

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF –M'SILA

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE  
N° : .....



DOMAINE: SCIENCE DE LA MATIERE  
FILIERE : CHIMIE  
OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

**Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique**

**Par :**

**KALOUN Amina**

**DOGHA Amira**

**Intitulé**

**Recyclage de  $MnO_2$  des piles usagées**

**Soutenu devant le jury composé de :**

HAFFAR Hichem	M.C.B	Université de M'sila	Président
NOUFEL Kamel	M.C.B	Université de M'sila	Rapporteur
REFFES Abd Elbaki	M.C.A	Université de M'sila	Examineur

**Année universitaire : 2019/2020**

# Remerciement

Avant tout, on remercie Allah de nous avoir donné la volonté afin d'arriver à la finalité.

Nous tenons tout d'abord à remercier notre encadreur de mémoire **Mr. K.NOUFEL**, pour avoir acceptée d'encadrer ce travail. Et que nous n'oublierions jamais ses qualités humaines et Scientifiques. Qu'il trouve ici le témoignage de nos reconnaissances et nos profonds respects.

À notre jury du mémoire pour avoir accepté d'apprécier et de juger ce travail :

**Mr**.....qui nous a fait l'honneur d'accepter la présidence de notre jury de mémoire.

**Mr**.....qui a accepté avec grande gentillesse et générosité d'être examinateur  
de ce mémoire.

On adresse, d'un autre côté, nos remerciements à tous les enseignants de département de Chimie et plus précisément ceux de département de chimie de matériaux pour leurs

Conseils pratiques et scientifiques tout au long de notre cursus.

Nous remercions vivement, le chef de département de chimie **Mr.DAKHOUCHE ACHOUR**, **Mr. ARIOUA** chef du laboratoire de chimie, **Mr. HAMZA** et **Mme. IMENE**,  
Les ingénieurs de laboratoire de chimie.

Enfin. Nous tenons à exprimer mes vifs remerciements à tous ceux qui nous ont soutenus qui ont Contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail :*

### *À mes parents*

*La source de tendresse et l'exemple du dévouement, qui n'ont pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.*

*Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous l'amour et les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.*

*Que Dieu vous protège et vous garde pour moi*

*À mes grands frères HAKIM, HASSEN, MOHAMED et RIDA, ma grand sœur ASSIA ET Petit frère HOUSEM pour leur soutien moral et pour leur amour et soins, mes Chérie FAIROUZ et WERDA Mes petits-enfants : IYAD, CHODA, ASIL, LOAY, ZAHROUCHA&DIAA EL DINNE.*

*ET À mon chère professeur : Maouch Abd- madjid*

*Aux membres des familles KALOUN et KOUDACHE.*

*À tous ceux à qui je tiens et j'aime, ils se reconnaîtront....*

*Pour m'encourager et donne l'aide à tous les années, À mes aimables amies : AMOR, KANOUZ, RAHMOUCH, SALOUA, CHAHRA ET Donia., QUE Dieu garde notre amitié et notre amour.*

*À tous promos de Chimie de matériaux 2020.*

*AMINA*

## *Dédicaces*

*Longue à dieu qui nous guide pour cela et nous n'avons pas eu sans la  
Grâce de dieu pour nous.*

*Je dédie mes recherches à notre idéale, A mon père  
De me oblige à me placé involontairement, la pomme des yeux de ma  
Chère mère.*

*Pour qui a absorbé le verre vide pour qu'il m'arrose une goutte  
d'amour. Qui a été couronné de succès à mon marie Meayeche AMIN  
ET À ma deuxième famille, la famille de mon chère mari : Meayeche*

*Et À mes deux petites princesses : Rasil ET Tartil*

*Et pour mes bons frères surtout mon chère frère MOHAMED, et mes  
belles sœurs, Et à mon chère ami et binôme en même temps : AMINA*

*Pour tous ceux qui me sont chère Pour tous ceux qui m'aiment. Pour  
tous ceux que j'aime. Je dédie ce travail.*

*AMIRA*

# Sommaire

<b>Introduction Générale.....</b>	<b>01</b>
-----------------------------------	-----------

## **Chapitre I : Etude Bibliographique**

<b>A- Généralité sur les déchets .....</b>	<b>05</b>
I-Notion sur les déchets.....	05
I-1- Définition du terme « déchet ».....	05
I-2- Classification des déchets .....	06
I-3-L'impact des déchets sur l'environnement et la sante publique .....	14
II- Techniques de gestion des déchets.....	17
II-1-Gestion des déchets et leurs principes.....	17
II-2-Proposition d'un plan de gestion des déchets.....	21
II-3-Mode de Traitement des déchets.....	22
II-4-Valorisation des déchets .....	26
II-5-Recyclage.....	27
<b>B- Déchets de piles et batteries, accumulateurs.....</b>	<b>28</b>
I-Introduction.....	28
II- Généralité sur les piles et batteries, accumulateur.....	29
II-1-classification des piles commercialisées.....	29
II-2- Types de piles.....	30
III- Gestion des déchets de piles et batteries, accumulateur usagées.....	37
III- 1-Les chiffres statistiques liés à la consommation de piles et accumulateurs(PA), de batteries, dans le monde et précisément en l'Algérie.....	38
III-2-L'importance de recyclage et la valorisation des métaux sur le plan économique et Environnementale.....	39
III-3-L'impact des déchets de piles et accumulateurs sur l'environnement et la sante.....	41
III-4- Composition d'une pile, leurs mode de fonctionnent et leurs caractéristiques.....	45
III-4-1- Composition et fonctionnent d'une pile.....	45
III-4-2- caractéristique d'une pile.....	46
IV-Le Recyclage de piles et de batteries.....	50

IV-1-Les procédés de recyclage de piles et de batteries usagées.....	51
<b>Références Bibliographie</b> .....	<b>57</b>

## **Chapitre II : Bioxyde de Manganèse**

<b>II-Le Manganèse.....</b>	<b>58</b>
II-1- Propriétés physico-chimiques du manganèse.....	58
II-2-Le Dioxyde De Manganèse.....	61
II-3-Le Noire D'Acétylène (NA).....	76
II-3-1-Généralité.....	76
II-3-2-Principaux Pays Producteurs.....	76
II-3-3- Définition.....	76
II-3-4-Procède de fabrication de Noire D'Acétylène.....	76
II-3-5-Propriétés caractéristique du Noire d'Acétylène.....	77

## **ChapiterIII : Etude expérimentale**

<b>III-Introduction.....</b>	<b>79</b>
<b>III-1- Partie Expérimentale .....</b>	<b>79</b>
III-1-1-Les étapes de Récupération du MnO <sub>2</sub> .....	79
III-1-2-Les Méthodes de préparation et de synthèse du Dioxyde de Manganèse .....	83
III-1-2-1-la synthèse du MnO <sub>2</sub> par voie chimique(CMD) .....	83
III-1-2-2-la synthèse du MnO <sub>2</sub> par voie Electrochimique (EMD) .....	86
III-1-2-2-1-Techniques de synthèse.....	86
.III-1-2-2-2-Electrodes et dispositif expérimental utilisés .....	94
III-1-2-2-3-Mode opératoire .....	95
III-1-2-2-4-Les techniques structural et texturale .....	95
<b>Références Bibliographie.....</b>	<b>98</b>
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>99</b>
<b>Liste des abréviations.....</b>	<b>.....</b>

**Liste des figures.....**

**Liste des tableaux.....**

**Annexe.....**

**Résumé.....**

# *Introduction Générale*

## Introduction Générale

Les piles et les batteries sont des générateurs électrochimiques utilisés comme source d'énergie principale ou secondaire obtenu par transformation l'énergie d'une réaction chimique en énergie électrique. De plus en plus utilisées pour le fonctionnement de produits électrique notamment : dans nombreux appareils, machines ou véhicules.

Au cours des dernières décennies, les avancées technologiques et la consommation irrationnelle des produits ont entraîné une augmentation importante des quantités de déchets de piles et batteries (déchets électroniques) qui sont devenus des déchets dangereux pour l'environnement et qui sont produits annuellement à travers le monde. Des milliards de piles, accumulateurs et batteries sont mis sur le marché chaque année [1]. Ces déchets dangereux, qui contiennent du plastique et du papier, mais surtout, encore de nombreux métaux lourds qui peuvent être toxiques - pour les êtres humains et plus largement pour tous les êtres vivants,

notamment : nickel, cadmium, mercure, plomb, zinc, lithium...., La liste fait peur. Sont connus pour leurs méfaits, tant sur notre santé que notre environnement.

En effet, rejetés sans précaution dans la nature, les piles et batteries se dégradent sous l'effet de la corrosion. Jetées à la poubelle, elles sont enfouies - et finissent là aussi par se dégrader - ou incinérées et aussi gaspiller des ressources naturelles dont certaines sont précieuses. Elles relâchent alors ces métaux qui peuvent contaminer l'eau ou le sol, et donc la pollution de l'environnement. Les métaux lourds ne posent pas seulement un problème pour la pollution de l'air : ils sont biopersistants, perturbent les écosystèmes, détériorent les sols, les eaux de surface, les forêts et les cultures et s'accumulent dans la chaîne alimentaire. Ainsi le nickel peut être responsable d'un eczéma ou de sinusites. Le mercure - qui a heureusement presque disparu de nos piles - provoque des gingivites et des atteintes du système nerveux. Le cadmium, qui lui aussi disparaît de nos piles, est quant à lui cancérigène pour l'homme [1]. Cependant, une grande dispersion dans l'environnement de ces différentes piles n'est pas souhaitable pour des raisons de pollution en termes de quantité déchets mais aussi de matières premières dont certaines peuvent être recyclées [2]. Après le tri opéré par les consommateurs, la collecte et le transport vers les centres de traitement spécifiques, les métaux sont à nouveau triés : les espèces ferreuses (attirées par les aimants, telles que l'acier et le fer) d'un côté, les espèces non ferreuses de l'autre (tous les autres métaux, tels que le cuivre, les métaux

précieux, l'aluminium, etc.). Ensuite, un second tri permet de trier par type (piles alcalines, piles salines, piles boutons, etc.), avec une plus grande précision les métaux. Broyés, laminé et lavés, les métaux sont ensuite fondus et purifiés, avant d'être transformés en matière première, sous forme de lingots, des bobines ou de barres, qui seront ensuite utilisés dans la création de nouveaux produits finis et la partie non recyclées sera placée en centre de stockage des déchets ultimes de manière à ne pas contaminer l'environnement [3]. Sur une année, cela représente plusieurs milliers de tonnes de métaux récupérés à savoir :  $MnO_2$ ,  $PbO_2$ , Mn, Zn ...etc. Des métaux qui servent alors à la fabrication de divers objets : gouttières en zinc, couverts en acier inoxydable, tôles de voitures, etc.

Il existe plusieurs raisons qui rendent nécessaire le recyclage des métaux.

- L'extraction des métaux dans des mines est une opération globalement polluante, coûteuse et consommateur d'énergie, si elle n'est pas pratiquée de manière conforme aux bonnes pratiques du recyclage des métaux non ferreux.
- Le recyclage permet de prévenir les dégâts environnementaux miniers, car l'extraction de ces ressources naturelles est souvent une activité destructrice qui endommage l'écosystème.
- En recyclant les métaux, on limite la pollution des sols, de l'atmosphère et la déforestation.
- Les matières premières (Bois, métaux...) sont économisées, diminuant leurs extractions, et l'énergie nécessaire à celle-ci.
- Le traitement du minerai brut implique l'utilisation de forts courants électriques pour séparer le métal de l'oxygène qu'il contient. En le recyclant, on permet donc la réalisation d'économies d'énergie [3].

Dans notre travail, nous sommes intéressés à étudier la réactivité électrochimique de bioxyde de manganèse des piles usagées (stockées) en le comparant avec celle des piles neuves, les méthodes de préparation de  $MnO_2$ , des variétés  $\alpha, \beta$ - $MnO_2$  qui synthétisés par voie chimique et  $\gamma$ - $MnO_2$  par voie électrochimique à partir de nitrate de manganèse ( $Mn(NO_3)_2$ ) de laboratoire et à partir de nitrate de manganèse des déchets des piles usagées.

Nous avons étudié les procédés utilisant aux niveaux de laboratoire pour la récupération, activation la matière noire des piles usagées ( $MnO_2$ ), et aussi la valorisation des déchets des

piles usagées pour la fabrication de nitrate de manganèse pour ses utilisation diverses. L'étude comportera essentiellement l'analyse des échantillons par les techniques de caractérisation à savoir : le DRX, et la réactivité électrochimique des variétés de  $MnO_2$  seront étudiés par la chronoampérométrie, voltamétrie cyclique, spectroscopie d'impédance. Nous avons fait des expériences en laboratoire sur le recyclage et valorisation de  $MnO_2$  des piles usagées, mais en raison des conditions de santé dans le pays, nous avons arrêté de travailler, et faire un mémoire de compilation sur le recyclage des déchets de piles et batteries.

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

- ❖ Le premier chapitre est constitué une étude bibliographique sur : Généralités sur les déchets, Déchets de piles et batteries, accus, leur impact sur environnement et la santé humaine, et leur procédés de recyclage.
- ❖ Le second chapitre est consacré à l'étude sur le bioxyde de manganèse.
- ❖ Le troisième chapitre représente la partie expérimentale : les produits, la cellule, montage, le protocole expérimental que nous avons utilisé en laboratoire pour récupération de  $MnO_2$ , les techniques de caractérisation, et l'étude cinétique électrochimique

*Chapitre I :*  
*Etude Bibliographique*

## **A- Généralité sur les déchets**

En raison de la grande consommation irrationnelle de l'humanité et des institutions pour les matériaux et les produits, en fonction de leur diversité et de leur nature dans toutes les régions du monde, et a par conséquent généré une augmentation considérable et importante de la production de déchets de qualité différente, ce qui a conduit à l'émergence de risques énormes qui affectent principalement l'environnement, et donc la santé humaine. Stocker tous ces déchets produits dans les pays de manière organisée et bonne et préserver la santé humaine et l'environnement environnant.

### **I-Notion sur les déchets**

L'objectif de cette section est de donner des informations générales sur les déchets ménagers

#### **I-1- Définition du terme « déchet »**

Un déchet peut être défini de différentes manières selon le domaine et l'intérêt d'étude et Parfois l'origine et l'état des déchets.

La loi N° 01-19 du 12/12/ 2001 article 3 du journal officiel de la république algérienne N° 77 en 2001, définit le déchet comme : Tout résidu d'un processus de production, de Transformation ou d'utilisation, et plus généralement toute substance ou produit et tout bien Meuble dont le propriétaire ou le détenteur se défait, projette de se défaire, ou dont il a Obligation de se défaire ou de l'éliminer. La diversité des produits de consommation excède Maintenant la biodiversité.

##### **I-1-1-Définition environnementale et systémique "déchet"**

En bonne logique, il faut englober sous le terme « déchet» tous les déchets solides, Liquides, et gazeux, mais cet amalgame n'est pas commode, Il faut en effet distinguer d'une Part les déchets qui sont dilués dans un fluide destiné à les évacuer et d'autre part les déchets Qui sont solides ou bien qui sont confinés dans récipient parce qu'ils sont liquides ou boueux [4].

### **I-1-2- Définition économique de " déchet"**

Un déchet est défini comme étant un objet ou une matière dont la valeur économique est nulle ou négative, pour son détenteur, à un moment et dans un lieu donné. Pour s'en débarrasser, le détenteur devra payer quelqu'un ou faire lui-même le travail (contrairement à un bien qui a une valeur économique positive et donc un acquéreur pour lequel on doit payer un prix). Cette définition de nullité de valeur reste cependant relative car les déchets des uns peuvent servir de matières premières secondaires pour la fabrication d'autres produits voire même des biens pour d'autres personnes ou communautés aussi bien dans les pays développés ou industrialisés (PI) que dans ceux en développement selon l'expression « Les résidus des uns font le bonheur des autres » [5].

### **I-1-3- Définition sociologique de " déchet"**

Les déchets est le témoin de la culture et de ses valeurs. Il est le révélateur du niveau social des populations et de l'espace dans lequel elles évoluent (zones rurales ou urbaines, habitat collectif ou individuel). Il est aussi le reflet d'une dépréciation économique ou Sociologique à un moment donné [6].

### **I-1-4- Définition juridique de " déchet"**

On distingue une conception subjective et une conception objective de la définition juridique du déchet. Selon la conception subjective, un bien devient un déchet lorsque son propriétaire a la volonté de s'en débarrasser. Il demeure lui appartenir tant qu'il n'a pas quitté la propriété de cette personne ou l'espace qu'elle loue. Ce bien devient une propriété de la municipalité lorsqu'il est déposé sur la voie publique ou dans une poubelle, car par cet acte son propriétaire peut avoir clairement signifié sa volonté d'en abandonner tout droit de propriété. Selon la conception objective, un déchet est un bien dont la gestion doit être contrôlée au profit de la protection de la santé publique et de l'environnement, indépendamment de la volonté du propriétaire et de la valeur économique du bien : les biens recyclables qui sont des matières premières secondaires entrent dans cette définition objective. Ainsi, le détenteur d'un bien est soumis à la réglementation et il ne peut se décharger de ses responsabilités envers la gestion de ce déchet sous prétexte de sa valeur économique [7].

Le déchet est caractérisé par son origine, le procédé qui l'a généré et son utilisation au sens d'usage et de consommation.

## **I-2- Classification des déchets**

Les déchets constituent souvent des mélanges hétérogènes dont la composition varie selon l'époque et le lieu (exemple des déchets ménagers dont la nature est différente qu'ils soient produits à la ville ou à la campagne, l'été ou l'hiver). La classification des déchets n'est pas chose facile et universelle. Ils peuvent être classés de différentes manières selon les objectifs recherchés et selon l'intérêt des informations qui peuvent en être tirées. Leur classification s'avère souvent très pratique et parfois indispensable pour faciliter l'abord d'une question complexe relative à la gestion des déchets et notamment quand il s'agit d'optimiser le choix de leur mode de gestion que ça soit à la source ou sur le circuit de leur production.

Ils peuvent être donne la classification suivante des déchets :

- Les déchets spéciaux y compris les déchets spéciaux dangereux (piles ...etc)
- Les déchets ménagers et assimilés ;
- Les déchets inertes.

### **I-2-1-But de la classification des déchets**

La classification des déchets peut être fait de défirant façon que l'on se base sur Certaines caractéristiques : physiques, ou type de matériau concerné sur les différents secteurs D'activité ou de production [8].

Selon **Koller (2004)**, le but d'une classification des déchets est peut-être :

- D'ordre technique, afin de mieux maitriser les problèmes de transport, de stockage Intermédiaire, de traitement et d'élimination finale ;
- D'ordre financier, selon l'application du principe pollueur payeur, tri entre les Communes et les entreprises qui sont nombre ou non d'un organisme de gestion des déchets Qui en ont assuré le financement ;
- D'ordres légaux, afin de cerner les responsabilités relatives à des questions de sécurité des populations ou de protection de l'environnement [9].

### **I-2-2- Classification selon leurs origines**

- **Biologique** : Les déchets d'origine biologique sont définis par le fait que tout cycle de vies produites des métabolites (matière fécale, cadavre...).

- **Chimique** : Toute réaction chimique est régie par les principes de la conservation de la matière et dès lors si l'on veut obtenir un produit C à partir des produits A et B Par la réaction  $A + B \rightarrow C + D$  ; D sera un sous-produit qu'il faut gérer si on n'en a pas l'usage évident.
- **Technologique** : Quelles que soient la fiabilité et la qualité des outils et procédés de production, il y a inévitablement des rejets qu'il faut prendre en compte tels que Chutes, copeaux, solvants usés, emballage, etc....
- **Économique** : La durabilité des produits, des objets et des machines a forcément une Limite qui les conduits, un jour ou l'autre à leur élimination ou leur remplacement.
- **Écologique** : Les activités de dépollution (eau, air, déchets) génèrent inévitablement d'autres déchets qui nécessiteront eux aussi une gestion spécifique, ... et ainsi de suite.
- **Accidentelle** : Les inévitables dysfonctionnements des systèmes de production et de Consommation sont à l'origine des déchets [10].

On peut différencier trois composantes des DUS selon l'origine [11] : les (OM) provenant des ménages, les déchets des marchés et les déchets des zones administratives. Une autre classification semble être aussi simple que la précédente. Elle est utilisée dans Plusieurs études sur la gestion des déchets solides. Elle différencie les déchets en deux grands groupes selon leur nature [12] : les déchets produits par les ménages ou ordures Ménagères et les déchets spéciaux (industriels, commerciaux). Ce deuxième groupe peut Comprendre également les déchets biomédicaux ou DH (Les déchets hospitaliers, déchets d'activité de soins ou déchets infectieux). Cette différenciation des déchets en groupes permet une meilleure planification de la gestion des déchets notamment pour un éventuel programme de valorisation par recyclage, par réutilisation ou par compostage (de matières organique), et Les déchets agricoles.

### **I-2-3- Classification selon l'état de matière**

Le guide des techniques communales pour la gestion des déchets ménagers et assimilés du ministère d'aménagement du territoire et environnement en 2003, présente une classification des déchets selon leur nature physique en 03 catégories [13] :

#### **1) Les déchets solides :**

L'élément primordial pour déterminer si l'on a affaire à un déchet solide est la teneur en eau de ce déchet. Si cette teneur est insuffisante pour que le produit s'écoule librement, ce produit est pelletable et peut être considéré comme 'solide'. Certains législateurs qui adoptent une loi générale sur les déchets limitent expressément son champ d'application aux seuls déchets solides. Les principaux déchets solides sont le verre, le papier, le carton, les métaux, les plastiques, les résidus de l'incinération des ordures, les carcasses d'animaux, le caoutchouc, Ordures ménagères, emballages, gravats, etc.

### **2) les déchets liquides :**

Le déchet ne se caractérise pas par sa forme solide ; si le contenu liquide est suffisant pour que le matériau s'écoule librement, ce déchet est *pompable*, et l'on peut alors parler de déchet 'liquide'. Les principaux déchets liquides sont les eaux usées (ou eaux dégoutées), les huiles usées (ou usagées), les boues, eaux utilisées pour le nettoyage des fumées des usines d'incinération ou pour éteindre l'incendie d'une usine chimique, peintures, rejet de lavage, etc.,

### **3) les déchets gazeux :**

Les gaz constituent-ils des déchets ? Si l'on se réfère aux éléments constitutifs du déchet énoncés ci-dessus, la réponse est affirmative : du point de vue physique, les gaz sont les résidus d'un processus et leur détenteur à la volonté de s'en débarrasser. En outre, du point de vue objectif, il faut admettre que dans la plupart des cas l'intérêt public exige un certain contrôle [2] par exemple : biogaz, fumées d'incinération, etc.

## **I-2-4-Classification selon la source**

### **A. Ménage**

- Ordures ménagères
- Déchets encombrants : Les déchets encombrants sont des objets volumineux ne pouvant pas être triés ni être mis avec les ordures ménagères du fait de leur grande taille (frigos, cuisinière, matelas, ordinateurs,...).
- Déchets issus de l'activité domestique des ménages pris en charge par les collectes usuelles ou séparatives. S'y ajoutent les déchets non ménagers collectés dans les mêmes conditions (déchets produits par les artisans, les commerçants, bureaux, et même les entreprises et

industries quand ils ne présentent pas de Caractère dangereux ou polluant : papiers, cartons, bois, verre, textiles, emballage. Appelés déchets assimilés

- Déchets spéciaux : produits par les ménages comme les aérosols, produits de jardinage, Produits de bricolage, thermomètre au mercure, etc. [14].

### **B. Communes**

- Balayures des rues, des marchés ;
- Déchets verts des parcs ;
- Boues de traitement des eaux (les déchets de l'assainissement)

-Les déchets assimilés sont collectés dans les mêmes conditions que les déchets ménagers.

### **C. Commerces, services et industrie**

- Déchets hospitaliers
- Déchets de la production industrielle
- Déchets de chantiers
- Déchets du secteur énergie et mines
- Déchets agricoles [15].

## **I-2-5-Classification réglementaire et législative des déchets**

Dans l'article 5, la loi 01/19 classe les déchets en trois grandes classes :

- Les déchets spéciaux y compris les déchets spéciaux dangereux ;
- Les déchets ménagers et assimilés ;
- Les déchets inertes.

Les déchets sont de plus en plus : Abondants - Variés - Complexes - Nocifs, Académiquement

Les déchets produits peuvent être classés en cinq catégories :

- Ordures ménagères (OM)
- Déchets industriels banals (DIB)

- Les déchets industriels spéciaux (DIS)
- Les déchets d'activités de soin (DAS)
- Les déchets inertes [16].
- **Les Ordures ménagères(OM)** Ce sont les déchets produits par les activités des ménages, les commerces, les collectivités et autres. Elles se composent essentiellement de :
  - \* Matières organiques
  - \* Matières minérales (porcelaine, verre, métaux, cendres, etc.) ;
  - \* Déchets de cantine, de jardinage, des commerces, des administrations, des écoles, balayures de la voie publique ;
  - \* Les déchets de l'industrie alimentaire assimilés aux OM.
- **Déchets Industriels Banals (DIB)** sont définis comme étant des déchets issus des entreprises (commerce, artisanat, industrie, service) qui, par leur nature, peuvent être traités Ou stockés dans les mêmes installations que les déchets ménagers ou OM. Ils contiennent les mêmes composantes mais dans des proportions différentes.

• **Les déchets industriels spéciaux (DIS)**

On appelle Déchets Industriels Spéciaux, DIS, les déchets spécifiques Potentiellement polluants pouvant contenir des éléments toxiques (elles contiennent des métaux lourdes comme le mercure, le zinc, ou le nickel. elles sont cependant tes dangereuses pour l'environnement. en quantités variables et présenter de ce fait des risques pour le paysage de l'environnement s'ils ne sont pas Traités ou stockés correctement [17].

**a) Les déchets toxiques en quantités dispersées (DTQD)** présentent les mêmes caractéristiques que les déchets industriels spéciaux mais ont la particularité d'être produits en petites quantités .Au sein de la famille des (DTQD), on trouve :

- Les acides, les sels métalliques, les peintures.
- Les piles, les batteries, les tubes fluorescents.
- Les médicaments périmés, les produits chimiques de laboratoire

- Les insecticides, les désherbants, les produits de nettoyage, les bains Photographiques, etc [18].

**b) Les déchets à haut risque (DHR)**

Les DHR sont constitués pour l'essentiel des huiles contenant des (PCB) et des farines de viandes contaminées (ESB). Cette catégorie de déchets fait l'objet de contraintes [19].

• **Les déchets d'activité de soins(DAS)** : sont des déchets qui proviennent des soins médicaux ou vétérinaires, ou du secteur de la recherche médicale. On évalue le gisement annuel en France à environ sept cent mille tonnes [20].

La famille des (DAS) regroupe [17].

- Les champs opératoires.
- Les seringues.
- Les gants et autre matériel à usage unique.
- **Les déchets ultimes:** déchets de l'incinération (cendres et mâchefer et autres Déchets prétraités) [21].
- **Les déchets inertes** : Ce sont des déchets de briques, tuiles, pierres, céramiques, sables, déblais et gravats.

**I-2-6-Classification En fonction de la nature physico-chimique des déchets**

Mais cette première classification ne donne qu'une vision incomplète sur les déchets. Ainsi, un autre classement peut également être fait, mais cette fois selon la nature physicochimique des déchets :

- Les déchets inertes
- Les déchets organiques
- Les déchets banals
- Les déchets toxiques ou dangereux
- Les déchets ultimes [22].

Cette classification donne des informations plus précises que la première. Dès lors il importe que la nature physico-chimique des déchets soit prise en compte au fur et à mesure que l'on évoque la composition ainsi que le devenir des déchets.

### **I-2-7-Classification basée sur l'état chimique**

D'après **Murat (1981)**, Cette classification comprend :

- **Déchets basiques** : Soudes de potasse résiduaires, liqueurs ammoniacales, et chaux résiduaire (boues de carbones).
- **Déchets acides** : solution résiduaires, acides divers (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, acides organiques...etc.) et les acides à l'état gazeux.
- **Sels résiduaires** : Sulfate de calcium carbonate de calcium, sulfate ferreux,... etc.
- **Métaux** : Ferraille, carcasses de véhicules, déchets de métaux précieux, câbles... etc.
- **Déchets organiques** : solvants usés, huiles usagées, boues d'hydrocarbures, liqueurs résiduaires phénols,... etc.
- **Déchets polymériques** : Déchets de caoutchouc et le plastique (PVC, PS, PE, Polyuréthane,... etc).
- **Déchets minéraux** : Déchets siliceux, déchets de silicates (schiste, déchets de verre, cendre de centrale thermique...etc.), déchets de calcaire (déchets de marbre, carbonate de Calcium, résiduaire de sucreries)[23].

### **I-2-8-Classification des déchets selon leur toxicité**

#### **I-2-8-1-Déchets inertes**

Sont issus d'activités telles que la démolition, l'extraction, le terrassement, la construction, les travaux publics, etc. Ce sont des briques, tuiles, pierres, céramiques, sables, déblais et gravats. Ces déchets ne subissent aucune modification en cas de stockage [16], ne se décomposent pas, ne se brûlent pas et ne produisent aucune réaction physique ou chimique, ne sont pas biodégradables et ne détériorent pas d'autres matières avec lesquelles ils entrent en contact, d'une manière susceptible de nuire à la santé humaine et d'entraîner une pollution de l'environnement. Ils ne présentent pas de risque de pollution de l'eau et des sols. Les déchets de démolition tels que le plâtre, le bois, le plastique ne sont pas des déchets inertes. La

production de déchets issue de l'activité industrielle française a été estimée en 1998 à 100 millions de tonnes de déchets inertes [24].

#### **I-2-8-2-Déchets non dangereux :**

Ce sont des déchets qui ne sont ni dangereux, ni inertes, ils comprennent notamment des déchets municipaux (déchets des ménages, de nettoyage municipaux, d'entretien des espaces verts et les déchets de l'assainissement individuel ou collectif), et les déchets Industriels banales.

#### **I-2-8-3- Déchets dangereux**

##### **I-2-8-3-1-Définition**

Les déchets dangereux sont des matières destinées à l'élimination qui est gérés et éliminés de manière inadaptée, peuvent nuire à l'homme ou à l'environnement en raison de Leur caractère toxique, corrosif, explosif, combustible ... etc. [25]. Les déchets dangereux englobent les produits chimiques toxiques et les substances inflammables, radioactifs ou biologiques. Ces déchets peuvent se présenter sous la forme de boue, de gaz ou de liquide. Les substances radioactives sont dangereuses car une exposition prolongée, leur rayonnement ionisant provoque souvent des lésions chez les organismes vivants et ces substances restent actives très longtemps. La gestion radioactive dangereuse est soumise à une réglementation [26].

#### **I-2-8-4--Problèmes particuliers posés par les déchets dangereux**

**Pourquoi les déchets dangereux nécessitent-ils un traitement particulier ?** En raison de leur toxicité, ils présentent un gros risque pour l'homme et l'environnement, et ne peuvent être gérés comme n'importe quel déchets : leur collecte nécessite des précautions particulières, leurs transfère soulève de sérieuses difficultés, leurs recyclage s'avère utile, mais périlleux, leur élimination exige des installations sophistiquées, leur stockage ne se fait pas dans n'importe quelle condition.

### **I-3-L'impacte des déchets sur l'environnement et la sante publique**

#### **I-3-1- Sur l'environnement**

Nous constatons que, l'élimination inconsidérée et illogique des déchets a pour conséquence la contamination de l'air, de L'eau et du sol. Les stratégies de gestion des déchets, y compris

l'incinération et les décharges, Peuvent émettre des gaz à effet de serre et des produits chimiques toxiques qui sont relâchés dans l'atmosphère, le sol et les cours d'eau. D'autres types de déchets peuvent prendre des années à se décomposer, dont leurs durées de vie dans l'environnement sont :

- \* Les chiffons en coton – jusqu'à un an
- \* Les sacs plastiques – de 10 à 20 ans
- \* Le cuir – jusqu'à 50 ans
- \* Les boîtes de conserve – 50 ans
- \* Les boîtes en aluminium – de 80 à 100 ans
- \* Les bouteilles en verre – un million d'années
- \* Les bouteilles en plastique – millions d'années [27]

Ces déchets augmentent l'accumulation de produits chimiques et artificiels dans l'environnement. Les déchets organiques et d'origine animale qui ne sont pas éliminés de façon judicieuse peuvent polluer les cours d'eau résultant dans la contamination de l'eau potable, la Prolifération algale et causant des dégâts à la flore et à la vie animale [28]. Les problèmes de contamination se multiplient surtout en raison du grand nombre croissant de composés toxiques utilisés dans l'industrie et l'agriculture [29].

**\*\*Impact sur l'eau :** Il est à noter que les rejets industriels peuvent être à l'origine de divers types de pollution de l'eau; Les principaux sont la pollution organique, les rejets de matières solides en suspension et la pollution toxique, thermique ou radioactive [30]. Selon (**Boudiba et al, 2007**)[31] un déséquilibre entre l'offre et la demande en eau est aggravé par la non-réutilisation des eaux résiduaires par la majorité des entreprises [32]. Ces eaux rejetées dans le milieu récepteur aquatique (oued, mer) entraînent sa pollution voire son eutrophisation possible[33].

**\*\*Impact sur les sols :** On observe que, L'activité industrielle, en raison d'anciens dépôts de déchets ou d'infiltrations de polluants (substances polluantes), est source de pollution pour divers sites en France. Une base de données nationale dénommée **BASIAS** (Base des Anciens Sites Industriels et Activités de Service) gérée par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (**BRGM**) a été créée. Elle recense les sites ayant hébergé par le

passé (avant 1976) une activité industrielle ou de service pouvant être à l'origine d'une pollution des sols [30] La pollution du sol peut avoir son origine dans les activités industrielles. L'utilisation massive des engrais chimiques, et la pesticides traduira par une augmentation très significative des rendements agricoles, mais malheureusement cette grande productivité des sols est souvent accompagnée par l'augmentation des teneurs en métaux lourds [34].

**\*\*Impact sur l'air :** En ce qui concerne l'air, les polluants d'origine industrielle sont responsables de la pollution environnante qui peut être proche de la population voisine. De nombreux polluants peuvent être transportés par le vent. Certains sont à l'origine des Pluies acides qui participent à la dégradation du patrimoine bâti. L'émission de substance précurseur de la pollution photochimique est également imputable pour partie aux activités Industrielles [30]. Une grande partie importante de cette pollution est imputable aux activités industrielles ; les rejets des dérivés sulfurés dus à l'utilisation du fuel et d'autres combustibles fossiles dans les entreprises et les foyers domestiques figurent parmi les polluants atmosphériques les plus fréquents. Les émissions de poussières fines et d'aérosols divers proviennent des usines Chimiques, de matériel de construction, de ciment [35].

#### **I-3-1-1-Risque sur les chaines alimentaires**

Le risque augmente lors ,les déchets déposés à même le sol transmettent des polluants et substances dangereuses qui s'infiltrent par l'intermédiaire des eaux de pluies, qui les entraînent vers les Profondeurs. Aussi les végétaux les absorberaient, ensuite ces produits toxiques migrent Jusqu'à l'homme qui consomme ces végétaux devenus toxique [36].

#### **I-3-2-Sur la sante publique**

Nous trouvons que, les déchets biodégradables sont les principaux responsables des maladies causées par les pollutions biologiques [27], et en particulier par les ordures ménagères : Les animaux errants qui y trouvent leur nourriture véhiculent ensuite toutes sortes de parasites ou autre agents pathogènes qui est les agents de transmission de maladies contagieuses Et/ou mortelles dont nous mentionnerons les plus redoutables [14] :

##### **-Les maladies transmises par les chiens**

-la rage, encore signalée récemment en Europe occidentale et dans le nord de l'Afrique

- la leptospirose et l'hépatite virale, transmis à partir des urines ;
- certaines cestodes provoquant notamment le kyste hydatique du foie.

**- Les maladies transmises par les rats**

- la typhoïde et la paratyphoïde et autre salmonelloses ;
- la dysenterie bactérienne et autre shigelloses
- la leptospirose.

**- Les maladies transmises par les mouches et les cafards**

- Le trachome
- le choléra
- de nombreuses dermatoses

## **II- Techniques de gestion des déchets**

### **II-1-Gestion des déchets et leurs principes**

La gestion des déchets est une très grande source et préoccupation pour les autorités responsables du secteur. Elle est la collecte, au tri , le transport, au stockage, le traitement, la réutilisation ou l'élimination des déchets afin de protéger les écosystèmes d'une part et réaliser des bénéfices dues à la valorisation des déchets industriels d'une autre part. La gestion des déchets concerne tous les types de déchets [37], qu'ils soient solides ou liquides, chacun Possède sa filière spécifique. À partir de cette définition La gestion des déchets a plusieurs principes, qui sont les suivants :

#### **II-1-1- Prévision**

Elle concerne de chaque mesures prise avant qu'une substance ou bien une matière ou un produit ne devienne se forme de déchet, dans lequel ces mesures concourent à la réduction d'où moins un des items suivants :

- La quantité de déchet générés y compris par l'intention du réemploi ou de la Prolongation de la durée d'usage des substances, matières ou produits.
- Les effets nocifs des déchets produits sur l'environnement et la santé humaine.

- La teneur en substances nocive pour l'environnement et la santé humaine dans la substance, matières ou produit [19].

### **II-1-2- La collecte des déchets**

Elle représente de l'opération de ramassage et/ou, le regroupement quel que soit le types des déchets soit dangereux soit non en vue de le transférer vers un lieu de traitement (vers un centre de tri, de traitement ou un centre d'enfouissement technique C.E.T par exemple : décharge contrôlée).La collecte des déchets est le processus le plus difficile et le plus important du protocole de gestion des déchets.

#### **II-1-2-1-Les modes de collecte**

La gestion des déchets dépend dans son travail de plusieurs formes de collecte des déchets, y compris leur collecte dans des poubelles (collecte ordinaire), et il y a une collecte hermétique qui en résulte, la meilleure procédure pour nettoyer l'océan et préserver la santé humaine, il y a aussi une collecte sélective, donc ce processus vise certains flux de déchets, Ce qui nécessite notamment la coopération de la population pour valorisation ou d'un traitement spécifique [13].

#### **II-1-3- Traitement**

Elle concerne du chaque opération de valorisation ou bien d'élimination, y compris le partie de la préparation qui Précède la valorisation ou l'élimination de ces déchets.

#### **II-1-4- Réutilisation**

Est toute opération par laquelle des substances, matières ou produits qui sont devenus des déchets sont utilisés se forme de manières nouveau.

#### **II-1-5- Valorisation**

Toute opération dont le résultat principal est que des déchets servent à des fins utiles en substitution à d'autres substances, matières ou produits qui auraient été Utilisés à une fin particulière, ou que des déchets soient préparés pour être utilisés à Cette fin, y compris par le producteur de déchets .

#### **II-1-6- Elimination et le transport**

Toute opération qui n'est pas de la valorisation même lorsque ladite opération a comme conséquence secondaire la récupération de substances, matières ou produits ou d'énergie. Autrement dit, L'élimination des déchets comporte les opérations de Collecte, transport, stockage, tri et traitement nécessaires à la récupération des éléments et matériaux réutilisables ou de l'énergie, ainsi qu'au dépôt ou au rejet dans le milieu naturel de tous autres produits dans des conditions propres. Le transport est la phase au cours de laquelle les déchets sont acheminés vers une destination appropriée : décharge, usine de traitement, etc. A pour chaque type différente de collecte urbaine, Son seul mode de transport différent : camions à benne basculante, à caissons à couvercles coulissante, etc..

#### **II-1-7-Producteur de déchets**

Toute personne dont l'activité produit des déchets (producteur initial de déchet) ou toute personne qui effectue des opérations de traitement des déchets conduisant à un Changement de la nature ou de la composition de ces déchets (producteur subséquent de déchets) [19].

#### **II-1-8-Centre d'enfouissement technique(CET)**

En Algérie, la plupart des CET actuelles Peuvent être classés comme décharges sauvages présentant de nombreux inconvénients soit Pour la santé publique soit pour l'environnement, car la mise en CET des déchets doit être en mesure de répondre aux exigences élémentaires en matière d'hygiène et de protection de l'environnement, comme l'explique la règle Suivante : « Un CET est conforme lorsque toutes les dispositions réalisables sont prises pour éviter ou, au moins minimiser, les nuisances » [38].

Il y a diverses méthodes pour classer les CET, par exemple :

- les CET de classe 1 pour les déchets inertes ;
- les CET de classe 2 pour les déchets ménagers ;
- les CET de classe 3 pour les déchets spéciaux.

#### **II-1-9-Recyclage**

Toute opération de valorisation par laquelle les déchets, y compris les déchets Organiques, sont retraités en substances, matières ou produits aux fins de leur fonction initiale ou à d'autres fins. Les opérations de valorisation énergétique des déchets, celles relatives à la conversion des déchets en combustible et les opérations de remblaiement ne peuvent

pas être qualifiées d'opérations de recyclage. Pour qu'un déchet garde son statut il doit porter les critères qui sont les suivants :

- ✓ un déchet cesse d'en être un après avoir été traité dans une installation adaptée et avoir subi une opération de valorisation, de recyclage ou de préparation en vue de la réutilisation.
- ✓ un marché ou une demande doit être identifié pour la matière qui en résulte.
- ✓ cette matière doit respecter la législation et les normes applicables aux produits.
- ✓ son utilisation ne doit pas avoir d'effets nocifs pour l'environnement ou la santé humaine.

### **II-1-10-Compostage**

Le compostage est une méthode biologique de valorisation des matières organiques(ou des substrats organiques comme : produits de la biomasse, déchets organique d'origine biologique ...) contenues dans les ordures ménagères. Ce processus est le résultat de transformation en présence d'eau et d'oxygène, de déchets organiques par des micro-organismes en un produit comparable à l'humus utile en agriculture et en Jardinage : le compost.

On distingue :

- le compostage individuel réalisé par les ménages
- le compostage de proximité dans des installations simples
- le compostage industriel dans des installations de moyenne ou grande capacité [19].

Le compostage permet :

- de réduire les volumes à enfouir en décharge de 55% ;
- de prolonger la durée de vie de la décharge ;
- de réduire la matière organique enfouie au CET (moins de lixiviats) ;
- de valoriser la matière organique sous forme de compost pour l'agriculture.

- ❖ **Le compost** : C'est un matériau résultant du processus de transformation aérobie des déchets organiques, par des micro-organismes, et par conséquent le produit obtenu à la fin, lui arrivera le processus de conversion en humus dans le sol, de sorte qu'il est considéré comme très utile dans le secteur privé en agriculture [14].

La fabrication de compost a plusieurs objectifs, parmi lesquels [38] :

- Pour la préservation de l'environnement, et la réduction du volume des déchets.

-L'obtention d'un produit riche en éléments nutritifs et possédant des qualités pour le sol.

La gestion des déchets fonctionne selon le principe de Hiérarchie de gestion des déchets (la règle de trois R) dans son travail. Le concept de la Hiérarchie de gestion des déchets suggère que l'option la plus efficace sur le plan environnementale est de réduire la production des déchets. Comme deuxième option, il y a lieu d'envisager la réutilisation des produits et matériaux pour le même usager ou pour un usage différent. À défaut, il faudra chercher à valoriser les déchets à travers le recyclage, le compostage ou la production d'énergie. Si aucune de ces options n'est faisable, alors on optera pour l'enfouissement qui reste la solution ultime dans tout le processus d'élimination.

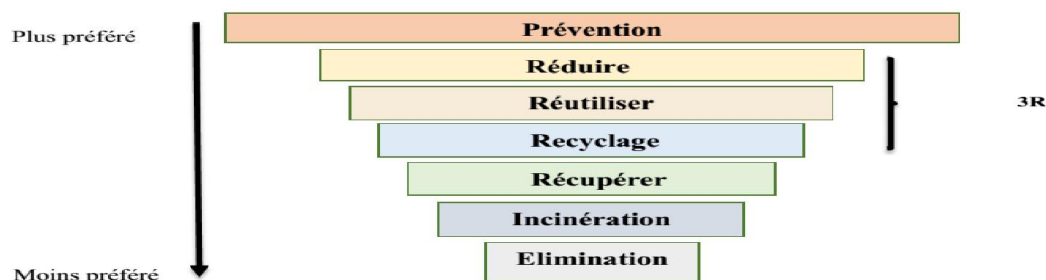


Figure I-1 : Hiérarchie de la gestion des déchets solides [38].

<http://marocenaction.com/press-file/gestion-des-dechets>

### II-1-11- Principe pollueur payeur

Dans la loi de 2003 relative à la protection de l'environnement et de l'océan contre les risques de pollution, la gestion des déchets a introduit et mis en œuvre le principe du pollueur-payeur (PPP). Selon lequel le principe du pollueur-payeur implique que les coûts de la prévention, de la réduction à la source, du recyclage des déchets sont assumés par le pollueur, c'est-à-dire, le producteur des déchets supporte les frais de la réduction de la pollution. Ces coûts englobent les frais de la collecte, du transport et de l'élimination de leurs déchets par les collectivités. Généralement, le PPP prend la forme d'une taxe connectée aux quantités des déchets produits par les entreprises. Ce principe est appliqué également pour les déchets de consommation, tels que les déchets ménagers, mais il n'y a pas de lien direct entre le niveau de paiement et la production individuelle de déchets des ménages [39].

### II-2-Proposition d'un plan de gestion des déchets

Il est représenté dans de nombreuses procédures, lois et processus qui visent à améliorer la méthodologie du travail, et de l'organisation de la gestion des déchets, et donc le succès au niveau réglementaires, et à élever le niveau de conscience humaine, en plus de l'amélioration du niveau technique et du secteur des communications. Ces propositions sont d'une grande importance dans le programme économique et environnemental, car elles sont considérées comme la règle et le principe principal de la gestion des déchets, dans la conduite de ses travaux. Les principes proposés dans le processus d'orientation de la gestion des déchets pour une bonne marche sont les suivants :

- Établir et renforcer des canaux de sensibilisation humaine (citoyens)
- Souci de l'aspect socio-économique et lui donner une grande importance dans le plan de gestion des déchets.
- Traitement des déchets dans les respects de la protection de l'environnement [19].

### **II-3-Mode de Traitement des déchets**

Ce procédé est réalisé par traitement et vise à rendre les déchets moins polluants pour l'environnement et la santé humaine et moins massifs. Ce procédé est très important en assainissement en plus de ces traitements, Il nous permet d'en enterrer des déchets particulièrement dangereux afin qu'ils ne génèrent pas de gêne et s'éloignent des outils afin de ne pas les déranger et d'autre part éviter une pollution supplémentaire de l'environnement pour que les déchets finissent et soient éliminés dans l'une de ces méthodes de traitement Enfin, il peut être resoumis à l'avance dans les canaux de production, de distribution ou de consommation avant de redevenir un déchet. Y compris par Toute mesure pratique permettant d'assurer que les déchets sont valorisés, stockés et éliminés d'une manière garantissant la protection de la santé publique et /ou de l'environnement contre les effets nuisibles que peuvent avoir ces déchets [40]. En manière générale, un processus de traitement vise à :

- ✓ Valoriser au maximum les déchets.
- ✓ Transformer les déchets en rejet éco compatible (retour acceptable des déchets dans le milieu naturel).
- ✓ Stocker les résidus ultimes.

#### **II-3-1-Traitement biologique**

Il s'agit d'un processus de conversion de matières fermentescibles afin de produire dans cette dernière un produit dans un état très stable : le compost, pour qu'il puisse être utilisé en tant qu'amendement organique ou cultivée (support de culture). Souvent, la dégradation de la matière organique est de côtés et de conditions complètement différents, où nous parlons de compostage en présence d'oxygène (aérobie) et en son absence (anaérobie), nous parlons de ce qu'on appelle la méthanisation. Donc, Le traitement biologique des déchets comprend deux types de processus différents, comme suit [39] :

### II-3-1-1- Le compostage

Allez, chaque processus biologique doit faciliter le processus d'oxydation de la matière organique et l'accélérer en obtenant la fermentation aérobie basée sur l'effet des enzymes produites par les microorganismes présents dans les déchets Le principe du compostage des déchets organique est divisée en deux étapes principales très importante [41].

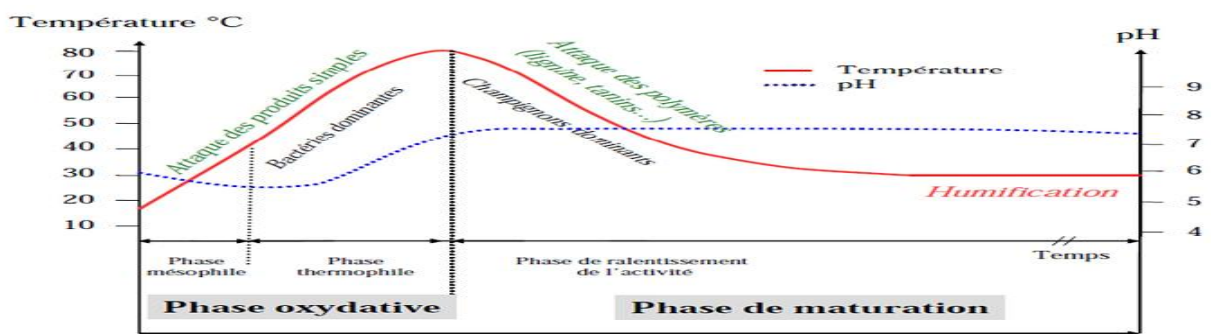


Figure I-2 : Courbe théorique d'évolution de la température et du pH au cours du compostage d'après Mustin (1987).

**La phase oxydatives** caractérise par la dégradation aérobie de la matière organique fraîche. Ce qui engendre une production intense de chaleur et élève ainsi la température du Compost. Afin d'assurer cette étape, un maintien minimal de la température à 60°C pendant 4 Jours est préconiser pour éliminer les germes pathogènes contenus dans le flux de matières Organiques. L'activation microbienne et l'élévation de la température entraînent une Consommation importante d'oxygène et d'eau, donc pour satisfaire les besoin microbiens, il faut effectuer un arrosage périodique et une aération de la matière à traiter.

**La phase de maturation** constructive où apparaissent lentement des éléments Précurseurs de l'humus. La dégradation lente des composés résistants ne nécessite ni arrosage ni aération. Il se traduit par la synthèse d'un produit stable : le compost [39].

Donc, le compostage répond à deux types d'objectifs [14] :

- ❖ le traitement par dégradation des matières fermentescibles qui homogénéisent les différentes matières premières, stabilise la matière organique .
- ❖ la production d'un amendement ou engrais organique ou d'un support de culture, répondant à la réglementation et aux besoins des utilisateurs.

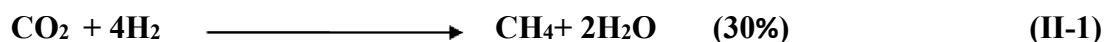
### **II-3-1-2- La méthanisation :**

Il s'agit d'un processus généré par la décomposition anaérobie des déchets organiques présents dans le milieu environnant, partie fermentée : déchets alimentaire Déchets ménagers, En plus des déchets verts. Cela a permis de produire du biogaz inflammable dans la nature, composé principalement de méthane(CH<sub>4</sub>) [39].

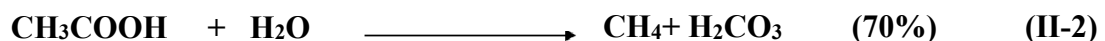
Selon **Damien (2004)**, la méthanisation s'opère en quatre phases :

- Avec l'hydrolyse, les polymères se dégradent en monomères, des petites molécules solubles assimilables par les bactéries apparaissent : la cellulose se transforme en glucose et cellobiose
- La transformation des monomères en gaz carbonique et acide organique constitue l'acidogènes ou fermentation, il apparait alors les acétates, de l'éthanol, de l'ammoniaque, de l'hydrogène et des acides gras volatils comportant de 2 à 5 atomes de carbone
- Au niveau de l'acétogénèse, les micro-organismes transforment les acides gras volatils et alcools de l'étape précédente en hydrogène, gaz carbonique et acétates, l'hydrogène sulfuré se trouve généré lors de cette phase de transformation [42].
- Les bactéries méthanogènes interviennent ensuite pour élaborer le méthane (Méthanogénèses) à partir d'hydrogène de gaz carbonique et des acétates suivant les réactions.

- ❖ De réduction de CO<sub>2</sub> selon la réaction suivante :



- ❖ De décarboxylation de l'acide acétique :



Après avoir expliqué chaque processus séparément, nous concluons dans ce dernier qu'il existe une grande différence [27] entre ces deux processus en termes de Mode de traitement et de nature de la substance à laquelle nous appliquons le mode de traitement car chaque substance [43] à des caractéristiques qui doivent être observées.

## **II-3-2-Traitement thermique**

### **II-3-2-1-La pyrolyse (thermolyse)**

Il s'agit d'un processus important représenté dans le traitement thermique (**500-800°C**) du déchet dans une atmosphère totalement dépourvue d'oxygène, ce qui entraîne une décomposition ou dégradation thermique, une polymérisation, des réactions de craquage, et parfois une combustion incomplète. Des gaz, des liquides et des résidus solides se forment [23].

### **II-3-2-2- L'incinération**

#### **II-3-2-2-1-Incinération sans récupération d'énergie**

L'incinération, est un processus de traitement appliqué Pour une très grande collecte de déchets Alors que son objectif principal est de traiter les déchets de manière à réduire leur volume(taille) et les dangers pour l'environnement , il réduit 70% environ de masse des déchets entrants et de 90% de volume, tout en récupérant (et donc en concentrant) ou en détruisant les ressources potentiellement nocives sur l'océan et donc la santé humaine, le processus d'incinération est un moyen très important d'élever le niveau d'énergie ou le contenu minéral ou chimique des déchets. L'incinération, comme tout traitement thermique, doit être menée dans des conditions optimales, à proximité de la capacité nominale des équipements et être assortie d'un traitement des gaz (dépoussiérages, neutralisation, piégeage des métaux lourds) pour éviter un transfert de pollution significatif vers l'atmosphère [44].

#### **II-3-2-2-2- Incinération avec récupération d'énergie**

La chaleur dégagée par incinérateurs est récupérée sous forme de vapeur par le processus de passage de ces fumées à travers les tubes de la chaudière. Enfin, la vapeur qui en résulte peut être utilisée de trois manières :

- ❖ Renforcement du réseau de chaleur.
- ❖ Fabrication de turbo générateur pour produire de l'électricité.
- ❖ Pour la cogénération consistant à combiner chaleur et électricité [27].

Le processus d'incinération traite plusieurs types de déchets, notamment Les déchets ménagers et assimilés, Les déchets industriels banals en plus de Les boues de station d'épuration, Les déchets d'activités de soins à risque infectieux. [45], Ses avantages sont :

- ❖ Traitement adapté pour toutes sortes de déchets (dangereux et non dangereux, Solides ou liquides) contrairement aux autres modes.
- ❖ Contribue à minimiser les consommations de ressources énergétiques et Certains impacts environnementaux tels que l'effet de serre du fait notamment de la valorisation énergétique.
- ❖ Permet de tirer la meilleure partie du contenu énergétique des déchets en produisant de la chaleur susceptible d'alimenter un réseau de chaleur urbain et/ou être transformée en électricité .
- ❖ Selon les équipements mise en place, l'incinération permet de récupérer les métaux ferreux et non ferreux (contenu initialement dans les déchets) et de les valoriser.
- ❖ Les résidus (mâchefers) peuvent être utilisés en travaux publics.
- ❖ Diminue fortement le volume des déchets (90% de réduction environ) et leur masse (70% environ) [39].

## **II-4-Valorisation des déchets**

### **II-4-1-Définitions de la valorisation**

La valorisation des déchets est définie comme une méthode de traitement consistant à "réutiliser, recycler, en plus d'autres mesures, dont le principal objectif est d'obtenir à partir de déchets, de matériaux ou d'énergie réutilisable [46]. Grâce à l'élimination de ces déchets, à leur recyclage et à leur traitement, nous avons récupéré les anciens déchets avec une nouvelle valeur à utiliser à nouveau. Ce processus présente plusieurs avantages, notamment la protection de l'environnement et de la planète et donc son développement durable, en plus de préserver la santé humaine.

### **II-4-2-Les types de valorisation**

**-Valorisation de matière :** Consiste à introduire en entier ou en partie de la matière déjà existante dans un nouveau processus de production. Ainsi, on parle de recyclage lorsque l'on fait fondre des bouteilles en plastique pour les transformer en fibres synthétiques.

**-Valorisation organique (agronomique) :** Ce processus, passe par le compostage ou la méthanisation. Le compostage aboutit à la fabrication du compost, matière organique servant à la régénération des sols. La méthanisation est, comme le compostage, un procédé de fermentation mais aboutissant à la création de méthane. Le méthane est ensuite utilisé pour les

mêmes applications que le gaz naturel. Ces deux types de valorisation organique relèvent de la compétence des collectivités locales.

**-Valorisation énergétique :** Consiste en l'incinération des déchets dans des fours spécifiques. Ce procédé aboutit à la création de chaleur servant par exemple à alimenter des systèmes de chauffage et d'électricité.

## **II-5-Recyclage**

Le recyclage est la réintroduction directe d'un déchet dans le cycle de production dont il est issu, en remplacement totale ou partiel d'une matière première neuve. Par exemple, prendre des bouteilles cassées, les refondre, et en faire des bouteilles neuves. Le recyclage est donc une valorisation matière des déchets [47-48]. On peut effectuer pour le papier, les journaux, le verre, les métaux, les huiles de vidanges etc. Il s'inscrit dans la technique dite des « TROIS R » dont l'objectif Principal est de minimiser l'impact environnemental des déchets [17].

\* **Réduire :** regroupe les actions au niveau de la protection pour réduire les tonnages d'objets susceptible de finir en déchets.

\* **Réutiliser :** regroupe les actions permettant de réemployer un produit usagé pour lui donner une deuxième vie, pour un usage identique ou différent.

\* **Recycler :** désigne l'ensemble des opérations de collecte, de tri et de traitement des déchets permettant de réintroduire dans un cycle de fabrication les matériaux qui constituaient le déchet. Les matières à recycler sont comme suit : (Plastique, Papier carton, Verre, Ferraille et autres métaux).

On peut différencier trois sortes de recyclage :

\***Le recyclage des déchets de production :** consistant en la réutilisation de déchets de production, après ou sans un procédé de traitement, dans un nouveau procédé de production.

\***Le recyclage du produit :** c'est –à-dire le recyclage pendant l'utilisation du produit, consistant en la réutilisation de produits lors de leur utilisation initial, après ou sans traitement dans un nouveau stade d'exploitation, le produit restant dans le même état.

\***Le recyclage de produits altérés :** c'est –à-dire recyclage après utilisation, consistant en la réutilisation de produits utilisés donc altérés. Après ou sans traitement, dans un nouveau procédé de production [49].

Le processus de recyclage des déchets présente plusieurs avantages, notamment [46] :

- Reprise de matière première : lorsque le produit est principalement composé d'une ou plusieurs matières premières facilement séparables et réutilisables, on peut le collecter à cette fin.
- Le recyclage permet de réduire l'extraction de matières premières..
- Récupération d'énergie : on peut faire brûler le déchet pour récupérer de l'énergie : C'est l'incinération d'ordures.

## **B- Déchets de piles et batteries, accumulateurs**

### **I-Introduction**

Les générateurs électriques sont considérés comme des appareils très anciens dans le monde entier, en termes de sources génératrices d'énergie électrique. Malgré cela, ils sont restés une préoccupation majeure des scientifiques afin de les développer et de les présenter sous des formes diverses comme source d'énergie, en tenant compte des développements importants et importants qui les suscitent aujourd'hui tant en termes de Les études de base qui sont construites sur ou par des réalisations techniques. Les générateurs électrochimiques génèrent une tension continue et sont principalement utilisés dans les appareils électriques portatifs (des dispositifs électroniques portables grand public). A l'heure actuelle, on trouve trois types de générateurs électrochimiques d'énergie électrique : les piles classiques, les piles à combustion et les accumulateurs. Dans les trois systèmes, on produit l'énergie électrique à partir de l'énergie chimique contenue dans des matières premières (réactifs).

Les piles et accumulateurs (**PA**), sont des générateurs électrochimiques utilisés comme source d'énergie électrique principale ou secondaire dans de nombreux appareils électriques et électroniques, machines ou véhicules, aussi bien par les industries que par les ménages. L'invention de la pile est une longue aventure scientifique qui débute avant notre ère, avec la découverte de l'électricité statique. Elle continue aujourd'hui encore avec l'élaboration de nouveaux procédés pour stocker l'énergie électrique, comme la pile zinc-air qui fonctionne grâce à l'oxygène. En générale, est considéré comme pile ou accumulateur toute source d'énergie électrique obtenue par transformation directe d'énergie chimique en énergie électrique constituée d'un ou plusieurs éléments primaires (piles non rechargeables) ou d'un ou plusieurs éléments secondaires (piles rechargeables). Alors qu'une pile est utilisée seule, une batterie est un assemblage constitué d'au moins deux piles. IL alimente en énergie une grande variété d'appareils. Elles s'avèrent essentielles pour les appareils électroniques et

électriques portatifs, pour la sécurité et comme source d'énergie de relève en cas de panne. Parmi les modèles de piles les plus courants, on trouve notamment les piles AAA, AA, C, D et 9 V.

Les grands progrès technologiques de ces dernières années, ont conduit à une augmentation de la consommation de tous types de piles et batteries dans notre vie quotidienne. Souris d'ordinateur, montres, téléphones portables, télécommandes, jouets, perceuses ... au travail ou à la maison, de nombreux objets et outils fonctionnent avec des batteries productrices d'énergie. Ce qui a conduit à une production importante avec un nombre terrifiant de déchets de piles et batteries électroniques chaque année dans le monde entier. Cela entraîne des dommages à la santé et à l'environnement.

Les piles et batteries (**PB**) qu'on trouve dans nos appareils électriques et électroniques représentent une nuisance non négligeable pour l'environnement car elles contiennent des métaux lourds, à savoir le cadmium, le cuivre, le lithium, le mercure, le nickel, le plomb, le zinc, etc. C'est la raison pour laquelle l'économie nationale et le secteur de la gestion des déchets de piles et batteries a constaté qu'il était nécessaire de les collecter séparément des déchets ménagers et de les recycler afin de les protéger L'environnement.

## **II- Généralité sur les piles et batteries, accumulateur**

### **II-1-classification des piles commercialisées**

Les piles sont réparties couramment se forme de deux catégories distinctes : Les piles primaires (non rechargeable), et les piles secondaires (rechargeable).

#### **II-1-1-les piles primaires**

La premier catégorie on trouve que, les piles primaires, ou non rechargeable sont produits à usage unique .alors qu'il n'est pas possible de les recharger aux fins de remploi à l'aide d'une source d'énergie disponible par le bais d'un chargeur de piles ou d'une pris du courant domiciliaire. Cette catégorie comprend les piles au carbone-zinc (Zn-C) ; alcaline -dioxyde de manganèse (Zn-MnO<sub>2</sub>) ; lithium –dioxyde de manganèse (Li-MnO<sub>2</sub>) ; les piles zinc-air (Zn-O<sub>2</sub>) ; et les piles bouton oxyde d'argent (Zn-AgO<sub>2</sub>) ; les piles bouton oxyde de zinc. Ses caractéristiques sont une longue durée de vie et faible cout par sa disponible comme matière première.Il sont relativement économiques à produire et sont conçues pour être jetées ou

recyclées après la consommation de leur charge initiale, mais elles ne sont Pas très écologiques. Les piles alcaline et piles saline, sont classées dans les déchets non dangereux.

### **II-1-2- Les piles secondaires**

Sont des piles qui peuvent être rechargées pendant un certain nombre de cycles aux fins de réemploi autre fois , et qui sont généralement plus chères que les piles primaires , reconnues pour leur grande puissance et leur décharge progressive et leur capacité . Elles sont plus économiques et respectueuses de l'environnement à long terme et classées dans les déchets dangereux. Cette catégorie de piles comprend les piles au nickel-cadmium (Ni-Cd), à l'hydruure de nickel (NiMH), au lithium-ion (Li-ion) et au lithium-polymère (Li-polymère), ainsi que les petites piles scellées au plomb-acide (PPSPA). ; Les piles plombe-acide [50]. Nous constatons que la consommation de piles augmente considérablement depuis des années, en raison de l'utilisation généralisée de produits électriques et électroniques. Les piles sont la source d'énergie la plus importante pour ces produits, et nous en concluons donc qu'il est aujourd'hui impossible de s'en passer ou d'imaginer vivre sans ces piles pour de bon. Dans les éléments suivants, les caractéristiques importantes de chaque type de ces piles seront discutées et mentionnées séparément.

## **II-2- Types de piles**

### **II-2-1- Piles Alcalines**

La pile alcaline dite "au manganèse" représentent près de 10% des piles fabriquées à travers le monde. Elles sont composées d'une anode Le réducteur est toujours le zinc (Zn) , et d'une cathode l'oxydant est toujours le dioxyde de manganèse ( $MnO_2$ ), et la matière de graphite (carbone). L'électrolyte est composé d'une solution très conductrice d'hydroxyde de potassium (KOH). La capacité de cette pile dépend avant tout de la quantité de poudre de zinc présente dans l'anode. Ces piles existent en format cylindrique ou en piles boutons. La pile alcaline est plus performante que la pile saline (1 pile alcaline = 5 piles salines) et elle perd son voltage régulièrement. Malheureusement, la plupart des appareils cessent de fonctionner lorsque le voltage tombe en dessous de 1,1 V, ce qui explique qu'on puisse mettre de côté des piles qui ne « marchent » plus mais ne sont pas entièrement déchargées. On peut récupérer ces piles en les utilisant dans des appareils moins gourmands [51].

Le processus de décharge des piles alcalines peut être décrit par les demi-réactions d'oxydo-réduction suivantes :

Demi-réaction de décharge à l'anode :



Demi-réaction de décharge à la cathode :



**Réaction chimique globale :**



Applications typiques : appareils demandant des courants importants (baladeurs, flashe

Photographiques, jouets, calculatrices,...)

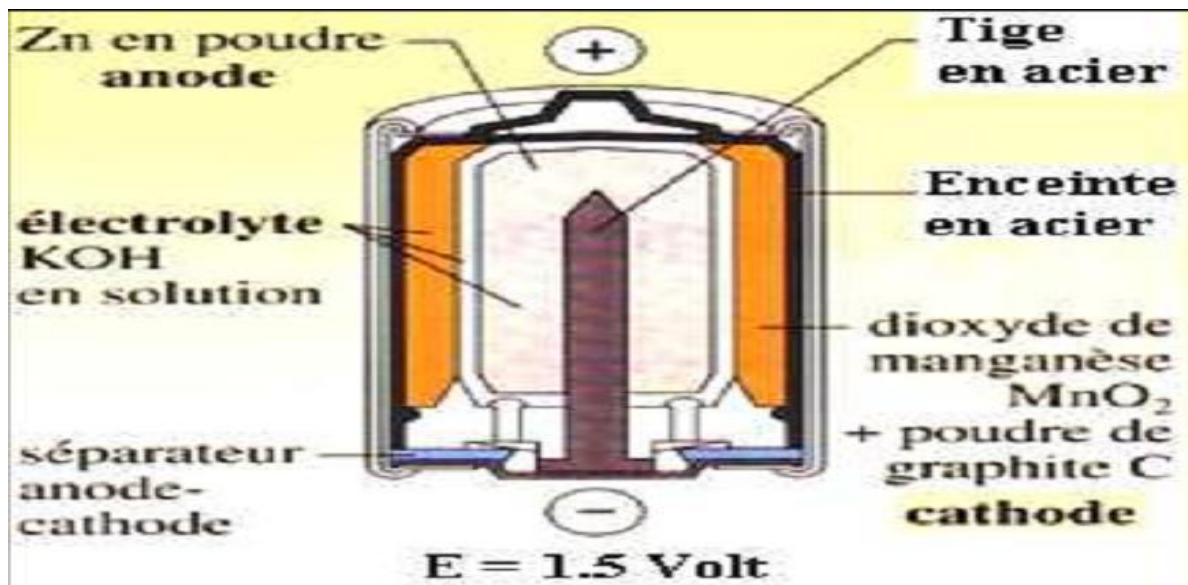


Figure I-3 : Schéma d'une pile Alcaline au dioxyde de manganèse.

**Tableau I-1** : présente la composition générale des piles alcalines [52].

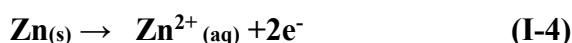
Composition	Matériaux
Enveloppe isolante	Acier
Isolant	Carton
Œillet plastique	Polyamide (PA)
Séparateur métallique	Acier
Collecteur anode	Laiton-étamé
Anode	Zn+ZnO+KOH
Séparateur	Papier
Cathode	MnO <sub>2</sub> +C+KOH
Collecteur cathode	Acier
Feuille plastique	Polyvinylchlorure (PVC)

### II-2-2-Piles Zinc-Carbone

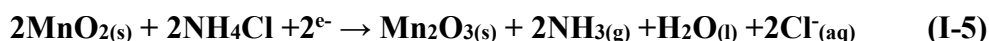
Les piles carbone-zinc ou piles salines (Zn-C) sont les seules piles qui étaient présentes à l'époque, afin de faire fonctionner certains produits électriques. Ce type de piles a donc été conçu par le célèbre ingénieur de George-Lionel Leclanché d'où provient le terme " piles Leclanché ". Ces piles sont composées d'une anode en zinc(Zn) constituée du même matériau que le réducteur intervient donc dans la réaction électrochimique. Détail de Construction : elle constitue de plus le boîtier, d'une l'électrolyte de chlorure d'ammonium (NH<sub>4</sub>Cl) et d'une séparateur de chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>) La cathode inerte est constituée de graphite. Comme le dioxyde de manganèse (MnO<sub>2</sub>) oxydant de la réaction électrochimique n'est pas conducteur, on l'utilise mélangé à du graphite et à du noir d'acétylène, le tout finement broyé pour assurer une parfaite cohésion et le meilleur passage possible des électrons vers l'oxydant. Selon le procédé chimique, cette piles comprennent 25% de (Mn) ; 20% de (Zn) ; 20% de fer ; 5% chlorure de Zn/chlorure d'ammonium ; 10% d'eau ; 20% d'autres matériaux métalliques [50].

Les piles zinc-carbone (Zn-C) sont utilisées pour les appareils à faible consommation électrique comme les télécommandes, les lampes de poche, les horloges ou les radios à transistors. Leurs propriétés sont proches de celles des piles alcalines, et la moins performante du marché parce que le couple zinc-charbon fournit peu d'électrons. Le processus de décharge des piles alcalines peut être décrit par les demi-réactions d'oxydo-réduction suivantes [52] :

La demi-réaction de décharge à l'anode :



La demi-réaction de décharge à la cathode :



**Réaction chimique globale :**



Les piles zinc-carbone (Zn-C) sont divisées en deux types différents, en fonction de la nature de l'électrolyte mentionné :

**Type1 :** pile saline au chlorure de zinc( $\text{ZnCl}_2$ )

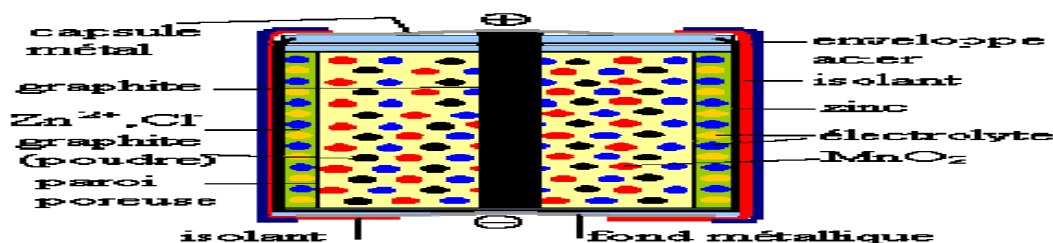


Figure I-4 : schéma d'une pile saline au chlorure de zinc.

**Type2 :** pile saline au chlorure d'ammonium( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

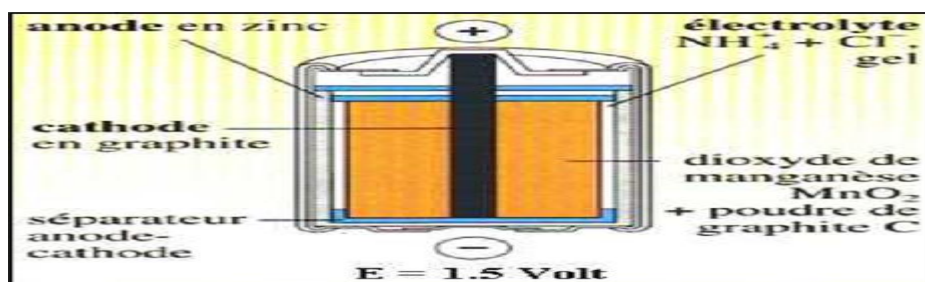


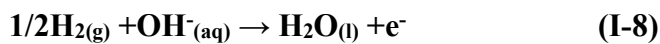
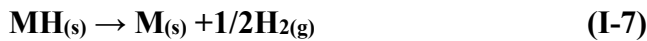
Figure I-5 : schéma d'une pile saline au chlorure d'ammonium.

### II-2-3- Piles Nickel-hydrure de métal (Ni-MH)

À taille égale, ces accus sont encore plus performants que les accus Ni-Cd et donc Ce type de pile remplace les piles au cadmium qui sont plus toxiques. En revanche, ils se déchargent une fois et demi plus vite et peuvent être rechargés Seulement 500 fois [51].

Les Piles Nickel-hydrure de métal (Ni-MH) sont couramment utilisées dans les véhicules électriques, en électronique (aspirateurs robotiques, voitures à contrôle à distance, etc.). Pendant la décharge, l'hydrogène est libéré à l'électrode négative et réagit avec les ions hydroxydes. Donc Le processus de décharge est décrit par les équations d'oxydo-réduction suivante [52] :

Les réactions de décharge à l'anode :



La demi-réaction de décharge à la cathode :

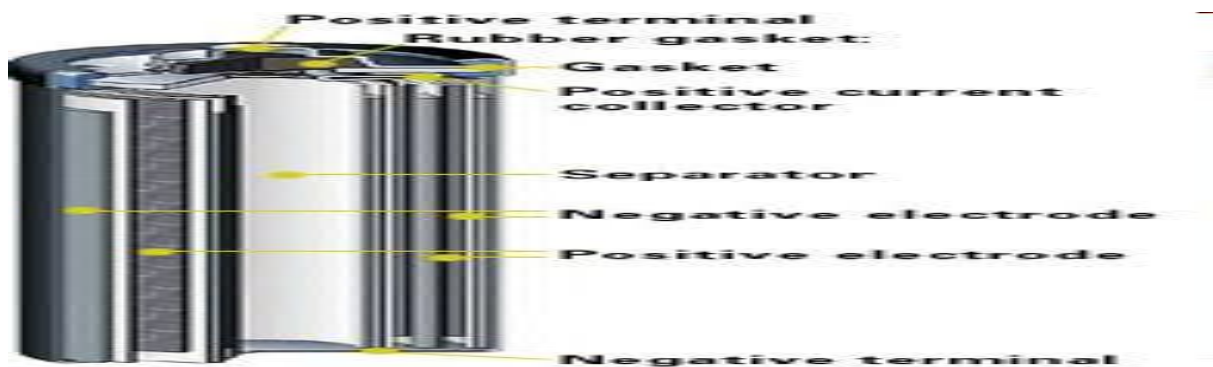


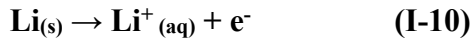
Figure I-6 : schéma représente un Pile Nickel-hydrure de métal (Ni-MH).

### II-2-4- Piles Lithium-Ion (Li-Co, Li-Mn ou Li-Ni)

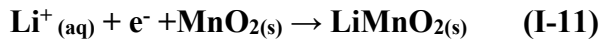
Ce type de piles est d'une grande importance en termes de production mondiale. Sa production mondiale était estimée à 660 Mu en 2012 et la production de ce type de piles li-ion devrait augmenter dans les années à venir. Durant la décharge, les ions Li se déplacent de l'anode vers le métal actif constituant la cathode, ce phénomène fournit de l'énergie au circuit externe. Les piles Li-ion sont couramment utilisées dans les téléphones portables, les véhicules électriques, les ordinateurs, etc. Ces piles ont les mêmes capacités que les piles alcalines mais leur voltage ne chute que lorsque la pile est vraiment vide, ce qui

allonge considérablement leur durée de vie. En fin de charge, elles s'épuisent très vite Le processus de décharge de cette pile est décrit par les équations d'oxydo-réduction suivantes [52] :

La demi-réaction de décharge à l'anode :



La demi-réaction de décharge à la cathode :



**Réaction chimique globale :**

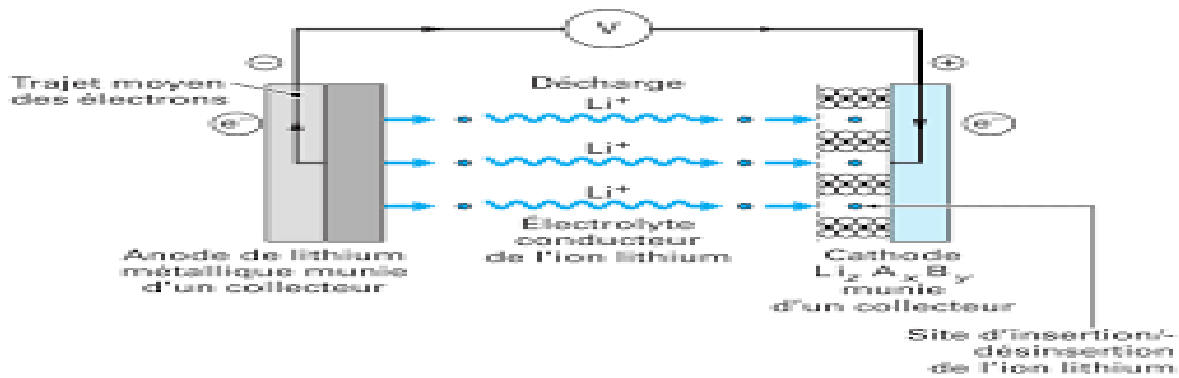
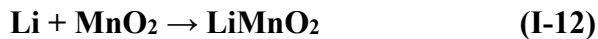


Figure I-7 : schéma représente d'une pile Lithium-Ion (Li-Co, Li-Mn ou Li-Ni).

**II-2-5-Piles Nickel-Cadmium**

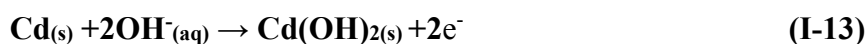
Les accumulateurs NiCd utilisent principalement deux métaux : le nickel et le cadmium. Cette catégorie de piles composées d'une électrode négative en cadmium(Cd), une électrode positive en oxyhydroxyde de nickel, et d'un électrolyte de solution d'hydroxyde de potassium(KOH). Elles contiennent 45% de fer ; 20% de nickel ; 15% de cadmium ; 5% d'hydroxyde de potassium ; 10% d'eau et 5% d'autre matériaux non métalliques, et les constituants suivants peuvent être présents en plus faibles proportions : Co, Fe, Li, Mn et Zn [50].

Ces piles sont connues pour être adaptées à de nombreuses utilisations domestiques, telles que les téléphones sans fil et d'autres utilisations : les brosses à dents électriques, les outils à accumulateur, Les éclairages de sûreté, Robustes , les appareils photographiques , jouets et articles ménagers ou a moyen débit comme les téléphone , ordinateurs , camera, et des outils

électrique( les applications a faibles débit), ils ont une durée de vie particulièrement longue et sont rechargeables jusqu'à 1000 fois [51] . Ces piles sont vendues sur forme cylindrique Alors que j'ai trouvé ce dernier dans un marché d'application variées telles les alimentations légères, de haute capacité et de secours. L'ensemble représente, en France, de l'ordre de 3300tonnes par an de piles au nickel/cadmium, dont 375 tonnes de cadmium.

Récemment, ce type de piles a été progressivement remplacé car il contient du cadmium toxique avec d'autres batteries complètement dépourvues de celui-ci. Comme les piles hydrure de nickel, par crainte d'éventuels dommages, et pour éviter les catastrophes accrues causées par l'utilisation de ces piles. L'un des points positifs de ces accumulateurs présentent une tension constante jusqu'à épuisement de la charge On retrouve par contre, ils se déchargent seuls si on ne les utilise pas. Il vaut mieux s'en servir dès qu'on les a rechargés, ce que l'on peut faire environ 1000 fois. Afin d'éviter toute pollution et d'économiser ces métaux, il faut absolument collecter et recycler ce type de piles [51]. Le processus de décharge des piles Ni-Cd est décrit par les Équations suivantes [52] :

La demi-réaction de décharge à l'anode :



La demi-réaction de décharge à la cathode :

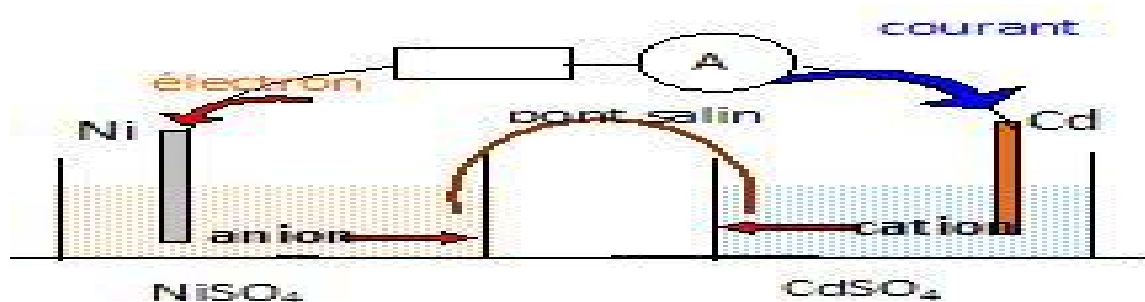


Figure I-8 : schéma représente pile rechargeable au nickel-cadmium.

### II-2-6- Piles Lithium-primaire

C'est une grosse pile bouton, ou stick, très légère, plate et très résistante, par rapport à d'autres batteries, ce type de batterie est utilisé dans les applications et les appareils qui nécessitent une longue durée de vie comme les heures, les balances, les calculatrices mais aussi dans les appareils qui nécessitent beaucoup d'énergie comme Clignote [51]. Les batteries au lithium-

primaire rencontrent à peine le problème d'une décharge excessive au fil du temps lorsqu'elles ne sont pas utilisées. Elles sont généralement constituées de 0,8% de Al ; de moins de 0,1% de Co ; 0,1% de Cu ; 3,0% de Fe ; 5,5% Li ; 37% de Mn et 0,12% Ni [52]. Les piles au lithium-primaire se distinguent par les mêmes propriétés et capacités que les piles alcalines, mais la seule différence qui existe entre elle est que ce type de pile au lithium ne diminue pas sa tension. Ce n'est que si la batterie est en fait complètement vide, ce qui conduit à une longue durée de vie, à la fin du processus de charge, elle est effectuée très rapidement. Elles sont présentent des inconvénients très importants pour l'environnement, et cela résulte de leur accumulation en grandes quantités sans les protéger et sans tenir compte de la présence de lithium dans ses principaux composants [51]. Le lithium est une substance d'allumage très sensible, car c'est un élément instable au contact de l'eau ou de l'air. Le processus de décharge des piles Li-primaire est décrit aux équations suivantes [52] :

La demi-réaction de décharge à l'anode :



La demi-réaction de décharge à la cathode :

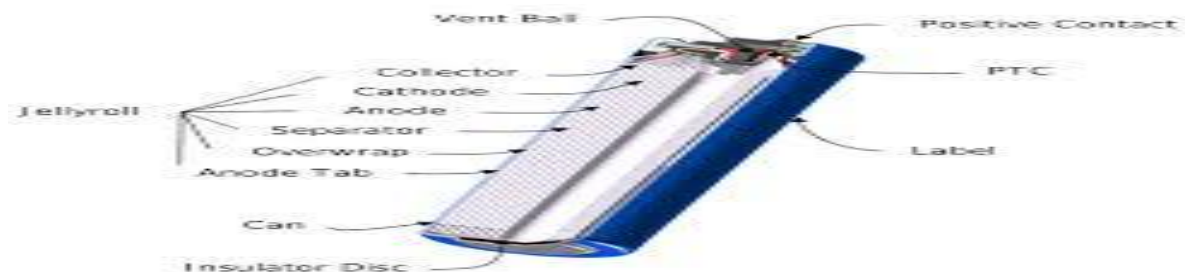
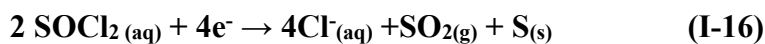


Figure I-9 : schéma représente pile au Li- primaire (non rechargeable).

### III- Gestion des déchets de piles et batteries, accumulateur usagées

L'utilisation des batteries augmente de plus en plus de nos jours, car elles sont très nécessaires pour alimenter la plupart des appareils électroniques et électriques portables même en cas de panne de courant. Par conséquent, ces batteries sont devenues l'un des produits nécessaires et très utiles dans la vie quotidienne, car elles nous fournissent l'énergie dont nous avons besoin chaque jour, nous trouvons donc Désormais, il est très difficile voire impossible de se passer de ces batteries dans notre vie quotidienne. Cependant, les (PA) contiennent des métaux lourds toxiques et nocifs pour l'environnement et représentent à ce titre la part la plus

polluante de nos ordures ménagères. Alors, Les (PB) utilisées sont désormais considérées comme des déchets très dangereux car elles sont jetées avec les ordures ménagères en raison des substances toxiques qu'elles contiennent. Cela a contraint la gestion des déchets de piles ces dernières années à devenir un défi environnemental et politique en raison des risques de fuite de ces minéraux du sol et / ou des eaux souterraines lors de la mise en décharge. De nombreuses technologies différentes ont été développées et commercialisées récemment dans le but de récupérer et de recycler une partie des déchets de ces piles et batteries, afin d'éviter les catastrophes environnementales et les risques sanitaires qui peuvent survenir, préservant ainsi l'environnement, le protégeant et préservant la santé humaine. Cependant, le tri manuel des déchets de piles nécessaire pour l'application de ces technologies de traitement limite considérablement le potentiel de recyclage de ces déchets en raison des coûts élevés de main d'œuvre. Le développement de nouvelles filières de traitement des déchets de piles sans tri manuel préalable est fortement encouragé d'un point de vue environnemental et économique. En effet, les métaux présents dans les déchets de piles sont des éléments inorganiques à haute valeur; leur gisement étant de plus en plus rares et leur exploitation de plus en plus coûteuse.

### **III- 1-Les chiffres statistiques liés à la consommation de piles et accumulateurs(PA), de batteries, dans le monde et précisément en l'Algérie**

On constate que les Algériens utilisent entre 500 et 600 millions de piles portables, soit 12 à 14 unités par personne(ou bien habitant). A titre indicatif, comme pour les pays étrangers comme la Suisse, on constate qu'ils utilisent environ 120 millions de piles portables par année, soit 14 unités par habitant, et les Français en utilisent 1405 millions de piles portables, en 2018, soit 18 unités par habitant. Le taux de collecte des piles portables est de 68% en Suisse, 46% en France, contre près de 0% en Algérie. Ainsi, entre 11 100 et 13 320 tonnes de piles ont utilisées par les Algériens chaque année et elles se retrouvent dans la nature et en décharge, en l'absence de programme national de collecte, de recyclage et / ou d'élimination.

Ainsi cette masse de déchets spéciaux (la masse de déchets de piles et d'accumulateurs) est évacuée vers la nature annuellement, on constate qu'elle correspond à au moins de 3441 tonnes de black- bass, qui est la poudre issue du broyage contenant la matière active (31%), 2442 tonnes d'acier (22%), 2109 tonnes de papier / plastique (19%), 1221 tonnes de nickel (11%), 444 tonnes de plomb, cobalt, aluminium, cuivre, argent, métaux ferreux, cadmium, zinc ... (4%). S'agissant des batteries automobiles, le marché mondial annuel est estimé à 250

millions de batteries, dont 9 millions en France. Les besoins de l'Algérie sont de l'ordre de 3 à 4 millions d'unités par année. Quatorze usines ont couvert près de 80% de la demande nationale de ces produits, tels que les batteries, et les importations constituent les 20% restants. L'Agence nationale des déchets (AND) estime la quantité de batteries usagées produites en 2018 à 62.467 tonnes. 71% de ces batteries proviennent de véhicules de tourisme et 26% de camions et camionnettes. Par précaution et en prenant 16,5 kg, comme poids moyen d'une batterie, ceci représente 49 500 tonnes de batteries au plomb généré par le secteur des transports routiers en 2019. Tout en signalant que la durée de vie d'une batterie peut dépasser une année, ceci correspond à des rejets de :

- 18 375 tonnes de sulfate de plomb (24,5 %)
- 12 000 tonnes d'oxyde de plomb (16 %)
- 15 750 tonnes d'alliage de plomb (21%)
- 18 000 tonnes de solution d'acide sulfurique (24 %)
- 5775 tonnes de polypropylène (7,7 %)
- 2850 tonnes de PVC (3,8 %)

Si le taux de collecte des batteries automobiles atteint 97% aux Etats-Unis et 85% en France, il est totalement inconnu pour l'Algérie en l'absence de statistiques officielles. L'informel et le formel se partagent la collecte d'une partie des batteries usagées en Algérie et c'est surtout l'informel qui domine l'activité, loin des regards de l'administration [53].

### **III-2-L'importance de recyclage et la valorisation des métaux sur le plan économique et environnementale**

La plupart du temps, les métaux contenus dans les piles usagées sont très nocifs pour l'environnement. En plus de cela, c'est très cher. C'est la raison pour laquelle il est si important de récupérer ces piles et batteries usagées et de procéder à leur recyclage. Nous constatons que dans la plupart des villes comme la Suisse, la loi oblige tous les consommateurs de ces produits à les retourner au point de vente ou à les remettre à un autre point de collecte. Le recyclage des déchets de PB est donc une Valorisation des métaux de ces déchets. Le recyclage et récupération des métaux, à haute valeur sous une forme la plus pure possible pour les valoriser est l'un des processus de grande importance, tant sur le plan économique que sur le plan environnemental.

#### **Sur le plan économique :**

Nous constatons que le secteur de l'environnement est actuellement considéré comme un secteur très riche en termes de richesse et d'emplois, et c'est ce que de nombreux experts européens ont discuté à la direction générale de la recherche et de l'environnement. Alors qu'il regarde actuellement ce secteur, comme un secteur créateur de richesse. Maintenant que ce secteur peut donner accès à diverses ressources stratégiques, dans le but de fournir à l'industrie nationale divers types de minéraux, recyclés et récupérés, qui auraient pu être récupérés en devises fortes, Il s'agit d'un succès et d'un gain national et économique majeur pour le pays. Le recyclage des piles fournit une matière première importante pour l'industrie. Avec une tonne de piles, on obtient 600 kg de ferromanganèse (acier), de zinc, de scories et du mercure.

**Sur le plan environnemental :**

En ce qui concerne l'aspect environnemental, de nombreux experts dans ce domaine ont précisé que le processus de recyclage des déchets de piles et batteries, et de récupération des métaux lourds, et autres matériaux qui y sont présents, permet d'éviter la pollution des eaux souterraines par des métaux lourds, et d'éliminer complètement le phénomène de pollution au niveau des déchets et de le récupérer. Sous forme de ressources stratégiques, ce qui conduit à

La protection de l'environnement contre les dommages qui pourraient être causés par ces métaux toxiques.

L'un des avantages du processus de récupération et de recyclage de piles et batteries est qu'il permet :

- sauver des vies humaines et de préserver la santé publique des dangers du mercure,
- préserver la nature et les animaux que nous mangeons,
- récupérer des métaux lourds sans les extraire dans les ressources naturelles,
- économiser l'énergie nécessaire à la production des métaux lourds,
- préserver l'environnement des rejets toxiques nécessaires à la fabrication des métaux lourds,
- créer des emplois [54].

**III-3-L'impact des déchets de piles et accumulateurs sur l'environnement et la sante**

Les piles et accus utilisés sont considérés comme épidémiques pour l'environnement. C'est un déchet très dangereux, qui représente les matériaux et produits les plus polluants, car il contient beaucoup de métaux lourds. Son danger réside dans son cheminement à travers la chaîne alimentaire, surtout après sa dispersion dans la nature, de sorte que ces métaux lourds sont extrêmement toxiques pour la santé humaine ou même pour les animaux et la nature. Les principaux métaux lourds sont : L'antimoine ; L'arsenic ; Le cadmium ; Le nickel ; Le cuivre ; L'étain ; Le fer ; Le manganèse ; Le mercure ; Le plomb ; Le zinc, Ce sont les seuls métaux à avoir des propriétés chimiques et électriques intéressantes. L'activité humaine est susceptible d'avoir renforcé la présence des métaux lourds sur la planète. le mercure et le cadmium sont parmi les minéraux les plus dangereux des déchets de piles, en raison de leur dissémination facile partout. On les retrouve souvent et quotidiennement dans l'air, l'eau potable et le sol, et même dans la poussière domestique, et les aliments. Cette chose a causé beaucoup de dommages environnementaux, en particulier la santé. Malgré l'importance du zinc et le cuivre au fonctionnement de notre organisme, à condition qu'ils soient absorbés en petite quantité. Le problème réside donc dans la dose absorbée : en excès, ces métaux peuvent représenter un risque pour notre santé.

### **L'impact sur l'environnement**

La plupart du temps, on constate que l'utilisation de composés contenant notamment des métaux et non renouvelables à l'échelle humaine. Est l'un des problèmes de piles et accus. Par exemple, on constate que le métal de zinc (Zn) utilisé comme anode dans les piles alcalines peut conduire à une disparition d'ici 20 à 50 ans, en raison de l'épuisement des stocks disponibles et de la façon dont nous consommons. Quel que soit le secteur des batteries, on constate que le zinc a de nombreuses utilisations dans les activités humaines, notamment : la fabrication d'alliages pour pièces automobiles, ou toitures, gouttières. En France, nous utilisons 4500 tonnes de zinc par an. Quant au lithium (Li), il est considéré comme l'un des principaux composants des accus, puisqu'il se classe au le 33<sup>ème</sup> rang, parmi les plus abondants sur Terre. Ainsi, il est présent en quantités limitées. Bien qu'il y ait environ 11 millions de tonnes de lithium, et c'est selon ce qu'indiquait le USGS en 2009, de nombreux autres instituts ont classé le lithium comme le matériau le moins abondant, de sorte que Il est possible de manquer de ce montant plus tard, s'il continue à être utilisé aussi largement qu'aujourd'hui. Cependant, nous remarquons maintenant qu'il

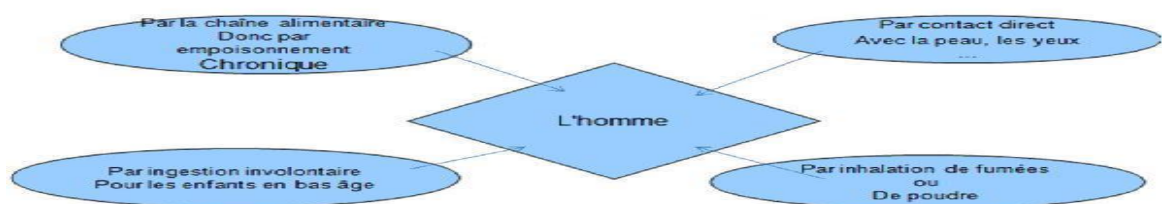
est de plus en plus utilisé dans de PB qui deviennent de plus en plus populaires maintenant. Non seulement ces composants risquent de manquer mais en plus ils peuvent polluer l'environnement, c'est-à-dire les sols, les eaux et les êtres vivants. Cette pollution peut se manifester de plusieurs formes : Quand on jette dans la nature des piles l'oxydation de l'enveloppe fragilise celle-ci les minéraux se répandent soit dans le sol et atteignent, par infiltration, les nappes phréatiques, ou soit dans les rivières par l'intermédiaire du lessivage des sols par les pluies. Par exemple, le métal de mercure peut contaminer 400 L d'eau avec seulement 1g. Quand on les brûle, la combustion va libérer quelques produits polluants sous forme de gaz qui ont pour origine le lithium, le zinc... Ces combustions ont lieu si les piles et accumulateurs ne sont pas triés. De plus, il a été estimé : 280 tonnes de batteries et 1000 tonnes de batteries de tous types à accumuler et être livrées à la météo, ce qui est considérable. Ces pollution ont des conséquences et des effets négatifs sur les organismes vivants tels que les plantes et les animaux confondus, qui absorbent ces minéraux par contact ou par leur alimentation, et provoquent ainsi l'accumulation de ces minéraux, par bioaccumulation, dans certains organes humains tels que les reins ou le foie. Par exemple de chaîne alimentaire commençant par les plantes qui absorbent l'eau des nappes phréatiques jusqu'à l'aigle.

Le mercure est considéré comme un métal très toxique, quelle que soit sa dose, sous toutes ses formes organiques et dans tous ses états chimique. La présence de mercure chez certains poissons peut engendrer des problèmes dans la chaîne alimentaire. Il perturbe la reproduction et le comportement des oiseaux. Pour que nous trouvions qu'il se déplace facilement dans l'air, l'eau et le sol. Fondamentalement, il est principalement sous forme liquide. Il est principalement activé lors d'une éruption volcanique ou d'une érosion des roches et les rejets naturels sont responsables de 50% du mercure en libre circulation. Les centrales électriques et minières et les incinérateurs de déchets rejettent leur part de mercure dans l'air.

Quant au plomb métallique, on constate que de nombreuses Les pétrolières l'utilisent à grande échelle et rejettent des particules dans l'air. Il s'infiltré également dans l'eau potable par de vieux tuyaux en plomb. L'utilisation de tels tubes est désormais interdite dans la plupart des pays. Quant au cadmium. Il est aussi diffusé dans l'environnement de façon naturelle par les feux de forêts et les volcans [55].

### **L'impact sur l'homme :**

Les métaux lourds sont naturellement redistribués dans l'environnement par nombreux processus géologiques et cycles biologiques. Les activités industrielles, cependant, nous constatons que le temps de séjour des minéraux dans les roches peut être réduit. Ils forment de nouveaux composés minéraux, avec des minéraux qui y pénètrent Atmosphère par la combustion de produits fossiles. Cela conduit également à Contamination d'origine humaine [56]. Au final, on constate que l'homme est exposé par inhalation de polluants atmosphériques, consommation d'eau polluée et exposition à un sol contaminé par des déchets industriels. Il est possible d'absorber des minéraux sous forme inorganique ou sous forme organique. Pour certains éléments, tels que l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique. Pour d'autres, comme le Hg, le Sn et le Pb, les formes organiques sont les plus toxiques. La quantité de métaux absorbée par un homme influe directement sur sa santé. En fait, le risque sur la santé humaine est d'abord associé aux propriétés des métaux lourds à polluer les eaux, l'atmosphère, les aliments et les sols. Et dépendent également de l'état chimique de leur forme chimique, de leur concentration, du Contexte environnemental, de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant. Quelques métaux lourds, comme Zn, Cu, Cd et Fe, sont indispensables à la Croissance et au bien-être des organismes vivants. Néanmoins ils ont toxiques quand Les niveaux de concentration supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement. D'autres éléments, comme Pb, Hg et Cd, ne sont pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques [57].



Ils peuvent l'atteindre des manières suivantes [54] :

Les principaux effets sur la santé des métaux lourds tels que le mercure, Plomb, Aluminium, Cadmium...etc sont les suivants :

Prenons l'exemple du mercure ; La présence de mercure dans de nombreux produits, tels que les jeux électroniques et les piles, résulte de nombreuses maladies, telles que l'anxiété, la perte de mémoire et la dépression, en plus des migraines chroniques, des allergies et de certains types de cancer. D'après l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) le niveau de

tolérance pour un adulte a été plafonné à 0.2 mg de mercure par jour. A température ambiante, le mercure est un métal liquide qui se vaporisant facilement peut être respiré et il peut aussi être absorbé par l'intermédiaire de la nourriture. Ces absorptions peuvent causer des problèmes rénaux tels qu'une insuffisance rénale ; et agir sur le système neurologique pouvant provoquer des troubles plus ou moins graves comme des tremblements, des difficultés d'élocution ..., des douleurs abdominales. En grande quantité, le mercure peut même aller jusqu'à entraîner la mort de la personne. L'exposition aux vapeurs de certains amalgames dentaires au mercure augmente le risque de développer la maladie d'Alzheimer, la maladie rénale, l'arthrite et la sclérose en plaques. Ces dernières années, le danger de ce minéral a été signalé aux enfants, en particulier aux très jeunes enfants, car ils sont plus vulnérables. S'il mange des aliments empoisonnés au mercure (un oligo-élément dans les piles alcalines, moins de 0,0005% en volume) à petites doses mais recommence plusieurs fois, sa vie peut être mise en danger plus rapidement qu'un adulte car son seuil d'absorption est bien inférieur à celui d'un adulte. Cela indique la faiblesse des enfants de ces métaux lourds, et donc les conséquences sont très graves et importantes [57]. Le danger des minéraux restants est indiqué dans le tableau suivant :

**Tableau I-2 :** Danger des métaux contenus dans les piles usagées pour la santé de l'homme et de l'environnement [57].

<b>éléments</b>	<b>Toxicité</b>
Mercure	Troubles digestifs et rénaux, effet mutagènes
Nickel	Cancérogène. Troubles digestifs effet allergènes
Cadmium	Cancérogène (prostate et poumons). Troubles respiratoire
Zinc	Le chlorure de zinc provoque des irritations de la muqueuse. Troubles respiratoires et gastro-intestinaux
manganèse	Troubles nerveux et respiratoires

### **III-4- Composition d'une pile, leurs mode de fonctionnent et leurs caractéristiques**

### **III-4-1- 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) [58]. Ces deux métaux, appelés électrodes, constituent les pôles de la pile (pôle positive et pôle négative). donc toutes les piles possèdent : Un pôle positif (la cathode), Un pôle négatif (l'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.

### **III-4-2- 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, sa énergie et bien sûr son prix.

#### **III-4-2-1-La f.é.m. (ou tension à vide de la pile)**

La force électromotrice est la tension qui existe aux bornes de la pile en circuit ouvert. Danc, elle dépend des couples oxydo réducteurs utilisés. En fonctionnement la force électromotrice E dépend du courant et de l'histoire antérieure de La pile (de 1.0 à 1.2 Volt pour une pile Leclanché). Pour chaque pile on définit une tension nominale en circuit ouvert (par exemple 1.5 Volt pour une pile Leclanché tandis que celle des piles au lithium est de 3,6 V environ.). Les piles sont caractérisées par leurs courbes de polarisation :  $E = f(I)$  d'une pile (neuve en général) et leurs courbes de décharge :  $E = f$  \*(Capacité de décharge).

### III-4-2-2-La résistance interne

Lorsque la pile conduit le courant  $I$ , la puissance est dissipée dans le générateur en dessous La forme calorique et vaut  $R \cdot I^2$ ,  $R$  est 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 :

$R = \frac{\rho}{s}$  (III-5)Petit. La relation de  $I$  est donnée comme suit :

$$I = \frac{fem}{R_{int} + R_{décharge}} = \frac{E_i}{R_{décharge}} \quad (I-17)$$

$$\text{Alors : } R_{int} = R_{décharge} \left[ \frac{fem}{E_i} - 1 \right] \quad (I-18)$$

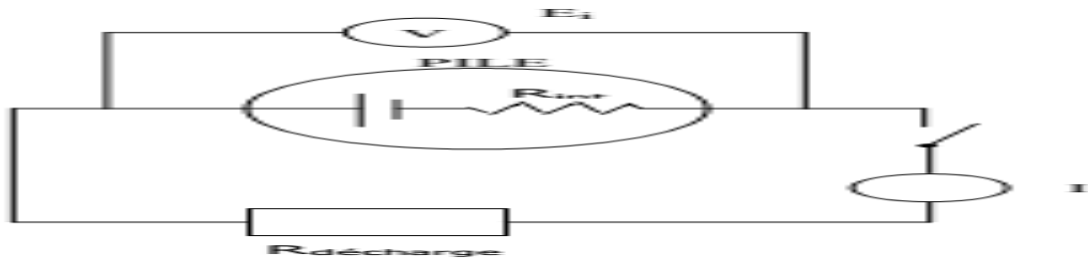


Figure I-10 : Résistance interne d'une pile ou accumulateur [59].

### III-4-2-3- 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

(1 Ah=3600 C) [59]. 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 à 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 :  $10^{-5}$   $cm^2/sec$ , dans  $MnO_2$   $10^{-10} - 10^{-16}$   $cm^2 /sec$  ,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  $10^{-7}$   $cm^2/sec$  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. La capacité est divisée en deux types, qui sont les suivants [60] :

**a) La capacité théorique :**

La capacité théorique d'un générateur est définie comme la quantité totale d'électricité (Exprimé en Ampère-heure Ah) stocké dans le système. Donnée par la relation suivante :

$$Q_{th} = x \cdot n \cdot F \quad (I-19)$$

Où  $x$  : représente le nombre de moles de la substance électroactive dans le pôle limitatif.

$n$  : C'est le nombre d'électrons échangés dans la réaction principale.

$F$  : la constante de Faraday (26.8 Ah/mole).

Cette quantité se rapporte à l'unité de masse ou de volume unitaire de l'espèce électriquement active (espèce électroactive). Il définit la capacité théorique massique ou volumique (L'amplitude du volume). En pratique, seule une fraction de cette capacité est utilisée dans le domaine de service du générateur (la quantité d'électricité transférée jusqu'à la tension maximale étant utilisée). Prenons l'exemple de  $MnO_2$  sa masse molaire vaut  $M=87g$ , pour une décharge à 1électron de 0.5g de dioxyde, la capacité sera  $(0.5/87) \cdot 96500/3600 = 154 \text{ mAh}$ .

**b) La capacité pratique :**

Ce capacité est exprimée en nombre d'ampères-heures mis-en-jeu, est donnée par la relation suivante :  $Q_p = \int_0^{t^f} I \cdot dt \quad (I-20)$

Où :  $t^f$  désigne l'instant de coupure.

Si ( $i=Cste$ ), le générateur fonctionne en régime intensiostatique, on a :  $Q_p = I \cdot \Delta t \quad (I-21)$

$\Delta t$  : C'est la durée de décharge

Aussi, nous appelons l'amplitude ou capacité de masse ou de volume pratique, le rapport  $Q_p$ , respectivement de l'espèce électroactive. Pratiquement, la capacité est calculée à partir de la représentation des courbes de décharge le changement de tension  $U$  aux bornes de la pile en fonction du temps de décharge [59].

**C) Courbe de décharge**

La courbe de décharge de la pile est une représentation graphique de son évolution Tension aux bornes pendant la décharge. Cette évolution est représentée en fonction de l'un ou

l'autre temps ou capacité déchargée, dans des conditions constantes : généralement à Courant presque constant sur la résistance à une température donnée. Possible Pour effectuer des décharges d'électricité statique, mais plutôt il est utilisé pour la description des accumulations et rarement des piles. Plusieurs facteurs affectent la forme de la courbe de décharge, notamment : la température et L'intensité du courant de décharge, Bien sûr, sans oublier le facteur de Capacité énergétique pratique.

### **C.1) Influence de la température sur la capacité et la tension aux bornes**

La température joue à la fois sur la f.é.m. de la pile, sur la conductivité de l'électrolyte et sur la cinétique des réactions électrochimiques. Une augmentation de la température accroît la conductivité de l'électrolyte et la vitesse de diffusion des réactifs et produits. La puissance maximum croît donc fortement avec la température (et inversement diminue rapidement à froid). La même chose s'applique, dans une moindre mesure, aux capacités. Le fonctionnement de la batterie en dessous de la limite de température peut être empêché par la précipitation de sels de l'électrolyte (-20 ° C pour la pile Leclanché). Pour les applications militaires, les performances de la batterie doivent être au minimum de -40 ° C à + 70 ° C. Les piles peuvent être dangereuses en cas de surchauffe Maximum.

### **C.2) Effet de l'intensité du courant de décharge sur la capacité**

L'intensité du courant de décharge est le facteur le plus important parmi tous les facteurs qui affectent grandement la forme de la courbe de décharge. Plus le courant de décharge est élevé, plus la capacité récupérée est faible en pratique. c'est L'observation s'explique aisément par le fait que pour des courants de décharge élevés, La diffusion de substances actives limite fortement la vitesse des réactions électrochimiques\_ Pratiquement pour un accumulateur on donne souvent la capacité dite nominale qui correspond à un courant de décharge fixé, par exemple ; les accumulateurs au plomb de 40 Ah capable de donner 5A pendant 8 heures.

### **C.3) Capacité énergétique pratique en Wh**

La capacité énergétique pratique en watts est obtenue en multipliant la capacité en Ah par la tension moyenne qui Signifie  $E_m$  [59] :

$$\text{On a : } Q_{wh} = Q_{Ah} \times E_m = \int_0^t \lim (E_b^2(t)/R_{tot}) .dt = (E_m^2/R_{ext}).t \quad (I-22)$$

**d) Puissance**

Il est mesuré en watts(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 impulsions.

**e) Energie**

Nous exprimons l'énergie fournie par la pile en multipliant l'intégrale par rapport au temps de la puissance (E.I) qui fournit à l'extérieur, Obtenons enfin la relation mathématique suivante :  $w = \int E.I. dt$  (I-23)

Il est maximal à faible puissance (E élevé) lorsque la décharge est terminée. Elle est obtenu pratiquement pour un régime de fonctionnement normal (200 heures pour une pile Leclanché, et le 20 heures pour une pile alcaline Zn/MnO<sub>2</sub>). On utilise souvent les énergies massiques Wh/Kg et énergie volumique Wh/dm<sup>3</sup> (on a : 1Wh=3600Joules) pour caractériser les types de piles. Elles varient de 50 Wh/Kg (environ) pour les piles Leclanché à plus de 500 Wh/Kg pour les piles Li/SOCl<sub>2</sub> et de 100 Wh/dm<sup>3</sup> à 1200 Wh/dm<sup>3</sup>. En ce qui concerne Les petites piles (piles bouton) sont le volume de puissance qui comptera (230 Wh / dm<sup>3</sup> Pour Zn / MnO<sub>2</sub> Alcaline à 950 W / dm<sup>3</sup> Pour Zn-air).

**f) Prix**

Les batteries électriques ne sont jamais un moyen économique de produire de l'électricité. Ils 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 [60].

**IV-Le Recyclage de piles et de batteries**

La pile et la batterie est un générateur électrochimique transformant l'énergie d'une réaction en deux sens (sens réversibles et sens irréversible ou inverse). IL n'est pas en soit ni polluant, ni dangereux. Mais une fois usées, alors que, les piles et les batteries ne sont pas des déchets comme les autres, notamment parce qu'elles contiennent des métaux et des produits chimiques. IL peut devenir toxique s'il est jeté avec les ordures ménagères ou

dans la nature. C'est pourquoi il est préférable de les amener dans un point de collecte pour permettre leur recyclage. Les métaux les plus couramment utilisés dans Ils sont le manganèse(Mn) et le Zinc(Zn). Bien que les réserves mondiales de ces deux substances ne soient pas sur la bonne voie d'épuisement, économies en termes d'extraction et de transport grâce le recyclage de PB n'est pas négligeable. Elles sont regroupées et collecte en grande quantité pour récupérer et réutiliser le plus possible des matières premières qui les composent (manganèse, fer, nickel, zinc, cadmium, plomb, etc.), rare ou de valeur économique en une seule fois, évitant ainsi de nombreux déplacements en véhicule (et donc moins polluants) dans les centres de collecte existants [54].

#### **IV-1-Les procédés de recyclage de piles et de batteries usagées**

Le recyclage est un procédé par lequel les matériaux qui composent un produit en fin de vie (généralement des déchets industriels ou ménagers) sont réutilisés en tout ou en partie. Il existe plusieurs types de procédés de recyclage selon les catégories de piles à recycler :

- ◆ par distillation et pyrolyse (filrière thermique) pour traiter en particulier les piles fortes teneur en mercure.
- ◆ Par hydrométallurgie (traitement chimique qui permet de passer les métaux en solution)

Pour traiter les piles alcalines et salines et par pyrométallurgie (récupération des métaux

Par incinération) pour traiter les batteries de démarrage aussi que les piles salines et

Alcalines,

- ◆ Traitement mécanique

Les filières Hydrométallurgique sont parfois complétées par des voies pyrométallurgie et/ou thermiques en fonction des éléments à valoriser. Le traitement des piles permet de Valoriser, après affinage : le nickel, le cadmium, le zinc (sous forme oxydée ou métallique), le manganèse (sous forme de ferro-manganèse ou d'oxyde de manganèse), le fer (sous forme de ferromanganèse ou de ferrailles), le mercure (après distillation et affinage, sous forme de métal purifié liquide).

**IV-1-1-Par hydrométallurgie** : Est un procédé qui s'effectue à basse température, qui a pris naissance durant le 20 siècle .Elle concerne également les piles alcalines et salines ainsi que les accus au lithium. Pour ce procédé, les piles et les batteries usagées sont

Préalablement broyées (elle s'appuie sur le principe de broyage) puis triées afin de séparer les éléments métalliques des éléments organiques. Puis les métaux sont soumis à une attaque chimique en milieu alcalin ou acide à basse température. Cette technique utilise peu d'énergie et beaucoup de réactifs, mais ne pollue pas l'atmosphère et nécessite un traitement chimique complémentaire pour aboutir à des métaux réutilisables. Cette procédure permet d'économiser des coûts en énergie, et de récupérer, après affinage plusieurs métaux dans les piles usagées : pour piles boutons : récupération du Hg et Ag, et les piles saline et alcalines : récupération de Zn et Mn sous forme des sels ou d'oxydes. Elle se résume en 03 étapes très important sont : lixiviation ou dissolution, la purification, l'électrolyse [55].

**IV-1-2-Par pyrométallurgie** (pour 90 % des piles bâton) :

Ce procédé est ancien, concerne surtout les piles salines et alcalines. Elle consiste à faire subir aux piles un traitement thermique à haute température atteint 1500 °C dans un four, suivi d'un raffinage ultérieur en plusieurs étape. Grâce aux différentes températures d'évaporation des métaux, les divers Composants de la pile vont être séparés par condensation. Les métaux qui ont un Point d'évaporation bas comme le mercure, le zinc, le cadmium ou le plomb S'évaporent et sont récupérés après lavage des fumées. Les piles sont Introduites dans un four dont la température atteint 1500°C. Grâce aux différentes températures d'évaporation des métaux, les divers Composants de la pile vont être séparés par condensation. Les métaux qui ont un Point d'évaporation bas comme le mercure, le zinc, le cadmium ou le plomb S'évaporent et sont récupérés après lavage des fumées.

**IV-1-3- Par distillation et La pyrolyse** : Ce procédé est réservé aux piles bouton, aux accumulateurs NiCd et Ni MH et Consiste en la distillation qui s'appuie sur e principe de broyage cryogénique sous azote liquide (ou pulvérisation cryogénique). De celles-ci. Les piles usagées sont placées sous une cloche chauffante portée à 600 °C .Cette technique est unique pour éviter l'évaporation du mercure et permet notamment de leur récupérer encore contenu dans les piles boutons [51].

**IV-1-4-procédés mécaniques** : Ce procédé comporte les étapes suivantes :

- Tri manuel des différents types de piles, Découpage du fond de la pile par une scie circulaire, Récupération du fond, de la capsule, de l'étiquette et de l'isolant.
- Séparation du boîtier en zinc et de la masse noire intérieure par éjection mécanique, Lavage, séchage et éventuellement fusion et coulage de zinc

- Séparation de la masse noire et de la tige en carbone ,Séparation et récupération de la masse noire ( MnOOH,Carbone,NH<sub>4</sub>Cl,ZnCl<sub>2</sub> ...) [50].

#### IV-2-Les avantages et les inconvénients de chaque procédés de recyclages

**Tableau I-3** : Récapitulatif des avantages et des inconvénients de trois grandes familles de Traitement des déchets de piles [50].

Type de procédé de traitement	Avantages	Inconvénients
<b>Hydrométallurgie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Efficacité</li> <li>-Coût d'investissement plus faible.</li> <li>-S'effectue à basse température Produit moins de pollution atmosphérique (faible émission de GES)</li> <li>-Qualité et pureté du produit final</li> <li>-Rentable (prix de commercialisation du produit final)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Consommation d'eau et de produits chimiques</li> <li>-Nécessite généralement plusieurs étapes de traitement pour la récupération sélective des métaux</li> <li>-Parfois des étapes de traitement complexes (extraction par solvant, échange ionique, électrodéposition)</li> </ul>
<b>Pyrométallurgie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Simple (moins complexe)</li> <li>-Efficace à l'échelle industrielle</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Très énergivore (consommation énergétique élevée)</li> <li>-Émission de GES</li> <li>-Récupération non sélective des métaux</li> <li>-Faible taux de recyclage</li> </ul>

<p style="text-align: center;"><b>pyrolyse</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-volume de fumées faible et peu polluées, traitement simplifié.</li> <li>-Emission de gaz carbonique (principal responsable de l'effet de serre) réduite.</li> <li>-Les dioxines sont totalement éliminées (absence d'O<sub>2</sub>, captage du chlore).</li> <li>-Souplesse d'exploitation, supporte de variation de charge de 25% à 125%).</li> <li>-unités de thermolyse, modulables, elles peuvent être adaptées pour traiter des volumes de 10.000 à 50.000 tonnes par an.</li> <li>-La technique de thermolyse se caractérise par une grande souplesse de fonctionnement (multi matériaux, multi capacités...), et produit moins de résidus ultimes et moins de pollution .cet argument aura de plus en plus d'importance.</li> <li>-valorisation énergétique, elle peut fournir de l'énergie sous forme de gaz et de coke.</li> <li>-Coût d'une unité de thermolyse simple, le tierdu prix d'un incinérateur.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pouvoir calorifique du résidu solide, le coke de pyrolyse (combustible relativement pauvre).</li> <li>-Concentration des polluants (type métaux lourds,...) dans le coke de pyrolyse surcoût d'environ 3 à 5% sur le coût global de traitement.</li> <li>--Concentration des polluants (type métaux lourds,...) dans le coke de pyrolyse surcoût d'environ 3 à 5% sur le coût global de traitement.</li> <li>-valorisation du coke de pyrolyse, résultant d'un déchet, à l'heure actuelle dans des installations ou la Co- incinération (respect des normes d'émissions atmosphériques...nécessitant des investissements (traitement adapté, mesures,...).</li> </ul>
--	--	---

Les méthodes de traitement de déchets des piles, des batteries et des accus **est** variant selon les catégories des piles à recycler. Nous concluons donc qu'il existe une technique de recyclage appropriée et adéquate pour chaque type de piles. Le tableau suivant met en évidence les technologies adaptées à chaque type de batterie.

**Tableau I-4** : représente la technique de traitement et de recyclage adéquate pour chaque type de pile.

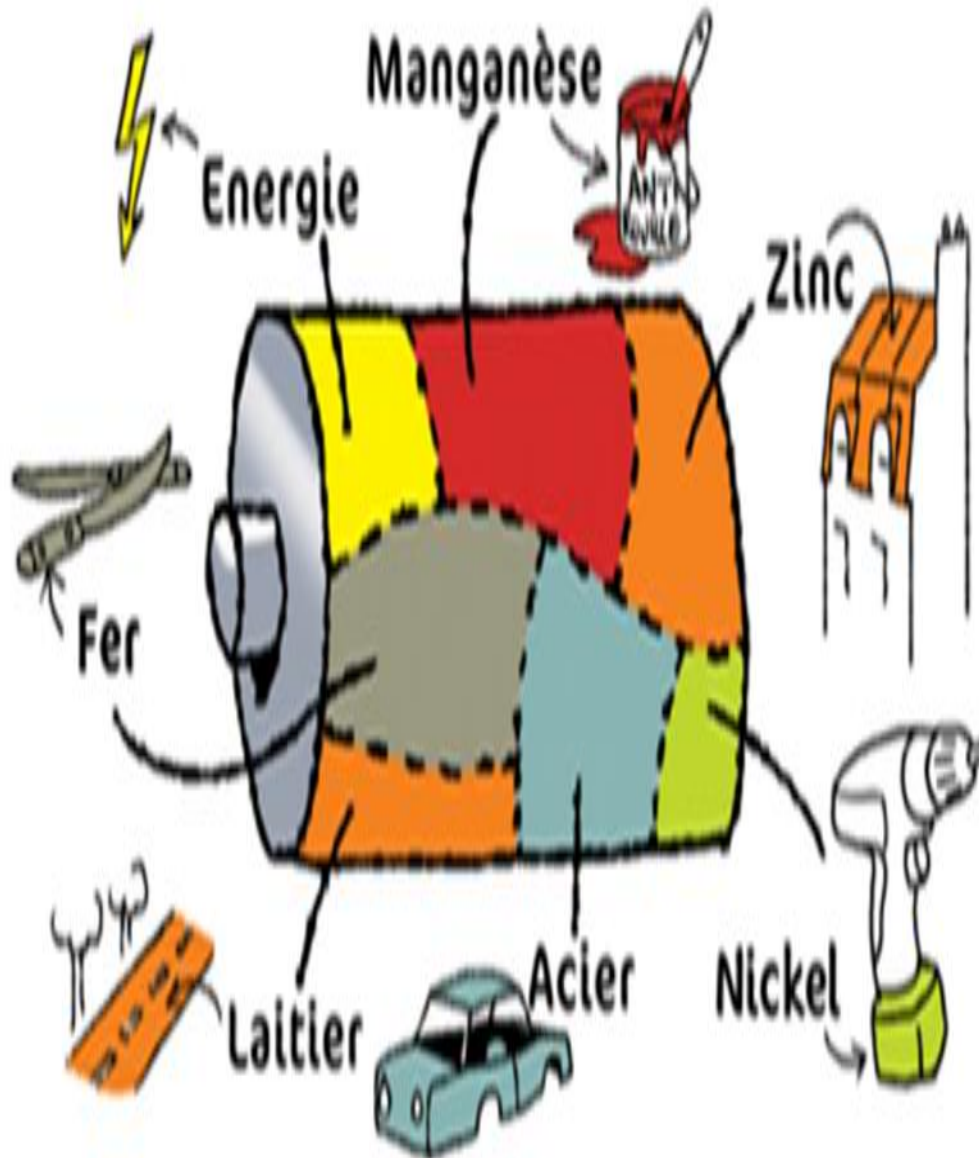
Type de traitement	Type de pile
La pyrométallurgie	Piles alcalines / salines
	Piles Lithium
	Accus NiCd, Li-ion, NiMH
L'hydrométallurgie	Piles Alcalines et Salines
	Accus NiCd et Li-ion
La distillation et la pyrolyse	Piles Boutons
La fusion	Accus au Plomb(ou Batteries au plomb)

**Remarque :**

-Le procédé de fusion est comparable à celui de la pyrométallurgie mais ne donne qu'une matière en sortie de four : du plomb sous forme de lingots.

Dans notre travail, nous sommes intéressés à la procédé de recyclage et valorisation de MnO<sub>2</sub> des piles usagées par voie Hydrométallurgie, et aussi à étudier la réactivité électrochimique de MnO<sub>2</sub> de piles usagées.

# Dans une pile, tout est utile !



## *Références bibliographique*

[1] <https://www.futura-sciences.com/planete/questions-reponses/eco-consommation-ne-doit-on-pas-jeter-piles-poubelle-964/>

[2] **Abada Imene** .Contribution à l'étude de la valorisation de MnO<sub>2</sub> des piles usagées. Université Mohamed El Bachir Elibrahimi- Bordj Bou Arreridj, 2012-2013. 6p

[3] <https://www.futura-sciences.com/planete/dossiers/developpement-durable-recyclage-traitement-dechets-932/page/>

[4] **Maystre Ly.**, 1994-Déchets urbains, naturel et caractérisation, Lausanne., pp 01 et 02.

[5] **Anonyme, (2004-a)**. Recueil Activités Pédagogiques ; Québec-Cameroun, Mission 2003-2004 ; 74p.[www.eia.qc.ca/rapport2004/Monographies/Recueil\\_activités/Activités\\_Qccameroun\\_2004.pdf](http://www.eia.qc.ca/rapport2004/Monographies/Recueil_activités/Activités_Qccameroun_2004.pdf)

[6] **A.D.E.M.E., 2003**-Guide des déchets en Auvergne, Ed. Délégation régionale, Clermont-Ferrand, 95p

[7] **Aloueimine S. O., 2006**-Méthodologie de caractérisation des déchets ménagers à Nouakchott (Mauritanie) : Contribution à la gestion des déchets et outils d'aide décision. Thèse, UL-EDSTS, Limoges.195p

[8] **Murat M., 1981**- Valorisation des déchets et de sous-produits industriels. Ed, Masson. Paris.326p

[9] **Koller., 2004**- Traitement des pollutions : Eau, Air, Déchets, Sols, Boues, Ed. Dunod, Paris, 424p

[10] **Aloueimine S. O** .Méthodologie de caractérisation des déchets ménagers à Nouakchott (Mauritanie) : contribution à la gestion des déchets et outils d'aide à la décision. Université de limoges, 2006, N°. 012).

[11] **SGDSN, (2003)**. Stratégie de gestion des déchets solides de Nouakchott, organisation de la filière d'enlèvement des ordures ménagères, volume I, Rapport final, Ministère des Affaires Economiques et du Développement, Programme de Développement Urbain, 2003, 130 p

[12] **Sané Y. (2002)**. La gestion des déchets à Abidjan : un problème récurrent et Apparemment sans solution ; AJEAM/RAGEE 2002 ; Vol.4 N°1 ; 13-22

[13] **Yessad Naim ET Ouassel Aissa**. Contribution à l'étude des déchets ménagers de La ville de Béjaïa par cartographie numérique. Université Abderrahmane MIR-Bejaïa, 2017-2018. 27p

[14] **Fenouche Rebiha ET Boumaza Mouna**. La valorisation des déchets ménagers : Cas de la commune de Bejaïa. UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA DE BÉJAÏA, 2018-2019.

[15] **JORADP N°66**, du 16 décembre 1984. Décret n° 84 – 378 du 15 décembre 1984 fixant les conditions de nettoyage, d'enlèvement et du traitement des déchets solides Urbains. 15p

[16] **JORADP N° 77**, du 15 Décembre 2001. Loi N°01-19 du 12 Décembre 2001 relative à La gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets.7p

## *Reference bibliographique*

- [17] **ADEME, 2009b.** Campagne nationale de caractérisation des ordures ménagères, Résultats année 2007.
- [18] **Bourse des déchets.** Les Déchets Toxiques ou Dangereux en Quantité Dispersée (DTQD ou DDQD). Disponible sur : [http://www.cd2e.com/node/283.\(11/04/2020\)](http://www.cd2e.com/node/283.(11/04/2020)).
- [19] **Bouزيد Lahlal ET Boucetta Naim.** Analyse filières de la gestion des déchets Cas : la ville de Béjaïa. Université Abderrahmane Mira- Bejaïa, 2017-2018. page10
- [20] **Allary, 1997.** Déchets d'activité de soin, hospital waste. N° 279. France. pp 43-45
- [21] **Ministère de l'Aménagement du Territoire, de l'Environnement et du Tourisme** 2001. Guide des techniciens communaux pour la gestion des déchets ménagers et assimilés. P10-13
- [22] **Moletta R, 2009.** Le traitement des déchets, Editions TEC&DOC. P685.
- [23] **Murat M., 1981-** Valorisation des déchets et de sous-produits industriels. Ed, MASSON. Paris.326p.
- [24] **F. Cansell, R. Moletta, (2003).** Etat de l'art du traitement des déchets Organiques-Traitements thermiques et Méthanisation. Etude N°01-0221//0408/1A .Disponible sur : [https://www.record-net.org/storage/etudes/01-0221-0408-1A/rapport/Rapport\\_record01-0221-0408\\_1A.pdf](https://www.record-net.org/storage/etudes/01-0221-0408-1A/rapport/Rapport_record01-0221-0408_1A.pdf)
- [25] **S.P.E, 1997-** Société pour la protection de l'environnement, les déchets dangereux, histoire, gestion et prévention édition GEORG, dossier de l'environnement, paris 1997. 125p
- [26] **Benabid A.** contribution à l'étude de la réactivité électrochimique de MnO<sub>2</sub> des piles usagées .université de BBA ,2012-2013.
- [27] **Desachy C., 2001-** Les déchets : sensibilisation à une gestion écologique. Ed. TEC&DOC. Paris. 463p.
- [28] **Anonyme. 2008.** Les déchets dans l'environnement. Clean Up the World Pty Ltd ACN 054 915 249 ABN 65 054 915 249 · 18 Bridge Road, Glebe NSW 2037 Australia.
- [29] **Anonyme. 2004.** Contamination des eaux souterraines par une décharge. L'étoile, Environnement Canada.
- [30] **Observatoire Régional de la Santé. 2007.** L'activité industrielle, Tableau De Bord Santé Environnement, Rhône-Alpes.
- [31] **Boudiba, L., Hazourli, S., Ziati, M. 2007.** Caractérisation de la pollution des eaux résiduaires de la zone industrielle d'El-Hadjar. Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 06. Annaba. pp 45-55.
- [32] **Baziz Yasmina.** Impact des déchets solides de la zone industrielle de la wilaya de Bejaïa sur l'environnement. Université Abderrahmane Mira de Bejaïa, 2012-2013.
- [33] **Vander Borght, P. et Ska, B. 1989.** Eutrophisation et qualité des eaux de la Semois. Tribune de l'eau. 42-538:7-14.

## *Reference bibliographique*

- [34] **Benouar, D. 2010.** Hazards Assessment And Management In The City Of Algiers (Capital Of Algeria). Algeria. pp 25-32
- [35] **Ndiaye, P. 1992.** La politique de l'environnement : Analyse d'une gestion. Momar-Coumba Diop (éd.), Sénégal. Trajectoires d'un État Dakar / Codesria.
- [36] **Ramade F, 1979-** Ecotoxicologue, 2<sup>ème</sup> édition. Ed. Massions.
- [37] **Addou, A. 2009.** Traitement des déchets valorisation, élimination, Développement durable. Paris. Pp 21-23. ISBN 978-2-7298-5078-4.
- [38] **Bouterfas Imene.** Identification et Caractérisation des déchets ménagers solides de La ville de Tlemcen. Université Abou Bakr Belkaide-Tlemcen, 2016-2017.
- [39] **Ait Maamar Chahrazad ET Kechout Aghilas.** Contribution à l'étude d'état de la gestion des déchets ménagers et assimilés dans la commune de Tizi-Ouzou ,2015-2016.
- [40] **Journal Officiel. 2001.** Journal Officiel de la République Algérienne N°77 du 15 Décembre 2001.
- [41] **Mustin., 1987-**Le compost, Valorisation de la matière organique, Paris, France. François DU BOSQ.
- [42] **Damien E., 2004-**Guide du traitement des déchets. Ed. DUNOD 3<sup>ème</sup> édition, Paris.
- [43] **A.D.E.M.E., 2000-**Le traitement biologique : Enquête sur les installations de Traitement des déchets ménagers et assimilés en 2000, Ed. A.D.E.M.E. Paris.13p.
- [44] **S.I.G., 2009-** Gestion de déchets. Disponible sur : <http://www.gers.pref.gouv.fr/>.
- [45] **Balet. J.M., 2005-**Aide-mémoire : Gestion des déchets, Ed. DUNOD, Paris.
- [46] **W.M.P., 2009-Waste Management plan. Doc No. UU00-A-00TL-000-0001(B). ISG. 2009.**
- [47] **weber M.** la gestion des déchets industriels et ménagers dans la communauté européenne, Genève ,1995.
- [48] **Hulaud I, Lefranc S et all.** Thèmes sanitaires et sociaux, 2<sup>e</sup> éditions, 2006.
- [49] **Noufel K.** Recyclage du Bioxyde de Manganèse des piles usagées, Université de BBA ,2009.
- [50] **Sebastien Lachapelle Charrette.** Récupération et Traitement des piles grand public Ou Québec pour mettre en œuvre la Responsabilité élargie des producteurs. Université de Sherbrooke, Mars 2014.
- [51] **Corepile.** Collecte et recyclage des piles et accumulateurs. Disponible sur : <https://www.corepile.fr/education /pdf/ dossier-information .pdf>.
- [52] **Kulchaya Tanong.** Récupération par voie Hydrométallurgique des métaux à partir des déchets de piles mélangées. Université du Québec, 2016.
- [53] **Fayçal Loudjani.** Expert en environnement - *La collecte et le recyclage des piles sont inexistantes en Algérie*»,12-03-2020. Disponible sur : <https://www.elwatan.com/pages->

[hebdo/magazine/faycal-loudjani-expert-en-environnement-la-collecte-et-le-recyclage-des-piles-sont-inexistants-en-algerie-12-03-2020](http://hebdo/magazine/faycal-loudjani-expert-en-environnement-la-collecte-et-le-recyclage-des-piles-sont-inexistants-en-algerie-12-03-2020).

[54] **Recyclage des piles- les avantages du recyclage des piles.** Disponible sur :

: <http://recyclage.ooreka.fr/comprendre/recyclage-piles>

[55] **L'impact de l'environnement - Les piles. Disponible sur :**  
<http://solutiondejeux.wifeo.com/limpact-de-lenvironnement.php>

[56] **<https://www.topsante.com/medecine/environnement-et-sante/pollution/metaux-lourds-607390>**

[57] **<https://www.canalvie.com/sante-beaute/sante/prevention-et-maladies/metaux-lourds-sante-1.973082>**

[58] Hautier P, Koplowicz J. Les piles .CDESS. Disponible sur : [www.cdess.org](http://www.cdess.org)

[59] **Piles électriques - Présentation générale : Dossier complet . Disponible sur :**

**<https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/accumulateurs-d-energie-42243210/piles-electriques-d3320/>**

[60] **Moulaï Fatsah.** Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO<sub>2</sub> massif et nanostructure, comparaison avec des systèmes de piles électrochimiques de type commercial. Université Ferhat ABBAS-Sétif,2010.

*Chapitre II :*

*Bioxyde de Manganèse*

## **II- Le Manganèse**

Le manganèse est un élément chimique réactif à l'état ionique, il est présent majoritairement sous forme  $Mn^{2+}$  très mobile, il existe aussi sous forme oxydée trivalent, tétravalent, pentavalent, hexavalent et heptavalent. La teneur moyenne de l'écorce terrestre en manganèse est de 0.12% (en masse) [1]. Le manganèse se présente sous différents minerais : sous forme d'oxydes ou hydroxydes (Pyrolusite  $MnO_2$ , Hausmanite  $Mn_3O_4$ , Manganite  $MnOOH$ ,...), sous forme de carbonate (Rhodocrosite  $MnCO_3$ ) ou encore de silicate (Rhodonite  $MnSiO_3$ , Braunite  $Mn_7SiO_{12}$ ). Tous ces minéraux ont une grande stabilité thermodynamique [1]. Les principaux pays producteurs et exportateurs de minerais de manganèse sont l'Afrique du sud, la Chine, le Gabon, l'Australie, l'ex-URSS et le Brésil. Notons aussi les importantes réserves non exploitées de manganèse dans les nodules polymétalliques dans les océans Indien et Pacifique. Les minerais dits métallurgiques, de teneurs dépassant les 30% de Mn, sont destinés à la fabrication d'alliages. Les minerais de manganèse sont directement utilisés en sidérurgie pour l'élaboration de produits réfractaires [2]. Le manganèse tiré des oxydes naturels, métal très employé de nos jours, il est le 4<sup>ème</sup> métal le plus utilisé dans le monde après le cuivre mais avant le zinc. Il intervient dans le principal secteur d'activité dans le monde qui est la sidérurgie (90%), puis en chimie (10%). Le manganèse également utilisé dans la métallurgie nonferreuse, pour les piles, les catalyseurs, dans les céramiques et dans la pharmacie [2]. Dans le domaine des piles le dioxyde de manganèse qui doit être actif électrochimiquement [1]. Plusieurs études s'intéressent à l'oxyde de manganèse pour ses propriétés d'absorption de métaux lourds pour le stockage des déchets nucléaires et pour le traitement des eaux. Les utilisations du manganèse sous forme d'oxyde sont variées et correspondent à divers secteurs d'activités industrielles, comme la purification des verres, le traitement des eaux, les fibres isolantes, la céramique et l'agriculture. D'un emploi assez courant, l'oxyde de manganèse est utilisé pour teinter les glaçures et les vitraux, il s'agit cependant de la seule utilisation qui se rapporte aux propriétés colorantes de l'oxyde de manganèse [2].

### **II-1- Propriétés physico-chimiques du manganèse**

- Le manganèse est le 25<sup>ème</sup> élément de la classification périodique
- Élément de transition de la 4<sup>ème</sup> période, placé entre le chrome et le fer
- Il forme avec le technétium et le rhénium, le groupe VIIB
- Configuration électronique de l'atome à l'état fondamental :
- $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^5, 4s^2$

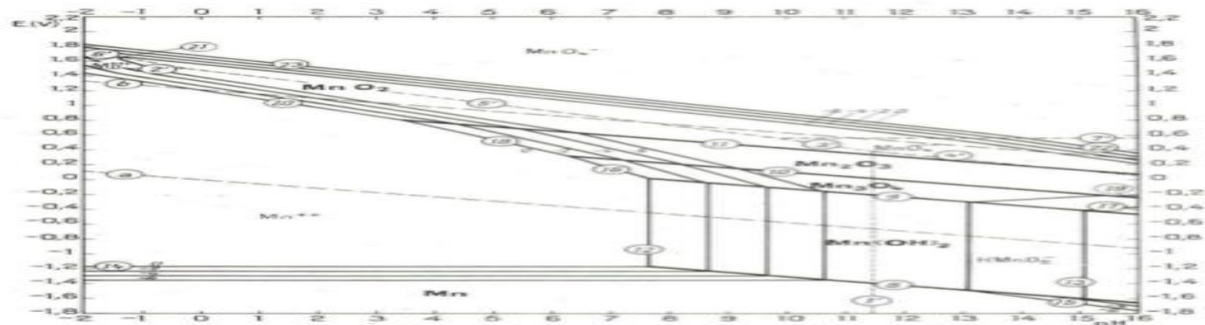
- Poids atomique : 54.9380 g
- Point de fusion : 1244°C ; Point d'ébullition : 2095°C
- Masse volumique :  $\alpha= 7.44 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $\beta= 7.29 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $\gamma=7.29\text{g.cm}^{-3}$
- Degrés d'oxydation : 1 à 7 auxquels correspondent des oxydes et des composés à caractères et propriétés différents.
- $\text{Mn}^{2+}$  : état d'oxydation le plus stable dans diverses conditions.
- $\text{Mn}^{3+}$  : instable au milieu aqueux. Sa stabilité peut se concevoir en milieu acide très concentré, en solution contenant des anions complexant ou dans des composés solides de faible solubilité (oxydes manganiques, complexes faiblement dissociés...). En milieu fortement acide, l'oxyde manganique  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  se dismute en  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{MnO}_2$ . Le domaine de stabilité de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  n'existe que pour des solutions légèrement acides, neutres ou alcalines.
- $\text{Mn}^{4+}$  : Le  $\text{MnO}_2$  est le composé le plus important du Mn(IV) en raison de sa valeur pratique et de son pouvoir oxydant. Il est l'un des composés les plus étudiés dans le domaine d'électrochimie. Les diagrammes d'équilibres Potentiel - pH du système manganèse - eau à 25°C et à des températures élevées (60, 100, 150, 200, 250 et 300) présentent les domaines de stabilité du manganèse, de ces ions, oxydes et hydroxydes. Aussi, l'écriture des différentes réactions d'équilibres est donnée comme illustré dans la

**Figure II-1 :**

Corps solides :  $\text{Mn}(0)$ ,  $\text{MnO}(+2)$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2(+2)$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4(+2.67)$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3(+3)$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_3(+3)$ ,  $\text{MnOOH}(+3)$ ,  $\text{MnO}_2(+4)$ .

Corps dissous :  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{HMnO}_2^- (+2)$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ , et pour des solutions très fortement alcalines :  $\text{MnO}_4^{3-} (+5)$ ,  $\text{MnO}_4^{2-} (+6)$ ,  $\text{MnO}_4^- (+7)$ .

- Potentiel standard d'électrode de Mn à 25°C, système  $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$  :



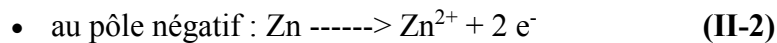
**Figure II-1 :** Diagramme de Pourbaix du système Mn-H<sub>2</sub>O, à 25°C.

## **II-2-Le Dioxyde De Manganèse**

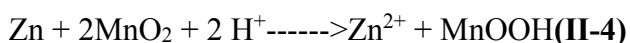
Le dioxyde de manganèse, ou oxyde de manganèse(IV), est le composé chimique de formule  $MnO_2$ . C'est le composé oxydé de manganèse le plus important au niveau économique. Ce corps chimique composé de Mn (IV) noir, insoluble en pratique dans l'eau, existe au moins sous cinq variétés. Il se présente généralement au laboratoire sous la forme d'une poudre de couleur noire à brune. Ce corps est un oxyde amphotère, très souvent non stœchiométrique, perd par effet de chauffage un atome d'oxygène à partir de 230 °C, laissant en principe l'oxyde de manganèse(III) et non le monoxyde de manganèse.

Cet oxyde, qui constitue un des principaux minerais de manganèse, existe à l'état naturel sous la forme du minéral pyrolusite, noir à gris sombre. Elle est de structure réticulaire tétragonale, le plus souvent massive et fibreuse, poudreuse ou filaire, parfois en croûte fibreuse.

Le dioxyde de manganèse est un bon oxydant, Son utilisation principale reste celle des piles sèches comme les piles alcalines à base de zinc dites piles Leclanché du nom de son inventeur dans les années 1870. Ces piles comportent au pôle négatif du zinc en contact avec un gel riche en mélange  $ZnCl_4 + NH_4Cl$  qui sert d'électrolyte et imprègne une poudre de dioxyde de manganèse  $MnO_2$  mélangée à du carbone qui sert de conducteur électrique. Le pôle positif est constitué d'un bâton de graphite entouré de dioxyde de manganèse. Les réactions électrochimiques sont :



La réaction d'échange électrique globale avec un potentiel de 1.5V [1] est donc :



### **II-2-1 Différentes sources de $MnO_2$**

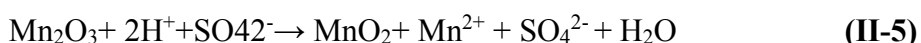
Le dioxyde de manganèse a quatre principales sources qui sont : les minerais naturels (NMD : Natural Manganèse Dioxyde), les produits obtenus par oxydations chimique (CMD : Chemical Manganese Dioxide) de sels manganoux ou électrochimique (EMD : Electrolytic Manganese Dioxide) et les produits activés obtenus par traitement de minerais naturels (AMD : Activated Manganese Dioxide) [1].

#### **II-2-1-1- Minerais naturels (NMD)**

Les gisements de manganèse sont relativement importants, les principaux minerais caractérisés par une teneur en  $MnO_2$  élevée existe au Ghana, au Caucase (ex-URSS), en Grèce (mine de SKALISTIRI), au Maroc (gisement d'Imine et BOURAFA), au Mexique (Piedra Negra) et au Gabon (Moanda jusqu'à 80% de  $\gamma$ - $MnO_2$  [3,1]. Pour augmenter les performances électrochimiques des NMD, un nombre important de procédés industriels chimiques ou électrochimiques ont été brevetés permettant la synthèse de matériaux appelés CMD « Chemical Manganese Dioxide » ou EMD « Electrochemical Manganese Dioxide » [4,5]. Ces matériaux possèdent une symétrie hexagonale, mais ils sont en général peu cristallisés, et ils sont toujours la résultante d'une intercroissance pyrolusite ramsdellite. La morphologie, la structure et la composition des oxyde de manganèse peuvent être modifiées sous l'effet d'un traitement thermique E. Chalmin a pu synthétiser plusieurs variétés d'oxydes de manganèse à partir de manganite naturelle ( $MnOOH$ ) qu'il apporté à différents températures [6].

#### **II-2-1-2-Dioxyde de manganèse activé (AMD)**

Si la teneur en  $Mn^{4+}$  du minerai est insuffisante, le composé subit une réduction par traitement chimique entre  $600^\circ C$  et  $800^\circ C$  en présence ou non d'agent réducteur. Les oxydes obtenus  $Mn_2O_3$  et  $Mn_3O_4$ , sont ensuite solubilisés dans l'acide sulfurique ou perchlorique chaud, la dismutation de solutions aqueuses obtenues entraîne la formation d'un dioxyde électrochimiquement actif et d'un sel manganoux en solution dans l'acide utilisé, cette réaction peut s'écrire :



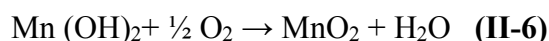
**II-2-1-3- Dioxyde de manganèse obtenu par voie chimique (CMD)** Différentes variétés cristallographiques de  $MnO_2$  peuvent être obtenues au laboratoire par divers procédés physico-chimique, chimique et électrochimiques. La réactivité du  $MnO_2$  dépend de la méthode de son obtention [7]. Un très grand nombre d'auteurs ont synthétisé des dioxydes de manganèse par différentes réactions chimiques [1-3]. Le bioxyde de Manganèse se prépare par voie sèche ou par voie humide.

**A) Par voie sèche :** Il est obtenu par calcination de nitrate de manganèse à l'air en ajoutant l'acide nitrique.

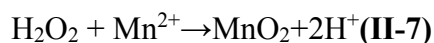
**B) Par voie humide :** Les procédés les plus utilisés pour synthétiser le  $MnO_2$  sont :

**a) Dismutation des oxydes  $Mn_2O_3$  et  $Mn_3O_4$  :** La Dismutation des oxydes  $Mn_2O_3$  et  $Mn_3O_4$ , dont le principe est utilisé pour l'activation des minerais naturels, est également une méthode de synthèse chimique ; Giovanoli et ses collaborateurs, [8] ont synthétisé des dioxydes par dismutation de solutions de  $Mn^{3+}$  dans un excès d'acide nitrique.

**b) Oxydation de l'hydroxyde de manganèse  $Mn(OH)_2$  :** Plusieurs chercheurs ont synthétisé du  $MnO_2$  par l'oxydation du  $Mn(OH)_2$  dans l'air en présence de  $Cl_2$  ou l'oxygène gazeux [9]. La méthode adoptée est un bullage du gaz oxydant à travers l'hydroxyde en suspension aqueuse. Le bilan suivant correspond à l'oxydation de l'hydroxyde manganéux par l'oxygène en milieu basique :



En 1987, Charton a également utilisé l'oxydation de l'hydroxyde par l'eau oxygénée, réaction peut s'écrire :



**C) Oxydation thermique du nitrate de manganèse  $Mn(NO_3)_2$  :** La synthèse d'un dioxyde stœchiométrique par oxydation du nitrate de manganèse est connue depuis fort longtemps [10]. La méthode générale consiste à chauffer du  $Mn(NO_3)_2$  dans un four à  $180^\circ C$  pendant 48 heures. Du  $\gamma$ - $MnO_2$  a été synthétisé par décomposition du  $Mn(NO_3)_2$  dans un courant d'air à une température située entre  $150^\circ C$  et  $300^\circ C$ . Le  $MnO_2$  dopé par des cations tels que  $Li^+$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{5+}$ ... peut être obtenu par la décomposition thermique des nitrates de : Li, Cr, V, Mo.

**d) Oxydation des sels manganéux :** L'oxydation des sels manganéux en solution aqueuse par divers agents oxydants a été utilisée par de nombreux auteurs pour synthétiser différents dioxydes. Elle est généralement réalisée en milieu acide pour agents oxydants des chlorates, des borates, des sulfates. Un procédé de synthèse chimique est basé sur la décomposition thermique du carbonate de manganèse  $MnCO_3$ . La réaction est réalisée à l'air à des températures voisines de  $300^\circ C$  [11-12]. Le  $MnO$  obtenu par la décomposition thermique du  $MnCO_3$  est oxydé en  $MnO_2$  en utilisant une solution d'hypochlorite de sodium  $NaOCl$  à 10%. Le  $MnO_2$  catalytique (CMD) peut être synthétisé par oxydation du  $MnO_3$  à  $300^\circ C$ . cette variété de dioxyde de manganèse n'est pas demandé dans l'industrie des piles Vu sa faible densité ( $1,23 \text{ g.cm}^{-1}$ ) [6-13].

**e) Réduction des permanganates :** Un grand nombre de réduction agit sur les permanganates pour former des dioxydes. Le  $MnO_2$  actif peut aussi être synthétisé par réduction de manganates de potassium avec le tétrahydroborates de sodium ( $NaBH_4$ ) en

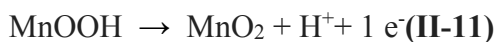
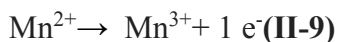
milieu alcalin. Sachant que chaque méthode de synthèse conduit à un dioxyde de manganèse « légèrement différent ». Le  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  peut être obtenu par réduction des permanganates dans une solution de  $\text{MnSO}_4$  portée à ébullition. La synthèse de  $\alpha, \sigma$ - $\text{MnO}_2$  peut être obtenue par addition de goutte à goutte de HCl à la solution de permanganate de potassium porté à ébullition. Un très grand nombre de CMD est donc disponible, leurs caractéristiques tant structurales que physico-chimiques sont différentes, rendant leur classification très ardue [3-6-14].

#### **II.2.1.4. Dioxyde de manganèse obtenu par voie électrochimique (EMD)**

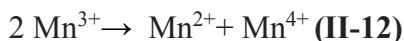
Le  $\text{MnO}_2$  électrolytique appelé EMD (Electrolytic Manganese Dioxide), utilisé comme cathode dans les piles ou pour d'autres applications, peut être obtenu par une oxydation anodique des sels de manganèse en milieu acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl et  $\text{HNO}_3$ ). Le  $\text{MnO}_2$  obtenu est principalement de la forme  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  qui reste le plus important et le plus utilisé dans l'industrie des piles [15]. La réaction globale de dépôt de  $\text{MnO}_2$ , par voie électrochimique, est donnée par la réaction suivante :



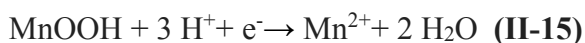
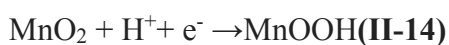
Paul et Cartwright [16] ont proposé un système de réactions de type ECE en présence de  $\text{Mn}^{2+}$  :



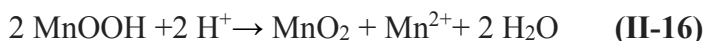
La réaction est contrôlée par diffusion des ions  $\text{Mn}^{2+}$  à travers la couche de MnOOH. Une faible couche conductrice est formée sur la partie active de l'électrode de travail. Petitpierre et al. [17] ont montré qu'en milieu acide, les ions  $\text{Mn}^{3+}$  issus de la réaction (II-9) réagit selon la réaction (II-12) et dans l'étape qui suit, le  $\text{MnO}_2$  se forme comme résultat d'une réaction d'électrolyse suivant la réaction (II-13) :



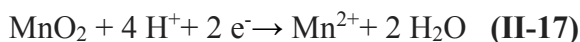
La réduction du dépôt de  $\text{MnO}_2$  est donnée par la réaction (II-14) et (II-15) :



Le MnOOH formé suivant la réaction (II-14) est instable en milieu acide et peut se dismuter suivant la réaction (II-16) suivante :



**La réaction globale de réduction est donnée par :**



Cette méthode a fait l'objet de plusieurs travaux, le MnO<sub>2</sub> est obtenu par oxydation anodique des sels de manganèse avec une densité de courant variable et en utilisant différents substrats comme par exemple : le titane, le carbone vitreux et le platine [7] et l'or [7-18].

### **II-2-2- Différentes structures de MnO<sub>2</sub>**

Il existe de nombreuses variétés minéralogiques d'oxydes et d'hydroxydes de manganèse, une trentaine environ a été identifiée par les minéralogistes et les chimistes. Ces divers minéraux se différencient d'une part par leur composition chimique et d'autre part par leur structure cristalline. La couleur n'est pas un critère de choix pour les distinguer les uns des autres, car ils possèdent tous une couleur sombre : gris, noir ou brun. Seules la manganosite MnO (verte), la pyrochroïte Mn(OH)<sub>2</sub> (couleur variable, vert, bleu, brun) et, entre autres, la rhodocrosite, la rhodonite et la sérandonite (roses) (en général des composés du Mn(II)) ne sont pas des minéraux noirs et opaques. Le Mn(V) colore fortement certains minéraux en bleu comme l'apatite. La difficulté de distinguer les différentes variétés allotropiques de MnO<sub>2</sub> est due aux possibilités d'intercroissances entre structures voisines, à la faible cristallinité des minéraux et aux compositions chimiques souvent variables. Une caractérisation minutieuse de ces oxydes est donc primordiale afin de distinguer ces phases les unes des autres et de les identifier.

La famille des oxydes de manganèse se divise en trois groupes : les structures compactes, les structures tunnel (tectomanganates) et les structures lamellaires (phyllomanganates) [2]. Certains oxydes de manganèse contiennent des défauts correspondant à des sites octaédriques et/ou tétraédriques vacants qui induisent un déficit de charge, tout comme la substitution des cations Mn<sup>4+</sup> par Mn<sup>3+</sup>. Les structures complexes des oxydes de manganèse sont également liées à la coexistence de plusieurs états de valence au sein d'un même composé

**\*Structure Compacte :** Parmi les oxydes ayant cette structure on distingue l'akhtenskite ε-MnO<sub>2</sub>, la hausmannite Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et la bixbyite Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou (Fe, Mn)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1], illustrée sur la Figure II-2.

Dans cette dernière, deux types d'octaèdres de  $Mn^{3+}$  (distingués par la distance Mn-O) sont reliés par les sommets, pour former une structure complexe. L'oxyde pur  $MnO_3$ , est une phase synthétique pouvant être obtenue par traitement thermique du manganite et de la pyrolusite. A noter que le degré d'oxydation du Mn est III et celui de Fe est III. Le système cristallin de cet oxyde est orthorhombique ou cubique.

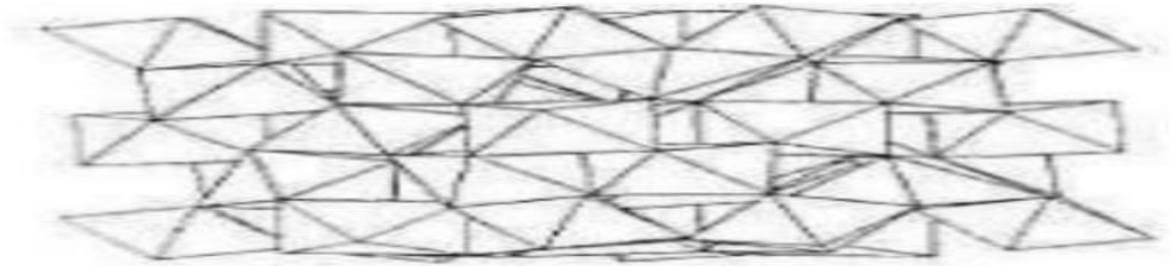


Figure II-2 : Structure cristallographique de la bixbyite [6].

**\*structures lamellaires (Les phyllomanganates):** Les phyllomanganates sont des oxydes mixtes également nommés  $\delta$ - $MnO_2$  et sont constitués d'une alternance de couches d'octaèdres  $[MnO_6]$  bien structurées et de couches de nature variable selon le minéral mais plutôt désordonnées. Les différences de formule chimique proviennent de la nature du cation inter couche, du nombre de molécules d'eau, du taux de lacunes de Mn intra couche et de la valence du Mn.

Composés non stœchiométriques, ils sont de composition très variable et le manganèse peut se trouver sous divers états de valence (IV, III, II) et souvent en mélange. La vernadite, symbolisée  $\delta$ - $MnO_2$ , est un oxyde peu cristallin et naturellement finement divisé de structure non déterminée) [6]. La figure II-3, présente la structure cristalline de deux oxydes de manganèse lamellaires : la chalcophanite (phyllomanganates comportant des atomes de manganèse tétravalents et du zinc) et la birnessite.

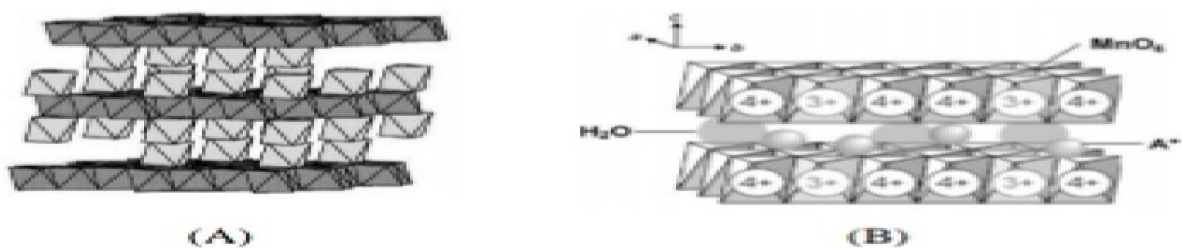


Figure II-3: Structures cristallines de la chalcophanite  $ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$ (A), [Post, 1999] et de la birnessite  $\delta$ - $MnO_2$  (B) [Nakayama, Kanaya et al. 2007].

**\*Structure de type "Tunnel" :** Les structures Tunnel sont constituées par des chaînes simple, doubles ou triples d'octaèdres  $MnO_6$  assemblées par les sommets ; les chaînes sont liées les unes aux autres par leur cotés de manière à former des tunnels de section carrée ou rectangulaire. Les tectomanganates à chaîne simple (exemple la pyrolusite  $\beta-MnO_2$ ) et à chaînes doubles ou triples (todorokite (Ca, Na, K)  $(Mn, Mg^{2+})_6O_{12}, XH_2O$  ou hollan dite ( $\alpha-MnO_2$ ) diffèrent par leur diamètre, leur surface, leur hydratation et leur capacité à l'échange cationique (**La figure II-4**).



**Figure II-4 :** Structures cristallines de la pyrolusite  $\beta-MnO_2$ (A) et de la todorokite (Ca, Na,K)  $(Mn, Mg^{2+})_6O_{12}, XH_2O$  (B) [2].

La différence fondamentale d'une structure à une autre réside dans :

- \*Le rapport O/M
- \*La présence d'autres éléments comme des cations alcalins, alcalino-terreux et parfois des cations lourds.
- \*La présence d'hydroxydes et de molécules d'eau libres.

Ces caractéristiques compliquent énormément la classification des  $MnO_2$ . dans les nombreuses modifications allotropiques désignées  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ ,  $\delta$ ,  $\rho$  et leurs sous-groupe [1]. L'identification et la classification de ces variétés sont rendus complexes par leur faible cristallinité (à l'exception de la pyrolusite), une classification systématique n'a pu être effectué qu'en combinant les résultats de nombreuses méthodes physique d'analyse. Parmi les classifications de  $MnO_2$ , nous pouvons citer celle de Glemser et coll. [19]. Où les variétés sont réparties en quatre groupes de base :

\*Pyrolusite, \*Cryptomelane, \*Birnessite, \*Ramsdellite

Depuis le premier symposium consacré à  $MnO_2$  en 1975, la variété  $\gamma$  a été attribuée à toutes modifications isomorphes de la Nsutite et il semble que globalement les différents auteurs adoptent désormais la classification suivante [1] :

- $MnO_2$  vrai,  $\beta-MnO_2$  (Pyrolusite et Ramsdellite)
- Groupe  $\gamma$  (Nsutite)

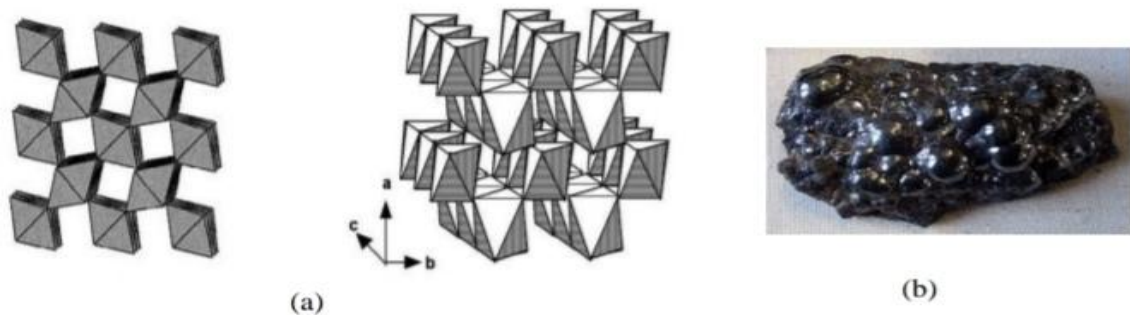
- Groupe  $\delta$  (Birnessite)
- Groupe  $\alpha$  (Hollandite et Cryptomelane)

### II-2-2-1-Pyrolusite $\beta$ - $MnO_2$

La pyrolusite est de formule  $\beta$ - $MnO_2$ , son nom vient du grec : « pyros ». Sa structure est de type rutile, les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes parallèles à l'axe c. Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de section (1x1), un octaèdre (2,2Å) de côté (**Figure II.5**). Tous les octaèdres sont équivalents, la moyenne de la distance Mn-O est de 1,88 Å. Le paramètre de maille c (2,87 Å) représente la distance interatomique Mn-Mn. La structure est basée sur un réseau hexagonal compact d'oxygènes. Le groupe d'espace de la pyrolusite est  $P4_2/mnm$ , et les valeurs des paramètres structuraux sont :

$$a = b = 4,404 \text{ \AA}, c = 2,873 \text{ \AA} \text{ [5-20].}$$

Le degré d'oxydation du Mn est  $4^+$ . Le système cristallin de la pyrolusite est quadratique et Réduite sous forme de poudre sa couleur noire [6]. La seule variété ayant la constitution stœchiométrique est préparé anhydre par P. DUBOIS [21]. Par la décomposition thermique de nitrate de manganèse vers 300 °C. Cette méthode fournit du bioxyde impure de formule  $MnO_{1.95}$ . La purification se fait par des traitements répétés à l'aide d'acide nitrique bouillant suivi de lavage électrolytique à l'eau et puis par un séchage vers 100°C.

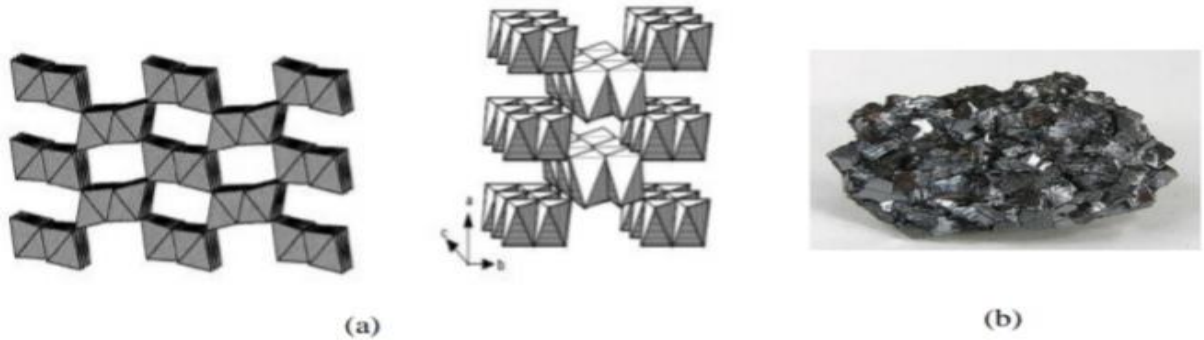


**Figure II-5 :**(a) Structure cristallographique de la pyrolusite et (b) sa morphologie [6].

### II-2-2-2-Ramsdellite $R$ - $MnO_2$

La ramsdellite  $R$ - $MnO_2$  est un composé polymorphe de la pyrolusite, cet oxyde possède des tunnels de section (1x2) et une symétrie orthorhombique (**Figure II-6**). Seules la ramsdellite et la pyrolusite sont des composés stœchiométriques, dits **simples** [2-22-6-23]. La ramsdellite a essentiellement été étudiée pour l'insertion de lithium et de proton dans le domaine des

batteries. La phase pur n'existe qu'à l'état naturel, il est effectivement très difficile de l'obtenir par synthèse au laboratoire [2].



**Figure II-6 :** (a) Structure cristallographique de la ramsdellite, (b) sa morphologie [22].

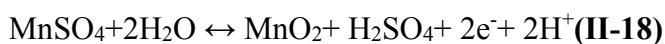
### II-2-2-3-Nsutitey-MnO<sub>2</sub>

La Nsutite  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> ou NMD « Natural Manganèse Dioxyde » est également un polymorphe constitué d'une intercroissance de pyrolusite et de ramsdellite. Les segments sont alternés selon une certaine périodicité (**Figure II-7**). Ces deux minéraux sont considérés comme rares mais peuvent se trouver en mélange avec la pyrolusite ou d'autres oxydes [6]. La nsutite ou, est un minéral très répandu à travers le monde. Dans tous les cas, les intercroissances sont telles qu'elles induisent une phase non stœchiométrique MnO<sub>2-x</sub> [5-24].

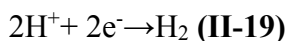
La proportion de l'une et l'autre phase est variable suivant la provenance du minerai. De ce fait, on constate des valeurs de x très variable

( $0 < x < 0,1$ ). En général,  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> est préparé par la voie électrochimique. Le MnO<sub>2</sub> est déposé sur des anodes en plomb, en graphite ou en titane et cela par l'oxydation des sels de manganèse MnSO<sub>4</sub> en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à une température avoisinante 90 °C. La densité de courant appliquée est de 0,7 à 1,2 A/dm<sup>2</sup> [21]. Les réactions principales ayant lieu sont les suivantes :

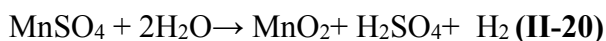
➤ Réaction anodique :



➤ Réaction cathodique :



**La réaction globale :**



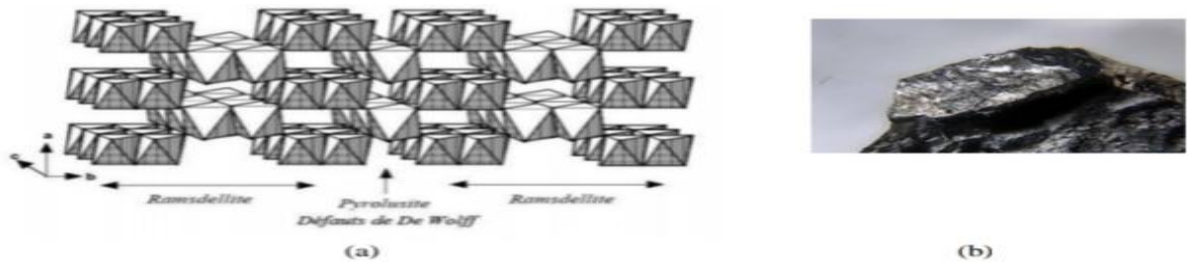


Figure II-7 : Structure cristallographique de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, (b) sa morphologie[4-5].

#### II-2-2-4-La birnessite $\delta$ -MnO<sub>2</sub>

Le groupe birnessite illustré sur la **Figure II-8** représente la majeure partie des phylomanganates et apparaît dans une large variété d'environnement géologique. Il s'agit de l'un des composants majoritaires des vernis du désert et des nodules marins. Les birnessites (monoclinique) sont souvent faiblement cristallines ou possèdent des cristaux de très petite taille, ce qui rend leur détermination difficile. Leur composition chimique peut être très variable. Les couches d'octaèdre de Mn alternent avec des couches désordonnées contenant des cations de type Ca, K, Na, Mg, Co... etc, et des molécules d'eau. Les paramètres de maille dépendent du type de cation présent dans les couches désordonnées. Un certain nombre de ces phylomanganates est obtenu de manière synthétique et n'existe pas à l'état naturel [6].

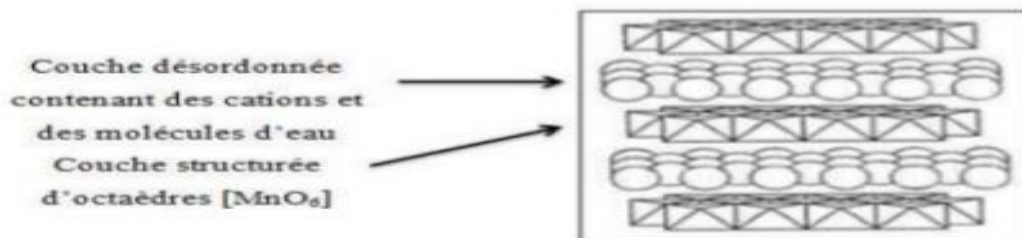
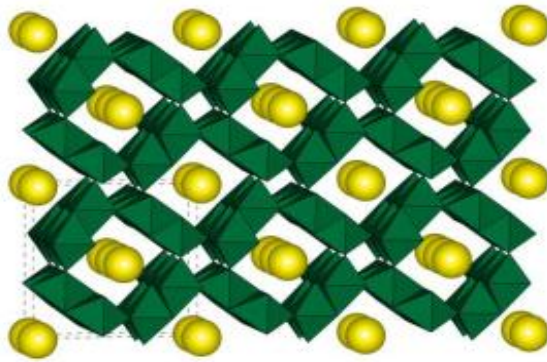


Figure II-8 : Structure de la birnessite en couches [6].

#### II-2-2-5-Cryptomelane $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>

Cette variété a été mise en évidence pour la première fois par P. DUBOIS [21]. Le cryptomelane ou hollandite noté  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> est un oxyde de manganèse à valence mixte III-IV. Sa structure cristalline est une association d'octaèdres MnO<sub>6</sub> formant des tunnels de section carrée de 4.6 Å de côté. Différents types de cations, éventuellement associés à des molécules d'eau, se trouvent au centre des tunnels (représentés en jaune sur la **figure II-9**). Les ions alcalins comme Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup> sont très courants, on peut aussi trouver des ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et Ag<sup>+</sup>. Les tunnels de la cryptomelane sont appelés tunnels (2x2) car chaque côté du tunnel est formé par l'adjonction de 2 octaèdres[25].



Système	Quadratique
Groupe d'espace	$I4/m$
a (Å)	9.8737
c (Å)	2.8519

Figure II-9 : structure de la cryptomelane à l'ammonium [25].

### II-2-3-Propriétés du dioxyde de manganèse

Le dioxyde de manganèse est utilisé à l'heure actuelle pour ses propriétés spécifiques conduisant à de nombreuses applications. Ces propriétés dépendent du mode de préparation et par conséquent de la structure du dioxyde de manganèse [26].

#### II-2-3-1-Propriétés physiques

Les dioxydes de manganèse sont des semi-conducteurs. L'augmentation de la température fait croître la conductivité électrique selon la relation suivante :

$$\sigma = A \cdot \exp(-B/T) \quad (\text{II-21})$$

Où : A : constante, B : induction magnétique,  $\sigma$  : conductivité et

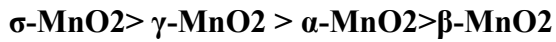
T : température

La conductivité augmente exponentiellement quand la teneur en eau présente dans la structure cristalline de  $\text{MnO}_2$  diminue [26].

- État ordinaire solide
- Point de fusion 1 246 °C
- Point d'ébullition 2 061 °C
- Énergie de fusion 12,05 kJ·mol<sup>-1</sup>
- Énergie de vaporisation 226 kJ·mol<sup>-1</sup>
- Masse moléculaire : 86,94g/mol
- Densité : 5,026g/cm<sup>3</sup>

#### II-2-3-2-Propriétés magnétiques

Les dioxydes de manganèse sont des éléments paramagnétiques à cause de l'existence de trois électrons célibataires sur la sous couche 3d de l'ion  $Mn^{4+}$ . L'étude des propriétés magnétiques des dioxydes de manganèse montre que la susceptibilité magnétique peut être utilisée pour identifier les différents types de  $MnO_2$  [26]. Un classement par ordre décroissant de la susceptibilité paramagnétique est donné selon l'ordre suivant:



### II-2-3-3-Propriétés chimiques

Le dioxyde de manganèse présente les propriétés chimiques suivantes [7-27] :

- Le dioxyde de manganèse, de masse molaire  $86,94 \text{ g.mol}^{-1}$ , existe sous au moins 6 variétés allotropiques, avec des formes cristallines et des états d'hydratation différents lesquelles sont illustrée dans le **Tableau II-1** :

**Tableau II-1** : Structures cristallines des oxydes de manganèse [39].

Type	Structure cristalline, description
MnO	Sel de roche, cubique face centrée
$Mn_2O_3$ (bixbyite)	Cubique centré
$Mn_3O_4$ (hausmannite)	Spinelle, tétragonale
$\alpha - MnO_2$ (psilomelane)	monoclinique
$\beta - MnO_2$ (pyrolusite)	Structure rutile
$\beta - MnO_2$ (ramsdellite)	Proche de structure rutile
$\gamma - MnO_2$ (nsutite)	Enchevêtrement irrégulier de couches de pyrolusite et ramsdellite
$\eta - MnO_2$	Variante de $\gamma - MnO_2$
$\delta - MnO_2$ (phyllomanganate)	birnessite
$\epsilon - MnO_2$	Regroupement hexagonal d'anions avec $Mn^{4+}$ statistiquement répartis sur la moitié des interstices octaédriques disponibles

Le dioxyde de manganèse est insoluble dans l'eau et dans les acides nitrique et sulfurique ;

- Il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique froid, avec dégagement de chlore ;
- Le dioxyde de manganèse se décompose vers 535 °C avec dégagement d'oxygène et formation de sesquioxyde de manganèse ( $Mn_2O_3$ ) ;
- C'est un composé très réactif en raison de son pouvoir oxydant puissant ;
- Il peut réagir vivement à chaud sur de nombreuses substances réductrices notamment le soufre, le sulfure d'hydrogène, les sulfures, ... etc. Il joue également un rôle d'oxydant vis-vis de certains acides ;
- Les chlorates, le peroxyde d'hydrogène, l'acide peroxosulfuriques peuvent réagir de manière explosive avec le dioxyde de manganèse.

#### **II-2-3-4- Propriétés électrochimiques**

Le dioxyde de manganèse est utilisé comme cathode dans les piles salines ou alcalines, en présence de carbone (graphite naturel ou noir d'acétylène) qui augmente la conductivité électrique. La pile est constituée de deux couples redox dont l'association donne naissance à une force électromotrice. La présentation électrochimique de la pile est la suivante [3-6] :



Les potentiels des demi-réactions de réductions des différentes variétés de Manganèse sont regroupés dans le tableau suivant [21]

**Tableau II-2 :** Les différents potentiels des demi-réactions de réductions du manganèse.

Demi-réaction	E° / V	Annotation
$Mn^{IV} + e^- \rightleftharpoons Mn^{III}$	+1.65	14 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$Mn^{III} + e^- \rightleftharpoons Mn^{II}$	+1.59	14 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	- 1.180	
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+0.564	
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 4OH^-$	+0.588	
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) \text{ (alfa)} + 2H_2O$	+1.695	
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) \text{ (beta)} + 2H_2O$	+1.679	
$MnO_4^- + 8H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Mn^{3+} + 4H_2O$	+1.506	
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51	
$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O$	+2.257	
$MnO_4^{2-} + 5H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HMnO_2^- + 2H_2O$	+1.234	
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 4OH^-$	+0.51	18 °C
$MnO_2(s) + 4H^+ + e^- \rightleftharpoons Mn^{3+} + 2H_2O$	+0.948	
$MnO_2(s) \text{ (alfa)} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.23	
$MnO_2(s) \text{ (beta)} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.22	
$MnO_2(s) \text{ (gamma)} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+0.21	
$Mn(OH)_3(s) + e^- \rightleftharpoons Mn(OH)_2(s) + 2OH^-$	+0.1	
$Mn(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s) + 2OH^-$	- 1.55	

### II-2-3-5-Propriétés d'adsorption

Le dioxyde de manganèse possède une grande capacité d'adsorption des ions métalliques et attire ainsi l'intérêt scientifique. Cette propriété est un phénomène important car très présent dans l'environnement. Il se traduit par l'enrichissement en métaux lourds des sédiments riche en manganèse. Le dioxyde de manganèse peut également agir comme adsorbant et oxydant pour de nombreuses espèces organique naturelle ou synthétique. L'adsorption des espèces organique est l'étape initiale conduisant à la réduction des oxydes de manganèse en ions manganoux. L'oxyde des matières organique par

MnO<sub>2</sub> jouerait un rôle important dans les processus de dégradation des composés organiques [3-7].

#### **II-2-3-6- Propriétés catalytique**

Le dioxyde de manganèse est souvent utilisé comme catalyseur d'oxydation de nombreuses études ont montré une bonne activité catalytique pour l'oxydation des polluants organiques contenus dans les sols et dans l'environnement aquatique. Le MnO<sub>2</sub> est aussi utilisé pour la décomposition catalytique de l'eau oxygénée, la production de chlore par décomposition de l'acide chlorhydrique et comme matériau de filtration catalytique pour l'élimination de fer et du manganèse dans le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine. Ce matériau catalytique joue à la fois le rôle d'adsorbant et d'échangeur d'électrons. Les ions manganés, présents dans les eaux souterraines, sont oxydés en oxyde de manganèse et retenus dans le filtre. Compte tenu du pouvoir oxydant des oxydes de manganèse, les ions iodures sont susceptibles d'être oxydés en iode actif. Les oxydes de manganèse joueraient en effet le rôle de catalyseur en polarisant la molécule d'iode ce qui augmente la réactivité des molécules vis-à-vis des composés organiques. Des réactions d'oxydation peuvent également se produire avec les matières organiques naturelles [7-28].

#### **II-2-3-7- Propriétés d'échange d'ions**

De nombreux chercheurs ont confirmé que les potentiels d'électrodes de MnO<sub>2</sub> sont liés à leur propriété d'échange d'ion où les surfaces des particules de MnO<sub>2</sub> peuvent être hydroxylées par hydratation des sites en surface. La présence de groupes hydroxyle sur la surface des particules de MnO<sub>2</sub> favorise la réaction d'échange d'ion, un cation est alors adsorbé et un ion hydrogéné est libéré ; un équilibre de réaction d'échange d'ion s'établit entre le groupement -OH et les ions en solution ; ce mécanisme d'échange est considéré que l'échange superficiel. La quantité des groupements -OH de surface pourrait influencer les propriétés semi-conductrices des électrodes de MnO<sub>2</sub> et donc leurs performances électrochimiques. Plus la surface spécifique des particules de MnO<sub>2</sub> est élevée, plus des groupements -OH peuvent être introduits, c'est peut-être une des raisons pour lesquelles les performances de décharge de MnO<sub>2</sub> de taille nanométrique sont améliorées par rapport à celles de MnO<sub>2</sub> de taille normale avec les mêmes formes cristallines [7-28].

#### **II.2.4. Domaine d'application du dioxyde de manganèse**

En raison des propriétés rappelées ci-dessus, le MnO<sub>2</sub> attire de plus en plus l'intérêt scientifique comme matériau peu coûteux et non toxique pour des applications potentielles dans la dépollution, les systèmes de stockage d'énergie et comme capteur de pH [7].

#### **II-2-4-1-Systèmes de stockages d'énergie**

L'utilisation principale du dioxyde de manganèse reste celle destinée à l'industrie des piles notamment les piles alcalines 1,5 V. Ce type de piles a une durée de vie plus longue que celle des piles Leclanché plus connues sous le nom de piles salines ou piles sèches. Le dioxyde de manganèse ( $\text{Li-MnO}_2$ ) est aussi utilisé dans les piles primaires au lithium commerciales. Leur Tension délivrée varie de 1,5 à 3,7 V soit plus du double de celle délivrée par les piles salines et alcalines. Elles sont de consommation courante, utilisées dans les appareils électroniques, les appareils photos, ...etc. Les applications des batteries secondaires au lithium concerne le marché des portables électroniques de grande consommation à savoir le téléphone, l'ordinateur,....etc. [7].

#### **II-2-4-2- Capteurs pH**

La mesure du pH joue un rôle très important dans les laboratoires, l'industrie et en médecine. Des efforts continus traitant de l'élaboration des capteurs plus petits, moins coûteux et moins fragiles pour fournir des réponses stables. Il est aussi important de proposer des méthodes de synthèse rapides et reproductibles de ces capteurs ainsi que d'élargir leur domaine de stabilité en fonction du pH et de la température [7].

#### **II-2-4-3- Dépollution**

Il a été reporté que le dioxyde de manganèse synthétisé par différents procédés peut être utilisé comme un matériau catalytique pour la dépollution des effluents organiques et des métaux lourds [7]:

##### **➤ Métaux lourds**

Traitement des eaux chargées en métaux lourds et déchets radioactifs ( $\delta\text{-MnO}_2$ Hydrothermal). Le dioxyde de manganèse est également utilisé pour la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (nanotiges de  $\beta\text{-Mn}$  produites par décomposition thermique), ou encore la réduction de l'oxygène ( $\text{MnO}_2$ chimique) et comme filtre pour l'élimination des polluants atmosphériques.

##### **➤ Effluents organiques**

On distingue l'oxydation des glucides ( $\text{MnO}_2$ électrolytique), l'oxydation du phénol (nano fils de  $\beta\text{-MnO}_2$ hydrothermal), la dégradation des colorants phénoliques contenus dans les eaux résiduaires ( $\delta\text{-MnO}_2$ électrochimique et hydrothermal) [7-17].

## **II-3-Le Noire D'Acétylène (NA)**

### **II-3-1-Généralité**

Il existe de nombreuses qualités de noir de carbone, en fonction des matières premières utilisées ainsi que des conditions de combustion et de décomposition thermique :

- le noir de fourneau, obtenu par combustion incomplète de résidus pétroliers lourds, est la forme la plus commercialisée (95 %).
- le noir d'acétylène, obtenu par craquage de l'acétylène à des températures de plus de 2000 °C, est un des noirs de carbone les plus purs; il possède un caractère conducteur marqué.
- le noir de fumée, obtenu par combustion incomplète d'hydrocarbures de goudron, possède des qualités exceptionnelles de renforcement des pneumatiques en caoutchouc.
- le noir thermique, obtenu par décomposition thermique de gaz naturel présente les particules les moins fines (de 150 à 500 nm) et la surface spécifique la plus faible (de 6 à 15 m<sup>2</sup>/g).
- le noir au tunnel, produit par combustion incomplète de gaz naturel, n'est pratiquement plus fabriqué actuellement[29].

### **II-3-2-Principaux Pays Producteurs**

Le Japon, l'Amérique du Nord, la France et l'Allemagne.

### **II-3-3- Définition**

Le noir d'acétylène est dérivé à partir de précurseurs organiques riches en carbone suite à un traitement thermique sous atmosphère inerte. La capacité de double couche du carbone dans un liquide en général varie entre 5 et 20 F/g, dépendamment de l'électrolyte. Il est jusqu'à maintenant le carbone le plus utilisé dans les études scientifiques dues à sa grande stabilité et sa bonne conductivité. Cependant, d'autres alternatives sont envisagées en vue d'optimiser les performances des électrodes composites [30].

### **II-3-4-Procède de fabrication de Noire D'Acétylène**

Dans le procédé à l'acétylène, le noir de carbone est produit par décomposition thermique en absence d'oxygène. L'acétylène est thermodynamiquement instable. Il se décompose en

hydrogène et en carbone au cours d'une réaction très exothermique. Après un bref préchauffage du réacteur par la combustion de l'acétylène, l'arrivée d'air est arrêtée, permettant la formation de noir de carbone. La réaction auto-entretenu continue jusqu'à ce que l'alimentation en acétylène soit arrêtée. Les conditions de réaction, avec une température de l'ordre de 2500 K, et l'hydrocarbure utilisé confèrent au noir d'acétylène des propriétés uniques : une grande pureté et un haut degré d'organisation micro structurale situé entre celui du noir de carbone de type **furnace** et celui du graphite. Dans le domaine des noirs de carbone, les noirs d'acétylène constituent des produits bien spécifiques, à forte valeur ajoutée et réservés à quelques applications très particulières. De par leur caractère conducteur marqué, ils sont principalement utilisés dans les piles électriques salines de type Leclanché. Ils sont employés aussi dans d'autres domaines tels que l'électronique ou encore la câblerie [30].

### **II-3-5-Propriétés caractéristique du Noire d'Acétylène**

Les noirs de carbone se présentent sous l'aspect de poudres inodores formées de carbone élémentaire (> 97 %). Ces poudres sont constituées de particules sphériques de très petite taille (de 10 à 500 nm) qui s'agglomèrent en agrégats (de 100 à 800 nm), chaînes de particules de carbone plus ou moins sphériques ayant fusionné au hasard pour créer une structure en branches. Des forces électriques peuvent maintenir ces agrégats entre eux pour former des agglomérats peu compacts (de 1 à 100 µm). Le noir de carbone commercial se présente sous forme d'agglomérats. Il peut également être transformé en granules (de 0,1 à 1 mm) afin d'en faciliter la manipulation et réduire la formation de poussières. Les noirs de carbone contiennent de faibles quantités de sous-produits adsorbés à leur surface (hydrocarbures aromatiques polycycliques - HAP - ainsi que des dérivés nitrés et soufrés de HAP). La surface spécifique des noirs de carbone s'étend de 10 m<sup>2</sup>/g (noir thermique) à 300 m<sup>2</sup>/g (noir de fourneau). Ils sont insolubles dans l'eau ainsi que dans les solvants organiques.

Le noir de carbone peut réagir avec des oxydants forts comme les chlorates, les bromates, les nitrates. Lors de sa combustion, il se forme essentiellement du monoxyde et du dioxyde de carbone et, en quantité moindre, des oxydes de soufre et d'azote [29].

*ChapiterIII :*  
*Etude expérimentale*

### III-Introduction

Il ne faut pas jeter les batteries et les piles dans une poubelle classique. Dans ce cas, elles sont incinérées, et les métaux lourds contenus à l'intérieur rejetés dans l'atmosphère. Pour éviter cela, les vendeurs et distributeurs proposent Kg des points de collecte. On en trouve facilement dans les supermarchés ou les grandes surfaces spécialisées de bricolage notamment. Les conteneurs permettent à la filière de s'organiser pour le recyclage. Les piles et les accumulateurs récupérés seront ensuite acheminés chez les opérateurs de traitement (recycleurs).

Les statistiques confirme que à partir d'une Tonne des piles usagées, on extrait jusqu' à 600 Kg des matériaux réutilisables [32]. :

- 330 kg de Zinc, utilise dans la fabrication de Toiture et de gouttières.
- 240 kg de Nickel et de Fer qui permettent de fabriquer les Acier inoxydable.
- 30 kg de plomb, cuivre, cobalt sources gains environnementaux.

Le recyclage est une nécessité pour réutiliser l'énergie, et éviter le gaspillage. Des progrès sont encore à réaliser. Chaque année, 1 225 millions de piles et accumulateurs sont commercialisés en France (chiffres ADEME 2011) soit un poids total de 221 859 tonnes.

### III-1- Partie Expérimentale :

#### III-1-1-Les étapes de Récupération du $MnO_2$

1. **La Collect** : D'abord nous avons récupéré toutes les piles disponibles de la marque LASER GOLD soit les piles usagées ou les piles neuves (**figure III-1**)

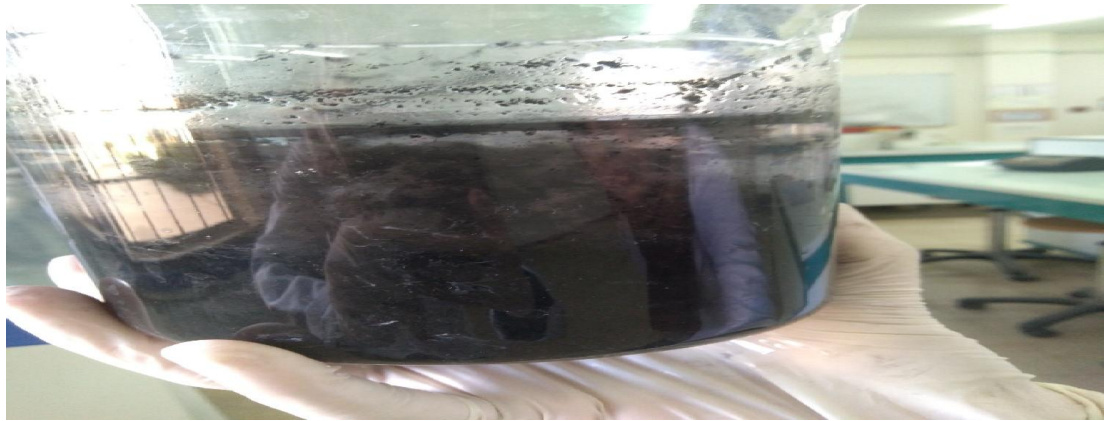


Figure III-1 : représente les piles de marque Laser Gold.

2. **Le Tri** : mécanique et manuel, le tri permet d'identifier la nature des piles Alcalin, saline...

**3. Le Broyage :** un broyage des piles est réalisé pour séparer les constitutions des piles, on sépare l'acier contenu dans les contacteurs et la Black mass constituées de zinc, manganèse et carbone.

- **L'Acheminement :** le zinc va être isolé, la masse noire est traitée comme suit :
- **L'avage :** la masse lavée abondamment à l'eau distillée (9 fois), au cours de l'avage nous suivons le Ph des eaux de lavage (utilisant Ph-mètre 210 Microprocessor pH-mètre (**Figure III-2**)).



**Figure I**

**Figure III-2 :** représente le Ph-mètre (ph 210).

La gamme de PH varie de 4 à 6.5, la dernière valeur est celle de l'eau distillée (la neutralisation) (**figure III-3**).



**Figure III-3 :** montre l'état de la neutralisation des eaux de l'avage.

Le lavage a été répété plusieurs fois pour séparer le noir d'acétylène (NA) et pour faire dissoudre les différents sels  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ...etc. qui se trouvent dans le composite cathodique. Après on-les filtre sur papier (**figure III-4**).



**Figure III-4** : représente la filtration de la masse noire.

➤ **Le Séchage** : la masse active séché dans le four à température égale à  $110\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24h, puis broyées (**Figure III-5**).



**Figure III-5** : représente la masse noire après séchage et broyage

La **Figure III-6**, représente le procédé de récupération de  $\text{MnO}_2$  des piles de marque Laser-Gold.

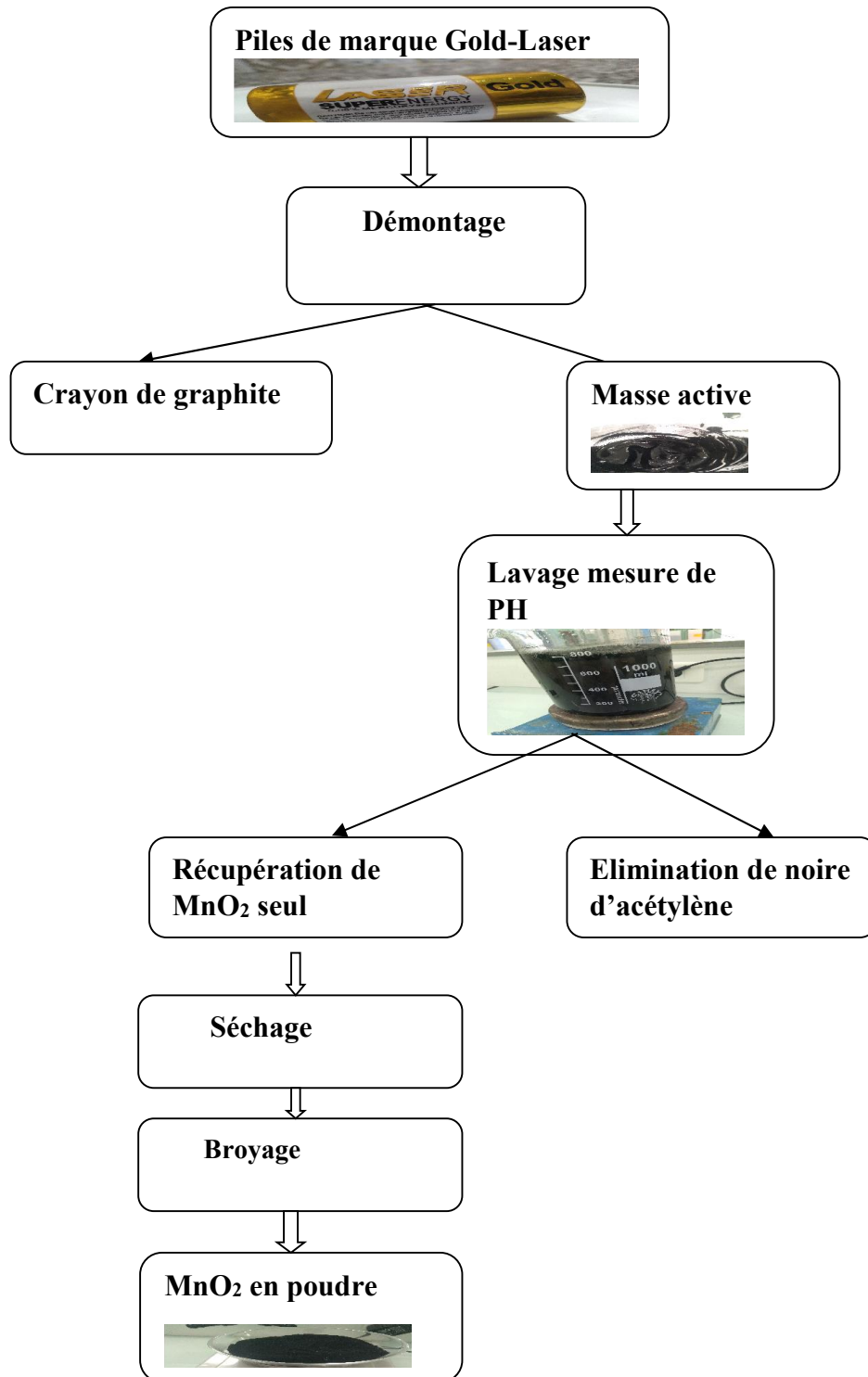


Figure III-6 : le procédé de récupération de MnO<sub>2</sub> des piles de marque Laser-Gold.

## **III-1-2-Les Méthodes de préparation et de synthèse du Dioxyde de Manganèse**

### **III-1-2-1-La synthèse du MnO<sub>2</sub> par voie chimique(CMD) :**

Dans cette partie on va synthétiser les variétés  $\alpha$  et  $\beta$  de MnO<sub>2</sub> à partir de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de laboratoire et celle des piles usagées.

#### **a) Préparation de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à partir des piles usagées :**

On va mélanger 8g de MnO<sub>2</sub> des piles usagées ( la masse noire), avec 1.5 g d'acide Nitrique HNO<sub>3</sub>, le mélange est soumis sous agitation et chauffage dans la Hotte pendant 5 minute, puis ajoute un volume de 50ml d'eau distillé goutte à goutte, Après refroidissement , le mélange est filtré sur papier, le filtrat obtenu ( Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ) sera utilisé dans la synthèse chimique de MnO<sub>2</sub>.

#### **b) Synthèse de $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> à partir de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de Labo et des piles usagées :**

On va chauffer 2.2g de KMnO<sub>4</sub> avec 290 ml d'eau distillée à 60°C, pendant 30 min, Puis ajouté 50 ml de CH<sub>3</sub>COOH (2M) avec 3.77g de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de laboratoire ou 100 ml de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> des piles usagées. La **figure III-7** résulte les étapes de la synthèse de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>.

#### **c) Synthèse de $\beta$ -MnO<sub>2</sub> à partir de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de labo et des piles usagées :**

La méthode consiste à chauffer 450ml de KMnO<sub>4</sub> (0.04M) jusqu'à au bouillonnement. Ensuite, ajouté 13.5 ml de HNO<sub>3</sub> (16M) avec 1350ml de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de laboratoire et 100 ml de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> des piles usagées, puis, chauffé à 40°C pendant 4 heures, le mélange est refroidi puis filtré est lavé plusieurs fois avec l'eau distillée. La variété obtenue est séché à 120°C pendant 24 h puis broyer. La **Figure III- 8** résulte les étapes de synthèse  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>.

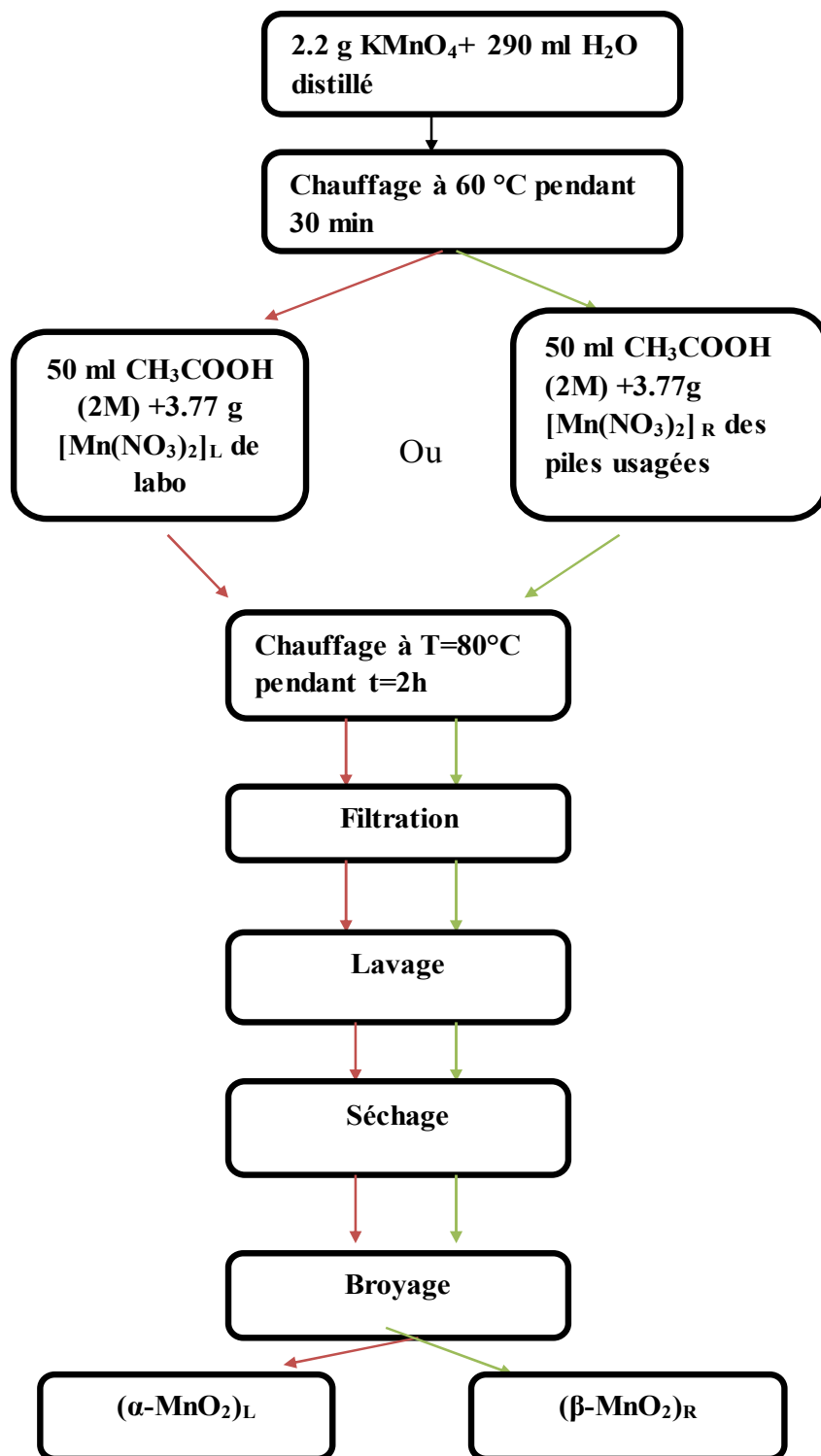
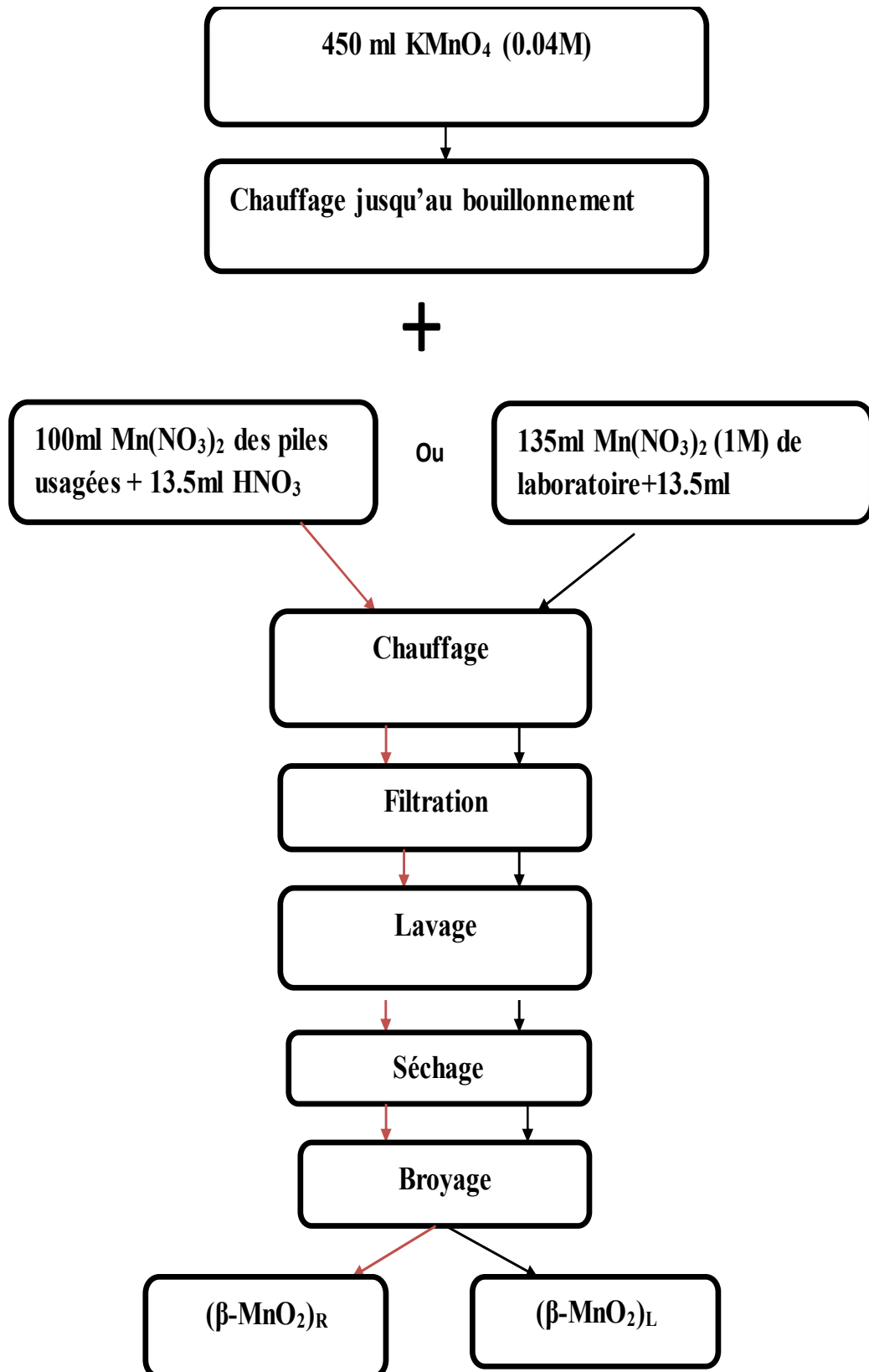


Figure III-7 : Procédé de synthèse de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> chimique à partir de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de laboratoire et Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> des piles usagées.



**FigureIII-8** : Procédé de synthèse de  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  chimique à partir de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  de laboratoire et  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  des piles usagées.

### III-1-2-2-la synthèse du MnO<sub>2</sub> par voie Electrochimique (EMD)

#### III-1-2-2-1-Techniques de synthèse

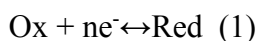
##### A) Voltampérométrie cyclique

###### 1- Définition

La voltamétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, anions) et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [33].

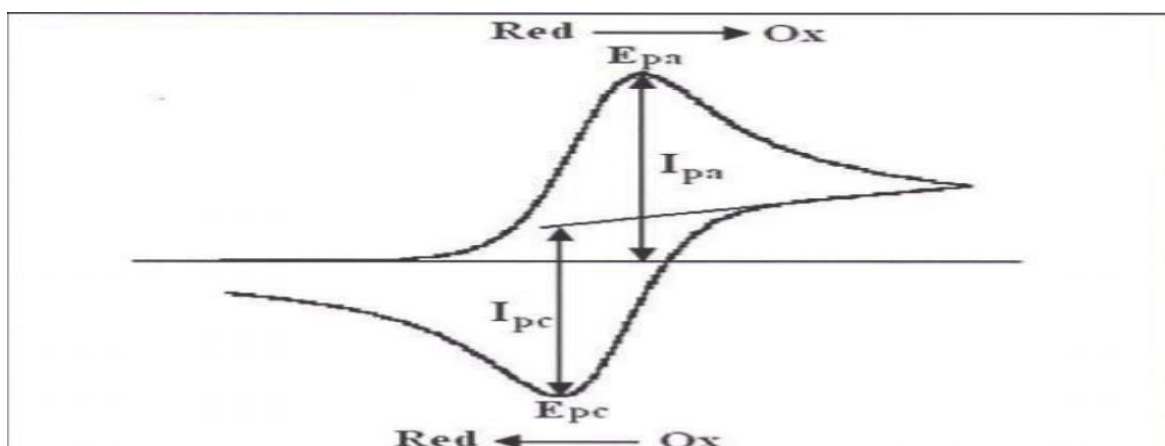
###### 2-Principe

La Voltampérométrie cyclique permet de connaître le comportement redox d'un système, en particulier dans le cas des composés de coordination. Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites  $E_i$  (potentiel initial) et  $E_f$  (potentiel final). Avec une vitesse de balayage  $v$ , nous avons, dans le cas de l'oxydation,  $E(t)=E_i+vt$  (balayage aller) et  $E(t)=E_i-vt$  (balayage retour), le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction. D'après le Voltampérogramme obtenu dans le cas d'un système réversible (**Figure III.9**), on déduit les paramètres  $i_{pc}$  et  $i_{pa}$  correspondant respectivement au courant de pic cathodique et au courant de pic anodique ainsi que les deux potentiels associés  $E_{pc}$  et  $E_{pa}$ . Le rapport  $[Ox]/[Red]$  à la surface de l'électrode obéit à tout moment à l'équation de Nernst :



$$E=E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (2)$$

$R$  : constante des gaz parfaits,  $F$  : constante de Faraday,  $T$  : température absolue et  $E^\circ$  : potentiel standard,  $(Ox)$  et  $(Red)$ , ils sont respectivement les activités relatives des espèces oxydante et réductrice.



**Figure III-9** : Voltampérogramme cyclique pour un couple Ox-Red réversible

Au départ, seule l'espèce Red est en solution, le potentiel initial est choisi pour qu'aucune conversion électrochimique n'ait lieu. Lorsque le potentiel augmente, l'équation de Nernst impose l'augmentation de la concentration en espèce Ox et on observe donc une augmentation du courant anodique au fur et à mesure que la conversion Red /Ox se fait. Le courant augmente jusqu'à ce que le potentiel devienne suffisamment positif pour que la concentration en Red soit négligeable à la surface de l'électrode. A ce moment, l'intensité diminue car la concentration en Red est uniquement maintenue par la diffusion depuis la solution. La comparaison de l'allure des courbes cathodiques et anodiques permet de déterminer si l'échange électronique à l'électrode correspond à un processus réversible ou non. Ainsi, lorsque l'échange électronique à l'électrode de travail est suffisamment rapide et que les coefficients de diffusion des formes oxydante et réductrice sont voisins, le couple est électrochimiquement réversible. Dans ce cas, le potentiel standard apparent  $E^{\circ}$  est égal à  $(E_{pa} + E_{pc})/2$ . La séparation entre les deux pics permet de déterminer le nombre  $n$  d'électrons échangés au cours de la réaction. En effet, lors de balayages en potentiels successifs,  $I_{pc}$  décroît et  $I_{pa}$  croît jusqu'à l'obtention d'un régime stationnaire. Dans ces conditions, à 25°C, nous avons :  $DE_p = E_{pa} - E_{pc} = 0,059/n$ . De plus, si les produits et réactifs sont stables, on doit avoir  $I_{pa}/I_{pc} = 1$ .

Dans le cas d'un système irréversible,  $DE_p$  est supérieure à  $0,059/n$  et le rapport  $I_{pa}/I_{pc}$  est différent de 1. En effet, d'autres facteurs sont responsables de l'augmentation de  $DE_p$  tels que la vitesse de balayage, le potentiel d'inversion et la chute ohmique qui n'est pas toujours négligeable dans les milieux non aqueux. Néanmoins, la valeur  $(E_{pa} + E_{pc})/2$  permet de donner une valeur approximative réaliste du potentiel du système redox étudié [34],

permettant de montrer l'influence des différents substituants et la nature des atomes coordonnés sur le pouvoir oxydo-réducteur de ces composés.

### **3-Avantages de la Voltampérométrie**

Parmi les principaux avantages de la voltamétrie cyclique on peut citer :

- La rapidité des mesures.
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur l'étendue de potentiel balayé.
- L'étude de la réoxydation des produits formés aux électrodes.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- La possibilité d'étudier des réactions inverses.

### **B) La Chronoamperométrie [29]**

La chronoamperométrie consiste en l'enregistrement du courant en fonction du temps en appliquant un potentiel constant suffisamment positif (ou négatif) pour oxyder (ou réduire) une entité redox. La synthèse par chronoamperométrie peut être effectuée par une seule étape à un potentiel imposé ou par des étapes successives à différents potentiels et permet d'obtenir des films minces et homogènes. Cette technique a été employée pour l'oxydation des ions  $Mn^{2+}$  pour la synthèse électrochimique des films de  $MnO_2$  à température ambiante. La courbe du courant en fonction du temps résultant de cette oxydation donne des indications sur les mécanismes opérant à l'interface électrode/électrolyte. En effet, une décroissance rapide du courant jusqu'à sa stabilisation peut indiquer la formation d'un film, qui est d'autant plus passivant (isolant) que la valeur du courant est faible. La courbe de chronoamperométrie permet également de déterminer la charge utilisée pour former le film. Cette dernière s'obtient par l'intégration de la courbe  $I = f(t)$

### **C) Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) :**

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique fréquemment appliquée à l'étude de mécanismes réactionnels intervenant à l'interface électrode/solution. Elle permet de mettre en évidence les réactions élémentaires que peut comporter un processus électrochimique global suivant leur constante de temps :

les processus rapides (transfert de charges) sont observés aux hautes fréquences alors que les phénomènes plus lents tels que le processus de diffusion ou d'adsorption se manifestent aux basses fréquences. De nombreux travaux ont été réalisés par SIE pour caractériser le comportement électrochimique du dioxyde de manganèse dans le cadre de son application comme cathode dans les piles alcalines. Les mesures d'impédances électrochimiques effectuées sur  $MnO_2$  sous forme de poudre en milieu alcalin ou de films préparés par dépôt électrochimique sur électrode en milieu de synthèse ont fourni des informations sur les paramètres caractéristiques et la cinétique de décharge de ce matériau afin d'améliorer ses performances [7]. Le principe de cette technique en mode « potentiostat » consiste à mesurer la réponse en courant d'un système (interface électrode/électrolyte) soumis à un potentiel subissant une perturbation sinusoïdale de faible amplitude autour d'un potentiel constant  $E^0$  (voir **Figure III-10**). Il est aussi possible d'utiliser le mode « galvanostatique ». Dans ce cas, c'est une perturbation sinusoïdale en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée. Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste « quasi-stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde est suffisamment faible pour que la fonction  $I = f(E)$  soit linéaire dans le domaine perturbé (voir **Figure III .10**). Ainsi, la mesure de l'impédance électrochimique tout au long de la courbe courant-potentiel conduit à une caractérisation complète de l'interface qui permet ainsi une comparaison avec un modèle de mécanisme réactionnel [35].

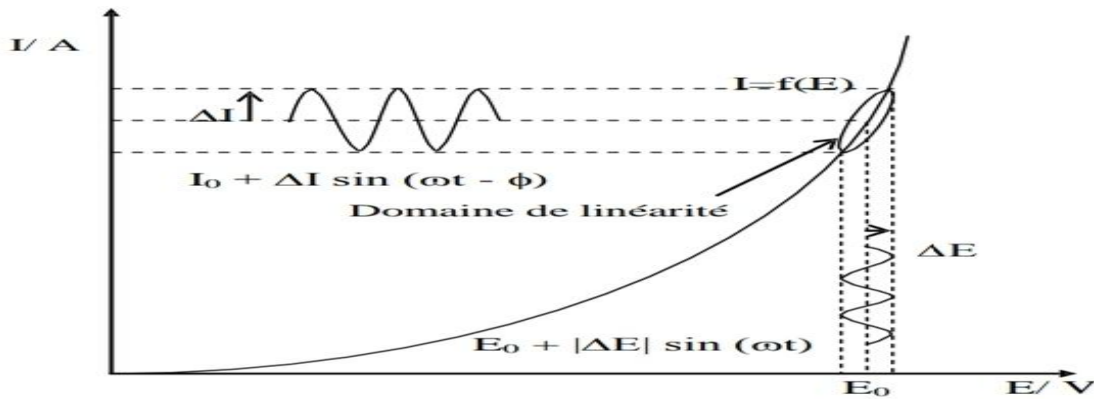
Le signal perturbateur appliqué  $E(t)$  s'écrit :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad \text{(III-1)}$$

La réponse en courant du système est :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \phi) \quad \text{(III-2)}$$

Avec  $\omega$ , la pulsation (en  $\text{rad.s}^{-1}$ ) reliée à la fréquence  $f$  (en Hz) par  $\omega = 2 \pi f$  et  $\phi$  le déphasage entre  $I(t)$  et  $E(t)$ .



**Figure III-10** : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation de potentiel sinusoïdale.

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert  $Z(\omega)$  suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Pour une fréquence donnée, l'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta I(\omega) \quad \text{(III-3)}$$

$\Delta I(\omega)$  et  $\Delta E(\omega)$  correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes.  $Z(\omega)$  peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\phi(\omega)} \quad \text{ou} \quad Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad \text{avec} \quad j = \sqrt{-1} \quad \text{(III.4)}$$

$|Z(\omega)|$  est le module de l'impédance,  $\phi$  le déphasage,  $Z_r$  la partie réelle et  $Z_j$  la partie imaginaire. Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z(\omega)|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad \text{et} \quad \phi = \tan^{-1}(Z_j/Z_r) \quad \text{ou} \quad Z_r = |Z| \cos \phi \quad \text{et} \quad Z_j = |Z| \sin \phi \quad \text{(III.5)}$$

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimiques :

- Plan complexe de Nyquist (**voir Figure III.11**) où l'opposé de la partie imaginaire  $-Z_j(\omega)$  est tracé en fonction de la partie réelle  $Z_r(\omega)$  (tous les deux en  $\Omega$  ou  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) pour différentes fréquences.

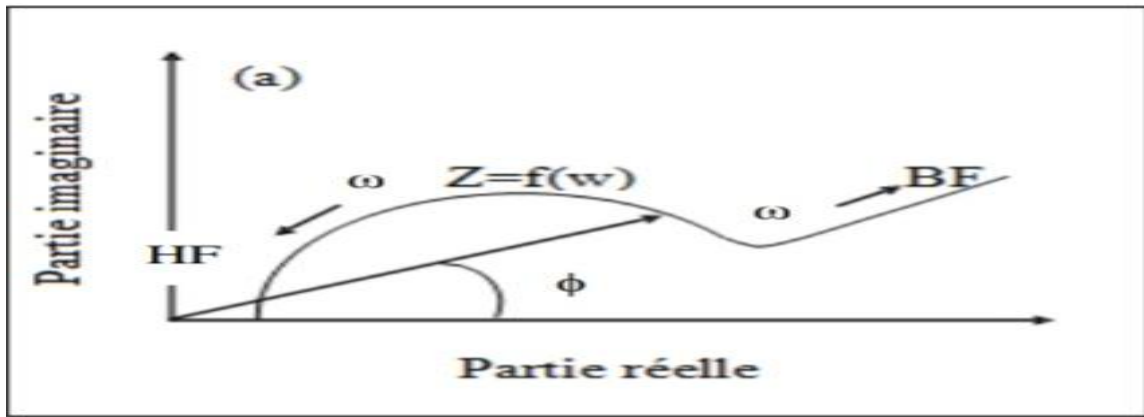


Figure III-11 : Diagramme de Nyquist.

- Plan (ou diagramme) de Bode (voir Figure III.12) qui consiste à porter le logarithme du module ( $\log|Z|$ ) et l'angle de déphasage ( $\phi$ ) de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence ( $\log(f)$ ).

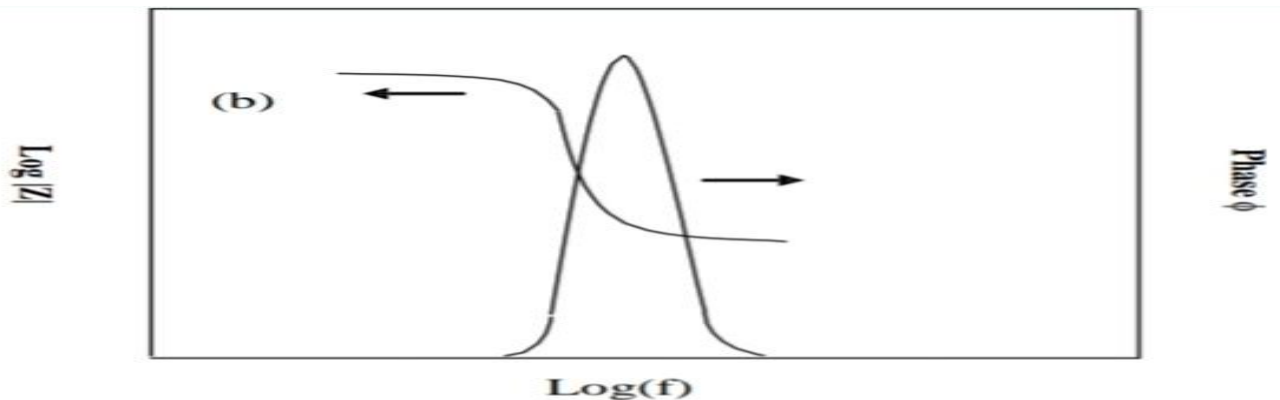


Figure III-12 : Diagramme de Bode.

Ces deux représentations d'un même résultat sont complémentaires, chacune d'entre elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats haute fréquence (HF) alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins représentative pour identifier certains phénomènes caractéristiques. La Figure III-13 présente un exemple de diagramme d'impédance présentant un système électrochimique dans lequel le processus de diffusion détermine la vitesse globale de la réaction (modèle de Randles)

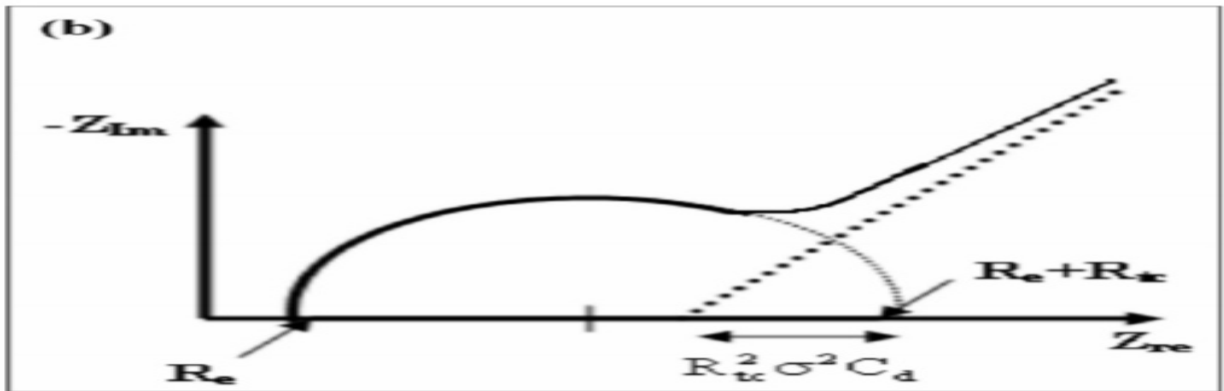


Figure III-13 : Diagramme de Randles.

- Aux fréquences élevées, le phénomène de transfert de charge en parallèle avec la capacité de double couche est représenté par un demi cycle dont le diamètre correspond à la valeur de la résistance de transfert de charge  $R_t$ .
- Aux moyennes et basses fréquences, une droite de pente  $45^\circ$ , appelée droite Warbourg, caractérise le processus de transfert de matière (épaisseur de la diffusion infinie).

La limite aux hautes fréquences en grandeur réelle permet de définir la résistance d'électrolyte  $R_e$ . La limite aux basses fréquences donne accès à la résistance de polarisation  $R_p$ .

### C) Estimation du coefficient de diffusion :

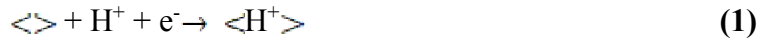
Nous avons estimé la valeur du coefficient de diffusion du proton dans  $MnO_2$ , par la technique de titration différentielle (GITT) et par spectroscopie d'impédance.

#### ❖ Technique de titration différentielle [36]

La technique consiste à imposer à l'électrode des cycles de courant-repos. Le courant cathodique de  $150 \mu A$  est imposé durant une minute, puis un repos d'une minute et laissé à l'électrode pour se réhomogénéiser.

#### ❖ Mode de calcul de $D_{H^+}$ :

Si on considère la réaction d'ATLUNG, elle revient à une occupation des sites libres de la structure hôte selon l'équation (1) :



L'application du courant I provoque une variation de la concentration selon :

$$[H^+] = [H^+]_0 + \frac{2I\sqrt{t}}{SF\sqrt{\pi D}} \quad (2)$$

$[H^+]_0$  étant la concentration initiale en protons dans la variété  $MnO_2$  étudiée .

L'équation différentielle est la suivant :

$$d[H^+] = \frac{2I d\sqrt{t}}{SF\sqrt{\pi D}} \quad (3)$$

La décharge sous courant (I) pendant un temps (t) d'une masse (m) de  $MnO_2$  et de masse molaire (M) provoque une variation de profondeur de décharge selon :

$$dX = \frac{2I}{F} \cdot \frac{M}{m} \quad (4)$$

Cette variation liée à la variation de la concentration interfaciale en proton par :

$$dX = V_m \cdot d[H^+] \quad (5)$$

$V_m$  étant le volume molaire de  $MnO_2$

De (5), la relation (3) devient :

$$\frac{dX}{d\sqrt{t}} = \frac{2IVm}{SF\sqrt{\pi D}} \quad (6)$$

La variation de la tension d'électrode sous courant est :

$$\frac{dE_{i=0}}{d\sqrt{t}} = \left( \frac{dE_{i=0}}{dX} \right) \cdot \left( \frac{dX}{d\sqrt{t}} \right) \quad (7)$$

Les valeurs de  $\frac{dE_{i=0}}{d\sqrt{t}}$  et  $\left( \frac{dE_{i=0}}{dX} \right)$  sont déterminées à partir de la courbe de décharge  $E = f(t)$  et de la courbe de titrage intermittent  $E_{i=0} = f(X)$  respectivement.

Ces deux détermination conduisent à celle du coefficient de diffusion de  $H^+$  dans le réseau de  $MnO_2$  étudié selon :

$$S\sqrt{D} = \frac{\left( \frac{2IVm}{F\sqrt{\pi}} \right) \cdot \left( \frac{dE_{i=0}}{dX} \right)}{\left( \frac{dE_{i=0}}{d\sqrt{t}} \right)} \quad (8)$$

$$D = \frac{4I^2 Vm^2}{n^2 F^2 \pi S^2} \cdot \frac{\left(\frac{dE}{dx}\right)^2}{\left(\frac{dE}{d\sqrt{t}}\right)^2} \quad (9)$$

I : courant (courant de décharge) (A)

t : Temps du passage du courant (s)

S : surface de l'électrode composite (cm<sup>2</sup>)

D : coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>)

### III-1-2-2-2-Electrodes et dispositif expérimental utilisés

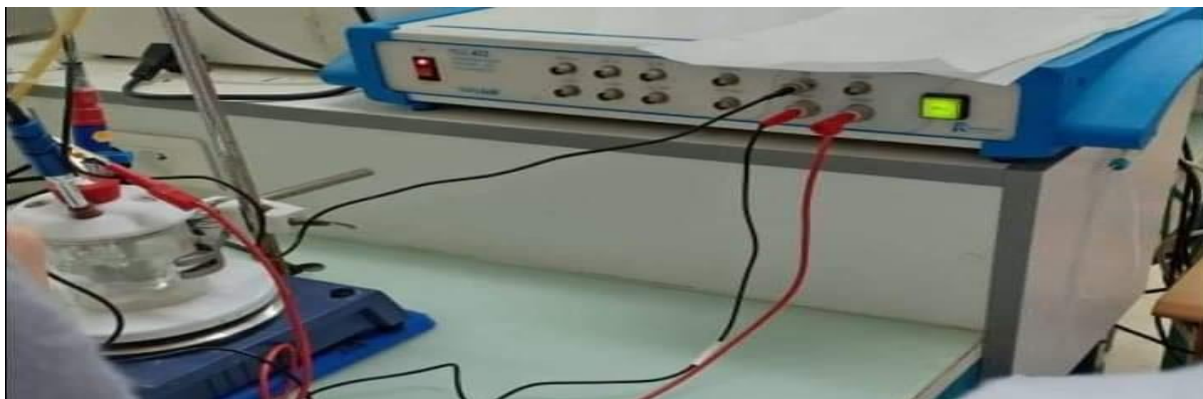
Le travail était censé être comme suivant :

**Electrode de travail ET :** c'est une plaque en platine de surface 2 cm<sup>2</sup>, son rôle est d'effectuer les transformations chimiques nécessaires à la synthèse électrochimique du dioxyde de manganèse par des réactions d'oxydoréduction.

**Electrode de référence ER :** celle utilisée pour cette étude est au sulfate mercureux saturée en sulfate de potassium (ESS), le potentiel de cette électrode est fixé à 0,655 V/ENH.

**Contre Electrode CE :** un fil de platine (Pt) qui assure le passage le passage du courant électrique dans la cellule.

Les techniques électrochimiques utilisées à savoir la Voltampérométrie cyclique et la chronoamperométrie ont été effectuées à l'aide d'un dispositif expérimental représenté sur la **Figure III.14** composé d'une cellule électrochimique à trois électrodes (ET, E<sub>ref</sub>, CE) reliées à un Potentiostat de marque VoltaLab (PGZ 402).



**Figure III-14 :** représente le dispositif expérimental.

### **III-1-2-2-3-Mode opératoire**

La synthèse électrochimique des films de dioxyde de manganèse a été réalisée par chronoampérométrie à potentiel imposé (0,2 V/ESS) durant 3600 s dans une solution de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  (1M) . Après l'électrolyse, l'électrode de travail est recouverte d'un film mince noir adhérent. Afin, de récupérer une quantité suffisante pour l'analyse DRX ainsi que pour les autres techniques structural et texturale, nous avons détaché le dépôt de  $\text{MnO}_2$  en grattant la surface de l'électrode de travail et nous avons recommencé l'opération plusieurs fois.

### **III-1-2-2-4-Les techniques structural et texturale :**

#### **A) Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X (DRX) sur des poudres de nanocristaux est de plus en plus utilisée depuis une dizaine d'années. Elle permet de déterminer la structure cristallographique d'un composé dans le cas d'échantillons purs [7]. Elle peut aussi donner des informations sur la taille, les défauts, la taille de petits domaines au sein même des nano cristaux et la forme [6]. Cette méthode de caractérisation structurale est basée sur l'observation d'interférence constructive des rayons X réfléchis par les différents plans (**hkl**) des structures cristallines. La production d'interférences constructives dépend de l'angle de diffraction des rayons X et de la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  caractéristique de ces plans exprimée par la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

D'où :

- $d_{hkl}$  : est la distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
- $\theta$  : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- $n$  : ordre de réflexion (nombre entier) ;
- $\lambda$  : longueur d'onde des rayons X [7].

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller « hkl », on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Les méthodes diffractométriques exploitent les informations fournies par la diffusion cohérente du rayonnement incident dans les matériaux cristallisés ; les renseignements obtenus sont d'ordre géométrique :

- Structure de la matière, c'est-à-dire paramètre du réseau cristallin et distribution des atomes dans la maille.
- Propriétés morphologiques invisibles à l'œil et au microscope optique. C'est l'aspect ondulatoire des rayonnements qui prévaut dans ces méthodes [6]. La méthode de diffraction des rayons X peut nous donner une idée sur la taille des particules. La taille des particules est évaluée à partir de la formule de Scherrer [1] :

$$L = \frac{f\lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos(\theta)}$$

Avec :

- L : taille moyenne des cristallites (monocristaux) dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl) ;
- f : facteur de forme (empiriquement estimé à 0.9) ;
- $\lambda$  : longueur d'onde de la radiation émise par l'anticathode du diffractomètre ( $\lambda_{Cu} = 1.540598 \text{ nm}$ ) ;
- $2\theta$  : la position du pic de diffraction (ou angle de Bragg au sommet de raies) ;
- $\Delta(2\theta)$  : la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction FWHM (Full Width at Half Maximum) en radians [rad]. La notion de taille

La notion de taille de cristallite est distincte de celle granulométrie : un grain de poudre peut être composé de plusieurs cristallites. Il peut exister des particules polycristallines. Pour ne pas sur-interpréter les résultats obtenus, il faut garder à l'esprit que la méthode de Scherrer suppose que :

- Les imperfections du réseau (déformations, contraintes, dislocations, défauts, ...etc.) sont en quantité négligeable pour ne pas contribuer à l'élargissement ce qui n'est pas toujours le cas ;
- La distribution des tailles n'est pas trop large ou trop hétérogène (la formule de Scherrer donne alors un poids prépondérant aux grandes tailles) [1]

## **B) Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et analyse EDS**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la topographie. Elle est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface de l'échantillon. Un

détecteur mesure le flux d'électrons finement focalisé, balaie la surface de l'échantillon. Un détecteur mesure le flux d'électrons secondaires, émis par l'échantillon irradié.

Ce flux dépend directement de l'angle entre le faisceau incident et la surface. Ainsi, l'image formée représente une topographie de la surface. Les microscopes qui possèdent une source d'électrons appelée canon à émission de champ atteignent une résolution spatiale de quelques nm. Les autres appareils MEB n'aboutissent pas à un tel résultat, mais ils bénéficient en revanche d'un faisceau incident plus intense, ce qui augmente les possibilités d'analyses, notamment celles de microanalyse par rayons X. Le MEB donne aussi la possibilité de travailler à de faibles grossissements pour observer une topographie à l'échelle de millimètre. Avantage considérable sur la microscopie optique, l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée [37]. L'analyse de l'élément est réalisée avec Energy Dispersive Spectrometer (EDS). Il s'agit d'une analyse X par spectromètre de rayons X à sélection en énergie. Cet analyseur est couplé au MEB, donc permettant de choisir un endroit de la surface avec une résolution spatiale d'environ 1µm.

**C)La Méthode B.E.T :**

Brunauer, Emmett et Teller (BET), la méthode la plus couramment utilisée pour décrire la surface spécifique :

L'équation de BET.

$$\frac{1}{V((P_0/P)-1)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

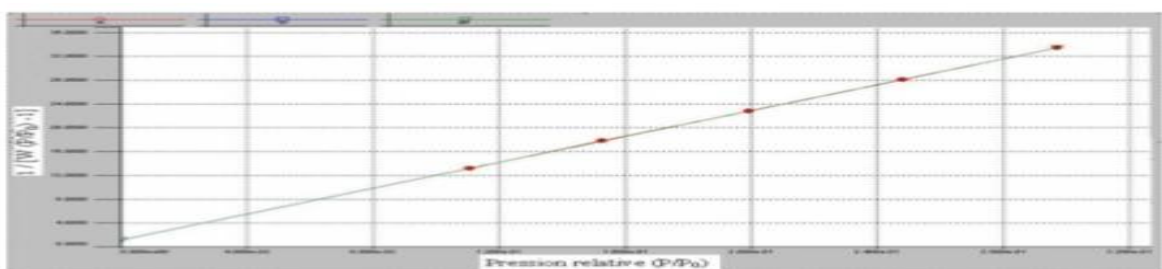
D'où : V : poids du gaz adsorbé.

P/ P<sub>0</sub> : pression relative.

V<sub>m</sub> : poids d'adsorbat en monocouche.

C : constante B.E.T.

Équation B.E.T nécessite un tracé linéaire de 1 / [V (P/ P<sub>0</sub>) -1] contre P/ P<sub>0</sub>.



**Figure III-15 : Linéarisation de l'équation de B.E.T [38].**

Pente (s) Intercepte (i).

$$S = \frac{c-1}{V_m c} i = \frac{1}{V_m c}$$

$V_m$  (poids de monocouche).

$$V_m = \frac{1}{s+i}$$

Surface totale ( $S_t$ ) peut alors être déduite.

$$\text{Ou : } S_t = \frac{V_m N A_{cs}}{M}$$

$N$  : nombre d'Avogadro ( $6.023 \times 10^{23}$ ).

$M$  : poids moléculaire d'Adsorbat.

$A_{cs}$  : surface de section transversale Adsorbat ( $16.2 \text{ \AA}^2$  pour l'azote).

La surface spécifique ( $S$ ) est alors déterminée par la surface totale divisée par le poids de l'échantillon.

$$s = \frac{S_t}{V}$$

## *Références bibliographiques de chapitre II et III*

- [1] F. Moulaï, « Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO<sub>2</sub> massif et nanostructuré, comparaison avec des systèmes de piles électrochimiques de type commercial », mémoire de magister, université Ferhat Abbas-Sétif (2010).
- [2] E.Chalmin ; « Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur », Thèse de Doctorat de l'université de Marne-La-Vallée, Novembre 2003.
- [3] S. Belabani et T. Madi, «Modélisation par les plans d'expériences du procédé de dégradation du méthylorange par la poudre de dioxyde de manganèse», mémoire de master, université de Bejaia (2018).
- [4] C.M. Julien, M. Massot, Proceedings of the International Workshop, Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing, Sofia, Bulgaria (2004) 1-17.
- [5] M. Makhloufi, « l'élaboration et la caractéristique de matériaux nanostructurés, à savoir de MnO<sub>2</sub> et le composite PPy /TiO<sub>2</sub> en vue d'application aux générateurs électrochimiques et à la dépollution», mémoire de magister, université de Bejaia (2016).
- [6].N. Mimi ; « Les Nanomatériaux : Contribution à la Synthèse et à la Caractérisation du Bioxyde de Manganèse Nanostructuré», mémoire de magister, université de Bejaia (2006).
- [7] N. Cherchour, « Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré : applications au stockage d'énergie et comme capteur pH », thèse de doctorat, en cotutelle entre l'université de Bejaia et l'université de Paris VI (2012).
- [8] R.Giovanoli et U.Lenenberger ; Helv. Chim.Acta 52 (1969) 2333.
- [9] R.M.McKenzie ; Miner.Mag, 38 (1971) 493.
- [10] L.Pons et J.Brenet ; C.R.Acad.SC. Paris 260 (1965) 2483.
- [11] K.J. Takahashi, J. Metals 22 (1971) 64-66.
- [12] K.J. Takahashi, Electrochem. Acta 26 (1981) 1467-1470.
- [13] S. Chabanne, Y. Bourbia « Synthèse et contribution a l'étude physico-chimique du bioxyde de manganèse», mémoire d'ingénieur, université de Bejaia (1994).

## *Référence bibliographiques*

- [14] M. Fadil, B. Ihssan, T. Haloui, S. Rachiq, « Optimisation of paramètres influencing the hydrodistillation of *rosmarinus officinalis* L. by response surface methodology », *Journal of Materials Environmental Science* 6 (8) (2015) 2346-2357.
- [15] O. Zhang « Syntheses of manganese oxydes by using micowave heating and conventional heating », These de Doctorat, université de connecticut (2001).
- [16] R.L. Paul, A. Cartwright, *J. Electroanal. Chem.* 201 (1986) 113.
- [17] P. Petitpierre, C. Comninellis, E. Plattner, *Electrochimica Acta* 35 (1990) 281.
- [18] T. Megroud, A. Sadi, « Electrosynthèse du dioxyde de manganèse nanostructuré et sa caractérisation » Mémoire de fin d'étude (DEA) université A. Mira-Bejaia, (2007).
- [19] O. Glemser, G. Gattow, et H. Meiser ; *Z. Anorg. chem.* 309 (1961) .
- [20] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy, C. J. Howad, *Austral. J. Chem.* 46 (1993) 939.
- [21] I. Tari, T. Hirai, *Electrochimica. Acta* 26 (1981) 1657
- [22] A. Bahloul, « Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC + MnO<sub>2</sub> comme matériaux d'électrodes dans les piles Zn-MnO<sub>2</sub> », thèse de doctorat, université de Sétif (2011).
- [23] E. Jeffray, « Manganese oxide minéral : crystal structures and economic and Environmental significace », *Production of national academy of Science USA* 96 (1999) 3447-3454.
- [24] J. B. Fernandes, B. D. Dessai, V. N. Kamat Dalal, *J. Power Sources* 16 (1985) 1.
- [25] M. Nadjeri-Ndjouhou, synthèse et caractérisation de la birnessite électrodéposée : application à la dégradation du glyphosate, Université Every Val d'ESSONNE, 2012.
- [26] K. Belhamel, « Matériaux d'électrode pour la synthèse électrochimique du dioxyde de manganèse », Thèse de Magister, université de Sétif (1994).
- [27] INRS, Fiche Toxicologique N°52, Edition (1997).
- [28] M.F. Announ, K. Chaou, « Modélisation par les plans d'expérience d'un procédé d'oxydation électrochimique du méthylorange sur une électrode de MnO<sub>2</sub>/Ti », mémoire de master, université de Bejaia (2018).
- [29] N. Bonnard, Jargot. D et all.

## ***Référence bibliographiques***

- [30] M.H.Lechasseur, Développement d'électrodes à base d'oxyde de manganèse ( $MnO_2$ ) pour application dans une supercapacité électrochimique, Université du QUEBEC à MONTREAL,2010.
- [31] M.Moreno, synthèse en phase gazeuse de nanoparticules de carbone par plasma hors équilibre, Ecole des Mines de Paris,2006.
- [32] Christophe.Magdelaine,*comment et pourquoi collecter et recycler les piles usagées*. Disponible sur : [www.notre-planete.info](http://www.notre-planete.info).(2017).
- [33] C. Emmengger « Nanostructure de carbone comme composants pour le stockage d'énergie dans les condensateurs électrochimiques a double couche » Thèse de doctorat, université de fribourg, suisse (2002).
- [34] K.R. Prasad, N.Miura « Potentiodynamically deposited nanostructured manganese dioxide as electrode material form electrochemical redox supercapacitors », J. Power sources. 135 (2004) 354.
- [35] C. Gabrielli, Technique de l'ingénieur, PE2 210.
- [36] Abada Imene, Contribution à l'étude de la valorisation de  $MnO_2$  des piles usagées, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi-Bordj bouArreridj,2012-2013.
- [37] D. Landolt , « Corrosion et Chimie des Surfaces des Métaux », Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne (1993).
- [38] Neal Leddy, CMA Postgraduate Analytical Workshop 2010.
- [39] M. Adrien, « Oxydes de manganèse et ses composites à base de nanotubes de carbone ou de graphène pour la réalisation de super condensateurs », thèse de doctorat, l'université François – Rabelais de Tours (France) (2016).

## **Conclusion Générale**

Le but essentiel de notre travail est le recyclage du bioxyde de manganèse  $MnO_2$  des piles usagées, et leur activation, et son réutilisation dans les piles électrochimiques alcaline - dioxyde de manganèse ( $Zn-MnO_2$ ), et d'étudier les réactivités électrochimiques des différentes variétés de  $MnO_2$  à savoir :  $\alpha, \beta-MnO_2$  qui synthétisés par voie chimique (CMD) et  $\gamma-MnO_2$  par voie électrochimique (EMD) à partir de nitrate de manganèse ( $Mn(NO_3)_2$ ) de laboratoire et à partir de nitrate de manganèse des déchets des piles usagées.

Le recyclage des piles et batteries est essentiel afin de récupérer les métaux toxiques, rares ou ayant une valeur économique. Il existe principalement deux types de procédés pour le traitement des piles et batteries : l'hydrométallurgie et la pyrométallurgie. Les deux procédés relèvent du génie chimique et consistent en plusieurs manipulations visant à séparer et à purifier les composants des piles. La pyrométallurgie est un procédé métallurgique thermique utilisé pour séparer et récupérer des métaux. Le procédé consiste à faire subir aux piles et batteries un traitement à haute température, suivi d'un raffinage en plusieurs étapes. L'hydrométallurgie est une technique d'extraction des métaux qui comporte une étape où le métal est solubilisé pour permettre sa purification. Il est maintenant très nécessaire de mener une campagne de sensibilisation des citoyens, y compris des enfants, sur la nécessité et l'importance de collecter, recycler et valoriser les piles pour trois raisons, qui sont::

Economiser les ressources naturelles de métaux entrant dans la Composition des piles : zinc, manganèse, cadmium..., Récupérer ces matières Premières et les réintroduire dans le circuit de fabrication des piles, c'est agir Pour le développement durable ; Diminuer le volume des ordures ménagères, véritable enjeu écologique Pour notre planète ; Éviter le risque potentiel de pollution quand les piles sont rejetées dans la nature. Le recyclage est une nécessité pour réutiliser l'énergie, et éviter le gaspillage.

Dans cette mémoire, un procédé hydrométallurgique a été choisi afin de récupérer, recycler du bioxyde de manganèse (récupération de Mn se forme de  $MnO_2$ ) contenus dans les piles  $Zn-MnO_2$  usagées, par précipitation chimique dans le but de protéger l'environnement vue les piles usagées dans les ordures ménagères sont devenues un grave problème environnemental, et de récupérer le bioxyde de manganèse pour une éventuelle réutilisation. Malgré, cette technique (hydrométallurgie) utilise peu d'énergie et beaucoup de réactifs, mais ne pollue pas l'atmosphère et nécessite un traitement chimique complémentaire pour aboutir à des métaux réutilisables dans l'industries.

## Liste des abréviations

**Accus** : Accumulateurs

**AMD** : Dioxyde de manganèse activé

**AND** : L'Agence nationale des déchets

**BASIAS** : Base des Anciens Sites Industriels et Activités de Service

**BET** : Brunauer, Emmett et Teller

**BRGM** : Bureau de Recherches Géologiques et Minières

**C.E.T** : Centre d'enfouissement technique

**CE** : Contre Electrode

**CMD** : Dioxyde de manganèse obtenu par voie chimique

**DAS** : Déchets d'activités de soin

**DH** : Déchets Hospitaliers

**D<sub>H+</sub>** : Coefficients de diffusion

**DHR** : Déchets à haut risque

**DIB** : Déchets industriels banals

**DIS** : Déchets industriels spéciaux

**DRX** : Diffraction des rayons X

**DTQD** : Déchets toxiques en quantités dispersées

**DUS** : Déchets Urbains Solides

**EDS** : Energy Dispersive Spectrometer

**E<sub>f</sub>** : potentiel final

**E<sub>i</sub>** : potentiel initial

**EMD** : Dioxyde de manganèse obtenu par voie électrochimique

**ER** : Electrode de référence

**ESB** : l'encéphalopathie spongiforme bovine

**ESS** : Electrode sulfate mercurieux saturée en sulfate de potassium

**ET** : Electrode de travail

**f.é.m.** : La force électromotrice

**GITT** : Galvanostatic Intermittent Titration Technic

**HAP** : hydrocarbures aromatiques polycycliques

**HF** : haute fréquence

**MEB** : Microscopie Electronique à Balayage

**NA** : Le Noire D'Acétylène

**NMD** : Natural Manganèse Dioxyde

**OM** : Ordures ménagères

**OMS** : Organisation Mondiale de la Santé

**PA** : piles et accumulateurs

**PB** : piles et batteries

**PCB** : Poly-Chloro Bi-vinyle

**PE** : Petit Entreprise

**PPP** : principe du pollueur-payeur

**PS** : polystyrène

**PVC** : Polychlorure de vinyle

**R** : La résistance interne

**SIE** : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

**USGS** : United States Geological Survey

## Liste des figures

Figure I-1 : Hiérarchie de la gestion des déchets solides.....	21
Figure I-2 : Courbe théorique d'évolution de la température et du pH au cours du compostage d'après Mustin (1987) .....	23
Figure I-3 : Schéma d'une pile Alcaline au dioxyde de manganèse.....	31
Figure I-4 : schéma d'une pile saline au chlorure de zinc.....	33
Figure I-5 : schéma d'une pile saline au chlorure d'ammonium.....	33
Figure I-6 : schéma représente un Pile Nickel-hydrure de métal (Ni-MH).....	34
Figure I-7 : schéma représente d'une pile Lithium-Ion (Li-Co, Li-Mn ou Li-Ni).....	35
Figure I-8 : schéma représente pile rechargeable au nickel-cadmium.....	36
Figure I-9 : schéma représente pile au Li- primaire (non rechargeable).....	37
Figure I-10 : Résistance interne d'une pile ou accumulateur.....	46
Figure II-1 : Diagramme de Pourbaix du système Mn-H <sub>2</sub> O, à 25°C.....	59
Figure II-2 : Structure cristallographique de la bixbyite.....	65
Figure II-3 : Structures cristallines de la chalcophanite ZnMn <sub>3</sub> O <sub>7</sub> .3H <sub>2</sub> O (A) et de la birnessite δ-MnO <sub>2</sub> (B).....	65
Figure II-4 : Structures cristallines de la pyrolusite β-MnO <sub>2</sub> (A) et de la todorokite (Ca, Na, K) (Mn, Mg <sup>2+</sup> ) <sub>6</sub> O <sub>12</sub> , XH <sub>2</sub> O (B).....	66
Figure II-5 :(a) Structure cristallographique de la pyrolusite et (b) sa morphologie.....	67
Figure II-6 : (a) Structure cristallographique de la ramsdellite, (b) sa morphologie.....	68
Figure II-7 : Structure cristallographique de γ-MnO <sub>2</sub> , (b) sa morphologie.....	69
Figure II-8 : Structure de la birnessite en couches.....	69
Figure II-9 : structure de la cryptomelane à l'ammonium.....	70
Figure III-1 : représente les piles de marque Laser Gold.....	79

Figure III-2 : représente le Ph-mètre (ph 210).....	80
Figure III-3 : représente l'état de la neutralisation des eaux de l'avage.....	80
Figure III-4 : représente la filtration de la masse noire.....	81
Figure III-5 : représente la masse noire après séchage et broyage.....	81
Figure III-6 : représente le procédé de récupération de MnO <sub>2</sub> des piles de marque Laser-Gold.....	82
Figure III-7 : Procède de synthèse de $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> chimique à partir de Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> de laboratoire et Mn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> des piles usagées.....	84
Figure III-8 : Procède de synthèse de $\beta$ -MnO <sub>2</sub> chimique à partir de Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> de laboratoire et Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> des piles usagées.....	85
Figure III-9 : Voltampérogramme cyclique pour un couple Ox-Red réversible.....	87
Figure III-10 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation de potentiel sinusoïdale.....	90
Figure III-11 : Diagramme de Nyquist.....	91
Figure III-12 : Diagramme de Bode.....	91
Figure III-13 : Diagramme de Randles.....	92
Figure III-14 : représente le dispositif expérimental.....	94
Figure III-15 : Linéarisation de l'équation de B.E.T.....	97

## Liste des tableaux

Tableau I-1 : présente la composition générale des piles alcalines.....	32
Tableau I-2 : Danger des métaux contenus dans les piles usagées pour la santé de l'homme et de l'environnement.....	44
Tableau I-3 : Récapitulatif des avantages et des inconvénients de trois grandes familles de Traitement des déchets de piles.....	52
Tableau I-4 : représente la technique de traitement et de recyclage adéquate pour chaque type de pile.....	54
Tableau II-1 : Structures cristallines des oxydes de manganèse.....	71
Tableau II-2 : Les différents potentiels des demi-réactions de réductions du manganèse.....	73

## Annexe

- **Emballage** : dispositif destiné à assurer le conditionnement, la protection, le transport, le stockage et la promotion des produits ou des matériels qu'il renferme.
- **Déchèterie** : espace aménagé où le particulier dépose les déchets non collectés par le service public dans des conteneurs affectés par type de matériaux (ferrailles, verres, plastiques, piles et batteries, huile, gravats, papiers carton ....) afin de permettre leur sélection, leur récupération et leur recyclage.
- **Centre de stockage** : lieu de stockage des déchets.
- **Centre de tri** : installation industrielle où les déchets sont triés et conditionnés conformément au cahier des charges de l'usine de recyclage ou à des PTM.
- **La collecte sélective** : Récupérer un déchet, c'est le sortir de son circuit traditionnel de collecte et de traitement. Par exemple, mettre des bouteilles ou des journaux dans un conteneur spécial, au lieu de les jeter à la poubelle. La récupération, qui suppose une collecte séparée ou un tri, se situe en amont de la valorisation qui consiste, d'une certaine façon, à redonner une valeur marchande à ces déchets. La valorisation s'effectue par divers moyens.
- **La valorisation énergétique** : consiste à utiliser les calories contenues dans les déchets, en les brûlant et en récupérant l'énergie ainsi produite pour, par exemple, chauffer des immeubles ou produire de l'électricité.
- **Les métaux lourds** (plomb, mercure, cadmium...) sont les éléments métalliques de masse volumique élevée (supérieure à 5 grammes par cm<sup>3</sup>) présents naturellement - mais en quantités très faibles - dans les sols, l'eau et l'air. Ce sont les seuls métaux à avoir des propriétés chimiques et électriques intéressantes.
- **Le développement durable** : ce concept a été défini en 1987 à la suite d'un constat : si le développement des activités humaines est uniquement motivé par la création de richesses, accentuant les différences entre les riches et les pauvres et au détriment des ressources naturelles de notre planète, alors ce développement ne pourra pas se poursuivre éternellement. Un développement durable est un développement qui s'efforce de répondre aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre à leurs besoins. L'enjeu est double : solidarité entre les générations (préserver les ressources et l'état de la planète pour ceux qui viendront

après), mais également entre les peuples (partager les richesses et ne pas laisser se creuser les écarts entre riches et pauvres, Nord et Sud).

## Résumé

L'objet du présent travail est d'étudier la réactivité électrochimique du bioxyde de manganèse qui utilise dans les piles, les différentes variétés synthétisées soit par voie chimique ( $\alpha$ ,  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ ), soit par voie électrochimique ( $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ ) à partir de la masse active des piles usagées.

Les déchets de batteries et de piles usagées utilisées dans la vie quotidienne se caractérisent par une très grande diversité tant dans leur composition que dans leur utilisation. Les batteries les plus fréquemment utilisées sont les suivantes : alcaline ( $\text{Zn-MnO}_2$ ), saline ( $\text{Zn-carbone}$ ). Le but essentiel de cette étude est concentré sur la récupération, activation du bioxyde de manganèse ainsi le recyclage des batteries  $\text{Zn-MnO}_2$  usées est très important afin de minimiser le risque de pollution de l'environnement, et de récupération des produits de valeur, ceci est fait en utilisant le procédé hydrométallurgique. La récupération du bioxyde de manganèse des batteries primaires épuisées ( $\text{Zn-MnO}_2$ ) est signalée. Les piles usagées (piles de marque Laser-Gold) ont été démantelées pour séparer les métaux précieux contenus des électrodes sous forme de poudre noire (la masse active). Cette dernière est lavée abondamment à l'eau distillée. Au cours de lavages (Neuf fois laver), nous avons procédé à la mesure du pH des eaux de lavage. Le pH varie dans une gamme allant de 4 à 7, la dernière valeur est celle de l'eau distillée. Au cours de lavage, on constate que, il y a une dissolution de l'électrolyte contenu dans la masse noire (les impuretés à savoir :  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) et le noir d'acétylène surnageant est éliminé par raclage. Les bioxyde de manganèse sont ensuite séchés à  $110^\circ\text{C}$  pendant 24h puis broyées puis tamisées. De cette façon, nous avons récupéré le bioxyde de manganèse.

**Mots clés :** dioxyde de manganèse, pile Leclanché, Réactivité électrochimique, diffraction de rayons x, déchets de piles, hydrométallurgie, récupération, recyclage.

### Abstract

The object of this work is to study the electrochemical reactivity of manganese dioxide which is used in batteries, and the different varieties synthesized either chemically ( $\alpha$ ,  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ ) or electrochemically ( $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ ).

This review is related to the process development for batteries and related waste. The review's Primary focus is the metal recovery and remediation of the following types of battery waste : alkaline ( $\text{Zn-MnO}_2$ ), saline ( $\text{Zn-carbon}$ ). The main goal of this study is to focus on the recovery and activation of manganese dioxide, thus recycling used  $\text{Zn-MnO}_2$  batteries is very important in order to minimize the risk of environmental pollution, and recovery of valuable products, this is made using the hydrometallurgical process. The recovery of the manganese dioxide from

the spent primary batteries (Zn-MnO<sub>2</sub>) is reported. Spent batteries were dismantled to separate the contained valuable metals of the cell electrodes in the form of black powder (the active mass). The latter is washed thoroughly with distilled water. During washes (Nine times washing), we measured the pH of the washing water. The pH varies in a range from 4 to 7, the last value is that of distilled water. During washing, it is found that there is a dissolution of the electrolyte contained in the black mass (the impurities namely : NH<sub>4</sub>Cl, ZnCl<sub>2</sub>) and the supernatant acetylene black is removed by scraping. The manganese dioxide is then dried at 110 ° C for 24 hours then ground and then sieved. In this way, we recovered the manganese dioxide.

**Keywords :** manganese dioxide, Leclanché battery, Electrochemical reactivity, x-ray diffraction, waste batteries, hydrometallurgy, recovery, recycling.