

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سعد دحلب البليدة 1

Université SAAD DAHLAB de BLIDA 1

كلية التكنولوجيا

Faculté de Technologie

قسم هندسة الطرائق

Département de Génie des Procédés

Mémoire présenté pour l'obtention Du diplôme de
Master Académique

En Gestion Durable des Déchets et Procédés de Traitement

Récupération d'oxyde de Manganèse
à partir des piles usagées

Réalisé par :

TIKALALINE Chahrazed
HATTAB Feriel

Proposé par :

M. CHANANE Kamal.

Année universitaire:2021/2022

Résumé

Plus de 300 millions de piles et d'accumulateurs sont mises sur le marché algérien chaque année. Bien que leur utilité est importante, elles sont très dangereuse pour l'environnement, leur rejet sans traitement peut libérer de nombreux métaux lourds comme le mercure, le zinc, le plomb, le manganèse et le nickel. Notre travail consiste à traiter et récupérer l'oxyde de manganèse (poudre noire) de piles de type AA et AAA alcaline. Cette poudre qui représente 40% du poids de la pile. Le rendement de la récupération obtenu s'élève à 48% du poids initial traité. La caractérisation de la poudre noire récupérée a été effectuée par FTIR ; les spectres obtenus montrent une superposition parfaite avec le MnO_2 .

Mots Clés : Les piles, poudre noire, métaux lourds, récupération de MnO_2 .

Abstract

In our daily life, batteries and accumulators are essential. Their use to operate toys, cameras, remote controls, is essential. More than 300 millions batteries and accumulators are put on the Algerian market every year. Although their usefulness is important, they are very dangerous for the environment. Their discharge without treatment can release many heavy metals such as mercury, zinc, lead, manganese and nickel. Our work consists in treating and recovering the manganese oxide (black powder) from AA and AAA alkaline batteries. This powder represents 40% of the weight of the battery. The yield of recovery obtained is 48% of the initial weight treated. The characterization of the recovered black powder was carried out by FTIR; the spectra obtained show a perfect superposition with pure MnO_2 .

Keywords: Batteries, black powder, heavy metals, MnO_2 recovery

ملخص

البطاريات والبطاريات القابلة لإعادة الشحن ضرورية في حياتنا اليومية. تستخدم لتشغيل الألعاب والكاميرات وأجهزة التحكم عن بعد... فهي أساسية. يتم بيع واستخدام أكثر من 300 مليون بطارية في السوق الجزائرية كل عام. على الرغم من أهمية فائدتها، إلا أنها خطيرة جدًا على البيئة، والتخلص منها بدون علاج يمكن أن يؤدي إلى إفراز العديد من المعادن الثقيلة مثل الزئبق والزنك والرصاص والمنغنيز والنيكل. عملنا في هيدرو الأتروحة هو معالجة واستعادة أكسيد المنغنيز (المسحوق الأسود) من البطاريات القلوية AA و AAA. يمثل هذا المسحوق 40% من وزن البطارية. توصلنا إلى الاسترداد 48% من الوزن الأولي المعالج من المسحوق الأسود للبطارية وتم إجراء توصيف المسحوق الأسود المستعاد بواسطة الأشعة تحت الحمراء FTIR التي أظهرت تطابق الأطياف مع مسحوق MnO_2 الخالص.

الكلمات استدلالية : بطاريات ، مسحوق أسود ، معادن ثقيلة ، استعادة MnO_2

Remerciements

Nous remercions « ALLAH » Le Tout Puissant de nous avoir donné la santé, volonté et le courage d'accomplir ce modeste travail.

Au terme de ce travail présenté dans ce mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master (2),

Nous voudrions d'abord remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer notre travail, tous les enseignants du département de génie des procédés pour leur patience et leur volonté et tout le personnel administratif et technique.

Nous tenons à remercier particulièrement Dr. BOUTEMAK KHalida la cheffe de département pour le temps qu'elle a consacré pour nous, sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils.

Ce travail ne serait pas aussi riche sans l'aide et l'encadrement de Mr CHANANE Kamel, on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour son aide pratique, sa patience et ses encouragements tout au long de ce travail de recherche.

Enfin, nous sommes tenons à remercier vivement nos familles ainsi que nos proches pour leur soutien.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

À celle qui m'a arrosée de tendresse et d'espoir, à la source d'amour incessible, à ma raison de vivre « **Ma mère Kenza** »

À celui qui m'a fait de moi une femme, à l'être le plus cher de ma vie, qui m'a appris, m'a supportée et m'a dirigée vers la gloire « **Mon père Ahmed** »

Que Dieu Le Tout Puissant préserve mes parents et leurs accorde santé, bonheur, quiétude de l'esprit et les protège de tout mal.

À ma moitié « **Manel** »

À mes jolies sœurs « **Imen** » « **Amel** » et « **maria** »

À mon cher frères « **Mohamed** »

Pour leur immense amour, leur soutien moral et leur conseil précieux tout au long de mes études, je vous remercie infiniment que Dieu Le Tout Puissant les préserve.

À mes chères copines « **Abla** » « **Asma** » « **Bouchra** » « **DJaouida** » et « **Fairouz** ».

Au nom de l'amitié qui nous réunit, et au nom de nos souvenirs inoubliables.

À ma chère et binôme « **Chahrazed** » Pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension le long de ce projet.

Je remercie enfin tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans l'accomplissement de ce modeste travail.

Feriel

Dédicaces

Tout d'abord, je tiens à remercier Le Bon DIEU de m'avoir donné la force, le courage et la volonté.

Je tiens à Dédier cet humble travail à :

**** A ma chère mère Zohra ****

Qui a toujours été une âme et un soutien à chaque étape de ma vie, elle a tout mon amour et mes remerciements.

**** A mon cher père Ismail ****

Pour le gout à l'effort qu'il à suscité en moi.

**** A mon mari Maamar ****

Pour tout l'encouragement, le respect, l'amour et le soutien dont il a fait preuve pendant toute la durée de ce travail.

À ma chère sœur Rym et ses enfants « Salsabile », « Sondos » et « Abd Al Djilil ».

À mes frères « Mohamed Amine » et « Toufik »

**** A ma chère sœur et binôme Feriel ****

Pour sa volonté, patience et courage durant notre travail.

Et toutes celles et ceux qui m'aiment et que J'aime aussi.

Chahrazed

Sommaire

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I: Etude Bibliographique / Piles et Accumulateurs

I.1. Introduction.....	2
I.2. Définition d'une pile	2
I.3. Types de pile et utilisation.....	2
I.3.1. Piles primaires (Piles non rechargeables).....	2
a) Piles Carbone-Zinc	2
b) Piles alcaline-dioxyde de manganèse	4
c) Piles Lithium-dioxyde de manganèse.....	5
d) Piles boutons Zinc-Air.....	6
e) Piles boutons oxyde d'argent	6
I.3.2. Piles secondaires (Accumulateurs ou Piles rechargeables).....	6
a) Piles nickel-cadmium	7
b) Piles hydrure de nickel	7
c) Piles lithium-ion	8
d) Piles lithium-polymère	9
e) Petites piles scellées au plomb-acide.....	9
1.4. Composition et fonctionnement d'une pile	10
1.5. Caractéristique d'une pile.....	11
I.5.1. La fem (ou tension à vide de la pile).....	11
I.5.2. La résistance interne.....	11
I.5.3. La capacité	12
I.5.4. La Puissance.....	13
I.5.5. Energie	13
I.5.6. Prix	13
I.6. Cycles et de vie de vie des piles et des accumulateurs	14
I.7. Gestion de fin de vie des piles	17
I.7.1. Réemploi	17
I.7.2. Recyclage	17
I.7.3. Elimination.....	18
I.8. Impacts des déchets de piles.....	18
I.8.1. Impact sur l'environnement	18
I.8.2. Impact sur l'Homme	18
I.9. Techniques de traitement des déchets de piles	19
I.9.1. Distillation.....	19
I.9.2. Fusion.....	20
I.9.3. Hydrométallurgie	21
I.9.4. Pyrométallurgie.....	22

III.10. Etudes statistiques des piles en Algérie.....	23
III.10.1. Consommations des piles en Algérie	23
III.10.2. Collecte des piles usagées	24
III.10.3. Estimations du gisement des piles usagées	24

Chapitre II: Matériels et Méthodes

II.1. Introduction.....	25
II.2. Caractérisations des piles	25
II.3. Préparation des piles.....	25
II.4. Récupération de l'oxyde de manganèse	26
II.5. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)	26
II.6. Analyse morphologique	28
II.6.1. Stéréoscopie.....	28
II.2. Microscopie numérique	28

Chapitre III: Résultats et Discussions

III.1. Mesure de la masse et de la charge des piles	30
III.1.1. Echantillon de piles AAA.....	30
III.1.2. Echantillon de piles AA	31
III.2. Mesure par tri des piles.....	31
III.2.1. Mesure par tri des piles AA.....	31
III.2.2. Mesure par tri des piles AAA.....	32
III.3. Récupération de l'oxyde de manganèse	33
III.3.1. Récupération de MnO ₂ des piles AAA.....	34
III.3.2. Récupération de MnO ₂ des piles AA.....	34
III.5. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	35
III.6. Morphologie des poudres noires.....	36
Conclusion générale	38

Listes des figures

	Page
Figure I.1 : Schéma de principe d'une pile Carbone-Zinc.	4
Figure I.2 : Coupe latérale d'une pile alcaline.	11
Figure I.3 : Circuit schématique d'une pile.	12
Figure1.4 : Cycle de vie des piles rechargeables et non-rechargeables	14
Figure1.5 : Estimation de la quantité de piles grand public hors d'usage au Québec de 2007 à 2015 selon l'hypothèse de thésaurisation sur cinq ans	16
Figure1.6 : Les étapes principales du traitement des piles à mercure par distillation.	20
Figure I.7 : Les étapes principales du traitement des piles par fusion.	21
Figure1.8 : les étapes principales du traitement des piles par hydrométallurgie.	22
Figure1.9 : Les étapes principales du traitement des piles par pyrométallurgie.	23
Figure II.1 : Piles de type AA (a) et AAA (b).	25
Figure II.2 : Appareil Spectroscopie infrarouge Shimadzu.	27
Figure II.3 : Moule, Presse et porte échantillons de pastilles KBr.	27
Figure II.4 : Représentation un stéréoscope.	28
Figure II.5 : Microscope numérique.	29
Figure II.6 : Composition des piles usagées de type AA.	32
Figure III.1. Composition des piles usagées de type AAA.	33
Figure III.2. : Spectre IR de MnO ₂ (a) pur, (b) type AA et (c) type AAA.	35
Figure III.4 : Image stéréoscope (x50) dioxyde manganèse MnO ₂ (a) Piles AA, (b) Piles AAA.	36
Figure III.5 : Microscopie numérique de MnO ₂ (a,b) piles AA, (c,d) AAA et (e) MnO ₂ pur).	36

Liste des tableaux

	Page
Tableau I.1 : Durée de vie et de thésaurisation des piles par type	15
Tableau I.2 Consommations algérienne des piles par type pour l'année 2018 [31]	23
Tableau III.1 : Mesure des charges et masses des piles AAA	30
Tableau III.2 Mesure des charges et masses des piles AA	31
Tableau III.3 Mesure par tri de 10 piles AA de type.	31
Tableau III.4 Mesure par tri de 10 piles AAA de type.	32

Liste des abréviations

Al-Mg	Alcaline Manganèse
AMD	Dioxyde de manganèse activé
AND	L'Agence nationale des déchets
EDTA	Acide Ethylène-Diamine-Tétra-Acétique
EPBA	Européen Portable Batterie Association
fem	La force électromotrice
Ni-Cd	Nickel-Cadmium
Ni-MH	Nickel Métal-Hydrure
PA	Piles et Accumulateurs
Zn-Air	Zinc – Air
Zn-C	Zinc - Carbone

Introduction générale

Les piles grand public sont des sources d'énergie portable de plus en plus utilisées pour le fonctionnement de produits électriques. Ce phénomène s'est accéléré avec la multiplication de nouvelles technologies depuis les dernières décennies. Aujourd'hui, les consommateurs disposent d'un très large éventail de ces sources, allant des piles primaires jetables aux piles secondaires rechargeables.

Vendues à l'unité ou en paquet, elles font désormais partie de notre vie quotidienne. Que ce soit pour des utilisations domiciliaires ou spécialisées, elles sont une source portable, abordable et facilement utilisable par son propriétaire.

Cependant, les piles grand public ont toutes une durée de vie limitée et par conséquent elles finissent dans les ordures. Elles se retrouvent parmi les déchets ultimes acheminés aux lieux d'enfouissement et vers les centres d'incinération, souvent même parmi les déchets sauvages abandonnés dans la nature. Comme elles contiennent des métaux lourds tels que plomb, mercure, cadmium, nickel ou le zinc, elles peuvent s'en détacher et devenir des sources toxiques pour le milieu naturel.

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres et se présente de la manière suivante :

-Le premier chapitre est constitué d'une étude bibliographique sur des généralités sur les piles usagées et les accumulateurs et leur impact sur l'environnement et la santé humaine. Dans ce chapitre nous avons consacré une partie sur les procédés de recyclage des piles, notamment le recyclage du dioxyde de manganèse sujet de notre mémoire et les différentes méthodes de traitements pour chaque type de piles.

-Dans le deuxième chapitre, nous avons exposé le matériel et les méthodes expérimentales pour la collecte, le tri et le traitement des piles pour la récupération de l'oxyde de manganèse.

-Le troisième chapitre représente la partie expérimentale et les résultats obtenus par l'étude des piles choisis, le traitement des déchets de piles et enfin la caractérisation du produit récupéré le MnO_2 .

Ce travail s'achève par une conclusion et des recommandations sur la collecte et le recyclage des piles qui sont inexistantes encore en Algérie, sachant que dans certains pays, la collecte des piles est une priorité nationale pour la préservation de la nature et la santé publique.

I.1. Introduction

Chaque jour, les entreprises créent des nouveaux produits à cause de concurrence du marché, ce qui se produit à la fin leur cycle de vie des déchets en tonnes. Ils existent plusieurs catégories de ceux-ci dont leurs déchets sont considérés comme des déchets très dangereux.

Le décret exécutif n°06-104 du 28 février 2006 fixant la nomenclature des déchets, a cité les déchets piles parmi les déchets spéciaux dangereux. Ils sont affectés du critère de dangerosité « toxique vis-à-vis de la reproduction et dangereux pour l'environnement » et classés comme déchets Spéciaux dangereux (SD) [1]. De nombreux types de piles et accumulateurs sont composés de cadmium, mercure et plomb, des éléments dangereux pour la santé et l'environnement. A titre d'exemple, le mercure contenu dans une seule pile bouton peut contaminer 400 litres d'eau ou 1 m³ de terre pendant 50 années.

Dans ce qui suit nous allons aborder des généralités sur les piles ; leur types, leurs utilisation et les produits quelles peuvent contenir.

I.2. Définition d'une pile

Une pile est un dispositif qui transforme l'énergie d'une réaction chimique en énergie électrique. Il existe deux grandes catégories de piles :

- les piles à usage unique : la réaction d'oxydoréduction produit une décharge irréversible qui une fois le potentiel égalisé, il n'est plus possible de restaurer le potentiel initial et a pile est épuisée.
- les piles rechargeables : ou accumulateurs, la conversion de l'énergie électrique en réaction chimique est en général plus complexe et entraîne des pertes ; ce qui provoque après plusieurs recharge l'usage de la pile.

I.3. Types de pile et utilisation

I.3.1. Piles primaires (Piles non rechargeables)

La première catégorie, les piles primaires sont des produits à usage unique, c'est-à-dire qu'il n'est pas possible de les recharger. Cette définition contredit certaines piles alcalines rechargeables par un courant de faible intensité sur une longue durée [2]. Cependant, il y a risque d'explosion si une élévation de température se produit.

Cette catégorie de piles englobe [3] :

- Les piles Zinc-MnO₂,
- Les piles Zinc-Air (ZnO₂),
- Piles de Lithium-dioxyde de manganèse (Li-MnO₂)
- Piles d'oxyde d'argent Zinc (Zn-AgO₂).

Les piles primaires sont formées principalement de zinc, d'où une longue durée de vie et un faible coût par sa disponibilité. Elles sont une source d'énergie légère et abordable qui convient pour un large spectre d'appareils électriques, dont certains étaient autre fois alimentés par les piles secondaires ou le réseau électrique [4].

a) Piles Carbone-Zinc

Depuis le prototype en 1866 et durant une centaine d'années, les piles carbone-zinc étaient les seules piles existantes pour le fonctionnement de certains produits électriques. Elles ont été conçues par l'ingénieur George-Lionel Leclanché, d'où provient le terme « pile Leclanché » pour satisfaire le besoin urgent d'obtenir une source d'énergie pour les télégraphes. Ces piles sont composées d'une anode de zinc (Zn), d'une cathode de dioxyde de manganèse(MnO₂), d'un électrolyte de chlorure d'ammonium (NH₄Cl) et d'un séparateur de chlorure de zinc.

(ZnCl₂). Selon le procédé chimique, les piles carbone-zinc comprennent 25 % de manganèse, 20 % de zinc, 20 % de fer, 5 % de chlorure de zinc/chlorure d'ammonium, 10 % d'eau et 20 % d'autres matériaux non métalliques. Autrefois, elles contenaient du mercure dans le but d'améliorer leur préservation, mais les préoccupations environnementales grandissantes ont conduit à leur élimination.

Elles contiennent aujourd'hui des mêmes composants que les autres piles. Les piles carbone-zinc sont connues sous une configuration cylindrique et de bouton qui opèrent efficacement lorsque la température se maintient entre 20 à 30 °C, ce qui permet son emploi efficace dans les d'appareils photographiques, les télécommandes, les lampes de poche, les lanternes, les détecteurs de fumée et autres appareils électriques [5].

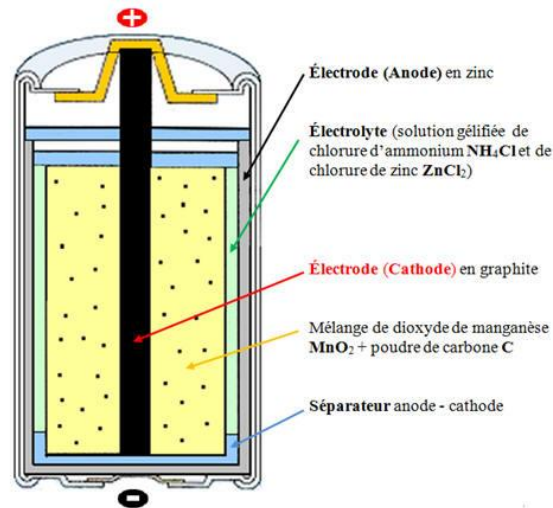


Figure I.1 : Schéma de principe d'une pile Carbone-Zinc.

b) Piles alcaline-dioxyde de manganèse

Depuis son introduction dans les années 60, la pile alcaline-dioxyde de manganèse connaît une croissance importante au sein du marché des piles primaires. Une performance élevée, une durée de vie plus longue et une indépendance à la température ambiante sont les caractéristiques qui satisfont davantage les consommateurs par rapport à son prédécesseur, la pile Carbone-Zinc. Ces avantages sont possibles par l'utilisation d'un dioxyde de manganèse plus purifié, de l'augmentation de la densité de la cathode et de la réduction de l'ensemble des composants internes[6].

La composition de ces piles est semblable aux piles carbone-zinc, mais l'électrolyte est constitué d'hydroxyde de potassium (KOH) au lieu du chlorure d'ammonium. Elles sont constituées de 30% de manganèse ,20 % de zinc, 20% de fer, 5% d'hydroxyde de potassium, 10% d'eau et 15 % d'autres matériaux non métalliques. Elles peuvent fonctionner à des

températures qui varient de -30 à 55°C et plus, ce qui est intéressant lorsqu'elles sont utilisées ou entreposées à l'extérieur.

Les piles alcaline-dioxyde de manganèse sont même conçues pour des conditions extrêmes, au détriment des piles carbone-zinc [4]. Elles sont offertes sous forme cylindrique ou de bouton, ce qui convient pour le fonctionnement des lampes de poche et des alarmes ou tout autre appareil électrique à faible ou moyen débit. Les piles alcalines sont désormais employées pour les appareils photo numériques ou tout autre appareil électrique à haut débit à la suite des avancées technologiques. Les fabricants ont éliminé le film de mercure dans la composition de l'anode, ce qui a augmenté la fiabilité de la cellule et réduit les impacts environnementaux. Elles représentent désormais la majorité des ventes de piles primaires, ce qui explique la dominance du nom commercial « Alcaline » sur l'ensemble des emballages de piles retrouvés dans tous les magasins.

c) Piles Lithium-dioxyde de manganèse

Depuis 1970, les piles lithium-dioxyde de manganèse ont été les premières piles primaires composées d'une anode de lithium, employées pour des applications militaires à cause de leur faible poids, du voltage élevé, du potentiel électrochimique élevé et de leur bonne conductivité. Ces caractéristiques ont été déterminantes dans le développement des piles primaires et secondaires de haute performance durant les deux dernières décennies.

Ces piles contiennent un électrolyte constitué de sel de lithium amalgamé avec un solvant organique comme du carbonate de propylène ($C_4H_6O_3$) et du 1,2-diméthoxyéthane ($C_4H_{10}O_2$), une anode de lithium, une cathode constituée de dioxyde de manganèse et du polypropylène comme séparateur. Elles sont constituées de 50% de fer, 30% de manganèse, 10% d'électrolyte organique, 2% de lithium et 10% d'autres matériaux non métalliques. Elles peuvent performer dans des températures bien au-delà des piles alcalines, soit de -40 à 70 °C, certaines peuvent fonctionner jusqu'à -80°C et même 150°C.

Les piles lithium-dioxyde de manganèse ont connu une panoplie de modifications chimiques, de dimensions et de configurations, mais maintenant elles sont vendues sous la configuration cylindrique et de bouton à base de lithium-dioxyde de manganèse pour des

applications qui requièrent un débit élevé ainsi que pour des applications de longue durée. Par exemple, elles sont utilisées pour le fonctionnement des appareils photo numériques et des caméras numériques, d'où provient sans doute leur nom commercial «Photolithium».

Malgré leur coût élevé en comparaison des piles alcaline-dioxyde de manganèse, elles remplacent lentement les piles primaires conventionnelles sur le marché grâce à leur performance considérablement améliorée pour les appareils électriques [7].

d) Piles boutons Zinc-Air

En 1932, les technologies ont permis de développer les premières piles boutons zinc-air. Ces piles sont facilement reconnues pour une caractéristique unique de leur procédé électrochimique, l'oxygène ambiant. Ce dernier pénètre à l'intérieur de la cellule afin d'être utilisé comme cathode active, un procédé chimique unique qui permet d'offrir la plus haute densité énergétique parmi les piles primaires. Une décharge progressive, sa durée de vie longue et son faible coût sont d'autres avantages à prendre en considération.

e) Piles boutons oxyde d'argent

Les piles boutons oxyde d'argent offrent la plus grande densité d'énergie parmi les piles boutons. Elles sont appréciées pour leur longue durée d'entreposage et la constance du voltage débité. De plus, elles offrent l'avantage d'une bonne capacité de décharge lorsque la température se situe entre -20 et 35°C.

Ces piles contiennent trois composantes actives : une anode métallique constituée de poudre de zinc avec une faible proportion de mercure afin de contenir le taux de corrosion dans une limite acceptable, une cathode constituée d'oxyde d'argent compressé et un électrolyte aqueux constitué de potassium ou d'hydroxyde de sodium avec du zincate dissout ($Zn(OH)_2^-$). Une barrière avec un joint d'étanchéité sépare la cathode de l'anode [8].

Elles sont employées pour des appareils à haute densité d'énergie et qui requièrent une tension constante, tels que des appareils auditifs, des montres et des matériels photographiques

I.3.2. Piles secondaires (Accumulateurs ou Piles rechargeables)

De la deuxième catégorie, les piles secondaires se distinguent par une ou des cellules rechargeables qui autorisent un nombre plus ou moins élevé de recharges. Ces piles peuvent être rechargées pendant un certain nombre de cycle aux fins de réemploi.

En général, elles sont employées pour les appareils électriques qui, par exemple, demandent une décharge au-delà des piles primaires. Contrairement aux piles primaires, les piles secondaires n'ont pas une bonne densité énergétique, ce qui ne permet pas une bonne rétention de la charge lors de l'entre posage à long terme [4].

a) Piles nickel-cadmium

Les piles nickel-cadmium ont pris place dans un marché d'applications variées telles les alimentations légères, de haute capacité et de secours. Elles sont composées d'une électrode négative en cadmium (Cd), une électrode positive en oxy ou hydroxyde de nickel (NiOx) et une solution d'hydroxyde de potassium pour l'électrolyte.

Elles contiennent 45% de fer, 20% de nickel, 15%de cadmium, 5% d'hydroxyde de potassium, 10% d'eau et 5% d'autres matériaux non métalliques. Elles sont vendues sous forme de cylindre qui fonctionne efficacement lorsque la température varie entre -40 et 50°C, ce qui correspond aux besoins spécifiques comme source d'énergie efficace pour des alimentations de secours, pour les lumières d'urgence et les alarmes parfois installées dans un environnement extérieur [9].

b) Piles hydrure de nickel

Depuis 1987, les piles hydrure de nickel connaissent un intérêt grandissant au rythme de la croissance des équipements électroniques. Cette croissance de production est grandement favorisée par l'absence de cadmium, de sa performance élevée et de sa durabilité. Toutes ces caractéristiques conviennent à l'ensemble des appareils électriques portables, contrairement aux piles nickel-cadmium [10].

De plus, elles ont une densité d'énergie plus élevée que les piles au plomb-acide, mais moins élevée que les piles lithium-ion. La composition des piles hydrure de nickel ressemble aux piles nickel-cadmium, mais l'électrode négative est constituée d'hydrogène (H) absorbé

dans un alliage métallique au lieu du cadmium.

La composition chimique est notablement différente. Ces piles contiennent 70% de nickel, 10% de cobalt, 5% de manganèse, 5% d'aluminium, 5% d'hydroxyde de potassium, 5% d'hydroxyde de sodium. Par contre, l'information sur la quantité d'eau et d'autres matériaux non métalliques requis dans sa fabrication n'est pas diffusée. Elles sont opérationnelles entre des températures qui varient de -30 à 65 °C, une caractéristique commune et attirante chez les piles secondaires [10].

Elles sont recommandées et appréciées pour une large sphère d'applications à débit élevé, telles que les appareils photo numériques, les téléviseurs portables, les téléphones cellulaires, etc.

c) Piles lithium-ion

Les piles lithium-ion connaissent un intérêt grandissant dans le secteur de la recherche et développement pour ses performances élevées, son faible coût de production, sa grande durée de conservation et sa densité énergétique. C'est sans mentionner qu'elles sont promises à un développement continu pour les applications à venir. Elles sont composées d'intercalations de lithium comme matériaux positifs et négatifs pour chaque cellule. L'électrode positive est constituée d'oxyde métallique dont la structure en couche comprend l'oxyde de lithium-cobalt (LiCoO_2) ou une structure en tunnel de lithium à base d'oxyde de manganèse (LiMn_2O_4) sur une collectrice de courant faite d'une feuille d'aluminium. L'électrode négative est faite de carbone graphitique, aussi mis en couche sur un collecteur de courant en cuivre. Elles contiennent 50% de fer, 30% de manganèse, 10% d'électrolyte organique, 2% de lithium et 10% d'autres matériaux non métalliques.

Elles peuvent être employées lorsque la température varie entre -40 et 60°C [11].

Elles sont moins lourdes et ont une meilleure capacité d'entreposage d'énergie. Pour le moment, elles sont conçues pour des appareils à haute densité énergétique comme les téléphones cellulaires, les appareils photo numériques, les tablettes portatives et les ordinateurs portables.

d) Piles lithium-polymère

Les piles lithium-polymère forment une branche parallèle du développement des piles secondaires composées de lithium. Les performances de ces piles ressemblent à celles des piles au lithium-ion. La grande différence réside sur la configuration qui n'est pas en forme de cylindre ou de bouton, mais en forme de plaquette mince qui est unique. Elles permettent des innovations où la forme répond à l'imagination. En complément, elles sont connues pour leur faible décharge, leur longue durée d'entreposage et la capacité de résister à des abus physiques et électriques.

En ce qui concerne leur constitution interne, les piles lithium-polymère ressemblent aux piles lithium-ion, mais elles utilisent un électrolyte d'oxyde de polyéthylène ou de polyacrylonitrile solide au lieu d'un solvant organique contenant un sel de lithium. Par contre, les informations publiques sur la composition chimiques ont peu diffusées.

Les piles lithium-polymère semblent avoir une faiblesse, elles doivent opérer entre 40 et 80 °C pour compenser la faible conductibilité de l'électrolyte [11]. Une température en dessous de celle recommandée interfère directement avec le flux d'électron, produisant une baisse de tension. Ce phénomène est vécu par les téléphones cellulaires durant l'hiver.

Autre faiblesse, elles n'ont pas la densité énergétique d'une pile lithium-ion, mais leur légèreté en fait d'excellentes piles qui s'adressent particulièrement aux appareils de communication et d'ordinateur portable. En somme, les piles lithium-polymères sont employées fréquemment pour les appareils à haute densité d'énergie tels les téléphones cellulaires.

Elles sont désormais fabriquées en grand nombre pour répondre à la demande grandissante des appareils téléphoniques et tablettes [11].

e) Petites piles scellées au plomb-acide

Depuis son développement en 1960, les batteries au plomb acide ont été une réussite commerciale dans le domaine des piles secondaires, surtout pour le démarrage et l'éclairage des véhicules. En général, les batteries au plomb-acide contiennent un électrolyte composé d'une solution d'acide sulfurique, du dioxyde de plomb comme matériaux de l'électrode positive et du

plomb métallique comme matériaux de l'électrode négative. Elles sont largement utilisées à travers le monde à cause de leur performance, leur longue durée de vie et leur faible coût à l'achat. La large utilisation des batteries plomb-acide et l'augmentation de l'utilisation d'équipement portable comme les outils, l'éclairage d'urgence et d'autres appareils portables massifs ont favorisé le développement de branches parallèles de ces batteries, entre autres, les petites piles scellées au plomb-acide. Ces dernières sont semblables aux batteries plomb-acide plus conventionnelles, mais conviennent davantage aux appareils électriques de moins grande dimension.

Ce type de pile contient 65% de plomb, 8% d'acide sulfurique, 17% d'eau et 10% d'autres matériaux non métalliques. La composante active forme la moitié du poids d'une pile plomb-acide. Elles opèrent à des températures variées, mais elles se déchargent graduellement en fonction de la température qui se refroidit [12].

I.4. Composition et fonctionnement d'une pile

Une pile est une réserve d'énergie transportable. Elle fabrique de l'électricité à partir d'une réaction chimique mettant en présence deux métaux différents plongés dans une solution conductrice (l'électrolyte liquide ou solide) [14]. Ces deux métaux, appelés électrodes, constituent les pôles de la pile (pôle positive et pôle négative). Donc toutes les piles possèdent un pôle positif Cathode et un pôle négatif Anode, Un électrolyte conducteur, Une enveloppe métallique constituée de papier ou de plastique.

Le principe des piles repose sur la conversion d'une énergie chimique en énergie électrique à travers deux réactions électrochimiques. A la borne négative (anode), se produit une libération des électrons : c'est la réaction d'oxydation. Ces électrons sont acheminés par l'intermédiaire d'un collecteur, vers le circuit d'utilisation extérieur. Après traversée du circuit, qui en utilise l'énergie, les électrons sont capturés par la borne positive (cathode) : c'est réaction de réduction. Les matériaux constitutifs de la borne négative sont précisément choisis pour leur aptitude à libérer des électrons. Les matériaux de la borne positive doivent, en revanche, être capables de fixer des électrons. Lorsque celle-ci cesse, la pile ne libère plus de courant, elle est donc déchargée et doit être remplacée. On retrouve généralement dans la pile différents types de

métaux (zinc, fer, nickel, manganèse,...). Les matériaux et composés utilisés sont différents selon le type de pile.

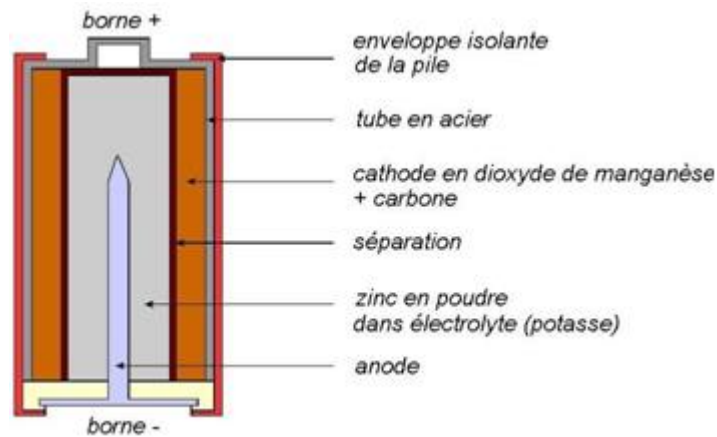


Figure I.2 : Coupe latérale d'une pile alcaline. [14].

I.5. Caractéristique d'une pile

Une pile est caractérisée par sa force électromotrice (tension), sa résistance interne (R), sa capacité, son comportement vis-à-vis de la température, son énergie et bien sûr son prix.

I.5.1. Force électromotrice (ou tension à vide de la pile)

La force électromotrice est la tension qui existe aux bornes de la pile en circuit ouvert. Elle dépend des couples oxydes réducteurs utilisés. En fonctionnement la force électromotrice f_{em} dépend du courant et de son utilisation (de 1,0 à 1,2 Volt pour une pile Leclanché). Pour chaque pile on définit une tension nominale en circuit ouvert exemple :

- 1,5 V pour une pile Leclanché
- 3,6 pour une pile au Lithium

I.5.2. La résistance interne

Lorsque la pile conduit un courant I , la puissance est dissipée dans le générateur sous une forme calorifique et vaut RI^2 avec R la résistance interne du générateur ; en pratique, il est

important que cette résistance interne soit la plus faible possible. Pour y arriver il faut que la surface des électrodes soit grande et la distance qui sépare les électrodes soit petite et finalement, il faut que les électrolytes choisis soient très conducteurs, ce qui donne :

$$I = \frac{fem}{R_i + R_d} \quad \text{Eq : I.1}$$

R_i : Résistance interne de la pile (Ω).

R_d : Résistance de décharge (Ω).

fem : Force électromotrice de la pile(V).

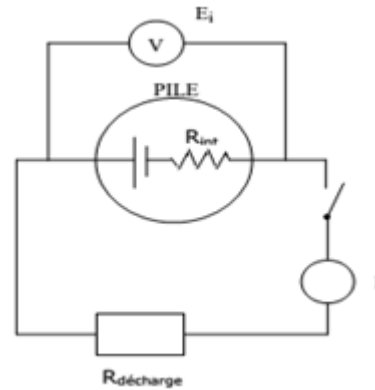


Figure I.3 : Circuit schématique d'une pile.

Le courant I peut être exprimé aussi par l'équation I.2 et la résistance interne par l'équation I.3.

$$I = \frac{E_i}{R_d} \quad \text{Eq : I.2}$$

$$R_i = R_d \left[\frac{fem}{E_i} - 1 \right] \quad \text{Eq : I.3}$$

I.5.3. La capacité

On appelle capacité d'un générateur la quantité totale d'électricité qu'il peut débiter pendant sa durée de fonctionnement. Celle-ci est toujours exprimée en Ampère-heure. (1Ah=3600 C). La capacité et l'énergie fournies dépendent des masses des constituants de la pile et surtout du régime de décharge (intensité du courant débité et durée de la décharge). En fait le courant débité pendant la décharge s'accompagne l'échelle cristalline de la diffusion du couple (Ion/électron) dans le réseau cristallin : il est clair que la constante de diffusion dans un

solide est beaucoup moins qu'un ion dans l'eau, généralement de plusieurs ordres de grandeur, Pour qu'on trouve ça , la constante de diffusion de D_{H^+} dans l'eau: $10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$, dans MnO_2 10^{-10} – $10^{-16} \text{cm}^2/\text{sec}$, Cela dépend de l'état de la décharge de l'électrode (alors que nous constatons que la valeur de la constante de diffusion est estimée à $10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ dans PbO_2), Pour ce courant Le débit est faible, meilleure est la réponse du matériau de l'électrode de manière homogène et sans accumulation de charge [15].

I.5.4. La Puissance

Elle est mesurée en Watt (W). C'est le produit de la tension aux bornes E avec le courant I est faible à faible courant ($I = 0$) et à fort courant ($E = 0$). Passe un maximum au voisinage La moitié de la tension nominale à ce moment, la moitié de la puissance ou l'énergie est convertie en chauffage de la pile. Par conséquent, il n'est pas pratique de faire fonctionner la batterie en continu à plus d'un quart de sa capacité maximale, qui peut être obtenue en toute sécurité par intermittence et par impulsion.

I.5.5. Energie

$$w = \int E I dt$$

Elle est maximale à faible puissance (E élevé) lorsque la décharge est terminée. Elle est obtenue pratiquement pour un régime de fonctionnement normal (200 heures pour une pile Leclanché, et le 20 heures pour une pile alcaline Zn/MnO_2). On utilise souvent les énergies massiques Wh/kg et énergie volumique Wh/dm^3 (ona : $1\text{Wh}=3600$ Joules) pour caractériser ces types de piles. Elles varient de $50\text{Wh}/\text{kg}$ (environ) pour les piles Leclanché à plus de $500 \text{Wh}/\text{kg}$ pour les piles Li/SOCl_2 et de $100 \text{Wh}/\text{dm}^3$ à $1200 \text{Wh}/\text{dm}^3$. En ce qui concerne les petites piles (piles bouton), elles ont le volume de puissance qui comptera ($230\text{Wh}/\text{dm}^3$ Pour Zn / MnO_2 Alcaline à $950 \text{W}/\text{dm}^3$ pour Zn -air).

I.5.6. Prix

Les batteries électriques ne sont jamais un moyen économique de produire de

l'électricité. Le coût dépend principalement de la technologie d'installation et un peu des matériaux, mais il est peut être faible par rapport au service fourni et par rapport au prix de l'appareil alimenté [15].

En général le prix moyen d'une pile AA ou AAA alcaline non rechargeable est de l'ordre de 0,84 à 1,61 € tandis que pour une pile rechargeable il est de l'ordre de 2,48 à 4,44 € selon plusieurs sites et estimations dans le monde.

I.6. Cycles de vie des piles et des accumulateurs

Le cycle de vie d'un produit c'est « l'ensemble de toutes les phases qu'il traverse, de sa conception jusqu'à son extraction du marché. »

Il se diffère d'une catégorie à l'autre en conséquent de la caractéristique rechargeable des piles secondaires. La figure suivante illustre les phases de vie de chaque classe mentionnée auparavant.

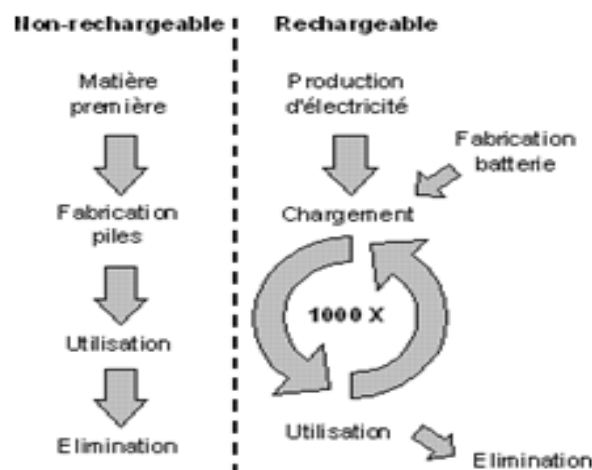


Figure1.4 : Cycle de vie des piles rechargeables et non-rechargeables.

Cette figure montre que pour une pile rechargeable, sa durée de vie peut être 1000 fois plus qu'une pile non rechargeable. L'utilisation de piles rechargeables réduit la consommation et donc la quantité des déchets. Le choix reste encore difficile vu la différence des prix entre les deux types de piles.

La durée de vie et la thésaurisation des piles ont été recensées par l'étude Le recyclage des piles au Canada – mise à jour de 2009 (2009) publié par Kelleher Environmental. Les données ont été estimées selon des études préalables européennes et un rapport de la Commission européenne, si bien qu'une incertitude notable s'applique à l'évaluation de ces deux phénomènes. Le tableau ci-dessous présente la durée de vie et l'hypothèse de thésaurisation en fonction du type de pile. (Durée de mise en dangers des piles sur l'homme et sur l'environnement).

Tableau I.1 : Durée de vie et de thésaurisation des piles par type.

Piles	Durée de vie (années)	Durée de thésaurisation (année)
Piles primaires		
Carbone-Zinc	3	30% de capacité spécifiée pour 5 à 15 ans
Alcalines-dyoxide de manganèse	3	30% pour 5 à 15 ans
Lithium	3	30% pour 5 à 15 ans
Piles boutons-zinc-air	3	30% pour 5 à 15 ans
Piles secondaires		
Nickel-Cadmium	5	60% pour 5 à 15 ans
Hydruire de nickel	3	60% pour 5 à 15 ans
Lithium-ions	1,75	60% pour 5 à 15 ans

Selon les données de l'étude de 2009, les piles qui ont la capacité de se recharger ont tendance à être conservées plus longtemps que les piles primaires. Par exemple, les piles nickel-cadmium sont conservées pendant cinq ans, alors que le consommateur se départit des piles carbone-zinc après trois ans d'utilisation. Ce sont des informations pertinentes pour comprendre la quantité de piles en fin de vie dans le contexte québécois.

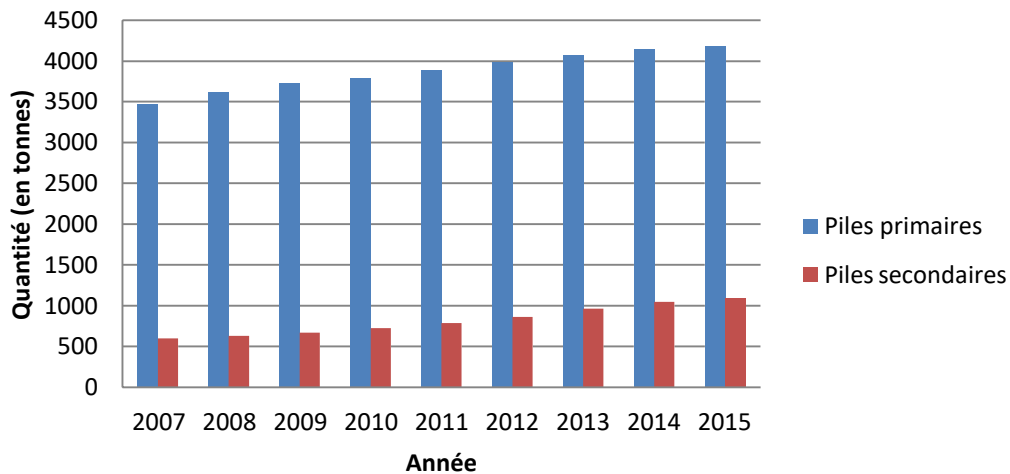


Figure1.5 : Estimation de la quantité de piles grand public hors d'usage au Québec de 2007 à 2015 selon l'hypothèse de thésaurisation sur cinq ans

La figure ci-dessus présente l'estimation de la quantité de piles grandes publiques hors d'usage (en tonnes) au Québec de 2007 à 2015 selon l'hypothèse de thésaurisation sur cinq ans. Selon les données, le flux des PHU au Québec est estimé à quelque 5 279 tonnes de piles domestiques en 2015, dont 4 189 tonnes de piles primaires et 1 090 tonnes de piles secondaires. Ainsi, les piles primaires et secondaires représentent respectivement 79 % et 21 % du poids de piles en fin de vie. Parmi les piles primaires, les piles alcalines dominent le poids de piles en fin de vie avec 3 092 tonnes de piles, suivie des piles zinc-carbone avec 974 tonnes de piles durant cette année. Dans la catégorie des piles secondaires, les piles nickel-cadmium avec 772 tonnes de piles, suivie des piles hydrure de nickel avec 171 tonnes de piles représentent la plus grande quantité de piles en fin de vie. D'ici 2020, quelque 4 591 tonnes de piles primaires et 1 344 tonnes de piles secondaires seront en fin de vie sur le marché québécois tonnes de piles, suivie des piles zinc-carbone avec 974 tonnes de piles durant cette année. Dans la catégorie des piles secondaires, les piles nickel-cadmium avec 772 tonnes de piles, suivie des piles hydrure de nickel avec 171 tonnes de piles représentent la plus grande quantité de piles en fin de vie. D'ici 2020, quelque 4 591 tonnes de piles primaires et 1 344 tonnes de piles secondaires seront en fin de vie sur le marché québécois

I.7. Gestion de fin de vie des piles

Une pile ou une batterie est en fin de vie si elle ne peut plus fournir que 60 % de sa capacité spécifiée. Malgré son apparence inoffensive et ses petites tailles, elles restent toujours assimilées à des résidus domestiques dangereux à cause de la présence des métaux lourds dans leurs compositions (Plomb, mercure, zinc, nickel...etc.). Malheureusement, Ces résidus se jettent librement dans la nature ou s'acheminent vers l'incinération et les lieux d'enfouissement comme des déchets ultimes d'où il faut les gérer d'une autre manière afin d'éviter les risques d'incendie et la pollution environnementale.

I.7.1. Réemploi

Aujourd'hui, le réemploi des piles devient possible après qu'elles soient collectées et vérifiées ce qui permet de les trier en articles pouvant faire l'objet de réutilisation et des déchets destinés aux centres du recyclage et de valorisation. À l'évidence, seuls les accumulateurs conçus dès le départ pour être réutilisés grâce à l'utilisation d'un chargeur. Cependant, les piles alcalines peuvent sous certaines conditions poursuivre une seconde vie comme piles d'occasions grâce à une recharge. Pour les piles non-rechargeables néanmoins le réemploi présente un peu d'intérêt pour certaines batteries tel-que les piles à hydrogène, car la membrane catalytique qui représente le cœur de la pile est toujours endommagée en fin de vie [14].

I.7.2. Recyclage

Recyclage c'est un mode de gestion des déchets au cœur l'économie circulaire. « Il vise à limiter la consommation de matières premières vierges en proposant aux entreprises consommatrices des matières premières secondaires irréprochables sur tous les plans (qualitatif, environnemental, sanitaire). Cela permet également de limiter la consommation d'énergie dans la fabrication de produits à partir de produits recyclés».

Les fabricants et importateurs ont l'obligation de récupérer et d'éliminer les piles et accumulateurs en fin de vie, collectés par les distributeurs ou les communes. Ils sont tenus de passer des conventions avec des sociétés de traitement pour établir des filières de collecte et d'élimination et de définir les modalités de leur fonctionnement. Il existe plusieurs centres du recyclage dans le monde d'où le traitement s'effectue en fonction du type de piles. La première phase présente la collection et la

récupération des piles par les distributeurs ou les communes, puis en passant par un triage pour assurer leur séparation en fonction du type et de composition chimique afin d'éviter les risques d'explosion ou d'incendie au cours du traitement. La fin de cette étape fait appel à des technologies spécifiques du traitement pour chaque type traité. Lorsque tous les métaux et les matières sont extraits, ils peuvent être réutilisés après l'affinage comme ils peuvent servir à la fabrication des nouveaux biens de consommation quotidienne [26].

I.7.3. Elimination

L'élimination est définie comme étant toute opération qui ne peut pas être valorisée, même si l'opération a un effet secondaire sur la valorisation de substances, matières ou produits ou énergie.

Les piles ou restes de traitements de piles sont classées comme étant des déchets dangereux, ils sont éliminés dans centre d'enfouissement de déchets de classe I spécialisé pour le stockage des déchets ultimes dangereux.

I.8. Impacts des déchets de piles

Les piles et les accumulateurs sont dangereux puisqu'ils contiennent des métaux lourds qui s'accumulent dans notre corps et dans l'environnement.

I.8.1. Impact sur l'environnement

Certaines piles peuvent libérer les métaux lors de leur élimination dans une décharge ou dans le milieu naturel, Elles contiennent et polluent les écosystèmes à long terme. Le mercure par exemple est l'un des métaux les plus dangereux ; d'une pile bouton usagée qui pèse environ 6 g peut contaminer 400 à 1000 litres d'eau ou 1 m³ de terre pendant 50 ans.

On estime que dans les pays développés, seulement 40 % des piles sont recyclées. Le reste se trouve naturellement dans le milieu environnant avec tous les dangers qu'on peut supposer.

I.8.2. Impact sur l'Homme

Ces pollutions ne sont pas sans conséquence sur les êtres vivants, les métaux lourds peuvent atteindre l'organisme humain de plusieurs façons : l'exposition par voie orale à des doses élevées de cadmium peut provoquer une grave irritation gastro-intestinale et de graves effets rénaux. L'exposition chronique par inhalation est associée à des effets sur les poumons, y compris l'emphysème, ainsi que sur les reins.

L'organe cible central est le système nerveux central, en particulier chez le fœtus et le jeune enfant. L'OMS (L'organisation Mondiale de la Santé) considère le mercure comme l'un des « dix produits chimiques ayant de graves conséquences pour la santé publique ». Le mercure inorganique affecte particulièrement les reins.

I.9. Techniques de traitement des déchets de piles

La collection et la récupération des piles est la phase clé afin de diminuer l'accumulation des déchets. Toutefois le traitement de celles-ci est une étape très essentielle qui permet de préserver la nature et l'environnement contre ses accumulateurs de produits toxiques.

Chaque type de déchets de piles subit un traitement de valorisation différent de l'autre, la partie suivante décrit les différents procédés connus associés aux traitements des piles usagées.

I.9.1. Distillation

Ce procédé est dédié au traitement des piles usagées au mercure et les accus au nickel-cadmium. Parfois, un triage manuel ou mécanique est nécessaire afin d'assurer la pureté du lot traité des déchets et éviter le risque d'une contamination du traitement. Les piles subissent d'abord un broyage cryogénique sous azote liquide afin d'éviter la vaporisation du mercure. L'amalgame obtenu subira ensuite une distillation. Les éléments métalliques étant séparés par voie magnétique.

L'augmentation progressive de la température vaporise le mercure et le nickel-cadmium qui sont ensuite récupérés par condensation[14]. La figure suivante décrit le processus du traitement par distillation.

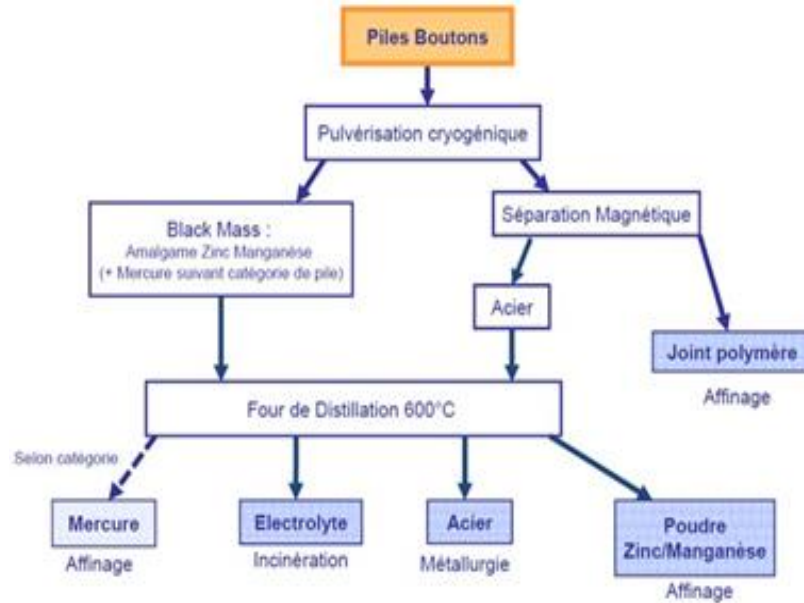


Figure 1.6 : Les étapes principales du traitement des piles à mercure par distillation [14].

I.9.2. Fusion

Le procédé est comparable à celui de la pyrométallurgie, mais ne donne qu'une matière en sortie de four : du plomb sous forme de lingots. Les centres du traitement utilisent la fusion pour traiter les accumulateurs usagés au plomb. Les déchets subissent un broyage pour récupérer l'enveloppe plastique qui passera ensuite par un autre mécanisme de lavage et broyage afin d'obtenir des granulés de polypropylène. Les résidus du plomb seront introduits dans un four à une température de 1200°C. Le plomb récupéré est reformulé en divers alliages selon la demande et coulé sous forme des lingots qui peuvent être utilisés dans la fabrication de batteries de plomb.

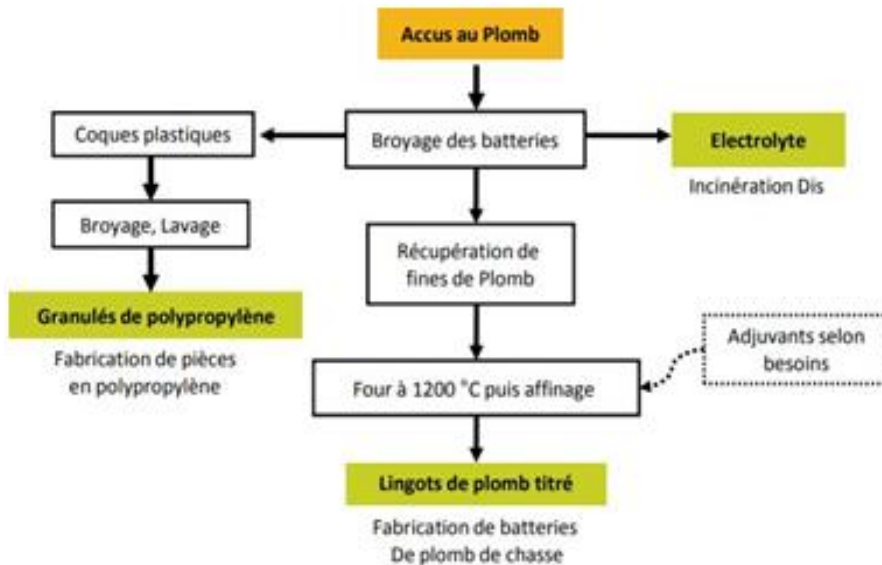


Figure I.7 : Les étapes principales du traitement des piles par fusion [14].

I.9.3. Hydrométallurgie

Le traitement par voie hydrométallurgique des piles et des accumulateurs permet de valoriser le zinc, le cobalt, le manganèse, le lithium et le nickel. Elle s'appuie sur le principe du broyage mécanique suivi d'une attaque chimique à basse température. Le broyage permet de poudrer les composants de piles, ensuite les matières non-ferreuses sont tirées par un triage manuel ou mécanique de même que tous autres éléments métalliques qui seront séparés par voie magnétique dont le reste sera lessivé pour extraire les sels solubles à basse température.

Puis, les résidus du lessivage seront lixiviés à basse température (inférieure à 130°C) à l'aide d'une solution acide ou basique concentrée avec au besoin l'ajout d'un oxydant (Chlore) pour extraire les hydroxydes métalliques les fines métalliques et le mercure. Les matériaux restants sont séparés par purification. Les phases de celle-ci et de séparation peuvent être réalisées par cémentation ou précipitation (réduction électrochimique). Le choix de l'une ou l'autre de ces techniques est conditionné par l'élément à séparer, sa quantité et le procédé chimique utilisé [14]. Enfin, les effluents liquides sont recyclés en tête de procédé après traitement par les techniques disponibles sur le marché.

L'hydrométallurgie permet d'obtenir des degrés de pureté des métaux élevés. Ils ont également l'avantage d'être peu énergivores, d'avoir une empreinte CO₂ réduite, et de ne pas

émettre de dioxine.

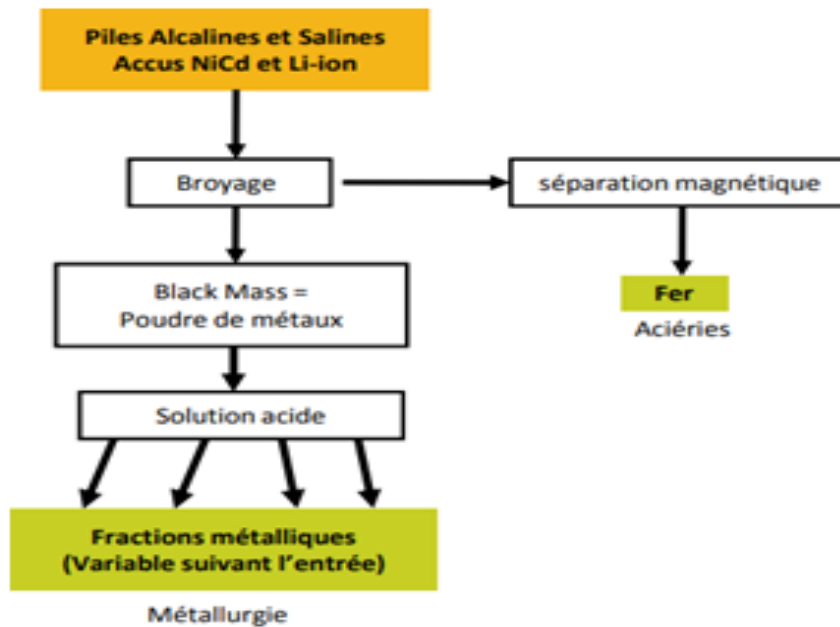


Figure1.8 : les étapes principales du traitement des piles par hydrométallurgie [14].

I.9.4. Pyrométallurgie

La pyrométallurgie permet de traiter les piles alcalines, carbone-zinc et les accumulateurs à l'hydruure du nickel, lithium-ions et au nickel-cadmium. Cet ancien procédé consiste à traiter les déchets des piles par un traitement thermique à haute température en passant par un raffinage ultérieur en plusieurs phases. Avant le traitement thermique, un triage manuel ou mécanique est nécessaire pour trier les piles ayant une dimension supérieure à sept cm afin qu'elles subissent un broyage et un criblage. L'amalgame de matières sera introduit avec les piles ayant une dimension inférieure à sept cm dans un four métallurgique fournissant une température supérieure à 130°C. Une partie d'énergie thermique nécessaire provient de la combustion des matières plastiques. Le taux de mercure permis pour la fonte doit être inférieur à 500 ppm.

Une réaction oxyde-réaction permet de récupérer les différents métaux traités. La différence de densité dans le bain de fusion permet de récupérer le fer et le manganèse alors que le zinc est récupéré par évaporation après sa réduction. Le reste du bain en fusion peut être utilisé pour la fabrication de laine de roche ou comme remblai routier. Pour éviter le rejet des

dioxines ou des furanes, il faut un refroidissement brutal suivi d'un traitement par filtration à sec des fumées composées de la partie organique volatile et du mercure[14].

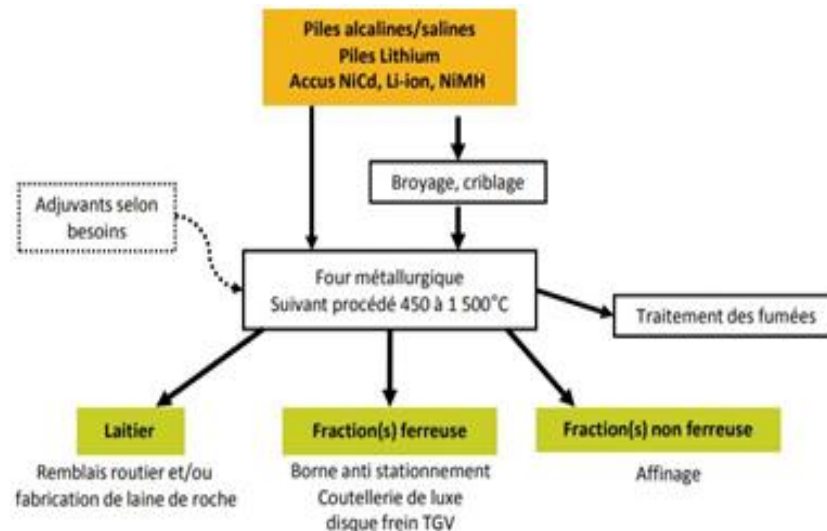


Figure1.9 : Les étapes principales du traitement des piles par pyrométallurgie [14].

I.10. Etudes statistiques des piles en Algérie

I.10.1. Consommations des piles en Algérie

En Algérie, plus de 300 millions de piles sont consommées chaque année, ce qui revient à 13 piles par habitant et par an. Ceci représente 11 milles à 13 milles tonnes. A titre comparatif, les suisses consomment 1400 millions d'unités par an et les français 1200 millions d'unité par an.

Les taux de récupération en Suisse et en France sont respectivement de 80 et 68%, alors qu'en Algérie aucune perspective n'est encore visible.

Le tableau suivant donne les consommations des piles par type en Algérie en 2018.

Tableau I.2 : Consommations algérienne des piles par type pour l'année 2018 [26].

Type de piles	Quantité (tonnes)
Piles boutons au dioxyde de Manganèse	6 319
Accumulateurs au Nickel-Cadmium	1 900
Accumulateurs au Lithium-ion	1 432

Piles à l'air de zinc	632
Piles à l'oxyde de mercure	516
Piles au Lithium	390
Accumulateurs au Nickel-fer	111
Accumulateurs au Nickel-hydrure-métallique	45
Piles à l'oxyde d'argent	4

I.10.2. Collecte des piles usagées

Pour mettre en place une stratégie de gestion des piles usagées, il faut commencer par la collecte. C'est le premier maillon de la chaîne de traitement des déchets de piles. Pour cela et selon plusieurs études, nous proposons de mettre en place au niveau de chaque commune des bacs de collecte dans des endroits attirant le public comme les centres commerciaux, les établissements scolaires, les marchés et les lieux de loisirs. Ce réseau de collecte doit être accompagné par une série de mesures comme :

- La sensibilisation et éducation,
- Une réglementation stricte
- Un circuit de collecte,
- Des centres de collecte comme les déchetteries
- Des centres de stockage de gestion.

Notre pays comporte 1541 communes qui doivent participer toutes à une opération de collecte. Des logiciels de contrôle et de gestion peuvent être élaborés pour localiser et calculer les piles collectées. L'AND comme agence responsable du contrôle des déchets peut organiser avec des partenaires privés ou publics ces opérations.

I.10.3. Estimations du gisement des piles usagées

Suivant la composition moyenne d'une pile, le gisement en produits recyclés peut être déterminé en appliquant un pourcentage de récupération moyenne de 50%. Ce pourcentage est très élevé vu la nature des déchets collectés, leurs tailles et les intervenants dans cette gestion.

- Quantité générée : 11.000 à 13.000 tonnes / an.
- Quantité collectée : 5.500 à 6.500 tonnes / an.
- Quantité de MnO₂ recyclée : 2.200 tonnes / an.
- Quantité de Zn recyclée : 1.100 tonnes / an.

Cette gestion permettra aussi de mettre fin à la dispersion des piles usagées dans l'environnement et réduire les impacts potentiels sur les eaux, le sol et la santé.

II.1. Introduction

Cette partie est consacrée à la description des méthodes et de l'appareillage utilisé pour caractériser et analyser les produits recherchés. Pour identifier l'oxyde de manganèse recyclé nous avons opté pour la diffraction au rayon X et la spectroscopie IR. Nous avons également analysé nos produits par microscopie optique numérique afin d'examiner la morphologie des poudres préparées.

II.2. Caractérisations des piles

Pour caractériser les piles usagées dans la préparation de la poudre d'oxyde de manganèse nous avons utilisé des piles collectées l'année dernière pour un projet de fin d'étude. Pour cela nous avons sélectionné 20 piles alcalines Carbone-Zinc de type AA et 20 autres de types alcalines AAA.



Figure II.1 : Piles de type AA (a) et AAA (b).

Nous avons pesé et mesuré la différence de potentiel ou la charge de chaque pile choisie pour déterminer le poids moyen et la charge moyenne. Pour la pesée nous avons utilisé une balance analytique de précision et pour la mesure de la charge un multimètre portable numérique.

II.3. Préparation des piles

Afin de préparer la poudre noire, nous avons pris 4 échantillons de piles, 2 échantillons identiques de piles AA composés de 10 piles et 2 autres de AAA de 10 piles aussi. Nous avons décortiqué les piles en 6 parties :

- 1) Poudre noire (Oxyde de Manganèse)
- 2) Zinc (Cathode)
- 3) Carbone (Anode)
- 4) Acier (Fer) et carbone
- 5) Plastique
- 6) Carton

Chaque partie est pesée puis déterminé en pourcentage dans un tableau. Une analyse par composition est effectuée pour chaque type de piles utilisées.

II.4. Récupération de l'oxyde de manganèse

L'oxyde de manganèse est récupéré des piles à partir de la poudre noire. Cette poudre constitue environ 40% de la masse totale de la pile. Pour cela 5 piles de chaque échantillon est décortiqué et la poudre noire récupérée. 5 grammes de cette poudre est lavée avec de l'eau distillée puis mélangée à 100 ml d'une solution d'acide sulfurique une fois normale et deux fois normale durant 2 heures sous agitation. L'opération est répétée deux fois pour chaque échantillon après filtration et lavage.

Le produit est séché à 120°C pendant 24 heures dans une étuve puis pesé une deuxième fois. Enfin une calcination dans un four est opérée à 350°C durant 1 heure pour éliminer toutes les traces d'impuretés comme du papier d'emballage des piles.

Enfin l'échantillon est pesé une dernière fois pour déterminer cette fois-ci le rendement de récupération de l'oxyde de manganèse avant de subir les analyses prévues.

II.5. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge est une méthode d'analyse qualitative, elle met à profit la plage des radiations électromagnétique comprise entre 20 μm et 2,5 μm afin d'identifier et doser des composés par des procédés basé sur l'absorption ou la réflexion de la lumière sur un échantillon sous forme de poudre, solide ou liquide.

Cette bande spectrale est divisée en proche infrarouge de 1 à 2,5 μm et au moyen infrarouge 2,5-50 μm [21].

Le principe de la spectroscopie infrarouge repose sur l'interaction entre des ondes lumineuses

et les vibrations des atomes des molécules. Lorsqu'un spectre polychromatique interagit avec un solide ou avec des molécules, on observe une absorption à certaines fréquences propre au solide ou à la molécule. Cette absorption, traduite sous forme des pics, correspond à des fréquences de vibrations ou mode de vibration. Chaque mode de vibration est caractérisé par une énergie particulière. Cette technique permet d'analyser la matière à l'état gazeux, liquide ou solide [22].

Ce travail a été effectué sur un appareil FTIR de marque Shimadzu au niveau du laboratoire d'analyse du département génie des procédés. Cet appareil couplé à un ordinateur, permet d'effectuer des spectres entre 7800 à 350 cm^{-1} , analyser et traiter toutes les liaisons chimiques identifiées sur le logiciel eFtir ou Specamp.



Figure II.2 : Appareil Spectroscopie infrarouge Shimadzu.;

Dans un mortier en Agathe on réduit en poudre 3 mg d'un échantillon avec 20 mg de KBr, qu'en met dans le moule pour obtenir une pastille translucide sous une presse à 4 ou tonnes de pression. On démoule la pastille de KBr avec l'échantillon puis on la place dans le support et on analyse dans l'appareil IR.



Figure II.3 : Moule, Presse et porte échantillons de pastilles KBr.

II.6. Analyse morphologique

II.6.1. Stéréoscopie

Un stéréoscope est un dispositif optique à oculaires à prismes ou à miroir, destiné à l'examen des couples de vues stéréoscopiques à faible grossissement max 100 fois. Il permet d'observer d'une façon plus claire les objets sombres ou clair placés sur un fond et éclairés à l'aide d'une lampe.

Une image stéréoscopique est composée de deux vues dites gauche et droite, réalisée par deux capteur optiques prenant une même image à partir de deux points de vue légèrement distants, mais impérativement à la même hauteur et à la même distance du premier plan.



Figure II.4 : Représentation un stéréoscope.

La morphologie du dioxyde manganèse MnO_2 récupéré pur a été étudiée par le stéréoscope. Les images obtenues .

II.6 .2. Microscopie numérique

La microscopie numérique a été réalisée par un microscope numérique menu d'une caméra numérique d'agrandissement allant jusqu'à 1000. Elle consiste à prendre des photos numériques à la surface d'un matériau comme les métaux, les plantes ou les insectes. Son utilisation est très simple, un logiciel est installé sur ordinateur pour contrôler le microscope. Ce logiciel permet aussi de prendre des séquences photos et faire des mesures de l'ordre du micron.



Figure II.5 : Microscope numérique.

III.1. Mesure de la masse et de la charge des piles

III.1.1. Echantillon de piles AAA

Pour analyser les piles usagées, nous avons examiné un échantillon de piles prises au hasard, de type AAA, que nous avons classées en fonction de la marque, du pays d'origine, de la masse et de la charge. Nous avons également examiné suivant les indications sur leur emballage si elles contiennent du plomb, du mercure ou du cadmium. Les résultats de ces deux analyses sont présentés dans les deux tableaux suivants :

Tableau III.1 : Mesure des charges et masses des piles AAA.

N°	Marque	Pays	Voltage (V)	Masse (g)	Observation
01	LASER	RPC	1,41	5,74	Contenant Pb Sans Hg et Cd
02	LASER	RPC	1,40	5,61	Contenant Pb Sans Hg et Cd
03	LASER	RPC	1,56	7,78	Contenant Pb Sans Hg et Cd
04	LASER	RPC	1,56	5,61	Contenant Pb Sans Hg et Cd
05	LASER	RPC	1,42	6,78	Contenant Pb Sans Hg et Cd
06	LASER	RPC	0,02	5,04	Contenant Pb Sans Hg et Cd
07	LASER	RPC	1,57	6,19	Contenant Pb Sans Hg et Cd
08	LASER	RPC	1,52	5,82	Contenant Pb Sans Hg et Cd
09	LASER	RPC	1,59	5,16	Contenant Pb Sans Hg et Cd
10	AKID	RPC	1,48	5,22	Contenant Pb Sans Hg et Cd
11	KENDAL	RPC	1,43	4,76	Contenant Pb Sans Hg et Cd
12	KENDAL	RPC	0,02	6,00	Contenant Pb Sans Hg et Cd
13	YONGHUA	RPC	1,46	5,97	Contenant Pb Sans Hg et Cd
14	DOLLAR	RPC	1,56	10,13	Contenant Pb Sans Hg et Cd
15	LASER GOLD	RPC	1,53	6,15	Contenant Pb Sans Hg et Cd
16	LASER GOLD	RPC	0,15	10,00	Contenant Pb Sans Hg et Cd
17	LASER GOLD	RPC	0,02	6,40	Contenant Pb Sans Hg et Cd
18	ZAIBA	RPC	1,53	7,17	Contenant Pb Sans Hg et Cd
19	ZAIBA	RPC	1,50	6,08	Contenant Pb Sans Hg et Cd
20	ZAIBA	RPC	1,18	10,05	Contenant Pb Sans Hg et Cd
-	Moyenne	-	1,19	6,58	-

L'analyse de l'échantillon de pile AAA a révélé que toutes les piles ont un seul pays d'origine, la république populaire de Chine, elles comportent toutes du plomb et ne contiennent pas du mercure ou du cadmium. La charge moyenne des piles est de 1,19 V ceci vérifie que les piles sont usagées puisqu'on admet généralement qu'une pile est toujours utilisable lorsque sa charge est supérieure à 1,25V.

La masse moyenne des piles est également mesurée, elle est égale 6,58 g, cette valeur nous permet d'estimer un nombre de piles connaissant le poids total.

III.1.2. Echantillon de piles AA

La même analyse a été effectuée pour l'échantillon de pile AA.

Tableau III.2 : Mesure des charges et masses des piles AA.

N°	Marque	Pays	Voltage (V)	Masse (g)	Observation
01	LASER	RPC	0,20	8,71	Contenant Pb Sans Hg et Cd
02	LASER	RPC	0,82	21,08	Contenant Pb Sans Hg et Cd
03	LASER	RPC	1,40	21,26	Contenant Pb Sans Hg et Cd
04	LASER	RPC	0,04	14,08	Contenant Pb Sans Hg et Cd
05	LASER	RPC	1,44	20,39	Contenant Pb Sans Hg et Cd
06	LASER	RPC	0,29	15,62	Contenant Pb Sans Hg et Cd
07	LASER	RPC	0,03	15,23	Contenant Pb Sans Hg et Cd
08	LASER	RPC	0,60	11,00	Contenant Pb Sans Hg et Cd
09	LASER	RPC	0,09	11,89	Contenant Pb Sans Hg et Cd
10	LASER	RPC	1,33	20,99	Contenant Pb Sans Hg et Cd
11	SUPER POWER	RPC	1,54	9,10	Contenant Pb Sans Hg et Cd
12	SUPER POWER	RPC	0,82	21,50	Contenant Pb Sans Hg et Cd
13	ZAIBA	RPC	1,45	11,62	Contenant Pb Sans Hg et Cd
14	SOYO SONIC	RPC	0,16	8,66	Contenant Pb Sans Hg et Cd
15	SOYO SONIC	RPC	0,05	11,88	Contenant Pb Sans Hg et Cd
16	LED	RPC	1,41	12,56	Contenant Pb Sans Hg et Cd
17	LED	RPC	1,02	11,42	Contenant Pb Sans Hg et Cd
18	LASER GOLD	RPC	1,13	11,55	Contenant Pb Sans Hg et Cd
19	LASER GOLD	RPC	1,11	11,20	Contenant Pb Sans Hg et Cd
20	LASER GOLD	RPC	1,43	11,69	Contenant Pb Sans Hg et Cd
-	Moyenne	-	0,81	14,7	-

L'analyse de l'échantillon de pile AA a révélé également que toutes les piles proviennent de Chine, de charge moyenne égale à 0,81 V et de masse moyenne de 14,7 g. Elle comporte du plomb mais pas du mercure ou du cadmium.

III.2. Mesure par tri des piles

III.2.1. Mesure par tri des piles AA

Afin d'analyser le contenu des piles, nous avons pris 10 piles de type AA de notre échantillon que nous avons décortiquées au moyen d'une pince. Chaque partie triée et été pesée, le résultat de cette analyse sont données dans le tableau suivant :

Tableau III.3 : Mesure par tri de 10 piles de type AA.

Composition	Rôle	Masse (g)	%
Poudre noire	Electrolyte	67,31	40,72

Zinc	Cathode	22,48	13,60
Carbone	Anode	17,38	10,51
Acier	Bornes	28,13	17,01
Plastique	Enveloppe	14,05	8,50
Carton	Isolant	15,93	9,64
Total	-	165,28	100,00

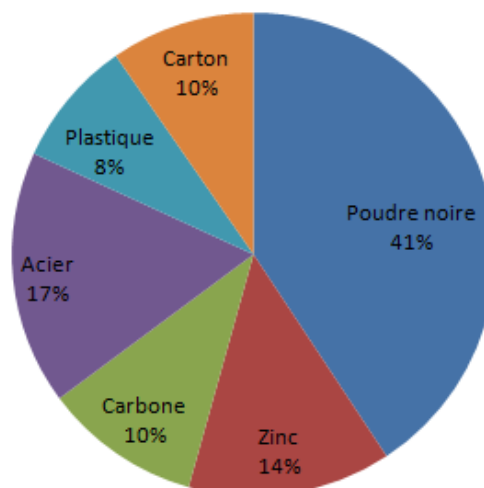


Figure III.1. Composition des piles usagées de type AA.

L'analyse par tri montre qu'une pile renferme 41% de sa masse, de la poudre noire. Cette poudre est constituée d'oxyde de manganèse et de charbon. La cathode de zinc renferme 25%, ce métal représente la fraction la plus recherchée par le recyclage des piles. Il est utilisé dans diverses industries comme matériau pour la protection ou la toiture. L'anode en charbon représente environ 10% de la masse totale et le reste comporte la borne en acier, du carton et du plastique.

III.2.2. Mesure par tri des piles AAA

La même expérience a été effectuée sur un échantillon de 10 piles de type AAA. Les résultats de cette expérience sont résumés et commentés ci-dessous.

Tableau III.4 : Mesure par tri de 10 piles AAA de type.

Composition	Masse (g)	%
Poudre noire	26,64	33,54
Zinc	21,52	27,10
Carbone	9,29	11,70

Acier	5,97	7,52
Plastique	8,77	11,04
Carton	7,23	9,10
Total	79,42	100,00

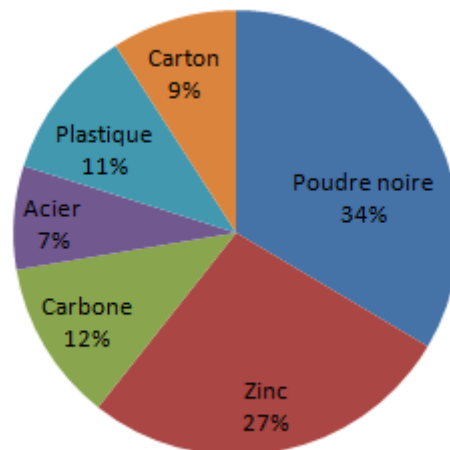


Figure III.2. Composition des piles usagées de type AAA.

De la même manière une pile de type AAA renferme 34% de sa masse, de la poudre noire mais plus de zinc vu sa taille et sa structure. Ces piles par contre comportent plus de zinc, ce matériau est recyclé pour faire également des piles.

III.3. Récupération de l'oxyde de manganèse

La récupération du dioxyde de manganèse des piles primaires épuisées est très simple. Les piles usagées ont été démantelées pour séparer les métaux contenus des électrodes sous forme de poudre noire. Le traitement de la poudre noire avec H_2SO_4 sous agitation à la température ambiante $20^\circ C \pm 2$ pendant 2 heures réduit les traces des autres métaux comme le zinc et l'oxyde de manganèse est récupéré après plusieurs lavage et filtration. Ces étapes sont les suivantes :

Le tri : Tout d'abord nous avons récupéré toutes les piles disponibles de plusieurs marques (LASER, GOLD, ZAIBA, LASER, AKID ...). Le tri permet d'identifier la nature des piles alcalines, saline ou autres.

Démontage : Le démontage des piles est réalisé pour séparer les 6 constitutions.

L'acheminement : le zinc est isolé et la poudre noire est traitée comme suivant :

Lavage : une masse de 5g est lavée abondamment plusieurs fois dans un bécher de 100 ml à l'eau distillée en mesurant à chaque fois le pH. Le lavage a été répété plusieurs fois pour séparer la noire d'acétylène (NA) et pour faire dissoudre les différents sels NH_4Cl , ZnCl_2 ...etc. qui se trouve dans les composite cathodique. Après on les filtre sur papier.

Séchage : L'échantillon est séché dans étuve à température égale à 120°C .

III.3.1. Récupération de MnO_2 des piles AAA

Les résultats de notre mode opératoire sont résumés dans ce qui suit :

Masse initiale	Masse après lavage et séchage à 120°C	Masse après lavage acide (H_2SO_4 1N)	Masse récupérée après calcination à 350°C
5 g	4,36 g (à 30 min) 4,29 g (à 60 min) 4,29 g (après 24 h)	2,22 g	2,18 g

$$R(\%) = \frac{2,18}{5} \times 100 = 43,6 \%$$

Pour le rendement de récupération, on voit bien qu'il peut être amélioré au niveau de la filtration puisque c'est dans cette opération que nous avons perdu le plus de poudre noire.

III.3.2. Récupération de MnO_2 des piles AA

Les résultats de notre mode opératoire sont résumés dans ce qui suit :

Masse initiale	Masse après lavage et séchage à 120°C	Masse après lavage acide (H_2SO_4 1N)	Masse récupérée après calcination à 350°C
5 g	4,36 g (à 30 min) 4,15 g (à 60 min) 4,15 g (après 24 h)	2,29 g	2,10 g

$$R(\%) = \frac{2,10}{5} \times 100 = 42,0 \%$$

Les résultats obtenus sont comparables pour le rendement. Cependant nous avons remarqué que durant le lavage avec l'acide sulfurique, le pH de la solution de lavage persiste ce qui a ramené à utiliser plusieurs passage à l'eau et à filtrer d'avantage. Cette répétition a provoqué une perte de la poudre noire et a réduit notre rendement à 43% en moyenne.

III.4. Analyse par spectroscopie infrarouge

L'analyse comparative FTIR est effectuée sur 3 échantillons :

- Echantillon pur de MnO_2
- Echantillon MnO_2 récupéré des piles de type AAA
- Echantillon MnO_2 récupéré des piles de type AA

Les 3 spectres sont superposés sur la figure suivante :

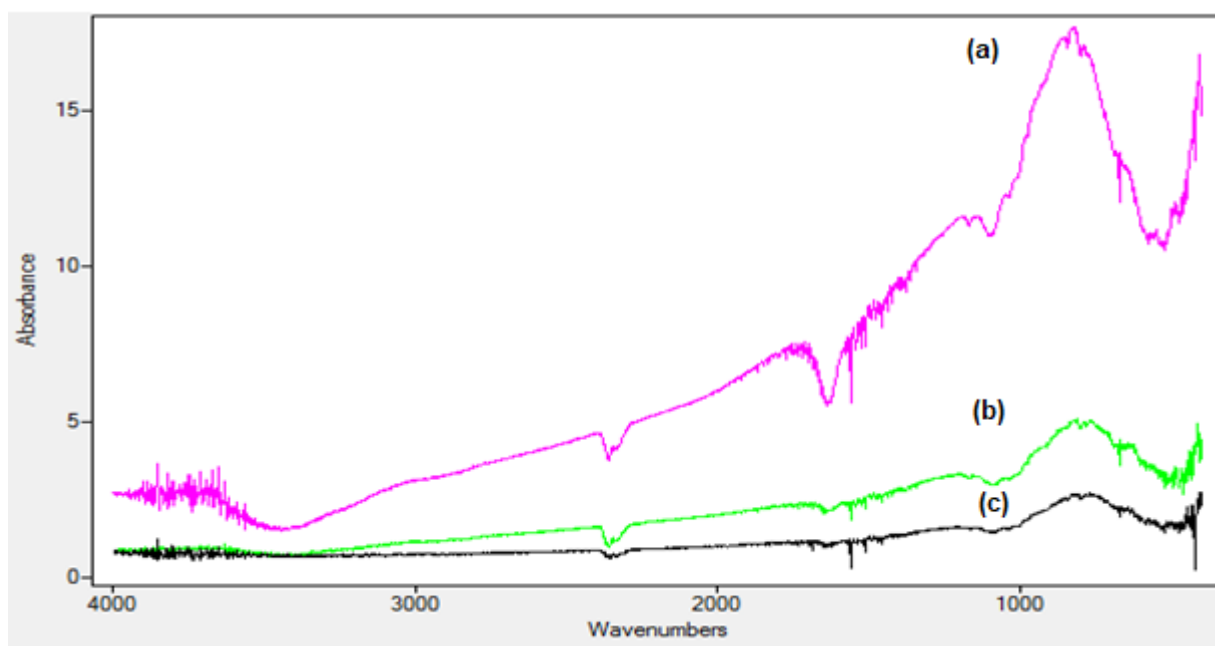


Figure III.3. : Spectre IR de MnO_2 (a) pur, (b) type AA et (c) type AAA.

Le spectre IR de MnO_2 dans le nombre d'onde varie de 400 à 4000 cm^{-1} . Le pic à 530 cm^{-1} est attribué à la liaison Mn-O, qui devient de plus en plus intense de l'échantillon pure aux autres échantillons. Cette bande d'absorption forte à 530 cm^{-1} peut être attribuée au mode d'étirement Mn-O, démontrant l'existence d'une liaison Mn-O parmi la structure MnO_2 .

Les bandes d'absorption 2000 à 500 cm^{-1} correspondent aux vibrations de flexion O-H jointes aux atomes de Mn, tandis que les bandes d'absorption à 2350 cm^{-1} surviennent en raison de degrés complètement différents de liaison hydrogène au sein de l'échantillon. L'observation des vibrations O-H dans le spectre IR suggère la présence de molécules d'eau absorbées parmi la structure MnO_2 . Les propriétés d'hydratations de MnO_2 pourraient enrichir la diffusion des cations, augmentant ainsi la capacité d'adsorption de MnO_2 .

Lorsque nous comparons le spectre de MnO_2 pur avec les deux spectres d'AA et AAA, nous remarquons une grande similitude ce qui traduit la récupération du produit.

III.5. Morphologie des poudres noires

Les figures suivantes comparent les poudres de MnO_2 pur de laboratoire et les échantillons préparés.

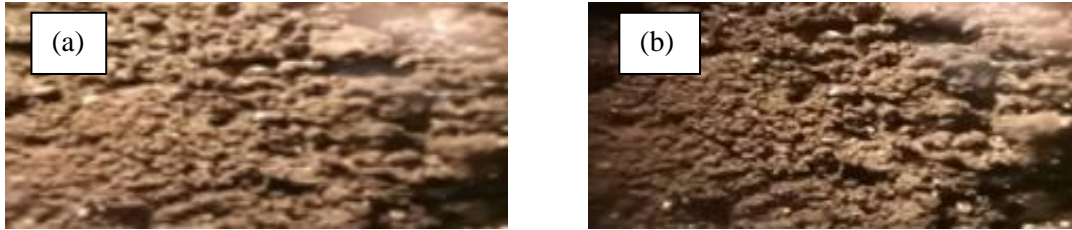


Figure III.4 : Image stéréoscope (x50) dioxyde manganèse MnO_2 (a) Piles AA, (b) Piles AAA.

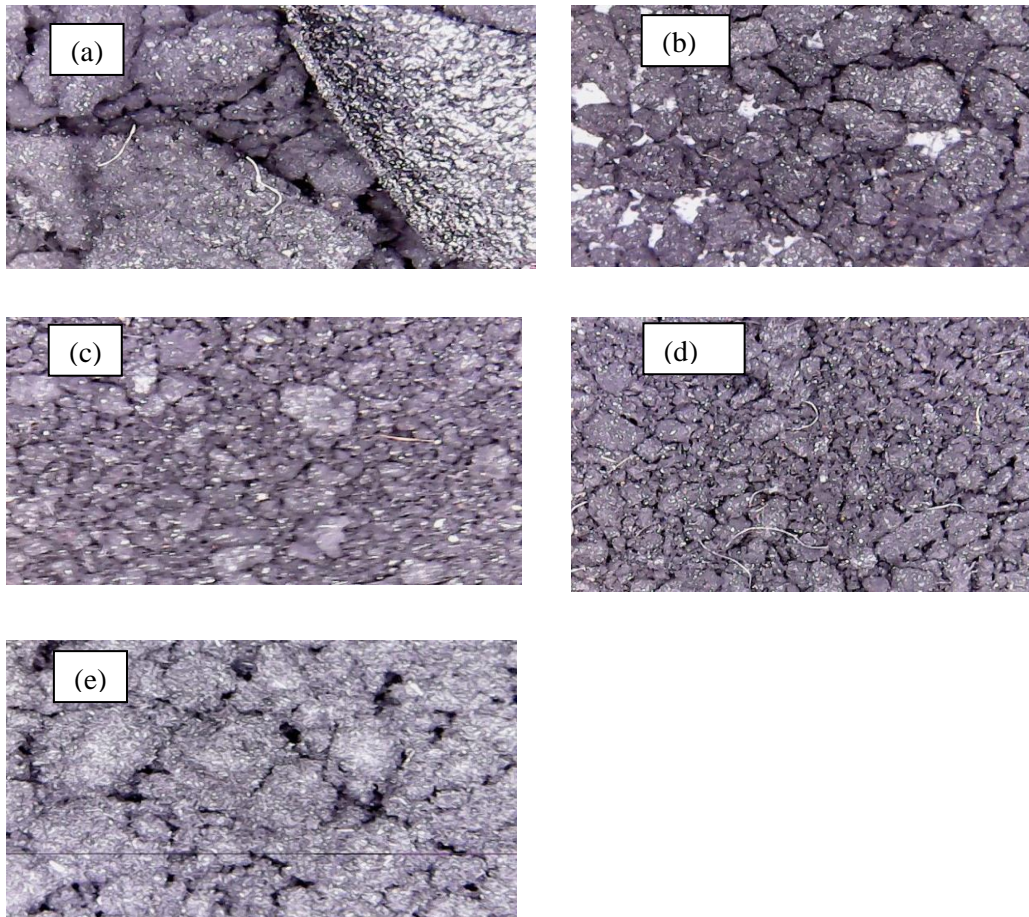


Figure III.5 : Microscopie numérique de MnO_2 (a,b) piles AA, (c,d) AAA et (e) MnO_2 pur).

La morphologie du dioxyde manganèse MnO_2 récupéré et pur a été étudiée par le stéréoscope et microscope numérique. Les images obtenues montre une morphologie régulière avec des grains de MnO_2 de même taille pour l'échantillon pur mais différentes pour les échantillons issus des piles AA et AAA. La couleur est la même (noir grisâtre) et la poudre comporte des fragments d'impureté provenant des autres éléments des piles comme des fragments de zinc ou d'autres métaux. Les matières organiques ou le carton ont été complètement réduites par la calcination.

Conclusion générale

La consommation des piles s'accélère avec la multiplication de nouvelles technologies depuis les dernières décennies. Aujourd'hui, les consommateurs disposent d'un très large éventail de ces sources, allant des piles primaires jetables aux piles secondaires rechargeables.

Vendues à l'unité ou en paquet, elles font désormais partie de notre vie quotidienne. Que ce soit pour des utilisations domiciliaires ou spécialisées, elles sont une source portable, abordable et facilement utilisable par son propriétaire.

Cependant, les piles grand public ont toutes une durée de vie limitée et par conséquent elles finissent dans les ordures.

Elles se retrouvent parmi les déchets ultimes acheminés aux lieux d'enfouissement et vers les centres d'incinération, souvent même parmi les déchets sauvages abandonnés dans la nature. Comme elles contiennent des métaux lourds tels plomb, mercure, cadmium, nickel et zinc, elles peuvent s'en détacher et devenir des sources toxiques pour le milieu naturel.

La récupération de l'oxyde de Manganèse peut être d'un intérêt particulier, en effet il a deux aspects, le premier par la récupération d'un produit utile pour le recyclage des piles et le deuxième par la prise en charge des piles en Algérie. Nous avons obtenu des rendements moyens mais peuvent être améliorés considérablement en utilisant d'autre technique de traitement.

L'analyse morphologique et FTIR du MnO_2 récupéré ont montré une bonne concordance avec le produit pur du laboratoire. L'analyse DRX n'a pas été effectuée vu les difficultés rencontrées.

Le recyclage des piles doit être une priorité nationale comme beaucoup d'autres pays, vu l'importance des impacts des piles sur l'Homme et sur l'Environnement. Une stratégie de collecte au niveau de toutes les communes de l'Algérie doit être mis en place en premier lieu afin collecter et stocker les déchets de piles. Cette phase réduira considérablement les impacts sur l'environnement.

Références Bibliographiques

- [1] Gaidi M.F, « collecte et le recyclage des piles sont inexistantes en Algérie « la face cachée des piles », article El Watan, 19/03/2020.
- [2] CASA . Chargeur de piles alcalines jetables. In CASA. Rénovation-Bricolage. Bric-à-brac. Nouveautés. Chargeur de piles alcalines jetables. 24 novembre 2013
- [3] Roberge, Les piles domestiques. In Recyc-Québec. Publication. Fiches informatives. 6 mai 2013
- [4] Linden D. « Primary batteries, introduction » *Hand book of batteries third edition USA*, The Mc Graw-Hill Companies, Inc, 2002.
- [5] Mc Comsey, D.W. « Zinc-carbon batteries » *Hand book of batteries third edition USA*, The Mc Graw-Hill Companies, Inc, 2002.
- [6] Scarr, R.F., Hunter, J.C. et Slezak, P.J. « Zinc-carbon batteries » *Hand book of batteries third edition USA*, The Mc Graw-Hill Companies, Inc, 2002.
- [7] Bender, S. F., Cretzmeyer, J.W. et Reise, T.F. « Zinc/air batteries-button configuration » *Hand book of batteries third edition USA*, The Mc Graw-Hill Companies, Inc, 2002.
- [8] Megahed, S.A., Passaniti, J. et Springstead, J.C. « Silver oxide batteries » *Hand book of batteries third edition USA*, The Mc Graw-Hill Companies, Inc, 2002.
- [9] Carcone, J.A. « Portable seal ed nickel-cadmium batteries » *Hand book of batteries third edition USA*, The Mc Graw-Hill Companies, Inc, 2002.
- [10] Fetcenko, M. « Primary batteries, introduction » *Hand book of batteries third edition USA*, The Mc Graw-Hill Companies, Inc, 2002.
- [11] Ehrlich, G.M. « Primary batteries-introduction » *Hand book of batteries third edition USA*, The Mc Graw-Hill Companies, Inc, 2002..
- [12] Salkind, A.J., Cannone, A.G. et Trumbure, F.A. « Lead acid batteries » *Hand book of batteries third edition USA*, The Mc Graw-Hill Companies, Inc, 2002.
- [13] Hautier P, Koplwicz J. « Les piles ».CDESS, www.cdess.org, 2021.

- [14] Lachapelle Charrette « Traitement des piles grand public au Québec pour mettre en œuvre la responsabilité élargie des producteurs » Rapport, Québec, Canada, 2014.
- [15] Moulai F. « Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO₂ massif et nano structure, comparaison avec des systèmes de piles électrochimiques de type commercial » mémoire Master 2, Université Ferhat ABBAS-Sétif, 2010.
- [16] Chalmin, E « Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur », Thèse de Doctorat de l'université de Marne-La-Vallée, 2003.
- [17] Belhamel, K. « Matériaux d'électrode pour la synthèse électrochimique du dioxyde de manganèse », Thèse de Magister, université de Sétif, 1994.
- [18] Tari, J., Hirai, T. « Electrochimica » Acta 26, 1657, 1981.
- [19] Bonnard, N. Detail, « Electrochimica » Acta 26, 1981.
- [20] Le Chasseur M.H, « Développement d'électrodes à base d'oxyde de Manganèse (MnO₂) pour application dans une super capacité électrochimique » , Université du Québec, Montréal, 2010.
- [21] Rouessac F., Rouessac A ; « Méthodes et techniques instrumentales moderne » 6^e Ed. Dunod, Paris, 2004.
- [22] Westholler S., « Chimie analytique » , D. Boeck University, 1999.
- [23] LiEC , Laboratoire interdisciplinaires des environnements continentaux.
- [24] Chalmin E., « Caractérisation des oxydes de Manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur » Thèse doctorat, Université Marne-La-Vallée, 2003.
- [25] Mohamed Racik K., « Enhanced electrochemical performance of MnO₂/NiO nanocomposite for supercapacitor electrode with excellent cycling stability » Journal of materials science, 2019.
- [26] Djelouli A., Zergat M., « Conception de réseaux de récupération et valorisation des déchets dangereux : cas des piles et des accumulateurs » thèse Master 2, Université de Tlemcen, 2020.

