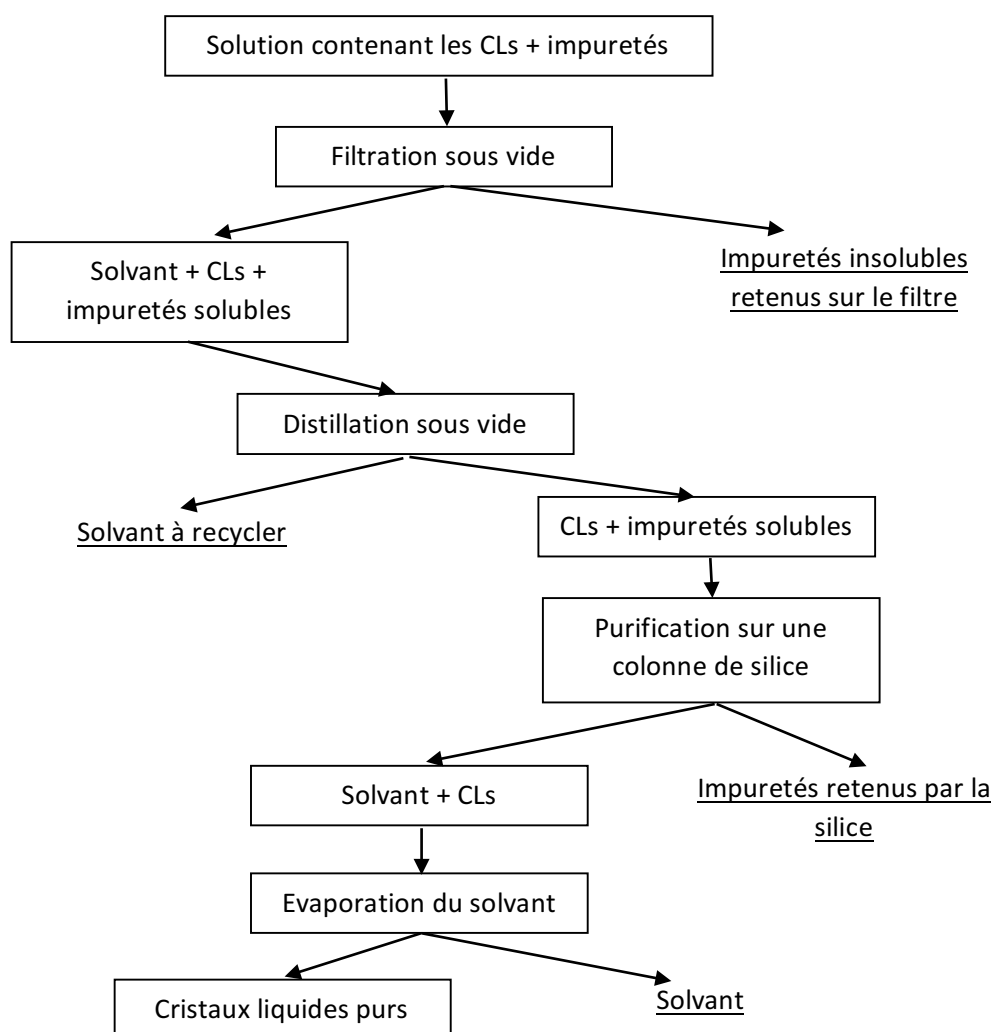


Figure 49: Schéma explicatif des différentes étapes de séparation et de purification des cristaux liquides.

Tous les équipements utilisés pour la séparation et la purification des CLs recyclés, existent à l'échelle industrielle (évaporateur rotatif industriel, système de filtration sous vide industriel et aussi des colonnes de silice industrielle).

4. Rendement d'extraction des cristaux liquides

Afin de déterminer l'efficacité d'extraction de chaque solvant testé, nous avons calculé le taux de récupération des CLs après chaque étape (filtration, distillation et purification). Le taux de récupération est calculé sur la base des quantités théoriques de CLs contenues dans les écrans LCDs. La masse théorique de CLs (M_{th}) est obtenue en mesurant les dimensions de l'écran (longueur et largeur), l'épaisseur (ϵ) entre les deux plaques de verre de la dalle LCD (entre 3 et 5 μm) et la densité (ρ) de CL qui est comprise entre 0,97 et 1. Elle est donnée par :

$$M_{th} = \rho \times L \times l \times \varepsilon \text{ (Eq.29)}$$

Le taux de récupération T_r (%) correspond à :

$$T_r = \frac{M_r}{M_{th}} \times 100 \text{ (Eq.30)}$$

Où :

M_{th} est la masse théorique des CLs contenue dans la dalle LCD.

M_r est la masse de CLs récupérée.

L est la longueur de la dalle LCD.

l est la largeur de la dalle LCD.

ε est l'épaisseur de la couche de CLs.

Le taux de récupération est calculé pour une épaisseur de 3 μm et une densité de 1. Les résultats de calcul de rendement d'extraction après chaque étape et pour chaque solvant testé sont présentés sur le tableau ci-dessous:

Tableau 12: Rendement des cristaux liquides récupérés par les différents solvants testés.

Solvant	Nombre de dalle LCD	Surface totale (cm ²)	Masse théorique (g)	T_r (%) avant filtration	T_r (%) après filtration	T_r (%) après purification
Acétone	69	63948	19,1844	107 ($M_r = 19,9288$ g)	96 ($M_r = 19,1316$ g)	84 ($M_r = 16,0706$ g)
Isopropanol	70	63909	19,1727	119 ($M_r = 22,802$ g)	94 ($M_r = 18,053$ g)	75 ($M_r = 14,295$ g)
Isobutanol	68	63778	19,1334	93 ($M_r = 17,7976$ g)	88 ($M_r = 16,9113$ g)	86 ($M_r = 16,525$ g)
MIBK	70	63736	19,1209	144 ($M_r = 27,4638$ g)	126 ($M_r = 24,1191$ g)	98 ($M_r = 18,841$ g)

Comme nous pouvons l'observer sur le tableau 12, le taux de récupération avant la filtration de la solution dépasse 100 %, ce qui est dû à la présence des impuretés insolubles (débris de verre, poussières...). Après l'étape de la filtration toutes les impuretés insolubles sont restées retenues sur le papier filtre, par conséquent le taux de récupération baisse et il est inférieur à 100 %, sauf dans le cas du MIBK où le taux de récupération dépasse 100 %. En effet, lors de l'extraction des CLs des dalles LCD par le MIBK, nous avons remarqué que ce solvant est très agressif et il dissout tout (films polariseur, filtre de couleur...), ce qui explique ce rendement très élevé.

Après l'étape de purification par une colonne de silice, nous avons obtenu des CLs purs et le rendement calculé après cette étape est le rendement retenu pour évaluer l'efficacité d'extraction par chaque solvant. Comme nous pouvons l'observer sur le tableau 12, le taux de récupération des CLs par l'acétone est de 84 %, l'isopropanol 75 %, l'isobutanol 86 % et le MIBK 98 %. Le rendement le plus élevé est obtenu par le MIBK, cependant, ce solvant est très agressif et nocif aussi. Le faible rendement est obtenu avec l'isopropanol (75 %), de plus ce solvant est volatil et il ne solubilise pas toutes les molécules de CLs. Le meilleur compromis reste l'isobutanol (bon rendement 86 %, non toxique, peu volatil, non agressif et peu cher). De ce fait, nous l'avons choisi comme solvant pour l'extraction des cristaux liquides des dalles LCDs à l'échelle industrielle.

A l'issu des tests expérimentaux effectués sur le pilote du laboratoire, les conditions optimales d'extraction des cristaux liquides des écrans LCDs ont été validées :

- Solvant d'extraction : isobutanol (qualité technique)
- Puissance des ultrasons : 120 W
- Temps d'extraction : 1 minute
- Rendement : 86 %.

5. Extraction des cristaux liquides à l'échelle industrielle

Après la validation des différents paramètres d'extraction des CLs à l'échelle du laboratoire, nous avons exploité les différents résultats et paramètres à l'échelle industrielle pour l'extraction des CLs avec le prototype industriel.

5.1. Présentation du prototype industriel

La figure 50 présente la partie d'extraction des CLs du prototype industriel.

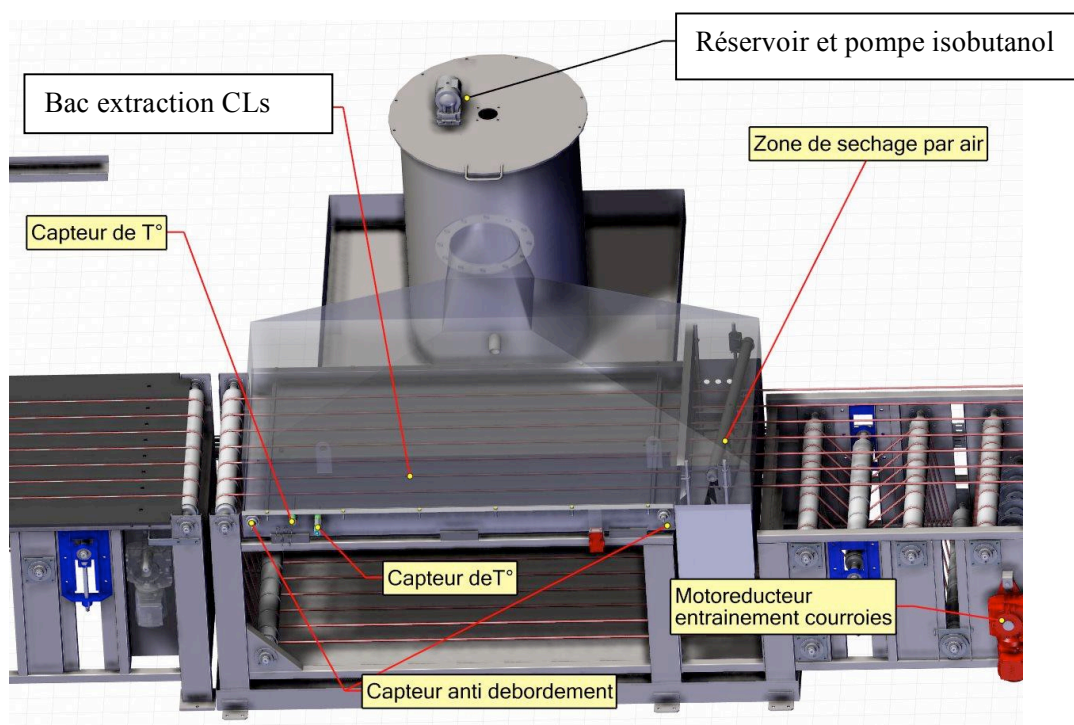


Figure 50: Schéma de la partie d'extraction des cristaux liquides du prototype industriel.

Cette partie est composée de :

- Un bac d'une largeur de 900 mm, longueur de 1500 mm et d'une capacité de 0,04 m³. Ce dernier est muni en dessous de 40 transducteurs piézoélectriques (figure 51) ;
- Un réservoir de solvant d'une capacité de 250 L, ce dernier alimente le bac en continue à l'aide d'une pompe ;
- Deux capteurs anti-débordement, s'il y a débordement la machine s'arrête automatiquement ;
- Deux capteurs de température indiquant la température du solvant dans le bac ;
- Des courroies en polyester (elles sont thermosoudables), elles assurent le déplacement des dalles LCD sur l'ensemble de la ligne et permettent aussi de maintenir les dalles LCD en affleurement avec le solvant (isobutanol) pour une extraction sélective des CLs sans solubiliser les matières plastiques ;
- Rampes de séchage par jet d'air pour sécher les dalles ;
- Motoréducteur pour tendre et détendre les courroies en cas de besoin afin d'avoir toujours les dalles en affleurement avec le solvant.

Après l'ouverture manuelle des dalles LCDs, les plaques de verre sont mises sur la table de chargement sur le côté contenant les CLs. A l'aide des convoyeurs, les plaques de verres contenant les CLs sont entraînées vers le bac contenant l'isobutanol pour l'extraction des CLs avec activation du solvant par les ultrasons. La vitesse du tapis convoyeur détermine le temps d'exposition des plaques à l'isobutanol, c'est le temps d'extraction d'ITO qui impose la vitesse. Comme nous l'avons déjà indiqué, le temps nécessaire pour une extraction complète et efficace de la couche d'ITO est de 4 minutes, de ce fait, la vitesse du convoyeur sera fixée à 0,625 cm/s. Lors du passage des plaques de verre contenant les CLs dans le bac contenant l'isobutanol, les CLs sont solubilisés par le solvant. Les plaques de verre sont en affleurement avec l'isobutanol, et le niveau du solvant ne dépasse pas alors l'épaisseur de la plaque, ce qui permet de dissoudre uniquement les cristaux liquides sans dissoudre d'autres matériaux. A l'aide des sondes ultrasonores, nous générons des ultrasons dans l'isobutanol de manière à provoquer le phénomène de cavitation, notamment sur la surface contenant les CLs. Les ultrasons générés à la surface du verre contenant les CLs favorisent l'arrachage de ces derniers qui seront solubilisés dans le solvant. La puissance des ultrasons est de 600 W, et la température du bain est entre 15 et 30 °C (sensible à la température ambiante).

Il est à noter que la solution d'isobutanol est mise en circulation afin d'évacuer la chaleur produite par les ultrasons. Cette mise en circulation permet aussi d'obtenir une solution ayant

une concentration homogène en cristaux liquides dissouts, ce qui évite aussi la saturation de la solution.

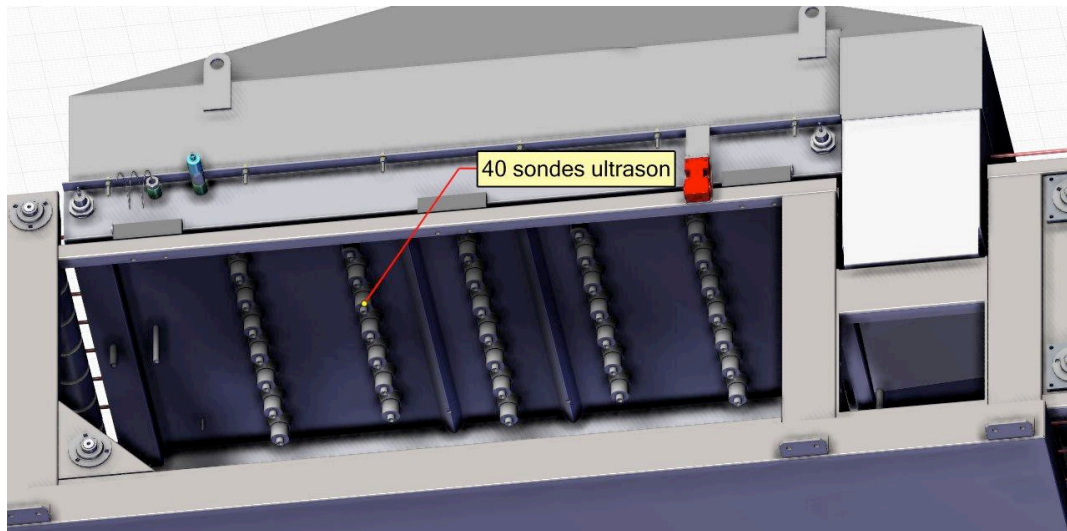


Figure 51: Transducteurs ultrasons collés en bas du bac d'isobutanol.

Après l'étape de l'extraction des CLs, la solution (solvant+ CLs) subit les mêmes étapes de séparation (filtration, évaporation de solvant) et purification (colonne de silice) qu'à l'échelle du laboratoire pour obtenir des CLs purs. Les différents mélanges de CLs récupérés seront caractérisés par différentes techniques (POM, DSC, ATG, RMN, IR...), les résultats des différentes caractérisations seront présentés par la suite.

5.2. Problèmes rencontrés lors de l'extraction des cristaux liquides à l'échelle industrielle

Lors de l'extraction des cristaux liquides des écrans LCDs en fin de vie avec le prototype industriel, nous avons rencontré quelques problèmes liés au blocage des dalles LCD dans le bac de traitement et les pertes de solvant par évaporation et par entrainement (par les dalles LCD). Les problèmes et les solutions apportés sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 13: Problèmes rencontrés lors de l'extraction des CLs et modifications apportées.

Problèmes	Solutions apportées
Blocages des dalles	Installation de réglettes plastiques en entrée et sortie du bac ; Réglages du niveau du capteur de comptage ; Modification du convoyeur de sortie ; Réglage du niveau de la brosse d'essuyage à la sortie de la ligne
Perte de solvant par évaporation Perte de solvant par entrainement	Remplacer le joint du réservoir afin d'assurer une étanchéité parfaite Baisser le débit d'aspiration en dehors des heures de production Modifier les rampes de séchage et récupérer le solvant entraîné par les dalles
Sécurité des travailleurs	Remplissage et vidange du réservoir du solvant sous un système fermé et sous aspiration (odeur forte du solvant)

Avec les modifications apportées, le procédé d'extraction des cristaux liquides peut fonctionner en continu.

6. Valorisation des cristaux liquides recyclés

A l'heure actuelle, il n'y a pas de marché pour les cristaux liquides recyclés. Néanmoins, nous avons contacté quelques entreprises fabricants les PDLC, afin de vérifier si elles seront intéressées par nos cristaux liquides recyclés. Ces CLs recyclés présentent de bonnes propriétés électro-optiques (présentés dans le chapitre IV). Les entreprises contactées sont les suivantes :

- Innoptec basée en Italie (négociation en cour pour l'achat des CLs) ;
- Dreamglass basée en Espagne ;
- Gauzy basée en Israel ;
- ChiefWay basée en Taiwan (négociation en cour pour l'achat des CLs).

7. Bilan matière

L'extraction des cristaux liquides se fait à l'échelle industrielle sur des écrans de tailles et de marques différentes. Le transport et le démantèlement des écrans entraînent une perte de la matière en cassant les dalles de verre contenant les cristaux liquides. La taille moyenne des écrans traités sur le site de Lesquin est de 55 pouces (soit une surface de 8339,2 cm²). Si on considère que l'épaisseur de la couche des cristaux liquides est de 3 µm, et que la densité est de 1g/cm³. La quantité théorique de cristaux liquides est calculée par les formules (Eq.29) et (Eq.30).

D'après les calculs effectués à l'échelle du laboratoire, le taux de récupération des cristaux liquides avec l'isobutanol est estimé à 86 % (ce taux est calculé pour une épaisseur de la couche de CL de 3 μ m, densité de 1g/cm³ et les dalles traitées sont prises de tailles et de marques différentes, ces dalles sont soit intactes soit cassées).

Quantité récupérée de cristaux liquides sur un écran de 55"

Le tableau ci-dessous donne les quantités journalières et annuelles de CLs récupérés des écrans LCDs en fin de vie.

- Nombre d'écrans traités par jour : 220 écrans
- Nombre de jours travaillés par an : 220 jours

Tableau 14: Bilan matière journalier et annuel de cristaux liquide récupérés.

Quantité théorique à récupérer sur un écran de 55" (g)	2,5
Quantité récupérée sur un écran de 55" (g)	2,15
Quantité récupérée par jour (g)	473
Quantité récupérée par an (Kg)	104

8. Bilan économique de l'extraction des cristaux liquides

Le bilan économique nous permettra d'étudier la rentabilité du procédé d'extraction des cristaux liquides. Nos calculs prennent en considération les conditions réelles d'exploitation de la ligne industrielle (actuellement en phase de mise en marche, avec tout le travail d'optimisation du procédé). Pour la phase de mise en marche du procédé, nous allons tenir en compte des paramètres suivant :

- Nombre d'heures de travail par jour : 7 heures
- Nombre de jours par semaine : 5 jours
- Nombre de jours par an : 220 jours
- Nombre d'écrans à traiter par heure : 31 écrans
- Nombre d'écrans à traiter par jours : 220 écrans
- Nombre d'écrans à traiter par an : 48400 écrans

8.1. Estimation du prix de vente des cristaux liquides recyclés

Comme indiqué sur le tableau 14, avec ces conditions d'exploitation, la quantité annuelle de cristaux liquides récupérée est estimée à 104 Kg/an. Le prix des molécules de cristaux liquides neuves varie d'une molécule à une autre, il peut varier de 2 €/g à 100 €/g. Si nous proposons un prix de vente de 0,50 €/g, nous pourrions ainsi réaliser une recette de 50 K€/an.

8.2. Dépenses annuelles

a) Consommation du solvant

L'extraction des cristaux liquides s'effectue dans un bain activé par les ultrasons d'une capacité de 40 L. Le bain est alimenté par le solvant via un réservoir d'une capacité de 250 L, cependant, ce réservoir n'est pas complètement rempli, pour éviter les pertes de solvant par évaporation et aussi afin d'éviter de gros volumes à évaporer par la suite pour la séparation des CLs du solvant. Pour la phase de mise en marche, le réservoir est rempli d'un volume de 60 L d'isobutanol, 40L dans le bain de traitement et 20 L en circulation continue entre le bain et le réservoir, ainsi nous pourrions compenser les pertes de solvant évaporé et avoir toujours les dalles en contact avec le solvant dans le bain. Les pertes du solvant par évaporation sont estimées à 0.3 L/h, soit 2 L par jours. Pour compenser les pertes de solvant par évaporation, nous allons ajouter chaque début de semaine de travail 20 L de solvant pour être sûr que les dalles soient en contact avec le solvant, jusqu'à la vidange totale du solvant pour la séparation des CLs du solvant, et ainsi le solvant recyclé sera réinjecté dans la ligne d'extraction des CLs.

Sur un mois d'exploitation (20 jours de travail réel), le volume total injecté dans la ligne est de 120 L et les pertes de solvant par évaporation sont estimées à 60 L/mois. A ce rythme, la quantité annuelle consommée en isobutanol est de 960 L dont 480 L perdue par évaporation.

Selon Brenntag, le prix industriel d'isobutanol est de 1,59 €/L, soit une consommation annuelle en isobutanol estimée à 1526 €/an.

b) Consommation en électricité

- Consommation par les ultrasons

Le bain d'extraction des CLs est équipé de 40 sondes à ultrasons, qui fonctionnent à l'aide d'un générateur. Chaque sonde consomme 241,5 W, soit 9660 W pour l'ensemble des sondes du bain, ce qui fait une consommation journalière de 67,62 kWh/j.

- Consommation par les pompes est de 17,76 kWh/j.

La consommation énergétique des autres équipements (compresseur et convoyeur) est déjà comptée dans la partie ITO, car c'est la même ligne d'extraction sur deux bains différents.

La consommation énergétique totale pour l'extraction des CLs est estimée à 85,38 kWh/j. Le coût énergétique étant de 0,0809 €, soit le coût énergétique par jour est de 6,90 €/j, ce qui fait un coût annuel de 1518 €/an.

Le tableau 15 montre le bilan économique sur une année d'exploitation.

Tableau 15: Bilan économique du procédé d'extraction des cristaux liquides.

Quantité de CLs par jour (g)	473
Quantité CLs par an (Kg)	104
Coût solvant (€/an)	1526,4
Coût énergie (€/an)	1518
Gain (recette-dépenses : €/an)	
1 ^{er} cas : valorisation des CLs (vente 0,50 €/g)	2 ^{ème} cas : non valorisation des CLs (0€)
+ 48956	-3044

L'analyse du tableau 16 montre que la valorisation des cristaux liquides recyclés (revente à 0,50€/g) permet de réaliser un gain de plus de 48 K€/an. Ce montant permet de couvrir toutes les dépenses liées à l'extraction des CLs et aussi les dépenses liées à l'extraction de l'indium (dans le cas où le cours d'indium est faible). En revanche, la non valorisation des cristaux liquides recyclés entraîne une perte annuelle de 3044,4 € sans compter les dépenses liées à l'investissement (évaporateur rotatif industriel, filtres...).

9. Caractérisation des cristaux liquides recyclés

Dans le but de trouver des voies d'applications et/ou de valorisation de ces mélanges de cristaux liquides recyclés, nous avons caractérisé quelques propriétés physiques et physico-chimiques de quelques mélanges issus de différents lots de dalles LCD. Par la suite nous allons nommer les différents mélanges de CLs récupérés comme suit : CL1-CL5 (mélanges issus du prototype du laboratoire) et CL6 (mélange issu du prototype industriel). Le principe des différentes techniques de caractérisation utilisées sont décrits dans le chapitre II.

9.1. Caractérisation thermo-optique

La caractérisation thermo-optique des cristaux liquides consiste à étudier la morphologie et la transition de phases (T_{NI}) de ces derniers en fonction de la température. Cette caractérisation a été réalisée en utilisant un microscope en lumière polarisée (MOP) de marque Olympus. Le principe de la technique et le programme appliqué pour l'étude des différents mélanges de cristaux liquides sont décrits dans le chapitre II.


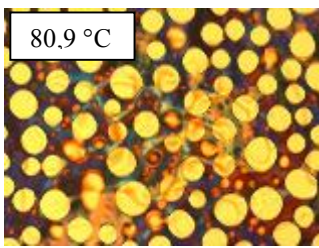

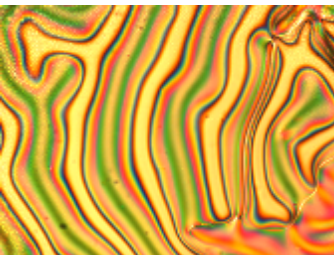
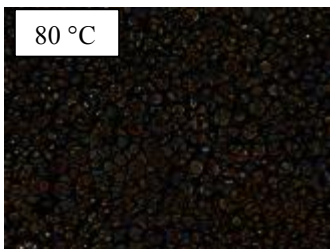

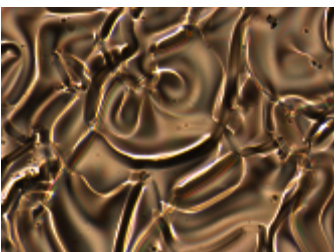
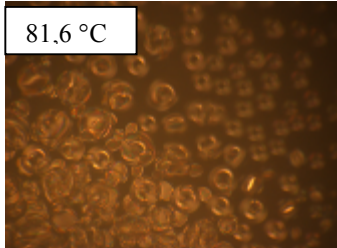

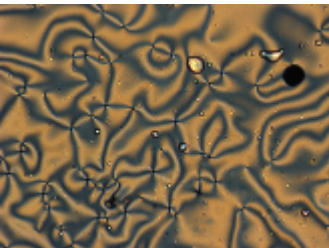
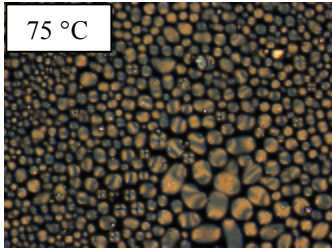

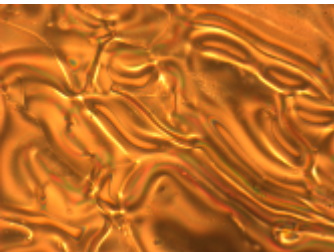
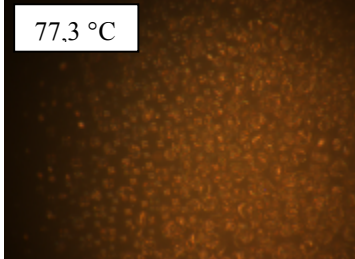

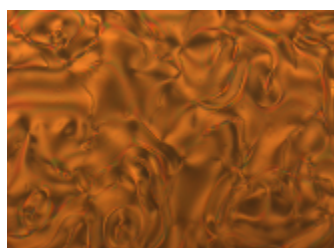
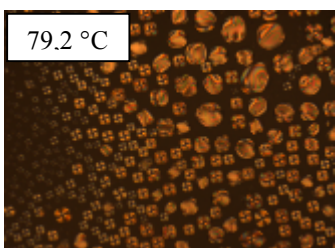

Le tableau ci-dessous récapitule les résultats MOP des différents CLs étudiés.

Les images MOP présentées dans le tableau 16 montrent qu'à 45 °C, les différents mélanges de CLs étudiés ont une morphologie similaire caractéristique aux cristaux liquides nématiques avec une texture à filament (les zones colorées sont séparées par des filaments et des nœuds noirs). Ces zones noires correspondent en fait aux positions d'extinction du nématique, c'est-à-dire les endroits où les molécules sont alignées parallèlement ou perpendiculairement aux

directions des polariseurs croisés du microscope. Les nœuds correspondent donc à un changement abrupt de l'orientation des molécules, c'est ce qu'on appelle les sites de défaut. Nous pouvons remarquer aussi que les différents mélanges de CLs apparaissent de couleurs différentes, ceci est dû au déphasage entre les différentes polarisations appliquées.

Les températures de transition de phases nématique/isotrope (T_{NI}) sont légèrement différentes d'un mélange de CL à un autre. Elles sont comprises entre 75 °C et 81 °C, en chauffant et en refroidissant les mélanges à des vitesses très lentes (0,5 °C/min), nous avons pu déterminer des T_{NI} précises. Ces températures sont à confirmer par l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). Les différents mélanges de CLs étudiés ont une large phase nématique, ce qui nous permettrait d'envisager des voies de valorisation par la suite. A 85 °C, les mélanges de CLs sont à l'état isotrope.

Tableau 16: Résultats MOP des différents mélanges de CLs recyclés.

CLs	Nématique (N) (45 °C)	Nématique/isotrope (N/I)	Isotrope (I) (85 °C)
CL1		80,9 °C 	
CL2		80 °C 	
CL3		81,6 °C 	
CL4		75 °C 	
CL5		77,3 °C 	
CL6		79,2 °C 	

9.2. Caractérisation thermique

a) Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG), nous permet de mesurer le changement de masse des CLs récupérés en fonction de la température. Cette analyse nous permet d'évaluer le contenu volatil (généralement présence de solvant ou non) et de déterminer la stabilité thermique des CLs (la température de dégradation ou décomposition des CLs).

Les mesures ATG ont été réalisées par un appareil de chez Perkin Elmer Pyris 1 TGA. Les mesures ont été réalisées sous atmosphère inerte (sous azote) en appliquant un chauffage de 25°C à 600 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

Les thermogrammes ATG des différents mélanges de CLs sont présentés sur la figure 52.

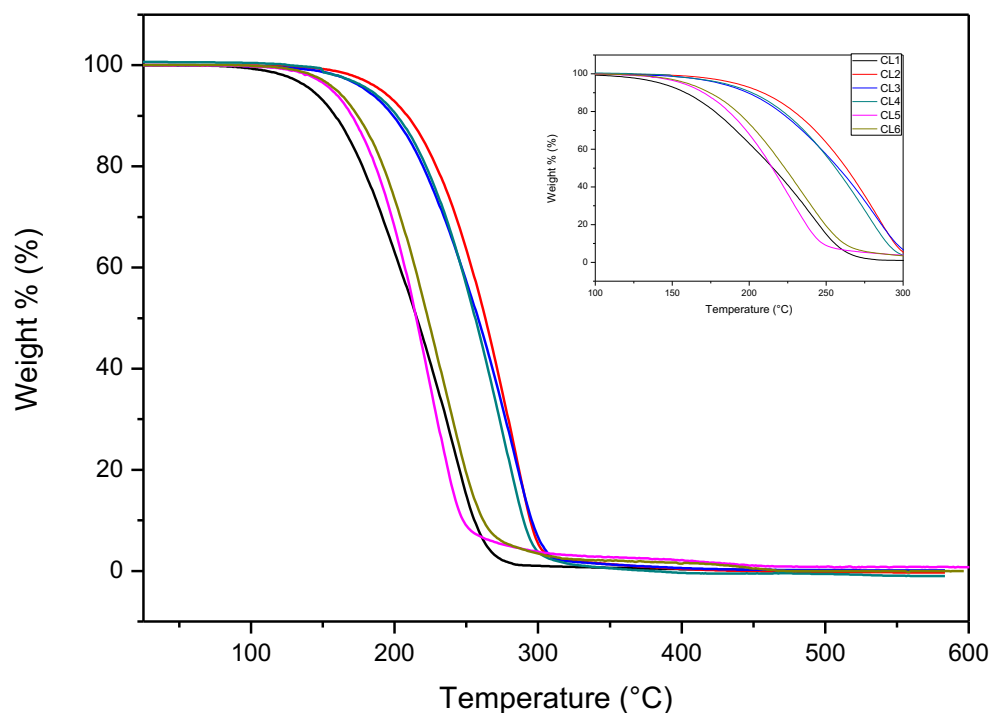


Figure 52: Thermogrammes ATG des différents mélanges de CLs recyclés.

Comme le montre la figure 52, tous les mélanges de CLs étudiés présentent un seul saut qui correspond à la dégradation des mélanges de CLs. Pour les différents mélanges de CLs, la température de début de dégradation est située entre 150 °C et 200 °C (légère différence entre les différents mélanges). Il est à noter que ces mélanges de CLs récupérés se comportent comme un mélange eutectique (un seul saut). Ces résultats ont été confirmés en traçant les dérivées des courbes d'ATG (figure 53). En effet, l'utilisation de la dérivée de la courbe d'ATG permet de mieux distinguer les sauts, et par conséquent de déterminer le nombre de constituants d'un

matériau complexe. Dans notre cas, chaque mélange de CLs récupérés est constitué de plusieurs molécules de CLs, ces dernières forment un mélange eutectique qui se dégrade à une seule température (un seul saut). La température de début de dégradation est prise à 5 % de perte de masse, et la température de fin de dégradation est prise à 100 % de perte de masse, ces deux températures sont regroupées dans le tableau 17 pour les différents mélanges de CLs.

Tableau 17: Valeurs de température de dégradation des CLs recyclés obtenues par l'ATG.

Mélanges CLs	Température de début de dégradation (°C)	Température de fin de dégradation (°C)
CL1	150	350
CL2	200	450
CL3	190	450
CL4	190	400
CL5	155	500
CL6	160	500

La figure 53 montre les courbes TG/DTG obtenues à une vitesse constante de chauffe 10 °C/min sous atmosphère d'azote pour les différents mélanges de CLs recyclés. Les courbes TG montrent une stabilité thermique jusqu'à 150/160 °C pour les mélanges CL1, CL5 et CL6, et jusqu'à 190/200 °C pour les mélanges CL2, CL3 et CL4. La fin de décomposition thermique est observée entre 350 °C et 500 °C. Les courbes DTG (dérivée de la courbe TG) confirment l'hypothèse que les mélanges de CLs recyclés se comportent comme un mélange eutectique par la présence d'un seul pic sur les courbes DTG. Ces résultats nous donnent une idée sur la marge de température dans laquelle nous pourrions utiliser ces mélanges (stabilité thermique).

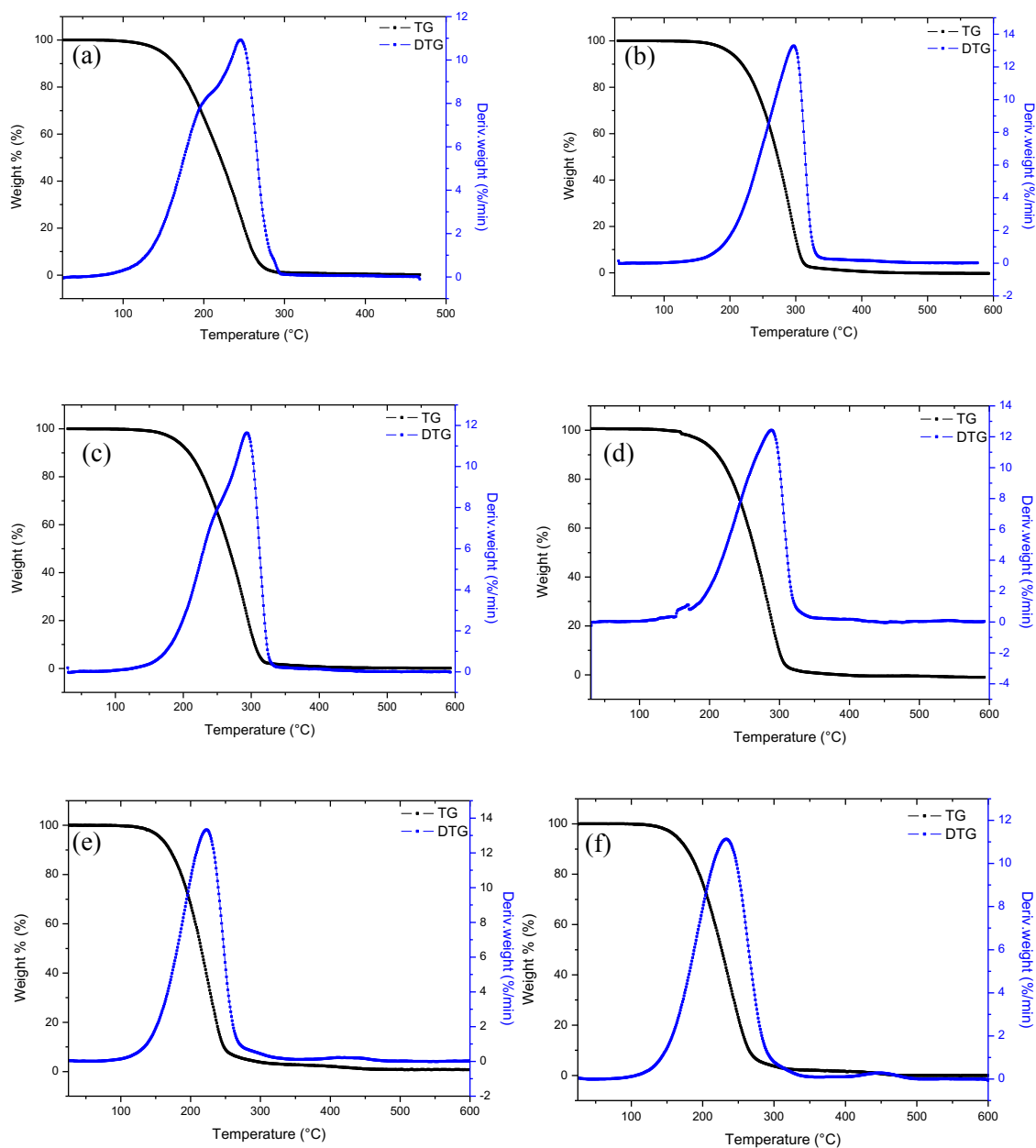


Figure 53: Thermogrammes TG et DTG des différents mélanges de CLs recyclés : (a) CL1, (b) CL2, (c) CL3, (d) CL4, (e) CL5 et (f) CL6.

b) Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

La caractérisation des mélanges de CLs recyclés par la DSC nous permet de déterminer les températures de transition de phases (passage de l'état nématique à l'état isotrope) et l'enthalpie qui accompagne cette transition.

Les mesures DSC ont été effectuées sur une DSC 8000 de chez Perkin Elmer, équipée d'un logiciel Pyris pour l'acquisition et le traitement des résultats. Les mesures DSC ont été effectuées sous atmosphère inerte (azote) pour éviter toute réaction avec l'atmosphère du four.

Le principe de la méthode et le programme de température appliquée pour tous les mélanges de CLs sont présentés dans le chapitre II.

Les résultats de l'analyse thermique des différents mélanges de cristaux liquides recyclés sont présentés sur la figure 54. A partir de ces thermogrammes, la température de transition de phase (T_{NI}), ainsi que l'enthalpie qui accompagne cette transition (ΔH) sont déterminées et présentées sur le tableau 18 (calculés à partir de la courbe du 2^{ème} cycle de chauffe).

Les résultats présentés ci-dessous sont pris sur le deuxième cycle en montée de température. Les mêmes pics ont été observés en descente de température, donc nous pouvons conclure que les différents mélanges de CLs analysée sont thermodynamiquement stables.

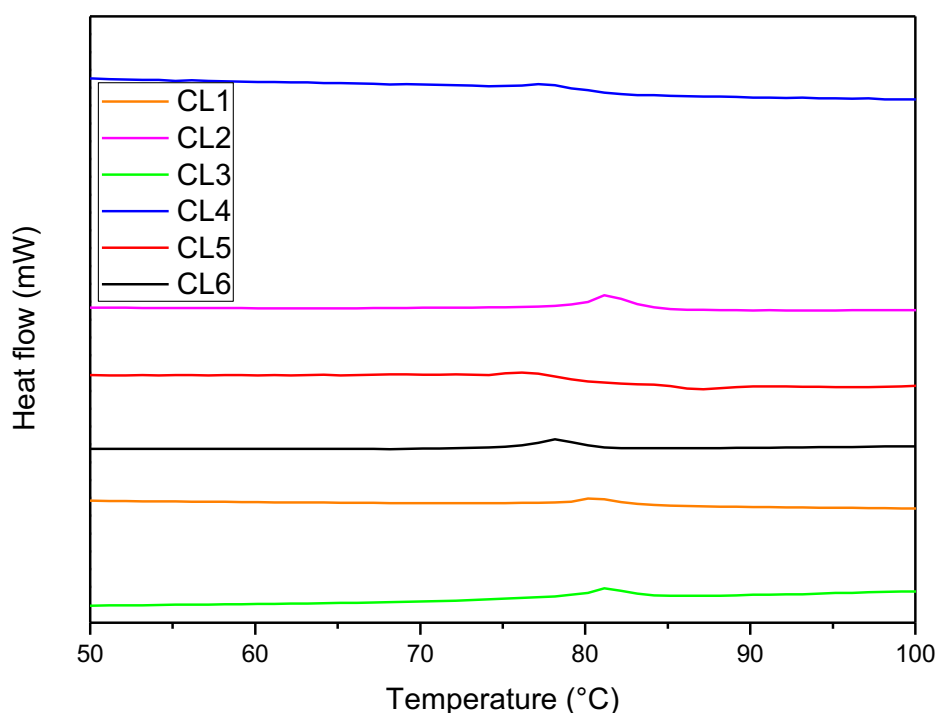


Figure 54: Thermogrammes DCS des différents mélanges de CLs recyclés.

Tableau 18: Valeurs T_{NI} et enthalpies de transition de phases des mélanges de CLs.

Mélanges CLs	CL1	CL2	CL3	CL4	CL5	CL6
T_{NI} (°C)	80,6	81,4	80,8	78	76,3	78
ΔH (J/g)	1,4082	1,1125	1,0527	1,1743	1,0056	1,2432

Comme nous pouvons le voir sur la figure 54, les différents mélanges de cristaux liquides recyclés présentent une seule transition de phases nématique/isotrope aux alentours de 80 °C. Ces résultats confirment ceux obtenus par la microscopie optique en lumière polarisée.

9.3. Caractérisation chimique

a) Analyse par spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse des mélanges de cristaux liquides recyclés par IRTF nous permet de déterminer les groupes chimiques présents dans ces derniers. Les caractérisations ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre IRTF de Perkin Elmer Frontier.

Les spectres des différents mélanges sont présentés sur la figure 55. Le tableau 19 regroupe les différentes attributions des bandes de vibration observées pour les différents mélanges de CLs. Il est à noter que les mélanges de CLs recyclés peuvent contenir des centaines de molécules de CLs, par conséquent, l'analyse en IR nous donne uniquement une idée sur le type de groupements chimiques présents dans ces mélanges.

Tableau 19: Attribution des bandes de vibration observées pour les mélanges de CLs.

Groupement	Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Vibration	Intensité
-CH ₂ - (alcanes)	C-H	≈ 2919	Elongation asymétrique	Forte
		≈ 2846	Elongation symétrique	Forte
Aromatique	C=C	1600-1450	Elongation	Variable
Ether aliphatique	C-O	1040	Elongation	Forte
Aromatique	=C-H (1H adjacent)	910	Déformation	Moyenne
Aromatique	=C-H (2H adjacents)	815	Déformation	Forte
Alcool aromatique	O-H	1300-1400	Elongation	Faible
C-F	C-F	1400-1000	Elongation	Faible
Cétone aromatique	C=O	1640-1750	Elongation	Faible

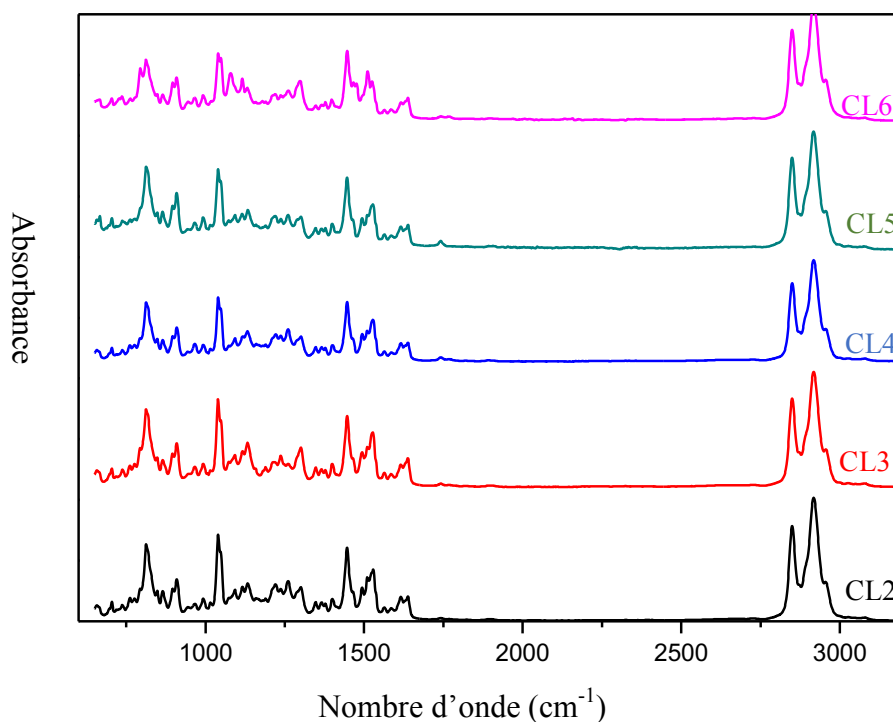


Figure 55: Spectres IR des mélanges de CLs recyclés.

Comme nous pouvons l'observer sur la figure 55, les spectres IR des différents mélanges de CLs recyclés sont similaires présentant les mêmes groupements fonctionnels (position des bandes et intensités relatives sont identiques). L'analyse des spectres IR montre deux bandes d'intensité forte autour de $2900\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$. Ces pics sont attribués à l'élongation des liaisons C-H des chaînes alkyls. Un ensemble de pics est observé entre $1600\text{ et }600\text{ cm}^{-1}$, l'ensemble de ces pics confirme la présence des liaisons C=C aromatique ($1600\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$), les liaisons =C-H aromatiques, et la présence d'autres liaisons comme la liaison cétone aromatique ($1640\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$) et aussi la liaison O-H des aromates ($1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$). Nous pouvons remarquer la présence des groupements polaires autour de $1400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (Fluor, largement utilisé dans les CLs destinés pour la fabrication des écrans LCDs). Ces résultats sont à confirmer par d'autres analyses complémentaires (RMN).

D'après l'analyse IR des différents mélanges de CLs recyclés, il ressort que ces derniers sont de la même famille de molécules présentant des noyaux aromatiques et des chaînes aliphatiques (molécule de type cristal liquide).

b) Analyse structurale par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) proton

L'analyse des différents mélanges de CLs récupérés par RMN proton, nous permet d'identifier les différents groupements fonctionnels présents et de confirmer les résultats trouvés en IR. Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre 300 MHz Bruker AVANCE I. Quelques milligrammes de l'échantillon à analyser ont été dissous dans le chloroforme deutéré (CDCl_3)

(un solvant qui ne contient aucun atome absorbant dans la zone de RMN du proton). La pureté isotopique de CDCl_3 n'est pas de 100 %, en général, la pureté est de 99.8 %, c'est-à-dire qu'il y a 0,2 % de CHCl_3 . C'est pourquoi nous observons un pic à 7,24 ppm justement dû au H de CHCl_3 .

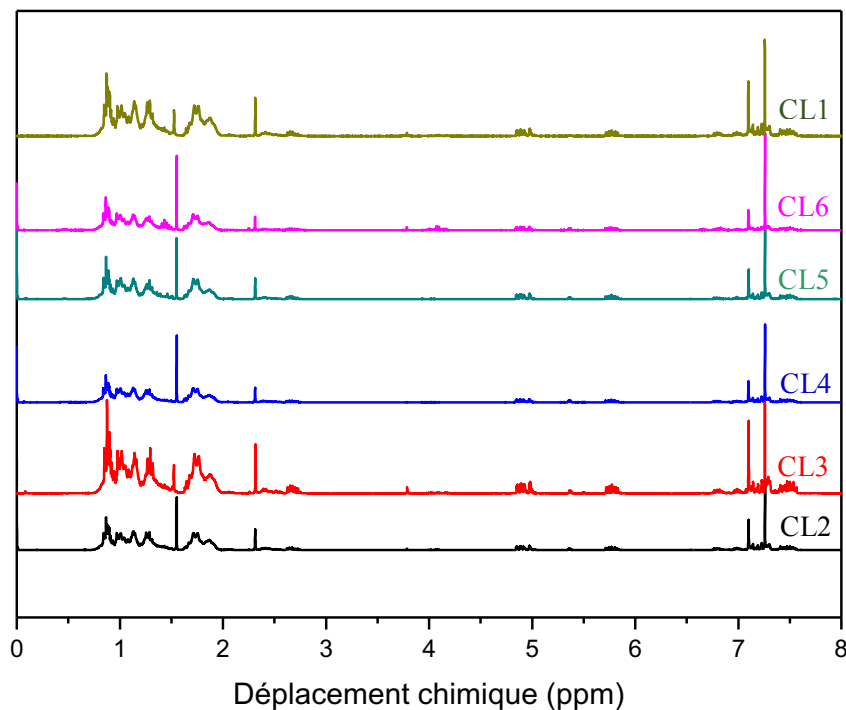


Figure 56: Spectres RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) des mélanges de CLs recyclés.

L'analyse des spectres obtenus montre qu'il est possible de regrouper les pics par groupe sur l'axe des déplacements chimiques :

- Groupe I : les pics dont le déplacement chimique est compris entre 6,5 et 8 ppm,
- Groupe II : les pics dont le déplacement chimique est entre 6,5 et 2,5 ppm,
- Groupe III : les pics dont le déplacement chimique est compris entre 2 et 0,5 ppm.

Le premier constat qu'on peut faire est que les spectres des différents mélanges de CLs récupérés sont presque identiques (intensité des pics légèrement différentes et présence ou non de certains pics autour de 4 ppm).

Les résultats de l'analyse RMN confirment ceux trouvés en IR, et met en évidence la présence des chaînes alkyls et des groupes aromatiques (structure caractéristique d'un cristal liquide).

Le tableau ci-dessous illustre l'attribution des groupements chimiques des spectres RMN ^1H .

Tableau 20: Attribution des groupements chimiques des spectres RMN 1H des CLs.

Groupe	δ (ppm)	Attribution
I	8-6,5	Protons aromatiques (ArH)
II	6-5	Groupement éthylène (CH ₂ =CH-)
	4-3,8	Ether aromatique (R-CH ₂ -OAr, CH ₃ -OAr)/ ou C-F
	2,8-2,3	Methyl aromatique (CH ₃ -Ar)
III	2-0,5	Protons aliphatiques (R-CH ₃)

9.4. Caractérisation physique des cristaux liquides recyclés

a) Mesure de biréfringence (Δn)

Les mesures de biréfringence des cristaux liquides recyclés ont été effectuées sur un microscope Exicor MicroImager de chez HINDS Instruments (lors d'une démonstration au laboratoire).

Le principe de mesure a été décrit dans le chapitre II.

Les résultats de mesure de biréfringence de quelques mélanges de cristaux liquides recyclés sont présentés sur la figure 57.

Mélange CL	CL2	CL3	CL4	CL5
Δn	0,0005	0,0003	0,0002	0,0002

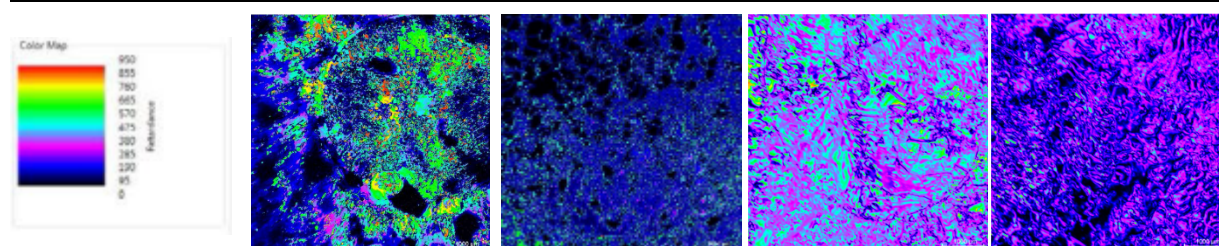


Figure 57: Résultats de mesure de biréfringence des mélanges de CLs recyclés.

En comparant ces valeurs de biréfringence des différents mélanges de cristaux liquides recyclés à celle du mélange E7 ($\Delta n = 0,22$) et celle du cristal liquide 5CB ($\Delta n = 0,18$), nous remarquons qu'elles sont très faibles. Généralement la biréfringence des cristaux liquides prend des valeurs comprises entre 0,05 et 0,45, ceci peut être expliqué par la présence de plusieurs molécules dans les mélanges étudiés. Dans un brevet [106], LU CHIEN-WEI rapporte des valeurs de biréfringence de quelques mélanges de cristaux liquides recyclés mais après reformulation. Ces

valeurs varient d'un mélange à un autre mais elles ne sont pas aussi faibles, elles sont comprises entre 0,03 et 0,3.

Comme nous pouvons l'observer sur les images de la figure 58, la biréfringence des mélanges de cristaux liquides étudiés n'est pas homogène, elle varie d'un point à un autre sur l'ensemble de la surface visualisée. Nous avons mesuré la biréfringence moyenne de l'ensemble des pixels sur la zone observée.

b) Propriétés rhéologiques des cristaux liquides recyclés

L'étude des propriétés rhéologiques nous permet d'obtenir des informations sur le comportement d'écoulement et la viscosité des différents mélanges de cristaux liquides recyclés. Les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre plan/plan (Physica MCR 301, Anton Paar). Les viscosités des différents mélanges de CLs ont été mesurées à 25°C et à 90 °C, et ont été déterminées à une vitesse de cisaillement de 500 s⁻¹ (rotor : PP50, espace : 1 mm). La température est maintenue via un système Peltier de contrôle de température en chauffant la plaque inférieure.

Les résultats rhéologiques sont présentés sur la figure 58 et les valeurs de viscosité des mélanges de CLs à 25 °C et à 90 °C sont regroupées sur le tableau 21.

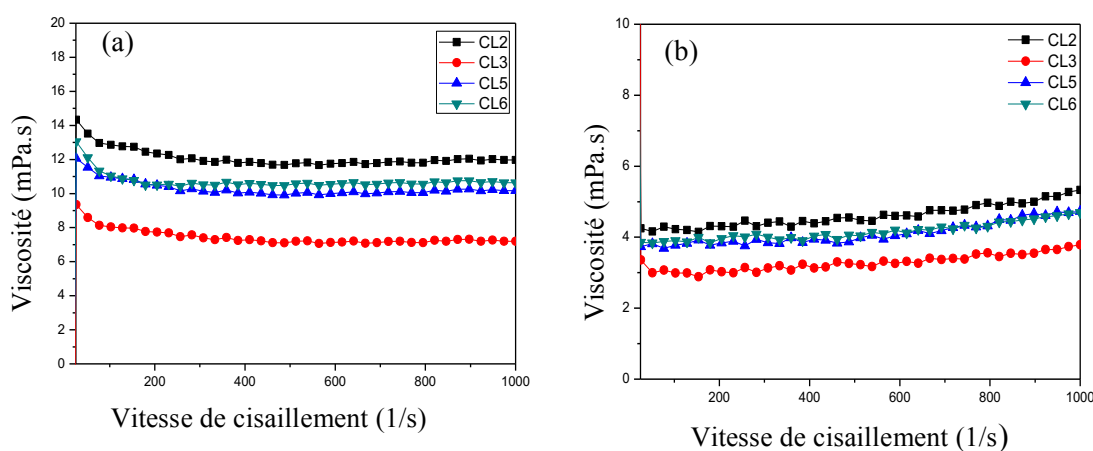


Figure 58: Evolution de la viscosité des mélanges de CLs en fonction de la vitesse de cisaillement : (a) à 25°C, (b) à 90 °C.

La figure 58a, montre l'évolution de la viscosité dynamique des mélanges de cristaux liquides récupérés en fonction de la vitesse de cisaillement à 25 °C (les molécules de cristaux liquides sont à l'état nématique). L'analyse de ces courbes montre qu'à faible vitesse de cisaillement (jusqu'à 300 s⁻¹), la viscosité baisse très légèrement. Ceci peut être expliqué par le fait que le directeur \vec{n} des molécules de cristaux liquides nématiques subit une rotation parallèle à l'axe de vortécité, ce qui provoque un réarrangement des molécules, qui initialement sont alignées différemment et il se trouve que le directeur met un certain temps pour tourner dans

l'échantillon. A des vitesses de cisaillement plus élevées ($> 300 \text{ s}^{-1}$), le directeur \vec{n} est aligné dans la direction de cisaillement sur l'ensemble de l'échantillon, et la viscosité n'évolue plus avec la vitesse de cisaillement. De ce point de vue, les mélanges de cristaux liquides récupérés se comportent comme des fluides newtoniens, ce qui est en accord avec la littérature [107-109].

A $90 \text{ }^\circ\text{C}$ (figure 58b), nous pouvons observer un déclin remarquable de la viscosité des différents mélanges de CLs. A cette température, les cristaux liquides sont à l'état isotrope (état désordonné).

Tableau 21: Valeurs de viscosité dynamique des mélanges de CLs recyclés.

Mélange CLs	Viscosité dynamique (mPa.s)	
	25 °C	90 °C
CL2	11.8	4.5
CL3	7.2	3.2
CL5	10	3.9
CL6	10.6	4

Conclusions

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons présenté dans un premier temps le procédé d'extraction des cristaux liquides des écrans LCDs en fin de vie à l'échelle du laboratoire pour l'optimisation des différents paramètres, puis l'exploitation de ces résultats à l'échelle industrielle. Nous avons montré que l'extraction des cristaux liquides est réalisée par l'isobutanol dans un bain à ultrasons et à une température entre $15\text{-}30 \text{ }^\circ\text{C}$. Après l'extraction des CLs, plusieurs étapes de séparation (filtration, évaporation...) et purification (colonne de silice) ont été effectuées afin d'obtenir des cristaux liquides purs. Ensuite, nous avons présenté un bilan matière et un bilan économique (données de la phase de mise en route du procédé), ce dernier a révélé que la valorisation des CLs recyclés à $0,50 \text{ €/g}$ engendre un gain annuel de 48000 € , par contre la non valorisation des CLs recyclés engendre une perte estimée à plus de 3000 €/an sans compter le prix de son incinération. Dans un deuxième temps, nous avons présenté les caractéristiques chimiques et physiques de différents mélanges de CLs recyclés. Ces résultats montrent que les mélanges de CLs recyclés ont des propriétés similaires (T_{NI} , composition chimique, Δn , viscosité...) bien qu'ils fussent extraits de différents lots d'écrans.

Chapitre 4: Valorisation des cristaux liquides recyclés

L'un des objectifs majeurs de cette thèse est la valorisation des cristaux liquides recyclés. Comme nous l'avons déjà évoqué dans le premier chapitre, l'une des applications principales des cristaux liquides est leur utilisation dans les écrans LCDs. Pour cette application, les cristaux liquides doivent répondre à des critères bien stricts (cahier des charges des fabricants d'écrans). Cependant, les cristaux liquides recyclés des écrans LCDs en fin de vie ne répondent pas à ces critères, car ils sont des mélanges issus de milliers d'écrans, de fabricants et de marques différentes et qui contiennent des centaines de molécules de CLs. L'utilisation de ces mélanges dans la fabrication des écrans LCDs est possible dans le cas où ces mélanges seront séparés en molécules individuelles, afin de pouvoir reformuler des mélanges qui répondent aux critères des fabricants des écrans LCDs. En revanche, la séparation et la reformulation des mélanges de cristaux liquides revient très chère, voire plus chère que les molécules neuves de CLs de la synthèse. C'est pour cette raison que l'entreprise Envie 2 e Nord a souhaité trouver des voies de valorisation des mélanges de cristaux liquides recyclés tels qu'ils sont, sans aucune séparation et/ou reformulation.

Pour cela, nous avons proposé deux types d'application pour ces mélanges :

- Les composites polymère-cristaux liquides appelé PDLC,
- La lubrification (application des CLs en tribologie).

Partie I : Valorisation des cristaux liquides en PDLC

I. Rappels théoriques

1. Définition et principe de fonctionnement

Les PDLCs (pour Polymer Dispersed Liquid Crystals) sont une dispersion de gouttelettes de taille micrométrique d'un cristal liquide nématique de faible poids moléculaire dans une matrice polymère continue [110, 111]. Les PDLC sont stimulables électriquement. En effet, lorsqu'un champ électrique est appliqué, les directeurs de cristaux liquides s'alignent parallèlement à la direction du champ, et le dispositif est commuté dans un état ON (transparent). A l'état OFF, les indices de réfraction des cristaux liquides (n_e et n_o) sont différents de l'indice de réfraction du polymère, produisant une forte diffusion de la lumière qui rend l'échantillon opaque. Lorsque le PDLC est commuté dans l'état ON, l'échantillon apparaît transparent en raison de l'adaptation de l'indice de réfraction des gouttelettes de cristaux liquides au polymère [112, 113].

Le principe de fonctionnement d'un film PDLC est schématisé sur la figure 59.

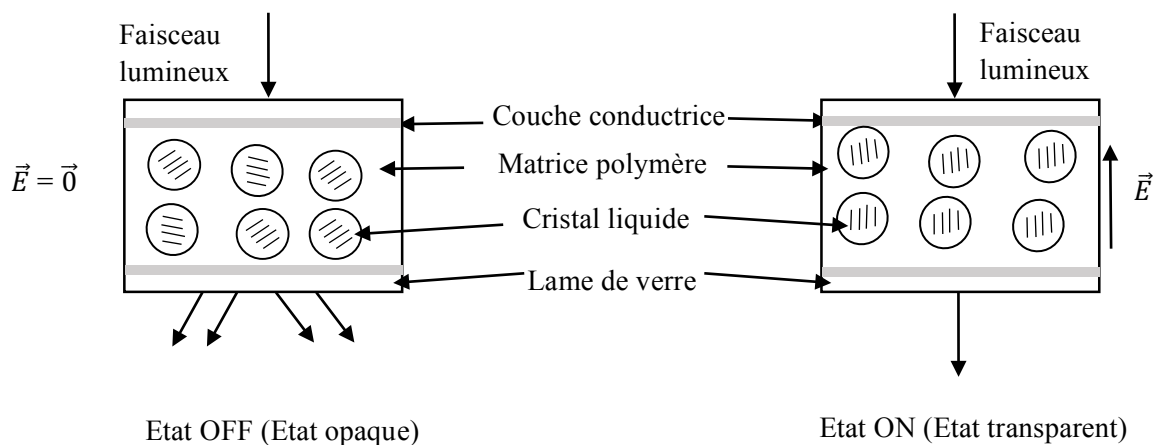


Figure 59: Représentation schématique d'un film PDLC et son principe de fonctionnement.

Le composite polymère/cristal liquide est placé en sandwich entre deux lames de verre dont une face est recouverte d'une couche conductrice et transparente d'oxyde d'indium-étain (ITO). En l'absence de champ électrique, l'orientation moyenne des directeurs moléculaires de cristal liquide dans les microgouttelettes est aléatoire. La différence d'indice de réfraction entre le cristal liquide ségrégué et la matrice polymère conduit à un matériau opaque et qui va diffuser de la lumière (état OFF).

Lors de l'application d'un champ électrique entre les deux électrodes, les directeurs moléculaires s'orientent dans la direction du champ. Un faisceau d'incidence normal traverse les gouttelettes avec un indice de réfraction égal à n_o , indice ordinaire des molécules de cristal liquide. Si cet indice est proche de celui de la matrice polymère, le film apparaît clair et

transparent (état ON). Après extinction du champ, les directeurs retournent à leur état aléatoire et le film redevient opaque (état OFF).

2. Préparation des composites polymère/cristaux liquides

Il existe deux méthodes pour la préparation des films PDLC : par émulsion et par séparation de phases. La première a été proposée et inventée par Ferguson [114] baptisée « Nematic Curvilinear Aligned Phases ». La seconde a été proposée par Doane et al et nommée « Polymer Dispersed Liquid Crystals » [115].

2.1. Préparation des films de PDLC par émulsion

Cette méthode consiste à disperser un cristal liquide dans une solution aqueuse d'un polymère (solution hétérogène). Cette émulsion est appliquée sur un substrat conducteur et laissée sécher. Lorsque le film sèche, le polymère forme une phase solide qui à la fois contient et supporte les gouttelettes de cristaux liquides dispersées. Le composite formé est alors laminé par un second substrat conducteur et transparent conduisant au film PDLC final [116, 117].

2.2. Préparation des films PDLC par séparation de phases

Les films PDLC sont formés à partir d'une solution homogène contenant un cristal liquide et un polymère. Lors de la solidification de la solution les molécules de cristaux liquides s'agrègent en gouttelettes et restent dispersées dans le film de polymère. La séparation de phases peut être induite par : polymérisation (PIPS), par évaporation de solvant (SIPS) ou par effet thermique (TIPS) [118].

a) Séparation de phase induite par polymérisation (PIPS) [115, 119]

Cette méthode consiste à réaliser un mélange homogène de cristal liquide et d'un polymère (ou monomères/oligomères). Pendant la polymérisation, la solubilité du polymère et du cristal liquide diminue et la séparation de phases se produit. En raison de la séparation de phases, la chaîne de polymère forme une matrice entourant des domaines du cristal liquide (gouttelettes). La polymérisation peut être induite thermiquement, photo-chimiquement ou par bombardement électronique. La morphologie des films obtenus dépend de plusieurs paramètres : la concentration et la nature du cristal liquide, la nature du monomère/polymère (mono, bi ou multifonctionnel), et la vitesse de polymérisation.

Les films PDLC formés par la méthode PIPS sont assez durables, ce qui conduit à une bonne stabilité des dispositifs à base de PDLC.

b) Séparation de phase induite par évaporation (SIPS) [120]

Dans cette méthode, le cristal liquide et le polymère sont solubles mutuellement dans un solvant organique. L'évaporation du solvant conduit à la démixtion du cristal liquide sous forme de gouttelettes. La morphologie des films obtenus dépend de plusieurs paramètres : la nature et la concentration du cristal liquide et du polymère, la nature du solvant et la vitesse d'évaporation.

c) Séparation de phase induite thermiquement (TIPS) [121]

Cette méthode est utilisée généralement pour les polymères thermoplastiques qui sont miscibles uniquement à haute température avec le cristal liquide. Le refroidissement de la solution isotrope provoque la séparation de phase entre le cristal liquide et le polymère. Cette méthode est très peu utilisée pour la préparation des films PDLC.

3. Application des PDLC

Les matériaux PDLC sont une classe de matériaux qui combinent les avantages des cristaux liquides avec les bonnes propriétés mécaniques des polymères. Avec ces propriétés intéressantes, ils peuvent être utilisés dans plusieurs domaines : la visualisation [122], les vitrages à opacité contrôlée [123], les systèmes holographiques [124, 125] et les capteurs optiques.

Les matériaux PDLC peuvent également être commutés thermiquement de la lumière diffusante à l'état transparent, fournissant d'autres types d'applications telle que les capteurs thermiques [126].

En principe, les PDLC présentent de nombreux avantages par rapport aux dispositifs à cristaux liquides conventionnels puisqu'ils n'ont pas besoin de couches d'alignement et de polariseurs, ce qui augmente la luminosité, réduit la consommation d'énergie et simplifie le processus de fabrication.

Ce type de composite PDLC est largement utilisé dans deux applications : les écrans de visualisation et les verres à opacité contrôlée.

- **Dispositifs de visualisation**

Ce type de dispositif est réalisé à partir des composites polymère-cristaux liquides contenant des colorants dichroïques. Le fonctionnement de ce type d'écran est basé sur l'effet électro-optique suivant : un film de composite (polymère-cristaux liquides-colorant) est compris entre deux électrodes conductrices transparentes. Au repos, sans tension, le film est diffusant en raison des différences d'indice entre le polymère et le cristal liquide, et de plus absorbant en raison des molécules de colorant dont l'orientation est imposée par celle du cristal liquide et qui varie de manière aléatoire d'un domaine à l'autre. En appliquant une tension aux bornes de ce film, les molécules de cristal liquide s'orientent avec les molécules de colorant, parallèlement au champ électrique appliqué. En travaillant d'une part avec un cristal liquide dont l'indice ordinaire est égal à celui du polymère (il n'y a pas diffusion à l'interface polymère-cristal liquide) et d'autre part avec un colorant dichroïque qui n'absorbe plus, on obtient sous un champ électrique un film transparent. Un tel film est donc susceptible d'offrir deux états, un état diffusant et absorbant et un état transparent non absorbant. Le contraste obtenu avec de tels composites est satisfaisant.

- **Vitrage à opacité contrôlée**

Egalement appelé vitrage commutable ou vitrage intelligent, ce type de dispositif est en plein essor dans les secteurs du commerce (cloisons pour salles de conférences, fenêtres), de la sécurité (cloison pour guichet et caisse), des transports (cloison pour chauffeur) et le secteur de l'hôtellerie (cloison pour salle de bain/chambre, module toilette...). Ce type de dispositif n'a pas autant de contraintes électro-optiques imposées dans les écrans de visualisation à savoir le temps de réponse et l'angle de vue. Par contre le coût de ces vitrages dépend du prix exorbitant des molécules de cristaux liquides. Les cristaux liquides recyclés peuvent être une alternative afin d'abaisser le prix de ce type de dispositif [127].

II. Matériaux et méthodes de caractérisation

Dans cette partie, nous allons décrire, dans un premier temps, les matériaux utilisés pour élaborer les films PDLC (cristaux liquides, monomères et photo-initiateur). Dans un second temps, nous allons décrire les méthodes de préparation et les différentes techniques de caractérisation utilisées.

1. Matériaux

1.1 Les cristaux liquides

Dans ce travail, nous avons utilisé quatre mélanges de cristaux liquides recyclés (récupérés des écrans LCD en fin de vie). Ces mélanges de CLs sont issus d'une centaine d'écrans LCD en fin de vie, de marques et de tailles différentes et peuvent contenir une centaine de molécules cristal liquide. Leur caractérisation thermique et thermo-optique, montre que ces mélanges se comportent comme des mélanges eutectiques et ont une large phase nématique de -72 °C à 75-80 °C. La caractérisation chimique de ces CLs confirme la structure chimique type d'un cristal liquide de ces mélanges par la présence de chaînes aliphatiques et de groupes aromatiques (voir chapitre III).

Le tableau ci-dessous présente les valeurs de T_{NI} et Δn de ces mélanges.

Tableau 22: Valeurs de T_{NI} et Δn de CLs

Mélanges CLs	CL2	CL3	CL5	CL6
T_{NI} (°C)	81,4	80,8	76,3	78
Δn	0,0005	0,0003	0,0002	

Les mélanges CL2, CL3 et CL5 sont issus de l'extraction avec le pilote du laboratoire, tandis que le CL6 est issu du prototype industriel

1.2. Monomères

Pour l'élaboration des films PDLC, nous avons utilisé deux monomères de type acrylate : le 2-hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA), et le 2-(diéthylamino) éthyle méthacrylate (DEAEMA) avec un rapport de 50/50 en masse (Sigma Aldrich). Ces deux monomères ont été choisis car ils ont donné de bons résultats lors de la première thèse. La structure chimique de ces deux monomères est présentée sur les figures 61 et 62 respectivement.

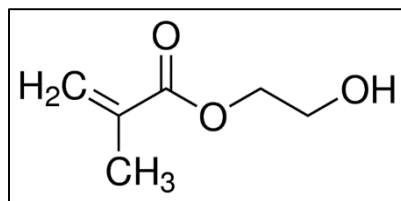


Figure 60: Structure chimique du monomère 2-hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA).

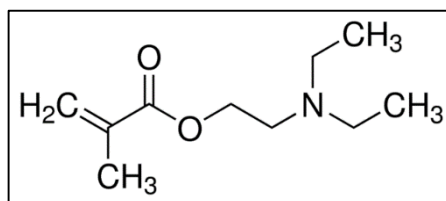


Figure 61: Structure chimique du monomère 2-(diéthylamino) éthyle méthacrylate (DEAEMA).

Lors de la polymérisation, les monomères vont former un réseau bidimensionnel qui englobera les gouttelettes du cristal liquide.

1.3. Photo-amorceur

La méthode utilisée dans ce travail pour l'élaboration des films PDLC est l'irradiation UV (photo-polymérisation). Pour initier la réaction de photo-polymérisation, nous avons utilisé un photo-amorceur Darocur 1173 (2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one), fourni par Sigma Aldrich. La structure chimique du Darocur 1173 est présentée sur la figure 63.

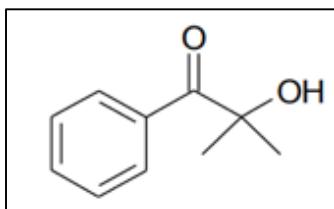


Figure 62: Structure chimique du photo-amorceur Darocur 1173.

Lorsqu'un rayonnement UV interagit avec la molécule du photo-amorceur, une rupture de liaison s'effectue au niveau du carbone portant la fonction cétone et deux radicaux sont créés (figure 64). Ils vont donc réagir avec un monomère pour amorcer la réaction de polymérisation.

Pour cette étude, nous avons utilisé 2% en masse de Darocur 1173 par rapport à la masse de monomères.

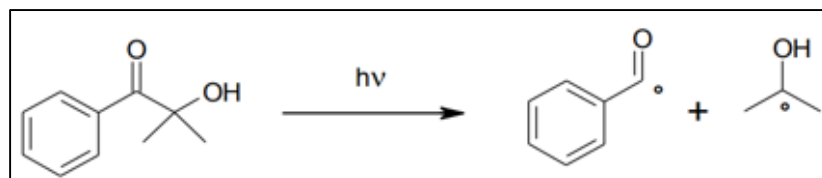


Figure 63: Formation de radicaux à partir de Darocur 1173 en contact avec rayonnement UV.

2. Elaboration des composites polymère/cristaux liquides

Pour la préparation des films PDLC, nous avons utilisé la technique de séparation de phases induite par polymérisation (PIPS) décrite précédemment.

2.1. Diagramme de phases monomères/cristaux liquide par MOP

Avant de procéder à l'élaboration des films PDLC, il est primordial de connaître la limite de miscibilité des cristaux liquides dans le mélange monomérique à température ambiante, c'est-à-dire, déterminer le rapport monomères/CLs qui donne une meilleure séparation de phase lors de la polymérisation. Pour cela, nous avons établi le diagramme de phases des mélanges monomère/CLs à différents ratios à l'aide d'un microscope à lumière polarisée (MOP) de marque Olympus. Le microscope est équipé d'une plaque Linkam (permettant de chauffer et de refroidir le mélange) et d'une caméra d'acquisition « live » pour la prise des photos. Le refroidissement est assuré par l'azote liquide via une connexion directe avec la plaque Linkam.

a) Préparation des échantillons

Nous avons préparé des mélanges CLs/monomères [X% CL/(100-X%) monomères (50% HEMA + 50% DEAEMA)] avec différents ratios en masse : 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60 et 30/60. La préparation des échantillons s'effectue dans une salle à lumière rouge pour éviter toute polymérisation précoce des monomères. Ensuite, les différents mélanges sont mis sous agitation toute la nuit afin d'obtenir des solutions homogènes avant de réaliser les analyses en MOP.

b) Caractérisation MOP

Une fois les différents mélanges CLs/monomères sont homogènes, nous sommes passés à leur caractérisation MOP. Pour cela, nous avons placé une goutte du mélange CLs/monomères entre deux lamelles en verre, puis chauffée jusqu'à 90 °C (+10 °C de la T_{NI}) et laissé 5 minutes à l'état isotrope, ensuite le mélange a été refroidi jusqu'à température ambiante. Ensuite nous

avons déterminé la limite de miscibilité de chaque mélange CLs/monomères. Chaque mélange CLs/monomères a subi un cycle de chauffage de la température ambiante jusqu'à 90 °C avec une vitesse lente de 0,5 °C/min puis l'échantillon reste à 90 °C pendant 5 minutes, ensuite un cycle de refroidissement de 90 °C jusqu'à température ambiante ou à des températures plus basses selon l'échantillon (car certains échantillons sont isotropes à température ambiante) afin de bien déterminer la T_{NI} (figure 64).

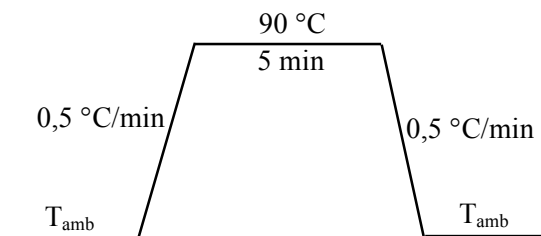


Figure 64: Programme MOP pour réaliser le diagramme de phases des mélanges CLs/monomères.

c) Résultats et discussion

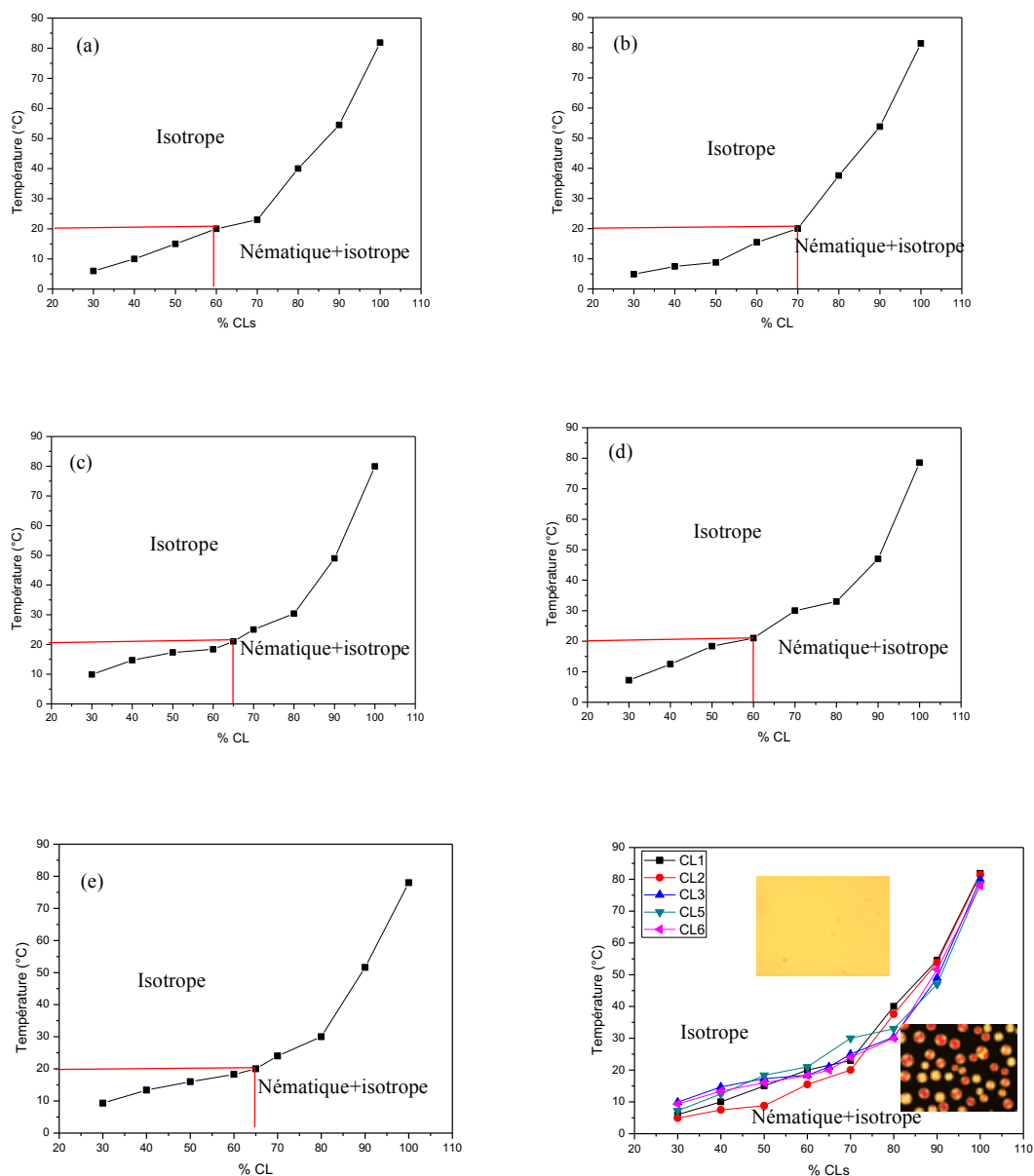


Figure 65: Diagramme de phases des mélanges CLs/monomères : a) CL1, b) CL2, c) CL3, d) CL5 et e) CL6.

Sur la figure 65 sont présentés les diagrammes de phases des mélanges CLs/monomères pour les différents mélanges de CLs recyclés. Sur chaque diagramme sont représentées les températures de transition du mélange CLs/monomères en fonction du pourcentage massique du cristal liquide. Pour chaque composition, trois échantillons ont été préparés de façon indépendante qui fournit des valeurs de T_{NI} pratiquement identiques. C'est la moyenne qui a été représentée sur le digramme. Les T_{NI} représentées sont prises du cycle de refroidissement.

Pour chaque mélange CLs/monomères, deux domaines ont été observés : domaine isotrope au-dessus de la T_{NI} et un domaine bi-phasique en dessous de la T_{NI} , ce domaine se caractérise par

la présence d'une phase isotrope riche en monomères qui coexiste avec une phase nématique sous forme de gouttes.

Comme nous pouvons l'observer la limite de miscibilité entre les CLs et les monomères est autour de 60 à 70 % en CLs pour la température ambiante (20 °C). Pour les mélanges CL1/monomères et CL5/monomères, la limite de miscibilité est à 60 % en CLs. Pour les mélanges CL3/monomères et CL6/monomères, la limite de miscibilité est à 65 % en CLs, et elle est à 70 % en CLs pour le mélange CL2/monomères.

Dans ce qui suit, nous allons tenir compte de ces rapports CLs/monomères pour l'élaboration des films PDLC.

2.2. Elaboration des films PDLC

La préparation des films PDLC se fait par irradiation avec un rayonnement UV d'un mélange précurseur emprisonné entre deux plaques de verre dont une face est recouverte par une couche électro-conductrice et transparente d'oxyde indium-étain (ITO).

a) Préparation des mélanges précurseurs

La préparation des mélanges précurseurs (CLs/monomères/photo-amorceur) se fait dans une salle à lumière rouge pour éviter une polymérisation précoce et aussi éviter la décomposition du photo-amorceur (Darocur 1173) qui est sensible à la lumière blanche. Le photo-amorceur est ajouté à 2% par rapport à la masse des monomères. Les mélanges précurseurs doivent être homogènes avant de procéder à la polymérisation, c'est pour cela qu'ils sont mis sous agitation pendant 12 heures.

Les mélanges précurseurs (CLs/monomères/photo-amorceur) sont mis en sandwich entre une lame NaCl et une feuille PET de 13 μm pour l'étude de la cinétique de photo-polymérisation par la spectroscopie Infra-Rouge. Et entre deux lames de verre/ITO pour la caractérisation électro-optique.

b) Source d'irradiation UV

Pour cette étude, nous avons utilisé la lampe LC3 (HAMAMATSU) comme source d'irradiation UV. Cette lampe est équipée d'une lampe Xénon possédant un spectre entre 250 et 700 nm et d'une fibre optique (figure 66).

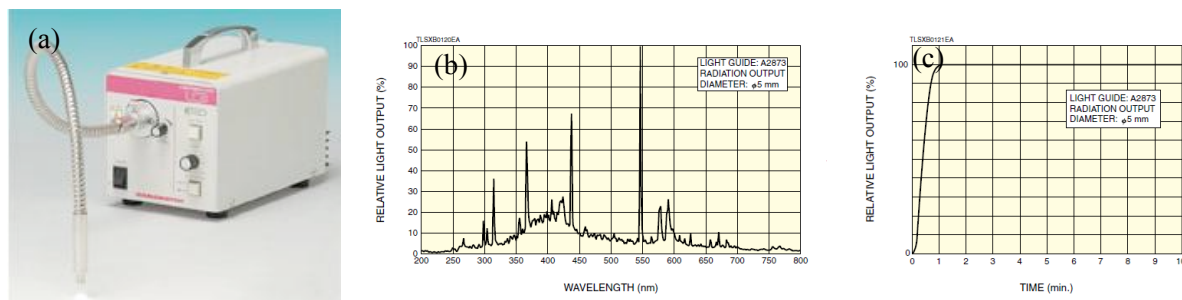


Figure 66: a) lampe LC3, b) spectre de la lampe LC3 et c) variation de la dose en fonction du temps.

L'intensité de la lumière a été maintenue constante à son niveau le plus élevé et la distance entre l'échantillon et la fibre optique est maintenue constante à 3 cm.

Lors de la réaction de photo-polymérisation, les monomères forment des macromolécules et la solubilité entre le cristal liquide et le polymère diminue jusqu'à l'affranchissement de la barrière de miscibilité qui correspond à la séparation de phase et la formation de domaines de cristal liquide à l'intérieur de la matrice polymère.

c) Etude de cinétique de polymérisation

Pour l'étude de la cinétique de polymérisation du mélange précurseur (CLs/monomères/PA), nous avons utilisé la spectroscopie IR. L'objectif de cette étude est de suivre la conversion des monomères en polymère et de déterminer le temps optimal de polymérisation pour l'élaboration des films PDLC. Pour notre système, nous avons suivi la consommation de la liaison C=C des acrylates à 810 cm^{-1} et à 1637 cm^{-1} en fonction du temps de polymérisation. Généralement on ne tient pas compte de la bande d'absorption à 810 cm^{-1} pour le calcul du taux de conversion car elle est masquée par les bandes provenant des molécules de cristaux liquides.

Ci-dessous nous avons présenté les résultats d'un seul mélange précurseur (CL6/monomères/PA).

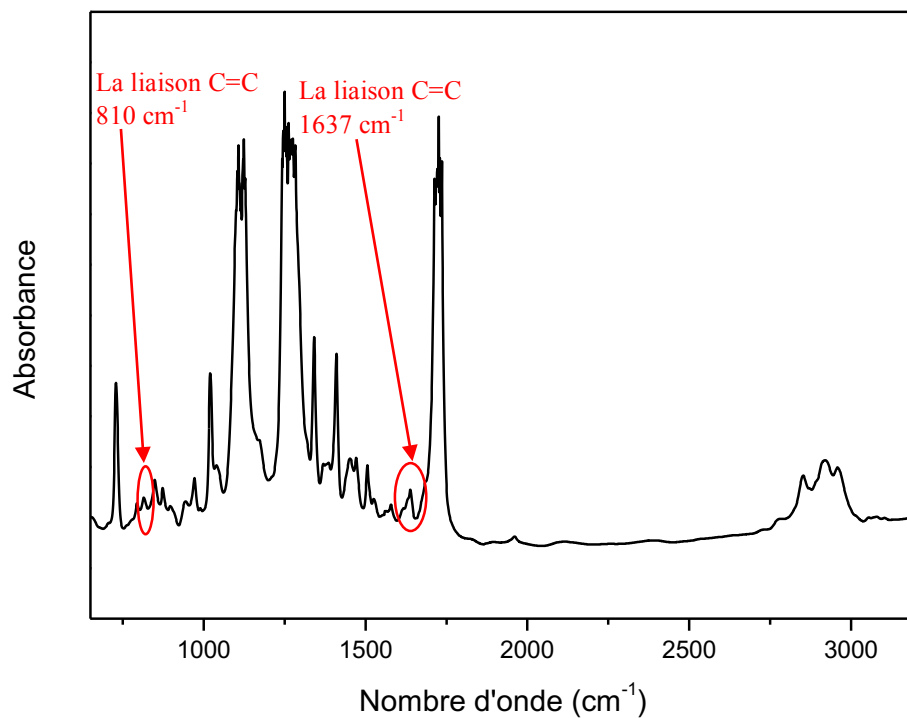


Figure 67: Spectre IR du mélange précurseur CL6/monomère (65/35) et 2% du Darocur 1173 avant polymérisation.

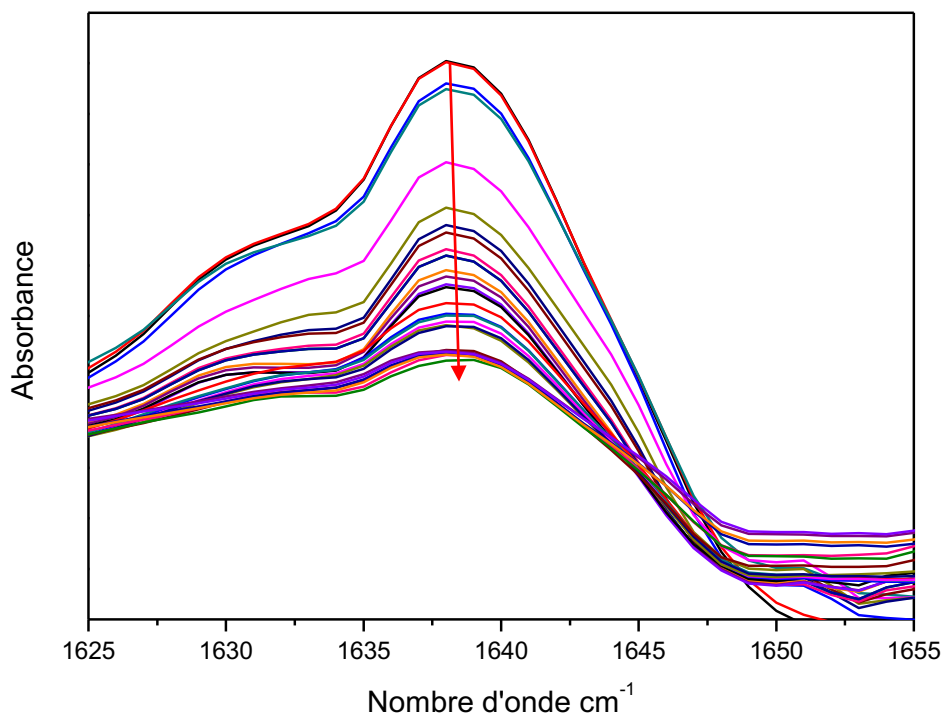


Figure 68: Agrandissement du spectre IR du mélange CL6/monomères (65/35) avec 2 % du Darocur 1173 après plusieurs cycles d'irradiation UV.

La figure 67 présente un spectre IR du mélange précurseur CL6/monomère (65/35) avec 2% de Darocur 1173 (PA) avant la polymérisation. Ce spectre illustre les deux bandes d'absorption des acrylates (la liaison C=C) à 1637 cm^{-1} et à 810 cm^{-1} .

La figure 68 illustre l'agrandissement du spectre IR (liaison 1637 cm^{-1}) du mélange précurseur après plusieurs cycles d'irradiation UV. Comme nous pouvons l'observer au fur à mesure que la polymérisation se déroule, l'intensité de la bande d'absorption diminue. Sur le spectre de la figure 68, c'est le même échantillon qui a subi plusieurs irradiations UV avec des incréments du temps réguliers.

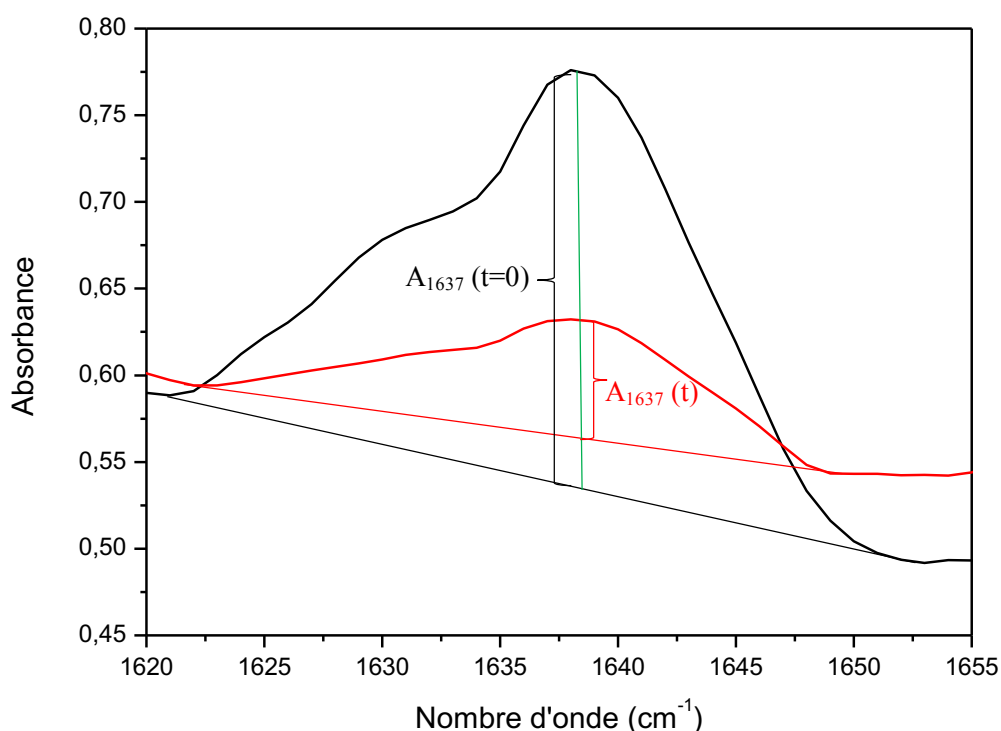


Figure 69: Calcul du taux de conversion.

Pour le calcul du taux de conversion, on peut utiliser l'aire du pic ou la hauteur du pic en ayant défini une ligne de base des deux pics choisis (figure 69). Pour nos calculs, nous avons choisi la hauteur du pic.

Le taux de conversion monomères-polymère est donné par la formule suivante :

$$\text{taux de conversion (\%)} = \frac{(A_{1637})_{t=0} - (A_{1637})_t}{(A_{1637})_{t=0}} \times 100 \quad (\text{Eq.31})$$

Avec les conditions de polymérisation appliquées : distance entre la lampe et l'échantillon ($d = 3\text{ cm}$) et intensité maximale de la lampe, nous avons obtenu un taux de conversion maximal de

89 % au bout de 15 minutes d'irradiation. Pour la suite de nos travaux, nous avons retenu 15 minutes d'irradiation pour l'élaboration des films PDLC.

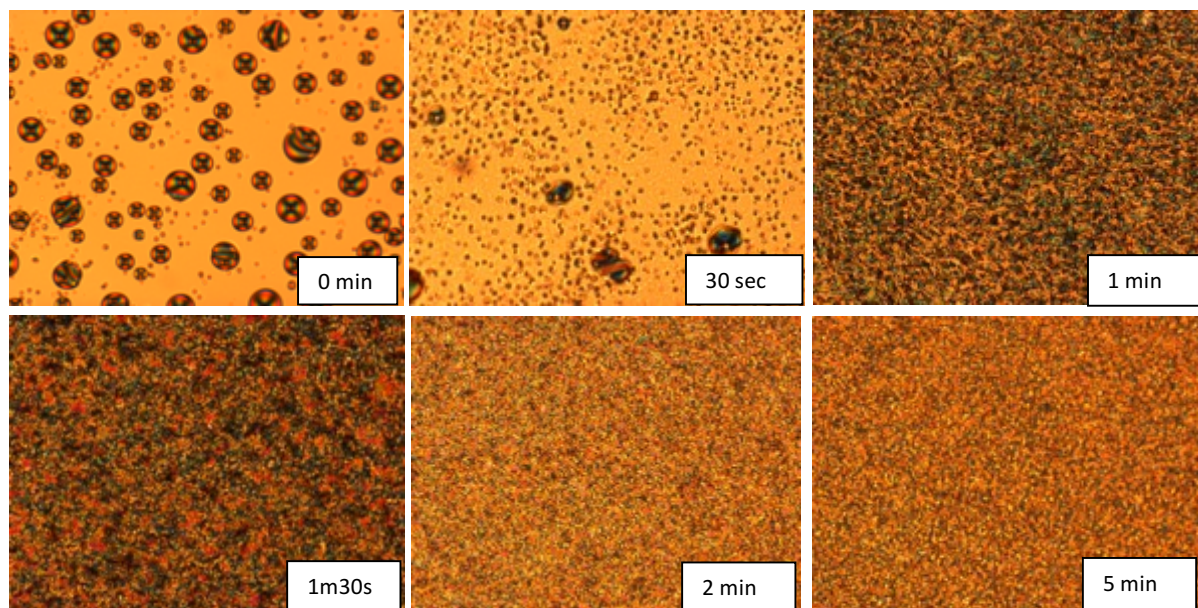


Figure 70: Evolution de la morphologie du mélange précurseur en fonction du temps de polymérisation.

3. Caractérisation électro-optique des PDLC

La caractérisation électro-optique des matériaux PDLC consiste à mesurer l'intensité de la lumière transmise par ce dernier en fonction de la tension électrique appliquée.

3.1. Préparation des cellules électro-optiques

La figure 71 montre la méthode de préparation des films à polymériser. Sur une lame de verre dont une face est recouverte d'une couche électro-conductrice d'oxyde d'indium étain (ITO), nous avons déposé une goutte du mélange précurseur, puis nous déposons une deuxième lame de verre/ITO et ainsi fermer la cellule qui sera prête à la polymérisation.

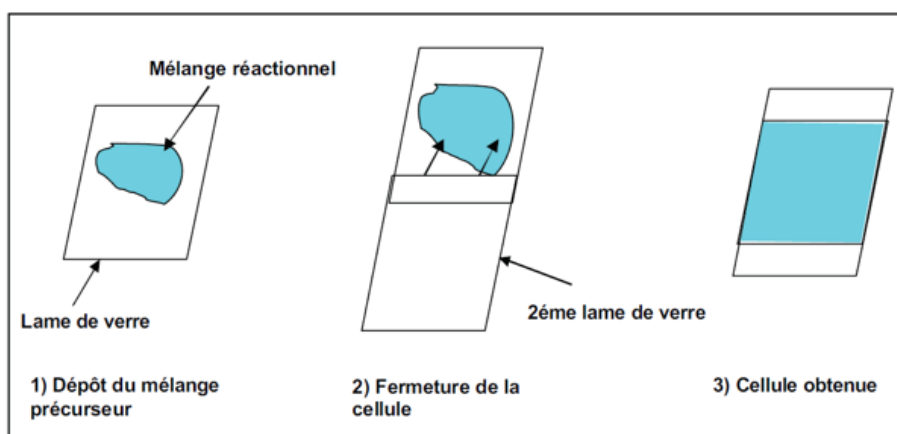


Figure 71: Méthode de préparation des cellules électro-optiques.

3.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental de caractérisation électro-optique utilisé dans ce travail est représenté sur la figure 72. Il est composé de :

- Une source de lumière rouge (laser He-Ne) d'une longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm,
- Un générateur de fonction (Selectronic : $f = 2\text{Hz}-2\text{MHz}$) associé à un amplificateur de tension ($V_{\text{max}} = 350$ V),
- Une photodiode reliée à un convecteur courant-tension pour recueillir l'intensité de la lumière transmise par l'échantillon en fonction de la tension appliquée,
- Un multimètre utilisé pour la lecture et le contrôle de la tension appliquée à l'échantillon,
- Une carte d'acquisition et de commande (DAS 1602).

Ce dispositif est contrôlé par un ordinateur à l'aide d'un logiciel (Viewdac, version 2.20).

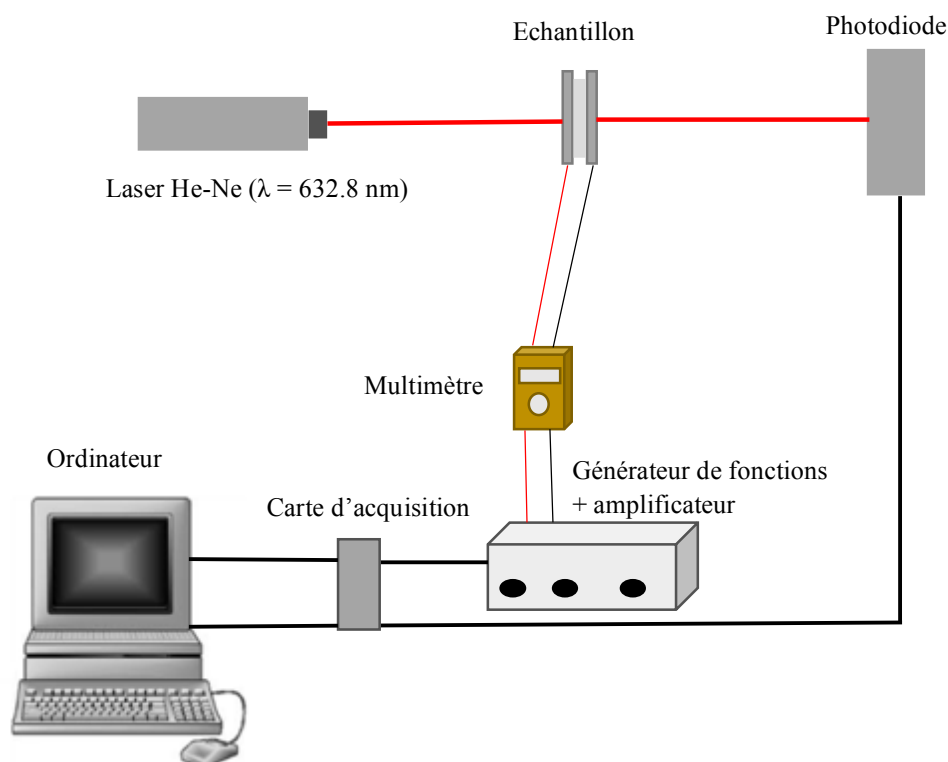


Figure 72: Dispositif expérimental de caractérisation optique des PDLC.

L'échantillon (le film PDLC) à caractériser est placé sur un support et les mesures ont été effectuées de façon à avoir le faisceau laser perpendiculaire aux électrodes. Un signal sinusoïdal amplifié est appliqué à l'échantillon et la fréquence est fixée à 1KHz. La distance entre la photodiode et l'échantillon est fixée à 37 cm. L'acquisition des données est réalisée par un ordinateur équipé d'un logiciel (Viewdac, version 2.20). Les courbes sont données en transmission T (%) en fonction de la tension appliquée. Le cycle de tension appliqué (figure

73) comprend trois phases : une première phase où la tension augmente de 0 V à V_{\max} et qui dure 60 secondes, puis une seconde phase où la tension diminue de V_{\max} à 0 V et qui dure 60 secondes aussi et enfin une phase de relaxation à l'état OFF d'une durée de 60 secondes.

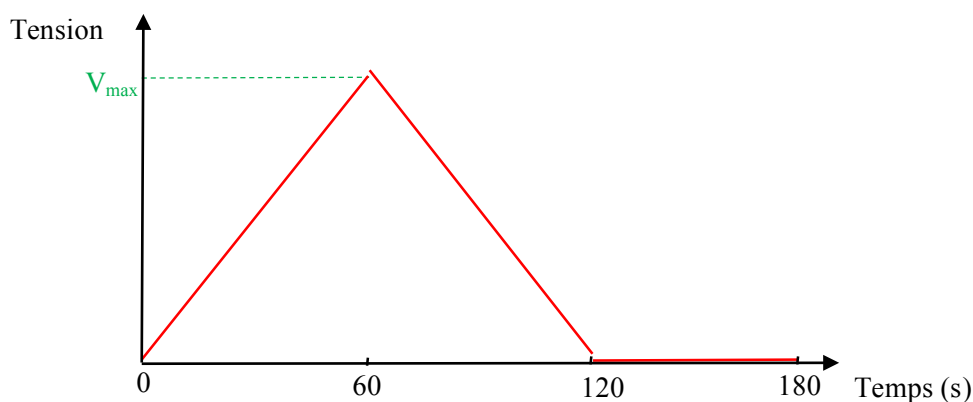


Figure 73: Tension appliquée aux films PDLC.

La tension appliquée aux échantillons varie de 0 V à V_{\max} (correspondant à la tension qui donne une transmission maximale, qui se traduit par un plateau dans les courbes électro-optiques) avec un pas de 10 V et ce jusqu'à atteindre un plateau de saturation.

Pour chaque échantillon, nous avons appliqué ce cycle de mesure :

- Mesure de T_{OFF} initial ;
- Application successive de tension croissante jusqu'à ce qu'un plateau de transmission soit observé;
- Mesure de T_{OFF} final.

Les mesures d'épaisseurs des films PDLC ont été effectuées aux endroits où le faisceau a traversé l'échantillon lors de l'étude électro-optique. Elles ont été réalisées à l'aide d'un micromètre (Mitutoyo, précision $\pm 1\mu\text{m}$).

3.3. Description d'une réponse électro-optique des PDLC

La figure 74 représente la réponse électro-optique « modèle » d'un film PDLC fonctionnant en mode normal. Comme nous pouvons le constater, la courbe commence par un petit plateau qui correspond à la transmission du film à l'état OFF qui est très basse (T_{OFF}), où l'échantillon est à l'état opaque. A partir d'une certaine tension seuil (V_{10}), la transmittance commence à augmenter jusqu'à atteindre une valeur maximale (un plateau) où l'échantillon est complètement transparent (T_{ON}).

A partir de cette courbe, nous pouvons définir différentes grandeurs caractéristiques :

- ❖ **La transmittance T_{OFF}** : c'est la valeur de l'intensité de la lumière transmise par l'échantillon en absence d'un champ électrique (état OFF) ;

- ❖ **La transmittance T_{ON}** : c'est la valeur de la transmittance maximale obtenue pour une valeur de tension maximale (état ON) ;
- ❖ **La tension seuil V_{10}** : c'est la tension appliquée pour obtenir une transmittance de 10 % ;
- ❖ **La tension de saturation V_{90}** : c'est la tension appliquée pour obtenir 90 % de transmittance ;
- ❖ **L'hystérésis ΔV_{50}** : la différence de tension entre la montée et la descente en tension pour 50 % de transmittance.

3.4. Effet mémoire PME (Permanent Memory Effect)

Dans certains cas, lorsque le champ électrique est supprimé, le film PDLC ne revient pas à son état opaque d'origine (figure 75). Ce maintien d'une partie de transparence est appelé effet mémoire permanent. Cet effet mémoire se produit étant donné que les molécules de cristaux liquides ne pouvaient pas se détendre complètement, mais restent alignées dans la direction du champ électrique après son retrait. L'explication la plus fréquemment mentionnée dans la littérature est liée à l'effet d'ancrage [128-131]. Cet effet consiste en l'interaction entre les molécules de cristaux liquides et la matrice polymère à l'interface des domaines CL et de la matrice polymère. Lorsqu'un champ électrique est appliqué induisant l'orientation des molécules de CL, il s'oppose à l'effet d'ancrage. Si cette orientation reste même après que la tension appliquée a été coupée, le cristal liquide ne se relâche pas complètement mais reste aligné avec le champ électrique et un état de transparence élevé est affiché. Par conséquent, pour que cela se produise, il doit y avoir une force faible entre les molécules de CL et la surface du polymère.

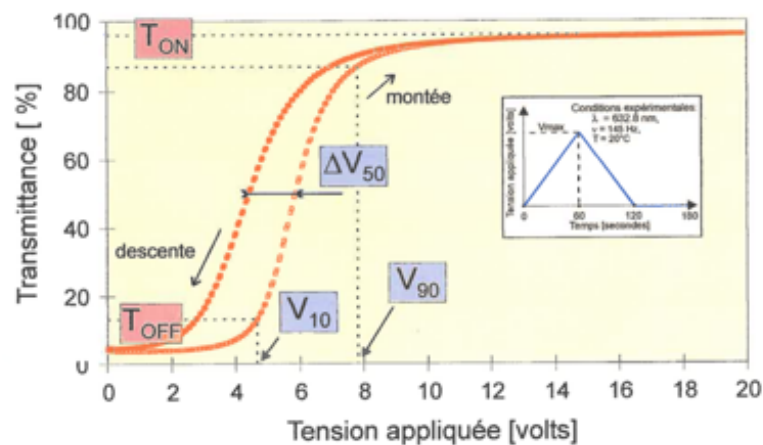


Figure 74: Courbe électro-optique « modèle » d'un film PDLC fonctionnant en mode normal.

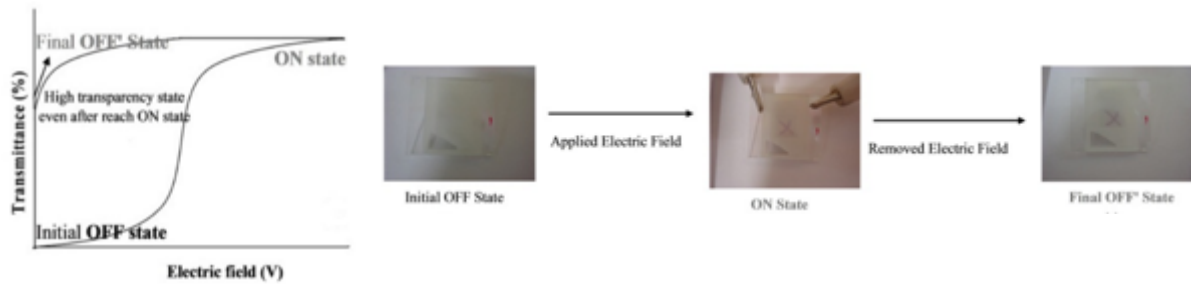


Figure 75: Effet mémoire [132].

3.5. Paramètres influençant une réponse électro-optique

La qualité et la performance d'un matériau PDLC peuvent être évaluées par sa réponse électro-optique.

Un système PDLC se compose d'un grand nombre de gouttelettes CL de taille micrométrique dispersées dans une matrice polymère et le grand rapport surface-volume dans le film composite conduit à de nombreuses caractéristiques dominées par l'interface, plutôt qu'aux grandes propriétés du CL. Par conséquent, la morphologie, la texture, la forme des gouttelettes, la taille et la distribution jouent un rôle essentiel dans les propriétés électro-optiques des films PDLC [133]. En effet, il existe une relation entre les principaux paramètres caractérisant le PDLC (morphologie, proportion et nature des constituants...) et les propriétés électro-optiques des composites PDLC.

a) Opacité des films (état OFF) T_{OFF}

L'opacité des films PDLC est influencée principalement par :

- **La biréfringence** : pour produire des films PDLC à haute opacité, une grande différence entre l'indice de réfraction du polymère (n_p) et le cristal liquide est souhaitable autrement dit, une biréfringence élevée ($\Delta n = 0,20-0,29$) est désirée pour optimiser la diffusion de la lumière [117]. Plusieurs auteurs [134, 135] ont remarqué que l'augmentation de la biréfringence des cristaux liquides améliore l'opacité des films PDLC. En pratique, n_o est compris entre 1,48-1,53, donc pour que l'indice de réfraction moyen soit élevé, il faut que n_e soit élevé, donc Δn élevée.
- **L'épaisseur du film** : dans un film PDLC épais, les gouttelettes de CL diffusantes sont plus nombreuses et l'échantillon devient plus opaque [136]. Pour des PDLC ayant une faible épaisseur, la valeur de la transmission à l'état OFF a été modélisée à l'aide d'une loi basée sur la diffusion d'une seule particule, où le rapport de l'intensité de la lumière transmise I_T perpendiculaire à l'échantillon sur l'intensité incidente normale I_0 s'écrit [133,134]:

$$\frac{I_T}{I_0} = e^{-\beta\sigma d} \quad (\text{Eq.32})$$

Avec

$$T_{OFF}(\%) = \frac{I_T}{I_0} \times 100 \quad (\text{Eq.33})$$

Avec : β la densité en nombre de gouttes

σ section efficace de diffusion d'une goutte

d épaisseur du film PDLC

Pour les films épais, on a une diffusion multiple où le rayon est dévié plusieurs fois par les différentes gouttelettes et on observe un écart à la loi.

- **Le diamètre et la densité des gouttes** : plusieurs travaux [139-141] ont conduit à la conclusion qu'il existe une taille optimale de la gouttelette. En dessous et au-dessus de ce diamètre, les gouttes trop petites ou trop grosses par rapport à la longueur d'onde de la lumière diffusent peu. Ils ont montré aussi que plus le nombre de gouttelettes est important, moins la lumière est transmise.

b) **Transparence des films (à l'état On) T_{ON}**

A l'état ON, la transparence du film PDLC est optimal si la condition suivante est vérifiée : $n_o = n_p$. Il a été montré que certains composés de CL ont une solubilité préférentielle dans la matrice polymère d'un film PDLC. Ces résultats montrent la solubilité préférentielle de certains composés de cristaux liquides dans la matrice polymère d'un film PDLC. Ces résultats indiquent également que les microgouttelettes de cristaux liquides contiennent une quantité significative de prépolymère non polymérisé. Ces facteurs provoquent un changement significatif de l'indice de réfraction du polymère qui conduit à une baisse du T_{ON} (à l'état ON) du film de PDLC [142].

c) **Tension de saturation V_{90}**

Les paramètres qui influencent la tension de saturation V_{90} sont :

- **La résistivité** : il a été montré que la résistivité de la matrice polymère dépend du taux de réticulation du polymère et que la tension de saturation augmente linéairement avec ρ_p [143]. Il a été montré aussi qu'une dose trop élevée d'un rayonnement UV peut conduire à la formation excessive de porteurs de charge qui affaiblit la résistivité des CL et entraîne une augmentation de la tension de saturation [144].
- **La forme et le diamètre de la goutte** : une étude [145] a montré que la forme des gouttelettes des CL est un facteur important dans la détermination des propriétés électro-optiques des films PDLC. Les auteurs ont confirmé que plus la forme des gouttes est allongée, plus la valeur de tension de saturation V_{90} est élevée. D'autres études ont montré aussi que la commutation des films PDLC devient également difficile lorsque le diamètre des gouttes diminue [146, 147]. Ces résultats sont valables uniquement si la taille des gouttes est inférieure à l'épaisseur du film.
- **L'épaisseur des films** : pour des échantillons ayant une épaisseur très fine, la tension ne diminue pas avec l'épaisseur et il est possible d'observer une augmentation de la tension

de saturation, ceci peut être attribué à l'aplatissement des gouttes aux bords des électrodes [148].

3.6. Paramètres expérimentaux

Nous rappelons dans ce paragraphe les différents paramètres expérimentaux utilisés pour l'élaboration des films PDLC.

- Type de cristaux liquides : nous avons utilisé trois mélanges de CL (notés CL2, CL3 et CL5) extrait à l'échelle du laboratoire et un mélange de CL extrait à l'échelle industrielle (CL6).
- La concentration en CL a été déterminée en établissant le diagramme de phase des mélanges CLs/monomères par microscopie optique à lumière polarisée (MOP).
- Mélange monomérique : 50 % HEMA + 50 % DEAEMA.
- Photo-amorceur : Darocur 1173 à 2 % en masse du mélange monomérique.
- Source d'irradiation UV : lampe LC3, dose maximale, et la distance entre la lampe et l'échantillon est fixée à 3 cm.
- La dose reçue par l'échantillon est : 6408 mJ/cm^2 .
- Temps de polymérisation : est déterminé en étudiant la cinétique de polymérisation par spectroscopie IR, le temps de polymérisation est de 15 minutes.

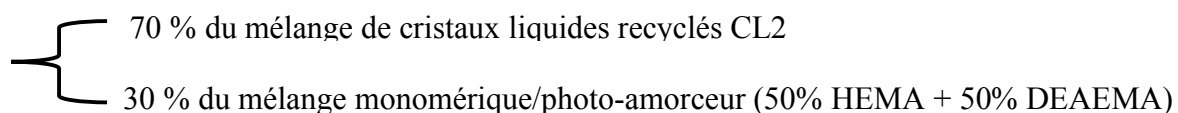
III. Résultats et discussion

Dans cette partie nous allons présenter et discuter les résultats électro-optiques obtenus pour les différents mélanges de cristaux liquides recyclés. Dans un premier temps, nous avons gardé la matrice polymère constante et nous avons étudié l'influence des différents mélanges de cristaux liquides recyclés pour voir s'ils ont des propriétés électro-optiques similaires.

Toutes les courbes électro-optiques présentées dans ce chapitre sont données après normalisation.

1. Système PDLC avec le mélange CL2

Avec ce mélange de cristaux liquides recyclés CL2, les films PDLC ont été préparés avec cette formulation :



Avec cette formulation, plusieurs échantillons ont été préparés avec différentes épaisseurs. La figure 76 montre les réponses électro-optiques des différents films. Nous constatons au début de la courbe un très léger plateau qui correspond à la transmittance OFF (T_{OFF}) qui est très basse où l'échantillon reste opaque. Au fur et à mesure que la tension augmente, la transmittance des films augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale (plateau), où l'échantillon est complètement transparent (T_{ON}). La courbe de descente correspond au passage de la tension de

V_{\max} à $V = 0V$, ceci est accompagné par la diminution de la transmittance avec une légère hystérésis. La transmittance décroît avec l'abaissement de la tension jusqu'à ce que la tension s'annule complètement et le film redevient opaque.

Nous pouvons remarquer aussi que la tension de commutation des films est très basse ($< 25 V$), ce qui est très intéressant pour envisager une application à l'échelle industrielle.

Sur la figure 76 est présentée la comparaison entre les courbes électro-optiques pour différentes épaisseurs de film PDLC. Nous pouvons remarquer que plus l'épaisseur augmente, plus la transmittance T_{ON} (plateau) diminue. Et la transmittance à l'état OFF (T_{OFF}) diminue avec l'augmentation de l'épaisseur.

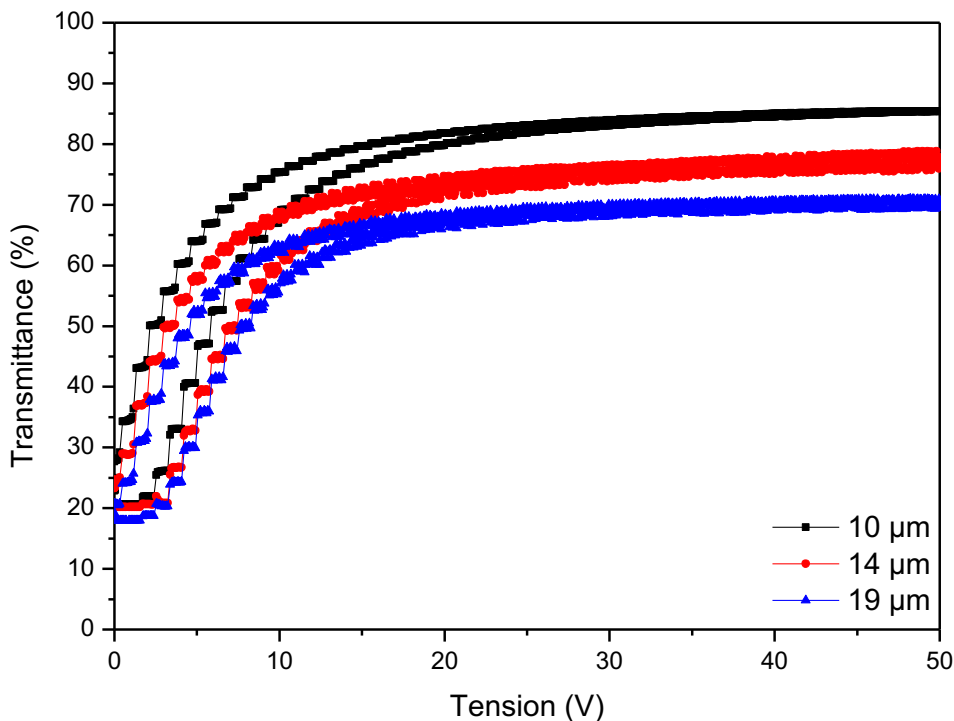


Figure 76: Réponses électro-optiques pour différentes épaisseurs du film PDLC élaboré avec le mélange CL2.

a) Variation de T_{ON} et T_{OFF}

Sur la figure 77 sont représentés les variations de T_{OFF} et T_{ON} en fonction de l'épaisseur des films PDLC. Nous pouvons constater qu'à l'état OFF, la transmission (T_{OFF}) diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du film PDLC et reste inférieure à 26 %. Ce constat est logique du fait qu'on a plus de trajet optique à traverser dans l'échantillon. En effet, les gouttelettes de CL diffusantes sont plus nombreuses et l'échantillon devient plus opaque [136].

Par ailleurs, la transmittance à l'état ON (T_{ON}) diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des films PDLC. T_{ON} pour les films de faibles épaisseurs est plus importante que celles des films ayant de fortes épaisseurs. La transmittance à l'état ON (plateau) reste élevée, elle est de 92 % pour un film d'épaisseur 4 μm et elle est de 70 % pour un film de 19 μm . Généralement dans un film PDLC, il y a des pertes qui sont dues à la réflexion et l'absorption par le film [117].

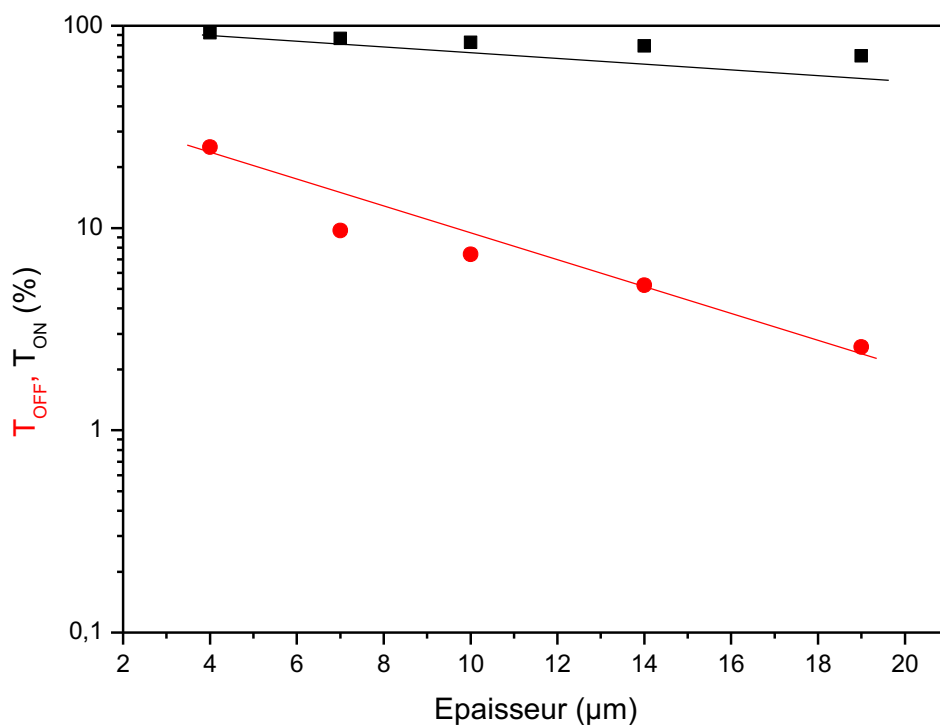


Figure 77: Variation de T_{OFF} et T_{ON} des films PDLC en fonction de l'épaisseur du film.

b) Variation de V_{10} et V_{90}

Sur la figure 78 sont représentées les variations de la tension seuil (V_{10}) et la tension de saturation (V_{90}) en fonction de l'épaisseur des films PDLC.

Les valeurs de V_{90} sont peu élevées (< 30 V) et varient linéairement avec l'épaisseur des films PDLC. Même constat pour les valeurs de V_{10} , elles augmentent linéairement avec l'augmentation de l'épaisseur des films PDLC et elles sont très basses (< 7 V). Ces résultats sont en parfait accord avec ceux de la littérature [136].

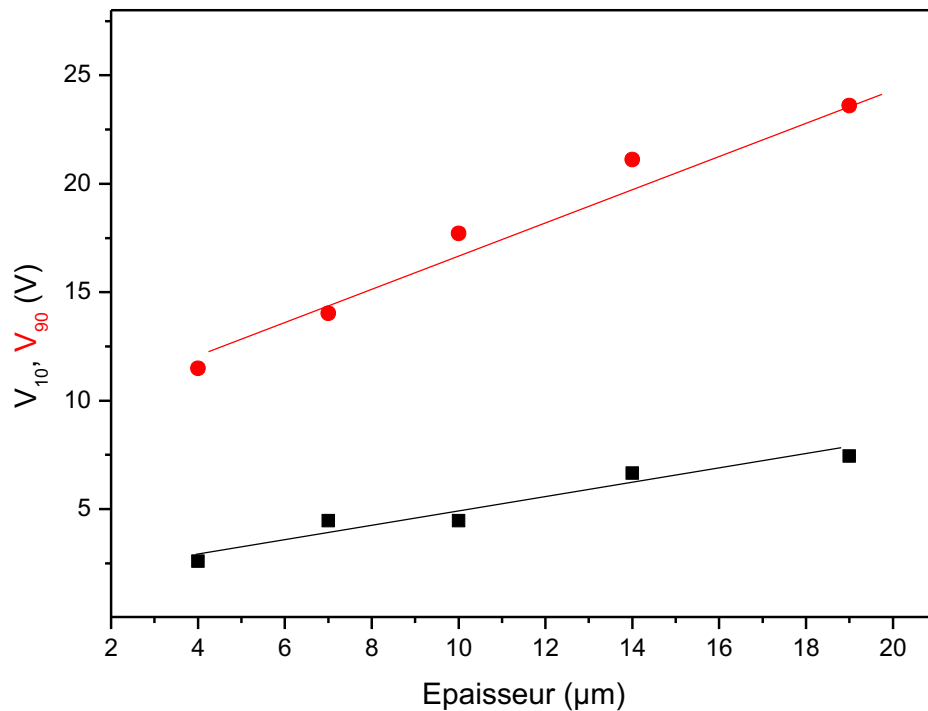


Figure 78: Variation de V_{10} et V_{90} des films PDLC en fonction de l'épaisseur.

c) Variation de ΔV_{50} (hystérésis)

Le retour à l'état OFF initial est accompagné d'une hystérésis. Ce phénomène est mal compris et dépend de la morphologie des gouttelettes de CLs et l'ampleur de l'hystérésis dépend également des interactions entre le cristal liquide et la matrice polymère (force de rappel du réseau) [110], [129], [149].

Comme nous pouvons le voir sur la figure 79, l'hystérésis (ΔV_{50}) est presque constante et varie très peu avec l'épaisseur des films et reste relativement faible (autour de 5 et 6 V). Nous pouvons remarquer aussi que l'effet d'hystérésis dépend peu de l'épaisseur des films.

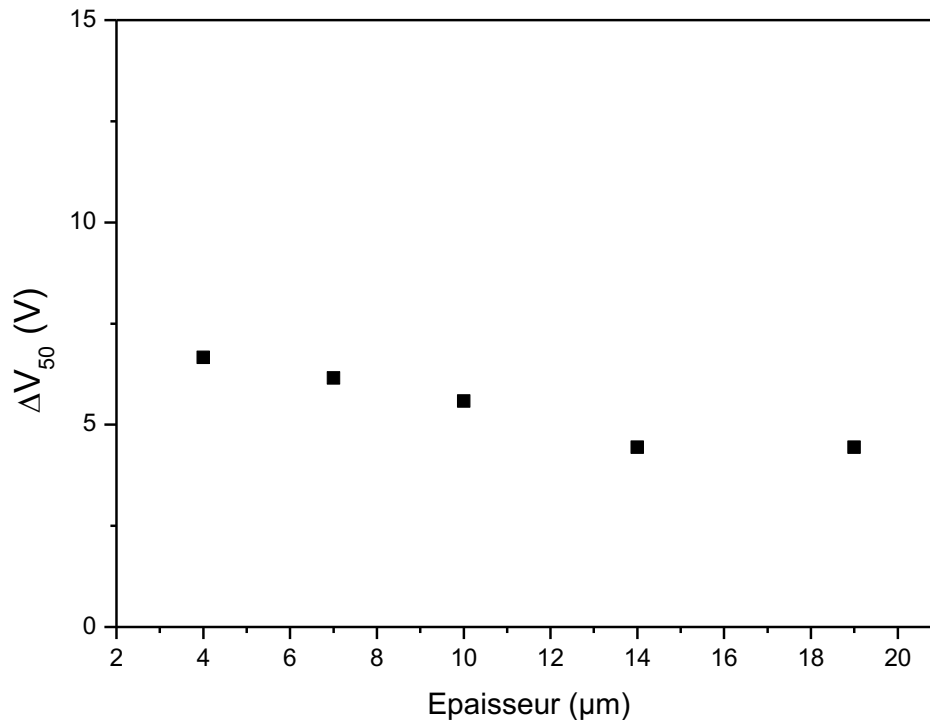


Figure 79: Variation de l'hystérésis (ΔV_{50}) des films PDLC en fonction de l'épaisseur.

d) Effet mémoire

Comme nous pouvons le voir sur les courbes électro-optiques (figure 76), la courbe décroissante de la tension ne revient pas exactement à son point de départ initial (état OFF initial), mais elle est légèrement décalée (état OFF final). L'effet mémoire permanent (PME) peut être évalué à l'aide de la formule suivante :

$$PME (\%) = \frac{T_{OFF} - T_0}{T_{ON} - T_0} \times 100 \quad (\text{Eq.34})$$

Avec : T_{OFF} transmittance quand la tension est retirée

T_{ON} transmittance quand la tension est appliquée

T_0 transmittance initiale (en absence de tension) de référence.

Ou encore en mesurant le T_{OFF} après chaque tension appliquée dans l'ordre suivant 10V, 20 V, 30 V, jusqu'à V_{max} (figure 81) et voir son évolution en fonction de la tension appliquée.

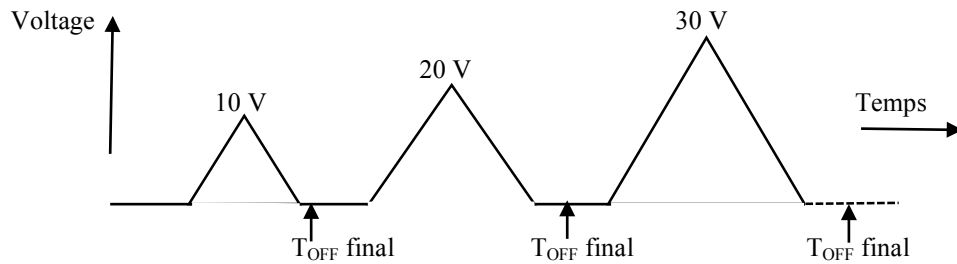


Figure 80: Schéma de la rampe appliquée pour mesurer les T_{OFF} finales.

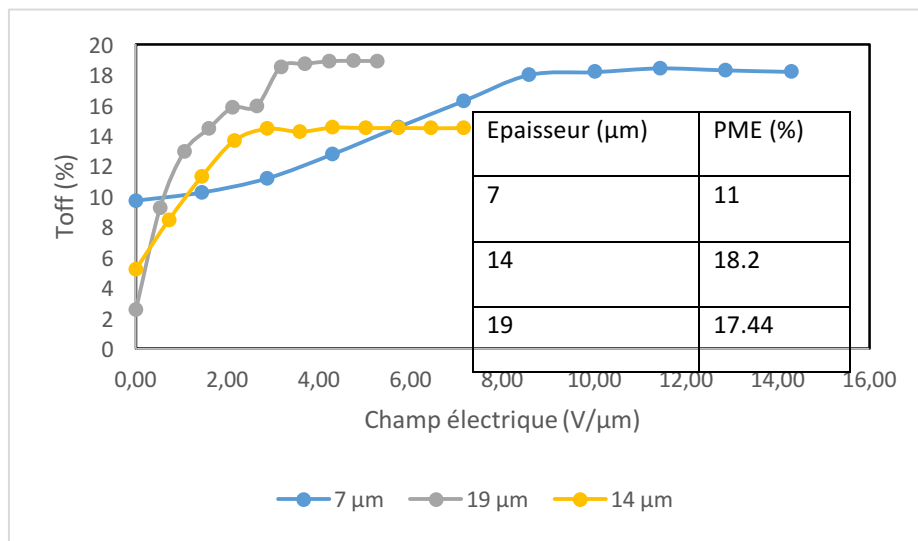


Figure 81: Transmittance T_{OFF} finale après application de champ électrique multiple.

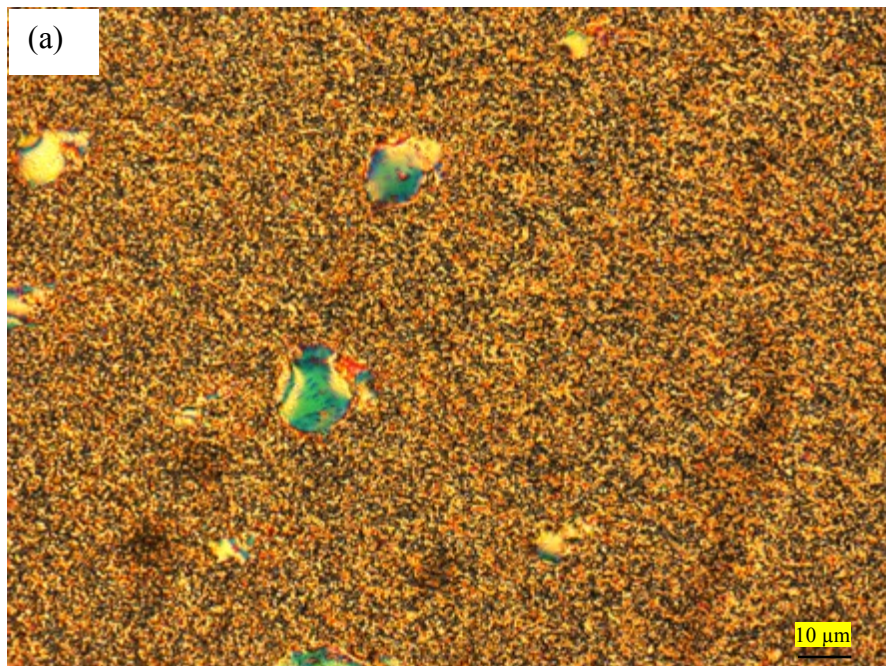
La figure 81 montre l'évolution de la transmittance (T_{OFF} finale) de trois films PDLC de différentes épaisseurs. Comme nous pouvons le constater, le plateau est atteint rapidement après application d'une certaine tension (entre 60 et 70 V). Cependant, l'effet mémoire permanent (PME) reste faible pour les différents échantillons (entre 11 et 18 %), et nous avons remarqué que cet effet disparaît après quelques heures et le film redevient opaque (observation à l'œil nu).

e) Morphologie des films PDLC

Nous avons effectué des observations en microscopie optique à lumière polarisée des matériaux composites CL/polymère élaborés après polymérisation. La préparation des échantillons a été effectuée de la même façon que les films préparés pour l'étude électro-optique. L'étude a été effectuée sans ouverture des échantillons pour ne pas changer la morphologie des films. Les échantillons ont été observés à température ambiante. L'appareil utilisé au cours de cette étude est le même que celui que nous avons utilisé pour la détermination des T_{NI} des cristaux liquides et l'établissement des diagrammes de phases des mélanges CL/monomères (chapitre II).

Toutes les images que nous allons présenter par la suite sont prises dans les mêmes conditions (l'analyseur et le polariseur sont croisés car l'image est plus nette).

Pour étudier la morphologie des films PDLC, nous n'avons pas utilisé le microscope électronique à balayage (MEB) car pour mieux distinguer les gouttelettes de CL de la matrice polymère, il fallait ouvrir le sandwich (la cellule PDLC) et éliminer les CL afin d'observer la trace laissée par les CL. Pour cela, il faut trouver un solvant qui solubilise les CL et non pas le polymère. Il est important de mentionner que l'utilisation d'un solvant risque de modifier la morphologie initialement obtenue après la polymérisation. Selon la nature du solvant, le réseau polymère peut être par exemple gonflé ou les trous peuvent aussi disparaître ou diminuer en taille, et par conséquent fausser les résultats [150, 151].



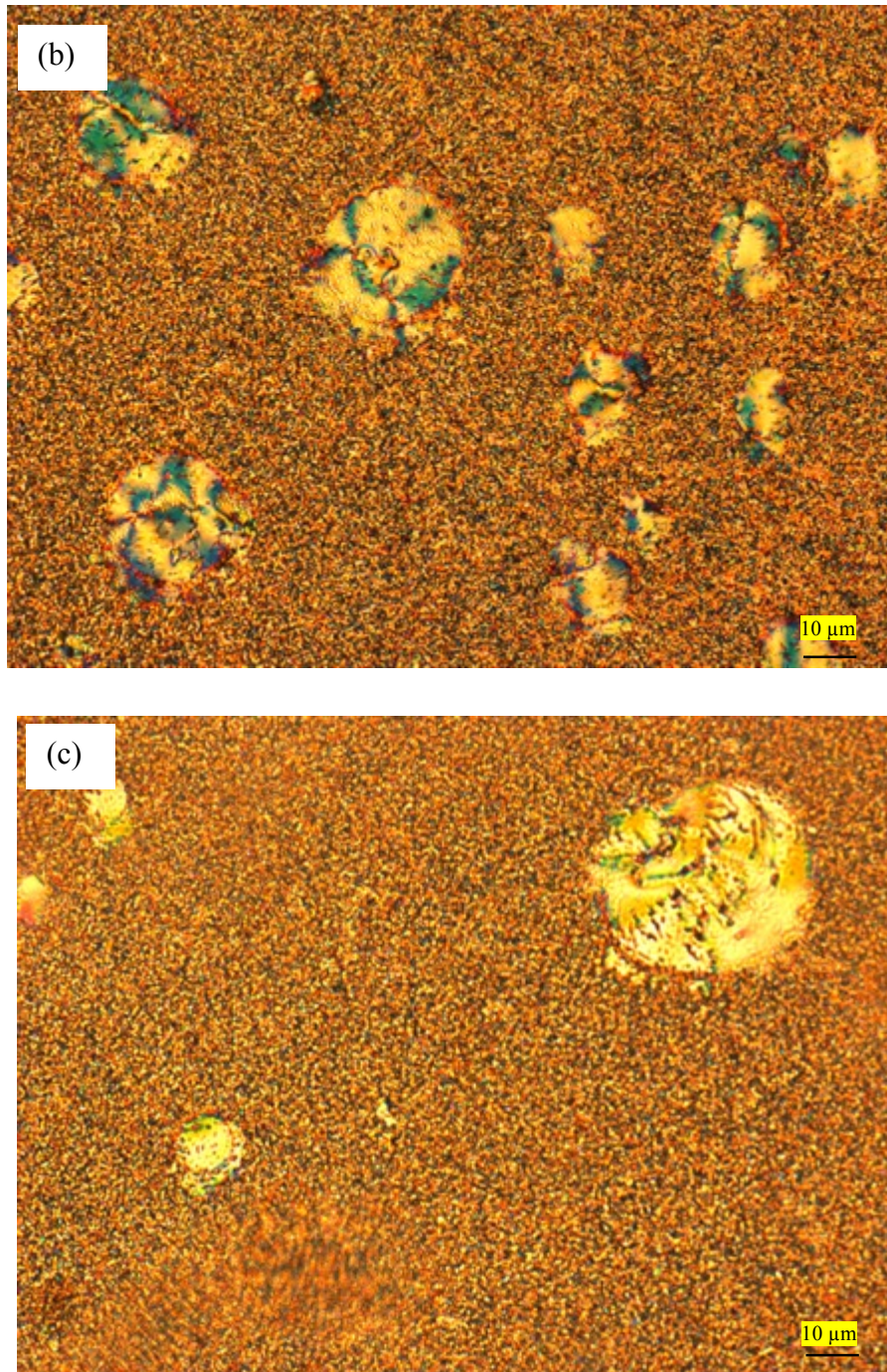


Figure 82: Photos MOP des films PDLC élaborés par un mélange de CLs recyclés CL2 : a) film 10 μm , b) film 14 et c) film 19 μm .

Sur la figure 82 sont représentées les photos MOP des films PDLC élaborés avec un mélange cristaux liquides recyclés (CL2) avec une concentration de 70 % en CL2 et 30 % en mélange monomérique et photo-amorceur.

Les zones en bleu-vert représentent les domaines de cristaux liquides qui sont piégés entre les chaînes de polymère. Nous pouvons constater que les gouttelettes de cristaux liquides sont distribuées d'une façon homogène pour les films 14 et 19 μm et un peu aléatoire pour le film

10 μm . Nous pouvons voir aussi de gros domaines de cristaux liquides sur tous les films PDLC, ceci est peut-être dû à la concentration élevée en CL et que ces derniers s'agrègent pour former de gros domaine en CL. Les mesures électro-optiques ont été effectuées en dehors de ces zones.

Conclusions

Les films PDLC élaborés avec le mélange de cristaux liquide recyclés CL2 représentent de bonnes propriétés électro-optiques avec un T_{ON} élevé pour une faible tension de commutation, la transmittance à l'état OFF n'est pas nulle mais reste faible pour les films épais (<5 % pour un film de 19 μm) et l'effet mémoire est très faible.

2. Système PDLC avec le mélange CL3

Avec ce mélange de cristaux liquides recyclés CL3, les films PDLC ont été préparés avec la formulation suivante :

- 65 % de mélange de cristaux liquides recyclés CL3
- 35 % de mélange monomérique/photo-amorceur (50 % HEMA + 50 % DEAEMA)

Les films PDLC ont été réalisés dans les mêmes conditions qu'avec le mélange CL2.

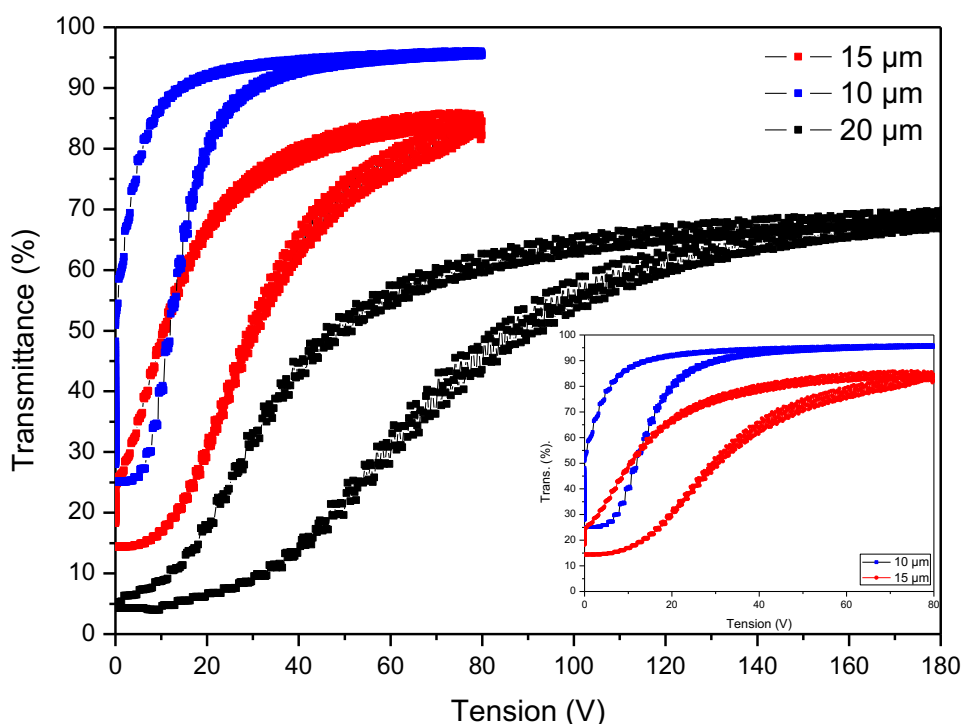


Figure 83: Réponses électro-optiques pour différentes épaisseurs du film PDLC élaboré avec le mélange CL3.

Sur la figure 83 est représentée la comparaison entre les courbes électro-optiques pour différentes épaisseurs de film PDLC. Nous pouvons remarquer que plus l'épaisseur augmente, plus la transmittance T_{ON} (plateau) diminue. Et la transmittance à l'état OFF (T_{OFF}) diminue avec l'augmentation de l'épaisseur, même constat avec les films préparés avec le mélange CL2. Cependant, en comparant ces résultats avec ceux obtenus avec CL2, il est très remarquable que l'hystérésis des films élaborés avec CL3 est très large par rapport à ceux de CL2. Nous pouvons remarquer aussi que la courbe de descente revient à son point de départ initial (T_{OFF} initial), d'où l'effet mémoire est pratiquement nul.

Nous revenons plus tard sur la comparaison des résultats obtenus avec les différents mélanges de CLs recyclés utilisés pour l'élaboration des composites PDLC.

Remarque : les films de 10 et 15 μm se fissuraient avec une tension appliquée supérieure à 80 V.

a) Variation de T_{ON} et T_{OFF}

La figure 84 montre les variations de T_{OFF} et T_{ON} en fonction de l'épaisseur des films PDLC. Nous pouvons constater qu'à l'état OFF, la transmission (T_{OFF}) diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du film PDLC et reste inférieure à 22 % pour un film de 20 μm et elle est inférieure à 5% pour un film de 9 μm . Même constat avec les films élaborés avec CL2.

Par ailleurs, la transmittance à l'état ON (T_{ON}) diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des films PDLC. T_{ON} pour les films de faibles épaisseurs est plus important (95 % pour un film de 9 μm) que celles des films ayant de fortes épaisseurs (70 % pour un film de 20 μm).

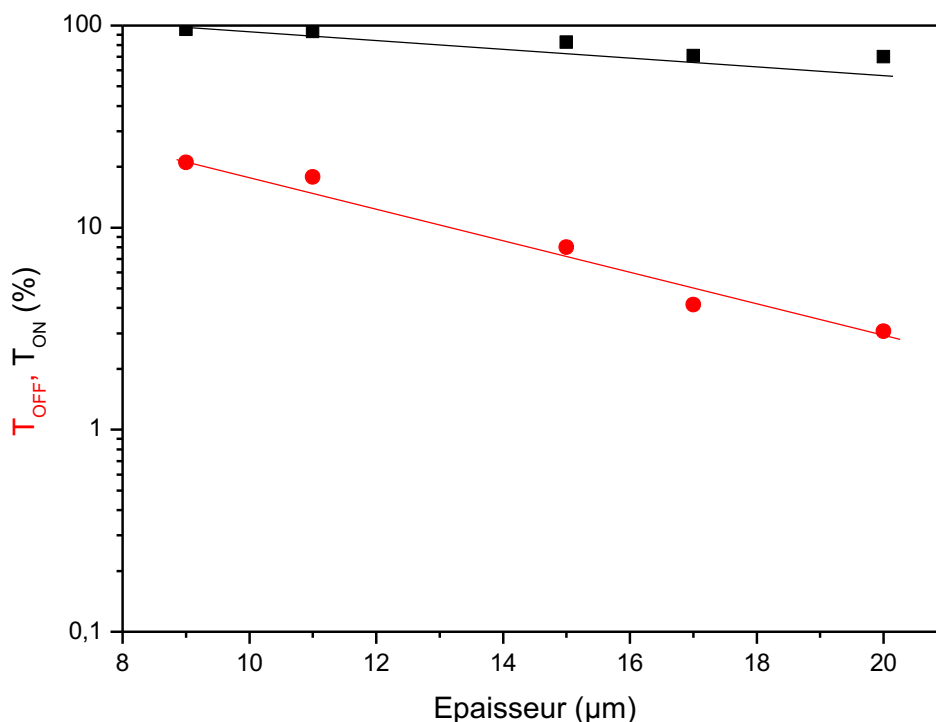


Figure 84: Variation de T_{ON} et T_{OFF} en fonction de l'épaisseur des films.

b) Variation de V_{10} et V_{90}

Sur la figure 85 sont représentées les variations de la tension seuil (V_{10}) et la tension de saturation (V_{90}) en fonction de l'épaisseur des films PDLC.

Les valeurs de V_{90} sont trop élevées par rapport à ceux obtenues avec CL2 et augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur des films PDLC. Pour commuter un film PDLC d'état OFF à l'état ON, il faut appliquer une tension de 130 V alors que pour un film de même épaisseur élaboré avec CL2, il suffit d'appliquer une tension de 25 V. Même constat pour les valeurs de V_{10} , elles augmentent linéairement avec l'augmentation de l'épaisseur des films PDLC et elles sont plus élevées par rapport à ceux obtenues avec CL2.

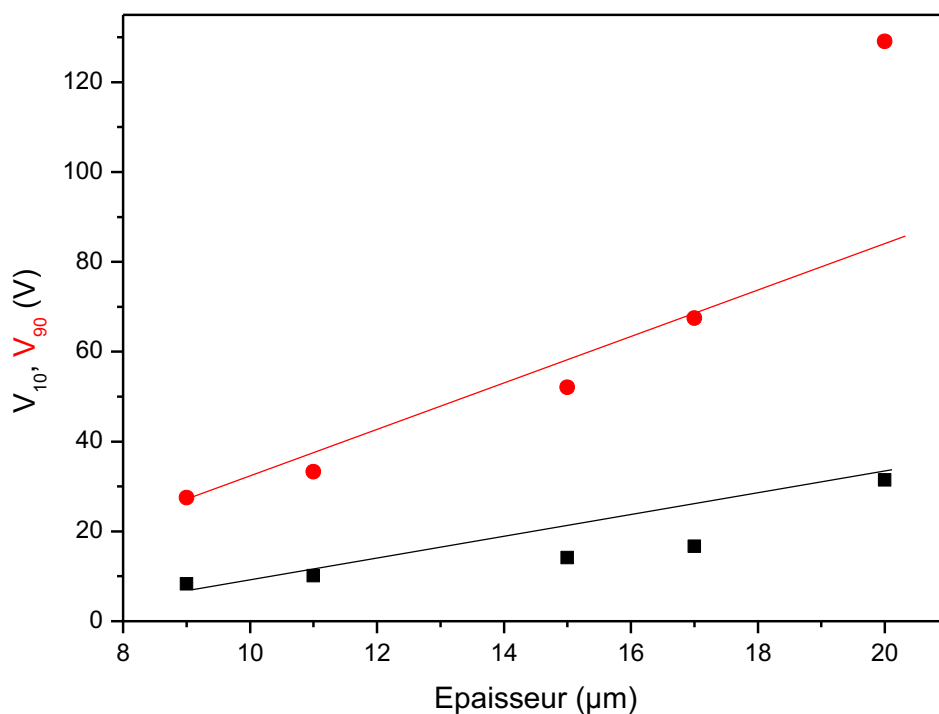


Figure 85: Variation de V_{10} et V_{90} en fonction de l'épaisseur des films PDLC.

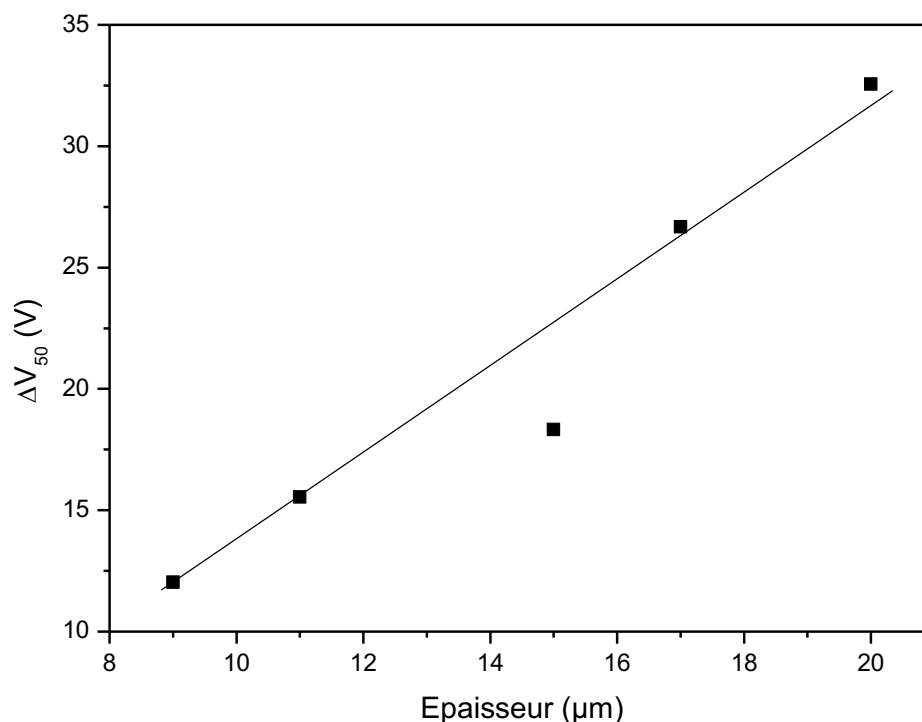
c) Variation de l'hystérésis ΔV_{50} 

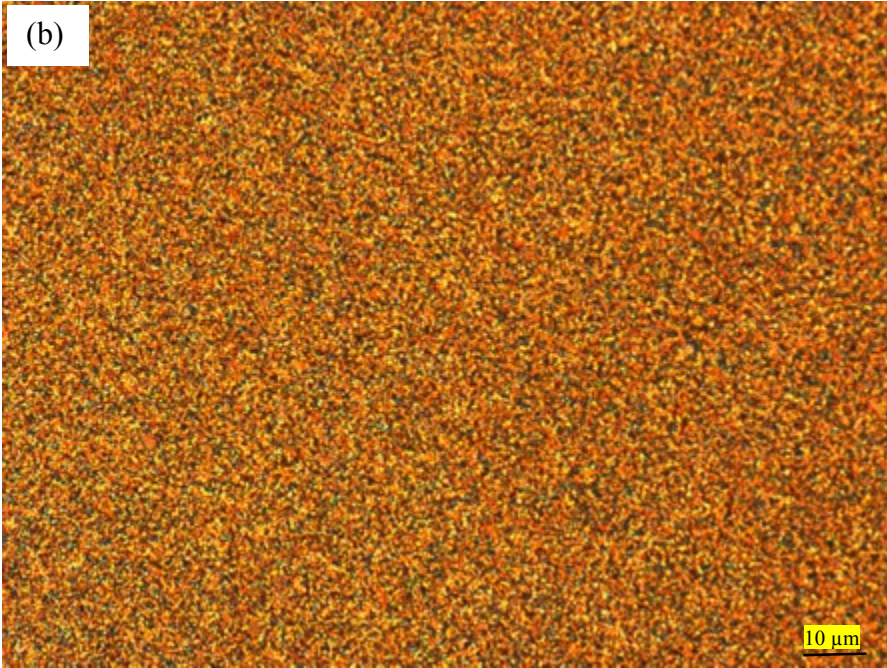
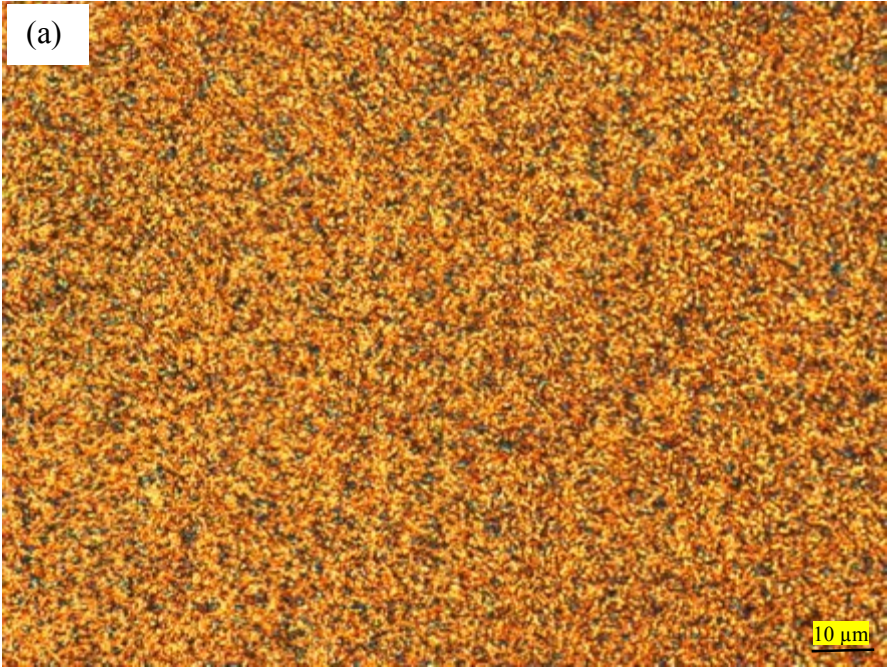
Figure 86: Variation de l'hystérésis (ΔV_{50}) en fonction de l'épaisseur des films PDLC.

La figure 86 représente l'évolution de l'hystérésis en fonction de l'épaisseur des films PDLC. Comme nous pouvons l'observer, l'hystérésis augmente avec l'augmentation de l'épaisseur des films (variation linéaire). Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus avec CL2, l'hystérésis des films PDLC préparés avec CL3 est plus importante. Étant donné que les films PDLC élaborés dans les mêmes conditions (même matrice polymère, mêmes conditions de polymérisation...), ceci peut être expliqué par la présence de molécules de cristaux liquides différentes entre les deux mélanges CL2 et CL3 et que le rapport de force entre ces mélanges de cristaux liquides et la matrice polymère est différent et ceci est traduit par une hystérésis différente.

d) Effet mémoire

Comme nous l'avons vu sur les courbes électro-optiques de la figure 83, la courbe de descente après arrêt du champ électrique revient à son point de départ initial (T_{OFF} initial), et par conséquent, aucun effet mémoire n'a été observé. Nous avons mesuré aussi le T_{OFF} final après application de plusieurs cycles de tension, les valeurs de T_{OFF} finales sont pratiquement les mêmes que les valeurs de T_{OFF} initiales.

e) Morphologie des films PDLC



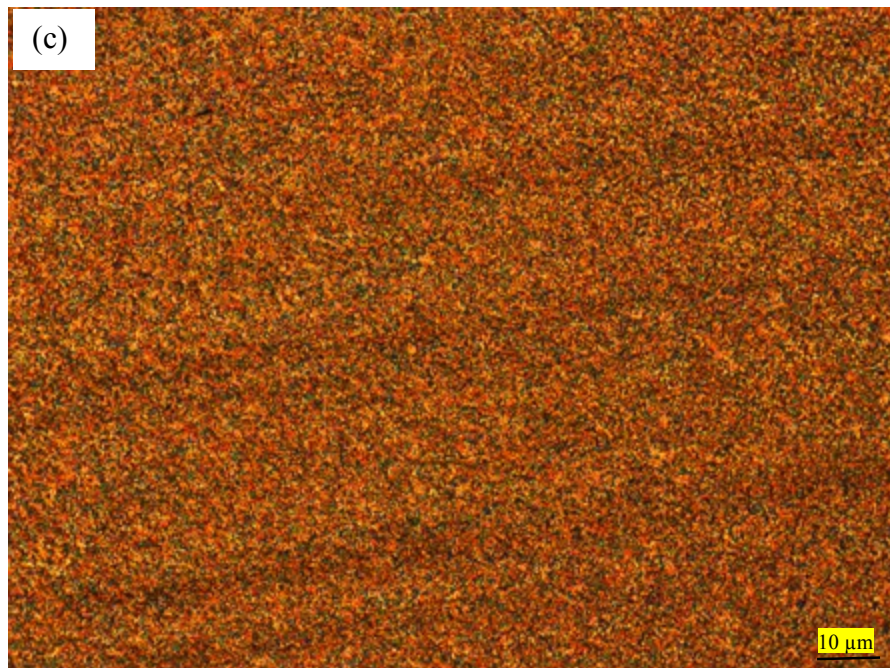


Figure 87 : Photos MOP des films PDLC élaborés avec CL3 : a) 9 μm , b) 15 μm et c) 20 μm .

Sur la figure 87 sont représentées les photos MOP des films PDLC élaborés avec un mélange cristaux liquides recyclés (CL3) avec une concentration de 65 % en CL3 et 35 % en mélange monomérique et photo-amorceur.

Les zones en bleu-vert représentent les domaines de cristaux liquides qui sont piégés entre les chaînes de polymère. Nous pouvons constater que les gouttelettes de cristaux liquides sont distribuées d'une façon homogène sur l'ensemble de la surface pour tous les films quel que soit l'épaisseur. Nous pouvons remarquer aussi l'absence de gros domaine de CLs observés pour les films élaborés avec le CL2.

Conclusions

Les films PDLC élaborés avec le mélange de cristaux liquides recyclés CL3 représentent de bonnes propriétés électro-optiques avec une transmittance à l'état ON élevée (95 % pour un film d'épaisseur 9 μm) pour une tension de commutation de l'état OFF à l'état On faible, environ 30 V. Par contre pour un film plus épais (20 μm), la tension de commutation est très élevée (130 V) comparée à celle d'un film de même épaisseur élaboré avec CL2 (25 V). La transmittance à l'état OFF reste faible pour un film épais (<5 %) et un peu plus élevée pour un film plus mince (9 μm), $T_{\text{OFF}} \approx 20$ %. L'effet mémoire est nul pour ces films PDLC et les films présentent une large hystérésis par rapport aux films préparés avec le CL2.

3. Système PDLC avec le mélange CL5

Avec ce mélange de cristaux liquides recyclés CL5, les films PDLC ont été préparés avec la formulation suivante :

- 60 % de mélange de cristaux liquides recyclés CL5
- 40 % de mélange monomérique/photo-amorceur (50 % HEMA + 50 % DEAEMA)

Les films PDLC ont été réalisés dans les mêmes conditions qu'avec les mélanges CL2 et CL3.

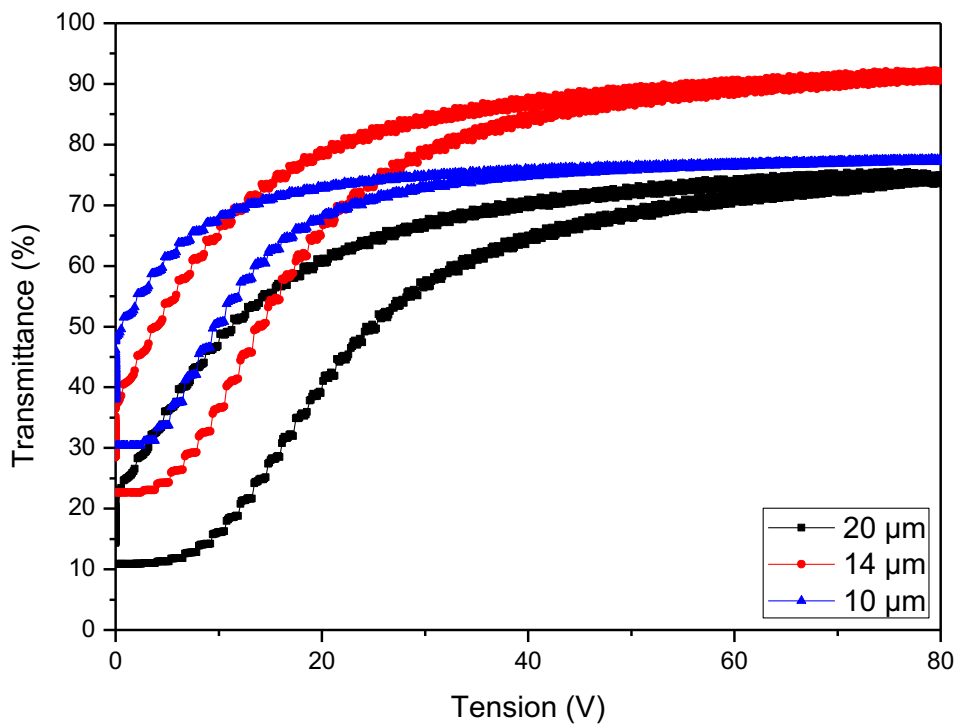


Figure 88 : Réponses électro-optiques pour différentes épaisseurs du film PDLC élaboré avec le mélange CL5.

La figure 88 montre la comparaison entre les courbes électro-optiques pour différentes épaisseurs de film PDLC. A l'état ON, la transmittance varie entre 70 % et 95 %, la valeur la plus élevée a été enregistrée pour un film ayant une épaisseur de 14 µm (95 %). Par contre le film d'épaisseur 10 µm a une transmittance (78 %) inférieure à celle de 14 µm, ce qui ne suit pas la logique. En revanche, la transmittance à l'état OFF diminue avec l'augmentation de l'épaisseur, ce qui est logique, un film plus épais est plus opaque qu'un film de faible épaisseur.

Nous pouvons remarquer aussi que la courbe de descente ne revient pas exactement à son point de départ, il y a un certain écart entre le T_{OFF} initial et le T_{OFF} final, mais qui reste faible. L'hystérésis est plus large si on la compare à celle obtenue avec CL2 et un peu moins large si on la compare avec celle obtenu avec CL3 qui présente une large hystérésis.

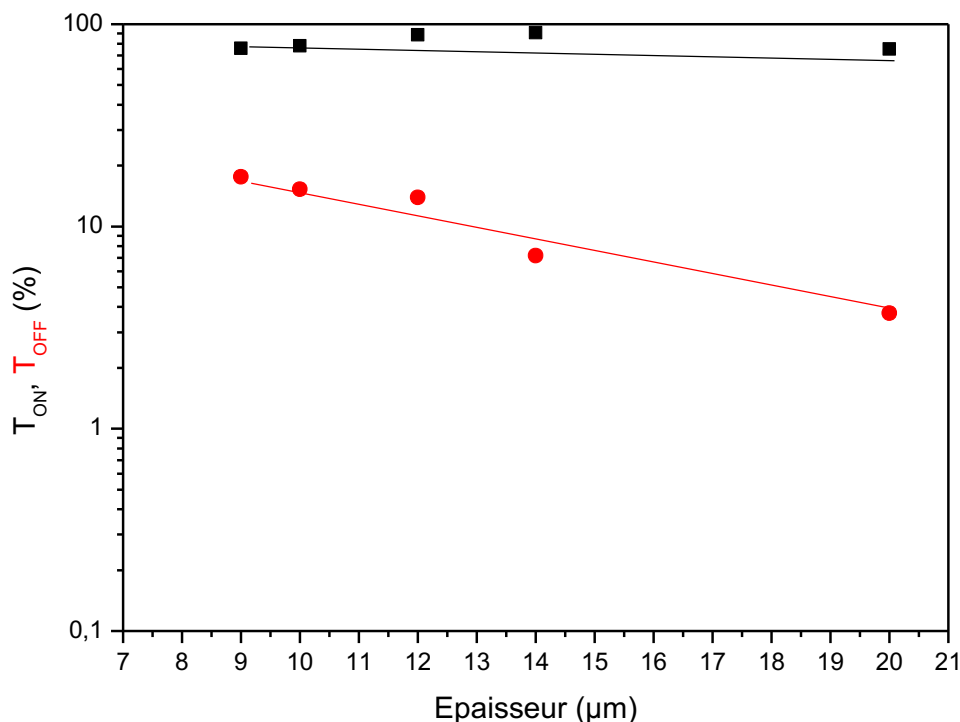
a) Variation de T_{ON} et T_{OFF} 

Figure 89: Variation de T_{ON} et T_{OFF} en fonction de l'épaisseur des films PDLC.

La figure 89 montre les variations de T_{OFF} et T_{ON} en fonction de l'épaisseur des films PDLC. Nous pouvons constater qu'à l'état OFF, la transmission (T_{OFF}) diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du film PDLC et reste inférieure à 18 % pour un film de 20 μm et elle est inférieure à 5% pour un film de 9 μm. Même constat avec les films élaborés avec CL2 et CL3.

Par ailleurs, la transmittance à l'état ON (T_{ON}) est pratiquement constante pour les films de 9 et 10 μm ($\approx 78\%$) puis elle augmente avec l'augmentation de l'épaisseur des films et atteint une valeur de 90 % pour les films ayant une épaisseur de 12 et 14 μm. Ensuite T_{ON} diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des films PDLC et atteint une valeur de 75 % pour un film ayant une épaisseur de 20 μm. La transmittance à l'état ON ne suit pas la logique, c'est-à-dire, T_{ON} diminue avec l'augmentation de l'épaisseur, car lors de l'étude des propriétés électro-optiques, nous avons remarqué que les films ayant une épaisseur faible ($\leq 10\ \mu\text{m}$) se fissurent en appliquant une tension de 100 V et plus. Par conséquent, nous n'avons pas pu atteindre le plateau pour ces échantillons.

b) Variation de V_{10} et V_{90}

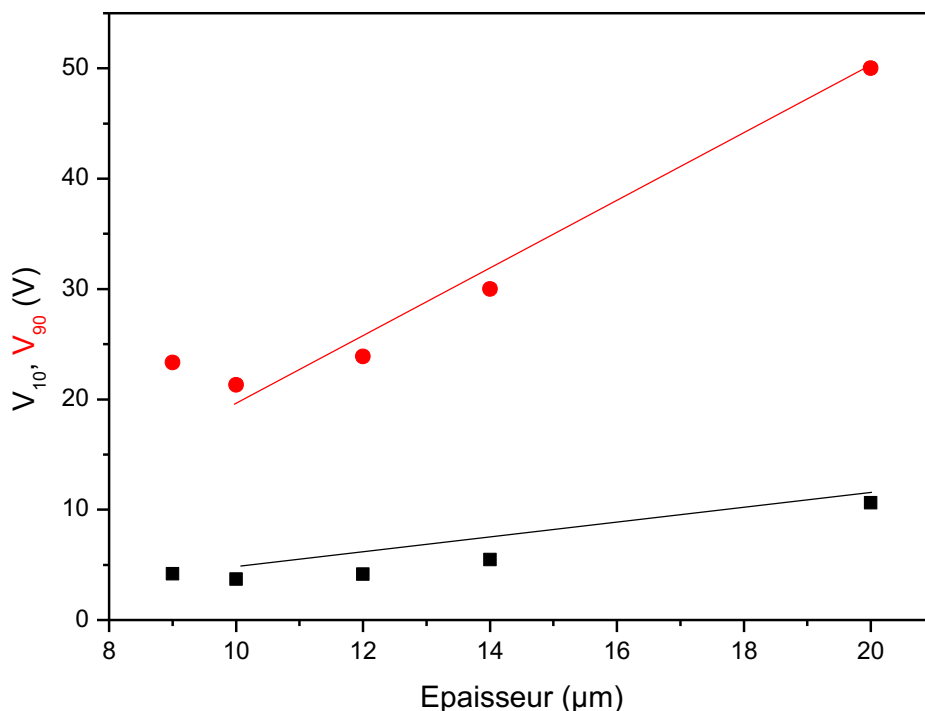


Figure 90: Variation de V_{10} et V_{90} en fonction de l'épaisseur des films PDLC.

La figure 90 montre la variation de la tension seuil (V_{10}) et la tension de saturation (V_{90}) en fonction de l'épaisseur des films PDLC. Comme nous pouvons le constater, V_{10} et V_{90} sont pratiquement identiques pour les films de 9 et 10 μm . Puis ces valeurs augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur des films PDLC. Pour commuter un film de 10 μm de l'état OFF à l'état ON, il faut appliquer une tension de 20 V et pour un film de 20 μm , il faut appliquer une tension de 50 V. Ces valeurs restent faibles par rapport à celles obtenues avec CL3 et identiques à celles obtenues avec CL2.

c) Variation de l'hystérésis (ΔV_{50})

Sur la figure 91 sont représentées la variation de l'hystérésis en fonction de l'épaisseur des films PDLC.

Pour des épaisseurs inférieures ou égales à 14 μm , l'hystérésis varie très peu (entre 5 et 7 V) puis elle augmente avec l'augmentation de l'épaisseur pour atteindre une valeur de 13 V pour un film de 20 μm . Cette valeur reste faible si on la compare à celle obtenue avec CL3 ($\Delta V_{50} = 33$ V pour un film de 20 μm).

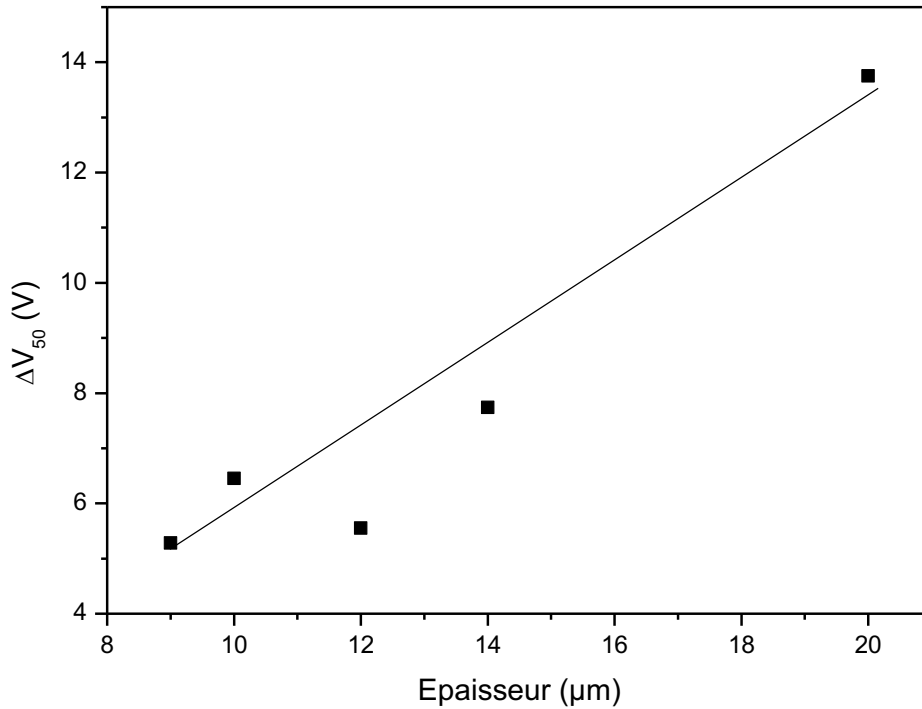


Figure 91: Variation de l'hystérésis (ΔV_{50}) en fonction de l'épaisseur des films PDLC.

d) Effet mémoire

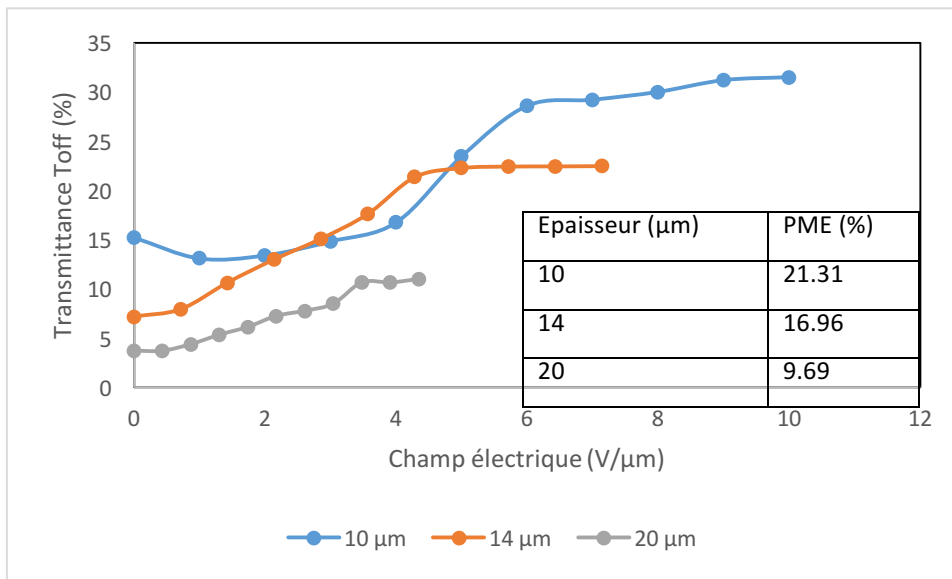
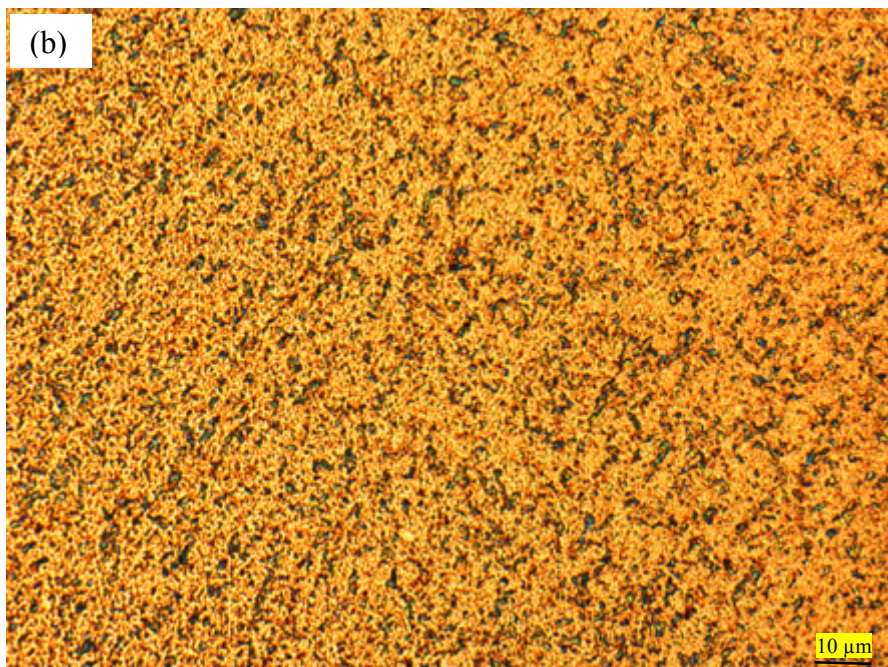
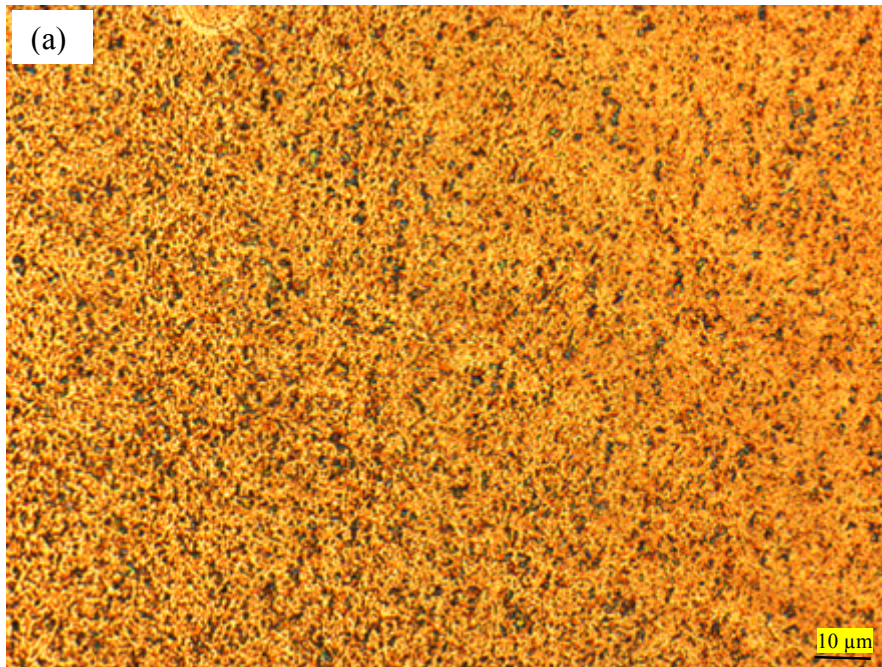


Figure 92: Transmittance T_{OFF} finale après application de champ électrique multiple.

La figure 92 montre l'évolution de la transmittance (T_{OFF} final) de trois films PDLC de différentes épaisseurs. Comme nous pouvons le constater, le plateau est atteint pour les films 14 μm et 20 μm après 70 V. En revanche, pour le film de 10 μm, nous n'avons pas pu atteindre ce plateau car le film PDLC se fissure lors de l'application d'une tension de 100 V, par contre l'évolution de T_{OFF} finale évolue très lentement 70 V. Cependant, l'effet mémoire permanent

(PME) reste faible pour les différents échantillons (entre 10 et 21 %), et nous avons remarqué que cet effet disparaît après quelques heures et le film redevient opaque (observation à l'œil nu).

e) Morphologie des films PDLC



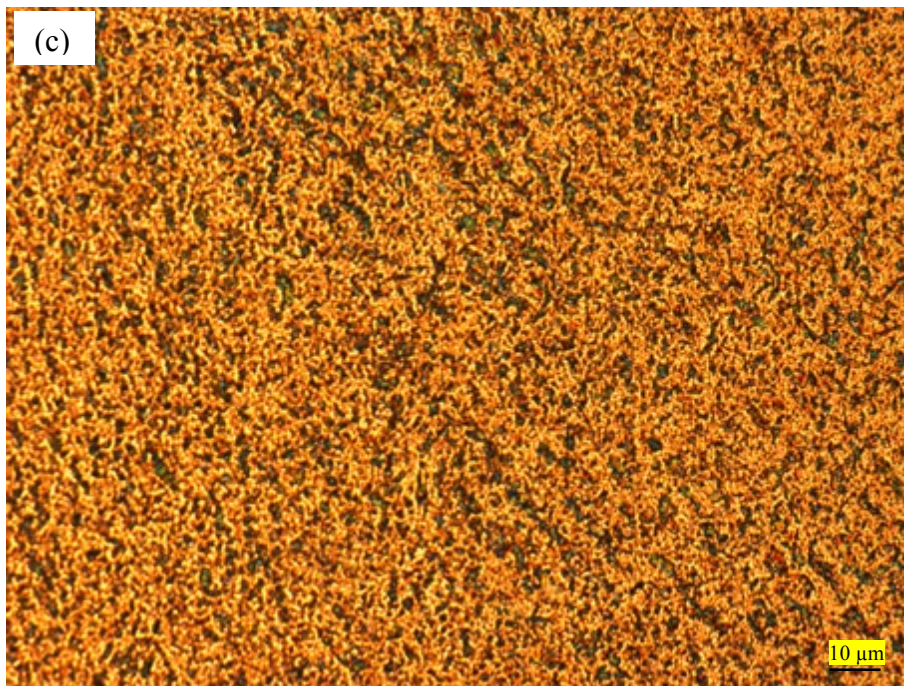


Figure 93: Photos MOP des films PDLC élaborés CL5 : a) 10 μm , b) 14 μm et c) 20 μm .

Sur la figure 93 sont représentées les photos MOP des films PDLC élaborés avec un mélange cristaux liquides recyclés (CL5) avec une concentration de 60 % en CL5 et 40 % en mélange monomérique et photo-amorceur.

Les zones en bleu-vert représentent les domaines de cristaux liquides qui sont piégés entre les chaînes de polymère. Nous pouvons constater que les gouttelettes de cristaux liquides sont distribuées d'une façon homogène sur l'ensemble de la surface pour tous les films quel que soit l'épaisseur. La taille des gouttelettes sur ces films apparaît plus grosse si on les compare aux celles des films obtenus avec CL2 et CL3. Nous pouvons remarquer aussi l'absence de gros domaine de CLs observés pour les films élaborés avec le CL2.

Conclusions

Les films PDLC élaborés avec le mélange de cristaux liquides recyclés CL5 représentent de bonnes propriétés électro-optiques avec une transmittance à l'état ON élevée (90 % pour un film d'épaisseur 14 μm) pour une tension de commutation de l'état OFF à l'état On faible, environ 30 V. La transmittance à l'état OFF reste faible pour un film épais (<5 %) et un peu plus élevée pour un film plus mince (10 μm), $T_{\text{OFF}} \approx 15\%$. Les différents films PDLC présentent un effet mémoire faible.

4. Système PDLC avec le mélange CL6

Avec ce mélange de cristaux liquides recyclés CL6, les films PDLC ont été préparés avec la formulation suivante :

{ 65 % de mélange de cristaux liquides recyclés CL6
 { 35 % de mélange monomérique/photo-amorceur (50 % HEMA + 50 % DEAEMA)

Les films PDLC ont été réalisés dans les mêmes conditions qu'avec les mélanges CL2, CL3 et CL5.

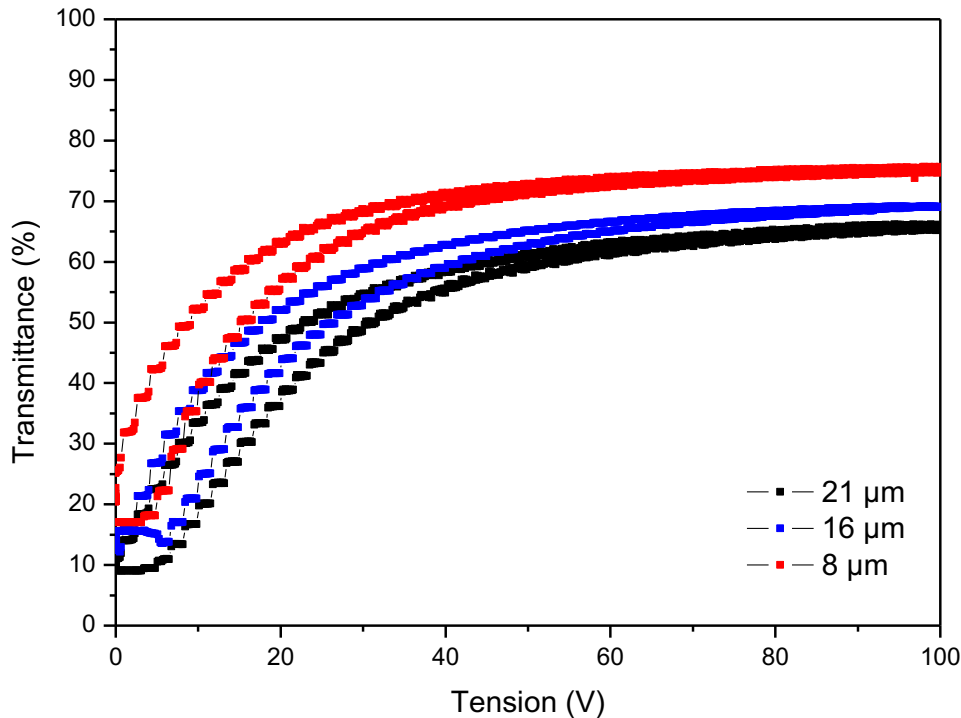


Figure 94: Réponses électro-optiques pour différentes épaisseurs du film PDLC élaboré avec le mélange CL6.

La figure 94 montre la comparaison entre les courbes électro-optiques pour différentes épaisseurs de film PDLC. A l'état ON, la transmittance diminue avec l'augmentation de l'épaisseur (75 % pour un film de 8 µm et 65 % pour un film de 21 µm), ces valeurs sont moins élevées par rapport à celles obtenues avec les autres mélanges de cristaux liquides (CL2, CL3 et CL5). Nous pouvons remarquer aussi que la courbe de descente revient pratiquement à son point de départ, il y a un certain écart entre le T_{OFF} initial et le T_{OFF} final, mais qui reste très faible. La tension de commutation de l'état OFF à l'état ON est faible, environ 50 V pour un film de 21 µm.

Par ailleurs, la transmittance à l'état OFF diminue avec l'augmentation de l'épaisseur et elle est faible en général (T_{OFF} initial \leq 10 % pour un film de 8 µm), cette valeur augmente légèrement au fur et à mesure d'appliquer différents cycles de tension (augmentation due à l'effet mémoire).

a) Variation de T_{ON} et T_{OFF}

La figure 95 montre la variation de la transmittance à l'état ON (T_{ON}) et la transmittance à l'état OFF (T_{OFF}) en fonction de l'épaisseur de films PDLC.

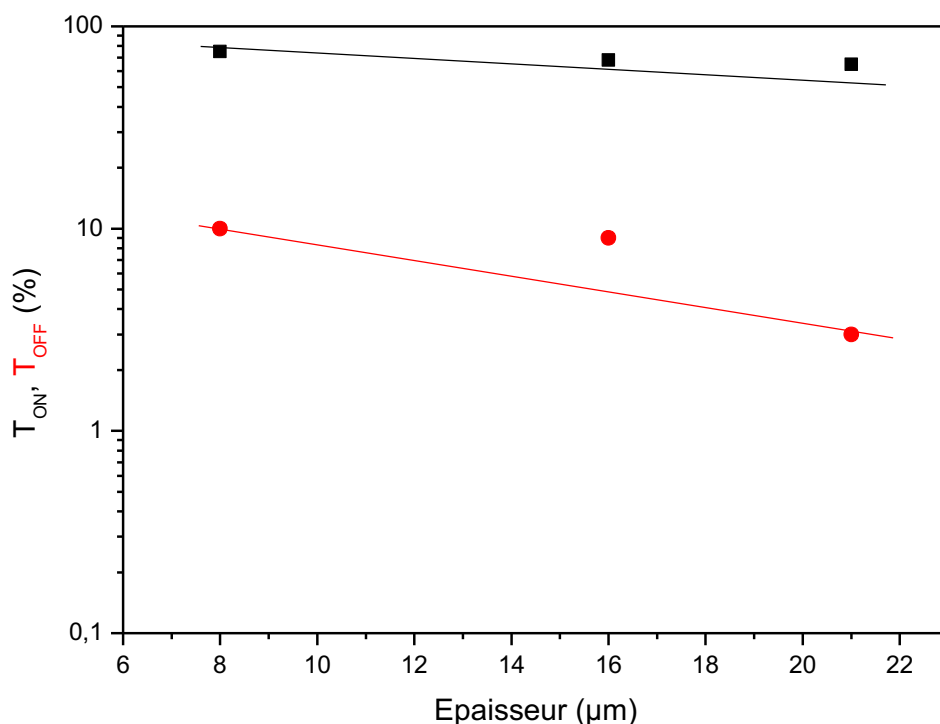


Figure 95: Variation de T_{ON} et T_{OFF} en fonction de l'épaisseur de film.

Comme attendu, la transmittance à l'état ON diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. Même constat avec la transmittance à l'état OFF qui est faible pour les films les plus épais. En revanche, les valeurs de T_{ON} sont moins élevées par rapport à celles obtenues avec les autres mélanges de cristaux liquides.

b) Variation de V_{10} et V_{90}

La figure 96 montre la variation de la tension seuil (V_{10}) et la tension de saturation (V_{90}) en fonction de l'épaisseur des films PDLC.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 96, la tension seuil augmente avec l'augmentation de l'épaisseur, ce qui est tout à fait logique, sauf que la valeur de V_{10} est identique pour les films 16 et 21 μm. Par contre les valeurs de la tension de saturation ne suivent pas cette logique, en effet, la tension de commutation du film de 16 μm est plus élevée ($V_{90} = 55$ V) de celle du film de 21 μm ($V_{90} = 45$ V). En pratique, les valeurs de tension pour la commutation de l'état OFF à l'état ON restent faibles.

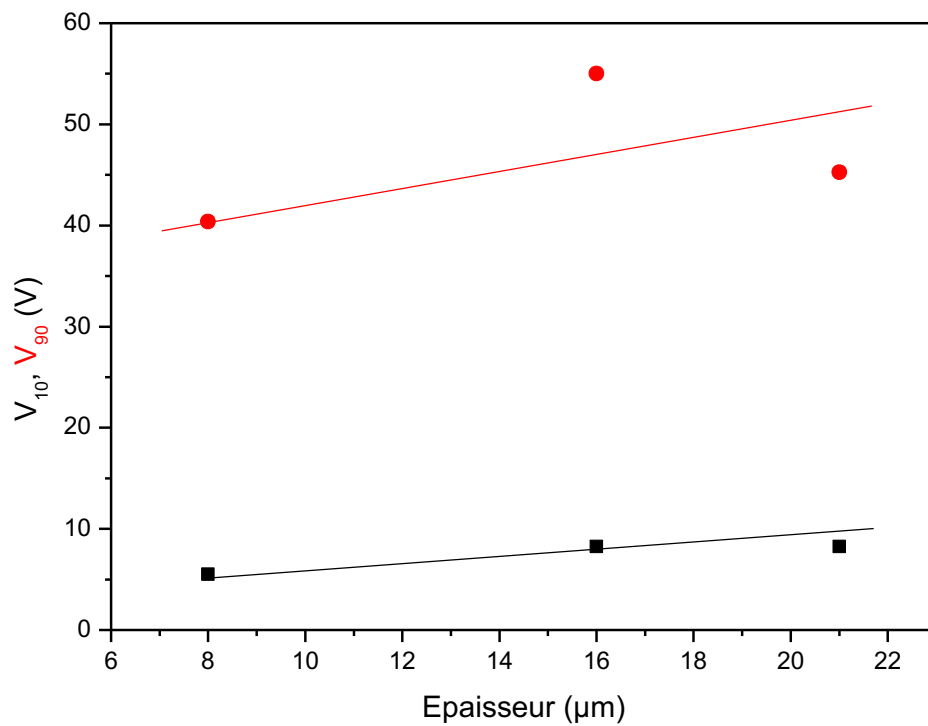


Figure 96: Variation de V_{10} et V_{90} en fonction de l'épaisseur des films PDLC.

c) Variation de l'hystérésis (ΔV_{50})

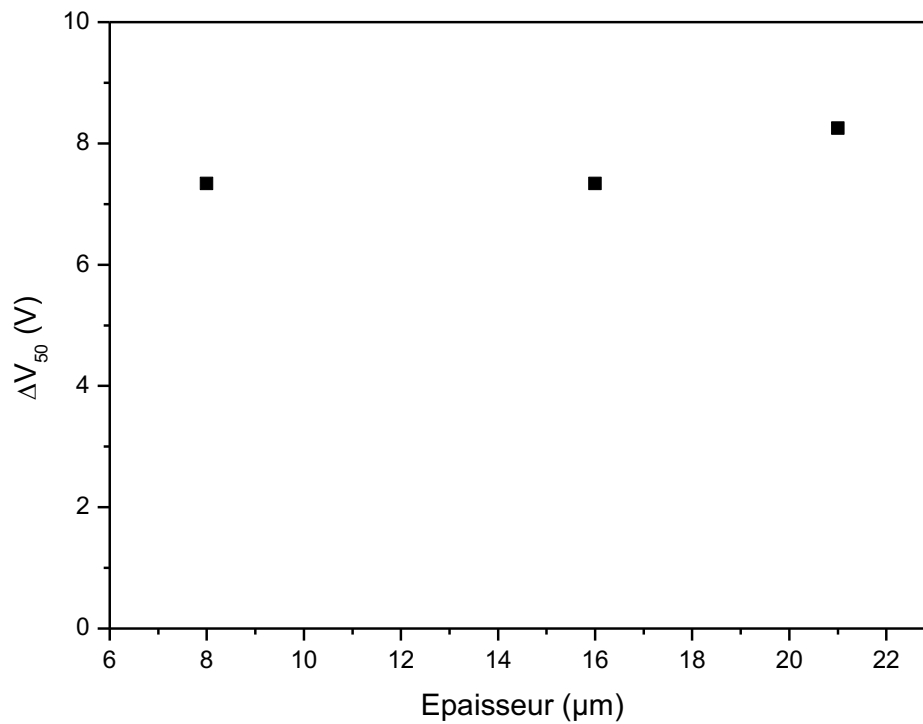


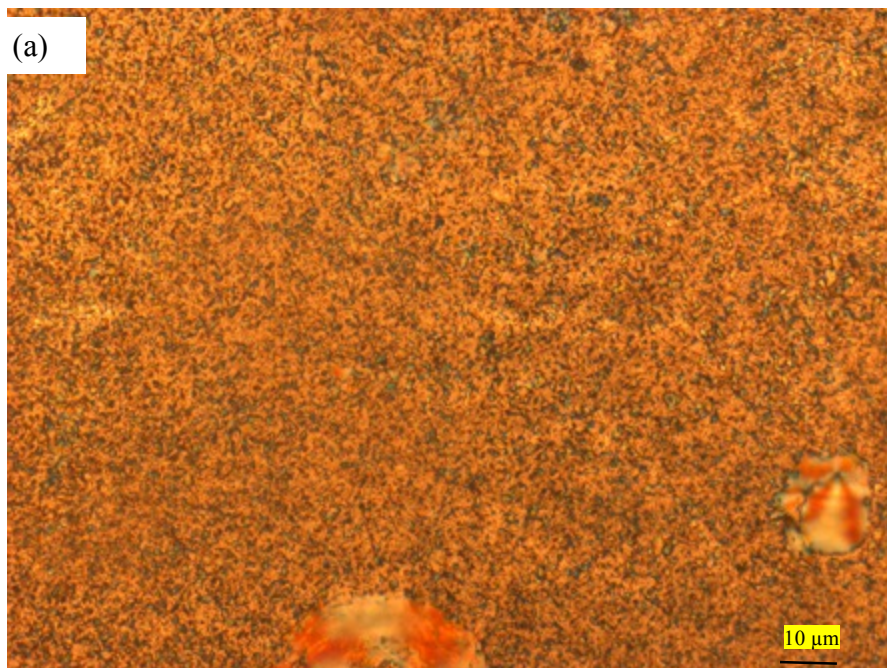
Figure 97: Variation de l'hystérésis (ΔV_{50}) en fonction de l'épaisseur des films PDLC.

Comme nous pouvons le constater sur la figure 97, l'hystérésis est pratiquement stable quel que soit l'épaisseur du film, les valeurs sont entre 7 et 8 V. le phénomène d'hystérésis est très étroit si on le compare à celui obtenu avec les mélanges CL3 et CL5 et similaire à celui obtenu avec le mélange CL2.

d) Effet mémoire

Comme nous avons pu le voir sur les courbes électro-optiques de la figure 94, les courbes de descente, une fois la tension est coupée, reviennent pratiquement à l'état initial (T_{OFF} initial) avec un léger décalage (T_{OFF} final). Ceci est dû à un très faible effet mémoire qui varie entre 2 et 8 %, et ce dernier disparaît après quelques heures, et les films redeviennent opaques.

e) Morphologie des films PDLC



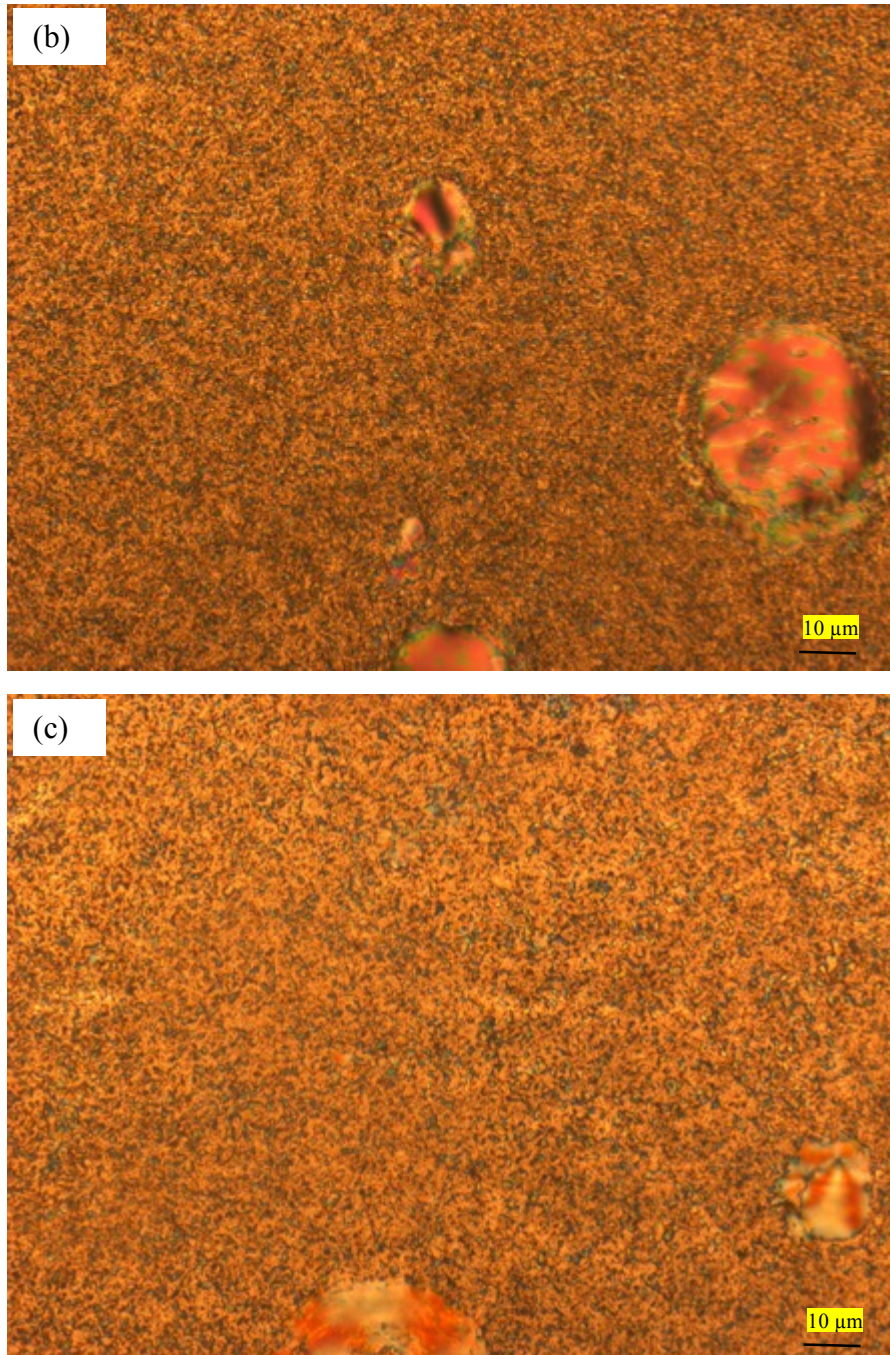


Figure 98: Photos MOP des films PDLC élaborés CL6 : a) 8 μm , b) 16 μm et c) 21 μm .

Sur la figure 98 sont représentées les photos MOP des films PDLC élaborés avec un mélange cristaux liquides recyclés (CL5) avec une concentration de 65 % en CL6 et 35 % en mélange monomérique et photo-amorceur.

Les zones en vert représentent les domaines de cristaux liquides qui sont piégés entre les chaînes de polymère. Nous pouvons constater que les gouttelettes de cristaux liquides sont réparties d'une façon homogène sur l'ensemble de la surface pour tous les films quel que soit l'épaisseur. La taille des gouttelettes sur ces films apparaît plus grosse si on les compare à celles des films

obtenus avec CL2 et CL3. Nous pouvons remarquer de gros amas de CLs observés aussi pour les films élaborés avec le CL2. Nous pouvons voir aussi que la taille et la forme des gouttelettes ne sont pas homogènes.

5. Comparaison des propriétés électro-optiques des films PDLC élaborés avec les différents mélanges de CLs recyclés

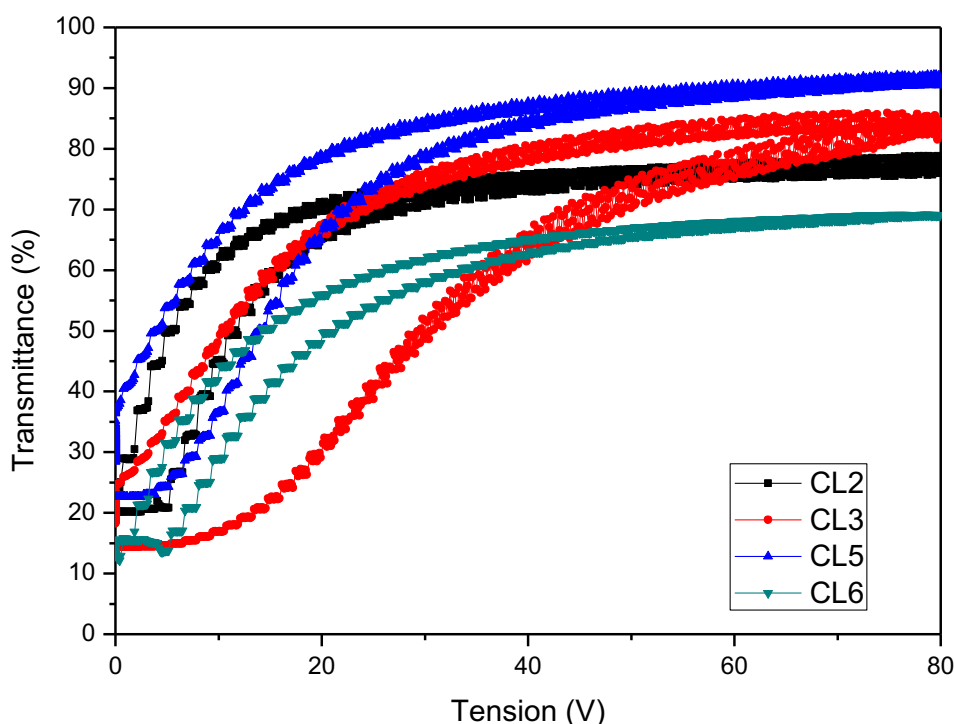


Figure 99: Réponses électro-optiques des films PDLC ayant une épaisseur de $15 \pm 1 \mu\text{m}$ élaborés avec les différents mélanges de cristaux liquides recyclés.

La figure 99 présente les courbes électro-optiques des films PDLC d'épaisseur $15 \pm 1 \mu\text{m}$ élaborés avec les différents mélanges de cristaux liquides recyclés (CL2, CL3, CL5 et CL6). Comme nous pouvons l'observer, le film PDLC élaborés avec CL3 présente une large hystérésis et une tension de commutation de l'état OFF à l'état ON très élevée ($\approx 70 \text{ V}$) et la transmittance à l'état ON est élevée aussi. Le film PDLC préparé avec CL5 présente aussi une large hystérésis si on la compare avec celle des films préparés avec CL2 et CL6 et moins importante à celle du film élaboré avec CL3. Les films élaborés avec CL2 et CL6 présente une faible hystérésis et une faible tension de commutation de l'état OFF à l'état ON. Le film préparé avec le mélange CL6 présente la plus faible transmittance à l'état ON ($T_{\text{ON}} = 68 \%$), et la valeur la plus élevée de T_{ON} est trouvé pour le film élaboré avec CL5 ($T_{\text{ON}} > 90 \%$).

Ces films PDLC de même épaisseur et sont élaborés dans les mêmes conditions (même matrice polymère, mêmes conditions de polymérisation...) présentent des réponses électro-optiques

différentes. Ceci est sûrement dû à la présence de molécules de cristaux liquides différentes d'un mélange à un autre car ces mélanges de cristaux liquides sont extraits de lots différents d'écrans LCD, de marques et de tailles différentes et qui peuvent contenir des centaines de molécules de cristaux liquides.

Tableau 23: Comparaison de propriétés électro-optiques des films PDLC (15 μ m) élaborés avec les différents mélanges de CLs recyclés.

Film PDLC élaboré avec	T _{ON} (%)	T _{OFF} initial (%)	T _{OFF} final (%)	V ₁₀ (V)	V ₉₀ (V)	Δ V ₅₀ (V)	PME (%)
CL2	79,27	5,22	18,7	6,66	21,11	4,44	18,2
CL3	82,81	7,99	13,85	14,17	52,08	18,33	7,83
CL5	90,91	7,17	21,37	5,48	30	7,74	16,95
CL6	68	9,65	10,78	8,25	45,25	7,34	1,94

Le tableau 23 donne les valeurs de différentes caractéristiques électro-optiques des différents films PDLC élaborés avec les différents mélanges de CLs recyclés. Les films préparés avec CL2 et CL5 présente un effet mémoire plus important par rapport à ceux préparés avec CL3 et CL6. Néanmoins, ces valeurs restent faibles et l'effet mémoire disparaît après quelques heures et les films PDLC redeviennent opaques. Le film PDLC élaboré avec CL3 présente une large hystérésis si on la compare aux autres films, et une tension de commutation (V₉₀ = 52 V) élevée aussi. La transmittance à l'état OFF (T_{OFF} initial) est pratiquement identique pour tous les films et elle est faible (<10 %) et elle augmente au fur à mesure que plusieurs cycles de tension sont appliqués (effet mémoire). La transmittance à l'état ON est généralement élevée, la valeur la plus faible a été trouvée pour le film PDLC élaboré avec le mélange CL6 mais qui reste correcte.

Conclusions

En comparant les propriétés électro-optiques des films PDLC élaborés avec les différents mélanges de CLs recyclés et dans les mêmes conditions, nous pouvons constater qu'il y a une légère différence en ce qui concerne la transmittance à l'état ON, la tension de commutation de l'état ON à l'état OFF et aussi l'hystérésis. En générale ces films présentent de bonnes propriétés électro-optiques et par ailleurs nous pouvons envisager une application à l'échelle industrielle pour fabriquer les vitrages à opacité contrôlée.

6. Effet de l'agent de réticulation sur les réponses électro-optiques des PDLC

Comme nous l'avons déjà présenté, les films PDLC élaborés avec les différents mélanges de cristaux liquides recyclés présentent une transmittance à l'état OFF qui n'est pas nulle, et cette dernière augmente au fur et à mesure que nous appliquons un champ électrique (effet mémoire).

Notre objectif est d'avoir une transmittance à l'état OFF nulle ou inférieure à 5% et d'éliminer l'effet mémoire.

Pour cela, nous avons ajouté un agent réticulant afin d'étudier son effet sur le T_{OFF} et sur l'effet mémoire des films PDLC. Dans cette étude, nous avons choisi le CL6 comme cristal liquide pour l'élaboration des films PDLC avec une concentration de 65 % massique. Pour le nouveau mélange précurseur (monomères/CL/PA), nous avons utilisé les mêmes monomères qu'auparavant (HEMA et DEAEMA : 50/50) et le même photo-amorceur (Darocur 1173 à 2%).

Nous avons utilisé comme agent de réticulation un difonctionnel : éthylène glycol diméthacrylate, l'EGDMA a été ajouté au monomère HEMA à hauteur de 1%, sachant que l'EGDMA est présent dans le HEMA comme impureté (<0.2 %).

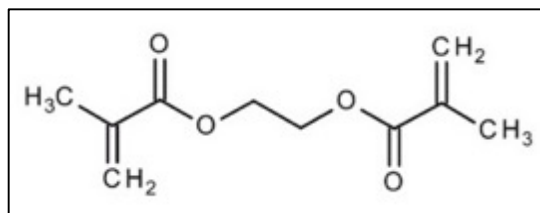


Figure 100: Structure chimique de l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA).

L'élaboration des films PDLC a été réalisée dans les mêmes conditions qu'auparavant (lampe LC3, temps de polymérisation 15 minutes et la distance entre la fibre optique de la lampe et l'échantillon est de 3 cm).

L'ajout de l'agent réticulant au mélange précurseur permet d'obtenir un réseau tridimensionnel lors de la polymérisation.

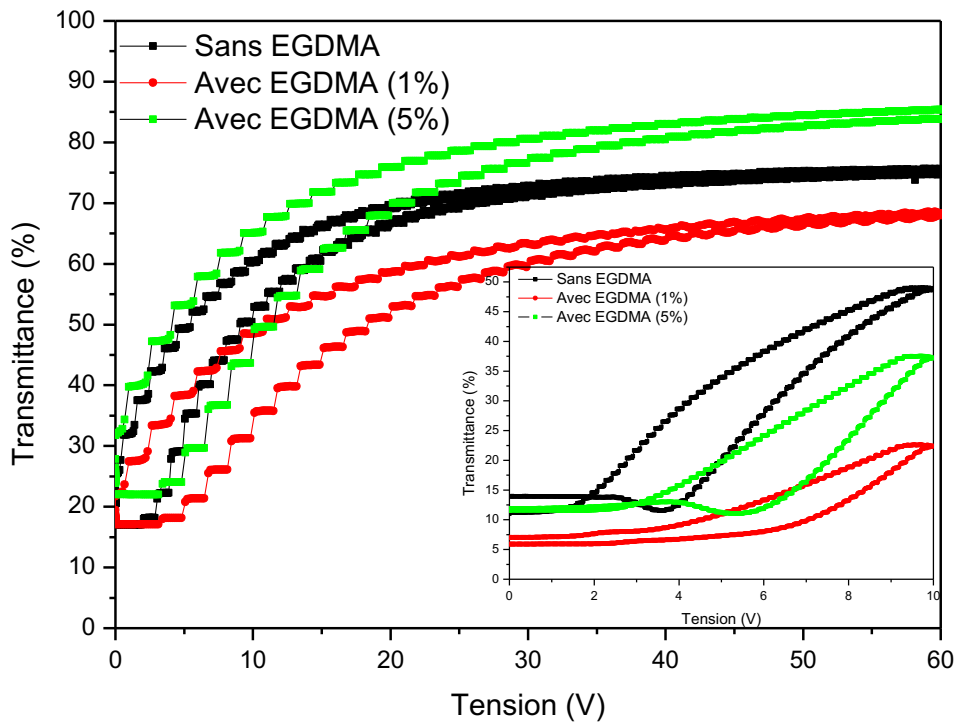


Figure 101: Réponses électro-optiques d'un film PDLC dans et avec l'ajout de l'agent réticulant (EGDMA) à tension initiale (10 V) et tension finale (60 V). L'épaisseur du film 8 μm .

La figure 101 montre la comparaison entre les réponses électro-optiques d'un film PDLC de 8 μm avec et sans l'ajout de l'agent réticulant (EGDMA). Comme nous pouvons l'observer sur les courbes électro-optiques à tension initiale (10 V), la transmittance à l'état OFF est trois fois plus faible dans le cas du film élaboré avec l'ajout d'EGDMA ($T_{\text{OFF}} \approx 5\%$) comparé au film élaboré sans l'agent réticulant ($T_{\text{OFF}} \approx 15\%$). En revanche, dans le cas du film élaboré sans l'agent réticulant, nous pouvons observer sur la courbe électro-optique à tension initiale (10 V), que la courbe de descente revient à une valeur de T_{OFF} finale plus faible que celle de début (la courbe de montée). Dans ce cas, nous avons remarqué qu'au fur et à mesure qu'un cycle de tension est appliqué au film, ce phénomène disparaît et un effet mémoire apparaît et le T_{OFF} final réaugmente (voir courbe électro-optique à tension finale (60 V)).

Par contre, en augmentant la concentration de l'agent réticulant à 5 %, nous pouvons remarquer sur les courbes électro-optiques à tension initiale (10 V) que le T_{OFF} est plus élevée par rapport au film élaboré avec l'ajout de 1 % d'EGDMA et presque identique si on le compare au film élaboré sans ajout d'EGDMA. Le T_{OFF} final augmente en appliquant un cycle de tension ce qui est dû à l'effet mémoire.

Dans le cas du film élaboré en ajoutant 1 % d'EGDMA, la transmittance à l'état OFF était faible avant d'appliquer un champ électrique (T_{OFF} initial $\approx 4\%$), puis elle augmente au fur et à mesure

qu'un cycle de tension est appliqué pour atteindre un T_{OFF} final équivalent à celui du film élaboré sans EGDMA (voir figure 101 : courbe électro-optique à tension finale (60 V)), ceci est dû à l'effet mémoire.

Conclusion

Avec l'ajout de l'EGDMA à 1% , nous avons pu amélioré le T_{OFF} initial (< 5 %), par contre le T_{OFF} final augmente avec l'application du champ électrique. Malheureusement, l'ajout de l'EGDMA n'a aucun effet sur l'effet mémoire.

Partie II: Propriétés tribologiques des cristaux liquides recyclés

I. Introduction

La présence de frottement dans un contact glissant entraîne une perte d'énergie mécanique qui se transforme en chaleur. D'autre part, il entraîne une détérioration des surfaces par usure, fissuration thermique, fatigue, etc. Une étude menée par Holmberg et al. [152] a montré que dans une voiture moyenne roulant à 60 km/h, les pertes par frottement représentaient 33% de l'énergie mécanique fournie par le moteur. Pour l'année 2009, 208 milliards de litres de carburant auraient été brûlés pour surmonter les frictions. Il est facile de comprendre les avantages de la tribologie et du contrôle de la friction, tant sur le plan économique qu'écologique. Il est donc utile de pouvoir proposer des solutions pour limiter le frottement et ses conséquences.

La lubrification est certainement le moyen le plus efficace et le plus utilisé pour limiter les frottements et ses conséquences. Il est rapporté que les cristaux liquides (CLs) peuvent être utilisés comme lubrifiant ou additif de lubrifiant pour obtenir une bonne lubrification [153, 154]. Les cristaux liquides sont des substances qui présentent une structure flexible (chaîne alkyle) et une structure rigide (groupe biphényle, cyclohexane, benzène ...) [155]. Les cristaux liquides ont les caractéristiques de fluidité d'un liquide et les caractéristiques d'élasticité d'un solide cristallin dans la direction perpendiculaire à l'écoulement et présentent des structures en couches [157] améliorant à la fois une résistance élevée à l'usure et un faible coefficient de frottement. Ainsi, les CLs ont été discutés pendant près de 30 ans pour des applications tribologiques. Le Symposium "Tribologie et état cristallin liquide" à la 198^{ème} American Chemical Society Meeting de 1990 a été consacré à ce sujet [157]. Il a été montré que les fluides mésogènes (MF) ou les CLs testés dans différents systèmes tribologiques sous une large gamme de contraintes présentaient une faible friction ($\mu \approx 0,005$) [158, 159]. Une revue des derniers développements des lubrifiants à cristaux liquides est résumée par Carion et al. [160]. En utilisant les cristaux liquides comme lubrifiants [161-163] ou comme additifs dans les huiles de base [156], [160, 161], une réduction de la friction et de l'usure a été observée.

Les premières études de lubrification avec les cristaux liquides ont été réalisées avec des cristaux liquides optimisés pour des applications optiques. Les premiers cristaux liquides pour applications tribologiques ont été synthétisés par Eidenschink [166] (Nematel GmbH, Mayence, Allemagne), et ce dernier a montré un frottement ultra-faible ($\mu < 0,005$) [167, 168]. Les mécanismes qui conduisent à des coefficients de frottement très bas ne sont pas totalement élucidés. Il a été montré que l'application d'une force externe et d'une contrainte de cisaillement induit un ordonnancement moléculaire des molécules de CLs [141, 169] et c'est ça qui est à l'origine du très faible coefficient de frottement.

La relation entre la structure chimique et cristalline liquide et les propriétés tribologiques ont été étudiées par Mori et al. [161]. Ils ont montré que le comportement tribologique n'est lié qu'à la structure moléculaire de la partie rigide des molécules de cristal liquide. Récemment, Amann et al. [167] ont étudié l'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur le comportement tribologique. Ils ont rapporté que seules les molécules ayant une petite chaîne alkyle peuvent conduire à un frottement ultra-faible ($<0,005$), et la position de la chaîne alkyle n'a pas d'influence significative sur le COF (coefficient de frottement).

Le coût élevé des cristaux liquides, conçus et synthétisés avec la grande pureté requise pour les applications d'affichage, a jusqu'ici empêché le développement commercial de lubrifiants à cristaux liquides pour les machines et les appareils mécaniques. Notre stratégie pour réduire les coûts, est l'utilisation de cristaux liquides recyclés à partir d'écrans LCD en fin de vie comme lubrifiants ou additifs de lubrifiants dans les huiles. Par conséquent, les traitements thermiques de ces molécules (appliquées jusqu'à présent) qui génèrent des produits toxiques pour l'environnement et la santé humaine peuvent être évités.

Pour ce but, nous avons étudié les propriétés tribologiques des cristaux liquides recyclés issus des écrans LCD en fin de vie. L'étude tribologique a été réalisée avec un mélange de cristaux liquides recyclés seul et dispersé dans une huile polyalphaoléfine à différents pourcentages. Au cours de cette étude, nous avons suivi l'évolution du coefficient de frottement. Nous nous sommes également intéressés aux propriétés anti-usure de ces cristaux liquides recyclés.

II. Partie expérimental

L'étude de faisabilité a été menée par le Pr. Fabrice DASSENOY du laboratoire de tribologie et dynamique des systèmes (LTDS) de l'Ecole Centrale de Lyon. Deux mélanges de cristaux liquides recyclés (CL2 et CL3) ont été testés, soit seuls, soit dispersés dans une huile polyalphaoléfine (PAO).

1. Réactifs et matériaux

- Les cristaux liquides : dans cette étude, nous avons utilisé deux mélanges de cristaux liquides recyclés dont les propriétés physiques et chimiques ont été déjà présentées dans le chapitre III. Il s'agit des mélanges CL2 et CL3.
- De l'huile synthétique (Groupe IV) de polyalphaoléfine (PAO) a été utilisée comme huile de base. Les propriétés de l'huile sont énumérées dans le tableau 24:

Tableau 24: Propriétés physiques de la PAO utilisée.

Viscosité cinématique à 40 °C	30,5
Viscosité cinématique à 100 °C	5,9
Densité (Kg/m^3)	826

- Les billes et les disques utilisés pour les essais tribologiques sont en acier 100Cr6 (AISI 52100) avec la même rugosité de surface d'environ $R_a = 20$ nm et une dureté de 800 HV. Le diamètre de la bille était de 6 mm tandis que le disque avait un diamètre de 9,8 mm. Avant l'essai, les échantillons ont été nettoyés dans un bain à ultrasons avec trois solvants différents (acétone, éthanol et heptane) pendant 15 minutes chacun. Après l'essai, les échantillons ont été essuyés avec un tissu imbibé d'heptane afin d'éliminer l'huile résiduelle des surfaces.

2. Méthodologie

La méthodologie adoptée pour l'étude des propriétés tribologiques des cristaux liquides recyclés consiste dans un premier temps à évaluer les propriétés tribologiques (frottement et usure) des cristaux liquides purs à température ambiante en régime de lubrification limite. Et dans un deuxième temps, de les disperser dans une huile de base (PAO6), puis évaluer les propriétés tribologiques des différentes dispersions. A l'issue de chaque test, les zones de contacts sont observées en microscopie optique pour la caractérisation des surfaces.

3. Préparation des dispersions

L'huile de référence utilisée pour préparer toutes les dispersions est la polyalphaoléphine (PAO6). Les dispersions sont composées uniquement d'huile de base et de cristaux liquides. Nous avons préparé plusieurs solutions de CLs/PAO à différents pourcentages de CLs recyclés. Pour s'assurer que les cristaux liquides soient bien dispersés dans l'huile de base, nous avons placé chaque dispersion dans un bac à ultrason pendant 15 minutes avant chaque test de frottement.

Cinq dispersions ont été étudiées : PAO6 + 1 % CLs, PAO6 + 20 % CLs, PAO6 + 40 % CLs, PAO6 + 60 % CLs, PAO6 + 80 % CLs. Leurs propriétés tribologiques ont été évaluées par rapport à celle de l'huile de base seule (PAO6) considérée comme référence et comparées aussi à celles de cristaux liquides recyclés seuls (purs).

4. Dispositifs expérimental

Les essais de frottement ont été effectués en utilisant un tribomètre linéaire à mouvement alternatif ayant une configuration la bille/plan représenté sur la figure 102.

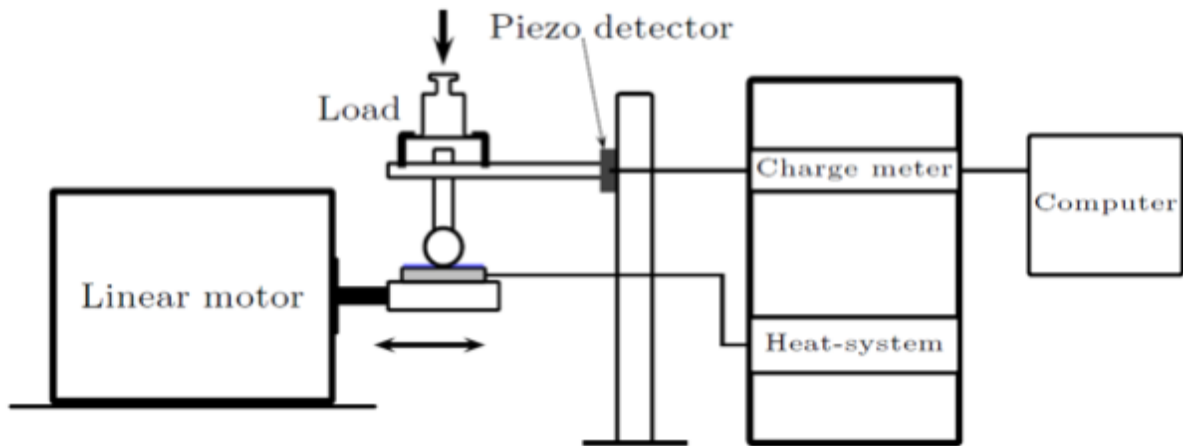


Figure 102 : Schéma d'un tribomètre linéaire.

Les essais tribologiques sont effectués en régime de lubrification limite et à température ambiante. Les conditions de frottement utilisées sont les suivantes : une vitesse de 3 mm/s, une longueur de trace de 3 mm, un nombre de cycles de 1800 et une force normale de 2 N équivalente à une pression de contact de 0,8 GPa. Les essais tribologiques sont réalisés avec des plans et des billes en acier 100Cr6 (AISI 52100). Chaque lubrifiant a été testé au moins trois fois et la courbe de frottement a été directement enregistrée par le logiciel pendant l'essai comme moyenne des valeurs pour chaque longueur de course. Les mesures du coefficient de frottement à l'état stationnaire ont été prises comme moyenne des valeurs obtenues après les 500 premiers cycles. Ces premiers cycles ont été considérés comme du rodage. Les coefficients d'usure ont été calculés en fonction du diamètre de la cicatrice d'usure de la bille, de la charge appliquée et de la distance de glissement. Chaque expérience est répétée trois fois afin d'étudier la reproductibilité des essais.

Tableau 25: Conditions expérimentales des expériences tribologiques.

Charge (N)	Pression de contact Hertzienne (GPa)	Diamètre de contact Hertzien (μm)	Régime de lubrification (λ)
2	0,8	66,5	0,25 (conditions limites)

A l'issue de chaque test, les zones de contacts sont observées en microscopie optique (Olympus®) après un nettoyage à l'heptane.

Les réponses en termes de frottement et d'usure sont étudiées. Les résultats en usure sont évalués en mesurant en microscopie optique le diamètre de la trace d'usure de la bille à l'issue de chaque test.

Remarque : température ambiante est entre 20 et 25 °C.

III. Résultats et discussion

1. Propriétés tribologiques des cristaux liquides purs (seuls) à température ambiante

Dans un premier temps, nous avons choisi d'étudier les propriétés tribologiques (frottement et usure) de deux mélanges de cristaux liquides recyclés (CL2 et CL3) à température ambiante et comparer leurs propriétés avec celle de la PAO6 dans les mêmes conditions.

a) Coefficient de frottement

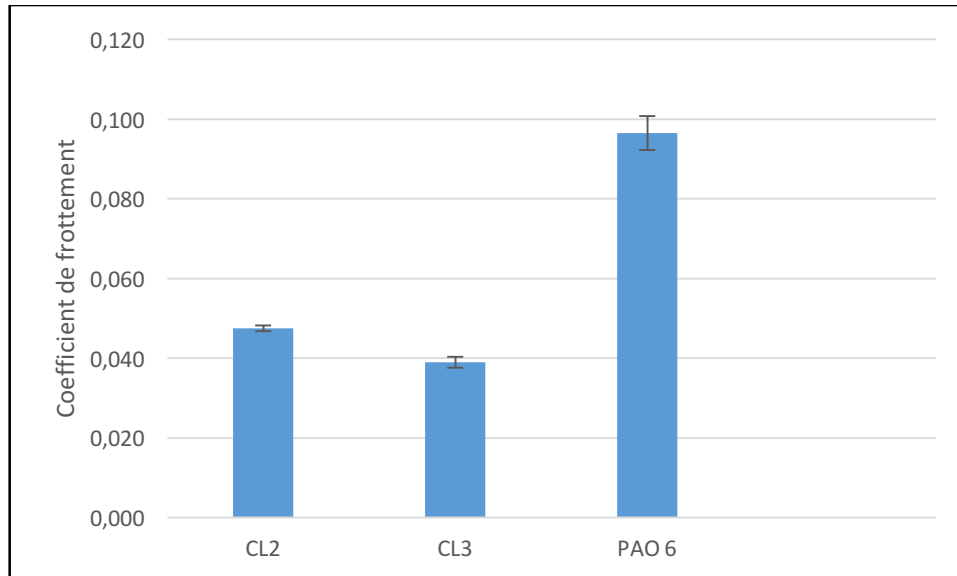


Figure 103: Coefficient de frottement d'une surface en acier lubrifiée par : PAO6, CL2 et CL3.

La valeur du coefficient de frottement a été calculée en divisant la valeur de la force de frottement, remise à l'échelle par le programme de fonctionnement, par la valeur de la charge utilisée.

$$\text{Coefficient de frottement } \mu = \frac{\text{force de frottement } F}{\text{charge appliquée } N} \quad (\text{Eq.35})$$

(à une vitesse de glissement donnée).

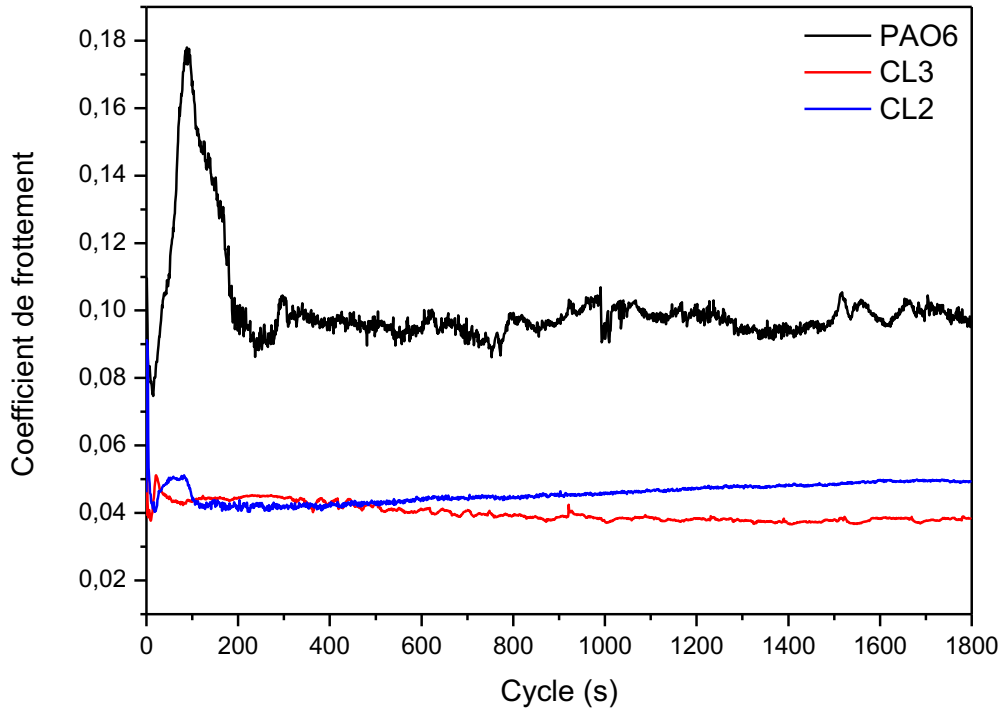


Figure 104: Evolution du coefficient de frottement d'un contact en acier lubrifié par une huile de base pure (PAO6), de CL2 et de CL3 ($P = 0.8 \text{ GPa}$, $v = 3 \text{ mm/s}$, température ambiante).

La figure 104 montre l'évolution du coefficient de frottement des cristaux liquides seuls et PAO6 seule. Les tests sont effectués dans un régime de lubrification limite et à température ambiante. Nous constatons que les deux mélanges de cristaux liquides CL2 et CL3 utilisés seuls contribuent à une réduction importante du coefficient de frottement par rapport l'huile de base (PAO6). Cela confirme l'efficacité des cristaux liquides en tant que réducteur de frottement en régime de lubrification limite. Cependant, nous pouvons remarquer que le coefficient de frottement des deux mélanges de cristaux liquides n'évolue pas de la même manière en fonction du nombre de cycles. En présence de CL2, le coefficient de frottement est inférieur à 0,05 durant les 1000 premiers cycles puis augmente et se stabilise à 0,05. En présence de CL3, le coefficient de frottement est plus faible (de l'ordre de 0,04), il commence à 0,05 puis diminue progressivement durant les cycles.

En effet, les propriétés tribologiques des lubrifiants dépendent de leur structure. Les lubrifiants solides sont habituellement utilisés en tant que composés ayant une structure en couches, par exemple le graphite ou le disulfure de tungstène WS₂. Une disposition en couches d'atomes dans le réseau cristallin permet la formation d'un plan de glissement de la fonction de protection. Les cristaux liquides, qui sont caractérisés par l'arrangement d'orientation des molécules ainsi que par une sorte d'ordre de position, peuvent jouer le même rôle. Ils peuvent être encore plus

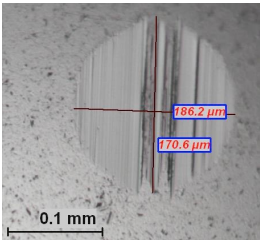
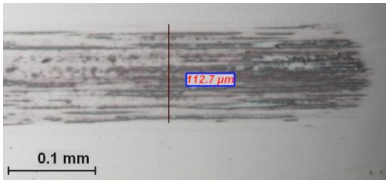
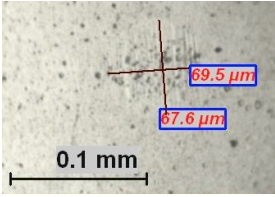
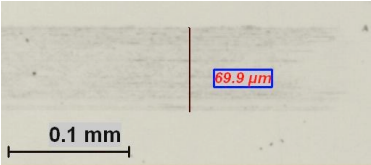
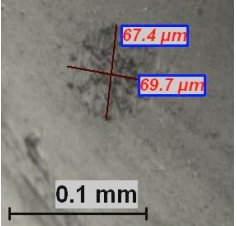
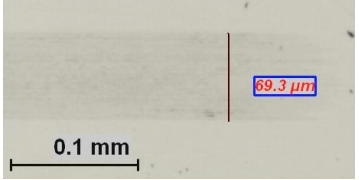
utiles en raison de la présence de groupes polaires dans les composés mésogènes, ce qui entraîne une meilleure adsorption sur la surface de l'acier. Cet effet permet la formation de plan de glissement encore plus facile et ce plan peut également avoir un rôle protecteur. Wazynska et al.[170] ont montré que la surface en acier lubrifiée par un cristal liquide, ce dernier remplit les microrugosités de surface. Ceci est très important pour le processus de frottement car de cette manière la couche du cristal liquide peut minimiser l'énergie pendant le frottement provoquant ainsi la diminution du coefficient de frottement.

De plus il a été montré par Idziak et al. que des phases plus ordonnées du cristal liquide peuvent être induites sous une contrainte de cisaillement. D'autres auteurs [158] ont montré que les interactions chimiques et physiques du fluide mésogène avec la surface induisent une modification des paramètres rhéologiques du fluide mésogène et que, par conséquent, le comportement tribologique est fortement affecté. C'est pour cette raison que nous avons étudié les propriétés rhéologiques des cristaux liquides et les mélanges CLs/PAO6 à 25 °C et à 90 °C pour voir la relation entre viscosité et comportement tribologique de ces derniers.

b) L'usure

Afin de quantifier l'usure générée lors de ces essais, des observations optiques des surfaces usées ont été réalisées à l'issu des expériences. Le tableau 26 présente les traces d'usure obtenues pour les cristaux liquides seuls (CL2 et CL3) et pour l'huile de base pure (PAO6).

Tableau 26: Diamètres des traces d'usure mesurés sur les billes et les plans à l'issu des tests de frottement réalisés avec des cristaux liquides seuls (CL2 et CL3) et PAO6 seule.

Lubrifiant	Bille	Plan
PAO6		
CL2		
CL3		

Nous pouvons clairement constater que les cristaux liquides permettent de réduire de manière assez nette l'usure des pièces. L'usure observée est faible voire quasi-nulle si l'on compare le diamètre d'usure des surfaces lubrifiées avec les cristaux liquides seuls à celui du contact Hertzien (66,5 μm). En effet, le diamètre de la trace d'usure reste stable et extrêmement bas (69,5x67,6 μm) pour la surface lubrifiée avec CL2 et (67,4 x 69,7 μm) pour CL3 en comparaison de la PAO6 seule (186,2 x 170,6 μm).

En ce qui concerne l'état de surface des plans lubrifiés, nous pouvons remarquer la présence d'un film noir d'une largeur de 112,7 μm sur la surface lubrifiée avec PAO6 seule. Sur les surfaces du plan lubrifiées avec les cristaux liquides seuls (CL2 et CL3), aucune rayure n'est visible et on constate uniquement la présence d'un tribofilm très mince de couleur homogène d'une largeur presque égale au diamètre de Hertz.

Le taux d'usure ($\mu\text{m}^3/\text{Nm}$) est calculé par la formule suivante :

$$\text{coefficient d'usure} = \frac{V}{F \cdot s} \quad (\text{Eq.36})$$

Avec :

V : est le volume qui a été usé dans la balle et il est approché avec le volume d'un capuchon de sphère.

F : est la charge appliquée (2N).

s : est la distance de glissement (5,4 m).

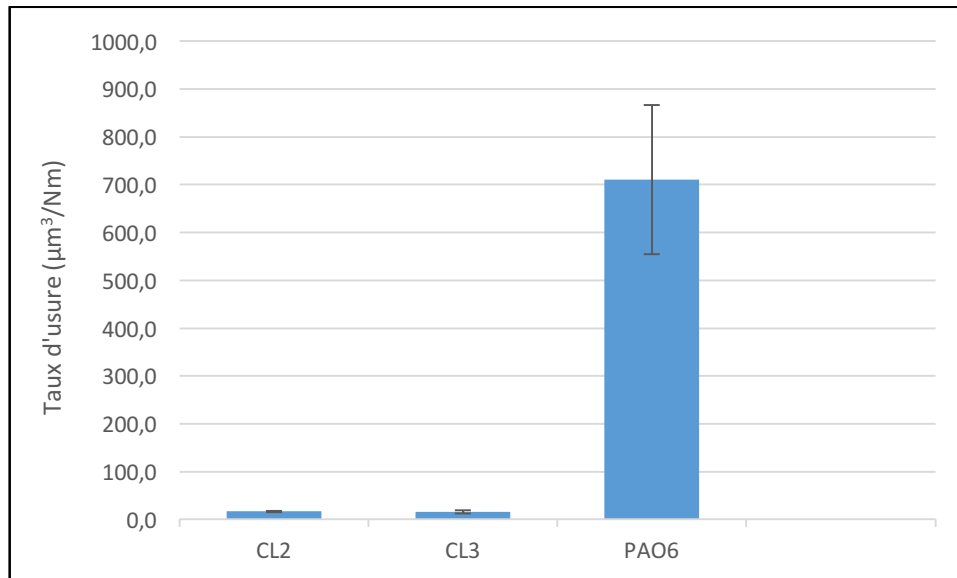


Figure 105: Taux d'usure des surfaces lubrifiées par PAO6, CL2 et CL3.

Sur la base de ces résultats, il apparaît clair que les deux mélanges de cristaux liquides recyclés sont très efficaces à froid (température ambiante) dès les premiers cycles de frottement comparé à l'huile de base seule.

Pour la suite des expériences, nous avons choisi de travailler uniquement avec un seul mélange de cristaux liquides recyclés (CL3) pour faire les dispersions et tester les cristaux liquides recyclés à haute température (90 °C).

2. Propriétés tribologiques des cristaux liquides recyclés purs (seuls) à haute température

a) Coefficient de frottement

La figure 106 montre l'évolution du coefficient de frottement des surfaces lubrifiées avec le mélange de cristaux liquides CL3 à température ambiante et à 90 °C (où les cristaux liquides sont à l'état isotrope). Nous pouvons constater qu'en augmentant la température, le coefficient de frottement montre des valeurs plus élevées comparé à celui obtenu à température ambiante. En effet, à température ambiante, les cristaux liquides sont à l'état nématique (état ordonné), où les molécules forment un film ordonné entre les deux surfaces qui sont en contact. En revanche, à 90 °C, les cristaux liquides sont à l'état isotrope (état désordonné des molécules), ce qui pourrait expliquer l'augmentation du coefficient de frottement, ce résultat est en parfait accord avec la littérature [171].

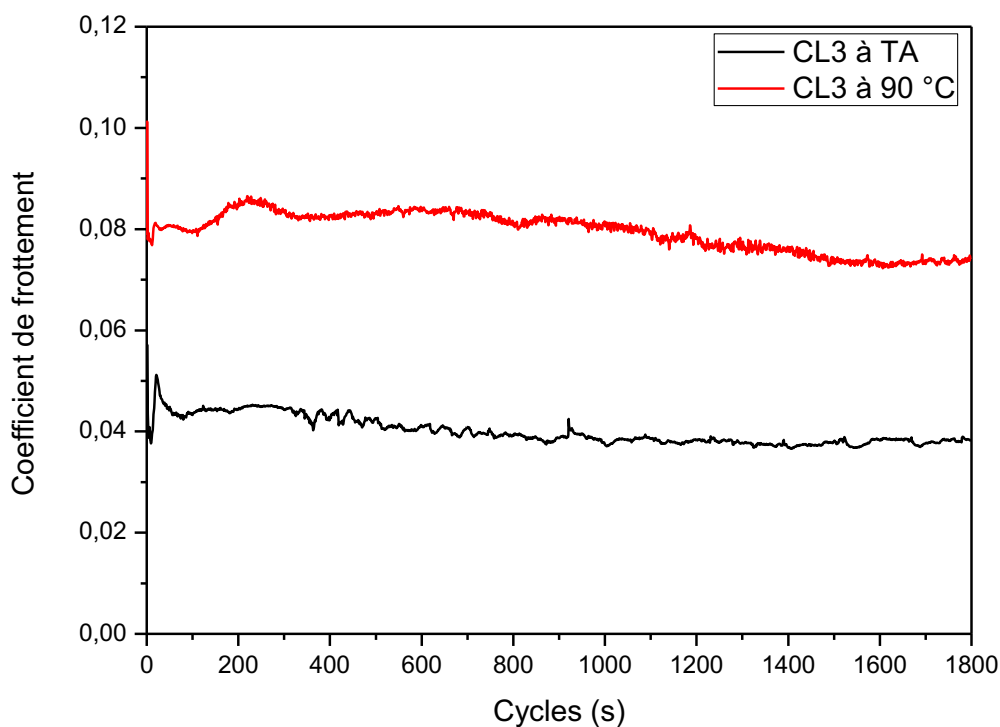


Figure 106: Evolution du coefficient de frottement d'un contact en acier lubrifié par CL3 à température ambiante et à 90°C ($P = 0,8 \text{ GPa}$, $v = 3 \text{ mm/s}$).

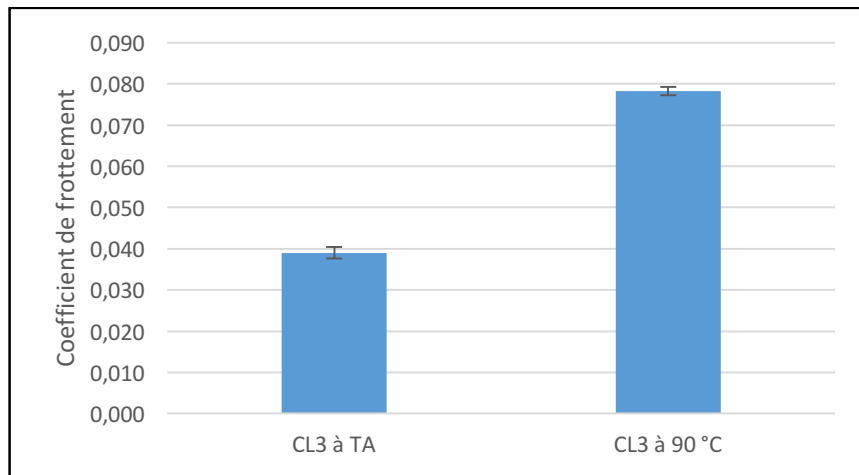


Figure 107: Coefficient de frottement d'une surface en acier lubrifiée par CL3 à température ambiante et à 90 °C.

b) L'usure

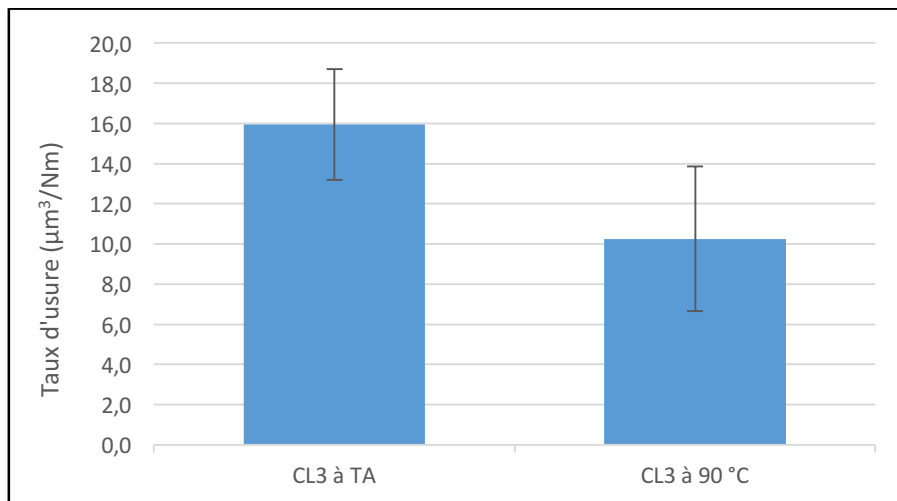
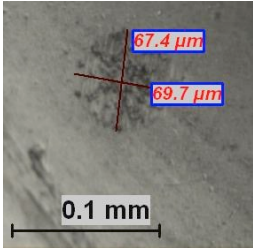
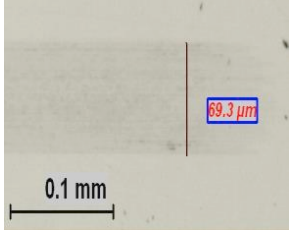
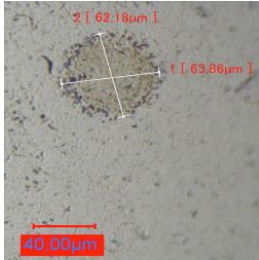
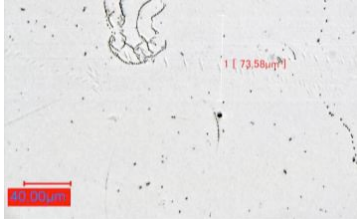


Figure 108: Taux d'usure des surfaces lubrifiées par CL 3 à température ambiante et à 90 °C.

La figure 108 montre le taux d'usure de la surface lubrifiée avec CL3 à température ambiante (CL3 est à l'état nématique) et à 90 °C (CL3 est à l'état isotrope). Nous pouvons constater que le taux d'usure est plus faible à 90 °C où les cristaux sont à l'état isotrope. Cela peut être expliqué par le fait qu'en appliquant une charge tribologique, les molécules de cristaux liquides sont emprisonnées entre deux surfaces en contact avec un très faible gap, ce qui conduit à des taux de cisaillement extrêmement élevés. Selon Amann et al. [154], ils supposent qu'à l'état isotrope, la phase mésogène est réalisée bien au-delà de la température de transition de phase intrinsèque en raison de la contrainte de cisaillement. D'où aucune usure n'a été observée sur les surfaces lubrifiées par les cristaux liquides à 90 °C (état isotrope).

Tableau 27: Diamètres des traces d'usure mesurés sur les billes et les plans à l'issu des tests de frottement réalisés avec des cristaux liquides CL3 à température ambiante et à 90 °C.

Température	Bille	Plan
20°C		
90 °C		

Comme nous pouvons le voir sur le tableau 27, la surface du plan lubrifiée avec CL3 après les essais de frottement à 90 °C ne montre aucune trace d'usure, même pas la trace du tribofilm observé sur le plan lubrifié avec CL3 à température ambiante. Et en ce qui concerne la bille, l'usure observée est faible voire quasi-nulle si l'on compare le diamètre de la trace lubrifiée par CL3 à 90 °C à celui du diamètre de Hertz.

3. Propriétés tribologiques des cristaux liquides en dispersion dans PAO6 à température ambiante

Jusqu'ici nous avons montré que les cristaux liquides recyclés ont de bonnes propriétés tribologiques (frottement et usure) à température ambiante. L'objectif est d'utiliser ces molécules en tant qu'additifs dans les huiles en préservant les mêmes propriétés qu'à l'état pur. Généralement, les additifs de lubrifiant sont ajoutés à hauteur de 1 %. C'est pour cette raison que nous avons choisi de commencer par étudier les propriétés tribologiques des dispersions PAO + 1% CL3, puis nous avons augmenté la concentration de CL3 : PAO + 20 % CL3, PAO + 40 % CL3, PAO + 60 % CL3, PAO + 80 % CL3.

Les essais tribologiques ont été réalisés dans les mêmes conditions qu'auparavant. Les réponses en terme de frottement et d'usure sont étudiées. Le coefficient de frottement est moyenné sur les trois essais puis comparé à celui obtenu avec l'huile de référence et celui de CL3 pur, et ce pour toutes les dispersions préparées. Les résultats en usure sont évalués en mesurant en microscopie optique, le diamètre de la trace d'usure de la bille à l'issu de chaque test.

a) Coefficient de frottement

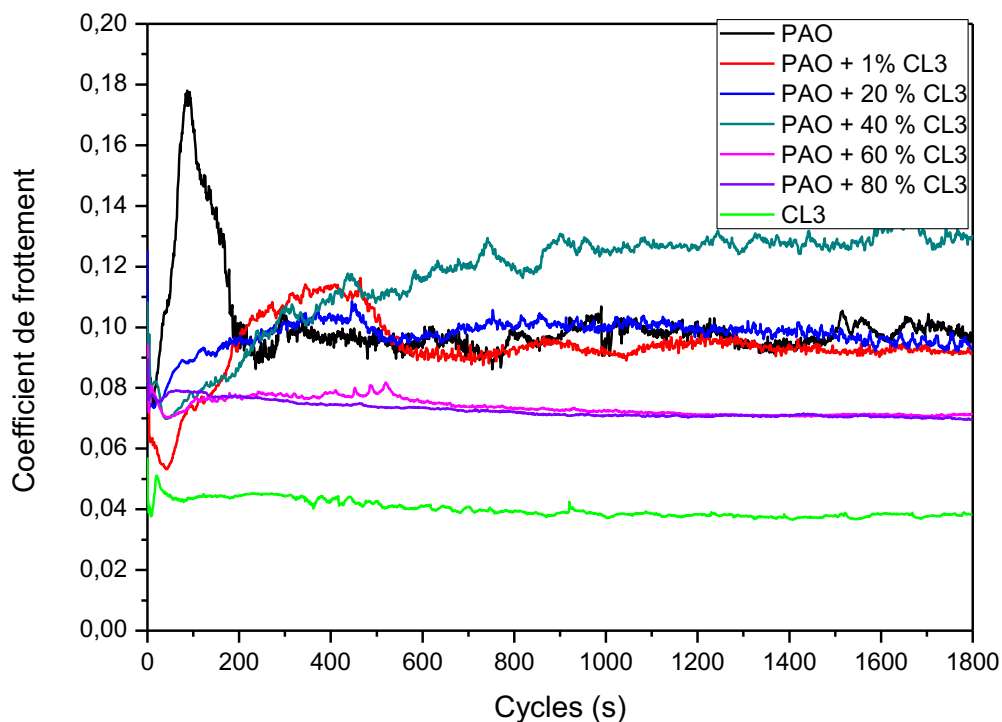


Figure 109: Evolution du coefficient de frottement d'un contact en acier lubrifié par différentes dispersion de CL3 dans PAO ($P= 0.8 \text{ GPa}$, $v = 3 \text{ mm/s}$, TA).

La figure 109 montre l'évolution du coefficient de frottement de la PAO6, de CL3 purs et les différentes dispersions : PAO + 1% CL3, PAO + 20 % CL3, PAO + 40 % CL3, PAO + 60 % CL3, PAO + 80 % CL3. Les essais ont été effectués dans les conditions suivantes : $P= 0,8 \text{ GPa}$, $v = 3 \text{ mm/s}$, à température ambiante. Nous constatons que l'ajout des cristaux liquides à l'huile de base PAO6 ne contribue pas à une réduction significative du coefficient de frottement, et ce quelle que soit la concentration en CL3. Pour les dispersions PAO + 1% CL3, PAO + 20 % CL3 et PAO + 40 % CL3, le coefficient de frottement est pratiquement identique à celui de l'huile de référence PAO6 voire plus élevé dans le cas de la dispersions PAO6 + 40 % CL3, en effet, pour cette dispersion, nous avons remarqué qu'il a une mauvaise miscibilité entre le CL3 et la PAO (mélange non homogène). En ce qui concerne les dispersions, PAO + 60 % CL3, PAO + 80 % CL3, le coefficient de frottement a été légèrement réduit, il est passé de 0.1 pour PAO6 seul à 0,08 pour les dispersions à 60 % et 80 % en CL3.

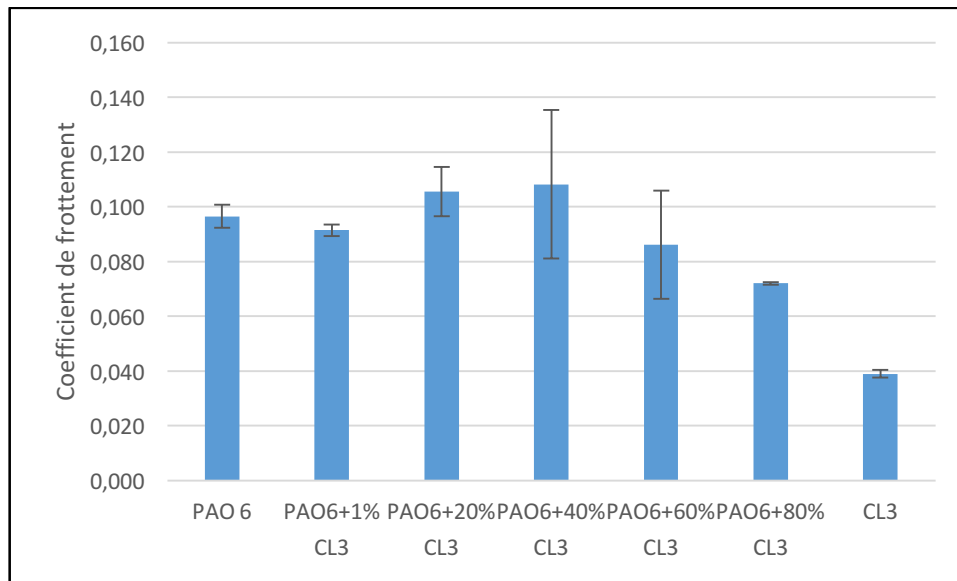


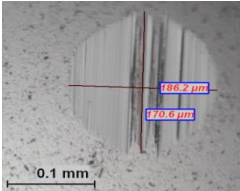
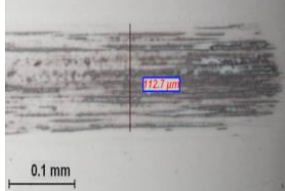
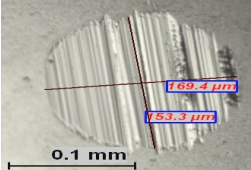
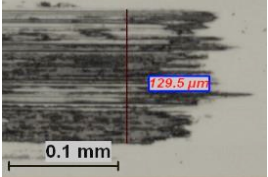
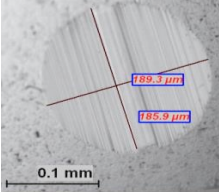
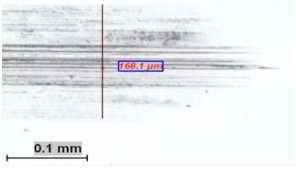
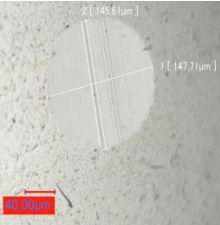

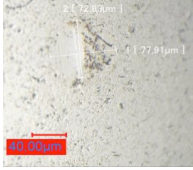
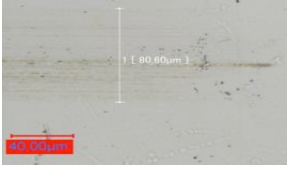
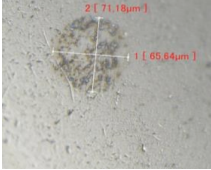

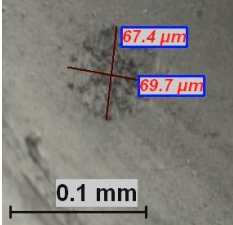
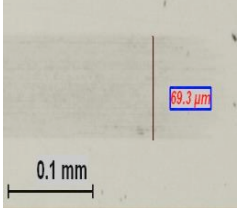
Figure 110: Coefficient de frottement d'une surface en acier lubrifiée par PAO6, CL3 et les dispersions : PAO + 1% CL3, PAO + 20 % CL3, PAO + 40 % CL3, PAO + 60 % CL3, PAO + 80 % CL3 à température ambiante.

Comme nous pouvons le constater sur la figure 110, les barres d'erreur pour les dispersions 40 et 60 % en CL3 montrent qu'il y a une grande variation dans les valeurs du coefficient de frottement entre les différents tests. Cela peut être dû à la mauvaise miscibilité de CL3 dans la PAO6, d'ailleurs c'est ce qui a été observé lors des essais. A 80 % de CL3, le coefficient de frottement a été réduit mais il reste élevé si l'on compare avec celui obtenu avec CL3 purs.

b) L'usure

A l'issu des tests de frottement, les traces d'usure ont été observées optiquement à la fois sur les billes et les plans. Ces observations sont rapportées sur le tableau 28.

Tableau 28: Diamètres des traces d'usure mesurés sur les billes et les plans à l'issu des tests de frottement réalisés avec PAO6, CL3 et les différentes dispersions à température ambiante.

Lubrifiant	Bille	Plan
PAO6		
PAO + 1 % CL3		
PAO + 20 % CL3		
PAO + 40 % CL3		
PAO + 60 % CL3		
PAO + 80 % CL3		
CL3		

Les résultats d'usure montrent que les cristaux liquides recyclés agissent comme anti-usure à partir de 40 % en CL3. En effet, nous constatons sur les surfaces lubrifiées avec les dispersions 1 % et 20 % en CL3, une augmentation du diamètre de la trace d'usure sur la bille et apparition d'un film noir sur les plans. Ces traces d'usure diminuent en augmentant la concentration de cristaux liquides dans PAO6 jusqu'à leur disparition.

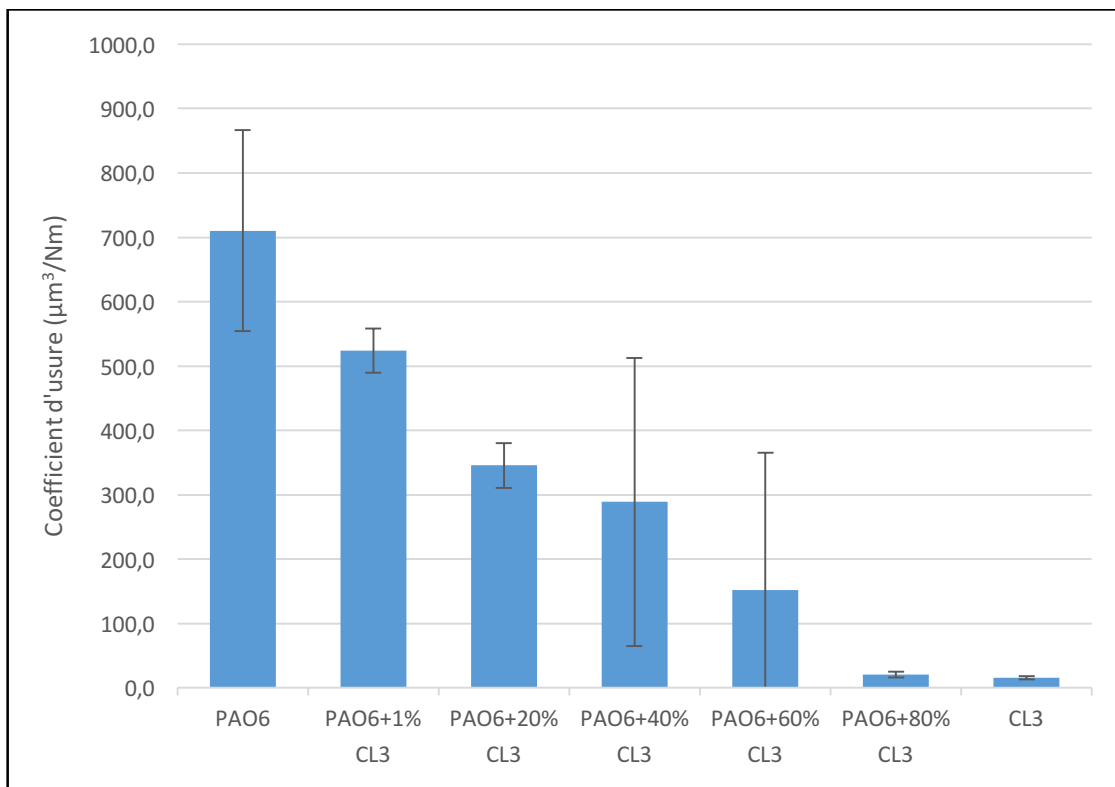


Figure 111: Taux d'usure des surfaces lubrifiées par PAO6, CL3 et les dispersions : PAO + 1% CL3, PAO + 20 % CL3, PAO + 40 % CL3, PAO + 60 % CL3, PAO + 80 % CL3 à température ambiante.

La figure 111 présente le coefficient d'usure des surfaces lubrifiées par PAO6, CL3 et les dispersions : PAO + 1% CL3, PAO + 20 % CL3, PAO + 40 % CL3, PAO + 60 % CL3, PAO + 80 % CL3 à température ambiante. Ces valeurs confirment ce que nous avons observé sur les surfaces des billes et des plans. En effet, le coefficient d'usure diminue en augmentant la concentration des cristaux liquides dans l'huile de base PAO6. La dispersion qui donne un résultat en terme d'usure le plus proche à celui obtenu par CL3 purs est la dispersion 80 % en CL3. En ce qui concerne les dispersions à 40 et 60 % en CL3, les résultats en terme d'usure et de frottement ont été beaucoup impactés par la mauvaise miscibilité entre CL3 et PAO, ce qui a été traduit par de grandes valeurs de barres d'erreur entre les différents tests.

4. Etude des propriétés rhéologiques des dispersions de cristaux liquides dans PAO

Les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre plan/plan (Physica MCR301, Anton Paar). Les propriétés rhéologiques ont été mesurées pour obtenir des informations sur le

comportement d'écoulement et la viscosité des différents mélanges PAO/CL3. Les viscosités de différents mélanges ont été mesurées à 25 °C et à 90 °C, et ont été déterminées à un taux de cisaillement de 500 s⁻¹ (rotor: PP50, gap: 1 mm). La température est maintenue et contrôlée via un système Peltier en chauffant la plaque inférieure.

Les viscosités dynamiques des différents mélanges sont listées dans le tableau 29.

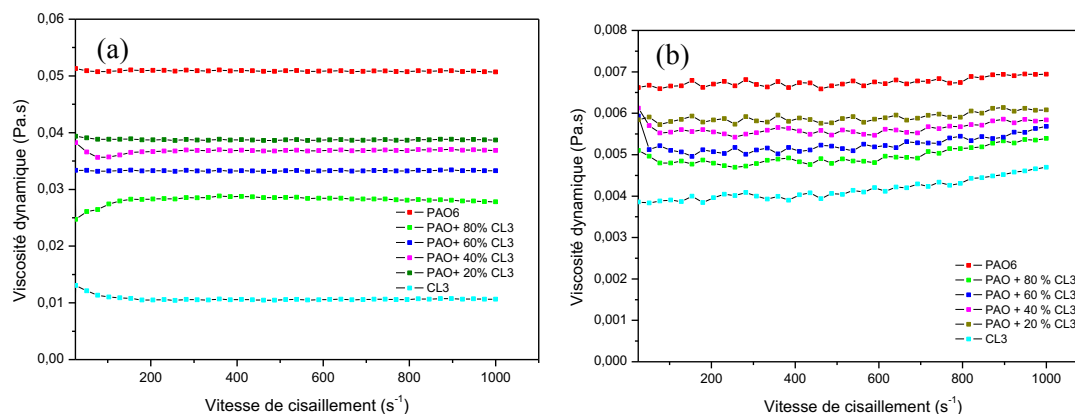


Figure 112: Viscosité dynamique des différents mélanges PAO/CLs : a) à 25 °C et b) à 90 °C.

La figure 112 montre l'évolution de la viscosité dynamique de PAO, CL3 et les différentes dispersions PAO/CL3 à température ambiante et à 90 °C. Nous constatons que la viscosité de PAO6 est plus élevée que celle des cristaux liquides purs CL3 que ce soit à température ambiante ou à 90 °C. Nous pouvons observer aussi que la viscosité diminue avec l'augmentation de la concentration des cristaux liquides dans le mélange PAO/CL3. Un déclin remarquable de la viscosité des différents mélanges à 90 °C a été constaté. Cette température correspond à la transition de phase de l'état nématique, avec une structure moléculaire hautement ordonnée, à l'état isotrope (état désordonné).

Nous pouvons remarquer que les différents mélanges se comportent comme des fluides newtoniens.

A 90 °C, il y a une légère différence de viscosité entre les différents mélanges PAO/CLs.

Tableau 29: Valeurs de viscosité dynamiques des différents mélanges PAO/CLs à 25 °C et 90 °C prises à 500 s⁻¹.

Mélange PAO6/CL3	Viscosité dynamique (mPa.s)	
	25 °C	90 °C
PAO6	50,7	6,6
PAO + 20 % CL3	38,7	5,7
PAO + 40 % CL3	36,6	5,4
PAO + 60 % CL3	32,7	5,1
PAO + 80 % CL3	28,4	4,8
CL3	10,4	4

Des chercheurs de l'institut mécanique des matériaux de Fraunhofer (IWM) [154], [158, 159] ont largement étudié les propriétés rhéologiques des cristaux liquides pour comprendre le comportement tribologique des ces derniers. Ils ont montré que pour deux molécules de cristal liquide ayant des viscosités différentes (différence significative), la molécule de faible viscosité conduit à des coefficients de frottement extrêmement faibles par rapport à la molécule ayant une viscosité élevée. Dans notre cas, il n'y a pas une grande différence de viscosité entre les différents mélanges PAO6/CL3. Néanmoins, nous avons remarqué que la viscosité diminue en augmentant la concentration de CL3 dans le mélange et par conséquent le coefficient de frottement de ces dernier. Sauf pour les mélanges où la dispersion n'est pas totale.

Conclusions et synthèse du chapitre

Au cours de ce chapitre nous avons proposé deux voies d'application/valorisation des cristaux liquides recyclés :

- Matériaux composites polymère/cristaux liquides (PDLC),
- Lubrification par les cristaux liquides en étudiant les propriétés tribologiques de ces derniers.

Au cours de la première partie, nous avons étudié les propriétés électro-optiques des films PDLC élaborés avec la même matrice polymère (méthacrylates) et en variant le mélange de cristaux liquides recyclés (mélanges issus des écrans LCD en fin de vie de différents lots). Dans un premier temps, nous avons établi le diagramme de phases des mélanges monomères/cristaux liquides en utilisant le MOP. Ces diagrammes de phases nous permettent la détermination de la limite de miscibilité des mélanges monomères/CLs pour avoir une meilleure séparation de phases lors de l'élaboration des films PDLC. Le diagramme de phases des différents mélanges

de CLs montrent que la limite de miscibilité est entre 60 et 70 % en CL pour les différents mélanges monomères/CLs étudiés. La méthode de préparation des films PDLC est basée sur l'irradiation sous un rayonnement UV pour induire la polymérisation des systèmes monomères/CL/photoamorceur. L'étude de la conversion des doubles liaisons des monomères méthacrylates est suivie par la spectroscopie infrarouge (FTIR), ce qui a permis d'étudier la cinétique de polymérisation et ainsi déterminer le temps optimal de la polymérisation. Une conversion de 85 % a été obtenue pour les différents systèmes pour un temps de 15 minutes sous UV. L'étude des propriétés électro-optiques des films PDLC élaborés avec les différents mélanges de cristaux liquides recyclés a été effectuée en mesurant l'intensité de la lumière transmise à travers les films après application d'un champ électrique. Les films PDLC élaborés avec les différents mélanges de cristaux liquides recyclés représentent de bonnes propriétés électro-optiques, avec une transmittance à l'état ON (T_{ON}) élevée, entre 70 et 90 %, pour une faible tension de commutation (entre 30 et 50 V), sauf dans le cas des films élaborés avec CL3, où la tension de commutation est de 130 V pour un film de 20 μm . La transmittance à l'état OFF n'est pas nulle mais reste faible pour les films épais (<5 % pour un film de 19 μm) et l'effet mémoire est très faible pour tous les films PDLC. L'étude morphologique des films PDLC par MOP a révélé une distribution homogène des gouttelettes des cristaux liquides dans la matrice polymère, à l'exception de quelques films élaborés par CL2, où nous avons observé de gros domaines de CLs. Dans le but d'améliorer l'opacité des films à l'état OFF, c'est-à-dire, le T_{OFF} , et de supprimer l'effet mémoire, nous avons ajouté à la formulation initiale un agent réticulant. L'ajout de l'agent réticulant EGDMA à hauteur de 1 % a conduit à une diminution de T_{OFF} initial mais il n'a aucune influence sur l'effet mémoire. En augmentant la concentration d'EGDMA à 5 %, aucune amélioration ni de T_{OFF} ni de l'effet mémoire n'a été observée.

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons étudié les propriétés tribologiques des cristaux liquides purs et dispersés dans une huile de base PAO6 en régime de lubrification limite. Les essais de frottement effectués sur deux mélanges de cristaux liquides recyclés à température ambiante montrent que ces derniers ont de bonnes propriétés tribologiques (frottement et usure), avec un coefficient de frottement stable et faible de l'ordre de 0,04 tout au long de l'essai et l'usure des surfaces frottantes est quasi négligeable pour le CL3. En augmentant la température des essais à 90 °C, le coefficient de frottement augmente jusqu'à 0.08 mais aucune usure n'a été observée sur les surfaces, donc les cristaux liquides à 90 °C (état isotrope/désordonnée), agissent comme anti-usure. La dispersion des cristaux liquides recyclés dans une huile de base PAO6 ne donne aucune réduction significative du coefficient de frottement. Les résultats d'usure montrent que les cristaux liquides recyclés en dispersion dans PAO agissent comme anti-usure à partir de 40 % en CL3.

Conclusions générales

Devant l'accroissement des Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques qui étaient enfouis en décharge ou incinérés sans traitement préalable, et ce jusqu'en 2006. L'Union Européenne a instauré des directives relatives aux DEEE visant à mieux gérer ces déchets et à réduire l'utilisation de certaines substances dangereuses. De plus la chimie d'extraction des métaux et terres rares est très polluante, par ailleurs les sources de ces éléments sont très localisées ce qui entraîne une spéculation excessive. La réglementation DEEE impose donc la réutilisation, le recyclage et la valorisation des DEEE collectés et le traitement systématique de certains composants (par exemple les lampes de rétroéclairage contenant le mercure). Pour répondre à cette demande, l'entreprise Envie 2 e Nord, spécialisée dans la collecte, le recyclage et le traitement des DEEE, a mis en place le projet MEDUSA. Son objectif consiste à développer un procédé industriel permettant le recyclage et la valorisation des cristaux liquides et l'oxyde d'indium-étain (ITO) issus des écrans LCD en fin de vie. Une attention particulière a été portée notamment à l'étude des voies de valorisation des mélanges de cristaux liquides recyclés. C'est donc dans le cadre de ce projet que j'ai été amené à étudier le recyclage des écrans LCD et lever les verrous qui limitent jusqu'ici le recyclage et la valorisation de l'ITO et les cristaux liquides.

L'état de l'art sur le recyclage d'ITO et des cristaux liquides issus des écrans LCD en fin de vie a permis d'identifier les principaux verrous freinant le recyclage d'ITO et l'utilisation des cristaux liquides recyclés comme matière première secondaire. En effet, le recyclage d'ITO est généralement concentré dans les pays asiatiques et principalement au Japon. L'un des principaux éléments qui limitent encore le recyclage d'ITO est sa teneur infime dans les écrans, il représente quelques milligrammes. De plus le recyclage de l'indium ne peut être rentable que si le cours de celui-ci reste élevé.

En ce qui concerne le recyclage des cristaux liquides, l'état de l'art montre que ces molécules sont généralement soit incinérées, soit lavées avec un solvant ou un détergent pour éliminer ces dernières dans le but de récupérer l'indium présent dans les écrans. L'incinération des CLs génère des molécules toxiques (HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques) pour l'environnement et la santé humaine. L'hétérogénéité et la complexité des mélanges de cristaux liquides recyclés rendent leur valorisation très complexe. En effet, le recyclage des cristaux liquides est un challenge car chaque écran contient un mélange de 10 à 25 molécules de cristaux liquides, et ces mélanges sont différents d'un fabricant à un autre. Lors de l'opération de récupération de ces molécules, on se retrouve avec des mélanges complexes qui contiennent des centaines de molécules de cristaux liquides, ce qui rend leur valorisation difficile. Cela est l'un des verrous qui freine leur recyclage, de plus ces molécules sont facilement synthétisables ce qui diminue leur coût.

Au démarrage de la thèse, la seule exigence était de s'appuyer sur le prototype industriel existant pour l'extraction de l'ITO et les CLs. Ce procédé a été conçu lors de MEDUSA 1, il consiste à récupérer dans un premier temps les cristaux liquides dans un bain de solvant activé par les ultrasons, puis récupérer l'ITO dans un deuxième bain acide activé par les ultrasons. La première partie de cette mission dans ce projet est de trouver le solvant idéal pour l'extraction des cristaux liquides, ce solvant doit répondre à certains critères qui sont : le pouvoir d'extraire et de solubiliser les CLs, non volatil et économiquement viable. La deuxième partie est de trouver l'acide idéal pour l'extraction de la couche d'ITO. Cet acide ne doit pas être très dangereux pour les opérateurs et l'environnement, en revanche, il doit avoir un bon pouvoir de lixiviation et doit répondre aux critères économiques. Pour répondre à ces questions, nous avons commencé par concevoir un prototype de laboratoire afin d'effectuer les essais d'extraction des CLs en testant plusieurs solvants et des essais d'extraction d'ITO en testant plusieurs acides.

Pour la récupération de l'ITO des écrans LCD en fin de vie, nous avons choisi comme agent de lixiviation des acides purs et à l'état concentré, par exemple l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique etc. D'après les résultats obtenus, notre choix s'est orienté sur l'acide sulfurique car ce dernier a un bon pouvoir pour la lixiviation de la couche d'ITO, il présente une faible volatilité et il est financièrement le plus avantageux. Le procédé de récupération d'ITO par l'acide sulfurique a été ensuite optimisé à l'échelle du laboratoire, à savoir le temps de lixiviation 3 à 4 minutes, la concentration de l'acide (concentré sans dilution), la température 60 °C. Avec ces paramètres, le rendement de récupération de l'indium est de 85 %. Pour le calcul du rendement en indium, deux techniques ont été utilisées pour mesurer l'épaisseur de la couche d'ITO : ToF-SIMS/profilométrie mécanique et polissage ionique/MEB-FEG. Ces deux techniques donnent des résultats similaires.

Le suivi du procédé a été réalisé en observant au MEB la surface des dalles avant et après extraction de la couche d'ITO et aussi en analysant par ICP-OES les solutions acides contenant les ions indium et étain. Une fois les paramètres d'extraction de la couche d'ITO validés à l'échelle du laboratoire, ils sont ensuite exploités à l'échelle industrielle sur le prototype.

L'exploitation à l'échelle industrielle, nous a permis de détecter quelques problèmes techniques et mécaniques liés à la machine, par exemple le blocage des dalles, la détérioration des courroies par l'acide etc. A l'issue de ces dysfonctionnements de production, plusieurs modifications/corrections ont été apportées pour assurer le bon fonctionnement de la machine.

J'ai fini cette partie par une étude des bilans thermique, matière et économique du procédé. Le bilan thermique permet de vérifier si notre procédé à ultrasons demande d'apporter de la chaleur ou éliminer la chaleur apportée par les ultrasons pour maintenir la température d'extraction d'ITO à 60 °C. Le bilan thermique montre que la chaleur apportée par les ultrasons n'est pas suffisante pour maintenir la température d'extraction d'ITO à 60 °C, et que cette température dépend fortement de la température ambiante, c'est pour cette raison que nous avons proposé

l'utilisation d'un thermoplongeur avec régulateur de température pour mieux maîtriser le procédé.

Enfin, nous avons terminé cette partie par un bilan matière et un bilan économique, ces bilans ont été calculés en se basant sur les données de la période de mise en marche du procédé industriel ainsi que sur le nombre de dalles traitées (50000 dalles). L'étude économique révèle que le procédé d'extraction d'ITO ne sera rentable que si le cours d'indium est élevé (autour de 700 \$/Kg).

Pour la deuxième partie, extraction des cristaux liquides, nous avons procédé comme la première partie (extraction d'ITO), c'est-à-dire, optimisation des paramètres à l'échelle du laboratoire puis l'exploitation à l'échelle industrielle. Pour l'extraction des CLs, l'isobutanol a été choisi car il est peu volatil, non toxique, il a un bon pouvoir d'extraction et économiquement intéressant.

L'étape d'extraction des cristaux liquides a été suivie par plusieurs étapes de séparation des CLs du solvant (filtration et évaporation) puis purification par une colonne de silice. Après validation des paramètres de récupération des CLs à l'échelle du laboratoire, les résultats obtenus sont exploités à l'échelle industrielle.

L'étude économique du procédé montre que l'absence de valorisation des CLs engendre une perte annuelle estimée à plus de 3000 euros/an sans compter les frais d'incinération.

Les mélanges de CLs recyclés ont été caractérisés par différentes techniques : IRTF, RMN, POM, ATG, DSC...etc. Les résultats de caractérisation de quelques mélanges de CLs issus de lots différents, montrent que ces mélanges ont des propriétés similaires (T_{NI} , composition chimique, viscosité, Δn ...).

L'un des principaux objectifs de la thèse est la valorisation des mélanges de CLs recyclés. Deux types d'applications ont été étudiés : élaboration des matériaux composites polymères/cristaux liquides (PDLC) et l'utilisation des CLs recyclés comme lubrifiants ou additifs de lubrifiant en étudiant leurs propriétés tribologiques.

La première application des CLs recyclés est les PDLC, les matériaux composites polymères/cristaux liquides recyclés ont été élaborés avec la même matrice polymère (méthacrylates) et en variant le mélange de cristaux liquides recyclés. Dans un premier temps, nous avons optimisé les paramètres de préparation des films PDLC. Pour cela, un diagramme de phases a été établi par MOP pour chaque mélange CLs/monomères. Ces diagrammes de phases nous permettent la détermination de la limite de miscibilité des mélanges monomères/CLs pour avoir une meilleure séparation de phases lors de l'élaboration des films PDLC. La limite de miscibilité est entre 60 et 70 % en CL pour les différents mélanges monomères/CLs étudiés. La méthode de préparation des films PDLC est basée sur l'irradiation sous un rayonnement UV pour induire la polymérisation des systèmes monomères/CL/photo-

amorceur. L'étude de la conversion des doubles liaisons des monomères méthacrylates est investie par la spectroscopie infrarouge (FTIR), ce qui a permis d'étudier la cinétique de polymérisation et ainsi déterminer le temps optimal de la polymérisation. Une conversion de 85 % a été obtenue pour les différents systèmes pour un temps de 15 minutes.

L'étude des propriétés électro-optiques des films PDLC élaborés avec les différents mélanges de cristaux liquides recyclés a été effectuée en mesurant l'intensité de la lumière transmise à travers les films après application d'un champ électrique. Les films PDLC élaborés avec les différents mélanges de cristaux liquides recyclés représentent de bonnes propriétés électro-optiques, avec une transmittance à l'état ON (T_{ON}) élevée, entre 70 et 90 %, pour une faible tension de commutation (entre 30 et 50 V), sauf dans le cas des films élaborés avec CL3, où la tension de commutation est de 130 V pour un film de 20 μm . La transmittance à l'état OFF n'est pas nulle mais reste faible pour les films épais (<5 % pour un film de 19 μm) et l'effet mémoire est très faible pour tous les films PDLC. Ces résultats sont satisfaisants et ouvrent une perspective pour l'utilisation des CLs recyclés pour la fabrication des vitrages commutables.

L'étude morphologique des films PDLC par MOP a révélé une distribution homogène des gouttelettes des cristaux liquides dans la matrice polymère, à l'exception de quelques films élaborés par CL2, où nous avons observé de gros domaines de CLs. Une étude de morphologie des films PDLC plus approfondie par MEB pourrait apporter plus de détails, la taille et la forme des gouttelettes, la distribution...etc. Pour cela, il faudrait trouver un solvant qui ne modifie pas la morphologie initiale.

Pour améliorer l'opacité des films à l'état OFF et réduire l'effet mémoire, un agent réticulant « EGDMA » a été ajouté au monomère HEMA. L'ajout de l'EGDMA à 1 % a conduit à une diminution de T_{OFF} initial, par contre aucune amélioration n'a été observée en ce qui concerne l'effet mémoire. L'augmentation de la concentration d'EGDMA à 5 % n'a aucun effet positif ni sur le T_{OFF} ni sur l'effet mémoire. Néanmoins, ces valeurs de T_{OFF} et PME restent faibles et elles ne dépassent pas les valeurs recommandées par les fabricants de vitrages commutables.

La deuxième application pour les cristaux liquides recyclés est la lubrification. Pour répondre à cette question, nous avons étudié les propriétés tribologiques de deux mélanges de CLs recyclés en régime de lubrification limite. Les essais de frottement effectués sur ces deux mélanges à température ambiante montrent de bonnes propriétés tribologiques (frottement et usure). Le coefficient de frottement est faible et stable de l'ordre de 0,04 tout au long de l'essai et l'usure des surfaces est quasi-négligeable. Il serait intéressant de faire une étude de vieillissement, c'est-à-dire, étude tribologique de plusieurs heures pour examiner le comportement de ces CLs avec le temps.

A 90 °C, le coefficient de frottement a augmenté jusqu'à 0,08, ceci peut être expliqué par la faible viscosité des CLs à cette température, en effet, l'application d'une force relativement élevée (800 MPa) conduit à un contact solide élevé et provoque un frottement plus élevé. En

revanche, aucune usure n'a été observée sur les surfaces ce qui nous laisse penser que ces CLs à l'état isotrope agissent comme anti-usure. Il est nécessaire d'envisager de réaliser des caractérisations chimiques des tribofilms après l'essai tribologique pour mieux comprendre le mécanisme de lubrification par les CLs.

Notre objectif est d'utiliser ces molécules de CLs en tant qu'additifs dans les huiles en préservant les mêmes propriétés qu'à l'état pur. Pour cela, nous avons étudié les propriétés tribologiques des dispersions PAO/CLs à différents ratios de CLs. Les résultats obtenus montrent que la dispersion des CLs dans une huile de base PAO ne donne aucune réduction significative du coefficient de frottement. Les résultats d'usure montrent que la dispersion des CLs dans PAO agit comme anti-usure à partir de 40 % en CLs. Ceci peut être expliqué par la mauvaise miscibilité entre les CLs et la PAO. Par ailleurs, nous avons testé d'autres types d'huiles polaires (résultats non présentés) dans le but d'améliorer la miscibilité et ainsi les propriétés tribologiques des dispersions, et malheureusement aucune amélioration n'a été observée en termes de propriétés tribologiques.

Les résultats exposés ci-dessus sont encourageants et ouvrent de nouveaux axes de développement. Notamment sur la possibilité d'utiliser les cristaux liquides recyclés dans diverses applications à savoir les vitrages commutables et dans le domaine de la lubrification, et ce sans avoir à séparer les mélanges de CLs en fractions ou molécules individuelles.

En résumé, cette étude m'a permis de démontrer la possibilité de répondre à la problématique qui jusqu'ici n'a jamais été traitée, à notre connaissance, ni dans la littérature ni à l'échelle industrielle, qui est la valorisation/réutilisation des cristaux liquides issus des écrans LCD en fin de vie.

Par ailleurs si nous globalisons l'ensemble de l'étude : la valorisation de l'indium et des CLs, l'opération est rentable sachant que le procédé est en partie commun aux deux opérations.

Références

- [1] Erwann Fangeat, «Rapport annuel du registre des déchets d'équipements électriques et électroniques», Rapport ADEME 2017 (données 2016).
- [2] <http://eco3e.eu/flux/ecrans/>, consulté le 04/01/2018.
- [3] Fiche de synthèse sur la criticité des métaux - L'indium - Août 2017. L'indium (In) éléments de criticité. BRGM.
- [4] O. Tsydenova et M. Bengtsson, « Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment », *Waste Manag.*, vol. 31, no 1, p. 45-58, janv. 2011.
- [5] Thèse Fossi Tabieguia, Guy-Joël, « Recyclage, réemploi, réutilisation et régénération des cristaux liquides et d'oxyde indium-étain (ITO) issus des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE)», 2013.
- [6] Roland Martin, Brigitte Simon-Hettich, Werner Becker, « New EU Legislation (WEEE) Compliant Recovery Processes for LCDs », MERCK KGaA Frankf. Str. 250 -64293 Darmstadt Ger. 2008.
- [7] Rapport ADEME «Projet de quantification des déchets d'équipement électriques et électroniques (DEEE) en France», 2013.
- [8] Etude du potentiel de recyclage de certains métaux rares (partie 2) ADEME 2010.
- [9] E. Ma et Z. Xu, « Technological process and optimum design of organic materials vacuum pyrolysis and indium chlorinated separation from waste liquid crystal display panels », *J. Hazard. Mater.*, vol. 263, no Part 2, p. 610-617, déc. 2013.
- [10] H.-Y. Wang, « A study of the effects of LCD glass sand on the properties of concrete », *Waste Manag.*, vol. 29, no 1, p. 335-341, janv. 2009.
- [11] R. Götze et V. S. Rotter, « Challenges for the recovery of critical metals from waste electronic equipment - A case study of indium in LCD panels », in *2012 Electronics Goes Green 2012+*, p. 1-8, 2012.
- [12] <http://sebastiendalmasso.free.fr/ecran/LCD.html>, consulté le 15/12/2017.
- [13] European Commission, «Report on critical raw materials for the EU», 2014.
- [14] Joseph A. Briskey, « Indium in Zinc-Lead and Other Mineral Deposits », *Open-File Report -1209* 2005.
- [15] James F. Carlin, « U.S. Geological Survey: Indium. Mineral Commodity Summaries », 2007.
- [16] Amy C. Tolcin, « U.S. Geological Survey: Indium. Mineral Commodity Summaries », 2008.

- [17] Amy C. Tolcin, « 2016, U.S. Geological Survey: Indium. Mineral Commodity Summaries », 2016.
- [18] Amy C. Tolcin, « 2010, U.S. Geological Survey: Indium. Mineral Commodity Summaries. », 2010.
- [19] Micheal W. George, « Janvier 2005, U.S. Geological Survey: Indium. Mineral Commodity Summaries. », 2005.
- [20] <http://pmr.unicore.com/en/metals-products/special-metals/>, consulté le 25/12/2017.
- [21] K.-S. Park, W. Sato, G. Grause, T. Kameda, et T. Yoshioka, « Recovery of indium from In₂O₃ and liquid crystal display powder via a chloride volatilization process using polyvinyl chloride », *Thermochim. Acta*, vol. 493, no 1, p. 105-108, sept. 2009.
- [22] Léna Boztepe, Nils Maich et Jean-Louis Vignes, « INDIUM », Société Chimique de France, 2016.
- [23] Robert D. Brown, « Janvier 2002. U.S. Geological Survey: Indium. Mineral Commodity Summaries. », 2002.
- [24] <http://www.nyrstar.com/>, consulté le 10/12/2017.
- [25] Pierre Blazy, El-Aïd Jdid, *Métallurgie de l'indium, Techniques de l'ingénieur*. 2009.
- [26] Henri Porte and Nicolas Grossard « Electro-optical -phase modulator and modulation method», EP3009879A1.
- [27] A. Tanaka et al., « Pulmonary Toxicity of Indium-Tin Oxide and Indium Phosphide after Intratracheal Instillations into the Lung of Hamsters », *J. Occup. Health*, vol. 44, no 2, p. 99-102, 2002.
- [28] A. Tanaka, « Toxicity of indium arsenide, gallium arsenide, and aluminium gallium arsenide », *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 198, no 3, p. 405-411, août 2004.
- [29] T. Homma, T. Ueno, K. Sekizawa, A. Tanaka, et M. Hirata, « Interstitial Pneumonia Developed in a Worker Dealing with Particles Containing Indium-tin Oxide », *J. Occup. Health*, vol. 45, no 3, p. 137-139, 2003.
- [30] M. E. Blazka, J. S. Tepper, D. Dixon, D. W. Winsett, R. W. Oconnor, et M. I. Luster, « Pulmonary Response of Fischer 344 Rats to Acute Nose-Only Inhalation of Indium Trichloride », *Environ. Res.*, vol. 67, no 1, p. 68-83, oct. 1994.
- [31] Homma S, Miyamoto A, Sakamoto S, Kishi K, Motoi N, Yoshimura K. « Pulmonary fibrosis in an individual occupationally exposed to inhaled indium-tin oxide », *Eur Respir J*. 2005 Jan;25(1):200-4.
- [32] Arrêté royal du 11 mars 2002 relatif à la protection de la santé et de la sécurité des travailleurs contre les risques liés à des agents chimiques sur le lieu de travail.

- [33] <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+6995>, consulté le 05/02/2018.
- [34] V. Savvilotidou, J. N. Hahladakis, et E. Gidarakos, « Leaching capacity of metals–metalloids and recovery of valuable materials from waste LCDs », *Waste Manag.*, vol. 45, p. 314-324, nov. 2015.
- [35] J. Yang, T. Retegan, et C. Ekberg, « Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction », *Hydrometallurgy*, vol. 137, p. 68-77, mai 2013.
- [36] C.-H. Lee, M.-K. Jeong, M. Fatih Kilicaslan, J.-H. Lee, H.-S. Hong, et S.-J. Hong, « Recovery of indium from used LCD panel by a time efficient and environmentally sound method assisted HEBM », *Waste Manag.*, vol. 33, no 3, p. 730-734, mars 2013.
- [37] Amy C. Tolcin, « 2013, U.S. Geological Survey: Indium. Mineral Commodity Summaries ».
- [38] Amy C. Tolcin, « 2015, 2013 Minerals Yearbook: Indium, USGS. »
- [39] Nakamura Yuzuru, Ogasawara Shigeru, «Procédé destiné à la récupération de l'indium», WO2006080565-2006-08-03.
- [40] Muratani Toshiak, Honma Takamichi, «Appareil de traitement pour panneau rebute et procédé de traitement pour panneau rebute», WO2006115105-2006-11-02.
- [41] Muratani Toshiaki, «Procédé et appareil de récupération d'indium d'un affichage à cristaux liquides mis au rebut», WO2007015392-2007-2-8.
- [42] Lee U Hwang, «Procédé de récupération d'indium d'une solution ou d'un mélange qui contient de l'indium», WO2014084445-2014-06-05.
- [43] Hong IN Seok, «Procédé de récupération d'indium et d'étain utilisant des déchets industriels», WO2016111571-2016-07-14.
- [44] Hong Sung Jei, «Procédé de récupération et la réutilisation de matériau de panneau d'affichage», WO2014137027-2014-09-12.
- [45] S. Virolainen, D. Ibane, et E. Paatero, « Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction », *Hydrometallurgy*, vol. 107, no 1, p. 56-61, avr. 2011.
- [46] H. N. Kang, J.-Y. Lee, et J.-Y. Kim, « Recovery of indium from etching waste by solvent extraction and electrolytic refining », *Hydrometallurgy*, vol. 110, no 1, p. 120-127, déc. 2011.
- [47] Y. Li, Z. Liu, Q. Li, Z. Liu, et L. Zeng, « Recovery of indium from used indium–tin oxide (ITO) targets », *Hydrometallurgy*, vol. 105, no 3, p. 207-212, janv. 2011.
- [48] T. Kato, S. Igarashi, Y. Ishiwatari, M. Furukawa, et H. Yamaguchi, « Separation and concentration of indium from a liquid crystal display via homogeneous liquid–liquid extraction », *Hydrometallurgy*, vol. 137, p. 148-155, mai 2013.

- [49] J. Chen, J. Yao, Y. Zhou, Z. Chen, X. Wang, J. Huang, « Recovery indium from waste ITO target », *Chin. J. Rare Metal*, vol. 27, p. 101-103, 2003.
- [50] Satoshi Itoh, / Katsuya Maruyama, « Recoveries of Metallic Indium and Tin from ITO by Means of Pyrometallurgy », *High Temperature Materials and Processes*, vol. 30, p. 317-322, 2011.
- [51] E. Ma et Z. Xu, « Technological process and optimum design of organic materials vacuum pyrolysis and indium chlorinated separation from waste liquid crystal display panels », *J. Hazard. Mater.*, vol. 263, p. 610-617, déc. 2013.
- [52] K. Takahashi, A. Sasaki, G. Dodbiba, J. Sadaki, N. Sato, et T. Fujita, « Recovering Indium from the Liquid Crystal Display of Discarded Cellular Phones by Means of Chloride-Induced Vaporization at Relatively Low Temperature », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 40, no 4, p. 891-900, avr. 2009.
- [53] H. Yoshida, S. Izhar, E. Nishio, Y. Utsumi, N. Kakimori, et S. Asghari Feridoun, « Recovery of indium from TFT and CF glasses in LCD panel wastes using sub-critical water », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 125, p. 14-19, juin 2014.
- [54] H. Yoshida, S. Izhar, E. Nishio, Y. Utsumi, N. Kakimori, et F. S. Asghari, « Recovery of indium from TFT and CF glasses of LCD wastes using NaOH-enhanced sub-critical water », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 104, p. 40-48, sept. 2015.
- [55] <https://www.usinenouvelle.com/article/le-recyclage-des-ecrans-lcd-en-quete-d-industrialisation.N62212>, consulté le 12/01/2018.
- [56] D. Choi, Y. S. Kim, et Y. Son, « Recovery of indium tin oxide (ITO) and glass plate from discarded TFT-LCD panels using an electrochemical method and acid treatment », *RSC Adv.*, vol. 4, no 92, p. 50975-50980, oct. 2014.
- [57] Y. Shindo et K. Takemoto, « Method of Recovering Valuable Metals from IZO Scrap », US2010288645 (A1), 18-nov-2010.
- [58] A. Higashi, N. Saitoh, T. Ogi, Y. Konishi, « Recovery of indium by biosorption and its application to recycling of waste liquid crystal display panel », *Journal of Japan Institute of Metals*, vol. 75, p. 620-625, 2011.
- [59] O. Lehmann, « On flowing Crystals », *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 4, p. 462-472, 1889.
- [60] G. Friedel, « Etats mésomorphes de la matière », *Annales de Physique*, vol. 18, p. 273-474, 1922.
- [61] P. G. de Gennes et J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*. Clarendon Press, p. 63-85, 1995.
- [62] E. B. Priestley, « Liquid Crystal Mesophases », in *Introduction to Liquid Crystals*, Springer, Boston, MA, p. 1-13, 1975.

- [63] P. Oswald, Les cristaux liquides: concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences. Contemporary publishing international-GB Science publ., 2002.
- [64] E. Priestly, Introduction to Liquid Crystals. Springer Science & Business Media, 2012.
- [65] I.-C. Khoo, Liquid Crystals: Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena. John Wiley & Sons, 2007.
- [66] G. Meier, E. Sackmann, et J. G. Grabmaier, Applications of Liquid Crystals. Springer Science & Business Media, 2012.
- [67] M. Dadmun, « Handbook of Liquid Crystal Research (ed.s Collings, Peter J.; Patel, Jay S.) », J. Chem. Educ., vol. 75, no 10, p. 1220, oct. 1998.
- [68] H. Takatsu et al., « Investigation Activity and Data on Safety of Liquid Crystal Materials », Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 364, no 1, p. 171-186, août 2001.
- [69] B. Simon-Hettich et al., « Ecotoxicological properties of liquid-crystal compounds », J. Soc. Inf. Disp., vol. 9, no 4, p. 307-312, déc. 2001.
- [70] A. S. Matharu et Y. Wu, « Liquid Crystal Displays: from Devices to Recycling », in Electronic Waste Management, p. 180-211, 2008.
- [71] <http://www.zdnet.fr/blogs/digital-home-revolution/200-millions-d-eclans-pour-la-tv-en-2020-en-france-39832726.htm>, consulté le 05/01/2018.
- [72] S.-J. Lee et J. Cooper, « Estimating regional material flows for LCDs Proceedings of the IEEE international symposium on electronics and the environment ISEE (May 2008) », p. 1-6, 2008.
- [73] Y.-C. Chien, C.-P. Liang, et P.-H. Shih, « Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of liquid crystal wastes », J. Hazard. Mater., vol. 170, no 2, p. 910-914, oct. 2009.
- [74] Y. Hu, P. Zhang, D. Chen, B. Zhou, J. Li, et X. Li, « Hydrothermal treatment of municipal solid waste incineration fly ash for dioxin decomposition », J. Hazard. Mater., vol. 207, p. 79-85, mars 2012.
- [75] X. Zhuang, W. He, G. Li, J. Huang, S. Lu, et L. Hou, « Hydrothermal decomposition of liquid crystal in subcritical water », J. Hazard. Mater., vol. 271, p. 236-244, avr. 2014.
- [76] J. Li, S. Gao, H. Duan, et L. Liu, « Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel », Waste Manag., vol. 29, no 7, p. 2033-2039, juill. 2009.
- [77] Lee, C., « A method for the recycling of scrap liquid crystal display », Knowledge Bridge, vol. 45, p. 2-3, 2004.
- [78] Y. He, E. Ma, et Z. Xu, « Recycling indium from waste liquid crystal display panel by vacuum carbon-reduction », J. Hazard. Mater., vol. 268, p. 185-190, mars 2014.

- [79] Lu Chien-Wei, « Methods for Recycling Liquid Crystal and Forming Reformulated Liquid Crystal Mixtures », EP2564912.
- [80] Yajima Hiroyuki, « Apparatus for extracting liquid crystal by heating under reduced pressure and method thereof », EP1629903.
- [81] <http://www.eaglabs.fr/cm/tof-sims.html>, consulté le 25/01/2018.
- [82] M. Collinet-Fressancourt, N. Nuns, S. Bellayer, et M. Traisnel, « Characterization by TEM and ToF-SIMS of the oxide layer formed during anaphoretic paint electrodeposition on Al-alloys », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 277, p. 186-191, juill. 2013.
- [83] Jacky Ruste « Microscopie électronique à balayage- Principe et équipement », *Techniques de l'Ingénieur*, 2013.
- [84] <http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/lafont/spectro/C5.html>, consulté le 15/01/2018.
- [85] E. Ma et Z. Xu, « Technological process and optimum design of organic materials vacuum pyrolysis and indium chlorinated separation from waste liquid crystal display panels », *J. Hazard. Mater.*, vol. 263, no Part 2, p. 610-617, déc. 2013.
- [86] U. Maschke, I. Moundougou, et T. Fossi, « Method for Extracting the Liquid Crystals Contained in an Element That Comprises a First Support and a Second Support - Associated Device », EP3111276 (A1) Abstract of corresponding document: FR3017808 (A1), 04-janv-2017.
- [87] U. Maschke, I. Moundougou, T. Fossi, et P. Appleton, « Process for Treating a Support, One Face of Which Is at Least Partially Covered with an Indium Tin Oxide (ito) Layer - Associated Device », EP3110983 (A1) Abstract of corresponding document: FR3017883 (A1), 04-janv-2017.
- [88] M. Souada et al., « Extraction of indium-tin oxide from end-of-life LCD panels using ultrasound assisted acid leaching », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 40, no Part A, p. 929-936, janv. 2018.
- [89] J.-Y. Doisy, et C. Louage, « Method for recycling flat liquid crystal screens », EP2705910 (A1), 12-mars-2014.
- [90] K. M. Swamy et K. L. Narayana, « Intensification of leaching process by dual-frequency ultrasound », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 8, no 4, p. 341-346, oct. 2001.
- [91] A. V. Beşe, « Effect of ultrasound on the dissolution of copper from copper converter slag by acid leaching », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 14, no 6, p. 790-796, sept. 2007.
- [92] J. Deng, X. Feng, et X. Qiu, « Extraction of heavy metal from sewage sludge using ultrasound-assisted nitric acid », *Chem. Eng. J.*, vol. 152, no 1, p. 177-182, oct. 2009.
- [93] K. Ashley, « Ultrasonic extraction of heavy metals from environmental and industrial hygiene samples for their subsequent», *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 17, no 6, p. 366-372, juin 1998.

- [94] S. Virolainen, D. Ibane, et E. Paatero, « Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction », *Hydrometallurgy*, vol. 107, no 1, p. 56-61, avr. 2011.
- [95] H. N. Kang, J.-Y. Lee, et J.-Y. Kim, « Recovery of indium from etching waste by solvent extraction and electrolytic refining », *Hydrometallurgy*, vol. 110, no 1, p. 120-127, déc. 2011.
- [96] Y. Li, Z. Liu, Q. Li, Z. Liu, et L. Zeng, « Recovery of indium from used indium-tin oxide (ITO) targets », *Hydrometallurgy*, vol. 105, no 3, p. 207-212, janv. 2011.
- [97] J. Yang, T. Retegan, et C. Ekberg, « Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction », *Hydrometallurgy*, vol. 137, p. 68-77, mai 2013.
- [98] P. K. Choubey, M. K. Jha, D. Gupta, J. Jeong, et J.-C. Lee, « Recovery of Rare Metal Indium (In) from Discarded LCD Monitors », in *Rare Metal Technology 2014*, N. R. Neelameggham, S. Alam, H. Oosterhof, A. Jha, et S. Wang, Éd. John Wiley & Sons, Inc., 2014, p. 37-42.
- [99] H. Hashimoto, P. A. M. de Hanashiro, V. T. de Moraes, et D. C. Romano Espinosa, « Indium Recovery from Discarded Light Emitting Diode (LED) Liquid Crystal Display (LCD) TV: Influence of Leaching Reagents », in *EPD Congress 2014*.
- [100] Boca et Raton, FL, CRC Handbook of Chemistry and Physics, D.R. Lide (Ed.). 2000.
- [101] X. Wang, X. Lu, et S. Zhang, « Study on the waste liquid crystal display treatment: Focus on the resource recovery », *J. Hazard. Mater.*, vol. 244, p. 342-347, janv. 2013.
- [102] K. Zhang, Y. Wu, W. Wang, B. Li, Y. Zhang, et T. Zuo, « Recycling indium from waste LCDs: A review », *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 104, no Part A, p. 276-290, nov. 2015.
- [103] C.-H. Lee, M.-K. Jeong, M. Fatih Kilicaslan, J.-H. Lee, H.-S. Hong, et S.-J. Hong, « Recovery of indium from used LCD panel by a time efficient and environmentally sound method assisted HEBM », *Waste Manag.*, vol. 33, no 3, p. 730-734, mars 2013.
- [104] *Inorganic Chemistry*, Academic Press. San Diego: N. Wiberg, A.F. Holleman, E. Wiberg (Eds.), 2001.
- [105] J. Li, S. Gao, H. Duan, et L. Liu, « Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel », *Waste Manag.*, vol. 29, no 7, p. 2033-2039, juill. 2009.
- [106] Lu Chien-Wei, « Methods for Recycling Liquid Crystal and Forming Reformulated Liquid Crystal Mixtures », EP2564912.
- [107] P. Oswald, *Les cristaux liquides: concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences*. Contemporary publishing international-GB Science publ., 2002.
- [108] P. Oswald et P. Pieranski, *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals: Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments*. CRC Press, 2005.
- [109] P. Oswald, *Rhéophysique : ou comment coule la matière*, éditions Bélin, 2005.
- [110] P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*. World Scientific, 1995.

- [111] L. Vicari, *Optical applications of liquid crystals*, 2003.
- [112] J. D. Margerum et L. J. Miller, « Electro-optical applications of liquid crystals », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 58, no 3, p. 559-580, mars 1977.
- [113] L. M. Blinov et V. G. Chigrinov, *Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [114] J.L. Fergason, « Encapsulated liquid crystal and method », US Patent 4435047, 1984.
- [115] J. W. Doane, A. Golemme, J. L. West, J. B. W. Jr, et B.-G. Wu, « Polymer Dispersed Liquid Crystals for Display Application », *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt.*, vol. 165, no 1, p. 511-532, déc. 1988.
- [116] P. S. Drzaic, « Nematic droplet/polymer films for high-contrast coloured reflective displays », *Displays*, vol. 12, no 1, p. 2-13, janv. 1991.
- [117] D. Coates, « Normal and reverse mode polymer dispersed liquid crystal devices », *Displays*, vol. 14, no 2, p. 94-103, avr. 1993.
- [118] V. K. Thakur et M. R. Kessler, *Liquid Crystalline Polymers: Volume 1–Structure and Chemistry*. Springer, 2015.
- [119] S. Žumer et J. W. Doane, « Light scattering from a small nematic droplet », *Phys. Rev. A*, vol. 34, no 4, p. 3373-3386, oct. 1986.
- [120] J. L. West, « Phase Separation of Liquid Crystals in Polymers », *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt.*, vol. 157, no 1, p. 427-441, avr. 1988.
- [121] Joseph W. Doane, Giuseppe Chidichimo, Nuno A. P. Vaz « Light modulating material comprising a liquid crystal dispersion in a plastic matrix » US4688900A.
- [122] L. Bouteiller, B. P. Le, et J.-P. Vairon, « Procédé d'obtention de matériaux composites à base de polymère et de cristaux liquides avec colorants dichroïques », EP0612827 A1, 31-août-1994.
- [123] U. Maschke, X. Coqueret, et M. Benmouna, « Electro-Optical Properties of Polymer-Dispersed Liquid Crystals », *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 23, no 3, p. 159-170, févr. 2002.
- [124] C. R. Carlen, S. Palmer, J. Zhang, et M. B. Sponsler, « Liquid crystalline monomers as switchable holographic recording media », *Opt. Commun.*, vol. 111, no 5, p. 433-437, oct. 1994.
- [125] T. J. Bunning, L. V. Natarajan, V. Tondiglia, R. L. Sutherland, D. L. Vezie, et W. W. Adams, « The morphology and performance of holographic transmission gratings recorded in polymer dispersed liquid crystals », *Polymer*, vol. 36, no 14, p. 2699-2708, janv. 1995.
- [126] C. E. Hoppe, M. J. Galante, P. A. Oyanguren, et R. J. J. Williams, « Optical properties of novel thermally switched PDLC films composed of a liquid crystal distributed in a

thermoplastic/thermoset polymer blend », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 24, no 5, p. 591-594, nov. 2004.

[127] Houx Nicolas Le, Vincent Rachet, Stéphanie Morlens, Jingwei Zhang « Système à diffusion lumineuse variable comprenant une couche PDLC », WO2014068203A1.

[128] A. Y.-G. Fuh, T. C. Ko, et M. H. Li, « Polymer Dispersed Liquid Crystal Films with Memory Characteristics », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, no 10R, p. 3366, oct. 1992.

[129] R. Yamaguchi et S. Sato, « Highly Transparent Memory States by Phase Transition with a Field in Polymer Dispersed Liquid Crystal Films », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, no 3A, p. L254, mars 1992.

[130] M. C. C. V. da Silva, J. L. M. Figueirinhas, et J. C. da S. B. Sotomayor, « Improvement of permanent memory effect in PDLC films using TX-100 as an additive », *Liq. Cryst.*, vol. 43, no 1, p. 124-130, janv. 2016.

[131] F. Z. Elouali, D. Aïnad Tabet, et U. Maschke, « Memory effects of polymerized 2-hydroxyethylmethacrylate/4-cyano-4'-pentylbiphenyl mixtures », *Phys. Procedia*, vol. 2, no 3, p. 1405-1410, nov. 2009.

[132] A. I. Mouquinho, K. Petrova, M. T. Barros, et J. Sotomayor, « New Polymer Networks for PDLC Films Application », 2012.

[133] V. K. Thakur et M. R. Kessler, *Liquid Crystalline Polymers: Volume 2--Processing and Applications*. Springer, 2015.

[134] H. Nomura, S. Suzuki, et Y. Atarashi, « Electro-optical properties of films consisting of nematic liquid crystals and connected polymer microspheres », *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no 6, p. 2922-2926, sept. 1990.

[135] P. S. Drzaic et A. M. Gonzales, « Refractive index gradients and light scattering in polymer-dispersed liquid crystal films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no 12, p. 1332-1334, mars 1993.

[136] R. Yamaguchi et S. Sato, « Relationship between Film Thickness and Electro-Optical Properties in Polymer Dispersed Liquid Crystal Films », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, no 7R, p. 4007, juill. 1994.

[137] J.H. M. Neijzen, H. M. J. Boots, F. A. M. A. Paulissen, M. B. van der Mark, H. J. Comelissen, *Liquid Crystals* vol. 22, issue 3, p. 255-264, 1997.

[138] V. Allouchery, F. Roussel, et J.-M. Buisine, « Thermodynamic and Electro-Optic Characteristics of UV-Cured Monofunctional Acrylate/Nematic Liquid Crystal Mixtures », *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 329, no 1, p. 227-237, août 1999.

[139] T. Kajiyama, A. Miyamoto, H. Kikuchi, et Y. Morimura, « Aggregation States and Electro-optical Properties Based on Light-Scattering of Polymer/(Liquid Crystal) Composite Films », *Chem. Lett.*, p. 813-816, 1989.

- [140] J. L. West, « Polymer-Dispersed Liquid Crystals », in *Liquid-Crystalline Polymers*, vol. 435, 0 vol., American Chemical Society, p. 475-495, 1990.
- [141] N. A. Vaz, G. W. Smith, T. H. VanSteenkiste, et G. P. Montgomery, « Droplet-size polydispersity in polymer-dispersed liquid-crystal films », *Liquid-Crystal Devices and Materials*, vol. 1455, p. 110-123, 1991.
- [142] P. Nolan, M. Tillin, et D. Coates, « Liquid Crystal Microdroplet Composition in a UV Cured PDLC Film », *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, vol. 8, no 6, p. 129-135, janv. 1992.
- [143] J. Erdmann, J. W. Doane, S. Zumer, et G. Chidichimo, « Electrooptic Response Of PDLC Light Shutters », présenté à *Liquid Crystal Chemistry, Physics, and Applications*, vol. 1080, p. 32-41, 1989.
- [144] B.-G. Wu, J. H. Erdmann, et J. W. Doane, « Response times and voltages for PDLC light shutters », *Liq. Cryst.*, vol. 5, no 5, p. 1453-1465, janv. 1989.
- [145] P. S. Drzaic et A. Muller, « Droplet shape and reorientation fields in nematic droplet/polymer films », *Liq. Cryst.*, vol. 5, no 5, p. 1467-1475, janv. 1989.
- [146] H. Murai, « Electro-optic properties of liquid crystal phase gratings and their simulation using a homogeneous alignment model », *Liq. Cryst.*, vol. 15, no 5, p. 627-642, nov. 1993.
- [147] A. M. Lackner, J. D. Margerum, E. Ramos, et K. C. Lim, « Droplet Size Control In Polymer Dispersed Liquid Crystal Films », *Liquid Crystal Chemistry, Physics, and Applications*, vol. 1080, p. 53-62, 1989.
- [148] R. B. Akins et J. L. West, « Effect of thickness on PDLC electro-optics », *Liquid Crystal Materials, Devices, and Applications*, vol. 1665, p. 280-289, 1992.
- [149] R. Yamaguchi, N. Sudo, et S. Sato, « Effects of UV Irradiation in Memory-Type PDLC Films Formed by a Photo-Induced Phase Separation », *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 262, no 1, p. 119-127, mars 1995.
- [150] H. R. Wilson, « Transmission switching using micro-encapsulated liquid crystal films », *Sol. Energy*, vol. 49, no 5, p. 435-445, nov. 1992.
- [151] R. A. Vaia, D. W. Tomlin, M. D. Schulte, et T. J. Bunning, « Two-phase nanoscale morphology of polymer/LC composites », *Polymer*, vol. 42, no 3, p. 1055-1065, févr. 2001.
- [152] Kenneth Holmberg, Peter Andersson, and Ali Erdemir «Global energy consumption due to friction in passenger cars», *Tribology International*, 47, 221-234, 2012.
- [153] Tobias Amann, Christian Dold, Andreas Kailer « Complex fluids in tribology to reduce friction: Mesogenic fluids, ionic liquids and ionic liquid crystals », *Tribology International* Volume 65, Pages 3-12, 2013.
- [154] T. Amann et A. Kailer, « Relationship Between Ultralow Friction of Mesogenic-Like Fluids and Their Lateral Chain Length », *Tribol. Lett.*, vol. 41, no 1, p. 121-129, janv. 2011.

- [155] H. Stegemeyer, *Liquid crystals*, Steinkopff; New York: Springer., vol. 3. 1994.
- [156] V. Vekteris et V. Mokshin, « Tribological research of industrial oil with liquid-crystal additives », *Mater. Sci.*, vol. 44, no 5, p. 730-734, sept. 2008.
- [157] G. Biresaw (Ed.), « Tribology and the Liquid Crystalline State, ACS Symposium Series », Washington, 1990, vol. 441.
- [158] T. Amann et A. Kailer, « Analysis of the ultralow friction behavior of a mesogenic fluid in a reciprocating contact », *Wear*, vol. 271, no 9, p. 1701-1706, juill. 2011.
- [159] T. Amann, C. Dold, et A. Kailer, « Complex fluids in tribology to reduce friction: Mesogenic fluids, ionic liquids and ionic liquid crystals », *Tribol. Int.*, vol. 65, p. 3-12, sept. 2013.
- [160] F.-J. Carrión, G. Martínez-Nicolás, P. Iglesias, J. Sanes, et M.-D. Bermúdez, « Liquid Crystals in Tribology », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 10, no 9, p. 4102-4115, sept. 2009.
- [161] S. Mori et H. Iwata, « Relationship between tribological performance of liquid crystals and their molecular structure », *Tribol. Int.*, vol. 29, no 1, p. 35-39, févr. 1996.
- [162] S. Morishita, K. Nakano, et Y. Kimura, « Electroviscous effect of nematic liquid crystals », *Tribol. Int.*, vol. 26, no 6, p. 399-403, déc. 1993.
- [163] Y. Gao, B. Xue, L. Ma, et J. Luo, « Effect of liquid crystal molecular orientation controlled by an electric field on friction », *Tribol. Int.*, vol. 115, p. 477-482, nov. 2017.
- [164] M.-D. Bermúdez, G. Martínez-Nicolás, et F.-J. Carrión-Vilches, « Tribological properties of liquid crystals as lubricant additives », *Wear*, vol. 212, no 2, p. 188-194, déc. 1997.
- [165] B. I. Kupchinov, V. G. Rodnenkov, S. F. Ermakov, et V. P. Parkalov, « A study of lubrication by liquid crystals », *Tribol. Int.*, vol. 24, no 1, p. 25-28, févr. 1991.
- [166] R. Eidenschink, « Liquid Crystals in Variable Friction Devices », *Angew. Chem.*, vol. 100, no 11, p. 1639-1640, nov. 1988.
- [167] T. Amann et A. Kailer, « Ultralow Friction of Mesogenic Fluid Mixtures in Tribological Reciprocating Systems », *Tribol. Lett.*, vol. 37, no 2, p. 343-352, févr. 2010.
- [168] L. Noirez, G. Pépy, et P. Baroni, « Structural investigation of the pressure induced effects in liquid crystals », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, no 40, p. S3155, 2005.
- [169] S. H. Idziak et al., « The X-ray Surface Forces Apparatus: Structure of a Thin Smectic Liquid Crystal Film Under Confinement », *Science*, vol. 264, no 5167, p. 1915-1918, juin 1994.
- [170] B. Ważyńska et J. A. Okowiak, « Tribological properties of nematic and smectic liquid crystalline mixtures used as lubricants », *Tribol. Lett.*, vol. 24, no 1, p. 1-5, oct. 2006.

[171] J. Cognard, « Lubrication with Liquid Crystals », in Tribology and the Liquid-Crystalline State, vol. 44, American Chemical Society, p. 1-47, 1990.

Annexes

I. Liste des publications et communications

1. Publication

Extraction of indium-tin oxide from end-of-life LCD panels using ultrasound assisted acid leaching. Malika Souada, Christophe Louage, Jean-Yves Doisy, Ludivine Meunier, Abdelkader Benderrag, Baghdad Ouddane, Séverine Bellayer, Nicolas Nuns, Michel Traisnel, Ulrich Maschke. *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 40, Part A, January 2018, Pages 929-936.

2. Communications

Orales

Com1- 10^{ème} édition du Congrès Européen des Eco-Technologies pour le Futur, salon Environord 15-16 juin 2016, Lille Grand Palais, « Recyclage et valorisation des écrans LCD en fin de vie ». Malika SOUADA, Christophe LOUAGE, Ulrich MASCHKE.

Com2- Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs -10 juin 2016, Villeneuve d'Ascq, « Extraction et valorisation des cristaux liquides et de l'oxyde indium-étain issus des écrans LCD en fin de vie ». Malika SOUADA, Christophe LOUAGE, Jean-Yves DOISY, Baghdad OUDDANE, Ulrich MASCHKE.

Com3- SCF Congress 2015, Lille « Recycling and economic development of Liquid Crystals and ITO from WEEE ». M.SOUADA, G.J.FOSSI TABIEGUIA, A.TAUFOUR, C.LOUAGE, J.Y.DOISY, U. MASCHKE.

Com4- Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs 2015, Rouen « Recovery of Liquid Crystals and Indium-Tin-Oxide from electronic waste ». M.SOUADA, G.J.FOSSI TABIEGUIA, A.TAUFOUR, C.LOUAGE, J.Y.DOISY, U. MASCHKE.

Posters

Com5- Jeunes Polyméristes du Nord 3,2015 « Recyclage et valorisation des cristaux liquides et d'ITO issus des DEEE ». M.SOUADA, G.J.FOSSI TABIEGUIA, A.TAUFOUR, C.LOUAGE, J.Y.DOISY, U. MASCHKE.

Com6- 7^{ème} Journée des Jeunes Chercheurs en Génie des Procédés et Energétique, Saint-Quentin 15/10/2015, « Extraction et valorisation des cristaux liquides et l'oxyde indium-étain issus des écrans LCD en fin de vie ». M.SOUADA, G.J.FOSSI TABIEGUIA, A.TAUFOUR, C.LOUAGE, J.Y.DOISY, U. MASCHKE.

3. Enseignement

Enseignement travaux pratiques Chimie physique 2^{ème} année du cycle préparatoire intégré (CPI 2), l'Ecole Normale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCCL) : 48 heure en 2016 et 54 heures en 2017.

II. Mesure de l'épaisseur de la couche d'ITO (exemple sur un ordinateur de 17")

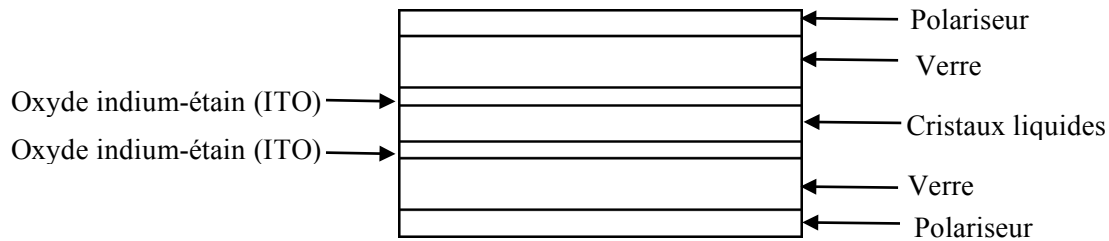


Figure 1 : Structure de la dalle LCD.

La mesure de la couche d'ITO a été effectuée par deux techniques : TOF-SIMS/profilomètre mécanique et polisseur ionique/MEB-FEG

a) Par ToF-SIMS/profilométrie mécanique

L'épaisseur de la couche d'ITO a été déterminée par ToF-SIMS (formation du cratère par érosion) et mesure de la profondeur du cratère (épaisseur de la couche d'ITO) par profilométrie mécanique. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure ci-dessous.

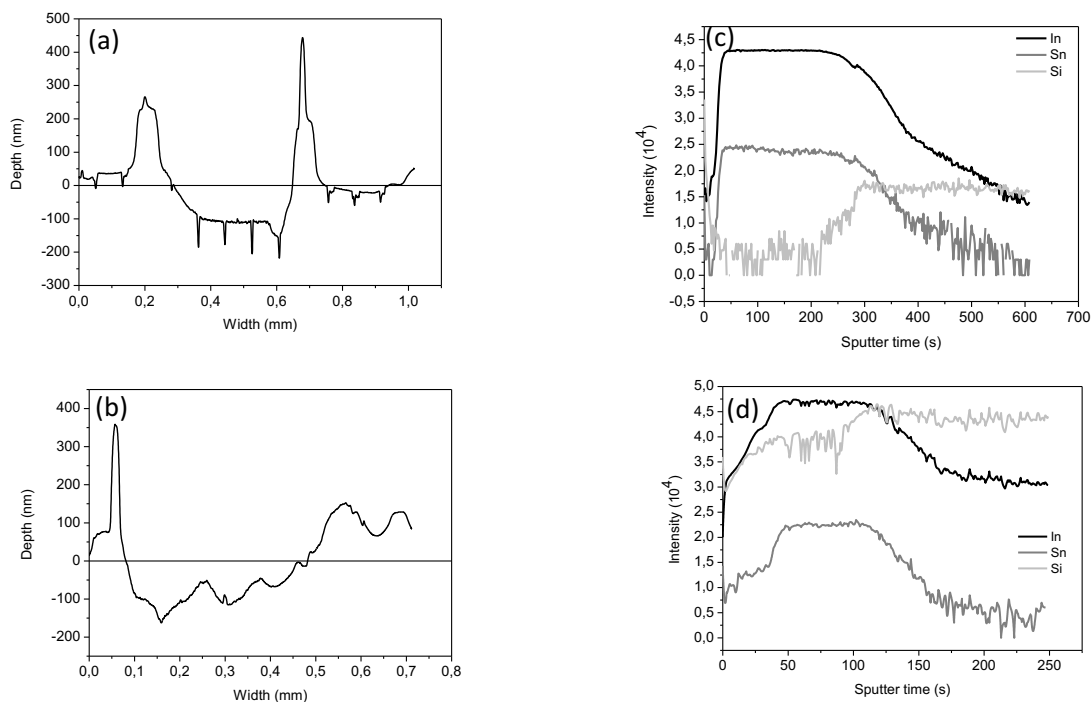


Figure 2 : Profils d'épaisseur (à gauche) de la couche d'ITO: (a) plaque CF, (b) plaque TFT et profils ToF-SIMS (à droite) : (c) plaque CF, (d) plaque TFT. Pour plus de clarté, seulement In^{2+} , Sn^{+} et Si^{+} sont représentés.

La figure 2 présente les profils ToF-SIMS obtenus pour les deux plaques CF (fig.2c) et TFT (fig.2d), nous pouvons différencier sur les profils de profondeur la couche ITO qui peut être caractérisée par un signal intense de In^{2+} et Sn^{+} , et la partie inférieure correspondant au substrat

de verre qui peut être caractérisée par un signal intense de Si^+ . Ces profils de profondeur montrent que seulement 125 secondes de pulvérisation cathodique sont nécessaires pour passer à travers la couche d'ITO et atteindre le substrat en verre (plaque TFT), ce qui correspond à une épaisseur moyenne de la couche d'ITO de 70 nm (fig.2b). Dans le cas de la plaque CF, 225 secondes de pulvérisation cathodique sont nécessaires pour atteindre le substrat de verre, ce qui correspond à une épaisseur moyenne de la couche d'ITO de 120 nm (fig.2a).

Dans le cas de la plaque TFT, la couche d'ITO est déposée sur un verre gravé, donc la mesure de l'épaisseur de la couche d'ITO est rendue difficile par la présence des hauts et des bas sur le verre. Les images MEB (fig. 3) montrent le substrat TFT avant et après le cratère ToF-SIMS, ces images montrent clairement que la surface du verre n'est pas plate et homogène.

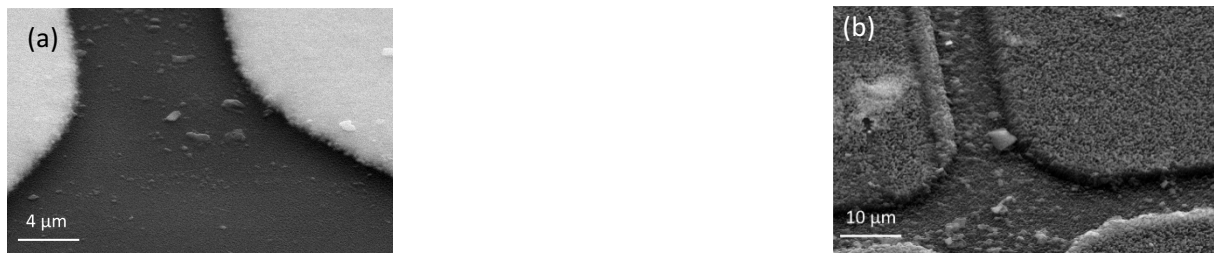


Figure 3 : Images MEB de la plaque du verre TFT : (a) avant, (b) après le cratère ToF-SIMS.

b) Mesure de l'épaisseur de la couche d'ITO par polissage ionique/MEB-FEG

Le polissage ionique permet de réaliser un polissage en coupe transverse des plaques de verre (couche mince ITO sur un support de verre), puis faire de l'imagerie de ces dernières en MEB-FEG. La mesure de l'épaisseur de la couche d'ITO se fait manuellement sur les images obtenues.

Les résultats obtenus par cette technique sont présentés ci-dessous :

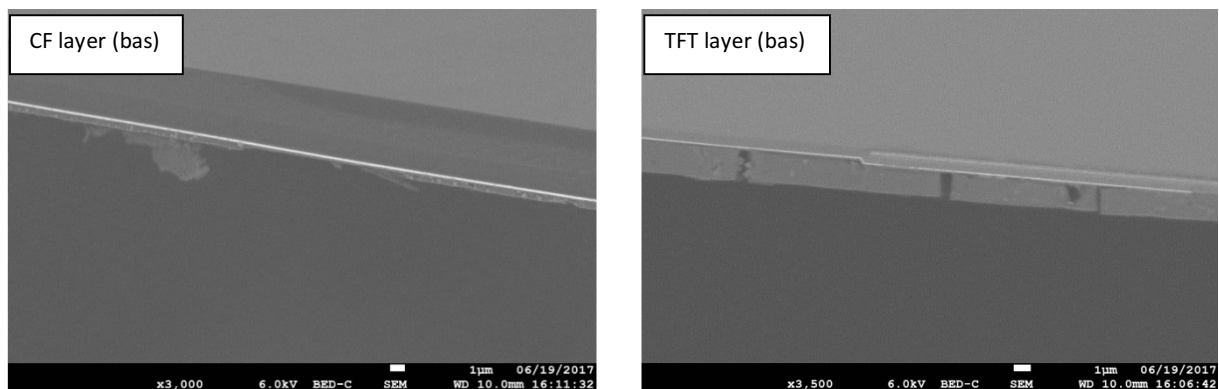


Figure 4 : Images MEB des sections transverses obtenues par polissage ionique

L'épaisseur de la couche d'ITO obtenue par cette technique est :

CF layer (bas): 166.7 nm, (120 nm en ToF-SIMS)

TFT layer (haut): 100 nm, (70 nm en ToF-SIMS)

III. Composition chimique du verre des dalles LCD

	Na	Mg	Si	Al	Ca	Sr	O	As	Cd	Pb	Sb
Philips 2013	0,008	2,051	30,871	9,308	3,017	7,384	47,359	0,00004	<LD*	<LD*	<LD*
Samsung 2013	0,046	0,894	32,965	9,688	5,944	1,107	49,356	0,00004	<LD*	<LD*	<LD*
LG 2013	0,035	0,879	32,893	9,812	5,924	1,094	49,362	0,00004	<LD*	<LD*	<LD*
Philips 2010	0,036	0,907	32,837	9,935	5,901	0,987	49,397	0,00006	<LD*	<LD*	<LD*
Samsung 2007	0,028	2,068	30,661	9,339	3,189	7,466	47,248	0,00004	<LD*	<LD*	<LD*
LG2010	0,006	2,201	30,533	9,248	3,136	7,742	47,132	0,00004	<LD*	<LD*	<LD*

* LD : Limite de détection

Élément	Longueur d'onde (nm)	Limite de détection (µg/L)
As	188.979	1.5
Cd	214.438	0.05
Pb	220.353	0.8
Sb	231.147	2

Généralement le verre représente 85 % en poids de la dalle LCD, de plus, le verre utilisé pour la fabrication des écrans LCD est de haute qualité. Donc sa valorisation est primordiale pour l'entreprise. Pour cela, nous avons analysé la composition chimique de certains verres de dalles LCD de marques différentes. L'analyse de la composition chimique a été effectuée par microsonde 5 pour les éléments majeurs (Na, Mg, Si, Al, Ca, Sr et O) et par ICP-OES après dissolution chimique pour l'analyse des éléments en trace (As, Cd, Pb, Sb).

Le tableau ci-dessus montre la composition chimique de certains verres de dalles LCD. Comme nous pouvons le voir, le verre des dalles LCD ne contient pas d'éléments toxiques tels que l'As (très faible %), Cd, Pb et Sb.

IV. Liste des figures

Figure 1: Schéma du démantèlement des écrans LCDs en fin de vie [9].	11
Figure 2: Composition d'une dalle LCD (pourcentage massique basé sur des expériences avec un panneau de 19") [11].	12
Figure 3: Les ressources naturelles d'indium dans le monde (2008). Estimation faite à partir de l'indium contenant dans les minerais de zinc. [16]	14
Figure 4: Historique de la production de l'indium à Auby (France) [24].	17
Figure 5: Le cristal liquide est une phase intermédiaire aux phases solides et liquides.	25
Figure 6: Caractéristiques chimiques et morphologiques d'une molécule mésogène [63].	26
Figure 7: Représentation schématique de la phase nématique calamitique et de l'angle θ entre le grand axe d'une molécule et le directeur n .	27
Figure 8: Alignement moléculaire des cristaux liquide : a) nématique, b) cholestérique ou nématique chiral. [65]	27
Figure 9: Arrangement des molécules dans les phases smectique : a) phase SmA, b) phase SmC.	28
Figure 10: Les déformations basiques d'un cristal liquide nématique. [66]	29
Figure 11: Présentation schématique des différents types d'ancrage.	30
Figure 12: Composition du mélange de cristaux liquides E7 (Merck).	31
Figure 13: Structure calamitique d'un cristal liquide.	32
Figure 14 : Principe de l'analyse ToF-SIMS.	37
Figure 15: Principe de mesure d'épaisseur par profilométrie mécanique.	37
Figure 16: Principe d'analyse par ICP-OES.	39
Figure 17: Programme de température durant les mesures MOP des mélanges CLs.	41
Figure 18: Schéma descriptif d'une ATG (source Wikipedia).	42
Figure 19: Schéma descriptif d'une analyse DSC.	43
Figure 20: Cycle thermique appliqué en DCS.	43
Figure 21: Dispositif de mesure de la biréfringence (source HINDS Instruments).	45
Figure 22: Principe de mesure rhéologique avec la géométrie plan-plan.	46
Figure 23: Ecoulement d'un fluide en régime laminaire, en cisaillement plan.	46
Figure 24: Représentation schématique des différentes étapes d'extraction de la couche d'ITO et des cristaux liquides [89].	51
Figure 25: Schéma du prototype industriel pour l'extraction d'ITO et des CLs.	52
Figure 26: Principe de fonctionnement des ultrasons pour la dissolution des métaux.	53
Figure 27: Schéma du dispositif expérimental de l'extraction d'ITO [89].	54
Figure 28: Images MEB des surfaces verre/ITO attaquées par les acides pendant 30 min à 30°C.	56
Figure 29: Effet de la concentration de l'acide sur l'extraction de a) indium et b) étain, assisté par US à une température de 60 ° C. S0, S1, S2, S3, S4 et S5 correspondent à des concentrations de l'acide sulfuriques de 18, 16,2, 14,4, 12,6, 10,8 et 9 mol / L, respectivement.	58
Figure 30: Images MEB/BSE des morceaux du verre/ITO découpés d'écrans de 17", à différents temps de lixiviation acide et différentes concentration d'acide.	60
Figure 31: Comparaison de la cinétique de lixiviation d'ITO obtenue par les techniques ICP-AES et MEB-BSE. Les symboles pleins: ICP-AES, tandis que les symboles vides : SEM/BSE. Seules quatre concentrations d'acide S0 (18 mol / L), S1 (16,2 mol / L), S3 (12,6 mol/L) et S5 (9 mol/L).	61
Figure 32: Schéma de la partie d'extraction d'ITO du prototype industriel.	62
Figure 33: Transducteurs ultrasons collés en bas du bac acide.	63
Figure 34: Photos des différents problèmes rencontrés lors de l'extraction d'ITO à l'échelle industrielle.	64
Figure 35: Images MEB : (a) plaque CF, (c) plaque TFT, et image microscopie optique: (b) plaque CF, (d) plaque TFT.	66

Figure 36: Estimation de la masse d'indium à récupérer en fonction de la taille d'écran. _____	69
Figure 37: Bilan des pertes thermiques. _____	70
Figure 38: Cours de l'indium en dollar 2013-2017 (source investir.lesecho.fr). _____	75
Figure 39: Classement indicatif des tensions de vapeurs (volatilité). _____	79
Figure 40: Classement d'inflammabilité en fonction du point d'éclair. _____	79
Figure 41: Photo du pilote du laboratoire pour l'extraction des cristaux liquides. _____	80
Figure 42: Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration des CLs. Absorbance prise à $\lambda = 265$ nm. _____	81
Figure 43: Photo du solvant après extraction des cristaux liquides. _____	82
Figure 44: Schéma d'un dispositif de filtration sous vide. _____	82
Figure 45: Photo du papier filtre après filtration du solvant. _____	82
Figure 46: Schéma d'un évaporateur rotatif. _____	83
Figure 47: Cristaux liquides récupérés après évaporation de solvant. _____	84
Figure 48: a) dispositif de purification par colonne de silice, (b) colle retenue par la silice, (c) cristaux liquides purs après évaporation du solvant. _____	85
Figure 49: Schéma explicatif des différentes étapes de séparation et de purification des cristaux liquides. _____	86
Figure 50: Schéma de la partie d'extraction des cristaux liquides du prototype industriel. _____	89
Figure 51: Transducteurs ultrasons collés en bas du bac d'isobutanol. _____	90
Figure 52: Thermogrammes ATG des différents mélanges de CLs recyclés. _____	97
Figure 53: Thermogrammes TG et DTG des différents mélanges de CLs recyclés : (a) CL1, (b) CL2, (c) CL3, (d) CL4, (e) CL5 et (f) CL6. _____	99
Figure 54: Thermogrammes DCS des différents mélanges de CLs recyclés. _____	100
Figure 55: Spectres IR des mélanges de CLs recyclés. _____	102
Figure 56: Spectres RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) des mélanges de CLs recyclés. _____	103
Figure 57: Résultats de mesure de biréfringence des mélanges de CLs recyclés. _____	104
Figure 58: Evolution de la viscosité des mélanges de CLs en fonction de la vitesse de cisaillement : (a) à 25°C, (b) à 90 °C. _____	105
Figure 59: Représentation schématique d'un film PDLC et son principe de fonctionnement. _____	108
Figure 60: Structure chimique du monomère 2-hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA). _____	112
Figure 61: Structure chimique du monomère 2-(diéthylamino) éthyle méthacrylate (DEAEMA). _____	112
Figure 62: Structure chimique du photo-amorceur Darocur 1173. _____	112
Figure 63: Formation de radicaux à partir de Darocur 1173 en contact avec rayonnement UV. _____	113
Figure 64: Programme MOP pour réaliser le diagramme de phases des mélanges CLs/monomères. _____	114
Figure 65: Diagramme de phases des mélanges CLs/monomères : a) CL1, b) CL2, c) CL3, d) CL5 et e) CL6. _____	115
Figure 66: a) lampe LC3, b) spectre de la lampe LC3 et c) variation de la dose en fonction du temps. _____	117
Figure 67: Spectre IR du mélange précurseur CL6/monomère (65/35) et 2% du Darocur 1173 avant polymérisation. _____	118
Figure 68: Agrandissement du spectre IR du mélange CL6/monomères (65/35) avec 2 % du Darocur 1173 après plusieurs cycles d'irradiation UV. _____	118
Figure 69: Calcul du taux de conversion. _____	119
Figure 70: Evolution de la morphologie du mélange précurseur en fonction du temps de polymérisation. _____	120
Figure 71: Méthode de préparation des cellules électro-optiques. _____	120
Figure 72: Dispositif expérimental de caractérisation optique des PDLC. _____	121
Figure 73: Tension appliquée aux films PDLC. _____	122

Figure 74: Courbe électro-optique « modèle » d'un film PDLC fonctionnant en mode normal.	123
Figure 75: Effet mémoire [133].	124
Figure 76: Réponses électro-optiques pour différentes épaisseurs du film PDLC élaboré avec le mélange CL2.	127
Figure 77: Variation de T_{OFF} et T_{ON} des films PDLC en fonction de l'épaisseur du film.	128
Figure 78: Variation de V_{10} et V_{90} des films PDLC en fonction de l'épaisseur.	129
Figure 79: Variation de l'hystérésis (ΔV_{50}) des films PDLC en fonction de l'épaisseur.	130
Figure 80: Schéma de la rampe appliquée pour mesurer les T_{OFF} finales.	131
Figure 81: Transmittance T_{OFF} finale après application de champ électrique multiple.	131
Figure 82: Photos MOP des films PDLC élaborés par un mélange de CLs recyclés CL2 : a) film 10 μm , b) film 14 et c) film 19 μm .	133
Figure 83: Réponses électro-optiques pour différentes épaisseurs du film PDLC élaboré avec le mélange CL3.	134
Figure 84: Variation de T_{ON} et T_{OFF} en fonction de l'épaisseur des films.	135
Figure 85: Variation de V_{10} et V_{90} en fonction de l'épaisseur des films PDLC.	136
Figure 86: Variation de l'hystérésis (ΔV_{50}) en fonction de l'épaisseur des films PDLC.	137
Figure 87 : Photos MOP des films PDLC élaborés avec CL3 : a) 9 μm , b) 15 μm et c) 20 μm .	139
Figure 88 : Réponses électro-optiques pour différentes épaisseurs du film PDLC élaboré avec le mélange CL5.	140
Figure 89: Variation de T_{ON} et T_{OFF} en fonction de l'épaisseur des films PDLC.	141
Figure 90: Variation de V_{10} et V_{90} en fonction de l'épaisseur des films PDLC.	142
Figure 91: Variation de l'hystérésis (ΔV_{50}) en fonction de l'épaisseur des films PDLC.	143
Figure 92: Transmittance T_{OFF} finale après application de champ électrique multiple.	143
Figure 93: Photos MOP des films PDLC élaborés CL5 : a) 10 μm , b) 14 μm et c) 20 μm .	145
Figure 94: Réponses électro-optiques pour différentes épaisseurs du film PDLC élaboré avec le mélange CL6.	146
Figure 95: Variation de T_{ON} et T_{OFF} en fonction de l'épaisseur de film.	147
Figure 96: Variation de V_{10} et V_{90} en fonction de l'épaisseur des films PDLC.	148
Figure 97: Variation de l'hystérésis (ΔV_{50}) en fonction de l'épaisseur des films PDLC.	148
Figure 98: Photos MOP des films PDLC élaborés CL6 : a) 8 μm , b) 16 μm et c) 21 μm .	150
Figure 99: Réponses électro-optiques des films PDLC ayant une épaisseur de $15 \pm 1 \mu\text{m}$ élaborés avec les différents mélanges de cristaux liquides recyclés.	151
Figure 100: Structure chimique de l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA).	153
Figure 101: Réponses électro-optiques d'un film PDLC dans et avec l'ajout de l'agent réticulant (EGDMA) à tension initial (10 V) et tension final (60 V). L'épaisseur du film 8 μm .	154
Figure 102 : Schéma d'un tribomètre linéaire.	159
Figure 103: Coefficient de frottement d'une surface en acier lubrifiée par : PAO6, CL2 et CL3.	160
Figure 104: Evolution du coefficient de frottement d'un contact en acier lubrifié par une huile de base pure (PAO6), de CL2 et de CL3 ($P = 0.8 \text{ GPa}$, $v = 3 \text{ mm/s}$, température ambiante).	161
Figure 105: Taux d'usure des surfaces lubrifiées par PAO6, CL2 et CL3.	163
Figure 106: Evolution du coefficient de frottement d'un contact en acier lubrifié par CL3 à température ambiante et à 90°C ($P = 0.8 \text{ GPa}$, $v = 3 \text{ mm/s}$).	164
Figure 107: Coefficient de frottement d'une surface en acier lubrifiée par CL3 à température ambiante et à 90°C .	165
Figure 108: Taux d'usure des surfaces lubrifiés par CL 3 à température ambiante et à 90°C .	165
Figure 109: Evolution du coefficient de frottement d'un contact en acier lubrifié par différentes dispersion de CL3 dans PAO ($P = 0.8 \text{ GPa}$, $v = 3 \text{ mm/s}$, TA).	167

Figure 110: Coefficient de frottement d'une surface en acier lubrifiée par PAO6, CL3 et les dispersions : PAO + 1% CL3, PAO + 20 % CL3, PAO + 40 % CL3, PAO + 60 % CL3, PAO + 80 % CL3 à température ambiante. _____ 168

Figure 111: Taux d'usure des surfaces lubrifiées par PAO6, CL3 et les dispersions : PAO + 1% CL3, PAO + 20 % CL3, PAO + 40 % CL3, PAO + 60 % CL3, PAO + 80 % CL3 à température ambiante.

_____ 170

Figure 112: Viscosité dynamique des différents mélanges PAO/CLs : a) à 25 °C et b) à 90°C. _____ 171

V. Liste des tableaux

Tableau 1 : Différentes voies de traitement des DEEE	9
Tableau 2: Principaux minéraux à teneur élevée en indium. [14]	13
Tableau 3: Production mondiale en indium.	16
Tableau 4: Teneur en mélange de cristaux liquides dans les dispositifs LCDs [70].	33
Tableau 5: Solutions acides pour lixiviation de l'ITO.	55
Tableau 6: Modifications apportées sur le prototype industriel.	65
Tableau 7: Exemple de calcul de la masse d'In dans le cas où l'épaisseur de la couche d'ITO est mesurée par ToF-SIMS.	68
Tableau 8: Exemple de calcul de la masse d'In dans cas où l'épaisseur de la couche d'ITO est mesurée par MEB/FEG avec préparation de l'échantillon par polissage ionique orthogonal.	68
Tableau 9: Valeurs de caractéristiques physiques pour le calcul du bilan thermique.	71
Tableau 10: Recette annuelle de l'indium pour un traitement de 50000 écrans annuellement	75
Tableau 11: Caractéristiques physiques des solvants pour l'extraction des CLs.	79
Tableau 12: Rendement des cristaux liquides récupérés par les différents solvants testés.	87
Tableau 13: Problèmes rencontrés lors de l'extraction des CLs et modifications apportées.	91
Tableau 14: Bilan matière journalier et annuel de cristaux liquide récupérés.	92
Tableau 15: Bilan économique du procédé d'extraction des cristaux liquides.	94
Tableau 16: Résultats MOP des différents mélanges de CLs recyclés.	96
Tableau 17: Valeurs de température de dégradation des CLs recyclés obtenues par l'ATG.	98
Tableau 18: Valeurs T_{NI} et enthalpies de transition de phases des mélanges de CLs.	100
Tableau 19: Attribution des bandes de vibration observées pour les mélanges de CLs.	101
Tableau 20: Attribution des groupements chimiques des spectres RMN 1H des CLs.	104
Tableau 21: Valeurs de viscosité dynamique des mélanges de CLs recyclés.	106
Tableau 22: Valeurs de T_{NI} et Δn de CLs	111
Tableau 23: Comparaison de propriétés électro-optiques des films PDLC (15 μm) élaborés avec les différents mélanges de CLs recyclés.	152
Tableau 24: Propriétés physiques de la PAO utilisée.	157
Tableau 25: Conditions expérimentales des expériences tribologiques.	159
Tableau 26: Diamètres des traces d'usure mesurés sur les billes et les plans à l'issue des tests de frottement réalisés avec des cristaux liquides seuls (CL2 et CL3) et PAO6 seule.	162
Tableau 27: Diamètres des traces d'usure mesurés sur les billes et les plans à l'issue des tests de frottement réalisés avec des cristaux liquides CL3 à température ambiante et à 90 °C.	166
Tableau 28: Diamètres des traces d'usure mesurés sur les billes et les plans à l'issue des tests de frottement réalisés avec PAO6, CL3 et les différentes dispersions à température ambiante.	169
Tableau 29: Valeurs de viscosité dynamiques des différents mélanges PAO/CLs à 25 °C et 90 °C prises à 500 s^{-1} .	172

Résumé

Ces dernières années, la quantité des Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques (DEEE), tels les téléviseurs et moniteurs à cristaux liquides (LCD pour Liquid Crystal Display), est en constante augmentation. Ces dispositifs sont consommateurs de ressources naturelles non renouvelables et donc limitées, et génèrent des déchets pouvant être source de pollution. Ces DEEE contiennent de la Matière Première Secondaire (MPS) recyclable de grand intérêt, notamment les cristaux liquides et l'oxyde d'indium-étain (ITO). A l'heure actuelle, il existe peu de procédés industriels permettant la récupération de cette matière dans le but d'une valorisation. Cette thèse a pour objectif principal la transposition des résultats obtenus à l'échelle du laboratoire UMET sur un procédé industriel développé par l'entreprise Envie 2e Nord. Ce procédé permet l'extraction chimique assistée par ultrasons des cristaux liquides et de l'ITO des écrans LCD sans broyage de verre et quelles que soient les dimensions de l'écran. Afin de s'assurer de leur qualité, les matériaux obtenus ont été caractérisés à l'aide de différentes techniques d'analyse performantes : ICP-OES, MEB/EDS-BSE, ToF-SIMS, MOP, IRTF, DSC, ATG,.... Une partie du travail a concerné la prospection de voies de valorisation, notamment pour les cristaux liquides traités.

Mots clés : DEEE, écrans LCD, oxyde indium-étain (ITO), cristaux liquides, recyclage, réutilisation, valorisation, développement durable.

Abstract

In recent years, the amount of Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE), such as TVs and Liquid Crystal Displays (LCDs), is constantly increasing. These devices consume non-renewable and therefore limited natural resources, and generate waste that can be a source of pollution. LCDs from WEEE contain highly recyclable Secondary Raw Material (SRM), including liquid crystals and indium-tin oxide (ITO). At present, there are few industrial processes for the recovery of this material for the purpose of recovery. The main objective of this thesis is to translate the results obtained at the UMET laboratory scale into an industrial process developed by Envie 2e Nord. This process allows ultrasonic-assisted chemical extraction of liquid crystals and ITO from LCD screens without glass crushing and regardless of screen size. In order to ensure their quality, the materials obtained have been characterized using various efficient analysis techniques: ICP-OES, SEM/EDS-BSE, ToF-SIMS, POM, FTIR, DSC, TGA ... Part of the work involved prospecting for recovery routes, particularly for treated liquid crystals.

Keywords: WEEE, LCD screens, Indium-tin oxide (ITO), liquid crystals, recycling, reuse, valorization, sustainable development.