

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la technologie

Département Génie de l'environnement

Mémoire

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MASTER

FILIERE : Génie des procédés

Spécialité : Gestion des changements Environnementaux en méditerranée

Par

➤ **SAIDANI DHAOU HIBAT ERRAHMANE**

Intitulé

RECUPERATION ET RECYCLAGE DES BATTERIES AU PLOMB

Soutenu le : 19 /09/2022

Devant le Jury composé de :

<i>Nom & Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Etablissement</i>
M. MERZOUGUI	MAA	Président	Univ-BBA
A. BAHLOUL	Pr	Encadreur	Univ-BBA
S. BAHAH	MCB	Examineur	Univ-BBA

Année Universitaire 2021/2022

Remerciements

*On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la
volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.*

*Je voudrais tout d'abord adresser toute ma gratitude au professeur
A. Bahloul pour leur aide et pour leur temps qu'il nous a consacré et
même pour leur supervision éclairée tout au long de la rédaction de ce
mémoire.*

*Aux membres de jury Dr. S.BAHAH et Dr. M. MERZOUGUI, que
nous remercions pour l'acceptation de juger ce modeste travail, ainsi
que pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire
preuve malgré leurs charges académiques.*

*J'adresse mes remerciements les plus sincères à Mr K.
BENDJEDOU de l'entreprise SPA CONDOR electronics pour sa
patience et son aide.*

*Je remercie tous ceux qui ont contribué d'une façon ou d'une autre, de
près ou de loin, à l'élaboration de ce travail.*

DEDICACES

Je dédie ce travail en premier lieu à mes parents qui me sont très chers en témoignage à leur soutien pendant toute ma vie car aucun mot ne pourra exprimer ma haute gratitude et profonde affection.

Je le dédie aussi :

A mes chères sœurs,

A toutes les personnes de ma famille.

A Mes amies et Mes proches pour leurs amours mes chers,

Manel, Chaïma, Alaa, Fatima.

Et a toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce modeste travail.

Hiba Saidani

Sommaire

Remerciements.....	
DEDICACES	
Sommaire	I
LISTE DES FIGURES.....	III
LISTE DES TABLEAUX	V
Introduction	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I. Généralités sur les déchets.....	3
1. Définition d'un déchet	3
1.1. Définition environnementale	3
1.2. Définition juridique	3
1.3. Selon la loi algérienne	3
2. Classification des déchets	4
2.1. Selon la loi algérienne	4
2.2. Types des déchets	4
2.3. Quelques déchets spécifiques	5
II. Les déchets équipement électriques et électroniques (DEEE).....	6
1. Définition	6
2. Classement des déchets équipement électriques et électroniques	6
3. Substances toxiques dans les déchets équipement électriques et électroniques	7
3.1. Plomb	7
3.2. Mercure	7
3.3. Métaux précieux	7
3.4. Le chrome	8
3.5. Les ignifuges bromés	8
3.6. Plastique PVC	8
4. Impact des déchets d'équipement électrique et électronique sur l'environnement ...	9
5. Stratégies de traitement des DEEE	9
5.1. Cycle de vie d'un produit	9
5.2. Réparation	9
5.3. Révision	9
5.4. Rénovation et reconstitution.....	10
5.5. Recyclage des DEEE	11

III. Généralités sur les accumulateurs au plomb	12
1. Définitions	12
1.1. Plomb	12
1.2. Les oxydes	12
2. Historique	15
3. Principe de fonctionnement	16
4. Processus de fabrication des accumulateurs au plomb	17
4.1. Atelier Fonderie :	17
4.2. Atelier Moulins et Empâtément	18
4.3 Curing	19
4.4 Atelier Formation	19
4.5 Atelier Séchage	20
4.6 Atelier Ebarbage	20
4.7 Atelier Enveloppéage	20
4.8 Atelier C.O.S (casting on the strap)	20
4.9 Chaîne de production	20
Chapitre II : Techniques d'analyses.....
II.1. Techniques physico-chimiques	22
II.1.1. Spectroscopie infrarouge	22
II.1.2. Spectroscopie UV-visible	23
II.1.3. Analyse thermogravimétrique	25
II.2. Techniques électrochimiques	25
II.2.1. Voltampérométrie cyclique	25
Chapitre III : Résultats et Discussions
III.1 Description et démantèlement de la batterie récupérée	29
III.2 Broyage des poudres récupérées	30
III.3 Régénération des poudres récupérées par méthode hydrométallurgie	34
III.4 Analyse de la poudre de plomb récupéré par les méthodes électrochimiques	36
III.4.1. Spectroscopie UV-visible	36
III.4.2. Caractérisation par voltampérométrie cyclique	39
III.4.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	41
Conclusion	43
Références Bibliographiques	44
Résumé	45

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Photo des déchets

Figure I.2: Catégories des DEEE

Figure I.3 : Conception d'une boucle fermée par la réparation, la remise à neuf et le recyclage

Figure I.4 : Structure tétragonale de α PbO (a) et β PbO (b)

Figure I.5 : Schéma représentatif de la structure de α PbO₂

Figure I.6 : Schéma représentatif de la structure de β PbO₂.

Figure I.7 : La représentation schématique des processus de : (a) la décharge et (b) la charge

Figure I.8 : Fabrication des grilles

Figure II.1: Spectrophotomètre infrarouge à transformée Fourier

Figure II.2: Schéma d'un spectrophotomètre et spectrophotomètre UV-visible (UV 1700)

Figure II.3: Cellule électrochimique

Figure II.4: Potentiostat /galvanostat

Figure II.5: Voltampérogramme cyclique entre E_i et E_ld'un système rapide.

Figure III.1 : Batterie à plomb épuisée

Figure III.2 : Composants de la batterie à plomb

Figure III.3 : Courbes granulométriques des poudres récupérés et broyées de Pb et PbO₂.

Figure III. 3 : Analyse thermogravimétrie de la poudre PbO₂ récupérée non traitée.

Figure III.4 : Analyse thermogravimétrie de la poudre Pb récupérée non traitée.

Figure III.5 : Dissolution de PbO₂ dans un milieu acide.

Figure III.6 : Electrodeposition du plomb.

Figure III.7 : Dépôt du plomb récupéré après électrolyse.

Figure III.8 : Dithizone

Figure III.9 : Spectres UV-visible des solutions standards Pb²⁺ à différentes concentrations.

Figure III.10 : Courbe d'étalonnage Pb²⁺.

Figure III.11 : Spectres UV-visible des solutions standards Pb^{2+} avant et après électrodéposition

Figure III.12 : Estimation de la quantité de Pb^{2+} déposée

Figure III.13 : Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de H_2SO_4 (1M) en présence de la poudre de PbO_2 avant la récupération

Figure III.14 : Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de H_2SO_4 (1M) en présence de la poudre de PbO_2 après la récupération.

Figure III.15 : courbes des impédances électrochimiques de Pb et PbO_2 relatifs à une solution H_2SO_4 (1M).

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Composition de la pâte.

Tableau III.1 : la distribution granulométrie de Pb et PbO₂

INTRODUCTION

Introduction

Les batteries au plomb usagées sont dangereuses pour l'environnement et doivent être traitées convenablement. Les matériaux toxiques contenus dans les batteries peuvent nuire à l'environnement et aussi à l'homme. C'est pour cette raison qu'il faut procéder au recyclage d'une manière très suivie. Le traitement incorrect des batteries au plomb usagées menace les eaux, le sol et l'atmosphère, ainsi que la santé de l'homme.

Le plomb est un métal toxique pouvant entrer dans le corps par l'inhalation de la poussière de plomb ou par l'ingestion. Lorsqu'on touche la bouche avec les mains contaminées par le plomb. Une fois la batterie endommagée, les éléments acides et le plomb peuvent contaminer le sol et après séchage ils pénètrent dans l'atmosphère.

Beaucoup d'entreprises ont mis en œuvre le recyclage des batteries au plomb usagées dans le cadre de leurs efforts de prévention de la pollution. L'entreprise qui décide de mettre en place le recyclage des batteries usagées contribue à la protection de l'environnement et assure la conformité avec la législation environnementale. Le traitement des batteries au plomb usagées apporte de nombreux bénéfices [1].

Le but de ce travail est de faire une étude sur le recyclage et la valorisation des batteries au plomb usagées. Ce type des déchets sont considérés comme un déchet d'équipement électrique et électronique, ce type d'équipement possède un potentiel de valorisation. C'est pour ça que le recyclage des batteries est fortement encouragé par les états développés dans le monde. Pour le protocole de recyclage nous commencerons par le démontage, la séparation, la broyer. Nous finirons par le traitement chimique de l'extrait avec une base. Ce produit final sera caractérisé et revalorisé.

Ce présent travail est regroupé en trois chapitres : le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les déchets et DEEE en générale, ce chapitre aussi présente le principe de fonctionnement et le processus de fabrication d'accumulateur au plomb. Dans le chapitre II, nous présenterons les méthodes expérimentales et les techniques de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques mises en œuvre pour caractériser le produit recycle. Les différents résultats obtenus sont détaillés dans le troisième chapitre. Enfin nous terminons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre I :
Etude bibliographique

2. Classification des déchets :

2.1. Selon la loi algérienne :

Les déchets au sens de la présente loi sont classifiés comme suit :

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

2.2. Types des déchets :

- **Déchets ménagers et assimilés (DMA) :**

Tous déchets issus des ménages que les déchets similaires provenant des activités industrielles, commerciales, artisanales et autres qui, par leur nature et leur composition, sont assimilables aux déchets ménagers .

- **Déchets encombrants :**

Tous déchets issus des ménages qui en raison de leur caractère volumineux ne peuvent être collectés dans les mêmes conditions que les déchets ménagers et assimilés

- **Déchets spéciaux (DS) :**

Tous déchets issus des activités industrielles, agricoles, de soins, de services et toutes autres activités qui, en raison de leur nature et de la composition des matières qu'ils contiennent, ne peuvent être collectés, transportés et traités dans les mêmes conditions que les déchets ménagers et assimilés et les déchets inertes.

- **Déchets spéciaux dangereux (DSD) :**

Tous déchets spéciaux qui, par leurs constituants ou par les caractéristiques des matières nocives qu'ils contiennent, sont susceptibles de nuire à la santé publique et/ou à l'environnement.

- **Déchets d'activités de soins (DAS) :**

Tous déchets issus des activités de diagnostic, de suivi et de traitement préventif ou curatif, dans les domaines de la médecine humaine et vétérinaire.

- **Déchets inertes (DI) :**

Tous déchets provenant notamment de l'exploitation des carrières, des mines, des travaux de démolition, de construction ou de rénovation, qui ne subissent aucune modification physique, chimique ou biologique lors de leur mise en décharge, et qui ne sont pas contaminés

par des substances dangereuses ou autres éléments générateurs de nuisances, susceptibles de nuire à la santé et/ou à l'environnement.

2.3. Quelques déchets spécifiques :

- **Déchets d'Équipement Électriques et Électroniques :**

Tous déchets provenant des ménages fonctionnant avec une alimentation électrique.

- **Déchets de l'industrie de l'automobile :**

Tous déchets provenant de l'industrie de l'automobile : véhicules en fin de vie, accessoires et pièces de rechange usagés, pneus, huiles de vidange.

- **Déchets des Industrie Agro-Alimentaires :**

Tous déchets solides provenant des unités de transformation des produits agricoles en produits industriels : industries de transformation de fruits et légumes (production de semoule, de conserve de légumes, ...), les abattoirs et les poissonneries, les industries du lait et des produits laitiers (fromageries, yaourts, ...), les industries de stockages de produits alimentaires.

- **Déchets des huileries :**

Les déchets provenant des unités de transformation des olives en olives d'olives : le grignon d'olives, les margines.

- **Déchets des mines et de l'industrie minière :**

Les déchets provenant de l'exploitation des gisements miniers (extraction de charbon, de pétrole et gaz, de fer, ...).

- **Déchets Radio actif :**

Toute substance radioactive dont l'activité est telle que son rejet et sa dispersion dans l'environnement ne sont pas autorisés et pour laquelle aucun usage n'est envisagé.

- **Déchets verts :**

Ils proviennent de la tonte des pelouses, du désherbage, de la taille des arbres et des plantes, des feuilles mortes...Ils ont la particularité d'être biodégradables [5].

II. Les déchets équipement électriques et électroniques (DEEE) :

1. Définition :

La notion de déchets électroniques comprend l'ensemble des déchets issus des appareils électriques et électroniques et leurs composants. Un Équipement Électrique et Électronique (EEE) est un équipement fonctionnant grâce à un courant électrique ou à un champ électromagnétique, ou un équipement de production, de transfert ou de mesure de ces courants et champs, conçu pour être utilisé à une tension ne dépassant pas 1000 volts en courant alternatif et 1500 volts en courant continu. Font partie de ces déchets: les appareils électroménagers, l'électronique de loisir, les appareils informatiques et bureautiques, ceux utilisés pour les distributeurs de billets, les outils électriques, les installations de mesure, de commande et de réglage, les installations d'éclairage, les jouets, les montres, les appareils de laboratoires et les appareils médicaux, les appareils d'enregistrement et de reproduction d'images etc... dans la mesure où ils contiennent des composants électriques ou électroniques.

2. Classement des déchets équipement électriques et électroniques :

Les déchets équipement électriques et électroniques sont classés en sept catégories d'équipements (Figure I.2) :

- Catégorie 1 : équipements d'échange thermique ;
- Catégorie 2 : écrans, moniteurs et équipements comprenant des écrans ;
- Catégorie 3 : lampes ;
- Catégorie 4 : gros Equipements ;
- Catégorie 5 : petits Equipements ;
- Catégorie 6 : petits équipements informatiques et de télécommunications ; -
- Catégorie 7 : panneaux photovoltaïques (décret français uniquement).



Figure I.2: Catégories des DEEE

3. Substances toxiques dans les déchets équipement électriques et électroniques :

3.1. Plomb :

Le traitement inadéquat des déchets informatiques peut amener à une contamination de l'air, de l'eau et du sol par le plomb et ses composés inorganiques. Lors de l'incinération des déchets, le plomb utilisé pour les soudures peut être volatilisé dans l'air. L'oxyde de plomb qui est contenu dans le tube cathodique est soluble et il peut contaminer le sol ou les eaux par l'intermédiaire des eaux de lixiviation si ces déchets sont enfouis.

Le plomb est toxique pour l'humain de façon chronique. Il est bioaccumulable et possède des effets néfastes sur le système digestif, le système nerveux, le système sanguin et les reins.

3.2. Mercure :

Le mercure est présent principalement dans les batteries et dans les écrans plats. Le mercure est bioaccumulable et possède des effets néfastes, tant en exposition aiguë que chronique. Absorbé principalement par les voies respiratoires sous forme de vapeur ou par la peau, il a des effets sévères sur le système nerveux central et périphérique. Il se volatilise à température ambiante et dans l'eau, il forme du méthyl-mercure qui contamine les sédiments et toute la chaîne alimentaire. L'incinération et l'enfouissement non contrôlés des déchets électroniques contribuent donc à la contamination de l'environnement par le mercure.

3.3. Métaux précieux :

Plusieurs métaux précieux sont utilisés dans les TIC comme élément dans les composants électroniques, dans les piles ou encore dans les autres parties de l'équipement. Lorsque les équipements sont disposés, les métaux précieux peuvent être émis dans l'environnement avec des conséquences dangereuses pour certains : Le cadmium : cet élément chimique est utilisé dans certains composants électroniques en plus d'être un composant majeur pour certaines gammes de batteries rechargeables. Il est bioaccumulable et absorbé principalement par les voies respiratoires et digestives. Une contamination aiguë au cadmium peut entraîner des problèmes respiratoires, digestifs et une insuffisance rénale. Ses effets chroniques touchent principalement les reins et il est cancérigène. L'Antimoine : il est utilisé dans certains composants électroniques en plus d'être un agent retardateur de flammes et un composant de soudure. Ce produit peut être absorbé par les voies respiratoires, la peau et les voies digestives en particulier. Il induit des problèmes au niveau de la peau et des muqueuses, du système digestif et du foie en particulier.

3.4. Le chrome :

Ce produit était utilisé couramment comme agent de placage pour le traitement des métaux ferreux, mais son utilisation tend à diminuer du fait de sa toxicité. L'incinération et l'enfouissement non contrôlés sont tous les deux des sources d'émissions de chrome dans l'environnement. Il présente des effets hautement toxiques pour l'humain lors d'une exposition chronique, dont des troubles respiratoires, des dommages hépatiques et rénaux, des risques accrus de cancer et des modifications du bagage génétique. Il est de plus un contaminant pour l'environnement.

3.5. Les ignifuges bromés :

Ces composés sont incorporés aux plastiques comme agents retardateurs de flamme. En ce qui concerne la problématique des déchets électroniques, l'incorporation d'additifs dans les plastiques rend leur recyclabilité plus complexe, voire impossible. En cas d'incinération à température insuffisamment élevée, les ignifuges bromés et les plastiques et autres hydrocarbures peuvent se combiner avec des halogènes pour former des dioxines et des furanes.

3.6. Plastique PVC :

Le PVC est utilisé dans les équipements électroniques pour la fabrication du boîtier et du câblage. Ce matériau est recyclable, mais présente des inconvénients environnementaux

importants, notamment l'émission de dioxines et furanes lors de sa fabrication et de son incinération.

Du fait de la présence de chlore dans ce type de plastique, sa présence complexifie les opérations de la chaîne de mise en valeur de l'ensemble des plastiques, notamment pour les applications de valorisation énergétique. Plusieurs fabricants d'équipements cherchent à éliminer l'utilisation de PVC dans les nouvelles générations de produits.

4. Impact des déchets d'équipement électrique et électronique sur l'environnement :

Le stockage des déchets pollue les sols, les sous-sols, l'air et l'eau (nappe phréatique, cours d'eau) et rend impropre à la consommation les aliments issus de la chaîne alimentaire (lait, produits issus de l'agriculture...). L'atteinte à l'environnement s'avère nocive lors des phases de démantèlement, de récupération et d'élimination finale des matériaux dangereux car les substances toxiques sont directement déchargées dans les sols. Le brûlage des fils électriques contribue à polluer l'air ambiant et à former des amas de cendres polluants. Les combustibles (pneus, mousse isolante) toxiques polluent les sites d'incinération par le rejet de substances qui appauvrissent la couche d'ozone et qui contribuent à produire des gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Les matériaux qui ne sont pas utiles sont enfouis sous terre ou abandonnés ce qui contribue à polluer l'environnement.

5. Stratégies de traitement des DEEE :

5.1. Cycle de vie d'un produit :

Le cycle de vie d'un produit fait référence à la séquence d'étapes interdépendantes d'un produit depuis l'acquisition des matières premières pour la fabrication jusqu'à sa fin de vie. A sa fin de vie, le produit peut être déposé soit à l'état non fonctionnel ou encore en usage pour prolonger son cycle de vie [6].

5.2. Réparation :

La réparation est tout simplement la correction des défauts spécifiés, c'est l'approche la plus logique pour fermer la boucle de l'utilisation du produit ; c'est tout simplement le réparer pour prolonger son cycle de vie. Bien que cela soit un concept simple, sa pratique est faible et peu de recherches ont été entreprises pour comprendre cette option en boucle fermée. En règle

générale, la qualité des produits réparés est inférieure à celles des produits remaniés facturés et reconditionnés. Lorsque les produits réparés ont des garanties, elles sont inférieures à celles des produits nouvellement fabriqués. En outre, la garantie ne couvre pas l'ensemble du produit, mais uniquement le composant remplacé [7].

5.3. Révision :

Le reconditionnement ou la révision, implique moins de travail que le réusinage, mais plus que la réparation. En effet, la remise en état nécessite généralement la reconstruction des composantes principales pour un fonctionnement généralement prévu pour être inférieur à celui du modèle original. Cette pratique a créé ce qu'on appelle un marché de « produits gris » où les "produits blancs" originaux tels que les réfrigérateurs et les machines à laver sont reconditionnés après une seule vie et retournés à la vente en tant que produits gris.

5.4. Rénovation et reconstitution :

Le réusinage est le seul processus où les produits utilisés sont amenés aux fabricants de l'équipement d'origine du point de vue du client et au même temps, les garanties qui sont données sont égales à celles des nouveaux produits équivalents. La caractéristique essentielle d'un point de vue environnemental est que le réusinage préserve l'énergie intrinsèque qui a été utilisé pour fabriquer les premiers composants. Lund estime qu'un produit réusiné exige seulement 20-25% de l'énergie utilisée dans sa formation initiale. La réutilisation de la matière, permet d'économiser l'énergie nécessaire pour produire un nouveau produit. Bien que les avantages environnementaux soient clairs, il y a d'autres avantages de réusinage. La figure I.3 ci-dessous montre un modèle d'une boucle fermée formée par la réparation, la remise à neuf et le recyclage :

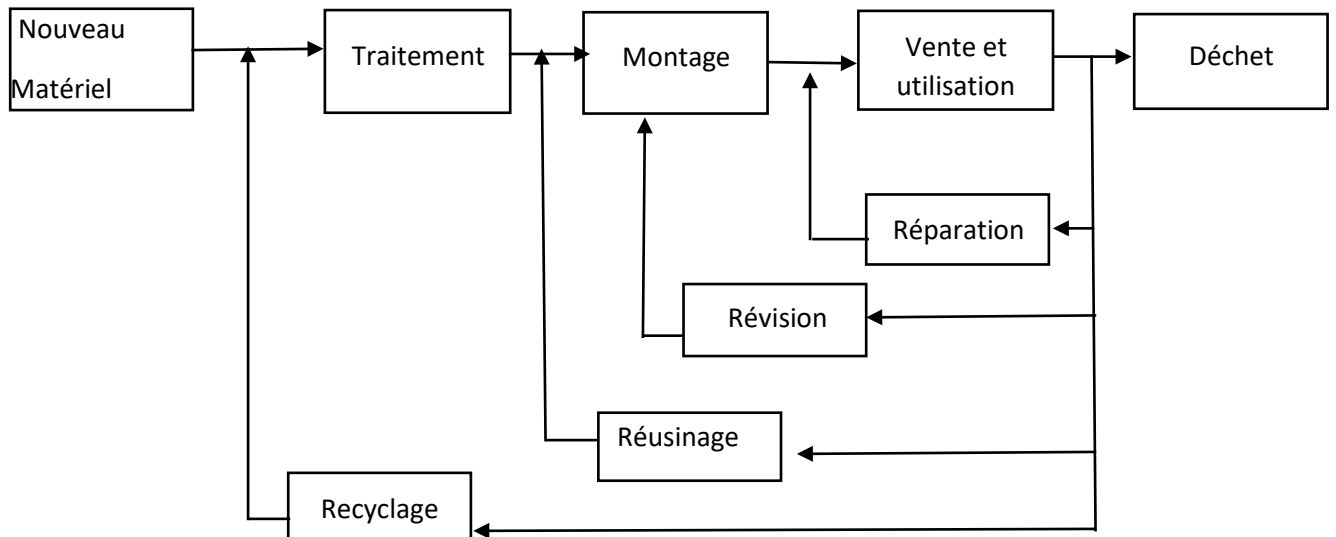


Figure I.3 : Conception d’une boucle fermée par la réparation, la remise à neuf et le recyclage. [8]

5.5. Recyclage des DEEE :

Le recyclage des DEEE est une étape importante dans les stratégies de traitement des DEEE en fin de vie. La maximisation de la valorisation des matériaux précieux et la minimisation conséquente de l'élimination reposent sur les technologies utilisées dans le processus. Le recyclage des DEEE est un sujet important non seulement du point de vue traitement des déchets mais aussi de point de vue de la récupération des matières précieuses. La directive européenne sur les DEEE est basée sur le principe du pollueur payeur. Le champ d'application de la présente directive comprend les producteurs, les distributeurs, les consommateurs et toutes les parties impliquées dans le traitement des DEEE [9]. Les producteurs sont invités à financer la collecte, le traitement, la récupération et l'élimination écologiquement rationnelle de ces déchets. Elle impose un taux de recyclage élevé pour tous les produits visés. Ce taux varie de 50% à plus de 80% selon le type de déchet. La stratégie comprend : la collecte, le tri, la remise à neuf, le démontage, le broyage, le traitement des composants / matériaux recyclables, le traitement des composants/substances dangereux, et la mise en décharge ou l'incinération (avec récupération de chaleur) des déchets non recyclables et non valorisables.

Les consommateurs sont tenus de coopérer dans le transfert des appareils utilisés aux détaillants ou aux municipalités, et de payer les frais nécessaires pour la collecte, le transport et le recyclage. Dans les entreprises de recyclage, les DEEE sont triés, traités, démontés et écrasés. Les matériaux précieux, tels que le verre, l'aluminium, certains types de matières plastiques, le cuivre et le fer sont récupérés par centrifuge électromagnétique, et les techniques de séparation par gravité, tandis que les substances dangereuses sont récupérées et détruites par des procédés thermiques ou chimiques.

Selon, le recyclage mécanique des DEEE peut être largement divisé en trois grandes étapes :

- Démontage (démantèlement) : qui nécessite le ciblage pour distinguer les composants dangereux de ceux qui sont précieux ;
- Mise à niveau : qui se fait grâce à un traitement mécanique / physique pour mettre à niveau la teneur en matières souhaitables, à savoir la préparation de matériaux pour les processus de raffinage ;
- Raffinage : dans la dernière étape, les matériaux récupérés reviennent à leur cycle de vie. Le démontage et la mise à niveau sont deux processus clés dans le recyclage mécanique des DEEE.

III. Généralités sur les accumulateurs au plomb :

1. Définitions :

1.1. Plomb :

Le plomb se classe dans le tableau périodique avec le carbone, le silicium, le germanium, et l'étain dans le groupe IV. Il occupe la 82^{ème} case. Le plomb est un métal gris bleuâtre, Sa structure cristalline est cubique centrée ($a = 4.939 \text{ \AA}$). Il a une densité de 11.34, il est ductile, mou, il fond à 327.46 °C et sa température d'ébullition avoisine les 1726.39 °C, le plomb résiste bien à la corrosion atmosphérique, une couche protectrice en oxyde insoluble protège le métal.

1.2. Les oxydes :

a) Les métaplombâtes (Pb_2O_3) :

Le Pb_2O_3 de couleur rouge orangé ou poudre noire se décomposent à 360°C environ pour former le minium (Pb_3O_4).

b) L'oxyde de plomb rouge (Pb_3O_4) :

Il est commercialisé sous le nom de minium en Europe. C'est un dérivé du plomb obtenu par oxydation partielle du métal liquide à l'air, Il est utilisé dans l'inhibition contre la corrosion. Le Pb_3O_4 se décompose à $500^\circ C$ et fond à $830^\circ C$.

c) Le monoxyde de plomb (PbO) :

Le monoxyde de plomb ou PbO est une poudre cristalline obtenue par chauffage du plomb en présence d'air. Il est dimorphe, car il subit à $488.5^\circ C$ une transformation polymorphique qui le fait passer d'une structure quadratique à une structure orthorhombique.

On appelle α la variété quadratique, de couleur rouge et β la variété orthorhombique de couleur jaune [10]. La variété orthorhombique est stable aux températures supérieures à $488.5^\circ C$. Lors d'un refroidissement la transformation de $\beta PbO \rightarrow \alpha PbO$ est très lente et la variété β reste à l'état métastable dans un large domaine de température [11].

La variété α a une structure en feuilles de PbO superposées, chaque feuillet est formé d'une couche d'oxygène encadrée de part et d'autre par deux couches de plomb, chaque atome d'oxygène est lié tétraédriquement à un atome de plomb (II).

Les structures sont représentées sur la Figures I.4.

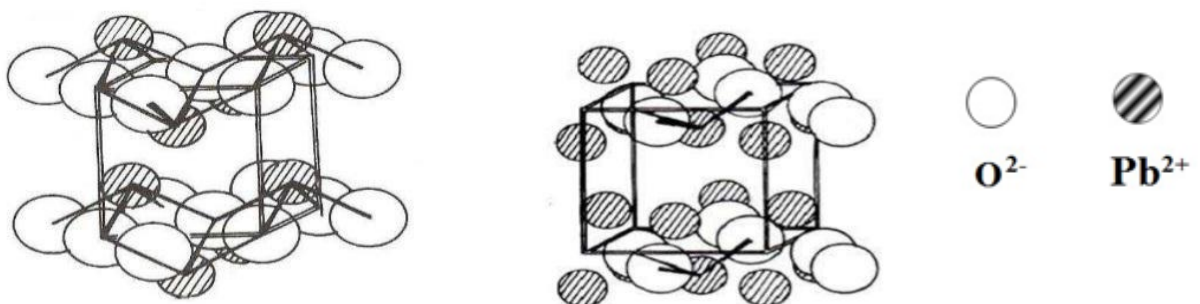


Figure I.4 : Structure tétragonale de αPbO (a) et βPbO (b).

d) Le bioxyde de plomb PbO_2 :

C'est un oxyde de plomb dont la valence du plomb est + 4, il se trouve sous deux formes allotropiques la première est orthorhombique ou αPbO_2 la deuxième est quadratique ou β

PbO₂, il possède un pouvoir oxydant qui diminue fortement dans les milieux basiques, on l'obtient par voie électrochimique en oxydant le plomb en milieu acide sulfurique.

Le bioxyde de plomb est un semi-conducteur de type-n [12], avec une bande interdite de 1.5 eV. Mindt a montré que la concentration des porteurs de charges pour α PbO₂ est plus grande que celle pour β PbO₂. Il en découle que la conductibilité spécifique de α -PbO₂ possède un ordre de grandeur plus grand que celui de la phase β . Palmoer a mesuré la résistivité de β PbO₂ obtenue par électrolyse et trouve une valeur de $0.91 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ à 20 °C soit une conductivité de $11000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, Thomas trouve une valeur de résistivité égale à $0.94 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Le bioxyde de plomb PbO₂ est non stœchiométrique il présente un déficit en oxygène, cet écart à la stœchiométrie explique la coloration brune-noire du PbO₂, la faible stabilité thermique de PbO₂, qui se décompose en minium Pb₃O₄ dès 400 °C sous pression d'oxygène d'une atmosphère, explique le nombre restreint de plombâtes anhydres isolés [13].

La durée de vie d'un accumulateur est essentiellement liée à la qualité de l'électrode positive. De nombreuses recherches ont montré qu'elle diminue graduellement avec le nombre de cycle charge-décharge et aussi avec la profondeur de décharge dans chaque cycle, cette diminution de capacité est liée :

- aux réactions diverses qui se produisent au sein de l'électrode positive.
- à l'isolation électrique par formation d'une couche de PbSO₄ non conductrice électronique à l'interface masse / électrode.
- au mauvais contact entre les particules de la masse active provoquée par la formation progressive de cette substance non-conductrice.

d.1 Structure de α -PbO₂ :

La forme α -PbO₂ a été découverte en 1950 est préparée pour la première fois par Katz puis identifiée par Zaslavskii et al. , dans les plaques positives de l'accumulateur au plomb. Cette variété est obtenue lors de l'étape de formation de la matière active, à des pH faiblement acides, c'est-à-dire principalement au cœur de la plaque. Elle cristallise dans un système orthorhombique constitué de quatre groupements PbO₂ par maille. Chaque ion Pb (+IV) est au centre d'un octaèdre légèrement déformé constitué de six O²⁻ (voir figure I.5).

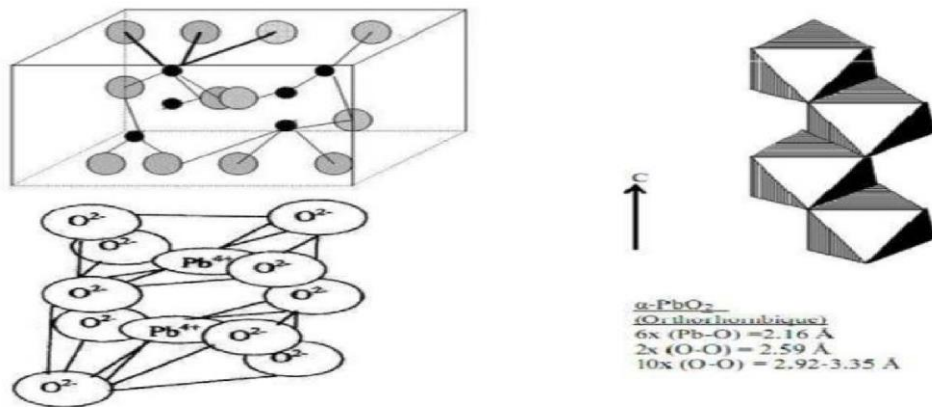


Figure I.5 : Schéma représentatif de la structure de $\alpha\text{-PbO}_2$.

Weiss a établi partiellement sa structure, il attribue aux trois paramètres a, b, c définissant la maille élémentaire les valeurs suivantes:

$$a = 4.977 + 0.004 \text{ \AA} \quad b = 5.949 + 0.006 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 5.444 + 0.004 \text{ \AA}$$

Les six distances Pb-O sont comprises entre 2.15 et 2.18 Å. Chaque oxygène est au sommet d'une pyramide triangulaire dont les trois autres sommets sont les trois atomes de plomb les plus proches. Elle présente un arrangement d'octaèdres en << zigzag >>.

d.2 Structure de $\beta\text{-PbO}_2$:

La variété de $\beta\text{-PbO}_2$ cristallise dans un système quadratique constitué de deux groupes de PbO_2 par maille (figure I.6) elle présente un arrangement linéaire d'octaèdre. Van Arkel et ferrar [14] attribuent aux paramètres a et c définissant le prisme quadratique élémentaire les valeurs suivantes :

$$a = 4.27 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 3.40 \text{ \AA}$$

Chaque ion Pb (IV) est au centre d'un octaèdre presque régulier formé de six ions O²⁻ Les six distances Pb-O sont comprises entre 2.15 et 2.16 Å.

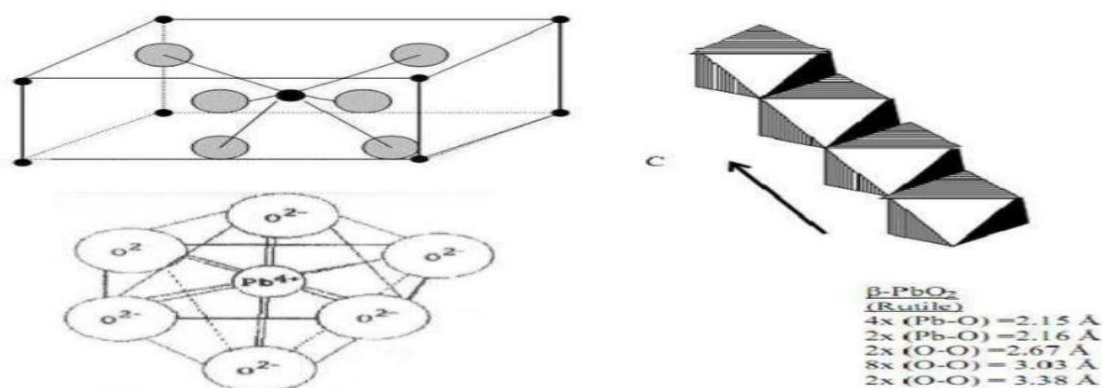


Figure I.6 : Schéma représentatif de la structure de β PbO₂.

2. Historique :

C'est à la fin du XVIII et début du XIX siècle qu'apparaissent les premières sources chimiques de courant électrique. En 1800, Volta [15] a fait la première démonstration en réalisant un empilement d'éléments composé successivement d'une lame de zinc ; d'une lame de feutre imbibée d'eau vinaigrée et d'une lame de cuivre il crée ainsi le premier dispositif de production électrochimique d'énergie électrique, la dénomination (pile) qui lui est attribuée trouve son origine dans la structure de ce générateur : un empilement de générateurs élémentaires.

Mais, c'est en 1859 que l'histoire des accumulateurs commence réellement avec la fabrication du premier accumulateur rechargeable par Gaston Plante (1834-1889) elle comporte deux feuilles de plomb roulées en spirale séparées par une toile de lin et plongées dans un bac contenant une solution d'acide sulfurique ces électrodes, constituées initialement de plomb pur devaient ; être formées par balayages de potentiels successifs.

En 1880, Camille Faure [16] met au point une technique facilitant la formation de l'accumulateur au plomb, une pâte à base d'oxydes de plomb et d'acide sulfurique est appliquée directement sur les lames de plomb qui sont maintenues en place en enroulant-le

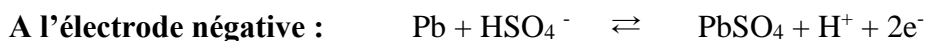
tout dans un feutre. Depuis, les progrès techniques n'ont pas cessé de progresser (propriétés des alliages, additifs des matières actives, composition des pâtes, etc... [17].

Aujourd'hui, plus du tiers de la production mondiale de plomb est utilisée par la fabrication d'accumulateurs (60% à 65% du marché des batteries concernent la vente d'accumulateurs au plomb). Ce qui a fait la force de l'accumulateur au plomb est la disponibilité des matériaux employés leur coût relativement faible, une bonne recyclabilité et des caractéristiques électrochimiques favorables.

3. Principe de fonctionnement:

Comme toutes les cellules électrochimiques, une cellule au plomb-acide se compose d'une électrode positive et d'une électrode négative plongée dans un électrolyte [18]. L'électrode positive, qui accepte des électrons durant la décharge, est composée de dioxyde de plomb (PbO_2) déposé sur un collecteur de courant en plomb ou en alliage de plomb. L'électrode négative, qui délivre des électrons durant la décharge, est composée de plomb métallique (Pb) spongieux déposé sur un collecteur de courant en plomb ou en alliage de plomb comme électrode positive. L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4). En plus d'assurer la conductivité ionique entre les électrodes comme dans toutes les autres technologies d'accumulateurs électrochimiques, l'électrolyte participe ici aux réactions de charge et de décharge. L'électrolyte peut donc être considéré comme une matière active ou comme un réactif. Sa concentration varie durant le cyclage.

Une cellule au plomb-acide a la particularité de n'impliquer que le plomb et ses composés aux électrodes positive et négative. Les réactions électrochimiques qui se produisent aux électrodes mettent en jeu les couples $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ et PbSO_4/Pb [19] :



Il en résulte la réaction-bilan réversible, appelée « réaction de double sulfatation », au cours de la décharge, et la réaction opposée au cours de la recharge.



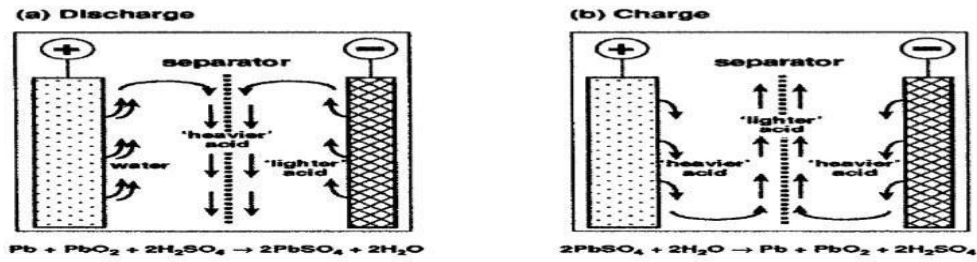


Figure I.7 : La représentation schématique des processus de : (a) la décharge et (b) la charge.

4. Processus de fabrication des accumulateurs au plomb :

4.1. Atelier Fonderie :

Cet atelier est destiné à la fabrication des grilles (figure 10) en fondant le plomb dur (1.7% d'antimoine Sb) dans un creuset, le plomb liquide obtenu est coulé dans des moules où la grille prend sa forme rigide [20].

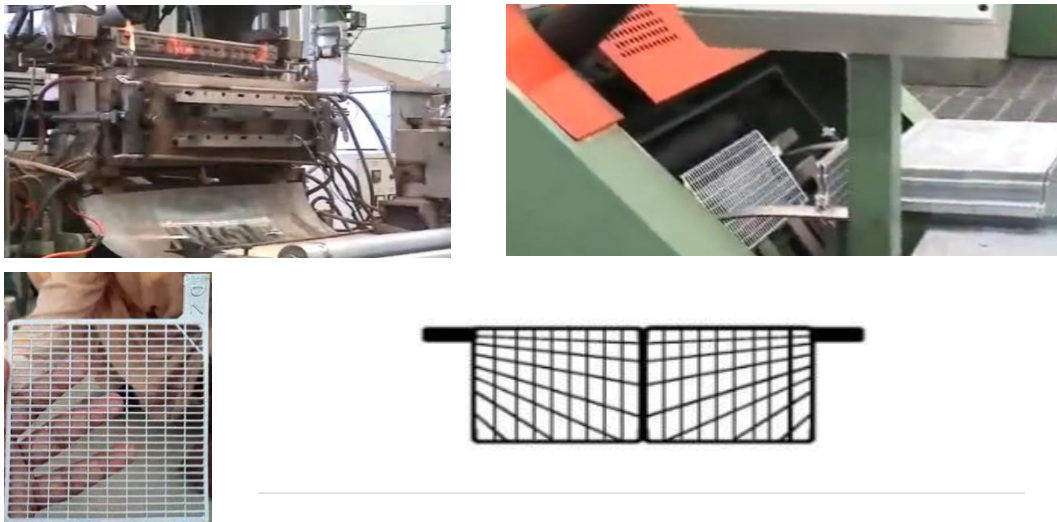


Figure I.8 : Fabrication des grille

4.2. Atelier Moulins et Empâtement :

Dans cet atelier la grille est combinée avec la pâte préparée selon les étapes suivantes :

- Le plomb fin (99,99% de Pb) est fondu dans un creuset, le plomb liquide est coulé dans des moules en forme de petites pastilles de 2 cm de diamètre et de 30 à 40g. Ces pastilles subissent un frottement dans un tambour tournant (moulin) donnant une poudre ayant 25% de Pb et 75% de PbO. Puis, elle est aspirée à travers des filtres vers des silos de stockage. - La poudre est mélangée avec des additifs afin d'obtenir la pâte de chaque plaque comme suit :

Tableau I.1: Composition de la pâte.

Plaque	Plaque positive non formée	Plaque négative nonformée
Additifs	-l'eau distille -acide sulfurique H₂SO₄ d=1.4	-l'eau distille - acide sulfurique
	- dynel flock (polypropylène coupé sous forme de fibre)	H₂SO₄ d=1.4 - dynel flock -l'huile -mélange noir
Couleur de la plaque	Jaune claire	Vert olive
La pâte	Composition chimique de la pâte (3 PbO, PbSO ₄)	

4.3 Curing :

Les plaques non formées sont mises dans un tunnel pour le mûrissage de la pâte, il se fait en deux étapes successives à une température de 70°C : c-1) Humidification : Elle consiste à exposer les plaques pré séchées pendant 24 heures dans une atmosphère riche en vapeur d'eau pour gonfler la pâte par l'insertion des molécules d'eau dans la plaque. c-2) Séchage :

Cette opération sert à extraire les molécules d'eau en augmentant ainsi la surface de contact acide – grains d'oxyde. Cette opération, qui peut durer quelques jours, a plusieurs buts [21] :

- assurer la cohésion de la pâte, en favorisant le développement de la cristallisation du sulfate de plomb.

- assurer l'accrochage de la pâte sur la grille support (réaction grille-pâte), - faire passer le maximum de plomb métal résiduel à l'état oxyde.

4.4 Atelier Formation :

A ce stade, les plaques négatives et positives non formées sont déposées dans des bacs qui contiennent l'acide sulfurique de densité 1,05. Sous l'action d'un courant électrique continu pendant 20 h, les plaques se forment donnant PbO_2 à la positive et Pb à la négative. Après la formation les plaques sont introduites dans des bassins remplis d'eau déminéralisée afin d'éliminer l'acide en excès.

4.5 Atelier Séchage :

Les plaques négatives et positives formées sont séchées différemment comme suit:

- Les plaques positives sont séchées dans un four de séchage à une température de 80°C.
- Les plaques négatives sont séchées dans des fours sous vide ou sous un gaz inerte pour ne pas s'oxyder.

4.6 Atelier Ebarbage :

Les plaques formées sont brossées au niveau des drapeaux et coupées en deux. Le but du brossage est de débarrasser les plaques des poussières afin de faciliter leur montage.

4.7 Atelier Enveloppement :

Les plaques positives sont enveloppées dans un séparateur et disposées en alternance avec les plaques négatives de telle façon que les drapeaux des plaques positives soient dans un côté et les drapeaux des plaques négatives au côté opposé.

4.8 Atelier C.O.S (casting on the strap):

Les plaques sont soudées au niveau des drapeaux pour les assembler entre elles, l'ensemble ainsi formé appelé « élément » puis sont mises dans les bacs.

4.9 Chaîne de production :

Les batteries non finies sortant de l'atelier C.O.S passent dans la chaîne de production où le couvercle est soudé à chaud au bac puis les batteries subissent les tests de court-circuit et l'étanchéité, elles sont étiquetées et emballées avant d'être stockées.

Chapitre II:

Techniques d'analyses

II.1. Techniques physico-chimiques:

Les différents échantillons ont été caractérisés par spectroscopie UV-visible et par analyse thermique (Analyse thermogravimétrique ATG).

II.1.1. Spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie UV-vis fait intervenir dans sa gamme les transitions entre les états d'énergie électronique. Les molécules d'un groupe peuvent occuper plusieurs niveaux vibrationnels, qui ne sont pas de faibles variations énergétiques, un tel groupe de molécules subit la même transition électronique il se produit des variations simultanées d'état vibrationnel et rotationnel entraînant des absorptions énergétiques des divers produisant une raie spectrale, l'ensemble de ces raies donne naissance à une bande d'absorption.

Un spectre UV-vis est obtenu en faisant traverser à un échantillon un rayonnement continu en fréquence. Ce spectre provient de l'absorption des rayons UV par la méthode qui provoque le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie à des orbitales plus élevées, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron est excité monte de l'orbitale de plus haute énergie, grâce au quanta énergétique absorbé. Il est essentiel naturellement que la fréquence ν de la radiation absorbée correspondante à la différence énergétique $\Delta E = h \nu$ entre les deux orbitales concernées ou h est la constante de Planck ($h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$). L'énergie absorbée dépend de la longueur d'onde de l'échantillon et de l'épaisseur traversée par la lumière. La relation reliant l'intensité du rayonnement utilisé, le rayonnement transmis l'épaisseur de la couche du milieu homogène et la concentration de la substance absorbante s'exprime par la loi de BEER-LAMBERT (1) :

$$I = I_0 \exp(-\epsilon \cdot l \cdot c) \quad (1)$$

I : intensité de la lumière transmise (I toujours inférieure à I_0)

I_0 : intensité de la lumière incidente

C : concentration molaire de la solution en mol/dm^3

ϵ : coefficient molaire d'absorption

L : épaisseur de la cellule

À partir de cette loi, deux grandeurs caractéristiques l'intensité de l'absorption :

La transmittance (2) :

$$T=I/I_0 \text{ (exprimée en pourcentage) (2)}$$

L'absorbance (3):

$$A=\log (I_0/I) = \epsilon.L.C \text{ (3)}$$

Un spectrophotomètre utilisé dans cette étude est un UV 1700 (Shimadzu) qui est constitué de la réunion de trois parties distinctes : source, le système dispersif (Figure II.2).

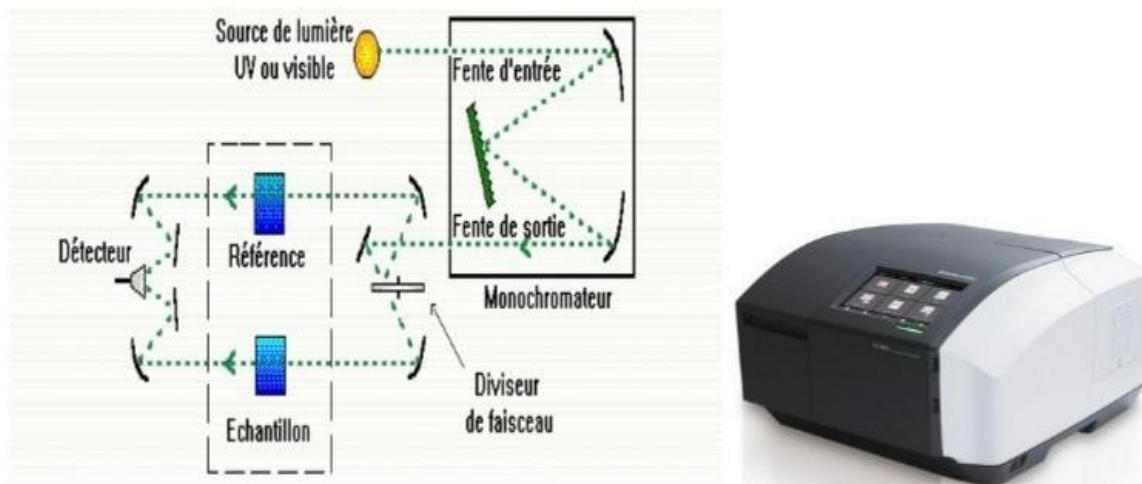


Figure II.2: Schéma d'un spectrophotomètre et spectrophotomètre UV 1700)

La source lumineuse est constituée par une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine de longueurs d'onde inférieures à 350nm et, pour la partie visible de spectre, par une lampe à filament de tungstène. Le monochromateur est l'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie. La cuve contient soit l'échantillon soit la référence. La longueur de la cuve est définie (1, 2, 4 ou 5cm de trajet optique). Elle doit être transparente aux radiations d'étude. Par exemple en UV, les cuves sont en quartz, elles ne peuvent être ni en verre ni en plastique. Le détecteur est composé par une photodiode (semi-conducteur), une barrette de diodes ou un photomultiplicateur. Le domaine spectral de l'UV-visible est largement exploité en analyse quantitatives. Les mesures reposant sur la loi de BEER-

LAMBERT qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration.

II.1.2. Analyse thermogravimétrique :

La technique de la thermogravimétrie repose sur les variations de masse d'un matériau soumis soit à une loi de chauffe définie par des paliers de température en fonction du temps (mode isotherme) soit à une loi déterminée par élévation constante de la vitesse de chauffe.

Le dispositif constitué d'une microbalance et d'un système de chauffage mesure les gains ou pertes enregistrées, ensuite, par un système d'acquisition. La thermogravimétrie permet, ainsi, d'obtenir une quantification de la perte d'éléments constituant les matériaux (polymères, huiles, plastifiants...) et de surveiller leurs stabilités thermiques.

II.2. Techniques électrochimiques :

Afin d'étudier le comportement électrochimique de nos échantillons en milieu sulfurique nous utilisons Voltampérométrie cyclique.

II.2.1. Voltampérométrie cyclique :

La voltampérométrie cyclique est une méthode rapide et facile à utiliser, qui permet d'obtenir rapidement des informations cinétiques concernant le système étudié. On peut ainsi distinguer des systèmes réversible ou irréversible, ou on peut différencier si le système est contrôlé par diffusion ou par adsorption. Dans le cas d'un contrôle par diffusion, une réaction de transfert de charge est caractérisée par l'apparition d'un pic de courant dont l'intensité maximale I_p varie selon la racine carrée de la vitesse de balayage. Une réaction rédox impliquant des espèces adsorbées à la surface donne également lieu à l'apparition d'un pic de courant, dont l'intensité maximale I_p varie linéairement avec la vitesse de balayage . Le dispositif nécessite trois électrodes (Figure II.3):

- Une électrode de référence à calomel saturée (ECS),
- Une électrode auxiliaire,
- Une électrode de travail.

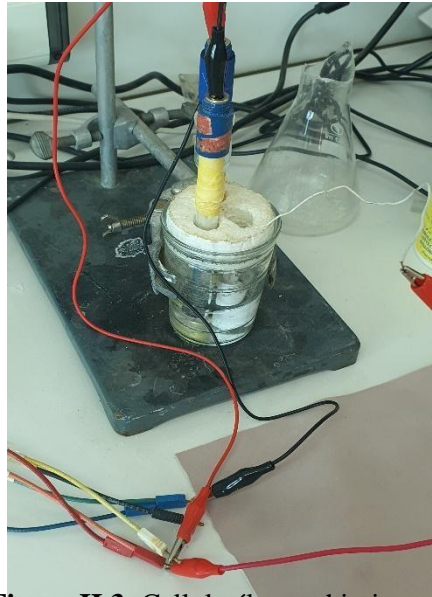


Figure II.3: Cellule électrochimique

Les tests électrochimiques ont été effectués en utilisant le dispositif indiqué dans la figure (II.4), et consiste en une cellule électrochimique à trois électrodes connectées à un potentiostat/galvanostat de type SP200 (BioLogic) assisté par ordinateur. Le choix de la méthode, le traitement des données et le tracé des courbes sont effectuées à l'aide d'un logiciel le EcLab.



Figure II.4: Potentiostat /galvanostat

Le principe de la voltammétrie cyclique consiste à appliquer un balayage de potentiel de E_1 à E_2 suivi d'un balayage retour vers le potentiel initial E_1 à vitesse v constante afin de décrire un cycle de potentiel (E_2 est le potentiel d'inversion). C'est un balayage triangulaire du potentiel en fonction du temps qui est caractérisée par la vitesse de balayage $v = dE/dt$.

Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites E_1 (potentiel initial) et E_2 (potentiel final), choisies par l'expérimentateur.

Avec une vitesse de balayage v , nous avons dans le cas de l'oxydation, $E(t) = E_1 + v t$ (balayage aller) et $E(t) = E_2 - v t$ (balayage retour) ; le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction.

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel). Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la figure (II.5).

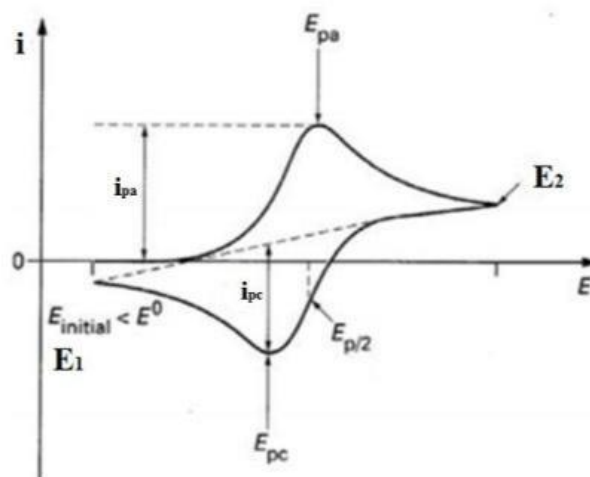


Figure II.5 : Voltampérogramme cyclique entre E_1 et E_2 .

Chapitre III :
Résultats et Discussion

III.1 Description et démantèlement de la batterie récupérée :

Au niveau de l'entreprise SPA Condor, nous avons récupéré une batterie épuisée de type MHB, MS7-12, cette batterie de stockage possède un voltage de 12V et une puissance 7Ah (Figure III.1). Elle est dite étanche, puisque son l'électrolyte est absorbé et immobilisé entre chaque plaque par la cellulose (sorte de papier buvard). Elle est généralement utilisée pour des applications type onduleur, appareil électrique, système d'alarme et éclairage de secours.

Avant démantèlement de la batterie, nous avons mesuré le voltage de la batterie et qui était 0,6 V, cette batterie est constituée de six compartiments montés en série et relies par des connexions en plomb soudées. Chaque compartiment est composé d'un ensemble de couples d'électrodes positives (PbO_2/Pb) et négatives (Pb/Pb^{2+}) montés en parallèle, les électrodes sont séparées par un papier et baignent dans une solution électrolyte d'acide sulfurique H_2SO_4 .



Figure III.1 : Batterie à plomb épuisée

Après le démantèlement (Figure III.2), nous avons séparé les électrodes les uns aux autres, ces électrodes sont composées d'une grille sur laquelle est pressée une matière active poreuse. L'électrode négative est le plomb (plaque recouverte par la pâte grise) et l'électrode positive est l'oxyde de plomb (plaque recouverte par la pâte noire). Après la séparation, nous avons pesé la masse des deux poudres et nous avons trouvé 588 g de Pb et 684g de PbO₂.

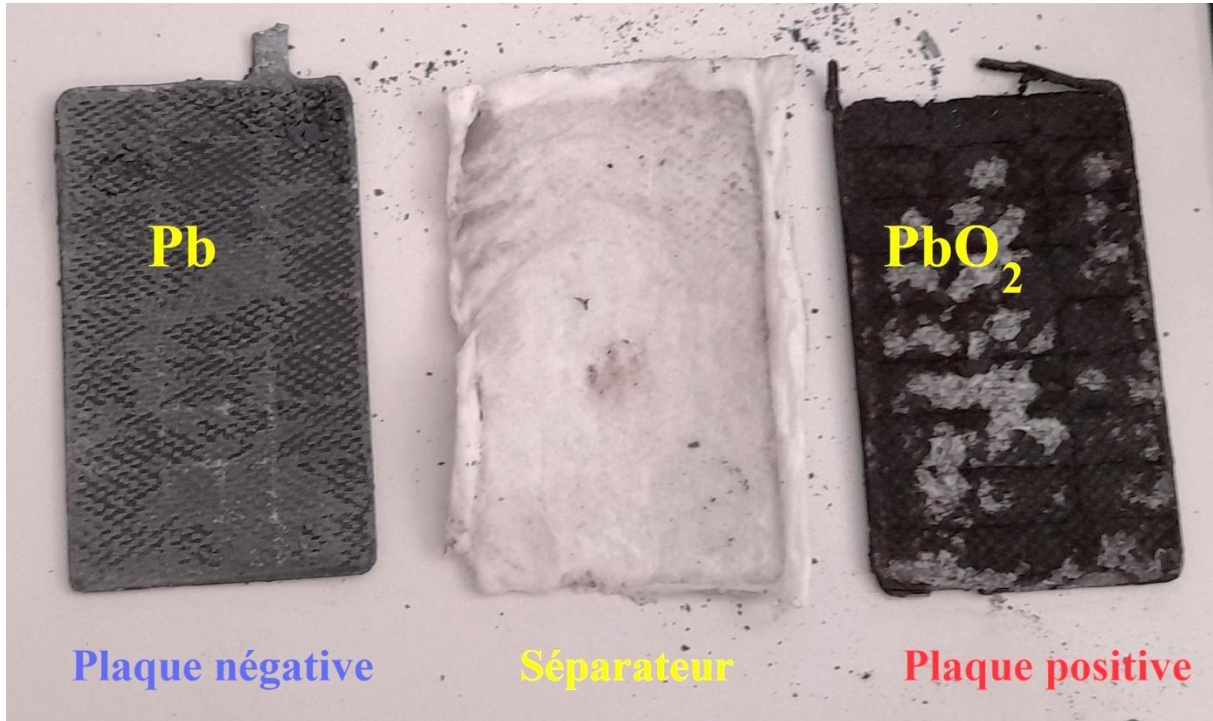


Figure III.2 : Composants de la batterie à plomb

III.2 Broyage des poudres récupérées :

Les poudres obtenues ont été broyées au niveau de laboratoire, à l'aide d'un broyeur. La taille des particules dans les poudres finales ont été déterminées par l'analyseur à granulomètre laser (CILAS 1090) (figure III.3). Le tableau III.1 illustre les paramètres granulométriques des poudres de Pb et PbO₂ récupérées et broyées, on observe que les tailles moyennes des deux poudres sont très proches, 32,05 µm pour le Pb et 33,43 µm pour le PbO₂. On observe aussi la surface spécifique de l'oxyde de plomb (0.36 m²/g) est inférieur à celle de Pb (3.88 m²/g).

Tableau III.1 : Paramètres granulométriques des poudres de Pb et PbO₂ récupérées et broyées.

Pb		PbO₂	
Diamètre à 10 %	4.68 μm	Diamètre à 10 %	11.44 μm
Diamètre à 50 %	34.67 μm	Diamètre à 50 %	31.48 μm
Diamètre à 90 %	69.23 μm	Diamètre à 90 %	58.57 μm
Diamètre moyen	32.05 μm	Diamètre moyen	33.43 μm
Surface spécifique	3,88 m²/g	Surface spécifique	0,36 m²/g

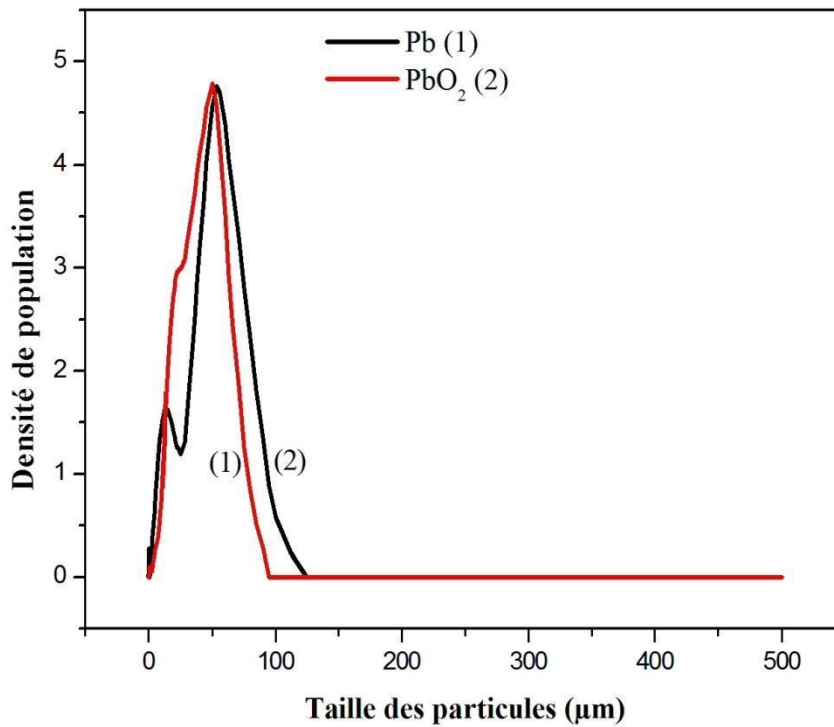


Figure III.3 : Courbes granulométriques des poudres récupérés et broyées de Pb et PbO₂.

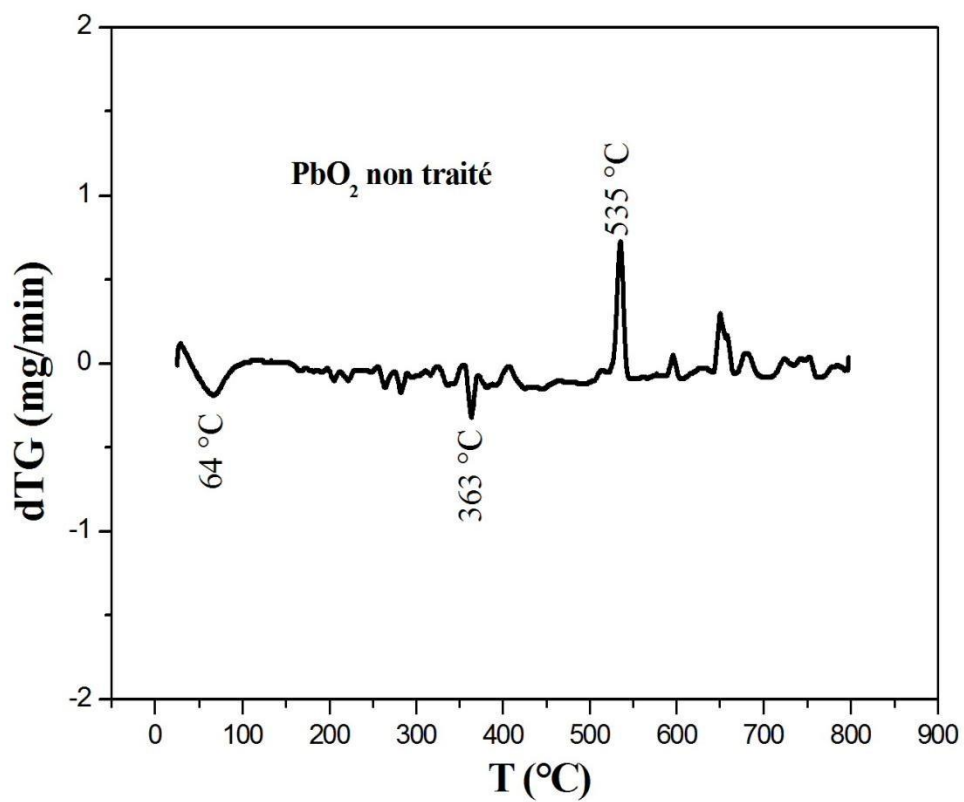
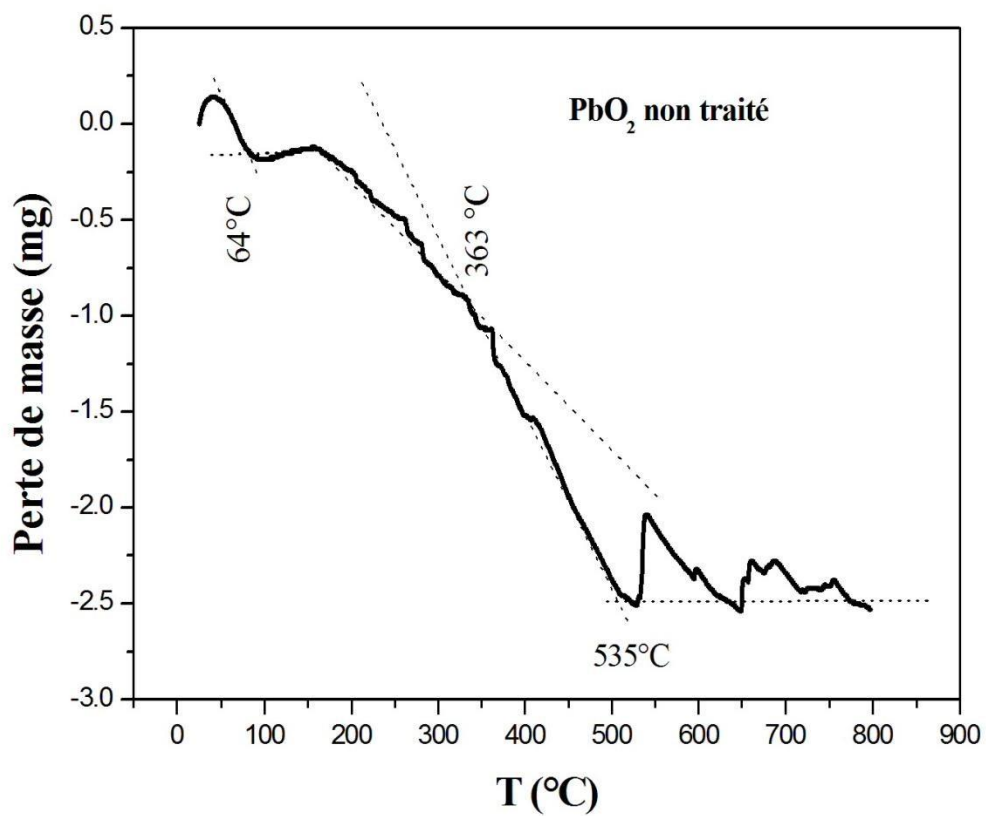


Figure III.3: Analyse thermogravimétrie de la poudre PbO₂ récupérée non traitée.

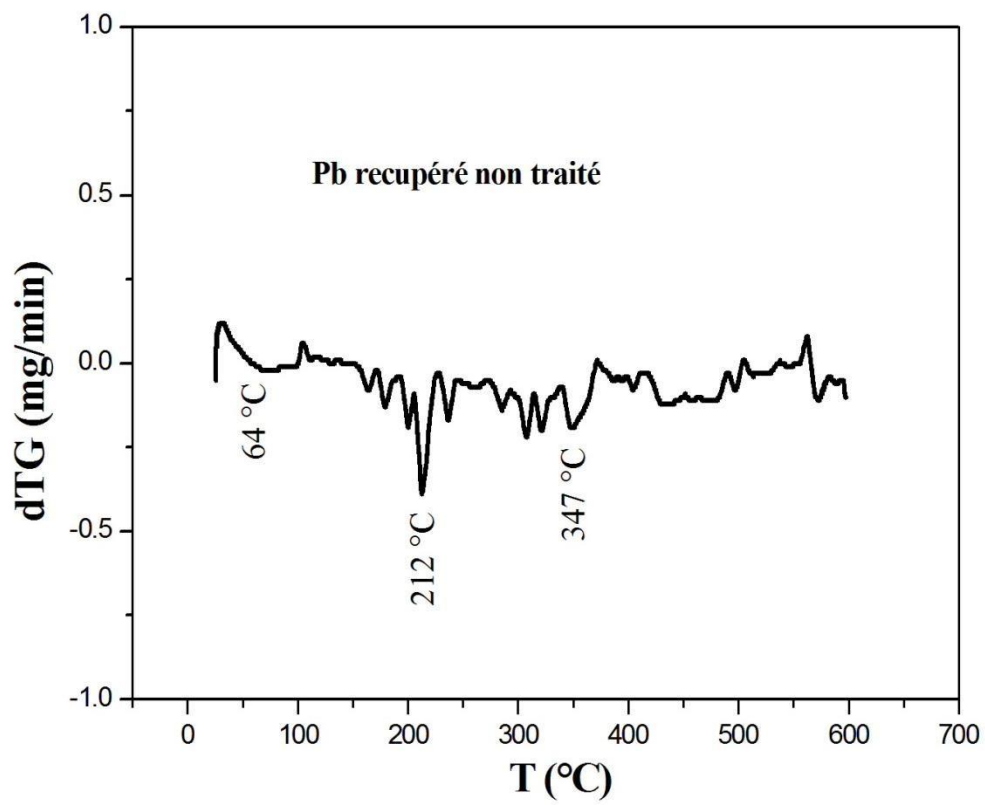
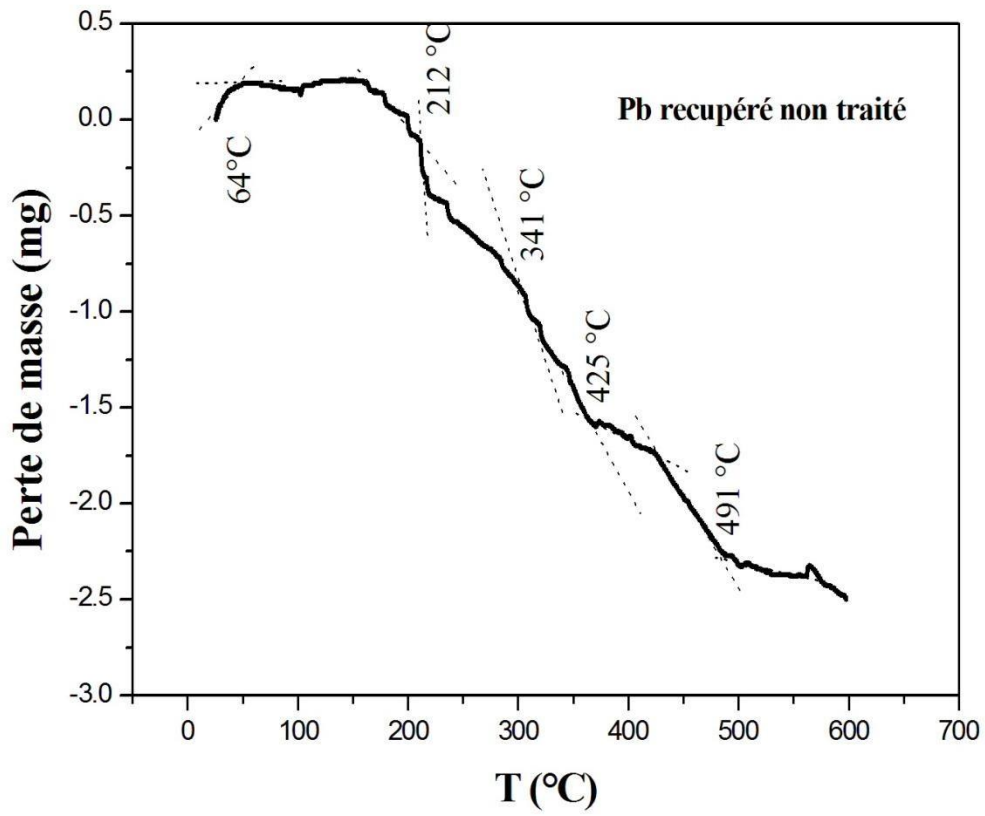


Figure III.4 : Analyse thermogravimétrie de la poudre Pb récupérée non traitée.

La figure III.3 montre la courbe d'ATG de PbO_2 qui présente trois zones de température distinctes :

- à 64°C une diminution de poids qui correspond à l'évaporation d'eau faiblement liée.
- à 363°C une diminution de poids qui correspond au départ de l'eau de structure. □ à 535°C une diminution de poids qui correspond à des pertes oxygène donnant l'apparition successive d'oxydes intermédiaires.

La figure III.4 Indique la courbe d'ATG de Pb qui présente aussi trois zones de température distinctes :

- à 64°C une diminution de poids qui correspond à l'évaporation d'eau faiblement liée.
- à 212°C une diminution de poids qui correspond au départ de l'eau de structure.
- à 347°C une diminution de poids qui correspond à la formation d'autres phases.

III.3 Régénération des poudres récupérées par méthode hydrométallurgie :

L'obtention du métal plomb a été effectuée électrolyse, cette technique de régénération consiste à faire dissoudre le plomb ou l'oxyde de plomb récupérée et broyé dans un milieu acide suivi par le procédé d'électrodéposition du Pb sur une plaque de graphite.



Figure III.5 : Dissolution de PbO_2 dans un milieu acide.

Dans ce protocole, nous avons fait dissoudre 10g de PbO₂ dans 250 ml d'acide chlorhydrique 5M en présence de 3g de chlorure de sodium (NaCl). La réaction se fait sous agitation pendant une heure (1h), on obtient une solution jaune et précipité au fond du l'rlenmeyer (Figure III.5).

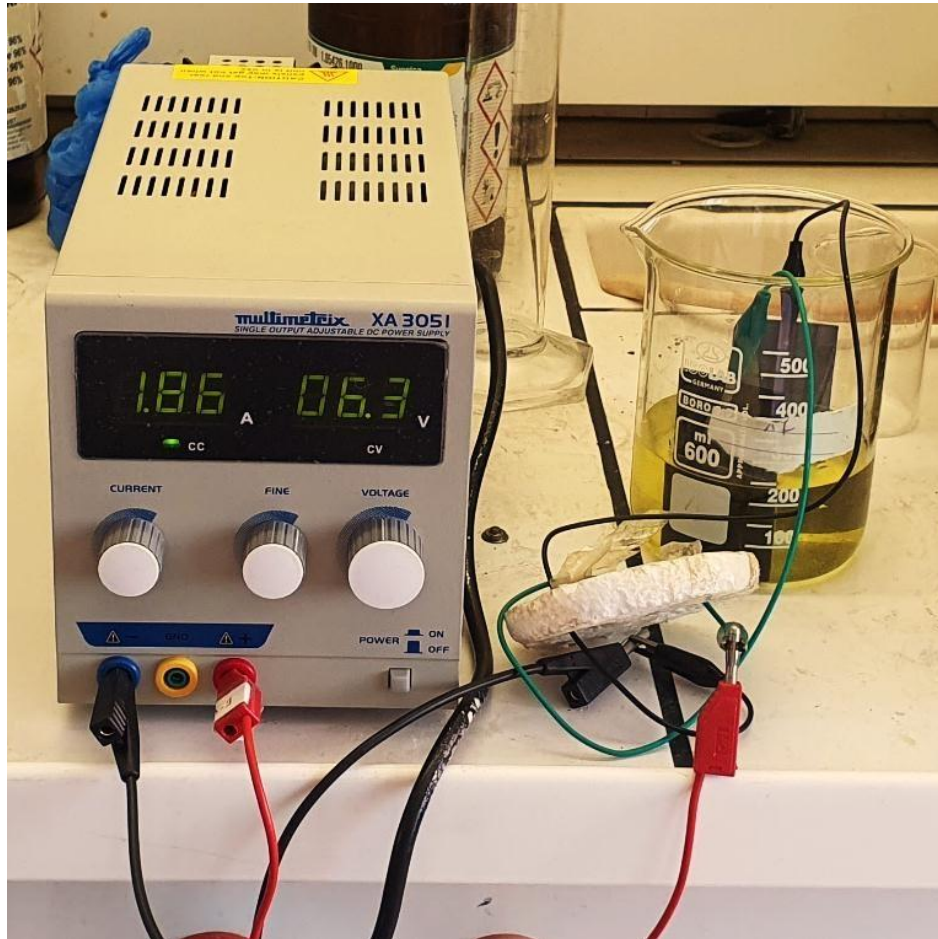


Figure III.6 : Electrodeposition du plomb.

Les deux plaques de Pb et de graphite sont immergées dans la solution préparée, l'électrodeposition du plomb a été réalisée pendant 30 mn en imposant un courant de 1,86 A (figure III.6). Le plomb déposé au niveau de la plaque de graphite sous forme de dendrites ou éponge est ensuite récupérée (Figure III.7), en grattant et séchant à l'étuve ce dépôt pour

obtenir une masse 0,95 g. Il reste à faire une caractérisation complète de cette poudre pour confirmer sa pureté.

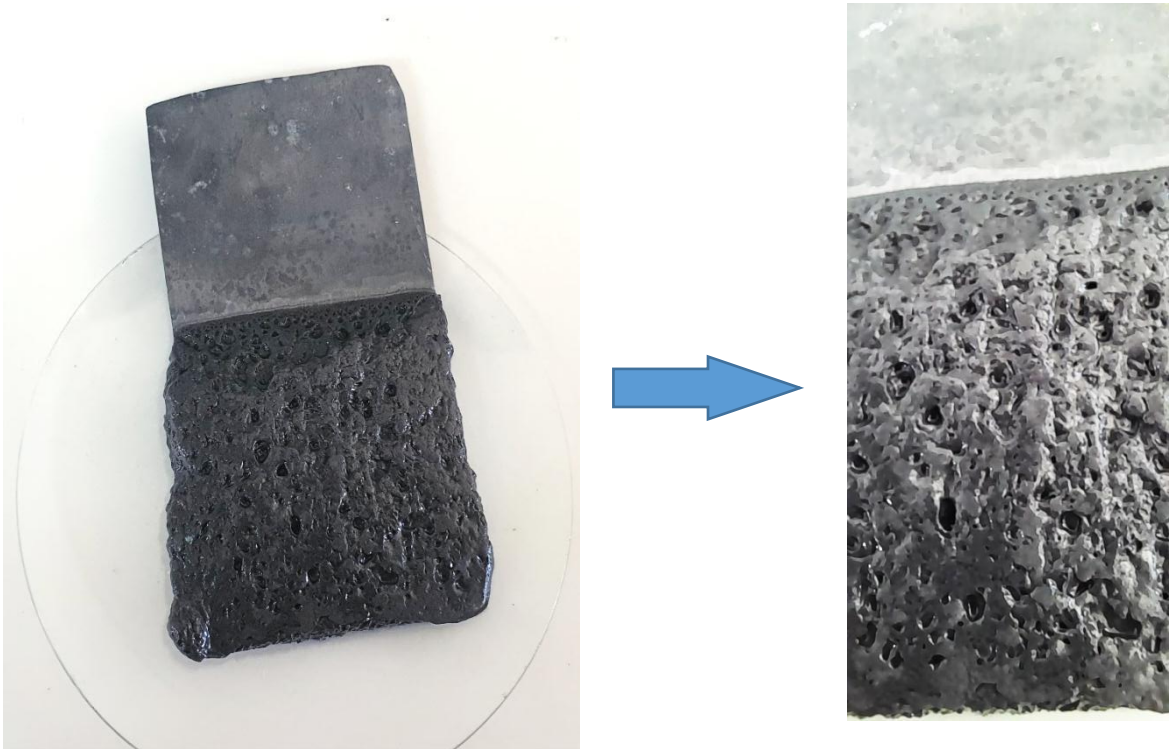


Figure III.7 : Dépôt du plomb récupéré après electrolyse.

III.4. Analyse de la poudre de plomb récupéré par les méthodes électrochimiques :

III.4.1. Spectroscopie UV-visible :

Pour confirmer la présence des cations métalliques, nous avons utilisé un ligand complexant, dithizone (Figure III.8)

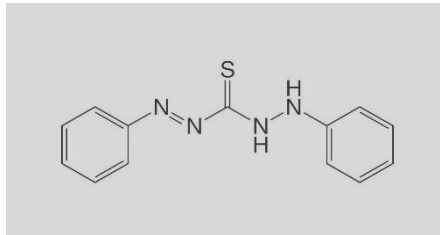


Figure III.8 : Dithizone

La figure montre l'évolution des spectres UV-visibles des solutions :

- 1ml Dithizone (10 ppm) /0.5ml de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- 1ml Dithizone (20 ppm) /1ml de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- 1ml Dithizone (50 ppm) /2.5ml de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- 1ml Dithizone (100 ppm) /5ml de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- 1ml Dithizone (200 ppm) /10ml de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

On observe clairement une bande d'absorbance située à 298 nm caractérisant la molécule de dithizone.

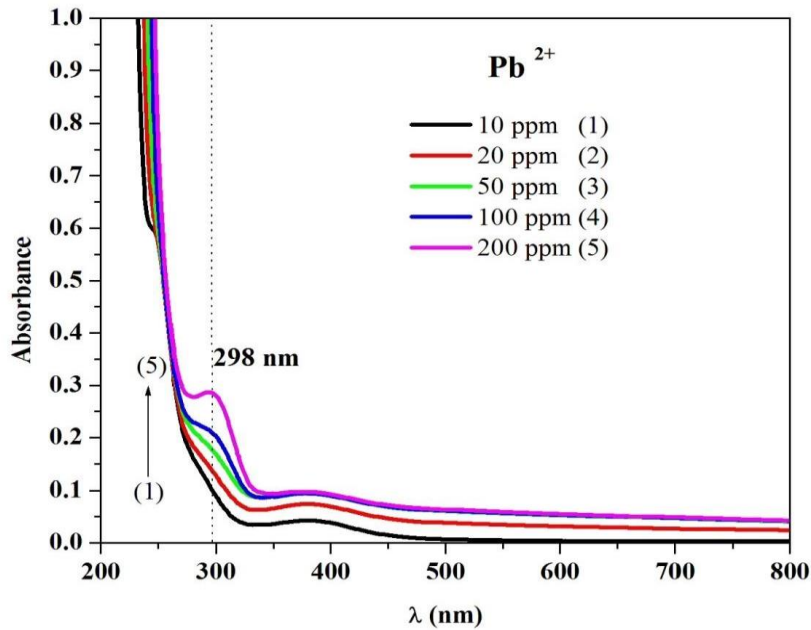


Figure III.9 : Spectres UV-visible des solutions standards Pb^{2+} à différentes concentrations.

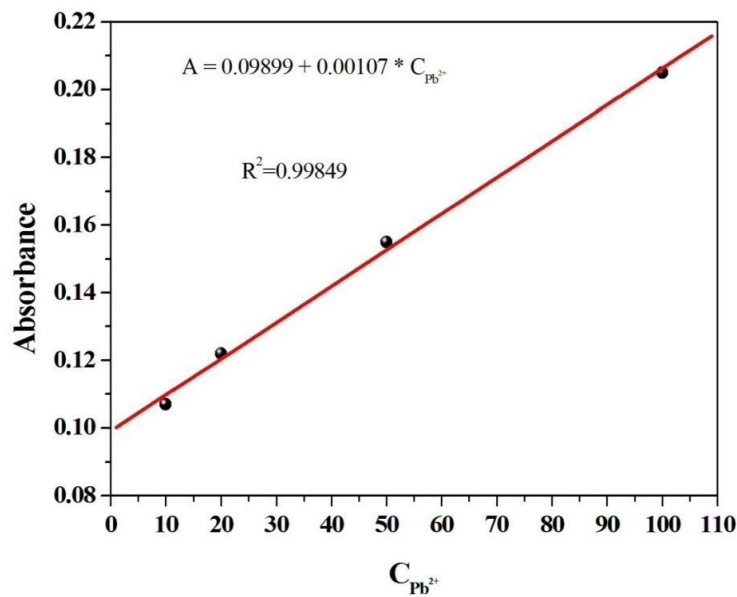


Figure III.8 : Courbe d'étalonnage Pb^{2+} .

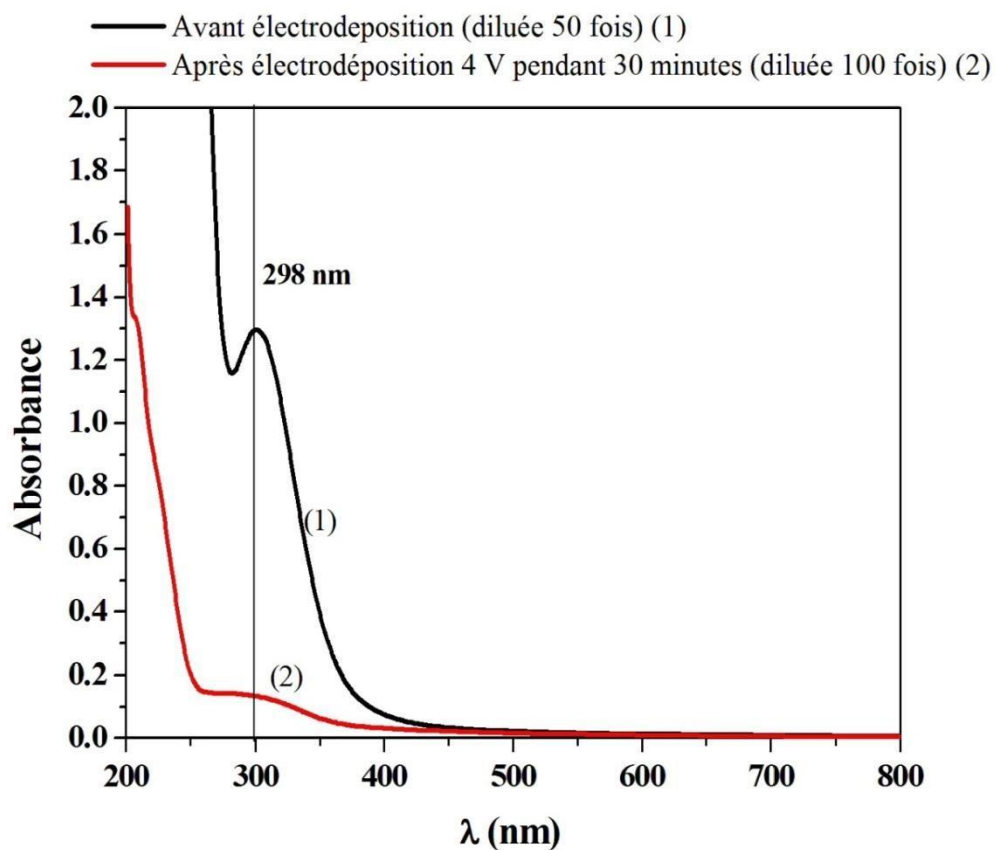


Figure III.11: Spectres UV-visible des solutions standards Pb^{2+} avant et après Electrodeposition

Nous pouvons calculer la concentration des ions de Pb^{2+} dans la solution de la poudre récupérée en utilisant l'équation de la droite d'étalonnage :

$$A = 1.28$$

$$A = 0.137$$

$$A = 0.09899 + 0.00107 C_{Pb^{2+}}$$

$C_{Pb^{2+}}$	$C_{Pb^{2+}}$
Avant électrodeposition	Après électrodeposition
55,18 g/l	3,55 g/l

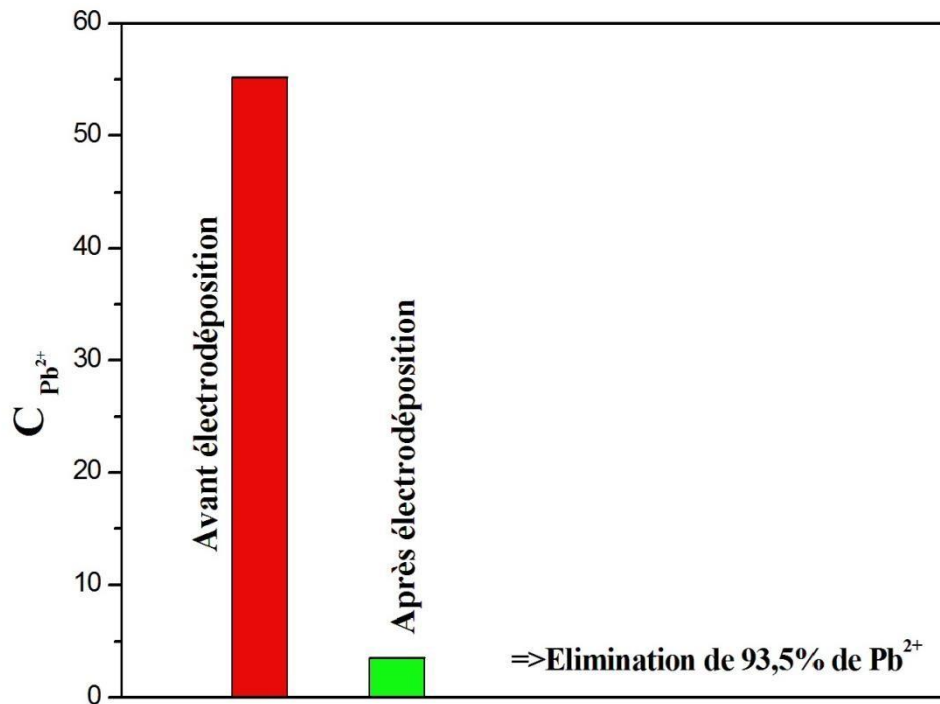


Figure III.12 : Estimation de la quantité de Pb^{2+} déposée

III.4.2. Caractérisation par voltampérométrie cyclique :

La figure III.13 et 14 montre l'enregistrement des voltampéromgrammes cycliques relatifs à une solution d'électrolyte content H_2SO_4 (1M) en présence de 50 mg de la poudre de PbO_2 , après et avant la récupération les voltampéromgrammes cycliques sont enregistrées sur une gamme de potentiel comprise entre 700 et -700 mV/ ECS à $v = 10$ mV/s.

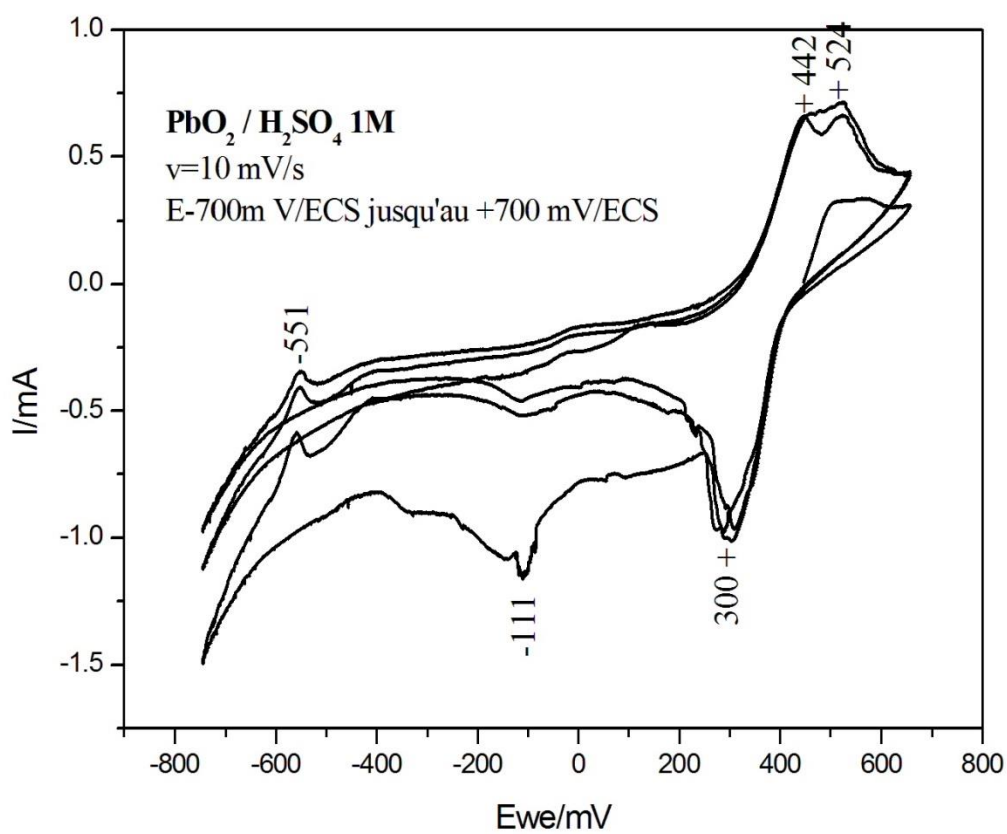


Figure III.13 : Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de H_2SO_4 (1M) en présence de la poudre de PbO_2 avant la récupération

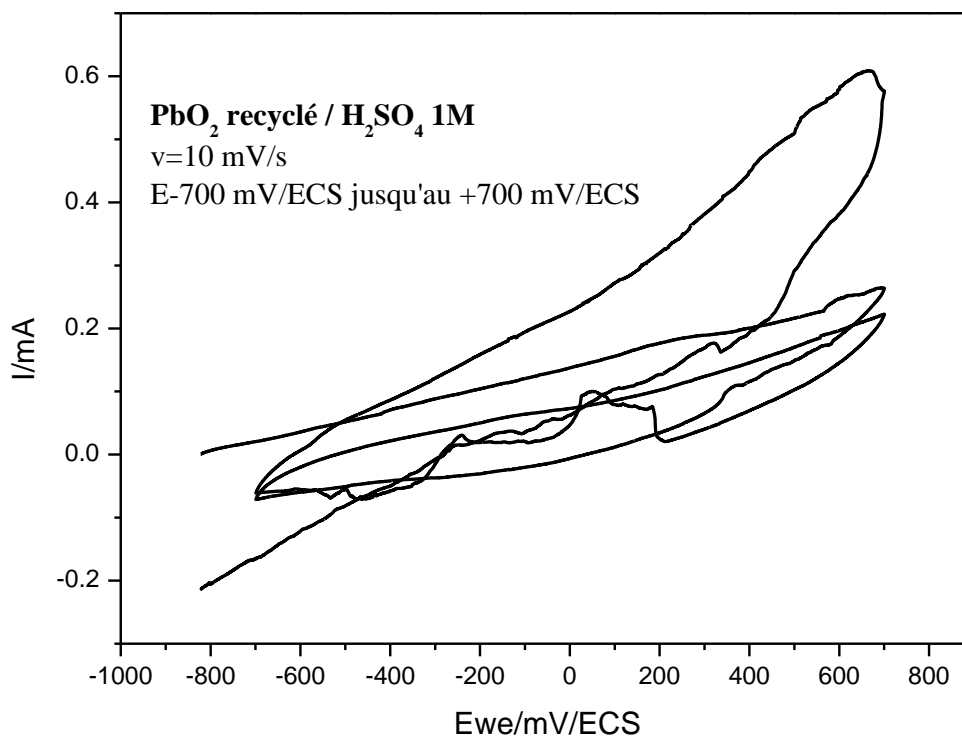


Figure III.14 : Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de H₂SO₄ (1M) en présence de la poudre de PbO₂ après la récupération.

Dans la figure III.14 nous remarquons lors de balayage vers les potentiels positifs l'apparition de pic à 0.6 V.

III.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique :

L'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) du Pb et PbO₂ a été menée dans un système électrochimique à trois électrodes dans une solution (acide sulfurique H₂SO₄ 1M). Les diagrammes d'impédances ont été tracés de fréquence entre 100 KHz et 100 mHz et E=0. Les courbes d'impédance sont représentées sur la figure III.15. On observe aux fortes fréquences apparition d'une boucle qui représente un phénomène de transfert de charge, les résistances de transfert de charge du Pb est 713 Ω/cm² et du PbO₂ est 27 Ω/cm². Aux faibles fréquences on observe une droite qui représente le phénomène de diffusion.

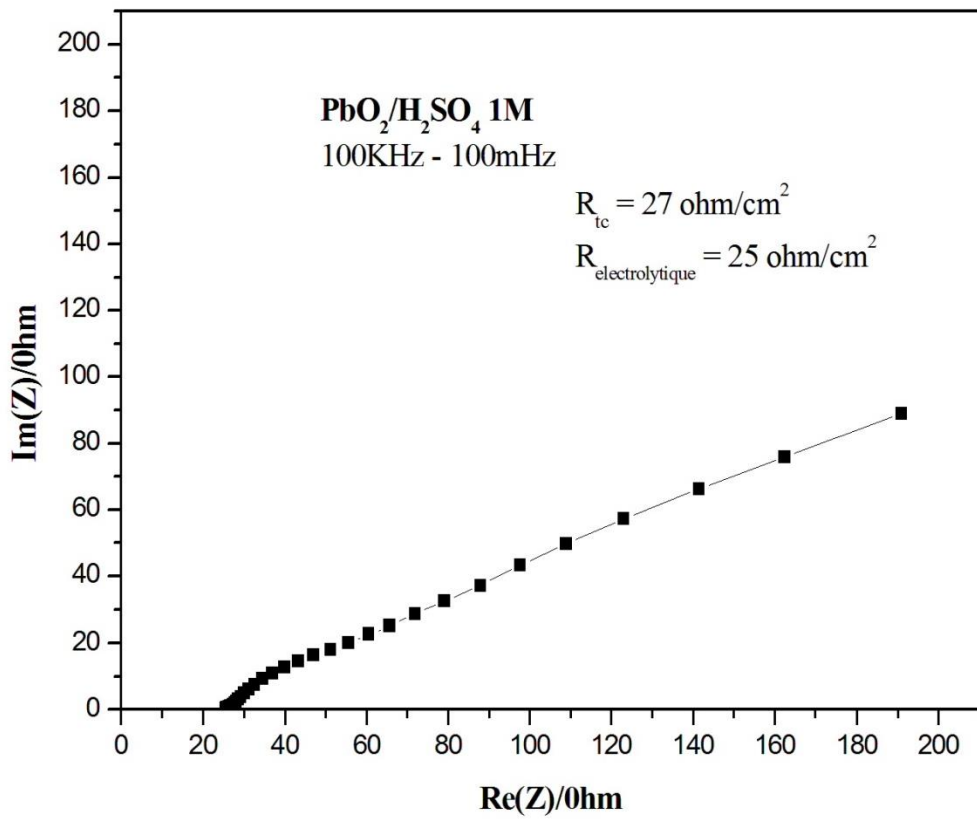
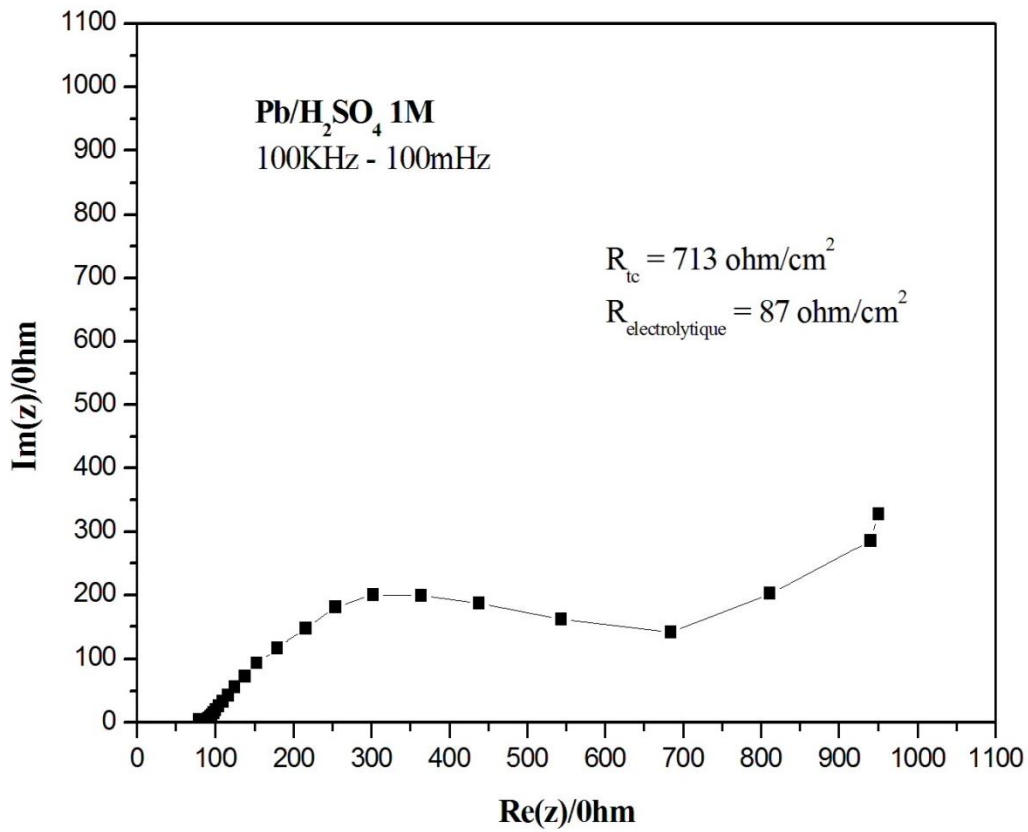


Figure III.15 : courbes des impédances électrochimiques de Pb et PbO₂ relatifs à une solution H₂SO₄ (1M).

CONCLUSION

Conclusion :

L'objet de notre travail est le recyclage des batteries au plomb par le procédé hydrométallurgique. Cette étude nous a permis d'obtenir les résultats suivants :

L'analyse thermogravimétrique a montré trois zones de température distinctes, la première zone est attribuée à l'évaporation d'eau faiblement liée, la deuxième zone indique le départ de l'eau de structure. La troisième zone correspond à des pertes oxygène donnant l'apparition successive d'oxydes intermédiaires.

L'analyse par granulométrie a montré que les tailles moyennes des deux poudres sont très proches, 32,05 μm pour le Pb et 33,43 μm pour le PbO_2 . On observe aussi la surface spécifique de l'oxyde de plomb est 0,36 m^2/g qui est inférieure à celle de Pb 3,88 m^2/g .

Les analyses par la spectroscopie UV-visible a montré que 93,5% de Pb^{2+} dans la solution mère a été déposé sous forme de Pb.

L'analyse par voltampérométrie cyclique a indiqué des pics anodiques et cathodiques caractéristique de la phase PbO_2 .

En perspective, il est préférable de faire une analyse par DRX pour confirmer la pureté du Pb obtenue, aussi, il est souhaitable de réutiliser le Pb récupéré dans les batteries au plomb.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] United Nations Environment Programme Coordinating Unit for the Mediterranean Action Plan Barcelona Convention Secretariat. Guide de la Gestion Écologiquement Rationnelle des Batteries au Plomb Usagées en Méditerranée.12 (2015).
- [2] Maystre. Généralités sur les déchets (1994).
- [3] Aloueimine. Généralités sur les déchets (2006)
- [4] JORA. Journal Officiel de la République Algérienne. (2001).
- [5] Addou A. Développement durable, traitement des déchets, valorisation, élimination. Edition ellipses. p 284 (2009).
- [6]Robinson B.H. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. Science of the Total Environment. p408. . (2009)
- [7]Andrew M., Stuart C.B., Winnie I., et Chris A.M. Reducing Waste: Repair, Recondition, Remanufacture or Recycle? Sustainable Development. (2004).
- [8] I .Derafa, Etude comparative des propriétés électriques de PbO, préparé par voie chimique et électrochimique , Université Ferhat Abbas-Setif- 1(2014).
- [9] Wenzhi H., Guangming L., Xingfa M., Hua W., Juwen H., Min X et Chunjie H). WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China. Journal of Hazardous Materials .p51. (2006).
- [10]P. Polmoer, Structural Chemistry, Kassel, PFA (1968) 254.
- [11]P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, tome VIII, Ed. Masson, (1963) 579.
- [12]. W. Mindt, J. Electrochem . Soc ., 116 (1969) 1076.
- [13]. F. Lappe, J. Phys. Chem. Solids., 23 (1962) 1563.
- [14]U.B. Thomas, J. Electrochem. Soc., 94 (1948) 42.
- [15] Hand Book of Chemistry and physics Ed. 62 et 63 (1982) New york.
- [16] H. Stoerz, Brevets Américains N° 2678340 (1953) et N° 2678341 (1954).
- [17] H. Bode, E. Voss, Z. Elektrochem, 60 (1956) 1053.
- [18] W.H. Beck, W.F.K. Wynne-Jones, Trans.Faraday. Soc., 50 (1954) 136
- [19] H. Bode, Lead acid Batteries, Wiley, New York, 1977
- [20] D. Devilliers, E Maché, L'actualité chimique, p31 , 2003
- [21] R.D. Prengaman, Journal of Power Sources, 78 (1999) 123-129

[22] A. Sahari, L. Zerroual, J. power sources, 32(1990) 407.

Résumé :

Dans cette étude nous avons réussi à récupérer du plomb pur à partir d'une batterie au plomb usagée, les analyses spectroscopique Uv-vis et électrochimique ont confirmé formation du plomb au niveau de l'électrode de travail taux de récupération est estimé à 95%.

Mots clés : Batterie de plomb, recyclage, réactivité électrochimique.

Abstract:

In this study we succeeded in recovering pure lead from a used lead-acid battery, UV-vis and electrochemical spectroscopic analyzes confirmed the formation of lead at the level of the working electrode recovery rate is estimated at 95%.

Keywords : lead battery, recycling, electrochemical reactivity.

ملخ

ص

نجحنا في هذه الدراسة في استعادة الرصاص النقي من بطارية الرصاص الحمضية المستخدمة ، وأكدت التحليلات الطيفية الكهروكيميائية والأشعة فوق البنفسجية وجود الرصاص على مستوى معدل استرداد القطب العامل المقدر بـ 95%.

الكلمات المفتاحية: بطارية الرصاص، إعادة التدوير، التفاعل

الكهروكيميائي