

SOMMAIRE

Introduction	6
Chapitre 1. RAPPORT BIBLIOGRAPHIQUE	7
1 GENERALITES SUR LES PILES ELECTRIQUES	7
1.1 Définition	7
1.2 Historique [11]	7
1.3 Utilisations [11].....	9
1.4 Piles jetables et piles rechargeables	10
2 THÉORIE DES PILES ELECTRIQUES [24]	11
2.1 Réactions aux électrodes	12
2.2 Réaction à l'électrolyte.....	12
2.3 Polarisation des piles	12
2.3.1 Définition	12
2.3.2 Phénomène de polarisation :	13
2.3.3 Piles a dépolarisant solide	13
3 ELECTRODE DE GRAPHITE DANS LES PILES ELECTRIQUES [6]	15
3.1 Cristallochimie du carbone graphite	15
3.2 Les graphites naturels [8]	17
3.3 Le graphite artificiel [18]	17
3.4 Importances du carbone graphite	19
4 GENERALITES SUR LE ZINC [17, 22]	21
4.1 Principes de production.....	21
4.2 Propriétés du zinc	22
4.3 Applications du zinc et ses dérivés	22

Chapitre 2. ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DES CONSTITUANTS DES PILES USEES	24
1 PRÉPARATION DES ECHANTILLONS	24
1.1 Caractéristiques des échantillons	24
1.2 Démontage de la pile.....	24
2 ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE	25
2.1 Rappel théorique sur les RX [14]	26
2.1.1 Interaction matière RX [25]	26
2.1.2 Théorie de l'émission des RX de fluorescence [4]	28
2.1.3 Analyse dispersive en énergie	30
2.2 Résultats expérimentaux	31
2.2.1 Préparation de l'échantillon pour les analyses	31
2.2.2 Résultat de l'analyse par EDX de la tige de graphite	31
2.2.3 Caractérisation par spectroscopie de fluorescence X du graphite	34
2.2.4 Caractérisation par spectroscopie de fluorescence X du cylindre de zinc	35
2.3 Comparaison des résultats d'analyses	37
3 CARACTERISATION CHIMIQUE	37
3.1 Rappels théoriques	37
3.1.1 Réaction acide base	37
3.1.2 Réaction d'oxydo-réduction	38
3.1.3 Réaction de précipitation	39
3.1.4 Réaction de formation de complexe	39
3.2 Résultats expérimentaux	40
3.2.1 Etude des réactions avec le cylindre de zinc	40
3.2.2 Etude de réaction sur la tige de graphite	44
3.3 Récapitulation des résultats expérimentaux	47
4 IMPACT DES PILES USEES SUR LA SANTE ET L'ENVIRONNEMENT	49
4.1 Effets des constituants des piles	49

4.2	Impact des piles usagées sur le sol	56
Chapitre 3. RECYCLAGE DES CONSTITUANTS DES PILES USAGEES		58
1	RECYCLAGE DES PILES ELECTRIQUES USAGEES	58
1.1	Les piles usagées à Madagascar [23]	58
1.2	Procédés de recyclage des piles usagées [2]	58
2	ESTIMATION DE LA QUANTITE DES COMPOSANTS DE PILES EPARPILLEE DANS LA NATURE PAR AN A MADAGASCAR	59
3	RECYCLAGE DU GRAPHITE	61
3.1	Fabrication de mine de crayon [26].....	61
3.1.1	Description d'un crayon mine	61
3.1.2	Expérimentation	61
3.2	Fabrication de charbon pour moteur électrique.....	64
3.3	Fabrication d'encre pour impression.....	64
3.3.1	Compositions et caractéristiques des encres [1]	65
3.3.2	Noir de carbone : pigment et colorant	65
3.3.3	Expérimentations	66
4	VALORISATION DU CYLINDRE DE ZINC	67
4.1	Valorisation du zinc brut	67
4.2	Valorisation des produits dérivés du zinc	67
4.2.1	Applications du $ZnSO_4$	67
4.2.2	Applications du $ZnCl_2$	68
5	RENTABILITÉ DU RECYCLAGE	68
5.1	Fabrication de mine de crayon	68
5.2	Fabrication d'encre.....	69
5.3	Production de sulfate de zinc	69
Conclusion générale		70

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	72
ANNEXES	74
LISTE DES TABLEAUX	80
LISTE DES FIGURES	81

GLOSSAIRE

- **Anémie** : diminution du nombre de globule rouges dans le sang se traduisant par une baisse de la quantité d'hémoglobine contenue dans l'unité de volume de sang.
- **Apathie** : état d'insensibilité effective, d'indifférence et d'inertie dans les comportements.
- **Artériosclérose (Artérioclose)** : accumulation, avec l'âge, de calcium et de cholestérol dans la paroi du vaisseau sanguin.
- **Démence** : aliénation totale de l'esprit.
- **Fibrose** : tumeur bénigne formé uniquement par du tissus fibreux.
- **Maladie de Parkinson** : hypertonie, tremblement, hypersalivation, visage figé, voix monocorde, attitude générale figée du sujet.
- **Mutation (Mutagène)** : modification brusque d'un caractère héréditaire, survenant de l'ADN, pouvant être spontanée ou provoquée par des agents physique et chimiques, comme les ultraviolets.
- **Paralysies** : privation entière du sentiment de la motricité.
- **Phytoplancton** : source importante d'oxygène dans les mers et beaucoup d'animaux marins plus gros s'en nourrissent.
- **Tératogène** : étude de l'origine des malformations se produisant pendant les trois premiers mois du développement embryonnaire.

Introduction

L'une des plus importantes activités des industries dans les pays développés est la gestion des déchets. Celle-ci est justifiée par le fait que ces déchets contiennent des matériaux chimiques qu'on peut récupérer et revaloriser. De plus, le rejet incontrôlé de ces déchets peut polluer l'environnement et même nuire à la santé humaine. Ces déchets proviennent généralement des hôpitaux, des industries, des foyers domestiques, etc.

L'un des déchets les plus toxiques, le plus polluant et le plus riches en élément chimique est les piles usagées. On les aperçoit partout que ce soit en ville ou à la campagne. La mise en application des mesures conformes au contrôle de ces piles usagées est encore insuffisante dans les pays en voie de développement ; en outre, on n'en possède pas encore des techniques pour le recyclage de ces déchets.

Généralement, les piles contiennent des métaux lourds (mercure, plomb, cadmium, zinc, nickel) mais aussi d'autres fractions chimiques (graphite, manganèse, etc.). La revalorisation de ces fractions nécessite des traitements chimiques.

Ce mémoire intitulé : « RECUPERATION ET RECYCLAGE DES CONSTITUANTS DES PILES USAGEES » a donc pour but de récupérer l'électrode et l'enveloppe des piles afin de les revaloriser. L'électrode est constituée du graphite, et présente de nombreuses applications si nous ne citons que quelques unes : il est utilisé comme un lubrifiant dans les huiles moteurs, il sert de moule dans la fabrication des composés minéraux (les ferroalliages), il est également utilisé dans les mines de crayons, etc. Du côté du zinc, il peut être utilisé dans plusieurs domaines. Principalement, il est utilisé à la galvanisation des aciers. La galvanisation consomme 47 % du zinc exploité dans le monde. Il entre dans la composition de divers alliages (laiton, bronze, alliages légers).

Ce mémoire est présenté en trois parties. La première partie présentera des données bibliographiques sur les piles, le graphite et le zinc. La deuxième partie traitera les analyses physico-chimiques des constituants des piles, étape indispensable pour le recyclage. Et enfin, la dernière partie portera sur le recyclage de l'électrode et l'enveloppe des piles usagées.

Chapitre 1.

RAPPORT BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1. RAPPORT BIBLIOGRAPHIQUE

1 GENERALITES SUR LES PILES ELECTRIQUES

1.1 Définition

Une pile électrique est constituée de deux électrodes plongeant dans une solution qui fait office de conducteur électrique (électrolyte). Lorsqu'on relie les deux électrodes par un fil conducteur, le système ainsi obtenu transforme l'énergie d'une réaction chimique en énergie électrique. Les piles contiennent également des additifs (gélifiant, produit anticorrosion, etc.) [16].

1.2 Historique [11]

VOLTA, en 1800, a superposé entre trois baguettes de bois une rondelle de cuivre, une rondelle de zinc puis une rondelle en carton mouillé. Il en a empilé plus de soixante. Il a donné un nom à cet étrange appareil : ***pile***.

En touchant avec les doigts et en même temps les extrémités de la colonne, il sentait à travers son corps une secousse électrique.

Cette pile, nommée pile à colonne, présentait certains inconvénients. En effet, les rondelles en carton mouillé se desséchaient à cause du poids des éléments métalliques. Face à cela, VOLTA a utilisé des plaques de zinc et de cuivre dans des petits récipients en verre contenant un mélange d'eau et d'acide sulfurique (H_2SO_4). Les deux plaques contenues dans le récipient sont reliées par une petite bande en métal. Malheureusement, ces piles présentaient également un inconvénient : leur force décroît rapidement à cause d'un phénomène chimique complexe appelé polarisation ; le passage du courant est freiné par le dépôt de minuscule bulle d'hydrogène (H_2) sur le cuivre (Cu).

Antoine César BECQUEREL (1829) a inventé une pile évitant ce problème. C'est une pile à deux liquides séparés. Pour la construire, il a fabriqué un petit sac de Baudruche contenant de l'eau acidulée où il y a fait plonger et enfermer la plaque de zinc. Le tout est plongé dans un vase rectangulaire en cuivre rempli d'une solution saturée de sulfate de cuivre $CuSO_4$.

Le sac de Baudruche empêche le mélange des deux liquides et ne gêne pas les phénomènes électriques. Pourtant, ce sac présente un autre inconvénient car il est facilement cuit.

Après BECQUEREL, beaucoup d'autres inventeurs ont créé des piles toujours plus puissantes, plus constantes et moins encombrantes. Il y avait principalement :

- John Frédéric DANIELL (1790-1845) qui a remplacé **en 1836** la boudruche par un vase en terre de pipe poreuse. Ce dernier a le même rôle que la boudruche ;
- William Robert GROVE (1811-1896) a remplacé la lame de cuivre par du platine dans l'acide azotique **en 1838**.

En 1843, à cause du métal de platine qui est précieux et qui coûte cher, Robert Wilhem BUNSEN (1811-1899) remplace le platine par du charbon de cornue beaucoup moins coûteux. Le charbon est fabriqué avec une poudre fine de charbon fortement comprimée.

La pile électrique ainsi fabriquée est composée :

- d'un vase de verre rempli de solution au 1/10^{ème} d'acide sulfurique ;
- d'un cylindre creux de zinc ;
- d'un vase poreux rempli d'acide azotique ;
- et d'une plaque de charbon de cornue.

Dans le vase de verre est placé le zinc puis le vase poreux et au centre, le charbon.

La pile de BUNSEN a encore connu un inconvénient : on aperçoit un dégagement de vapeurs malodorantes et nocives.

Johan-Christian POGGENDORFF, en 1842 (1796 - 1877), physicien célèbre de l'université de Berlin, a remplacé l'acide azotique par une solution rouge orangée de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$).

En 1850, un ouvrier français a eu l'idée de supprimer la vase de terre poreuse. Il a mélangé de l'eau, de l'acide sulfurique et du bichromate de potassium. Les électrodes sont composées de deux lames de charbon de cornue et d'une lame de zinc AMALGAME (zinc bien nettoyé, plongé quelques instants dans du mercure).

En 1868, Georges LECLANCHE (1839-1882), ingénieur français, a créé une pile aux oxydes de manganèse (MnO_2). Elle est composée :

- d'une électrode positive : plaque de charbon qui plonge dans un mélange dépolarisant de bioxyde de manganèse broyé avec un volume égal de charbon de cornue
- d'une électrode négative : zinc

- d'un électrolyte : solution de chlorure d'ammonium. Elle est fixée (immobilisée) par de l'amidon, ce qui rend la pile transportable.

Les piles qui s'achètent de nos jours sont des piles de modèle Leclanché légèrement modifiées. Ces piles sont fabriquées en très grandes quantités dans les usines.

1.3 Utilisations [11]

Les piles sont utilisées dans de nombreuses applications : le GSM, les jeux électroniques, les lecteurs CD portables, la commande à distance pour télévision, la radio, la chaîne Hifi, l'alarme de voiture, les lampes de poche, etc.

On distingue deux catégories de piles :

- les piles à usage unique, nommées piles primaires, que l'on se jette après emploi ;
- et les piles rechargeables, appelées aussi piles secondaires ou accumulateurs.

Les piles se présentent sous deux formes :

- les piles à bouton : c'est une toute petite pile ronde et plate ;
- et les piles bâton : elle a une forme cylindrique ou rectangulaire ou encore, grosse ou aplatie.

Voici quelques types de piles qui diffèrent par la composition des électrodes et de l'électrolyte :

- **La pile zinc-carbone** ou pile Leclanché (primaire - bâton). Sa capacité de stockage est limitée et ne peut être utilisée que dans des appareils qui ne consomment que peu d'énergie (radio, calculette, télécommande, réveil, etc.) ;
- **La pile alcaline** (primaire - bâton, bouton) : elle est beaucoup plus performante que les piles zinc-carbone et possède une grande capacité de stockage. Ces piles sont utilisées dans les walkmans, les flashes, etc. ;
- **La pile au lithium** (primaire - bouton) : c'est une grande pile bouton très plate utilisée dans les montres, les balances, les calculettes, etc. ;
- **Les piles rechargeables NiCd** (secondaire-bâton) : Ce sont les piles rechargeables standards. Elles conviennent pour la plupart aux usages domestiques ;
- **Les piles rechargeables NiMH** : le cadmium a été remplacé par l'hydrogène, leur puissance et leur longévité sont supérieures à celles du NiCd. Elles se déchargent moins vite que les NiCd. En effet, elles ont une puissance énergétique qui dépasse 20 à 30 % de celle des piles rechargeables à base de cadmium. De plus, elles ne présentent pas d'effet mémoire, c'est-à-dire qu'elles peuvent être rechargées avant décharge complète sans que







cela ne réduise leur capacité maximale. Néanmoins, cette sorte de pile présente un désavantage ; elle ne supporte pas les températures supérieures à 45°C ;

- **Les batteries lithium-ions (Li-ions) :** elles ont une grande capacité pour un faible poids. Elles offrent jusqu'à 50 % d'énergie en plus que les batteries NiMH. Elles sont principalement utilisées pour les GSM, les ordinateurs portables, les caméscopes, etc. Les batteries Li-ions se chargent sur l'appareil proprement dit et pas sur un chargeur.

1.4 Piles jetables et piles rechargeables

Les inscriptions sur les emballages des piles (AAA, AA, LR(03), etc.) renseignent leur forme. Il s'agit du code ANSI (American National Standard Institute). Il existe également le code IEC (International Electrotechnical Commission). Le tableau 1 donne les codes de distinction entre les piles jetables et les piles rechargeables.

Tableau 1 : Codes de distinction entre piles jetables et piles rechargeables

Appellation commerciale	Formes	Code des piles jetables		Code pile rechargeable
		Code ANSI	Code IEC	Code IEC
Crayon		AAA	(L)R3	RC3
Mignon (pentlight)		AA	(L)R6	RC6
Baby		C	(L)R14	RC14S
Mono		D	(L)R20	RC20
Bloc 9 V		PP3	6(L)F22	RC22
Plate 4, 5 V			3(L)R12	

Le « L » est pour les piles alcalines, le « RC » pour les piles rechargeables et le « F », les piles parallélépipédiques.

Par exemple, la pile PEONY (ALCALINE) est appelé AAA par le code ANSI tandis qu'avec le code IEC, elle est connue sous l'appellation LR(03).

Le tableau 2 montre les différentes distinctions pour les piles bâtons jetables.

Tableau 2 : Distinction des piles bâtons jetables

Sorte de piles	Indication sur l'emballage
Zinc-carbone	'zinc-carbone' 'zinc' 'R**' ou 'UM*'
Alcaline	'Alcaline' 'LR**' ou 'AM**'

Exemple :

Pour la pile dénommée YARICO ; les codes inscrits sont : « AA » pour le code ANSI, « R6 » pour le code IEC et UM-3 qui marque que c'est une pile zinc carbone.

2 THÉORIE DES PILES ELECTRIQUES [24]

Pour comprendre le fonctionnement des piles électriques, considérons la figure 1 qui correspond à une pile à deux liquides du type Daniell :

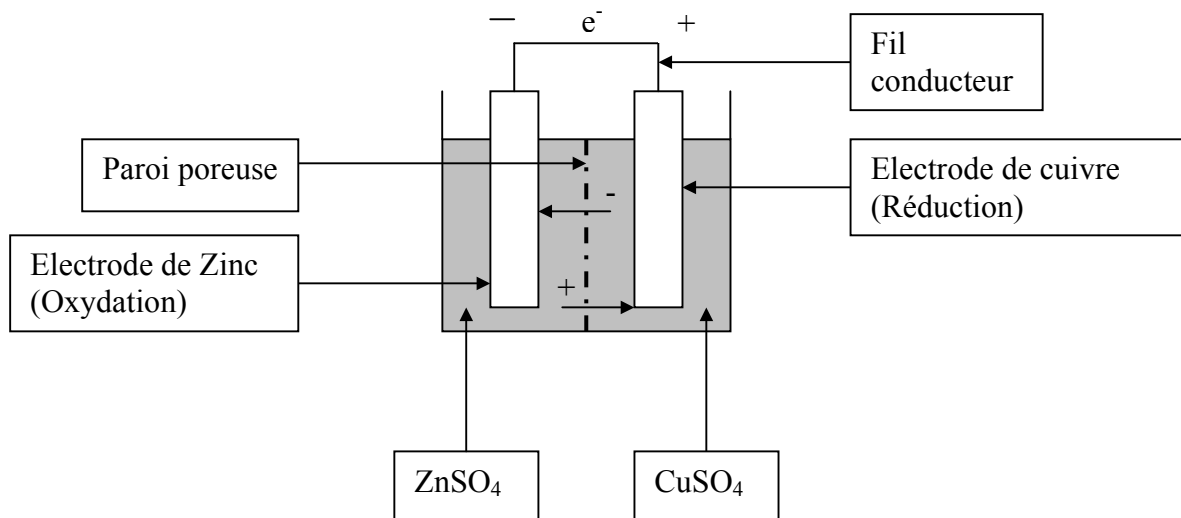


Figure 1 : Pile DANIELL

En étudiant les phénomènes chimiques dans cette pile, nous avons :

- des réactions au niveau des électrodes ;
- des réactions au niveau de l'électrolyte ;
- et la polarisation des piles.

2.1 Réactions aux électrodes

A travers le fil conducteur extérieur (figure 1), des électrons circulent depuis le pôle négatif vers le pôle positif. Une réaction de réduction sur la cathode (électrode positive) en contact avec l'électrolyte se produit lorsque les électrons y parviennent. Ces électrons ont donné lieu à une réaction d'oxydation à l'anode (électrode négative).

Les réactions sont les suivantes :

- réduction sur la lame de cuivre



- oxydation sur la lame de Zinc



On a d'une part une dissolution de l'électrode de zinc, et d'autre part, un dépôt de cuivre sur la cathode.

La réaction globale dans la pile est donc :



La masse de la lame de cuivre augmente tandis que la concentration en sulfate de cuivre diminue.

2.2 Réaction à l'électrolyte

Les anions et les cations se déplacent en sens inverse. Cela est due à l'influence du champ électrique entre les électrodes.

2.3 Polarisation des piles

2.3.1 Définition

Des modifications se produisent sur les électrodes lorsque la pile débite un courant. On dit qu'une pile est **polarisée** lorsqu'elle constitue une chaîne électrochimique dont les extrémités

(électrodes) sont différentes. Dans ce cas, la pile est dite **polarisable**. Dans le cas contraire, elle est **impolarisable**.

Par exemple :

- pour la pile Daniell, la chaîne $\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 \parallel \text{ZnSO}_4 \mid \text{Zn}$ est une chaîne impolarisable ;
- pour la pile de VOLTA, la chaîne, $\text{Cu} \parallel \text{H}_2\text{SO}_4 \parallel \text{Zn}$ est une chaîne polarisable.

2.3.2 Phénomène de polarisation :

D'une manière générale, la polarisation est due à l'accumulation des produits aux électrodes lors des réactions électrochimiques qui ont lieu au cours du fonctionnement d'une pile sur l'une ou les deux électrodes. Il s'agit le plus souvent de l'hydrogène H_2 qui apparaît au pôle positif. Cela donne naissance à une force contre-électromotrice à la surface de la cathode. Par conséquent, la force électromotrice de la pile va diminuer et l'intensité du courant s'affaiblit pour atteindre une valeur pratiquement nulle. Pour que la pile soit performante, il faut éliminer de façon continue ces produits de réaction qui sont responsables de la polarisation. Pour cela, on fait appel à divers composés chimiques appelés **dépolarisants**.

On distingue deux catégories de pile à dépolarisant :

- la pile à dépolarisant gazeux qui utilise l'oxygène de l'air ;
- et la pile à dépolarisant solide ou liquide qui est la plus utilisée.

2.3.3 Piles a dépolarisant solide

La plupart des piles utilisées actuellement sont des piles basées sur le modèle de Leclanché. Le dépolarisant le plus répandu est le bioxyde de manganèse (MnO_2). Il s'agit de piles sèches au bioxyde de manganèse.

La figure 2 montre les divers constituants de la pile sèche.

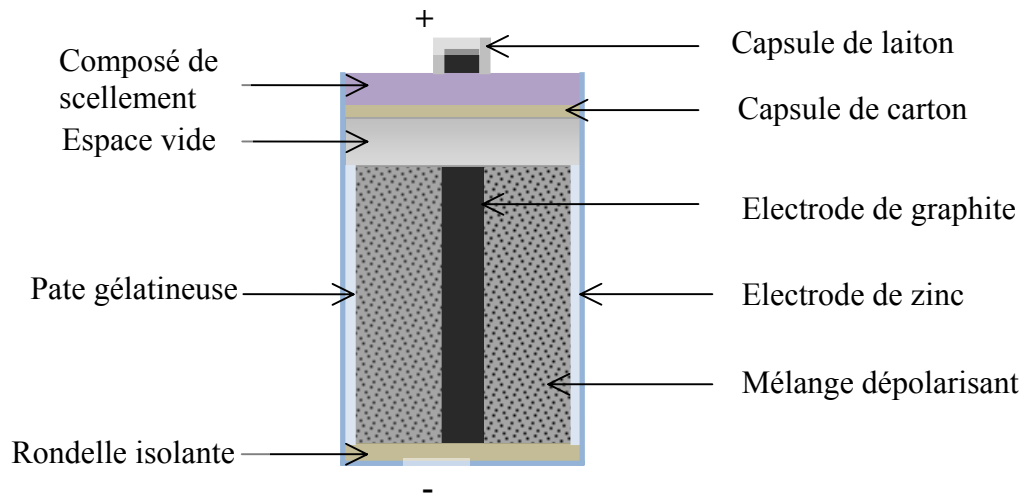


Figure 2 : Les divers constituants de la pile sèche

Dans cette figure, l'électrode de graphite est entourée du mélange dépolarisant de bioxyde de manganèse et de graphite. La couche de pâte gélatineuse, imprégnée d'électrolyte, est placée entre le dépolarisant et l'anode en boîtier de zinc. Le composé de scellement joue le rôle d'obturateur du haut de la pile.

Le bioxyde de manganèse possède une conductibilité assez faible. Il est nécessaire de le mélanger avec du graphite pulvérisé ou plus couramment du noir d'acétylène. Ce dernier est employé dans le dépolarisant car il est capable de maintenir une plus grande quantité d'électrolyte. La poudre ainsi obtenue est imprégnée de chlorure d'ammonium et comprimée autour de la tige de graphite de façon à réaliser un cylindre aux dimensions requises.

La pâte gélatineuse est composée d'environ une partie de farine et de deux parties d'amidon de maïs imprégné d'une quantité suffisante d'électrolyte. En moyenne, elle comporte 65 % d'eau, 26 % de chlorure d'ammonium et 9 % de chlorure de zinc. Le composé de scellement est un brai ou une cire versée au dessus de la rondelle de carton enfilée sur la tige centrale de graphite.

Les piles classiques (piles salines, ou acides par opposition aux piles alcalines) dont le prototype a été imaginé par Leclanché en 1866 répondent à la chaîne suivante :

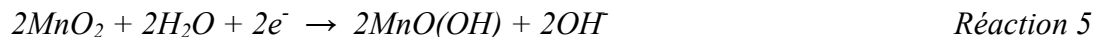


Lorsqu'on relie les deux pôles de la pile, des réactions d'oxydoréduction, provoquant la circulation des électrons, se produisent aux électrodes.

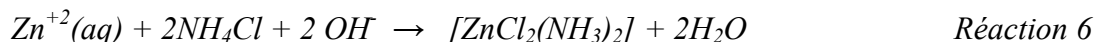
- **A l'anode (-) :** une réaction d'oxydation de l'électrode de zinc se produit ;



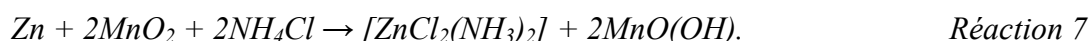
- **A la cathode (+) (électrode de graphite) :** une réaction de réduction de l'oxyde de manganèse ;



- **dans l'électrolyte :** une réaction de formation de complexe est obtenue



Soit la réaction globale :



Le zinc à l'anode cède ses électrons et le graphite à la cathode les conduit à l'intérieur de la pile où ils sont consommés par du manganèse.

Les produits qui apparaissent aux seconds membres des réactions 4 et 5 vont eux même se combiner puisque le composé final que l'on obtient après fonctionnement de la pile est l'héaérolite, **ZnOMn₂O₃**.



Ce produit est connu après analyse par la méthode de diffraction des rayons X [16], [11].

3 ELECTRODE DE GRAPHITE DANS LES PILES ELECTRIQUES [6]

La chimie minérale étudie les composés minéraux. Ces composés sont formés de nombreux éléments chimiques à commencer par l'hydrogène jusqu'à l'uranium, le dernier élément naturel. Parmi ces éléments, on peut citer l'élément carbone de symbole chimique C et de numéro atomique $Z = 6$. Le carbone présente plusieurs variétés cristallines. Nous avons le carbone diamant C(d), le carbone graphite C(g), le carbone amorphe, etc.

3.1 Cristallochimie du carbone graphite

Les carbones graphites, que l'on symbolise par C(g), sont des cristaux dont les liaisons chimiques sont de même nature (cristaux isodesmiques). Le type de liaisons est covalent. Le graphite, comme le diamant, est du carbone pur. Le système cristallin est hexagonal, c'est-à-dire que les atomes de carbone forment des pavages parallèles d'hexagones au sein desquels, ils sont assez fortement liés. Par contre, la force des liaisons chimiques entre deux pavages voisins est plus faible.

La figure 4 montre la représentation spatiale du graphite :

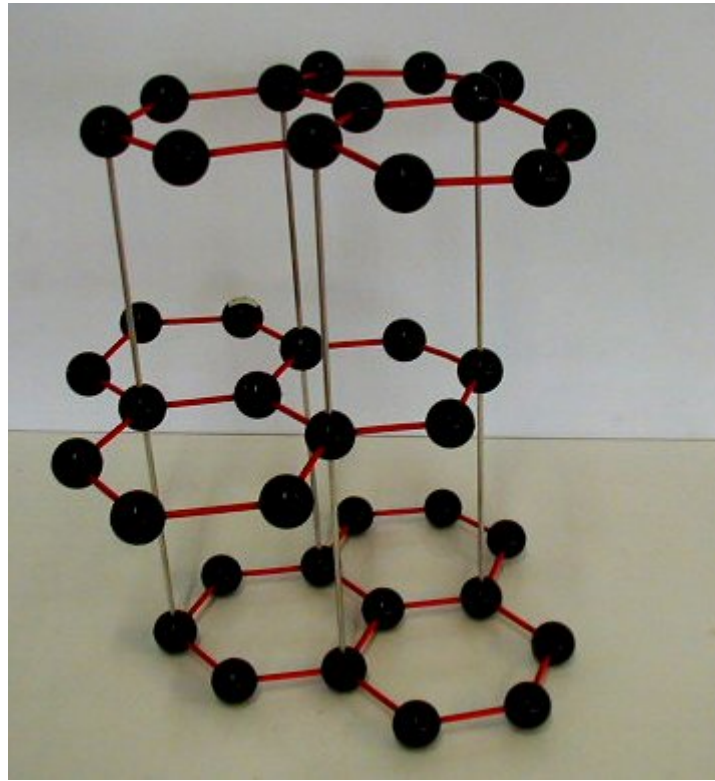


Figure 3 : Représentation spatiale du graphite

Les paramètres cristallins du C(g) sont représentés dans le tableau 3 :

Tableau 3 : Les paramètres cristallins du cristal de carbone graphite C(g)

a	b	c	α	β	γ
1,40 Å	1,40 Å	3,85 Å	90°	90°	60°

Les atomes de carbone se situent :

- aux sommets de l'hexagone ;
- au milieu des deux faces ;
- et au centre des trois triangles inscrits dans l'hexagone médian.

Les liaisons C-C dans les hexagones ont une longueur de 0,142 Å et les pavages sont distants de 0,350 nm. Le graphite a une densité de 2,26. La structure lamellaire fait que le graphite se sépare facilement en feuillets. De plus, le graphite possède un angle de liaison C-C de 120°. On admet ainsi que le carbone adopte le type d'hybridation sp^2 . Trois des liaisons de valence sont engagées dans trois liaisons C-C faisant entre elles des angles de 120°. Il reste donc un

quatrième électron de valence des orbitales 2pz qui peut être mobile et qui fait que le C(g) conduit le courant électrique.

Les graphites se présentent sous deux formes :

- les graphites naturels ;
- et les graphites artificiels.

3.2 Les graphites naturels [8]

Les graphites naturels sont extraits dans les mines. A Madagascar, le graphite se trouve, dans la plupart des cas, en paillettes dans des paragneiss divers : les micaschistes, le gneiss, le rhondalite, le leptynite et dans des migmatites. Les couches de graphite sont nombreuses et parfois épaisses. L'épaisseur peut atteindre jusqu'à 10 à 20 mètres.

Le raffinage, qui se fait par flottation résultant de la réduction du minerai en morceau, permet d'obtenir une teneur en carbone variant de 80 à 98 %.

3.3 Le graphite artificiel [18]

Le graphite artificiel est obtenu pour la première fois en 1842 par Robert Wilhem BUNSEN (1811-1899), un professeur d'université d'HEIDELBERG dans l'ouest de l'Allemagne.

Le graphite artificiel est obtenu par chauffage du charbon de houille. E.G. ACHESON, en 1895, avait mis au point la production industrielle du graphite par four électrique. Principalement, les matières premières utilisées sont le coke de pétrole, les cokes de brai, l'anhracite calciné et les graphites récupérés lors de l'usinage de pièces en graphite, également recyclés.

Le procédé de fabrication du graphite artificiel comprend plusieurs étapes dont la pyrolyse, l'imprégnation primaire et la graphitisation.

- **Pyrolyse (cuisson) :** la pyrolyse (décomposition thermique des substances en l'absence d'agents chimiques extérieurs) des substances organiques tel que les houilles, le pétrole, les polymères, les hydrocarbures, les brais (obtenus par distillation des goudrons), permet d'obtenir ces matières premières. La pyrolyse est donc une phase de cuisson.

Cette décomposition thermique conduit :

- à l'élimination des matières volatiles dans les matières premières ;
- à la rupture des liaisons dans les hydrocarbures ;
- à l'élimination des hydrogènes.

D'une manière générale, la pyrolyse est effectuée par chauffage progressif jusqu'à environ 1000°C de ces matières premières. Les fours utilisés sont des fours à chambre ou à sole mobile. La vitesse de chauffage ne doit pas dépasser le 1°C par heure.

Lorsqu'une phase liquide marquant le ramollissement des matières premières est formée, la cokéfaction a lieu. Le coke et les produits carbonés aptes à la graphitisation sont ainsi obtenus. Cette phase liquide facilite la mobilité des molécules et entraîne aux molécules aromatiques polycondensées à s'orienter en couches parallèles, favorables à la formation du graphite tridimensionnel. Les microcristaux de graphites sont de l'ordre de quelques nanomètres.

Voici un exemple de la composition du coke :

- 88 % de carbone ;
- 9 % de cendre ;
- 1,7 % d'eau ;
- et 1,3 % d'azote.

- **Imprégnation primaire** : après pyrolyse, des porosités se créent au produit obtenu. Pour minimiser cette porosité, on fait subir au produit une imprégnation primaire. L'imprégnant est en générale du brai de houille. L'imprégnation, qui se fait entre 150 et 180°C, est réalisée dans des autoclaves sous une pression de 8 à 30 bars ; les pièces à imprégner ont été préalablement dégazées sous vide. Cette étape permet de gagner environ 30 % en volume.

- **Graphitisation** : la graphitisation consiste à chauffer le produit vers 2750°C. Le chauffage est réalisé par effet Joule dans des fours Acheson ou unifilaires ou par induction (pour les produits de faible dimension).

Lorsque le chauffage est réalisé par effet Joule, les pièces doivent être en contact les unes des autres ou également liées par de la poudre de graphite.

Lors de la graphitisation :

- Le calorifugeage du four est assuré par de la poudre de produit de carbone ;
- Le calorifugeage peut représenter 3 à 7 fois la masse des pièces à graphitiser ;
- Le cycle de graphitisation dure 1 à 3 semaines dont 8 heures à 3 jours se fait sous tension.

Pour des utilisations ultérieures, les produits obtenus après graphitisation peuvent subir des :

- imprégnations secondaires par des résines, des métaux, des verres, du pyrocarbone ou par du phosphate d'aluminium. Cette étape supplémentaire diminue l'oxydation des anodes destinées à l'électrometallurgie de l'aluminium ;
- purifications qui consistent à éliminer (à l'aide d'halogènes) du vanadium, et du sodium par traitement thermique. Des revêtements protecteurs (SiC) peuvent être également réalisés.

3.4 Importances du carbone graphite

Les graphites artificiels ont une propriété mécanique plus intéressante que les graphites naturels, d'où leur importance dans plusieurs domaines (les industries, les recherches, etc.)

Les graphites peuvent être utilisés comme :

- **électrode pour les fours à arc** : l'arc électrique, produit entre les électrodes en graphite, apporte la chaleur destinée à fondre ou à réduire la charge du four. Dans ce cas, deux types de four sont identifiés : les fours à fusion et les fours à réduction ;
 - les fours à fusion (figure 4) pour la production d'acier (25 % de la consommation totale d'électrodes), des réfractaires électrofondus, d'abrasifs (corindon...) ;
 - et les fours à réduction : l'électrometallurgie dans les fours à fusion permet de produire des ferroalliages, du silicium, du phosphore, etc. ;

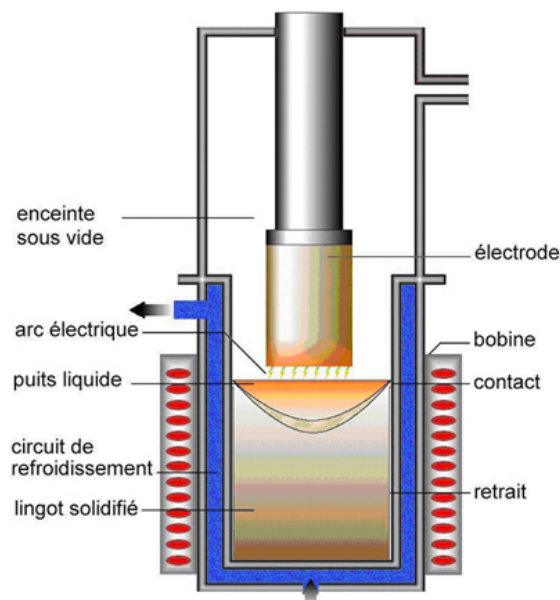


Figure 4 : Four à fusion

- **anode pour l'élaboration de l'aluminium** (électrometallurgie de l'Aluminium) ;
- **anticathodes** : elles sont pratiquées dans les tubes à RX de radiologie ;

- **balais pour moteur électriques et générateurs** (figure 5) : le graphite autolubrifie la surface métallique ;



Figure 5 : Balai en charbon

- **moules** (figure 6) : les moules en graphite sont utilisés pour mouler des pièces de verrerie, pour souder des rails par aluminothermie grâce à l'excellente tenue aux chocs thermiques du graphite ;



Figure 6 : Creuset en graphite pour moulage

- **matériau résistant à la corrosion** pour les creusets, les conduits, les parois réfractaires puisqu'il est infusible ; il sert également de mines de crayons (figure 7), de colorant (pigments noirs), le graphite très purifié sert de modérateurs de neutrons dans les réacteurs nucléaires ;



Figure 7 : Graphite pour les crayons

- **électrode conductrice (figure 8) :** on l'aperçoit habituellement dans les piles électriques.



Figure 8 : Electrode en graphite

4 GENERALITES SUR LE ZINC [17, 22]

Le zinc est le trentième élément chimique du tableau périodique. Sa masse molaire est de $65,38 \text{ g mol}^{-1}$; sa température de fusion est de 419°C et son point d'ébullition s'élève jusqu'à 918°C .

Les minerais de zinc les plus importants sont la calamine et la blende. A l'abri de l'air, l'oxyde de zinc est réduit par le charbon.

4.1 Principes de production

Le zinc se situant dans l'écorce terrestre, apparaît principalement sous forme de sulfure (blende). On peut également apercevoir d'autres formes du zinc telles que la smithsonite (ZnCO_3), l'hémimorphite ($\text{Zn}_4[\text{OH}_2\text{Si}_2\text{O}_7]\text{H}_2\text{O}$) ou l'hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$). Généralement, il est produit suivant le procédé hydrométallurgique. Ce procédé comporte quatre étapes :

- l'enrichissement et le grillage du minerai ;
- l'extraction du zinc soluble par fusion et lessivage du concentrât à l'acide sulfurique ;
- la purification ;

- et le raffinage électrolytique.

Le zinc peut être également produit par le procédé pyrométallurgique : le minerai est aussi grillé afin d'obtenir l'oxyde de zinc. A 1100°C, l'oxyde de zinc est combiné à du coke ou du charbon pour donner naissance à du zinc métal.

Enfin, le zinc provient des minerais de plomb dans lesquels il est toujours associé au cadmium.

4.2 Propriétés du zinc

Le zinc cristallise dans le système régulier et dans le système hexagonal. Il a un éclat métallique parfait, une teinte blanche bleuâtre et une texture lamelleuse. Le tableau 4 résume les propriétés du zinc.

Tableau 4 : Propriétés du zinc

<i>Expériences</i>	<i>Comportement du zinc</i>
<ul style="list-style-type: none"> ▪ A la température ordinaire, 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ le zinc est assez cassant. ▪ il ne décompose pas l'eau.
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Chauffé au dessus de 100°, 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ le zinc est parfaitement souple et flexible, il peut être laminé et étiré en fils.
<ul style="list-style-type: none"> ▪ A 200°, 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ il redevient cassant.
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Vers 543° dans le vide parfait, 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ il distille.
<ul style="list-style-type: none"> ▪ A l'air, 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ il s'oxyde superficiellement et devient gris.
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Par chauffage jusqu'à ébullition et en présence de l'air, 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ il s'enflamme et brûle. Il émet une lumière blanche en se convertissant en ZnO.
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dans l'acide sulfurique étendu, 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ le zinc pur se dissout.
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Par addition de sels de métaux lourds (chlorure de platine, chlorure ferrique, etc.), 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ sa dissolution est favorisée. Ces métaux se précipitent sur le zinc.

4.3 Applications du zinc et ses dérivés

Le zinc, selon son état physique, présente des applications diverses.

- Le zinc en lame est employé pour :

- les revêtements de protection des métaux contre la corrosion (galvanoplastie, métallisation, traitement par immersion) ;
 - la construction immobilière, les équipements automobiles et les chemins de fer ;
 - le moulage des objets d'arts ;
 - la construction des piles électriques
 - et la fabrication de certains alliages (laiton, tombac, bronze de monnaies, etc.).
- Le zinc en poudre est utilisé :
- pour la peinture (pour protéger le fer) ;
 - comme agent réducteur énergétique (préparation de la benzidine, de la cuve indigo) ;
 - et comme agent réducteur en chimie organique et comme réactif en chimie analytique.

Une pile est constituée principalement de carbone graphite, de zinc et de bioxyde de manganèse, néanmoins, beaucoup d'autres éléments qui peuvent nuire à la santé et l'environnement sont présents dans les piles. C'est pour cette raison qu'il est indispensable d'effectuer des analyses physico-chimiques.

Chapitre 2.

ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES CONSTITUANTS DES PILES USEES

Chapitre 2. ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DES CONSTITUANTS DES PILES USEES

Les éléments constitutifs d'une matière peuvent être identifiés par différentes méthodes. Dans ce chapitre, les constituants des piles usées seront analysés, dans un premier temps, par la méthode physique utilisant les rayons X et puis, dans un deuxième temps, par la méthode chimique en étudiant les réactions chimiques comme la réaction de complexation, de précipitation et d'oxydoréduction.

1 PRÉPARATION DES ECHANTILLONS

1.1 Caractéristiques des échantillons

Les échantillons à étudier sont des piles de type R20 de forme cylindrique et possédant une force électromotrice égale à 1,5 V. Le tableau 5 présente leurs caractéristiques suivant les pays producteurs.

Tableau 5 : Quelques données sur les piles

<i>Origine des piles</i>	<i>Madagascar</i>	<i>Chine</i>	<i>France</i>
<i>Diamètre</i>	32 mm	32 mm	32 mm
<i>Hauteur</i>	61 mm	61 mm	61 mm
<i>Enveloppe</i>	plastique épais	plastique fine	métallique

1.2 Démontage de la pile

Le démontage de la pile permet de récupérer les différents constituants de la pile.

Un tournevis et une lame de scie suffisent pour démonter les piles. Le mode opératoire du démontage de la pile est décrit dans l'annexe 1.

Après le démontage complet de la pile, on peut récupérer l'électrode en graphite, le cylindre de zinc et le mélange poudreux qui se trouve entre l'enveloppe et la tige (figures 9, 10, 11).



Figure 9 : Mélange noir poudreux

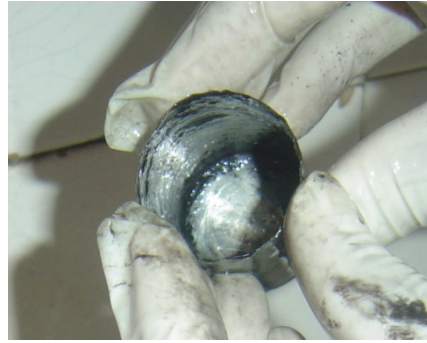


Figure 10 : Cylindre de zinc



Figure 11 : Tige de graphite

Une fois les piles démontées, des analyses physico-chimiques de ces différents constituants seront effectuées. Ces analyses nous permettent de conclure si les différents constituants de la pile ne présentent aucun danger sur la santé. Cette étape est donc indispensable avant de passer à la valorisation des constituants de la pile.

2 ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE

La méthode d'analyse physique utilisée dans ce travail est la méthode par spectroscopie de fluorescence X.

Bien que la méthode par fluorescence X ne détecte que les éléments de numéros atomiques compris entre 5 et 92, nous avons choisi cette méthode d'analyse car elle présente plusieurs avantages :

- la préparation de l'échantillon est relativement simple ;
- dans la plupart des applications, il n'est pas nécessaire de séparer chimiquement les substances à analyser, vu que les spectres des éléments sont facilement différenciables ;
- même sans préparation préalable, on peut souvent obtenir une précision satisfaisante.

Dans ce mémoire, l'application de cette méthode a une grande importance car elle peut déterminer des teneurs en métaux lourds comme le Pb, l'As, le Cu, le Ni, le Hg pouvant exister dans les piles usagées.

2.1 Rappel théorique sur les RX [14]

Le rayonnement X est un rayonnement électromagnétique qui provoque la luminescence de certains composés qui se propage en ligne droite et qui n'est pas dévié par un champ électrique ou magnétique. Les longueurs d'ondes des RX sont très courtes ($0,005 \text{ nm} < \lambda < 5 \text{ nm}$) et se situent dans la partie du spectre comprise entre les rayons UV et les rayons γ (figure 12).

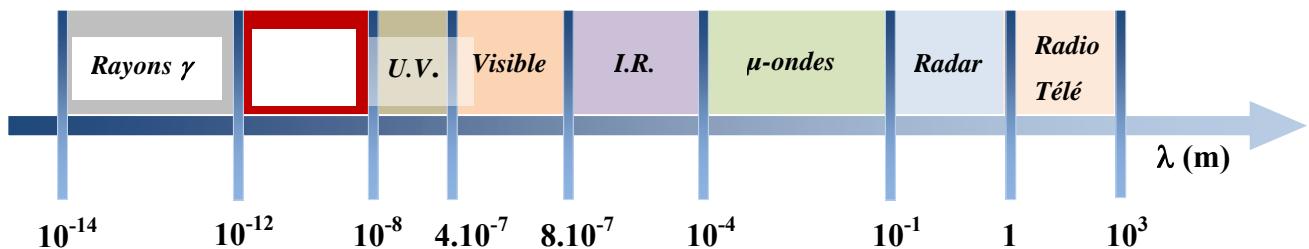


Figure 12 : Les différents rayonnements et ses longueurs d'onde

Les RX sont émis par le bombardement de la surface d'un solide par des rayons cathodiques qui sont des faisceaux d'électrons accélérés par des tensions variant entre 10^3 et 10^6 volts.

On distingue les RX « mous » utilisés en radiocristallographie ($0,05 \text{ nm} < \lambda < 0,5 \text{ nm}$) et les RX « durs » utilisés en imagerie médicale ($0,005 \text{ nm} < \lambda < 0,1 \text{ nm}$).

2.1.1 Interaction matière RX [25]

Les interactions des RX avec la matière sont complexes et donnent naissance à plusieurs phénomènes (figure 13).

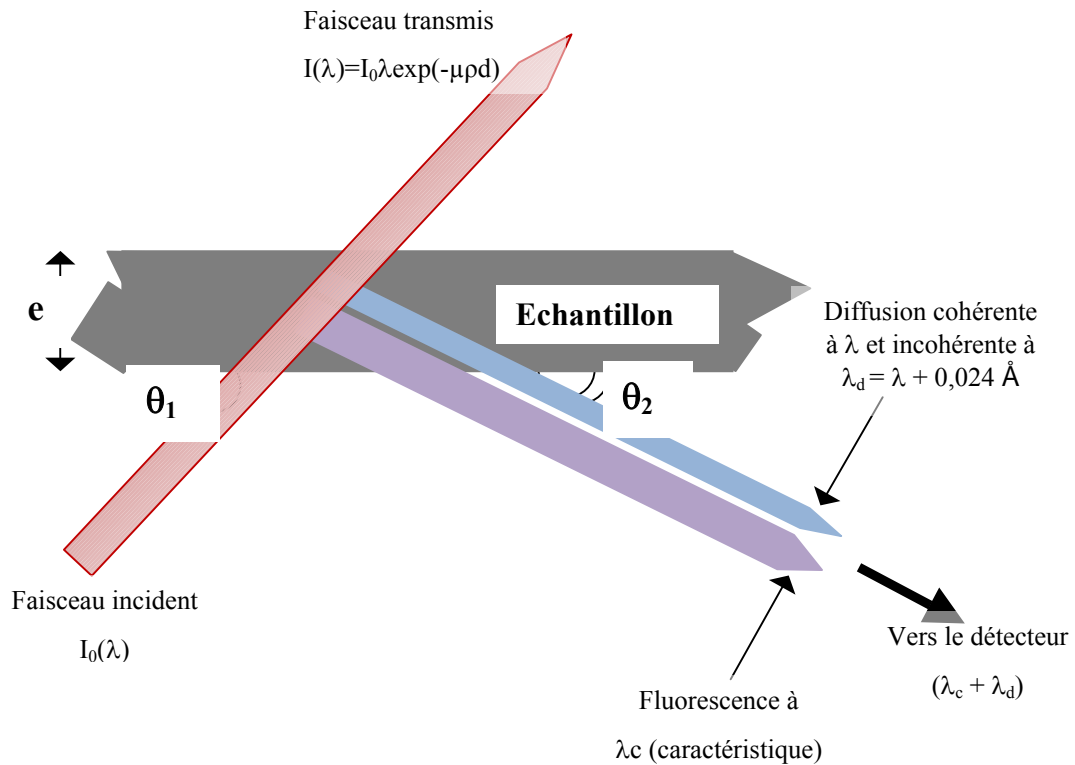


Figure 13 : Interaction des RX avec la matière

Si un faisceau de RX est envoyé sur un matériau d'épaisseur e sous l'angle θ_1 formé par la surface du matériau et l'axe du faisceau, les interactions avec les atomes du matériau vont provoquer l'affaiblissement du faisceau transmis suivant une loi identique à la loi de **Beer-Lambert (Eq. 1)** en spectrophotométrie.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\mu \rho d) \quad \text{Eq. 1}$$

avec :

- $I(\lambda)$, l'intensité du faisceau de RX transmise par le matériau pour la longueur d'onde λ ;
- $I_0(\lambda)$, l'intensité du faisceau incident de RX pour la longueur d'onde λ ;
- μ , le coefficient d'absorption massique pour la longueur d'onde λ (m^{-1}) ;
- ρ , la masse spécifique du matériau ;
- et $d = e \cdot \sin(\theta_1)$, le "trajet optique" du faisceau dans la matière.

Le produit $\mu \rho$ a la dimension de l'inverse d'une longueur car le coefficient de l'exponentielle doit être un nombre sans dimension.

Après le passage du RX incident dans une matière, des différents phénomènes se présentent :

- **La réfraction** : les RX traversent la matière sans être pratiquement déviés. L'indice de réfraction est égal à 1 (de l'ordre de 0,9999) ;
- **l'absorption** : à la sortie de la matière, l'énergie incidente ne se retrouve plus sur le trajet du faisceau direct, elle est entièrement diffusée.
- **la diffusion** : on distingue plusieurs mécanismes de diffusion : la diffusion cohérente (sans changement de longueur d'onde), la diffusion incohérente de fluorescence et la diffusion incohérente de Compton.

2.1.2 Théorie de l'émission des RX de fluorescence [4]

- Principe

Lorsqu'un photon d'énergie suffisante tombe sur un atome, il existe une certaine probabilité qu'il arrache un ou plusieurs électrons des couches internes. L'atome est ionisé et devient instable. Pour retrouver sa stabilité, une organisation interne doit avoir lieu. Les électrons des couches plus externes vont combler les trous. A cet effet, il y a une libération d'énergie entre les couches de départ et d'arrivée de l'électron. Cela se présente sous forme de rayonnement électromagnétique de haute énergie (photons X).

- Fluorescence primaire

Les faisceaux de RX les plus souvent utilisés sont produits par les tubes à RX (tube de Coolidge) ou par les sources radioactives. Seuls les photons X ayant une certaine énergie capable d'exciter les couches profondes d'un atome peuvent provoquer la fluorescence X. Par exemple, pour le fer (figure 14), seule une partie du spectre émis par le tube à RX sera utile pour provoquer la fluorescence X. En effet, seuls les photons ayant une énergie supérieure à l'énergie de la couche K (ayant une longueur d'onde suffisamment petite) pourront arracher des électrons de cette couche. Une émission de photon K_{α} ou K_{β} , etc. pourront avoir lieu.

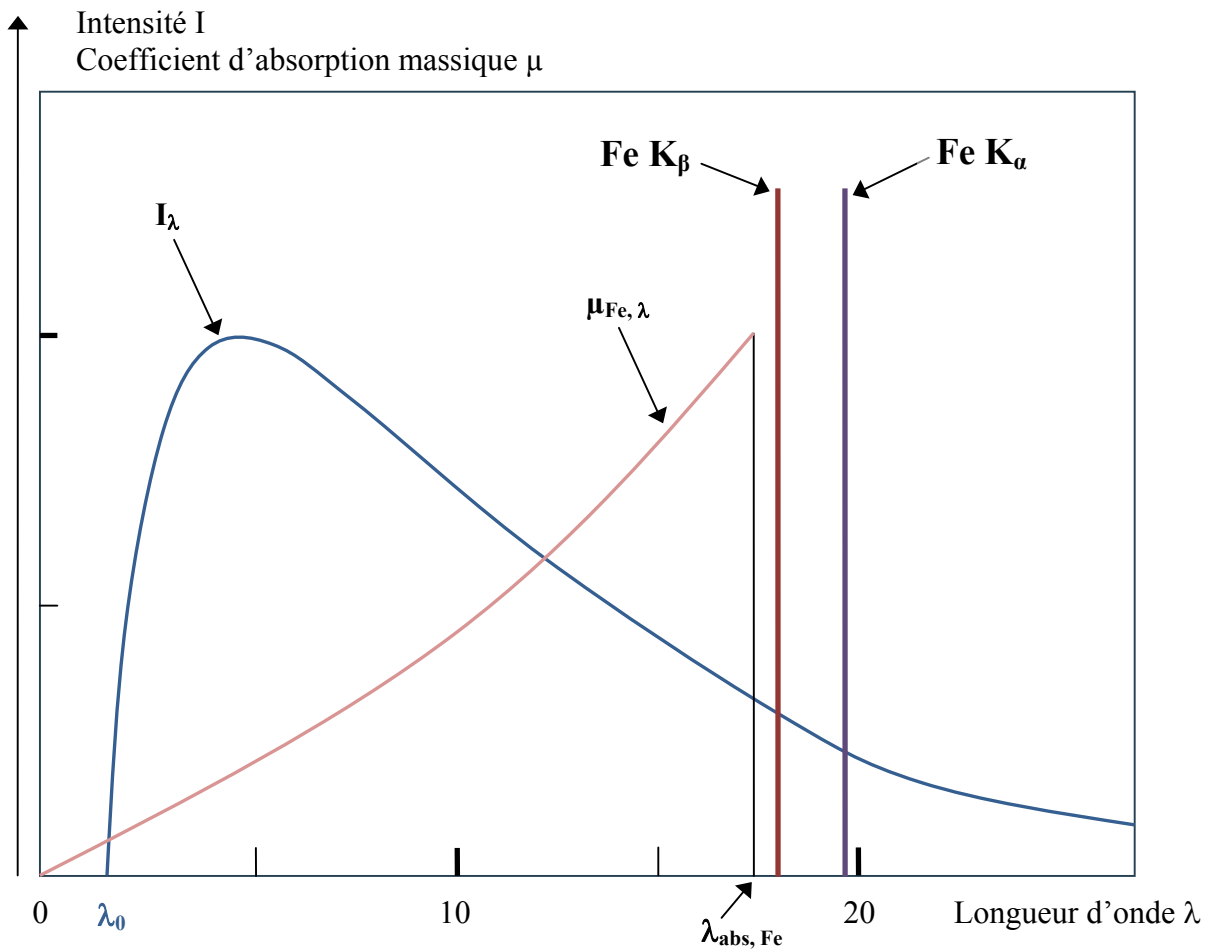


Figure 14 : Origine de la fluorescence primaire du fer

La longueur d'onde des raies de fluorescence qui en résulte dépend du numéro atomique Z . Elle est caractéristique des éléments constituant l'échantillon : c'est **l'analyse qualitative**. Par contre, **l'analyse quantitative** est déterminée à partir de l'intensité des raies caractéristiques.

- Fluorescence secondaire

Dans un échantillon, l'élément excité par le faisceau incident peut jouer à son tour le rôle de faisceau incident excitateur sur un autre élément de l'échantillon ce qui produit la fluorescence secondaire. Ce dernier élément émettra donc une fluorescence totale qui sera la résultante de la fluorescence primaire due au faisceau incident et de la fluorescence

secondaire due à d'autres éléments de l'échantillon. Par exemple sur l'alliage Nickel/Fer, la raie d'émission fluorescente du nickel K_{α} peut provoquer l'émission fluorescente du fer.

- Fluorescence inter-éléments

Dans ce cas, plusieurs éléments sont présents dans l'échantillon. On introduit des coefficients de matrice qui traduisent les absorptions relatives des différents éléments.

2.1.3 Analyse dispersive en énergie

Dans les applications en spectrométrie de fluorescence X, l'analyse dispersive en énergie appelée EDS (ou en anglais EDX ; *Energy Dispersive X-ray spectrometry*) est l'une des manières permettant d'analyser le spectre de rayonnement X. Suite à l'excitation des atomes présents dans le matériau par interaction avec les électrons incidents, des photons X sont émis (processus de désexcitation). L'analyse par EDX consiste en une détection de ces photons par un détecteur (figures 15, 16).

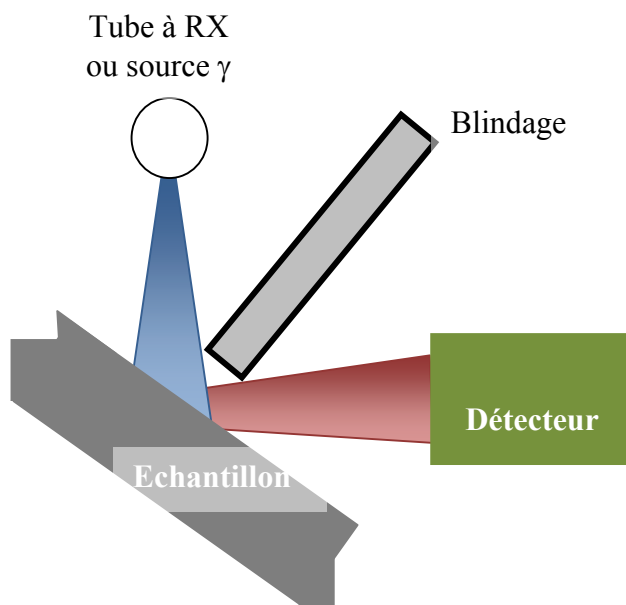


Figure 15 : Spectromètre à dispersion d'énergie

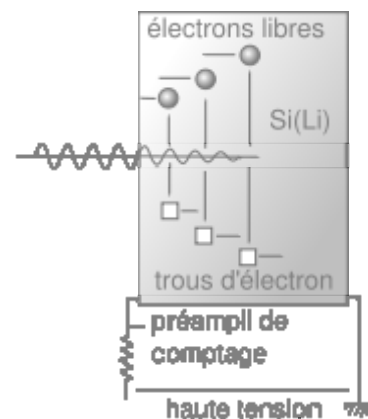


Figure 16 : Détecteur

Les photons X sont captés par un détecteur solide, un semi-conducteur de silicium dopé au lithium noté Si(Li) refroidi à l'azote liquide. Les photons X provoquent des ionisations dans le semi-conducteur. Les paires d'électrons libres migrent sous l'effet du champ électrique de polarisation et provoquent des impulsions dont la hauteur est proportionnelle à l'énergie du photon. On peut séparer par un discriminateur les impulsions selon leur hauteur et donc, compter les photons incidents selon leur énergie.

Ce type de détecteur a une sensibilité satisfaisante pour les photons ayant une énergie comprise entre 0,2 et 20 keV ; les éléments à partir du bore ($Z=5$) sont détectés. Le carbone ($Z=6$) est également bien détecté par cette méthode.

2.2 Résultats expérimentaux

L'objectif de ce travail est d'identifier et caractériser par voie physique les constituants chimiques de la tige de graphite ainsi que celle du cylindre de zinc des piles usagées afin d'étudier leur revalorisation.

2.2.1 Préparation de l'échantillon pour les analyses

La préparation de l'échantillon pour les analyses peut être généralisée comme suit :

- l'échantillon doit tout d'abord être réduite en une poudre fine par broyage ;
- l'échantillon est ensuite séché dans une étuve à une température de 110°C pendant 4 heures ;
- par la suite, il est placé dans un dessiccateur jusqu'à refroidissement.

La substance ainsi préparée est analysée par EDX et fluorescence X.

Le calibrage de l'analyse se fait comme toutes les méthodes physiques c'est-à-dire, calibrer l'appareil avec un échantillon de composition connue.

2.2.2 Résultat de l'analyse par EDX de la tige de graphite

Deux types de tige de graphite sont analysés. Ces échantillons sont dénommés :

- échantillon A, pour la tige de graphite extraite d'une pile SIPED (fabrication malgache) ;
- et échantillon B, pour la tige de graphite extraite d'une pile VARTA (fabrication française).

Les analyses ont été effectuées au laboratoire de productique d'Orléans France. Les résultats expérimentaux sont représentés par les tableaux 6 et 7 :

Tableau 6 : Résultat de l'analyse par EDX de l'échantillon A

<i>Eléments constituants</i>	<i>Résultat de l'analyse par EDX de l'échantillon A</i>		<i>Rapport proportionnel sans carbone de l'échantillon A</i>	
	<i>Pourcentage en poids (%)</i>	<i>Pourcentage atomique (%)</i>	<i>Pourcentage en poids (%)</i>	<i>Pourcentage atomique (%)</i>
C	89,45	93,07		
O	7,05	5,51	38,39	54,13
F	0,23	0,15	2,84	3,38
Na	0,08	0,04	1,27	1,24
Mg	0,05	0,03	0,93	0,86
Al	0,64	0,29	10,60	8,86
Si	1,05	0,47	20,74	16,66
P	0,05	0,02	1,36	0,99
S	0,50	0,19	11,21	7,88
K	0,14	0,04	2,43	1,40
Ca	0,16	0,05	2,64	1,49
Ti	0,04	0,01	0,63	0,30
Fe	0,56	0,13	6,96	2,81
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Tableau 7: Résultat de l'analyse par EDX de l'échantillon B

<i>Eléments constituants</i>	<i>Résultat de l'analyse par EDX de l'échantillon B</i>		<i>Rapport proportionnel sans carbone de l'échantillon B</i>	
	<i>Pourcentage en poids (%)</i>	<i>Pourcentage atomique (%)</i>	<i>Pourcentage en poids (%)</i>	<i>Pourcentage atomique (%)</i>
C	90,51	94,21		
O	5,17	4,04	29,44	44,18
Na	0,11	0,06	1,57	1,64
Mg	0,09	0,05	1,31	1,30
Al	1,18	0,55	16,65	14,82
Si	1,60	0,71	30,99	26,49
P	0,06	0,02	1,61	1,24
S	0,11	0,04	2,66	1,99
K	0,24	0,08	3,87	2,38
Ca	0,30	0,09	4,48	2,68
Ti	0,08	0,02	1,10	0,55
Fe	0,55	0,12	6,32	2,72
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

D'après ces résultats, la tige de graphite est en effet constituée majoritairement par du carbone :

- pour l'échantillon A (pile SIPED), nous avons une proportion égale à 89,45 % en poids ;
- pour l'échantillon B (pile VARTA), la proportion est de 90,51 % en poids.

L'échantillon B doit donc être plus conducteur que l'échantillon A car l'électrode de l'échantillon B est plus riche en carbone.

Les résultats d'analyse des éléments exprimés en rapport proportionnel sans carbone (tableaux 6 et 7) montrent une quantité importante en éléments oxygène, aluminium, silicium, soufre et fer dans les deux échantillons. Lors des rejets des piles usagées, une quantité importante de ces éléments sont également perdues dans la nature.

On remarque l'absence de métaux lourds dans les tiges de graphite, ce qui facilite leur manipulation. En d'autre terme, la possibilité de revalorisation de la tige de graphite des piles usées ne comporte pas de risque.

2.2.3 Caractérisation par spectroscopie de fluorescence X du graphite

L'analyse par spectroscopie de fluorescence X du graphite de l'échantillon A est effectuée au laboratoire de la société HOLCIM Antsirabe. Le résultat est donné par la figure 17 et le tableau 8.

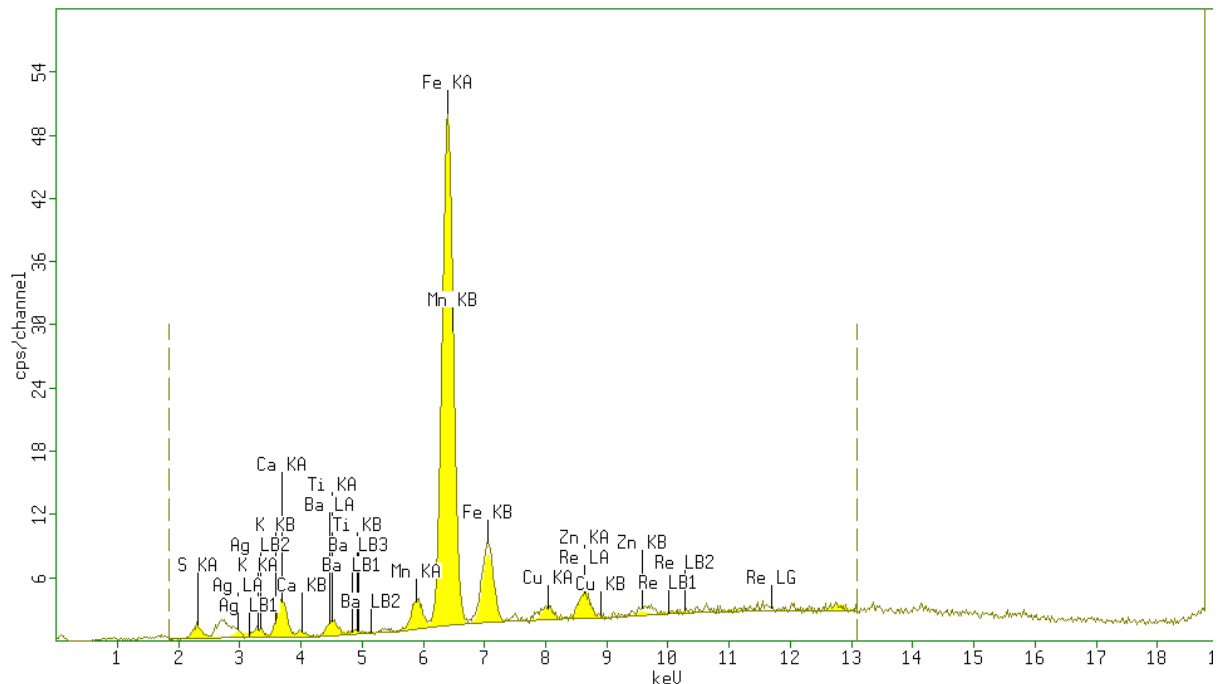


Figure 17 : Spectroscopie de fluorescence X de la tige de graphite de l'échantillon A

Tableau 8 : Composition de la tige en graphite de l'échantillon A par fluorescence X

<i>Eléments détectés</i>	<i>Pourcentage en poids (%)</i>
S	10,9
K	2,6
Ca	10,4
Ti	2,4
Mn	3,4
Fe	57,0
Cu	1,8
Zn	3,0
Ag	6,7
Ba	1,0
Re	0,8

Une forte quantité de fer dans le graphite est constatée. Une quantité importante de soufre, de calcium, d'argent, de manganèse et de zinc est également observée. Ce résultat confirme que le recyclage de la tige de graphite ne présente aucun risque car il est dépourvu de métaux lourds.

Une analyse par fluorescence X de l'enveloppe de la pile a été également effectuée.

2.2.4 Caractérisation par spectroscopie de fluorescence X du cylindre de zinc

L'analyse est également effectuée au laboratoire de la société HOLCIM Antsirabe. Le résultat d'analyse par spectroscopie de fluorescence X du cylindre de zinc est donné par la figure 18 et présenté dans le tableau 9.

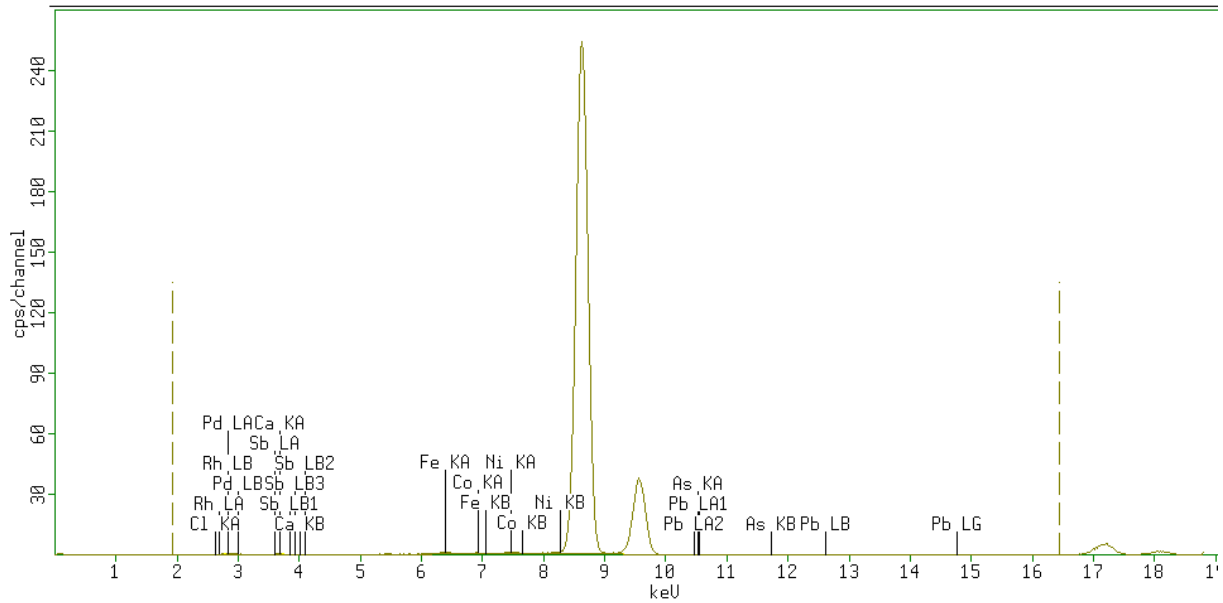


Figure 18 : Spectre de fluorescence X du cylindre de zinc

Tableau 9 : Composition de l'enveloppe (pourcentage sans zinc)

Elément détectés	Pourcentage en poids (%)
Cl	4
Ca	12
Fe	11
Co	5,8
Ni	12
As	traces
Pd	40
Sb	11
Pb	3

La figure 18 montre que le zinc est l'élément majoritaire de l'enveloppe.

Le résultat d'analyse des éléments exprimés en rapport proportionnel sans zinc (tableau 9) montre une quantité très importante en élément palladium oxygène. On constate également une concentration assez importante en éléments nickel, antimoine et fer. D'autres éléments tels le cobalt et le chlore sont aussi présents ainsi qu'une trace d'arsenic. L'enveloppe contient

du plomb qui est le seul élément dangereux présent. Toutefois, il est en quantité négligeable. Ces éléments sont donc répandus dans la nature lors des rejets des piles.

2.3 Comparaison des résultats d'analyses

Si l'on compare les résultats d'analyse par fluorescence X à ceux de l'EDX, on peut dire que :

- les deux méthodes d'analyses physiques permettent de déterminer les constituants chimiques de la tige de graphite ;
- elles sont complémentaires. En effet, certains éléments indétectables par EDX le sont par fluorescence X et réciproquement.

La caractérisation physique est une méthode satisfaisante pour la détermination de la composition de la tige de graphite et du cylindre de zinc. Néanmoins, la caractérisation chimique est nécessaire pour compléter l'étude de ces matériaux.

3 CARACTERISATION CHIMIQUE

L'identification des cations et des anions est un problème fondamental de la chimie analytique. Une technique basée sur l'identification par voie chimique est utilisée pour déterminer ces ions. Cette technique est très intéressante car elle illustre bien les lois de la chimie générale : précipitation, complexation, oxydoréduction, etc.

La caractérisation chimique a pour objectifs :

- de montrer qu'il s'agit bien du zinc qui constitue le cylindre métallique de la pile ;
- d'identifier et de quantifier certains éléments chimiques qui constituent le graphite ;
- et de déterminer la nature des réactions chimiques mises en jeu durant les expériences.

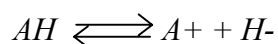
Pour commencer cette étude, quelques rappels théoriques seront développés.

3.1 Rappels théoriques

Généralement, il y a quatre types de réactions chimiques en chimie minérale : la réaction acide-base, la réaction redox, la réaction de formation de complexe et la réaction de précipitation.

3.1.1 Réaction acide base

Un acide est un corps dont la solution aqueuse contient des cations H^+ [6]



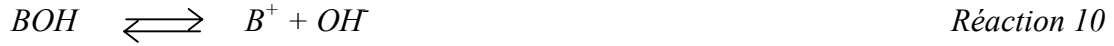
Réaction 9

Avec :

AH : la solution acide ;

A^- : la base conjuguée.

Une base est un corps dont la solution aqueuse contient des anions OH^- [6]



Avec :

BOH : la solution basique ;

B^+ : l'acide conjugué.

On obtient l'équivalence en additionnant l'équation 1 avec l'équation 2, nous avons :



3.1.2 Réaction d'oxydo-réduction

Ce sont des réactions entre oxydant et réducteur où il y a transfert d'électron [6]. Un couple redox est défini par :



Où n est le nombre d'électron échangé.

Un couple redox est caractérisé par la valeur du potentiel normal E_0 . Le sens d'une réaction entre deux couples redox est déterminé par les valeurs des potentiels normaux de couple.

Pour le premier couple dont le potentiel normal est E_0^1 on a :



Pour le deuxième couple dont le potentiel normal est E_0^2 :



- Si $E_0^1 > E_0^2$,
 - le premier couple est oxydant, il est réduit ;
 - le deuxième couple est réducteur, il est oxydé.
- Si $E_0^1 < E_0^2$,
 - le premier couple est réducteur, il est oxydé ;
 - le deuxième couple est oxydant, il est réduit.

A l'équilibre,



Et nous avons la formule fondamentale de la volumétrie qui est :

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2 \quad \text{Eq. 2}$$

Où, N est la normalité et V, le volume.

3.1.3 Réaction de précipitation

Cette réaction concerne les composés peu solubles. Il s'agit d'un équilibre en milieu hétérogène car un solide est en équilibre avec les ions en solution aqueuse.

Par exemple, la réaction de précipitation du chlorure d'argent (réaction 16) :



En appliquant la loi d'action de masse, on définit le produit de solubilité par :

$$P_s = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-]$$

Cette loi peut être généralisée à un composé peu soluble AC avec :



et le produit de solubilité de AC s'écrit :

$$P_s = [\text{A}^-]^x.[\text{C}^+]^y$$

3.1.4 Réaction de formation de complexe

Un complexe minéral est un composé plus ou moins stable qui résulte d'une interaction d'un métal central M avec n particules L qu'on appelle ligand.



La charge globale du complexe doit vérifier le bilan des charges ; elle peut conduire à trois possibilités :

- charge globale positive : complexe positif ;
- charge globale négative : complexe négatif ;
- charge globale nulle : complexe moléculaire (neutre).

On définit :

- K_D la constante de dissociation successive. Quand K_D augmente, la dissociation du complexe est instable.

- K_C la constante de formation du complexe ; plus K_C augmente, plus le complexe est stable.
- β_i la constante globale de formation du complexe. Plus β_i augmente, plus le complexe est stable.

Pour ces quatre types de réactions, on doit :

- observer la coloration de la solution obtenue ;
- observer l'existence ou non d'un précipité dans la solution ;
- comparer dans la table l'incompatibilité entre anion et cation (annexe 2).

Ainsi, on peut déduire la nature de la réaction et de caractériser les ions mis en jeu.

3.2 Résultats expérimentaux

Ces types de réactions ont été appliqués à la caractérisation des ions des constituants majoritaires des piles : le cylindre de zinc et la tige de graphite. Ces travaux ont été réalisés au laboratoire de Chimie Minérale - Ampasampito.

3.2.1 Etude des réactions avec le cylindre de zinc

Comme son nom l'indique et d'après la caractérisation physique, l'enveloppe de la pile est constitué majoritairement de zinc. Les principaux tests consistent donc à étudier le comportement du zinc dans une réaction.

3.2.1.1 Réaction avec de l'acide sulfurique

Cette expérience consiste à tester si le cylindre est soluble dans une solution d'acide sulfurique. Pour cela, une petite partie de l'enveloppe ($0,25 \text{ cm}^2$) est introduite dans un tube à essai contenant de l'acide sulfurique (environ 3 mL).

Les figures 19 et 20 montrent le premier et le dernier états de l'expérience.

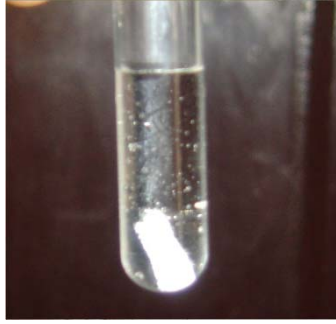
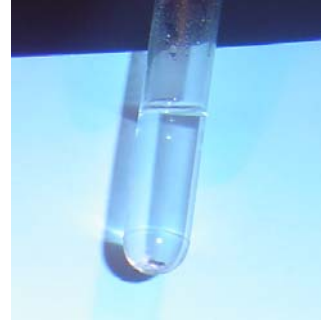
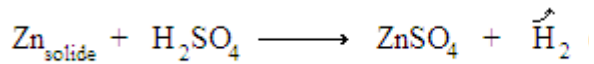
Figure 19 : Dissolution du Zn dans l' H_2SO_4 

Figure 20 : Disparition du zinc

On a observé des bulles de gaz qui se dégagent au niveau de la plaque de zinc. Après une journée, des bulles se déposent sur la paroi du tube, et la portion de cylindre de zinc a été complètement dissoute (figure 21). La solution obtenue est homogène, ce qui montre que les ions Zn^{2+} et SO_4^{2-} sont compatibles [17]. Comme l'enveloppe est complètement dissoute par l'acide sulfurique, le cylindre métallique de la pile est donc principalement constitué par du zinc. L'équation de la réaction s'écrit comme suit :



Réaction 19

Le dégagement de l' H_2 est justifié par les bulles de gaz qui se déposent sur la paroi du tube.

3.2.1.2 Test avec l'hydroxyde de sodium

Ce test permet de vérifier si la solution obtenue précédemment est du sulfate de zinc. Pour cela, nous avons ajouté quelques gouttes de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium dans la solution précédente (solution contenant du sulfate de zinc).

Lorsque la totalité de la solution de soude est introduite, un précipité blanc gélatineux se forme (figure 21). En effet, il s'agit des réactions spécifiques au sulfate de zinc qui permet de confirmer le produit de la réaction 20.

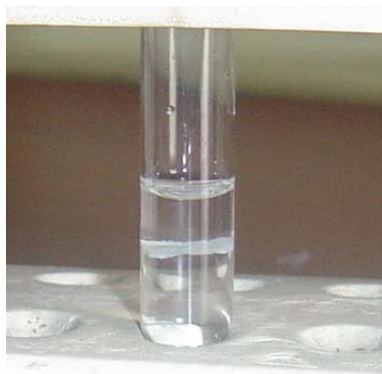
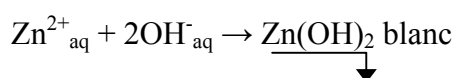


Figure 21 : Précipité d'hydroxyde de zinc

Ce phénomène peut être expliqué par la réaction suivante :



Réaction 20

Le précipité blanc qui se forme est donc de l'hydroxyde de zinc, c'est à dire les ions $\text{Zn}^{2+}_{\text{aq}}$ et $\text{OH}^{-}_{\text{aq}}$ sont incompatibles. Cela permet de conclure que nous avons bien du sulfate de zinc.

En rajoutant un excès de soude, cette précipitation disparaît pour donner l'ion complexe soluble Zn(OH)_4^{2-} , le tétrahydroxyzincate (II) (figure 22).

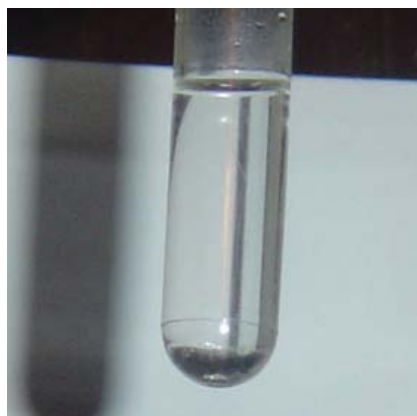


Figure 22 : Disparition de la précipitation

3.2.1.3 Réaction avec l'acide chlorhydrique

Dans cette manipulation, l'objectif est d'étudier la réaction du zinc et de l'acide chlorhydrique. Comme précédemment, une solution d'acide chlorhydrique est versée dans un tube contenant un morceau de zinc découpé.

Lors de l'expérience, des bulles de gaz se dégagent au niveau du morceau de zinc. Le zinc se dissout petit à petit. Cette dissolution est complète après quelques heures (figures 23, 24).



Figure 23 : Dissolution du Zn dans le HCl



Figure 24 : Disparition du Zn

La solution obtenue est homogène, ce qui montre la compatibilité entre les ions 2Cl^- et Zn^{2+} . La réaction qui a lieu s'écrit :



De l'hydrogène se dégage, ce qui peut expliquer la présence de bulles lors de la dissolution et une solution de chlorure de zinc est obtenue.

3.2.1.4 Réaction entre le chlorure de zinc et la soude

Pour confirmer la présence de chlorure de zinc dans la réaction précédente, un test avec de la soude est appliqué. En effet, l'ajout de quelques gouttes de soude à la solution supposée être du chlorure de zinc donne une précipitation blanche de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (figure 25). La réaction qui a lieu s'écrit :

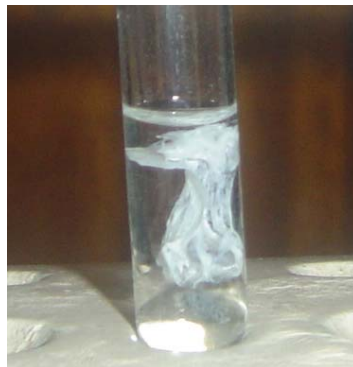


Figure 25 : Précipitation d'hydroxyde de zinc

Dans cette réaction, l'obtention d'un précipité blanc, qui est donc du $\text{Zn}(\text{OH})_2$, confirme la présence de ZnCl_2 dans la solution utilisée.

3.2.1.5 Recherche d'ions Ag^+ et Pb^{2+} dans le zinc

Ce test a pour but de rechercher d'autres ions tels les ions Ag^+ et Pb^{2+} . Pour cela, dans un tube à essai contenant la solution de sulfate de zinc (paragraphe 3.2.1.3), une solution d'acide chlorhydrique est ajoutée.

La solution reste inchangée et aucun précipité n'est formé. En se référant au tableau de compatibilité et d'incompatibilité entre ions (annexe 2), il n'y a ni ion argent ni ion plomb dans l'enveloppe de zinc. Ceci coïncide avec les résultats des analyses par spectroscopie de fluorescence X (tableau 8).

3.2.2 Etude de réaction sur la tige de graphite

Comme son nom l'indique et d'après les résultats d'analyse par EDX, la tige de graphite est constituée majoritairement de carbone. D'autres éléments y sont également présents. L'objectif est donc, dans un premier lieu, d'identifier par voie chimique les éléments qui constituent la tige de graphite et puis dans un second lieu, qualifier les corps simples qui constituent cette tige de graphite.

3.2.2.1 Préparation de la solution à expérimenter

Avant toute analyse chimique, nous avons réduit 7 g de tige de graphite en poudre, la dimension de graphite utilisée est de l'ordre de 80 μm . La poudre est ensuite mélangée avec 100 mL d'acide sulfurique de normalité 2N. Nous avons ainsi obtenu une solution dénommée (S), solution à expérimenter.

3.2.2.2 Identification du fer III dans la tige

L'identification du fer dans la solution (S) nécessite l'utilisation d'un réactif comme le thiocyanate d'ammonium. Une solution contenant du Fer III forme un complexe rouge sang avec le thiocyanate d'ammonium.

Dans un tube à essais, contenant une petite quantité de la solution (S), le thiocyanate d'ammonium est versé.

Dans ce cas, la solution incolore devient rouge clair, nous avons une formation de complexe $Fe(SCN)_{aq}^{3-}$ selon la réaction :



Cela montre et confirme la présence du fer dans la solution (S).

Nous pouvons conclure que même si la quantité de graphite utilisée est faible, la présence de fer néanmoins, est identifiée. Cela confirme les résultats d'analyse physique obtenus précédemment (tableaux 6, 7 et 8). Parmi les éléments majoritaires de la tige de graphite, le fer est donc présent en quantité importante.

3.2.2.3 Dosage du sulfate ferreux dans le graphite

La méthode utilisée est la manganimétrie, il s'agit d'un dosage de solutions réductrices à l'aide d'une solution titrée de permanganate de potassium. Le but est de déterminer la quantité de fer contenue dans le graphite.

- Principe du dosage

En milieu sulfurique, $KMnO_4$ oxyde le sulfate ferreux en sulfate ferrique. Quand tout le sulfate ferreux a été oxydé en sulfate ferrique, une goutte de $KMnO_4$ en excès produit une coloration rose persistante indiquant la fin du dosage.

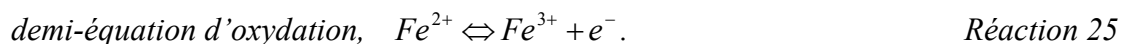
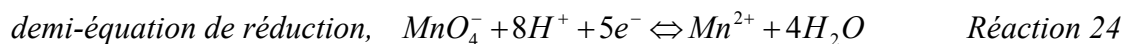
La première goutte de permanganate en excès n'est pas décolorée lorsque tout le sulfate ferreux est transformé en sulfate ferrique.

- Réaction globale d'oxydoréduction

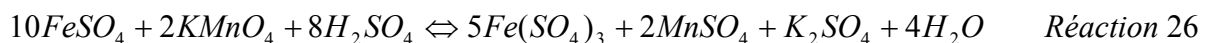
- Pour le couple MnO_4^-/Mn^{2+} , le potentiel est $E_0^1 = 1,51 \text{ V}$;
- Pour le couple Fe^{2+}/Fe^{3+} , le potentiel est $E_0^2 = 0,78 \text{ V}$.

Puisque E_0^1 est supérieur à E_0^2 , alors le premier couple est l'oxydant et le deuxième est le réducteur.

Alors, les deux demi équations sont :



Et la réaction globale est :



- Matériels et méthodes

Dans une burette de 10 mL est introduite de la solution de permanganate de potassium 0,1 N. Dans un bécher sont mélangés la solution (S) à doser ($V_1 = 5$ mL), de l'eau distillée (5mL) et de l'acide sulfurique 2N (5 mL).

Le dosage est terminé quand la solution incolore vire au rose et on note le volume de la solution KMnO_4 versé V_2 .

- Résultats expérimentaux

Le dosage préliminaire donne un volume de KMnO_4 égale à $V_2 = 0,05$ mL. En diluant à 1 % la solution de KMnO_4 avec de l'eau distillée, nous avons $V_2 = 1,7$ mL.

- Calcul de N_1 la normalité du sulfate ferreux

Soit :

- V_1 le volume du FeSO_4 égale à 5 mL ;
- N_2 la normalité du permanganate dilué ;
- et V_2 le volume moyen du permanganate, il est égal à 1,7 mL.

Par dilution au $1/100^{\text{ème}}$ du permanganate, nous avons $N_2 = 0,001$ N.

En appliquant l'équation 4, on a :

$$N_1 = \frac{0,001 \times 1,7}{5}$$

D'où $N_1 = 0,0003$ N

- Poids du FeSO_4

Par définition,

$$n = \frac{m}{M} \text{ et } C_m = \frac{n}{V}$$

Avec M, la masse molaire du sulfate ferreux (152 g.L^{-1}), n le nombre de mole, m la masse, C_m la molarité et V le volume de la solution.

$$\text{Or, } C_m = \frac{N_1}{2} = 0,00015M$$

D'où, $n = 1,5 \cdot 10^{-6}$ mol pour 10 mL.

Donc, $m = 2,28 \cdot 10^{-4}$ g pour 10 mL.

Alors, par analyse chimique, le fer présent représente 0,065 % de la tige en graphite. La valeur obtenue est inférieure par rapport au résultat obtenu dans les analyses par EDX (0,56 %). Cette différence peut être expliquée par le fait que le fer pourrait se trouver sous différentes formes.

3.2.2.4 Identification des autres constituants : Ca^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+}

Des dosages chimiques des ions Ca^{2+} , Ag^+ et Pb^{2+} ont été réalisés, mais ces tests se sont avérés négatifs bien que leurs présences ont été détectées par fluorescences X. Ceci est certainement dû aux faibles teneurs de ces éléments dans la tige de graphite. Ce qui montre que la caractérisation chimique est beaucoup plus limitée dans la détermination de certains éléments lorsqu'ils sont en petites quantités. Toutefois, elle représente l'avantage d'être moins chères, plus accessibles et simples d'utilisation.

3.3 Récapitulation des résultats expérimentaux

Pour avoir une vue globale sur les réactions étudiées, nous avons rassemblé les résultats dans le tableau 10.

Tableau 10 : Identification chimique des ions dans la tige de graphite et dans le cylindre de zinc

Réactifs	Résultats et interprétations	Equations bilans
Caractérisation du cylindre de zinc		
H ₂ SO ₄	Dissolution de la totalité du cylindre de zinc, il s'agit bien du zinc.	H ₂ SO ₄ + Zn _(solide) → ZnSO ₄ + H ₂
HCl		2HCl + Zn _(solide) → ZnCl ₂ + H ₂
Test du ZnSO ₄ avec la soude		
Quelques gouttes de soude	Précipité blanc de <u>Zn(OH)₂</u> , la solution obtenue au dessus (ZnSO ₄) est justifiée.	ZnSO ₄ + 2NaOH → Na ₂ SO ₄ + <u>Zn(OH)₂</u> ↓
Excès de soude	Le précipité devient soluble dans un excès d'ions OH ⁻	<u>Zn(OH)₂</u> ↓ + 2OH ⁻ _{aq} → Zn(OH) _{4aq} ²⁻
Réaction du ZnCl ₂ avec la soude		
Quelques gouttes de soude	Précipité blanc de <u>Zn(OH)₂</u> ↓	ZnCl ₂ + 2NaOH → 2NaCl + <u>Zn(OH)₂</u> ↓
Excès de soude	Soluble	<u>Zn(OH)₂</u> ↓ + 2OH ⁻ _{aq} → Zn(OH) _{4aq} ²⁻
Identification du Pb et de l'Ag		
Test du ZnSO ₄ avec le HCl	Aucune précipitation de <u>PbCl₂</u> ni d' <u>AgCl</u> . D'où, la plaque de zinc ne contient pas de Pb ni d'Ag	<u>ZnSO₄</u> ↓ + HCl → ZnCl ₂ + H ₂ SO ₄

Ces résultats montrent la possibilité de caractériser les ions par voie chimique. Bien que cette méthode ne donne pas de résultats satisfaisants de point de vue quantitatif, elle est simple d'utilisation et pratique d'un point de vue qualitatif sur les ions majoritaires.

4 IMPACT DES PILES USEES SUR LA SANTE ET L'ENVIRONNEMENT

Actuellement, certains déchets industriels et ménagers causent encore des problèmes sur leurs traitements. En effet, ces déchets peuvent avoir un impact néfaste sur l'environnement et induire ainsi des conséquences indésirables voire dangereuses pour la santé humaine. Ces problèmes se posent tout particulièrement pour les piles. Nous avons donc cherché dans la littérature les effets des principaux éléments des piles étudiées. Ensuite, une étude d'impact des piles usagées sera effectuée sur un échantillon de sol.

4.1 Effets des constituants des piles

Les recherches bibliographiques nous ont amené à constater que les piles étudiées (constituants déterminés par les différentes analyses physico-chimiques) sont d'une part, particulièrement nocifs pour l'homme et d'autre part, ils sont potentiellement très polluants pour l'environnement. Le tableau 11 montre les effets les plus dangereux de ces constituants sur la santé et le tableau 12 rassemble les données sur leurs conséquences sur l'environnement.

Tableau 11: Effets des éléments constitutifs des piles sur la santé

<i>Elément</i>	<i>Effets sur la santé</i>
C	inflammation des follicules de cheveux et des lésions muqueuses orales
Na	fortement irritantes pour la peau, les yeux, le nez et la gorge ; peut causer l'éternuement et la toux ; une respiration difficile.
Mg	les particules peuvent pénétrer dans la peau et suspecté d'être cancérigène, mutagène ou tératogène
Al	dommages au niveau du système nerveux central ; démence ; perte de mémoire ; apathie ; tremblement ; problème aux poumons
Si	peut causer la fibrose dans le tissu de poumon ; effets respiratoires chroniques
P	le phosphore blanc peut provoquer des brûlures de la peau
S	pour les substances sulfuriques : effets neurologiques et modification du comportement ; perturbation de la circulation sanguine ; problème au cœur ; problèmes aux yeux : problèmes de vision.
Cl	toux et douleur à la poitrine à la rétention d'eau dans les poumons. Le chlore irrite la peau, les yeux et le système respiratoire.
K	toux et gorge endolorie ; ses expositions plus élevées peuvent causer une accumulation de liquide dans les poumons, ceci pouvant causer la mort ; le contact avec la peau et l'œil peut causer des brûlures graves menant à des dommages permanents.
Ca	composant essentiel pour les os du corps humain et pour les dents. Il aide aussi le fonctionnement des nerfs et des muscles du corps humain.
Ti	peut apporter de légers changements dans les poumons ; peut causer des douleurs dans la poitrine, des toux, et des difficultés respiratoires ; le contact avec la peau ou les yeux peut causer l'irritation.
Mn	peut provoquer la maladie de Parkinson, des embolies pulmonaires et des bronchites.

Fe	peut causer des conjonctivites, des problèmes de rétines s'il est en contact et reste dans les tissus
Co	vomissements et nausées - Problèmes de vision - Problème de cœur - Détérioration de la thyroïde.
Ni	cancer des poumons, du larynx et de la prostate - Nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz - Embolies pulmonaires - échec respiratoire - échec de naissance - asthme et bronchite chronique - réactions allergiques telles que des éruptions cutanées - problèmes cardiaques.
Cu	une irritation au nez, à la bouche et aux yeux ; des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées.
Zn	peut provoquer des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie ; peut endommager le pancréas ; perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artériosclérose.
As	peut provoquer une irritation de l'estomac et des intestins, une diminution de la production des globules blancs et rouges, un problème de peau, une irritation des poumons et plus particulièrement un cancer de la peau, du poumon, du foie ou un cancer lymphatique.
Pd	peut causer des irritations de la peau, de l'œil ou de la région respiratoire. Peut causer une sensibilisation de la peau. Tous les composés de palladium devraient être considérés comme fortement toxiques et comme cancérogènes.
Ag	peut causer des dommages cornéens graves ; peut causer l'irritation de peau ; peut causer la dermatite allergique, la somnolence, confusion, la perte de connaissance et le coma ou la mort.
Sb	peut provoquer des irritations aux yeux, à la peau et aux poumons, des maladies des poumons, des problèmes au cœur, des diarrhées, des vomissements, et des ulcères d'estomac.
Ba	peut provoquer des paralysies et, dans certains cas, la mort. De petites quantités de ces composés peuvent provoquer des difficultés respiratoires, une augmentation de la pression artérielle, des modifications du rythme cardiaque, une irritation de l'estomac, une faiblesse musculaire, des modifications des réflexes nerveux, une inflammation du cerveau et du foie, des

	dommages aux reins et au cœur.
Re	peut causer des irritations aux yeux et à la peau, le liquide peut causer des brûlures à la peau et aux yeux ; ingestion : peut causer des irritations dans la région digestive ; l'inhalation peut causer des irritations dans la région respiratoire.
Pb	perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine et anémie - Augmentation de la pression artérielle - Problèmes aux reins - Fausses couches - Perturbation du système nerveux - Dommages au cerveau - Déclin de la fertilité des hommes (problèmes au niveau du sperme).

Tableau 12: Effets des éléments constitutifs des piles sur l'environnement

<i>Elément</i>	<i>Effet sur l'environnement</i>
C	Aucun.
Na	ce produit n'est pas mobile dans sa forme solide, bien qu'il absorbe l'humidité très facilement. Sous forme liquide, l'hydroxyde de sodium pénètre rapidement dans le sol sous forme de lixiviation, souillant probablement des sources d'eau.
Mg	peut spontanément prendre feu au contact avec de l'air ou l'humidité produisant les vapeurs irritantes ou toxiques. Réagit violemment avec les oxydants forts. Réagit violemment avec beaucoup de substances causant le risque d'incendie et d'explosion. Réagit avec de l'eau et des acides, formant le gaz d'hydrogène inflammable.
Al	dans un sol acide, l'aluminium peut être soluble et il possède alors une forte activité biocide ; peut s'accumuler dans les plantes et peut donc être consommé par les animaux.
Si	Aucun.
P	dans le sol, le phosphore reste pendant plusieurs années avant d'être transformé en substance moins dangereuse. Et dans les sols profonds et au fond des rivières et des lacs, le phosphore peut rester pendant mille ans ou plus.
S	peut provoquer de sérieux problèmes vasculaires dans les veines du cerveau, du cœur et des reins ; peut endommager le système enzymatique interne des animaux.
Cl	le chlore est spécialement nocif pour les organismes vivant dans l'eau et le sol.
K	Sa présence est de grande importance pour l'état du sol, la croissance des plantes et l'alimentation animale. L'élément est exigé dans des proportions relativement grandes pour la croissance de la plante.
Ca	Le phosphate de calcium est nocif pour les organismes aquatiques.
Ti	Aucun

Mn	dans les plantes, les ions manganèses sont transportés jusqu'aux feuilles après avoir été prélevés dans le sol.
Fe	Le Fer (III)-O-arsénite, pentahydrate peut être dangereux pour l'environnement
Co	Le cobalt n'est pas détruit une fois qu'il a pénétré dans l'environnement. Il peut réagir avec d'autres particules ou s'adsorber sur les particules du sol ou sur les sédiments dans l'eau où la plupart du cobalt finit.
Ni	De hautes concentrations en nickel dans des sols sablonneux peuvent endommager les plantes et, de hautes concentrations en nickel dans les eaux de surface peuvent diminuer le taux de croissance des algues. Les micro-organismes peuvent aussi souffrir d'une diminution de croissance due à la présence de nickel mais, en général, après un certain temps, il développe une résistance au nickel. Le nickel peut provoquer alors différents types de cancer à différents endroits du corps, et ce principalement chez les animaux vivant près des raffineries.
Cu	sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. Les effets du cuivre chez les moutons se manifestent même à de très faibles concentrations.
Zn	peut augmenter l'acidité de l'eau. Le zinc n'est pas seulement une menace pour le bétail, mais aussi pour les plantes ; du fait de l'accumulation de zinc dans le sol, les plantes absorbent souvent des quantités de zinc que leur système ne peut pas gérer. Sur un sol riche en zinc seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre.
As	Les plantes absorbent l'arsenic plutôt facilement, et donc il peut y avoir des concentrations élevées dans la nourriture ; augmentent les risques de modification du matériel génétique des poissons. Les oiseaux mangent les poissons qui contiennent déjà des quantités importantes d'arsenic et meurent d'un empoisonnement à l'arsenic lorsque le poisson se décompose dans leur corps.
Pd	Pas d'information.
Ag	Pas d'information.
Sb	Il pollue principalement les sols. Il peut traverser de grandes distances dans les eaux souterraines et rejoindre d'autres régions ou des eaux de surface. Des niveaux relativement hauts d'antimoine peuvent tuer les petits animaux. Les animaux qui respirent des

	petites concentrations d'antimoine pendant une longue période peuvent souffrir d'irritation aux yeux, de perte de poils, et de dommages aux poumons ; problèmes de fertilité.
Ba	Lorsque les poissons et autres organismes aquatiques absorbent les composés de baryum, le baryum s'accumule dans leur corps
Re	Pas d'information.
Pb	Le plomb s'accumule dans le corps des organismes aquatiques et ceux du sol. Ils souffrent des conséquences d'un empoisonnement au plomb. Chez les crustacés, ces effets se font ressentir même si de très petites concentrations de plomb sont présentes. Les fonctions du phytoplancton peuvent être perturbées lorsque le plomb est présent. C'est pourquoi on commence à se demander si la pollution au plomb peut influencer les équilibres mondiaux. Le plomb est un produit chimique particulièrement dangereux car il peut s'accumuler dans des organismes individuels, mais aussi dans la chaîne alimentaire tout entière.

4.2 Impact des piles usagées sur le sol

Cette étude a pour objectif de déterminer le changement de la qualité physico chimique du sol après avoir introduit une pile usagée dans le sol.

Les sols ont été prélevés au bord d'un petit chemin du quartier d'Ankorahotra. Ils sont collectés dans des récipients métalliques. Les échantillons préparés sont les suivants :

- Un échantillon « Ech. A » constitué uniquement de sol (figure 26) ;
- Un échantillon dénommé Ech. B : c'est le sol où on y introduit une pile usée (figure 27) ;



Figure 26 : Echantillon A



Figure 27 : Echantillon B

Ces échantillons sont déposés à l'air libre et à température ambiante pendant 40 jours avant les analyses.

Après l'entreposage, comme nous pouvons constater sur la figure 27, la pile reste apparemment intacte et sans cassure. Seul, le capuchon en plastique est rouillé à cause de l'air humide. Le tableau 13 montre les résultats d'analyses chimiques en carbone organique, en matière organiques et en acidité sur les échantillons A et B.

Tableau 13 : Résultat d'analyse chimique sur les 2 échantillons

Echantillon	ANALYSES		
	Carbone organique (%)	Matières organiques (%)	pH eau
Ech. A	1,14	1,97	8,06
Ech. B	1,04	1,78	8,24

Le sol s'est appauvri en matière organique. Cela peut être expliqué par la fixation des cations métalliques dans le sol. On constate également que le pH du sol a augmenté ; le sol est devenu plus basique en présence d'une pile.

Nous pouvons en déduire que certaines matières de la pile ont une influence sur la matière organique et le pH du sol. Cela pourrait provenir de l'enveloppe en plastique et le capuchon

métallique de la pile. Nous pouvons dire également que la pile peut influencer sur la composition du sol même si elle n'est pas ouverte.

L'analyse physicochimique de l'enveloppe et de la tige de graphite montre la présence de plusieurs éléments chimiques qui peuvent nuire à la santé et l'environnement. Cependant, les résultats montrent que ces composants du graphite ne contiennent pas de métaux lourds tandis que l'enveloppe en zinc en contient très peu. La revalorisation du graphite et du zinc dans les piles peut être donc réalisée.

Chapitre 3.

RECYCLAGE DES COMPOSANTS DES PILES USAGEES

Chapitre 3. RECYCLAGE DES CONSTITUANTS DES PILES USAGEES

Les composants des piles usagées que nous avons étudié (graphite et enveloppes en cylindre) représente 25 % du poids de la pile. Ces matières peuvent toutefois représenter d'autres intérêts dans d'autres domaines d'où l'intérêt de leurs recyclages.

1 RECYCLAGE DES PILES ELECTRIQUES USAGEES

1.1 *Les piles usagées à Madagascar [23]*

La consommation des piles électriques à Madagascar a doublé entre 1987 et 1997. Généralement, les piles sont utilisées pour le besoin d'information et de distraction (la radio, la musique, etc.). Elles sont également utilisées dans les torches électriques.

Les piles asiatiques représentent 69 % du marché. Malheureusement, leur contenu en polluants est relativement plus important que celui des piles fabriquées à Madagascar. Aussi, la quantité totale de ces polluants qui sont déversés dans la nature est évaluée à 4 tonnes de métaux lourds (plomb, mercure, cadmium) par an. Face aux rejets de ces piles usagées dans l'environnement, les habitants restent inconscients des risques encourus. Les métaux lourds se trouvant dans la chaîne alimentaire peuvent se révéler très toxiques pour l'homme et pour l'animal. Les ions métalliques et les métaux lourds modifient le métabolisme humain (une dose de 0,5 g de composé au mercure provoque la mort). Ces piles usagées (Zn carbone, alcaline) contiennent également d'autres éléments minéraux qu'on peut extraire et revaloriser. Malheureusement, jusqu'à présent, Madagascar ne possède pas encore d'usines de traitement de ces piles usagées. La résolution du problème se limite :

- au contrôle de qualité à l'importation ;
- à la sensibilisation des consommateurs en vue d'un achat ciblé et une élimination contrôlée ;
- à sensibiliser la population et leur permettre d'avoir accès à d'autres sources d'énergie.

Les piles usagées pour être recyclées, doivent donc être remises à une collecte sélective.

1.2 *Procédés de recyclage des piles usagées [2]*

Dans les pays développés, les procédés de recyclage existent depuis plusieurs années.

Au début, ce procédé de recyclage des piles salines et alcalines consistait à faire un traitement thermique. Malheureusement, ce procédé n'a pas pu s'aboutir à cause des émissions gazeuses. De plus, la pureté de certains produits obtenus ne convient pas au besoin des consommateurs. Face à ce problème, des procédés chimiques qui sont les procédés **hydrométallurgiques** sont adoptés. Ce procédé présente de nombreux avantages :

- il ne pollue pas l'environnement ;
- on récupère d'éléments recyclables ;
- il s'adapte à l'évolution de la composition des piles notamment, le remplacement du mercure par d'autres inhibiteurs de corrosion.

Le procédé actuellement utilisé est un procédé mixte, c'est-à-dire un procédé à la fois thermique et hydrométallurgique (annexe 3).

2 ESTIMATION DE LA QUANTITE DES COMPOSANTS DE PILES EPARPILLEE DANS LA NATURE PAR AN A MADAGASCAR

La consommation annuelle de piles à Madagascar s'élève à 9 piles par habitant [19] et le nombre de population malgache est d'environ 17 millions en 2004 [3]. Notre estimation est basée à partir de ces données.

Seules les piles de type R20 et R6 ont été étudiées. Un pesage des deux principaux constituants de ces types de piles a été effectué. Les résultats sont donnés dans le tableau 14.

Tableau 14 : Masses des piles et ses constituants

	<i>Pile (g)</i>	<i>5 tiges de graphite</i>	<i>5 enveloppes (g)</i>
R20	82,6	25	50,4
R6	12,1	8,6	14,5

Sachant qu'un habitant consomme 9 piles, alors pour 17 millions de population, les malgaches peuvent consommer jusqu'à 150 millions de piles en une année. Ainsi, pour les piles R20, la masse consommée en une année est d'environ 12000 tonnes. Pour les piles R6 la masse est de 1800 tonnes. En faisant la moyenne entre ces deux valeurs, on obtient une masse égale à 7244 tonnes.

Le même raisonnement est appliqué pour calculer les valeurs moyennes de la masse de la tige de graphite et du cylindre de zinc consommées en un an. Pour la tige de graphite dans les

piles R20, la consommation annuelle peut atteindre jusqu'à 765 tonnes. Pour la tige dans les piles R6, la valeur est d'environ 170 tonnes. En moyenne, la masse totale consommée en une année est de 470 tonnes. Pour l'enveloppe cylindrique en zinc, la masse consommée pour la pile R20 s'élève jusqu'à 1542 tonnes. Pour le zinc R20, elle est égale à 1000 tonnes.

Ces données sont récapitulées dans le tableau 15.

Tableau 15: Consommation moyenne annuelle de piles et ses constituants

<i>Piles</i>	<i>Masse d'une pile (gramme)</i>	<i>Consommation annuelle de piles (tonnes)</i>	<i>Consommation moyenne de piles par an (tonnes)</i>
- R20	82,60 g	12637	7244
- R6	12,10 g	1851	
<i>Tige de graphite</i>	<i>Masse des 5 tiges (grammes)</i>	<i>Masse de tige perdue par an (tonnes)</i>	<i>Masse moyenne de tiges perdues par an (tonnes)</i>
- R20	25,00	765	468
- R6	5,60	171	
<i>Cylindre de zinc</i>	<i>Masse des 5 cylindres (grammes)</i>	<i>Masse de cylindre du zinc perdu par an (tonnes)</i>	<i>Masse moyenne de cylindre perdue par an (tonnes)</i>
- R20	50,40	1542	1000
- R6	14,50	444	

Nous avons une quantité très importante de zinc et de graphite éparpillée dans la nature. Pourtant, les tableaux 11 et 12 montrent que ces composantes présentes des effets néfastes sur la santé et l'environnement. De plus, ces deux constituants principaux de la pile comportent d'autres éléments comme le cadmium, le plomb etc. (tableau 9) qui sont également dangereux pour la santé et l'environnement. Ces différents constituants de la pile présentent cependant plusieurs applications. C'est pour cela qu'il est judicieux de les revaloriser. Dans notre cas, nous avons essayé de revaloriser ces différents constituants, en particulier la tige de graphite et le cylindre de zinc.

3 RECYCLAGE DU GRAPHITE

Le graphite est un composé très utilisé dans la vie quotidienne. On peut citer les exemples les plus fréquents comme les mines de crayon, les charbons pour moteur électrique et les encres. Pour revaloriser les graphites des piles usées, il est possible de les reconvertir en une de ces matières. C'est ce que nous allons essayer de réaliser dans cette partie de l'étude.

3.1 Fabrication de mine de crayon [26]

3.1.1 Description d'un crayon mine

Le crayon mine ou crayon de bois est constitué de deux parties :

- Un cylindre central servant à laisser des traces est composé de graphite et d'argile. On l'appelle *mine* ;
- Une protection en bois protégeant la mine contre la cassure et les doigts contre les traces noires.

3.1.2 Expérimentation

Pour fabriquer une mine de crayon, on mélange du graphite, de l'argile et du kaolin (contenant des composés Al_2O_3 , Si_2O_3) une roche blanche friable. Ces composés sont mélangés avec de l'eau pour former une pâte consistante. Cette pâte sera ensuite introduite dans un cylindre pour le séchage et la cuisson à environ 1200°C .

Dans notre cas, nous avons utilisé des poudres de graphite ($-80\ \mu\text{m}$), du kaolin et de l'eau en proportion massique de 18,60 / 44,85 / 36,54.

Pour ce faire, nous avons versé petit à petit l'eau dans le récipient contenant le kaolin tout en mélangeant avec une spatule jusqu'à l'obtention d'une pâte humide (figure 28).



Figure 28 : Préparation de la pâte humide

Ensuite, en continuant de mélanger, la poudre de graphite est versée peu à peu afin d'avoir une pâte consistante (figure 29) ;



Figure 29 : Préparation de la pâte consistante pour la cuisson

Afin d'obtenir la forme voulue, la pâte est préparée manuellement ou introduite dans un moule.

Afin de faciliter le démoulage, le moule est constitué de boulon de serrage, de tube métallique et d'une tige de démoulage (figure 30).

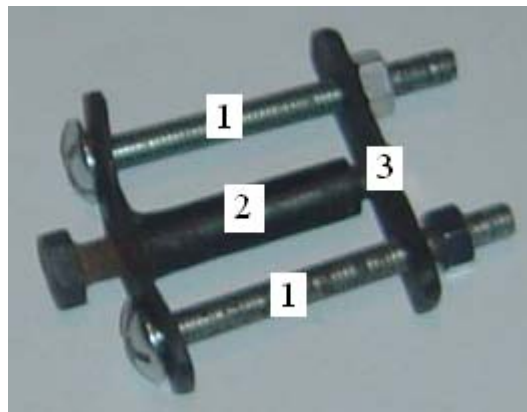


Figure 30 : Moule (1 : boulons de serrage ; 2 : tube métallique ; 3 : tige métallique pour le démoulage)

Enfin, la pâte est séchée soit par voie naturelle sous le soleil, soit par cuisson à 1000°C.

3.1.2.1 Influence du mode de séchage

a. Séchage sous le soleil

Après le séchage sous le soleil, un corps solide de couleur grise est obtenu après environ 3 heures (figure 31).



Figure 31 : Corps solide de couleur grise

Les produits obtenus ont les mêmes couleurs et les mêmes apparences que les mines de crayon sauf qu'ils sont plus mous. Pour les durcir, nous avons testé un séchage à haute température.

b. Séchage par cuisson à 1000°C

La pâte est introduite dans un four pour une cuisson à 1000 °C pendant deux heures. Puis refroidie à 120 °C par heure (annexe 4).

Cette fois, nous avons obtenu un corps solide de couleur blanche (figure 34). La cuisson de la pâte entraîne la perte d'une quantité importante de matière car avant la cuisson, si nous avons introduit 2.070 g, il n'en reste plus que 0,7220 g à la fin.



Figure 32: Graphite compacté (15 % de kaolin)

Cette perte peut s'expliquer par le départ de l'eau et des matières organiques. L'obtention du solide blanc peut être due à une réorganisation des constituants qui a entraîné un changement de couleur ou à d'autre phénomène qu'on n'est pas capable d'expliquer à ce stade de l'étude.

3.1.2.2 Influence de la composition

Nous avons fait varier la proportion du kaolin dans la composition. Nous avons remarqué que ce facteur joue un rôle important dans la dureté du solide obtenu. Plus la quantité de kaolin est grande, plus la matière obtenue est dure. Ce produit obtenu peut être utilisé comme objet pour écrire (une mine de crayon).

3.2 Fabrication de charbon pour moteur électrique

A part la production de mines de crayons à partir de la tige de graphite, une fabrication de charbon pour les moteurs électriques à partir de la tige a été également étudiée. En effet, le carbone graphite est un conducteur électrique anisotrope. Par suite de leur délocalisation, les électrons π présentent une grande mobilité dans les directions parallèles aux plans des atomes de carbone donc une très bonne conductivité électrique dans ces directions ($\rho_{//} = 10^{-6} \Omega \text{ m}$). En revanche, la mobilité dans la direction perpendiculaire aux plans de carbone est beaucoup plus faible ($\rho_{\perp} = 5.10^{-3} \Omega \text{ m}$) [14].

Ainsi, nous avons mesuré à l'aide d'un multimètre la résistance de la tige de graphite et l'expérience confirme que la tige est bien un conducteur de courant électrique. De ce fait, nous avons remplacé un charbon usé d'une ponceuse électrique par la tige de graphite. Pour ce faire, la tige a été grattée afin qu'elle ait la forme du charbon précédent et qu'elle puisse se placer sur la porte-charbon de la ponceuse. Nous avons constaté que la tige conduit bien le courant une fois que l'on avait branché la prise de la ponceuse. La ponceuse est de nouveau utilisable.

En résumé, la tige de graphite des piles usagées peut très bien être utilisée comme les charbons électriques ; il suffit juste d'entailler l'électrode pour avoir la forme voulue si ce dernier a une taille inférieure à celle de la tige de graphite.

Par contre, si le charbon a une taille supérieure à celle de l'électrode, alors, elle doit être broyée puis recompressée afin de prendre la forme du charbon désirée.

3.3 Fabrication d'encre pour impression

Le carbone graphite peut être également utilisé pour fabriquer de l'encre pour impression.

3.3.1 Compositions et caractéristiques des encres [1]

Les encres sont composées d'une matière colorante, du véhicule et des additifs.

La *matière colorante* est généralement constituée de pigments en suspension dans la phase liquide de l'encre. Les pigments et les colorants apportent la couleur, le brillant, etc. Par définition, « *le pigment est une substance colorée, généralement de structure cristalline, insoluble dans le véhicule de l'encre, et dispersés à niveau de subdivision très poussé* » [1]. Les pigments colorés sont choisis parmi une grande variété de produits d'origine minérale ou organique. La phase liquide est composée d'un mélange de polymères (résines), jouant le rôle de liants et de diluants et/ou solvants.

Le *véhicule* transporte les pigments, ils les lient au support d'impression et les protège en formant un film continu.

Les *additifs* sont ajoutés pour améliorer une ou plusieurs propriétés de l'encre : l'accélération de séchage, amélioration du brillant, etc.

Environ 20 % du poids de l'encre est représenté par les pigments, 70 % pour le véhicule et environ 10 % pour les additifs.

On distingue deux catégories d'encres d'imprimerie :

- Les encres grasses qui sont sous forme de liquide très visqueux (sa viscosité varie de 2 à 40 Pa.s à température ambiante) et concernent le procédé *offset*.
- Les encres liquides : ils sont beaucoup plus fluides (sa viscosité varie de 0,01 à 0,3 mPa.s)

3.3.2 Noir de carbone : pigment et colorant

Les pigments utilisés apparaissent sous plusieurs formes dans les encres : à l'état de poudre sèche ou sous forme de pré-dispersion. Comme pigment, nous avons les pigments blancs (tous d'origine minérale), le noir de carbone et les pigments organiques.

Parmi les pigments, le noir de carbone est le plus utilisé (impression des textes), il est très fin (de taille inférieure au micromètre) et il peut adsorber des substances chimiques.

Dans les encres d'imprimerie, les critères de sélection des pigments de noir de carbone sont la « profondeur de teinte » et la « structure ».

- la « *profondeur de teinte* » est l'intensité de noir réalisable. Plus les particules sont petites, plus le noir est profond. Ces particules influencent également sur la viscosité de l'encre.

- la « *structure* » est « l'agrégation plus ou moins prononcée de particules primaires en structures tridimensionnelles ressemblant à des éponges ».

3.3.3 Expérimentations

Pour préparer l'encre, nous avons utilisé comme pigment de la poudre de graphite (80 µm) et comme véhicule un mélange d'huile végétale / vernis (70/10 ; v/v). La proportion pigment véhicule est de 82 /18.

Le mélange ainsi obtenu a l'aspect d'une solution huileuse ressemblant à de l'encre pour impression (figure 33). Il a été testé sur un tissu en drill et on a pu constater qu'il peut servir d'encre d'impression pour tissus car il y adhère très bien.



Figure 33 : Solution noire

Un essai d'amélioration a été effectué en ajoutant un additif comme le diluant «nitro416» et on a pu observer que le séchage de l'encre est beaucoup plus rapide.

D'après ces travaux, il est possible de revaloriser le graphite contenu dans les piles usagées d'une manière accessible à de petites entreprises donc, exploitable à l'échelle artisanale malgache.

C'est dans la même vue que nous allons également essayer de valoriser le cylindre de zinc.

4 VALORISATION DU CYLINDRE DE ZINC

Comme nous l'avons reporté dans le paragraphe 4.3 du chapitre 1 (applications du zinc), le zinc présente diverses applications. Sa récupération apporte des intérêts pour la protection de l'environnement et de la santé humaine. Cette partie a donc pour objectif de valoriser l'enveloppe de la pile.

4.1 Valorisation du zinc brut

Le zinc est utilisé dans la galvanisation, il est ainsi possible de récupérer les enveloppes cylindriques de la pile pour être directement réutilisés par les zingueurs.

Il est également possible de mettre en forme le zinc pour construire des tôles.

4.2 Valorisation des produits dérivés du zinc

Comme nous l'avons vu précédemment, le zinc peut être solubilisé dans l'acide sulfurique pour donner du sulfate de zinc (paragraphe 3.2.1.3 du chapitre 2). Il est donc possible de produire une quantité importante de sulfate de zinc à partir des cylindres de piles usées. Le sulfate de zinc obtenu, qui a été caractérisé par le test avec l'hydroxyde de sodium, est en solution aqueuse.

Le sulfate de zinc en solution a plusieurs applications agrochimiques.

4.2.1 Applications du ZnSO_4

Selon la concentration voulue en ZnSO_4 , des applications peuvent être réalisées.

Principalement, le sulfate de zinc est utilisé pour la production de fertilisant et de pesticides employés en agriculture. Il sert également de désinfectant. De plus, il est utilisé comme additif pour des produits alimentaires et pharmaceutiques. Finalement, il est utilisé comme agent de flottation dans les industries, comme inhibiteur de corrosion en galvanisation et comme réactifs chimiques dans les laboratoires.

Le zinc est également soluble dans de l'acide chlorhydrique, pour donner une solution aqueuse de chlorure de zinc. Il a été vérifié que par une réaction avec la soude, cette solution est du chlorure de zinc. La solution de chlorure de zinc a également plusieurs applications chimiques.

4.2.2 Applications du ZnCl_2

Le chlorure de zinc présente également diverses applications. Il est utilisé en galvanoplastie, fonderie et soudure. Il est également utilisé dans la fabrication d'agents conducteurs dans l'industrie électrique et l'industrie électronique. Le chlorure de zinc est employé dans la synthèse des médicaments et de vitamines. Finalement, il entre dans la production de teintures et d'encre et comme réactifs chimiques dans les laboratoires.

5 RENTABILITÉ DU RECYCLAGE

La question qui se pose concerne maintenant les bénéfices tant sur le plan environnemental que sur le plan économique de la récupération des éléments de la pile. En effet, il s'agit d'estimer la rentabilité de la transformation du graphite et du zinc en ses dérivés par rapport aux produits existant sur le marché actuellement. Nous avons donc calculé les dépenses nécessaires à la transformation de ces matières en ses dérivés. Les calculs ne prennent pas en compte les prix des mains d'œuvre et du temps de travail.

5.1 Fabrication de mine de crayon

Le tableau 16 récapitule le coût des réactifs (kaolin et eau distillée) utilisé lors de la fabrication des mines de crayon.

Tableau 16 : Prix des réactifs durant la fabrication d'une mine de crayon à partir de 150 g de graphite

Désignation	Quantité	Prix unitaire	Coût total (Ar)
Kaolin	25,71 g	1000,00 Ar/kg	25,71
Eau	12,85 mL	389,10 Ar/1000mL	5,00
TOTAL			30,71

Le coût total de la production de mine de graphite est relativement faible. De plus, par rapport à celle du prix des mines de crayon qui est de 1000 Ariary le paquet de 12, il est moins cher, même si l'on doit ajouter le coût des mains d'œuvre. Il est donc très intéressant d'exploiter cette piste du point de vue économique.

5.2 Fabrication d'encre

Le tableau 17 donne les prix d'huile végétale et de vernis utiles à la fabrication de l'encre sans additifs.

Tableau 17 : Dépenses faites durant la fabrication d'une encre pour impression à partir de 150 g graphite

Désignation	Quantité	Prix unitaire	Coût total (Ar)
Huile végétale	150,00 mL	2000 Ar/1000 mL	300,00
Vernis	1,50 mL	2000 Ar/250 mL	12,00
TOTAL			312,00

Avec 150 g de graphite et à un coût relativement bas, on peut produire jusqu'à 150 mL d'encre. Il est donc intéressant de continuer cette étude afin d'optimiser la qualité de l'encre et le coût de l'opération.

5.3 Production de sulfate de zinc

Le tableau 18 rassemble les prix des réactifs pour produire du sulfate de zinc.

Tableau 18 : Coût de production du sulfate de zinc

Désignation	Quantité	Coût total (Ar)
Acide sulfurique (98 %)	2,5 L	80400
ZnSO₄ (prix catalogue)	2,5 L	158400

Avec 2,5 L d'acide sulfurique à 98 %, il est possible de produire une solution de sulfate de zinc avec un coût moins élevé que celle qui est déjà vendu en catalogue.

Conclusion générale

Dans l'esprit de préserver l'environnement et de protéger notre santé, le recyclage des déchets est une priorité. Dans cette étude, nous nous sommes préoccupés du recyclage des constituants des piles usagées. En effet, les piles sont composées de plusieurs parties dont certains éléments comme l'électrode en graphite et l'enveloppe en zinc peuvent être réutilisés. Pour mener à bien ce travail, nous avons commencé par une étude bibliographique qui nous a permis d'avoir des connaissances sur les différentes propriétés physico-chimiques des piles. Ensuite, des analyses physico-chimiques telles les spectrométries EDX et fluorescence X ont été effectuées afin de pouvoir déterminer les constituants chimiques de l'électrode et de l'enveloppe de la pile. Des analyses chimiques complémentaires ont été réalisées pour affiner les résultats. Ces résultats montrent que l'électrode est constituée majoritairement de carbone et l'enveloppe est formée par du zinc. On remarque d'une part dans le graphite la présence de plusieurs éléments en quantité non négligeable tels que, le O et le Fe et beaucoup d'autres éléments comme le K, le Na, le Mg, le Al, le Si, le P, le S, le Ca et le Ti, etc. D'autre part, l'enveloppe contient des éléments tels que le Ag, le Pd, le Cu, le Cl, le Ca, le Fe, le Co, le Ni, le Sb et enfin le Pb. Ce dernier est le seul élément des métaux lourds détecté mais en très faible quantité. Ces éléments sont pourtant une grande menace autant pour la santé que pour l'environnement. Toutefois, ces divers constituants selon les acquis bibliographiques ont des applications intéressantes. C'est pourquoi, un recyclage de ces éléments a été réalisé dans la dernière partie de ce travail. Ainsi nous avons pu produire des mines de crayon, de l'encre, du charbon pour moteur électrique, et réactifs chimiques dérivés du zinc (ZnSO_4 et ZnCl_2). Les bilans économiques de fabrication de ces produits montrent une rentabilité importante de la revalorisation du graphite et du zinc.

En résumé, ce mémoire nous a permis de mettre en valeur la recherche dans le domaine de la chimie minérale, car il apporte deux intérêts majeurs :

- Protéger l'environnement et la santé ;
- Extraire l'électrode en graphite et le zinc de la pile afin d'économiser sur les matières premières.

Bien que nous ayons pu revaloriser ces produits, il est également possible de récupérer les autres constituants chimiques de la pile afin de les revaloriser. Par exemple, le

ferromanganèse peut être récupéré afin d'être réutilisé dans la robinetterie. La poudre grise chargée en zinc peut être réemployée pour des gouttières ou pour faire de la peinture anti-rouille.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. BLAYO, « *Formulation des encres pour impression* », Technique de l'ingénieur, 2003 ;
- [2] A. PELTIER, J.M. ELCABACHE, « *Traitement des déchets des piles et accumulateurs usagés* », Laboratoire de chimie analytique minérale, Département métrologie des polluants, Centre de Lorraine, INRS. Cahier de note documentaire, Hygiène et sécurité du travail, n°192 3^{ème} trimestre 2003 ;
- [3] B. GASTINEAU, L. RAKOTOSON, « *Evolution de la population à Madagascar* », Travaux et document, n°5, programme 4D, Institut catholique de Madagascar et Institut de recherche pour le développement, 14p. Antananarivo, 2005 ;
- [4] B., BECKHOFF, B., KANNGIEßER, N., LANGHOFF, R., WEDELL, WOLFF, H., « *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis* », Springer, 2006 ;
- [5] D. HELARY, « *Etude de couches dorées sur matières vitreuses, Application aux tesselles à feuille d'or et aux céramiques glaçurées à décors de lustres dorés* », thèse présentée à l'école nationale supérieure des mines de paris 2003 ;
- [6] F. BRENON – AUDAT F. RAFFLEGEAU D. PREVOTEAU, « *Chimie inorganique et chimie générale* », travaux pratiques commentés, DUNOD, Paris 1993 ;
- [7] G. CHARLOT, chimie analytique quantitative, « *Méthode chimique et physicochimique tome I* », MASSON 1984 ;
- [8] H. BESAIRIE, « *Gîtes minéraux de Madagascar* », Ministère des énergies et des mines Ampandrianomby, périodique/journal, 1964 ;
- [9] H. KIPPHAN « *Handbook of print media* », Springer, 2001 ;
- [10] HJRA, « *Fiche technique sur les substances dangereuses* », laboratoire Hôpital Joseph Ravoahangy Andrianavalona Ampefiloha, 2007 ;
- [11] J. ALADIK, « *Les piles électriques* », Presses universitaires de France, 108 Boulevard Saint Germain, Paris 1965 ;
- [12] J. BOYER, « *L'exploitation des graphites à Madagascar* », Bull. Econ, Mad, 3^{ème} et 4^{ème} trimestre, 1921 ;
- [13] J. CAZAUX, « *Initiation à la physique du solide, exercices commentés avec rappel de cours* », MASSON 3^{ème} édition 1996 ;
- [14] JL. BONNARED, G. PAPIN, « *L'indispensable en état solide* » ; Julien Barret, Bréal Janvier 2004 ;

- [15] L. PRITZBURGER, « *La purification des graphites de Madagascar* », La nature, Paris, 1922 ;
- [16] M. BERNARD, « *Cours de chimie minérale* », 2^{ème} édition, Dunod, 1992 ;
- [17] M. BISSON, R. DIDERICH, C. HULOT, N. HOUEIX, G. LACROIX, J. P. LEFEBRE, S. LEVEQUE, H. MAGAUD, A. MORIN ; INERIS Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, « *zinc et ses dérivés* », 2005 ;
- [18] M. DUMONT, « *Graphite* », Secteur des minéraux et des métaux de Ressources naturelles Canada, Annuaire des minéraux du Canada, 2004 ;
- [19] M. GFELLER QUITIAN Prof. Responsable : Joseph TARRADELLAS « *La gestion des piles usagées à Madagascar* », EPFL ENAC, 2001 ;
- [20] M. RABERANTO “*Pollution d’une rivière par une industrie agroalimentaire*”, mémoire de DEA de l’Université d’Antananarivo, faculté des sciences, 2002.
- [21] M. RASZEJA, “*Material safety data sheet*” Scholar chemistry, 2002;
- [22] N. BONNARD, M.T. BRONDEAU, D. JARGOT, D. LAFON, J.C. PROTOIS, O. SCHNEIDER, P. SERRE ; « *Zinc et composés minéraux* » ; services techniques et médicaux de l’INRS ; 2^{ème} trimestre 2002 ;
- [23] ONE/VOARISOA, « *Piles usagées ; risque pour la santé et l’environnement* », Voarisoa project, 1998 ;
- [24] P. ARNAUD, « *Chimie physique, cours et exercices corrigés* », cinquième édition revue par Françoise, Gilberte Chaumbaud, Rolland DUNOD, 2001 ;
- [25] R. JENKINS, “*Fluorescence spectrometry 2nd ed*”, Wiley-Interscience (New York), 1999 ;
- [26] WIKIPEDIA, l’encyclopédie libre 2007.

ANNEXES

Annexe 1 : Démontage de la pile

Enlever l'emballage en papier ;



Utiliser le tournevis pour enlever l'enveloppe en plastique en bas de la pile ;



Scier suivant sa largeur la partie supérieure afin d'enlever l'enveloppe en plastique et le capuchon ;



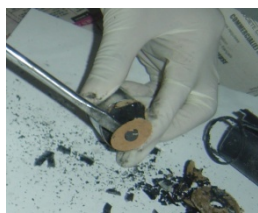
Scier l'enveloppe suivant sa longueur afin de l'enlever ;



A l'aide du tournevis, enlever la capsule en acier qui couvre la partie inférieure de l'électrode de zinc ;



A la partie supérieure, enlever la rondelle en carton puis la couche en plastique noir pour accéder au mélange noir poudreux situant entre le cylindre de zinc et l'électrode en graphite ;



Gratter et récupérer ce mélange poudreux. Récupérer l'électrode de graphite, la laver et la poncer au papier abrasif ;



Enlever la rondelle au fond du cylindre ;



Gratter l'intérieur du cylindre de zinc, le laver avec de l'eau.



Annexe 2 : Table d'incompatibilité des ions

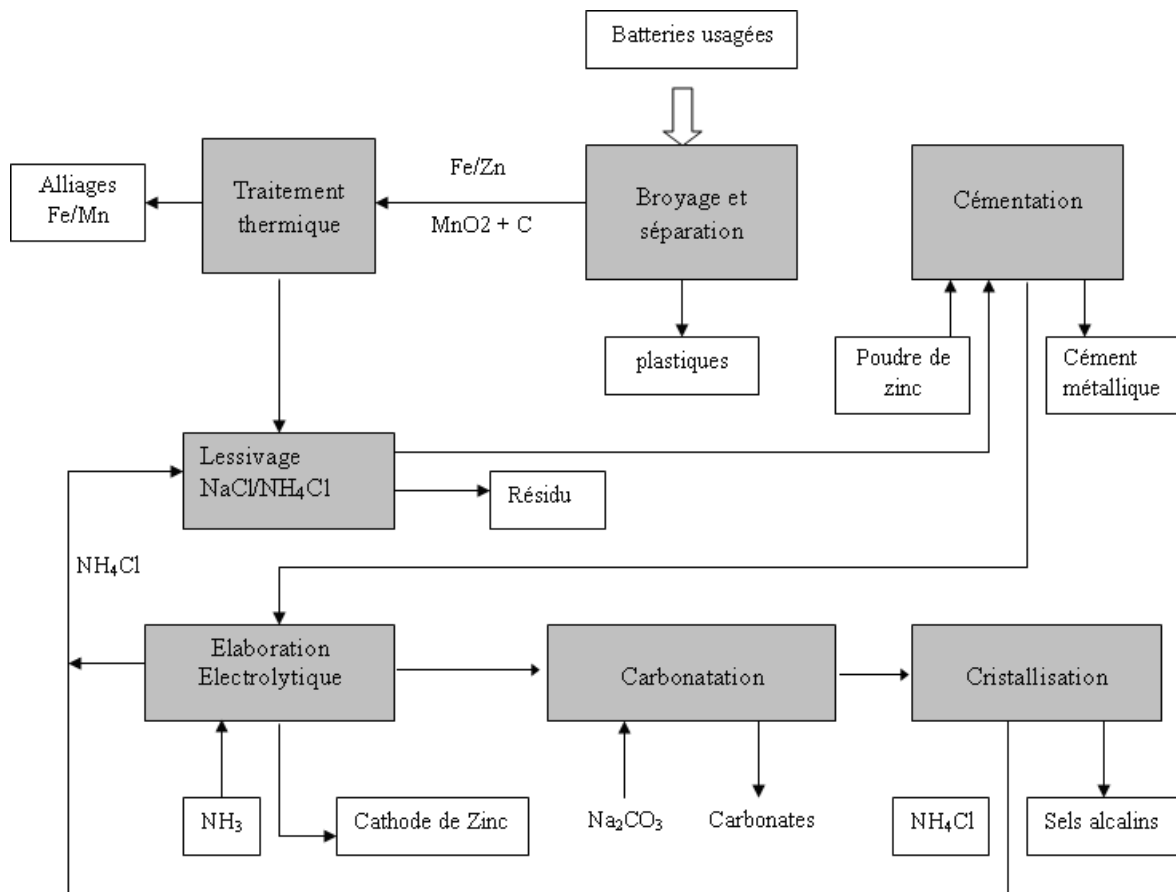
	Ag^+	Pb^{2+}	Hg^{2+}	Na^+	K^+	NH_4^+	Zn^{2+}	Al^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Cu^{2+}
<i>2HCl</i>	PB	PB	X	X	X	X	X	X	X	X	X
<i>NaOH</i>	PN	PB	PN	X	X	X	PB	PB	PV	PR	PB
<i>Excès</i>	I	I	I	X	X	DC	S	S	I	I	I
<i>NH₃</i>	PN	PB	PN	X	X	X	PB	PB	PV	PR	PBL
<i>Excès</i>	S	I	I	X	X	X	S	I	I	I	S
<i>KI</i>	PJ	PJ	PRG	X	X	X	X	X	X	I ₂	PB+I ₂
<i>Excès</i>	I	I	S	X	X	X	X	X	X	I ₂	PB+I ₂
<i>Flamme</i>	X	X	X	J	L	X	X	X	X	X	V

Légende :

X	: Rien (ions compatibles)	L	: Lilas
P	: Précipité (ions incompatibles)	V	: Vert
B	: Blanc	R	: Rouille
N	: Noir	RG	: Rouge
J	: Jaune	BL	: Bleu
I ₂	: Formation de Diode	S	: Soluble
I	: Insoluble	DC	: Dégagement de NH ₃ à Chaud

Annexes 3 : Principe du procédé mixte de recyclage des piles salines

La figure suivante schématise le principe de ce procédé [PEL, 2003].



En premier lieu, les batteries usagées sont **broyées**. On obtient tout d'abord des plastiques puis par **séparation**, des métaux ferreux (Fe/Zn), non-ferreux (MnO₂ C) (Zinc laiton). Ensuite, le **traitement thermique** permet d'obtenir l'oxyde de zinc grossier et des alliages Fe/Mn.

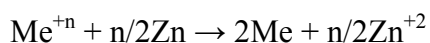
Les métaux lourds arrivant dans la phase de **lessivage** sont dissous avec les chlorures. On y utilise une solution neutre contenant des chlorures d'ammonium et de sodium. Les réactions mises en jeu sont :



(Me : Zn (II), Cd(II), Cu(II), Cu(I), Ag(I), Ca(II), Mg(II), etc.)

La cémentation

La cémentation est un traitement thermochimique qui a pour but d'augmenter la dureté des pièces en acier doux ou demi doux. Le principe est d'augmenter la teneur superficielle en carbone. Elle met en jeu les réactions suivantes :



(Me = Pb, Cd, Cu, Ag, etc.)

Dans la phase de **cémentation**, seule cette réaction se produit

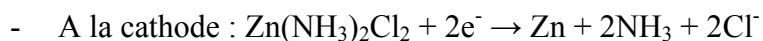
Au pH considéré, la dissolution du Zn est très lente au pH considéré

Remarque :

Dans cette étape, les métaux lourds ne doivent pas être dissous car ils pourraient se déposer par la suite, au niveau de l'anode dans l'étape d'électrolyse.

Elaboration électrolytique

Dans cette phase, on a une cellule électrolytique ouverte à l'air libre. Elle est composée de cathode de titane et d'anodes de graphite. Les réactions qui se produisent sont :



On récupère le zinc pur qui recouvre les cathodes après réactions

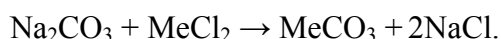
- A l'anode, on a deux étapes :



Afin d'éviter la formation de chloramines, produit obtenu à partir du chlore et de l'ammoniac, il faut maintenir le pH de l'électrode à des valeurs comprises entre 5,8 et 6,5. La présence du complexe de zinc qui tamponne la solution facilite cette opération. La concentration en zinc doit être comprise entre 10 et 15 g L⁻¹ et la densité de courant entre 300 et 400 Am⁻².

Carbonatation

A partir de chlorures, l'étape de carbonatation conduit à la formation de calcium et de magnésium dont on les récupère



Annexes 4 : Cuisson de la pâte de graphite

Le tableau nous montre le procédé de cuisson de la pâte de graphite que nous avons préparé. L'expérience était réalisée au ministère de l'énergie, laboratoire de l'OMNIS Mangasoavina (Office des Mines Nationales et des Industries Stratégiques).

<i>Appareil utilisé</i>	Four à moufle
<i>Montée de la température</i>	Deux heures
<i>Maintien à 1000°C</i>	Deux heures
<i>Refroidissement</i>	120°C par heure
<i>Poids de l'échantillon avant cuisson</i>	2,070 g
<i>Poids de l'échantillon après cuisson</i>	0,7220
<i>Perte au feu</i>	65,20 %

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Codes de distinction entre piles jetables et piles rechargeables	10
Tableau 2 : Distinction des piles bâtons jetables.....	11
Tableau 3 : Les paramètres cristallins du cristal de carbone graphite C(g)	16
Tableau 4 : Propriétés du zinc	22
Tableau 5 : Quelques données sur les piles.....	24
Tableau 6 : Résultat de l'analyse par EDX de l'échantillon A	32
Tableau 7: Résultat de l'analyse par EDX de l'échantillon B.....	33
Tableau 8 : Composition de la tige en graphite de l'échantillon A par fluorescence X.....	35
Tableau 9 : Composition de l'enveloppe (pourcentage sans zinc).....	36
Tableau 10 : Identification chimique des ions dans la tige de graphite et dans le cylindre de zinc	48
Tableau 11: Effets des éléments constitutifs des piles sur la santé	50
Tableau 12: Effets des éléments constitutifs des piles sur l'environnement.....	53
Tableau 13 : Résultat d'analyse chimique sur les 2 échantillons.....	56
Tableau 14 : Masses des piles et ses constituants	59
Tableau 15: Consommation moyenne annuelle de piles et ses constituants	60
Tableau 16 : Prix des réactifs durant la fabrication d'une mine de crayon à partir de 150 g de graphite.....	68
Tableau 17 : Dépenses faites durant la fabrication d'une encre pour impression à partir de 150 g graphite.....	69
Tableau 18 : Coût de production du sulfate de zinc	69

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Pile DANIELL.....	11
Figure 2 : Les divers constituants de la pile sèche	14
Figure 3 : Représentation spatiale du graphite	16
Figure 4 : Four à fusion	19
Figure 5 : Balai en charbon	20
Figure 6 : Creuset en graphite pour moulage	20
Figure 7 : Graphite pour les crayons	21
Figure 8 : Electrode en graphite	21
Figure 9 : Mélange noir poudreux	Figure 10 : Cylindre de zinc..... 25
Figure 11 : Tige de graphite	25
Figure 12 : Les différents rayonnements et ses longueurs d'onde	26
Figure 13 : Interaction des RX avec la matière	27
Figure 14 : Origine de la fluorescence primaire du fer	29
Figure 15 : Spectromètre à dispersion d'énergie	Figure 16 : Détecteur..... 30
Figure 17 : Spectroscopie de fluorescence X de la tige de graphite de l'échantillon A.....	24
Figure 18 : Spectre de fluorescence X du cylindre de zinc	24
Figure 19 : Dissolution du Zn dans l' H_2SO_4	Figure 20 : Disparition du zinc..... 41
Figure 21 : Précipité d'hydroxyde de zinc	42
Figure 22 : Disparition de la précipitation	42
Figure 23 : Dissolution du Zn dans le HCl	Figure 24 : Disparition du Zn..... 43
Figure 25 : Précipitation d'hydroxyde de zinc	43
Figure 26 : Echantillon A	Figure 27 : Echantillon B 56
Figure 28 : Préparation de la pâte humide.....	61
Figure 29 : Préparation de la pâte consistante pour la cuisson.....	62
Figure 30 : Moule (1 : boulons de serrage ; 2 : tube métallique ; 3 : tige métallique pour le démoulage).....	62
Figure 31 : Corps solide de couleur grise.....	63
Figure 32: Graphite compacté (15 % de kaolin)	63
Figure 33 : Solution noire.....	66

Auteur : RASAMOELINA Tahinamandranto

Adresse : lot VF 97 Ankorahotra, Antananarivo 101

Titre : RECUPERATION ET RECYCLAGE DES CONSTITUANTS DES
PILES USAGEES

Nombre de page : 81

Résumé : L'objectif de notre étude est de revaloriser certains éléments contenus dans des piles usagées. En effet, les piles usagées jetées n'importe où dans la nature sont une grande menace autant pour la santé humaine que pour l'environnement. Il est nécessaire d'effectuer des analyses physico-chimiques pour connaître les différents constituants chimiques de la pile. Il a été montré que l'électrode est constituée principalement de carbone graphite, et l'enveloppe, du zinc. Pour les constituants minoritaires, le plomb est le seul élément à risque détecté et se trouve en très faible quantité. L'acquisition de ces données est nécessaire pour la revalorisation des constituants récupérés. A partir de ces composants, nous avons pu produire des mines de crayon, d'encre, de charbon pour moteur électrique, de sulfate de zinc et de chlorure de zinc. La fabrication de ces différents produits montre une rentabilité en termes de prix.

Mots clés : pile, valorisation, EDX, fluorescence X, graphite, zinc, analyse chimique.

Abstract : The aim of our study is to revalorize certain elements contained in worn piles. The worn piles thrown anywhere in nature are a great threat as much for human health that for the environment. It is necessary to carry out physicochemical analyses to know the various chemical components of the pile. It was shown that the electrode is made up mainly of carbon graphite, and wraps it, of zinc. For the minority components, lead is the only element at the detected risk and is in very small quantity. The acquisition of these data is necessary for the revalorization of the recovered components. From these components, we could produce coal, ink, leads of pencil for electric motor, sulphate of zinc and chloride of zinc. The manufacture of these various products shows a profitability in term of price.

Keywords : battery, valorization, EDX, X-ray fluorescence, graphite, zinc, analyze chemical.