



Département du Génie Minier

Laboratoire du Génie Minier

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'État en génie minier

Récupération du Lithium à partir de batteries Li-ion usagées par biolixiviation

Réalisé par DOUMAZ Rym et MEDOUR Rachel

Soutenu le 1er Juillet 2023, Devant le jury composé de :

Président M. A.CHERGUI :	PR	-ENP
Examinatrice MME. N.BOUTOUCHENT-GUERFI :	MRA	-CRTSE
Promotrice MME. A.MERCHICHI :	MCB	-ENP
Co-Promoteur M. M.OULDHAMOU :	PR	-ENP



Département du Génie Minier

Laboratoire du Génie Minier

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'État en génie minier

Récupération du Lithium à partir de batteries Li-ion usagées par biolixiviation

Réalisé par DOUMAZ Rym et MEDOUR Rachel

Soutenu le 1er Juillet 2023, Devant le jury composé de :

Président M. A.CHERGUI :	PR	-ENP
Examinatrice MME. N.BOUTOUCHENT-GUERFI :	MRA	-CRTSE
Promotrice MME. A.MERCHICHI :	MCB	-ENP
Co-Promoteur M. M.OULDHAMOU :	PR	-ENP

ملخص

في مجتمعنا الحديث، أصبحت بطاريات الليثيوم أيون (LIBs) موجودة في كل مكان، وتشغل مجموعة كبيرة من الأجهزة الإلكترونية، من الهواتف المحمولة إلى السيارات الكهربائية. ومع الزيادة السريعة في استخدام هذه البطاريات، يصبح من الضروري النظر في التخلص منها وإعادة تدويرها بشكل صحيح، وهو أمر عاجل بشكل متزايد بسبب التكلفة العالية وندرة الليثيوم، فضلاً عن التحديات البيئية التي يمثلها التخلص منها الغير السليم، مثل تلوث التربة والمياه الجوفية بالمعادن. يهدف هذا المشروع إلى المساهمة في البحث عن طرق إعادة تدوير فعالة للبطاريات وأكثر استدامة و مجدية اقتصادياً، مع تقليل تأثيرها على البيئة. للقيام بذلك ، تم تجريب طريقة النض البيولوجي. يستخدم هذا النهج الواعد بكتيريا معينة قادرة على إذابة مكونات البطارية و تحرير الليثيوم. تم إجراء العديد من التجارب بأنماط مختلفة (ديناميكي وثابت) على بطاريات الهواتف والمراكمات بهدف تحسين هذه الطريقة، و بتغيير الإعدادات المختلفة التي يمكن أن تؤثر عليها، مثل حجم جزيئات ال black mass ، تنوع كثافة اللب، ال pH ، التهوية ووسط المزرعة البكتيرية. أثبت النض البيولوجي فعاليته في إذابة الليثيوم والتي وصلت في بعض التجارب إلى 98 بالمئة. كما بلغ ذوبان النيكل (Ni) والكوبالت (Co) إلى حد 1060 جزء في المليون و 660 جزء في المليون على التوالي. يساهم هذا البحث في تطوير حلول مستدامة لإعادة تدوير LIBs و يلبي الحاجة الملحة لاستعادة الليثيوم بفعالية.

كلمات مفتاحية : ليثيوم ، بطارية ، LIBs ، النض البيولوجي، بكتيري

Abstract

In our modern society, lithium-ion batteries (LIBs) have become ubiquitous, powering a huge range of electronic devices, from cell phones to electric vehicles. However, with the rapid increase in the use of these batteries, it becomes crucial to look into their proper disposal and recycling, which is increasingly urgent due to the high cost and scarcity of lithium, as well as the environmental challenges posed by their improper disposal, such as metal contamination of soil and groundwater. This project aims to contribute to the search for effective, more sustainable, and economically viable LIB recycling methods, while minimizing their environmental impact. To do so, the method of bioleaching is explored. This promising approach uses specific bacteria capable of dissolving battery components and releasing lithium. Several tests with various modes of biolixiviation (dynamic and static) were carried out on two types of LIBs, phone batteries as well as accumulators, with the aim of optimizing this method, the various parameters which can influence it, such as Black mass particle size, pulp density, initial pH, aeration and bacterial culture medium were also varied. Bioleaching has proven to be effective with solubilization of lithium which, in some tests, reaches 98%. The solubilization of nickel (Ni) and cobalt (Co) also reached 1060 ppm and 660 ppm respectively. This research contributes to the development of sustainable solutions for LIBs recycling and addresses the pressing need for efficient lithium recovery.

Keywords : Lithium, Battery, LIBs, Bioleaching, Bacteria.

Résumé

Dans notre société moderne, les batteries lithium-ion (LIBs) sont devenues omniprésentes, alimentant une vaste gamme d'appareils électroniques, des téléphones portables aux véhicules électriques. Cependant, avec l'augmentation rapide de l'utilisation de ces batteries, il devient crucial de se pencher sur leur élimination appropriée et leur recyclage, qui est de plus en plus urgent en raison du coût élevé et de la rareté du lithium, ainsi que des défis environnementaux posés par leur élimination inadéquate, tels que la contamination des sols et des eaux souterraines par des métaux. Le présent projet vise à contribuer à la recherche de méthodes de recyclage des LIBs efficaces, plus durables et économiquement viables, tout en minimisant leur impact environnemental. Pour ce faire, la méthode de la biolixiviation y est explorée. Cette approche prometteuse utilise des bactéries spécifiques capables de dissoudre les composants des batteries et de libérer le lithium. Plusieurs essais avec divers modes de biolixiviation (dynamique et statique) ont été conduits sur deux types de LIBs, des batteries téléphoniques ainsi que des accumulateurs, dans le but d'optimiser cette méthode, les différents paramètres qui peuvent l'influencer, tels que la granulométrie de la black mass, la densité de la pulpe, le pH initiale, l'aération et le milieu de culture bactériens ont également été variés. La biolixiviation s'est avérée efficace avec une récupération du lithium qui, dans certains essais, atteint les 98%. La solubilisation du nickel (Ni) et cobalt (Co) a également atteint les 1060 ppm et 660 ppm respectivement. Cette recherche contribue au développement de solutions durables pour le recyclage des LIBs et répond au besoin pressant d'une récupération efficace du lithium.

Mots clés : Lithium, Batterie, LIBs, Biolixiviation, Bactérie.

Dédicace

“

*À la mémoire de ma deuxième maman, ma grand-mère
Fadila, disparue trop tôt.*

À mes parents, source d'amour et d'affection.

À mon frère et ma soeur, source de joie et de bonheur.

À Rym, une soeur avant d'être une binôme.

À ma famille et mes amis, tout particulièrement khalil.

Je vous dédie ce travail.

”

- Rachel

Dédicace

“

À ma Maman, mon éternel soutien.

À mon père, qui m'a inculqué la valeur du savoir.

À mes deux frères, mes piliers.

À Manel, ma meilleure amie, mon tout.

À Rachel, plus qu'une binôme, une soeur.

À toute ma famille et mes amis.

Je vous dédie ce modeste travail.

”

- *Rym*

Remerciements

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire de fin d'études.

Tout d'abord, nous souhaitons exprimer notre profonde gratitude envers notre promotrice, Dr. **Amira MERCHICHI**, pour sa présence, son écoute et sa générosité. Nous sommes témoins de tous les efforts qu'elle a fournis à nos côtés, et des journées entières passées au laboratoire à nous épauler.

Nous tenons également à remercier chaleureusement notre co-promoteur, Pr. **Malek OULD HAMOU**, qui a veillé à ce que l'on ne manque d'aucun moyen pour mener à bien notre projet.

Nous saisissons également cette occasion pour exprimer notre reconnaissance envers les membres du jury, Pr. **Abdelmalek CHERGUI**, qui nous a fait l'honneur de le présider et Dr. **Nabila GUERFI**, pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Nous tenons également à adresser nos remerciements à l'équipe pédagogique du laboratoire du département génie minier ainsi qu'à celle des laboratoires génie des matériaux et génie des procédés et de l'environnement pour leur précieuse aide.

Un remerciement particulier s'adresse à M. **Mohamed Amine DOUMAZ** du plateau technologique de l'USTHB et M. **Elabass Moussaoui** pour leur aide, ainsi que nos amis **Bouthaina, Massylia et Walid**.

Table des matières

Liste des tableaux

Table des figures

Liste des abréviations

Introduction générale	14
1 Etat de l'art	16
1.1 Le Lithium	17
1.2 Ressources	17
1.3 Piles, accumulateurs, batteries	20
1.4 Les piles et accumulateurs au Lithium	21
1.5 Technologie de batterie Lithium-ion	22
1.6 Etat des lieux	23
1.7 Production émise sur le marché	24
1.8 Mission batteries-recyclage (Besoin de recyclage)	24
1.9 Marché du recyclage	25
1.10 Procédés de recyclage	26
1.10.1 Pyrométallurgie	27
1.10.2 Hydrométallurgie	27
1.10.3 Biolixiviation	27
1.11 Comparaison des procédés par impact	30
1.12 Réglementation	31
1.13 Conclusion	33
2 Matériel et méthodes	34
2.1 Préparation des échantillons	35
2.1.1 Collecte des batteries et accumulateurs usagés (LIBs)	35
2.1.2 Pré-traitement	36
2.2 Caractérisation pré-traitement	41
2.2.1 Caractérisation minéralogique	41
2.2.2 Caractérisation chimique	44
2.3 Essais de Biolixiviation	46
2.3.1 Isolement des bactéries à partir des rejets miniers	46
2.3.2 Observation bactérienne	48
2.3.3 La biolixiviation	51
2.4 Caractérisation post-biolixiviation	55

2.4.1	Photomètre de flamme	55
2.4.2	Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-OES)	56
2.4.3	Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)	57
2.5	Conclusion	58
3	Résultats et interprétations	59
3.1	Neutralisation des LIBs	60
3.2	Caractérisation pré-biolixiviation	61
3.2.1	Résultats de la caractérisation minéralogique	61
3.2.2	Résultats de la caractérisation chimique	64
3.3	Essais de biolixiviation	66
3.3.1	Potentiel hydrogène du KOT	66
3.3.2	Isolement des bactéries	66
3.3.3	Observation bactérienne	67
3.4	Caractérisation post-biolixiviation et rendement des essais de biolixiviation	68
3.4.1	Résultats du comptage bactérien	68
3.4.2	Essais sur batteries	69
3.4.3	Essais sur accumulateurs	73
3.4.4	Résultats de la spectrométrie de masse par plasma à couplage in- ductif (ICP-OES)	76
3.4.5	Résultats de la Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)	76
3.5	Conclusion	77
	Conclusion et perspectives	78
	Bibliographie	81
	Annexes	85

Liste des tableaux

1.1	Réglementations de l'UE, des Etas-Unis, et de la Chine pour le recyclage des LIBs	32
2.1	Composition du milieu 9K	47
2.2	Composition du milieu N3K	49
2.3	Essais de biolixiviation effectués sur les batteries mobiles.	53
2.4	Essais de biolixiviation effectués sur les accumulateurs.	53
2.5	Détails sur les émissions de flamme des éléments par photomètre de flamme	56
3.1	Résultats de l'analyse MEB-EDX	64
3.2	Résultats de l'analyse XRF	65
3	Résultats du déchargement des LIBs	86
4	Mesures de l'isolement bactérien	86
5	Evolution du pH des essais de biolixiviation sur les batteries mobiles . . .	86
6	Evolution du potentiel redox des essais de biolixiviation sur les batteries mobiles	87
7	Evolution du pH des essais de biolixiviation sur les accumulateurs	87
8	Evolution du potentiel redox des essais de biolixiviation sur les accumulateurs	87
9	Evolution de l'oxygène dissous pour les essais de biolixiviation dynamiques sur les batteries mobiles (mg/l).	88
10	Mesures de la récupération du Lithium par photomètre de flamme pour les essais sur les batteries (ppm).	88
11	Mesures de la récupération du Lithium par photomètre de flamme pour les essais sur les accumulateurs (ppm).	88
12	Rendement des essais de biolixiviation (%)	89
13	Dénombrement bactérien	89
14	Résultats de l'analyse XPS	90
15	Résultats de la SAA.	91

Table des figures

1.1	Ressources de Lithium en Algérie	19
1.2	Différents types de LIBs : a) Cellule de poche b) Cellule cylindrique c) Cellule prismatique [9]	22
1.3	Schéma expliquant le fonctionnement d'une batterie Li-ion au $LiCoO_2$ [11]	23
1.4	Schéma général des processus de récupération des LIBs usagées. [2]	26
2.1	LIBs usagées collectées	35
2.2	Essais de déchargement des LIBs	37
2.3	Exemple d'évolution du voltage de différentes LIBs durant la décharge dans des solutions salines et regain du voltage à l'air libre. [18]	37
2.4	Schéma illustrant l'ouverture des LIBs	38
2.5	Déroulement des composants des LIBs	39
2.6	Poudre cathodique collée aux FPS	39
2.7	Bacs de tri des composants des LIBs	40
2.8	Four carbolite	40
2.9	Creusets en porcelaine	40
2.10	Schéma illustrant le broyage des LIBs	41
2.11	DRX	42
2.12	MEB-EDX	43
2.13	Sections polies.	44
2.14	XRF	44
2.15	Attaque chimique	45
2.16	Tamisaie des rejets KOT	46
2.17	Schéma illustrant les mesures effectuées sur les bactéries.	47
2.18	Courbe de croissance bactérienne.	48
2.19	Ensemencement bactérien	49
2.20	Séchage au bec Bunsen.	50
2.21	Coloration de Gram	50
2.22	Microscope optique.	51
2.23	Schéma illustrant la composition des essais de biolixiviation	52
2.24	Les deux modes d'essais de biolixiviation	54
2.25	Schéma illustrant les mesures effectuées sur les essais de biolixiviation	54
2.26	Photomètre de flamme	56
2.27	ICP-OES	57
2.28	SAA	58
3.1	Évolution du voltage des LIBs en fonction du temps, pour les pourcentages 12 et 20% de NaCl	60

3.2	Corrosion en solution	61
3.3	Corrosion accumulateur	61
3.4	Diffractomètre black mass d'accumulateur	61
3.5	Diffractomètre black mass de batterie mobile	62
3.6	Diffractomètre black mass FPS	62
3.7	Observation sous MEB de l'échantillon de black mass d'accumulateur . . .	63
3.8	Évolution de la densité optique en fonction du temps	66
3.9	Évolution du pH et potentiel redox des bactéries en fonction du temps . .	66
3.10	Colonies bactériennes	67
3.11	Observation bactérienne au microscope optique, objectif X10	68
3.12	Observation bactérienne au microscope optique, objectif X40	68
3.13	Nombre de bactéries en fonction du temps	68
3.14	Evolution du pH des essais dynamiques sur les batteries.	69
3.15	Evolution du potentiel redox des essais dynamiques sur les batteries. . . .	69
3.16	Evolution du pH des essais statiques sur les batteries.	69
3.17	Evolution du potentiel redox des essais statiques sur les batteries.	69
3.18	Evolution de la récupération du Lithium pour les essais sur batteries. . . .	70
3.19	Histogramme comparant les récupérations finales du Lithium pour les es- sais sur batteries.	71
3.20	Histogramme représentant les rendements des essais de biolixiviation sur les batteries.	72
3.21	Evolution du pH des essais dynamiques sur les accumulateurs.	73
3.22	Evolution du potentiel redox des essais dynamiques sur les accumulateurs.	73
3.23	Evolution du pH des essais statiques sur les accumulateurs.	73
3.24	Evolution du potentiel redox des essais statiques sur les accumulateurs. . .	73
3.25	Evolution de la récupération du Lithium pour les essais sur accumulateurs.	74
3.26	Histogramme comparant les récupérations finales du Lithium pour les es- sais sur accumulateurs.	74
3.27	Histogramme représentant les rendements des essais de biolixiviation sur les accumulateurs.	75
3.28	Histogramme représentant les valeurs de récupération finales du Ni et du Co pour les essais sur les batteries mobiles.	76
3.29	Evolution de la récupération du Ni et du Co en fonction du temps pour les essais 1 et 2 sur les accumulateurs.	77
30	Spectre de l'analyse XPS	90

Liste des abréviations

Al *Aluminium.*

BAA *Bactéries par essai d'accumulateur.*

BAB *Bactéries par essai de batterie.*

Co *Cobalt.*

CORFO *Agence de développement économique nationale.*

Cu *Cuivre.*

DO *Densité optique.*

EOL *End of life.*

Er *Erbium.*

Fe *Fer.*

FPS *Feuilles plastiques séparatrices.*

ICP-OES *Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif.*

KOT *Kef Oum Teboul.*

LGM *Laboratoire du génie minier.*

Li *Lithium.*

LIB *Lithium-ion battery.*

MEB *Microscope électronique à balayage.*

Ni *Nickel.*

O *Oxygène.*

pH *Potentiel hydrogène.*

REP *responsabilité élargie du producteur.*

SAA *Spectrométrie d'absorption atomique.*

SQM *Sociedad Química y Minera de Chile.*

sp. *species singular.*

TCAC *Taux de croissance annuel composé.*

UE *Union Européenne.*

URSS *Union des républiques socialistes soviétiques.*

USGS *United States Geological Survey.*

XRD *Diffraction de rayons X.*

XRF *Fluorescence à rayons X.*

Introduction générale

Ces dernières décennies, les batteries lithium-ion jouent un rôle crucial dans notre société moderne, alimentant une large gamme d'appareils électroniques portables, de véhicules électriques et même de systèmes de stockage d'énergie renouvelable. Cependant, l'utilisation croissante de ces batteries soulève des préoccupations quant à leur impact environnemental, en particulier en ce qui concerne la gestion des déchets et la récupération des matériaux précieux qu'elles contiennent.

Le lithium est un élément clé dans la composition des batteries lithium-ion, et sa demande mondiale ne cesse de croître. La rareté des ressources naturelles de lithium et les difficultés liées à son extraction traditionnelle rendent impératif de trouver des méthodes alternatives de récupération de ce métal précieux. Parmi les approches émergentes, la biolixiviation offre un potentiel prometteur pour extraire efficacement le lithium à partir des batteries usagées.

La biolixiviation est un processus qui fait appel à des microorganismes, tels que les bactéries et les champignons, pour solubiliser les métaux présents dans les matériaux solides. Cette méthode présente de nombreux avantages par rapport aux méthodes conventionnelles d'extraction chimique, notamment sa capacité à fonctionner à des températures et des pressions ambiantes, réduisant ainsi les coûts énergétiques et les émissions de gaz nocifs.

Cette étude vise donc à explorer et à optimiser le potentiel de la biolixiviation pour la récupération du lithium à partir de batteries et accumulateurs lithium-ion usagées. Elle se concentrera sur la collecte, neutralisation et ouverture des batteries et accumulateurs, l'isolement des microorganismes appropriés, l'optimisation des conditions de lixiviation bactérienne, ainsi que l'évaluation de l'efficacité de la récupération du lithium.

En étudiant cette approche innovante et pour la première fois en Algérie, nous espérons contribuer à la recherche en matière de recyclage des batteries lithium-ion et ouvrir la voie à une gestion plus durable des ressources en lithium. Les résultats de cette recherche pourraient avoir un impact significatif sur l'industrie des batteries, en offrant une solution écologique et économiquement viable pour la récupération du lithium. La biolixiviation apparaît comme une voie prometteuse, offrant ainsi une alternative durable à l'extraction minière traditionnelle. Les connaissances acquises grâce à cette recherche pourraient contribuer à un avenir plus durable pour l'industrie des batteries et favoriser une utilisation responsable des ressources naturelles en créant une économie circulaire.

Pour ce faire, le document présenté est réparti comme suit :

- Un premier chapitre consacré à une recherche bibliographique autour du Lithium, ses ressources, ainsi que son utilisation dans les différentes batteries. Nous y exposerons l'état du marché du recyclage des batteries et ses procédés, et en dernier, la réglementation qui l'encadre.

- Un deuxième chapitre va traiter de l'ensemble de la méthodologie suivie au cours de ce travail, de la préparation des échantillons aux essais de biolixiviation, en passant par l'isolement bactérien et la caractérisation.

- Le dernier chapitre quant à lui, sera dédié à la présentation des résultats obtenus des différents essais conduits dans cette étude et leur discussion.

Chapitre 1

Etat de l'art

Ce chapitre examine l'état de l'art du recyclage du lithium à partir de batteries usagées par biolixiviation. Nous débuterons par des définitions d'ordre général et l'importance croissante des batteries au lithium, mettant en évidence les enjeux environnementaux, économiques et la demande croissante en lithium pour les applications actuelles et futures. Par la suite, nous présentons les différentes méthodes de recyclage existantes, en mettant l'accent sur la biolixiviation comme approche prometteuse. Nous explorons les principes fondamentaux, les avantages et les limitations de la biolixiviation. Ce chapitre offre une base solide pour situer notre étude dans le contexte global du recyclage du lithium par biolixiviation.

1.1 Le Lithium

Avec son numéro atomique 3, le lithium (Li) est un élément chimique situé dans le coin supérieur gauche du tableau périodique. C'est Johann August Arfvedson qui a détecté sa présence en 1817 lors de l'analyse du minéral pétalite ($LiAlSi_4O_{10}$).

Le Lithium est un métal alcalin dont la couleur blanc argenté se ternit par oxydation lorsqu'il est exposé à l'air, est le plus électropositif ($-3,04$ V par rapport à une électrode à hydrogène standard), le plus léger ($M = 6,94$ $gmol^{-1}$) et le moins dense ($\rho = 0,53$ gcm^{-3}) et est également hautement inflammable.

En raison de cette réactivité élevée, le lithium est présent uniquement dans des composés dans la nature —soit dans des saumures ou des minéraux de roche dure — et doit être stocké sous anhydre atmosphérique, en huile minérale ou dans des ampoules étanches sous vide.

Ses particularités physiques, chimiques et propriétés électrochimiques font du lithium un composé attrayant pour de nombreux domaines. Outre l'avènement récent de la technologie des piles à base de lithium, les ingénieurs utilisent le lithium dans les lubrifiants à haute température, pour renforcer les alliages, et pour les applications de transfert de chaleur [1].

1.2 Ressources

Mondiales

Les ressources en lithium peuvent être classées en deux catégories en fonction de leur état physique : solide ou liquide.

Les sources à l'état solide sont les minéraux, les argiles, les batteries lithium-ion usagées et déchets électroniques, tandis que les ressources disponibles à l'état liquide sont la saumure des lacs salés, la saumure géothermique, l'eau de mer et les déchets d'électrolyte.

Selon les estimations, le lithium est présent dans la croûte terrestre à 0,007 wt% sous différentes formes. Il n'est pas trouvé libre dans la nature mais combiné en petites unités dans des roches ignées et sources minérales. Actuellement, 59 % des réserves en lithium

mondial sont localisées dans les saumures. Le reste se trouve dans les minéraux, l'hectorite et les saumures géothermiques avec un montant de 25%, 7% et 3%, respectivement. Les minéraux les plus considérables avec des quantités suffisantes pour l'intérêt commercial sont la lépidolite, le spodumène, la pétalite et l'amblygonite.

Les minéraux et les saumures sont des ressources primaires non renouvelables qui sont progressivement épuisées par une exploitation à long terme. De plus, en raison du faible pourcentage de lithium et d'une forte concentration d'ions interférents, y compris le sodium, potassium, calcium et magnésium, la récupération du lithium des saumures est difficile et nécessite des étapes de prétraitement. Les LIBs sont les ressources secondaires de lithium les plus importantes qui ont attiré une attention considérable récemment [2].

Le lithium est une ressource assez rare sur le plan géologique. 33^e élément le plus abondant sur Terre, le lithium est présent sous deux formes principales, très différentes au niveau de leur exploitation industrielle, les roches (spodumène, jadarite, etc.) et les salines. Il serait ainsi relativement présent dans les eaux marines, mais avec une dilution telle qu'il n'est pas rentable de l'extraire, contrairement aux dépôts terrestres. Pendant longtemps le lithium a été majoritairement extrait des dépôts rocheux, notamment au cours de la Guerre froide par les États-Unis, l'URSS et la Chine où il servait à fabriquer des armes thermonucléaires et entré dans la composition des additifs de l'eau des réacteurs nucléaires civils. Les deux isotopes concernés, respectivement Li^{-6} et Li^{-7} , ne sont maintenant produits qu'en petite quantité par des fournisseurs très spécialisés et ont perdu une partie de leur caractère stratégique.

En 1991, suite à l'invention par Sony du procédé lithium-ion pour les batteries des appareils électroniques, le lithium retrouve une place importante dans l'industrie mondiale, des loisirs et télécommunications cette fois. La mise en place de la production de carbonate et d'hydroxyde de lithium à partir des salines, principalement en Amérique latine, a permis de diminuer les coûts de production, entraînant la fermeture d'un certain nombre de mines traditionnelles, comme en Russie, et la liquidation d'une partie des stocks stratégiques, notamment aux États-Unis ; le lithium était devenu un élément industriellement abondant en regard de ses usages.

L'estimation des ressources laisse apparaître de grandes différences entre les pays et une relative concentration des dépôts. Selon l'United States Geological Survey (USGS), le total des réserves prouvées mondiales s'élèverait à 14 millions de tonnes – avec une production annuelle inférieure à 40 000 tonnes de lithium métal – dont les principaux détenteurs seraient le Chili, la Chine, l'Argentine et l'Australie ; principaux pays miniers actuels. Toutefois, les réserves probables s'étendraient bien plus loin avec un peu moins de 50 millions de tonnes dont 7 pour les États-Unis, 9 pour la Bolivie et le Chili, 1-2 pour la Russie et 7-7,5 pour la Chine et l'Argentine. Le potentiel inexploité des grandes puissances est donc bien plus grand que la géographie minière actuelle ne le laisse apparaître.

A l'exception de la Chine et de l'Australie, la production mondiale du lithium se concentre dans le « triangle du lithium » : Argentine, Bolivie, Chili. Alors que le Chili, grand pays minier, a depuis de nombreuses années misé sur le métal, l'Argentine qui sort des années Kirchner tente de rattraper son retard en favorisant les investissements étrangers dans le secteur extractif. Toutefois, le Chili a choisi de limiter ses exportations

de métal car celui-ci, eu égard à son rôle potentiel dans le secteur nucléaire, est considéré comme une matière première stratégique. Il en ressort des dissensions entre l'État chilien – au travers de l'Agence de développement économique nationale (CORFO) – et les grands miniers comme SQM. Le gouvernement a d'ailleurs été obligé d'augmenter les quotas de production accordés aux entreprises en 2017 pour faire face à la demande croissante de lithium [3].

Algériennes

L'Algérie regorge de ressources naturelles, les énergies fossiles étant vouées à l'extinction, les récentes recherches sont toutes dirigées vers d'autres richesses que possède le pays.

- Les saumures des marais salants dans les zones désertiques sont mondialement connues pour être de riches sources de lithium. Une étude rapporte les résultats d'une enquête régionale sur la chimie de la saumure dans les chotts (marais salants) menée le long d'une vallée de 550 km de long dans le nord-est du Sahara algérien, l'une des principales zones désertiques de la Terre. Les saumures pouvaient contenir jusqu'à 66mgL^{-1} de lithium dans les chotts Melghir et Merouane. La principale source d'ions majeurs serait produite par dissolution d'anciennes évaporites du substrat par les eaux de l'aquifère [4].
- Au Hoggar, le gisement d'étain et de wolfram de Rechla In Guezzam, recèle aussi du lithium de teneur 0,63 à 1% [5].
- L'extraction du lithium à partir de ressources aqueuses est devenue de plus en plus attrayante ces dernières années en raison de la demande croissante de l'industrie énergétique. Une recherche a dévoilé le potentiel de la mer méditerranée, plus précisément au bord des côtes algériennes, qui contiendraient jusqu'à $1,7\text{E-}5$ [wt%] de Lithium [6].

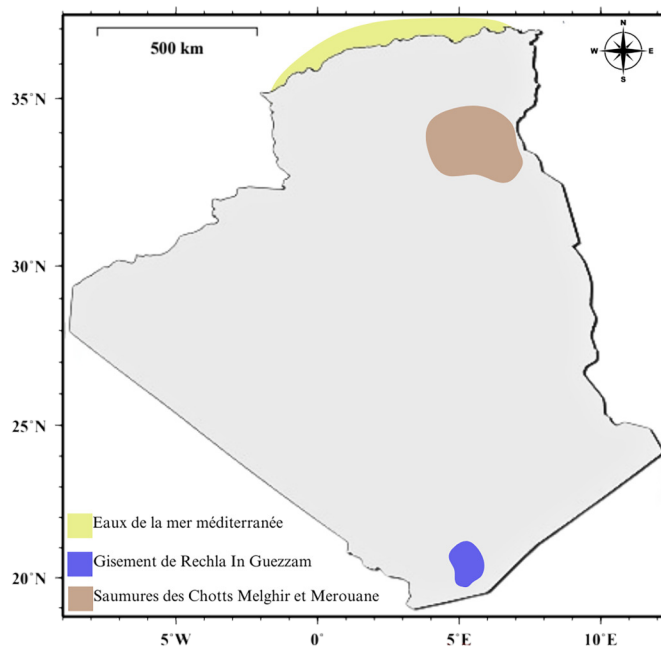


FIG. 1.1 : Ressources de Lithium en Algérie

1.3 Piles, accumulateurs, batteries

Les piles et accumulateurs sont des sources d'énergie principales ou secondaires utilisées dans de nombreux appareils électriques et électroniques, aussi bien par les industries que par les ménages. Les piles, les accumulateurs et les batteries sont définis de la façon suivante :

- **Pile électrique** : désigne un objet à usage unique composé de deux électrodes : un pôle positif (cathode) et un pôle négatif (anode).
- **Accumulateur** : (dit « pile rechargeable » dans le langage courant) stocke l'énergie électrique pour la restituer. Il fonctionne avec la même réaction chimique que la pile mais, dans le cas de l'accumulateur, elle est réversible. Il est généralement intégré dans des objets rechargeables (téléphone mobile, ordinateur portable, etc.).
- **Batterie** : assemblage d'accumulateurs qui permet d'obtenir un voltage supérieur ou une plus grande réserve d'énergie. Les batteries sont intégrées dans un objet rechargeable. Les batteries se composent notamment de métaux qui diffèrent selon le type de batterie :
 - Les batteries au Nickel-Cadmium (NiCd) contiennent, entre autres, du nickel et du cadmium. L'électrolyte est à base de potasse. On les retrouve souvent dans l'outillage électroportatif tel que les perceuses, ponceuses, visseuses etc. La présence de cadmium limite aujourd'hui leur utilisation à des usages industriels.
 - Les batteries au Nickel-Métal Hydrure (NiMh) : de composition similaire aux batteries NiCd mais le cadmium est remplacé par un alliage hydrurable (composé à base d'hydrogène), le plus souvent à base de nickel, de cobalt et de terres rares. Elles remplacent les batteries au Nickel-Cadmium principalement dans les articles ménagers sans fil.
 - Les batteries au plomb : principalement composées de plomb et d'acide sulfurique pour l'électrolyte. Elles sont surtout utilisées comme batteries de démarrage de voitures. On les trouve aussi dans les alarmes et les onduleurs.
 - Les batteries au Lithium : les électrodes sont faites à base de lithium. Ces batteries présentent de faibles risques chimiques pour l'environnement mais sont hautement inflammables, c'est pourquoi des réglementations spécifiques strictes encadrent le stockage et le transport de ce type de produits. Elles tendent à remplacer les batteries au Nickel-Cadmium dans l'outillage électroportatif et sont surtout utilisées pour les batteries de téléphones et ordinateurs, l'informatique, l'électronique, etc.. [7].

1.4 Les piles et accumulateurs au Lithium

La variété des piles au lithium est grande; les différents couples électrochimiques primaires qui ont été ou sont encore fabriqués sont les suivants :

- **Li/CF_x** : Matériau de cathode formé par intercalation à haute température de fluor gazeux dans de la poudre de graphite. Comparé au dioxyde de manganèse, qui a la même tension nominale, il offre plus de fiabilité.

Développé dans les années 1970 par Matsushita, il est utilisé pour les applications à courant faible à modéré dans les batteries de sauvegarde de la mémoire et de l'horloge. Il est aussi utilisé dans les applications aérospatiales (qualifié pour l'espace depuis 1976), pour les applications militaires terrestres et marines, dans les missiles et dans les stimulateurs cardiaques artificiels. Il fonctionne jusqu'à environ 80 °C et a une très faible autodécharge (<0,5 %/an à 60 °C, <1 %/an à 85 °C).

- **Li/SO₂** : C'est une cathode liquide qui peut fonctionner jusqu'à +70 °C. Elle contient du SO₂ liquide à haute pression. Elle nécessite un évent de sécurité et peut exploser dans certaines conditions. Elle a une densité énergétique élevée et un coût élevé. À basses températures et courants élevés, elle fonctionne mieux que Li-MnO₂ mais elle est toxique. L'acétonitrile forme du cyanure de lithium et peut former du cyanure d'hydrogène à des températures élevées. Elle est utilisée dans les applications militaires. L'ajout du mono-chlorure de brome peut augmenter la tension à 3,9 V et augmenter la densité d'énergie.
- **Li/SOCl₂ et Li/SO₂Cl₂** : C'est une batterie à cathode liquide. Elle est adaptée pour les applications à basse température. Elle peut fonctionner jusqu'à 55 °C, où elle garde plus de 50% de sa capacité nominale. Elle génère une faible quantité de gaz en utilisation nominale. Elle a une impédance interne relativement élevée, un courant de court-circuit limité, une densité énergétique élevée (environ 500 Wh/kg) et est toxique.
- **Li/MnO₂** : "Li-Mn". C'est la batterie au lithium de qualité grand public la plus courante, environ 80% du marché des batteries au lithium. Elle utilise des matériaux bon marché. Elle convient aux applications à faible consommation, à longue durée de vie et à faible coût. Elle a une haute densité d'énergie par masse et par volume. La température de fonctionnement varie de -30 °C à 60 °C. Elle peut fournir des courants d'impulsion élevés. Avec la décharge, l'impédance interne augmente et la tension aux bornes diminue. Elle a une auto-décharge élevée à haute température.
- **Li/FeS₂ et Li/FeS** : "Lithium-fer", "Li/Fe". Appelé lithium « compatible en tension », il peut fonctionner en remplacement des piles alcalines avec sa tension nominale de 1,5 V. Ainsi, les piles au lithium Energizer de taille AA et AAA utilisent cette chimie. Elle a une durée de vie 2,5 fois supérieure pour un régime de décharge à courant élevé par rapport aux piles alcalines, une meilleure durée de stockage grâce à une auto-décharge plus faible (10 à 20 ans). FeS₂ est bon marché. La cathode est souvent conçue comme une pâte de poudre de sulfure de fer mélangée à du graphite en poudre.

- **Li/I₂** : C'est une batterie à électrolyte solide. Elle se caractérise par une très grande fiabilité et un taux faible d'auto-décharge. Elle est utilisée dans les applications médicales qui nécessitent une longue durée de vie. Cette dernière n'engendre pas de gaz même en cas de court-circuit. Elle convient uniquement aux applications à faible courant. La tension aux bornes diminue avec le degré de décharge en raison de la précipitation de l'iodure de lithium.
- **Lithium-ion (LIBs)** : La batterie lithium-ion est un accumulateur électrochimique qui utilise le lithium sous une forme ionique. Cette batterie libère de l'électricité par échange réversible des ions lithium entre deux électrodes : une anode en graphite et une cathode en oxyde métallique. Cet échange se fait au sein d'un électrolyte liquide. Cet accumulateur est connu pour sa forte densité énergétique (énergie par unité de volume) et son importante énergie massique (énergie par unité de masse). En outre, ce type de batterie n'est pas affecté par l'effet-mémoire et son auto décharge est réduite [8].

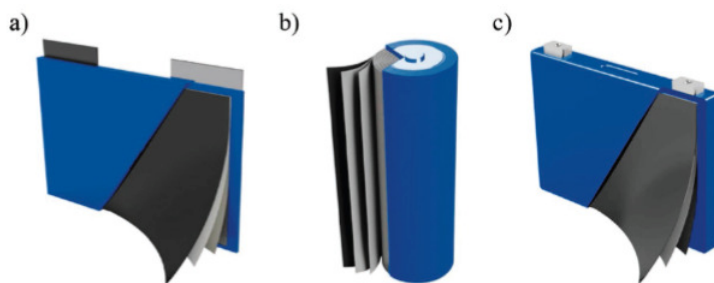


FIG. 1.2 : Différents types de LIBs : a) Cellule de poche b) Cellule cylindrique c) Cellule prismatique [9]

1.5 Technologie de batterie Lithium-ion

Une batterie lithium-ion est une batterie rechargeable qui contient plusieurs cellules dans lesquelles les ions lithium se déplacent entre l'anode et la cathode. Une cellule de batterie lithium-ion contient quatre composants principaux : cathode, anode, électrolyte et séparateur.

La cathode est généralement un matériau d'oxyde de lithium métallique, qui émet des ions lithium vers l'anode pendant la charge et reçoit des ions lithium pendant la décharge, tandis que l'anode, c'est-à-dire le graphite dans la plupart des batteries au lithium, reçoit des ions lithium de la cathode pendant la charge et émet des ions lithium pendant la décharge.

L'électrolyte est un réservoir de lithium et contient un sel de lithium de haute qualité ($LiPF_6$, $LiBF_4$, etc.) dissous dans un solvant dipolaire aprotique tel qu'un mélange de carbonates d'alkyle, de lactone, etc. Le séparateur est une membrane polymère microporeuse laissant passer les ions lithium à travers les pores, ce qui évite les courts-circuits entre la cathode et l'anode.

Les cathodes sont constituées de matériaux collés sur une feuille d'aluminium. La pâte cathodique contient 80 à 85% de poudre de matériau cathodique tel que l'oxyde de lithium métallique, 10% de liant (fluorure de polyvinylidène), 5% de noir d'acétylène avec un peu de N-méthyl-2-pyrrolidone. La pâte est recouverte des deux côtés d'une feuille d'aluminium d'une épaisseur de 40 à 150 μm

L'oxyde de lithium-cobalt est couramment utilisé dans les batteries lithium-ion pour les appareils électroniques grand public tels que les ordinateurs portables, les téléphones portables et les appareils photo, en raison de sa haute densité d'énergie. Cependant, en raison des récentes augmentations du prix du cobalt métal et des problèmes de sécurité liés à l'oxyde de lithium-cobalt, les fabricants de batteries ont opté pour des alternatives moins chères et plus sûres, notamment l'oxyde de lithium-manganèse et le phosphate de fer-lithium pour les véhicules.

Les anodes sont constituées de pâte de graphite, qui est produite selon un procédé similaire à celui utilisé pour la pâte d'électrode cathodique. La pâte d'anode est étalée sur une feuille de cuivre pour produire l'anode. Les couches d'anode, de séparateur et de cathode sont ensuite enroulées et insérées dans des boîtiers cylindriques et des cellules remplies d'électrolyte [10].

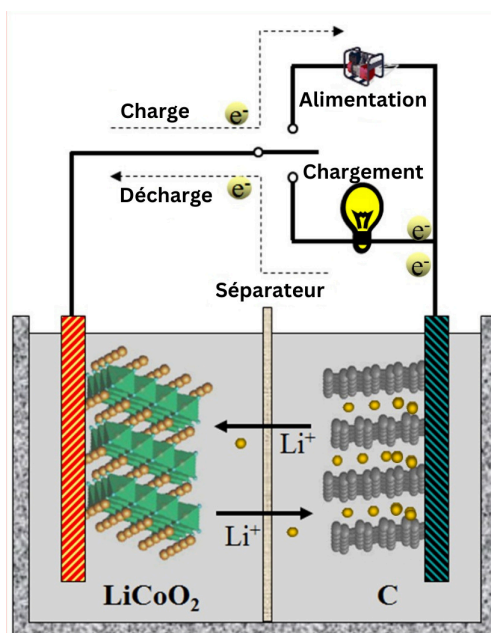


FIG. 1.3 : Schéma expliquant le fonctionnement d'une batterie Li-ion au LiCoO_2 [11]

1.6 Etat des lieux

Les LIBs sont déjà le premier choix pour le stockage d'énergie dans les appareils électroniques grand public portables modernes comme les ordinateurs portables, les smartphones ou les tablettes. En tant que technologie de batterie la plus attrayante pour les véhicules électriques purs et hybrides, ainsi qu'un candidat solide pour les solutions de stockage stationnaires, les LIBs sont largement utilisées dans les applications privées et industrielles, cette large diffusion va de pair avec le besoin de recyclage.

Aujourd'hui, on applique principalement des procédés pyro et hydrométallurgiques, ou une combinaison des deux pour traiter les composants des LIBs et permettre leur recyclage.

Pourtant, une boucle fermée en vue d'une économie circulaire holistique n'est pas atteinte, car plusieurs composants comme l'anode, l'électrolyte ou le liant ne sont toujours pas, ou seulement récemment, soumis au recyclage.

Cependant, les activités dans ce domaine se multiplient, de sorte que des méthodes et procédés potentiels pour le recyclage de ces composants émergent.

À l'opposé, le recyclage des batteries de nouvelle génération n'est ciblé ni par l'industrie ni par les activités de recherche. Seulement une poignée d'études ont été publiées jusqu'à présent [9].

1.7 Production émise sur le marché

Selon Global EV Outlook 2021, la production de batteries lithium-ion automobiles était d'environ 160 gigawattheures (GWh) en 2020 et a enregistré une croissance annuelle de 3% par rapport à 2019.

Elles alimentent aujourd'hui la majeure partie des appareils électroniques portables et la quasi-totalité des véhicules électriques. Mais elles présentent tout de même deux sérieux inconvénients : leur dépendance aux métaux dits stratégiques, et des performances insuffisantes en termes de rapport poids/puissance et de densité énergétique. Il est ainsi fort possible que dans la technologie lithium-ion ne soit qu'une étape intermédiaire de la transition. En 2020, le lithium est utilisé pour réaliser principalement des piles et des batteries au lithium (71% de la production de lithium), des verres et des céramiques (14%), pour les graisses lubrifiantes (4 %), et à des taux moindres pour les matériaux comme dans la métallurgie (coulée continue : 2 %), la production de polymères (3 %), ainsi que pour le traitement de l'air (recyclage de l'air dans des espaces confinés : 1 %) [12].

1.8 Mission batteries-recyclage (Besoin de recyclage)

Introduites avec succès sur le marché il y a seulement 30 ans, les batteries lithium-ion sont devenues des sources d'alimentation de pointe pour les appareils électroniques portables et les candidats les plus prometteurs pour le stockage d'énergie dans les applications de véhicules fixes ou électriques. Cette utilisation généralisée dans une multitude d'applications industrielles et privées entraîne la nécessité de recycler, étant la seule option pour réintroduire les batteries en fin de vie (EOL) dans le cycle économique, et de réutiliser leurs composants constitutifs [9].

D'un point de vue économique, l'attrait du recyclage des batteries lithium-ion dépend du prix du marché des métaux, des technologies d'électrodes utilisées dans les batteries lithium-ion ainsi que des différentes méthodes et technologies de recyclage utilisées.

D'un point de vue géopolitique, il existe un risque inhérent quant à l'accessibilité du lithium puisque le lithium n'est disponible que dans des zones géographiques spécifiques (près de 70 % des gisements mondiaux de lithium sont concentrés en Argentine, en Bolivie et au Chili). Par conséquent, les troubles ou l'instabilité des gouvernements dans ces régions peuvent affecter considérablement l'approvisionnement et avoir des impacts négatifs sur le prix de la batterie et, par conséquent, sur le coût du véhicule. D'un point de vue environnemental et sanitaire, les batteries au lithium peuvent représenter un danger important car ces batteries contiennent des matières réactives, des composés organiques et inorganiques qui peuvent exploser à haute température ou polluer l'environnement. De plus, certains de ces composés inorganiques ou organiques sont cancérigènes [10].

D'un point de vue technologique, l'amélioration de la « technologie de recyclage » des batteries lithium-ion est un effort continu et le recyclage est loin d'être arrivé à maturité aujourd'hui. La complexité des batteries lithium-ion avec différentes chimies de matériaux actifs et inactifs interfère avec le désir d'établir une procédure de recyclage standard pour tous les types de batteries lithium-ion [9].

De nos jours, les réglementations et les lois relatives au recyclage et à l'élimination des batteries lithium-ion varient d'un pays à l'autre. Les gouvernements européens ont des réglementations plus strictes sur l'élimination des piles rechargeables que les États-Unis et le Canada. Par conséquent, les réglementations gouvernementales peuvent être de plus en plus strictes concernant l'obligation de recycler les batteries lithium-ion dans un souci de durabilité et de risques de sécurité associés à l'élimination des batteries au lithium usagées [10].

1.9 Marché du recyclage

Le marché du recyclage des batteries lithium-ion devrait croître à un TCAC de 26% au cours de la période de prévision de 2020 à 2025. Parmi les différents types de technologie de recyclage des batteries, celui des LIBs devrait dominer le marché mondial du recyclage des batteries dans la dernière partie de la période de prévision, principalement en raison de la demande de batteries lithium-ion et de son rapport capacité/poids favorable. De plus, les inquiétudes croissantes concernant l'élimination des déchets de batteries et les politiques gouvernementales strictes associées à l'augmentation de l'utilisation des LIBs, sont susceptibles de stimuler le marché du recyclage pendant cette période. Cependant, les matières premières pour la fabrication des LIBs sont disponibles à faible coût, alors qu'un coût élevé est engagé dans le recyclage. Le coût élevé, ainsi que l'absence d'une chaîne d'approvisionnement solide et le faible rendement lié au recyclage des batteries, devraient freiner la croissance du marché du recyclage des batteries au cours de la période de prévision [13].

- Le secteur de l'électricité connaît une croissance importante en raison des besoins en solutions de stockage d'énergie à la suite d'initiatives politiques visant à promouvoir la production d'énergie renouvelable et le déploiement massif de véhicules électriques.

- Les progrès des technologies de batterie menant à la création de batteries technologiquement avancées développées par les fabricants sont susceptibles de créer une énorme opportunité pour les entreprises de recyclage de batteries d'investir et de rediriger leurs ressources pour créer une technologie de recyclage de batteries révolutionnaire.
- L'Asie-Pacifique devrait dominer le marché du recyclage des batteries lithium-ion au cours de la période de prévision, en raison de la croissance du secteur manufacturier, de l'énergie renouvelable et de la demande de véhicules électriques.

1.10 Procédés de recyclage

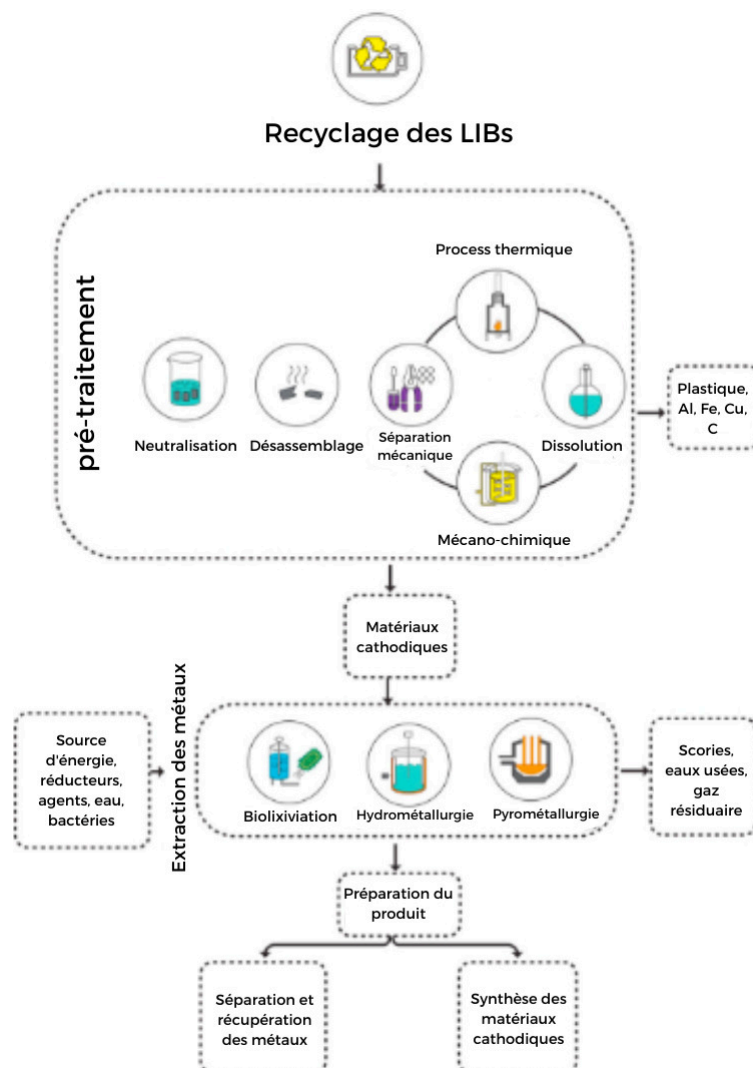


FIG. 1.4 : Schéma général des processus de récupération des LIBs usagées. [2]

1.10.1 Pyrométallurgie

Le procédé pyrométallurgique est une branche de la métallurgie extractive, il utilise un traitement thermique pour former un alliage par un changement chimique dans les déchets solides. Dans cette approche, les composés organiques, y compris les plastiques, l'électrolyte et le graphite sont chauffés dans des conditions d'oxydation pour libérer des matières organiques volatiles. Pour former des alliages, des métaux qui peuvent être réduits par le carbone sont fondus et récupérés sous forme d'alliage (comme Co, Ni, Cu ou Fe alliage), et d'autres métaux (tels que Al, Li et Mn) sont fabriqués comme laitiers. Les méthodes de pyrométallurgie contiennent des composants supplémentaires comme le bois, le caoutchouc et le papier après décomposition qui peuvent être utilisés dans les industries chimiques [2].

1.10.2 Hydrométallurgie

Le procédé de récupération hydrométallurgique est construit sur la séparation des métaux en fonction de leurs caractéristiques chimiques en solution aqueuse. Cette méthode repose sur les opérations suivantes : procédure de lixiviation (lixiviation acide/alcaline, etc.), purification et processus de récupération (extraction, précipitation, régénération, etc.). Le procédé hydrométallurgique est la méthode la plus courante pour la récupération des métaux dans les LIBs usées [2].

1.10.3 Biolixiviation

Les processus de biolixiviation définissent l'application de micro-organismes pour la récupération des métaux précieux des LIBs. En raison des activités des micro-organismes, des acides organiques et inorganiques sont produits pour lixivier les métaux en changeant les composants solides insolubles en formes solubles et extractibles, dont dépend l'efficacité du processus [2].

Microorganismes : Les micro-organismes sont classés en différents groupes en fonction de leur nutrition et leur source d'énergie, les chimiolithotrophes et les chimioorganotrophes sont les principaux impliqués dans la biolixiviation. Les chimiolithotrophes prospèrent dans des valeurs de pH acides et utilisent des composés inorganiques comme source d'énergie, elles appartiennent aux espèces *Acidithiobacillus* et *Leptospirillum* comme *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Tandis que les chimio organotrophes utilisent des composés organiques comme source d'énergie. Ce sont les Filamentous fungi, incluant *Aspergillus* sp. et *Penicillium* sp. [2].

Méthodes de biolixiviation

- One step : Ou la biolixiviation en une étape, les micro-organismes y sont inoculés avec les déchets solides (par exemple, déchets LIB) dans le milieu microbien. La culture et la croissance des bactéries et la lixiviation des métaux se produisent en même temps.

- Two steps : Ou la biolixiviation en deux étapes, le micro-organisme croît initialement dans le milieu source jusqu'à atteindre la phase logarithmique de croissance, puis l'ajout de déchets solides est effectué pour initier la lixiviation des métaux.
- Spent-medium bioleaching : Où les micro-organismes se développent et produisent des agents de lixiviation en l'absence de déchets solides, suivi de la séparation des micro-organismes par centrifugation et filtration. Ensuite, les déchets solides sont ajoutés au milieu pour démarrer le processus de biolixiviation.

Diverses recherches comparatives ont été effectuées sur ces trois processus de biolixiviation ; parmi elles, il a été constaté que la méthode du Spent-medium a souvent donné les meilleurs résultats [2].

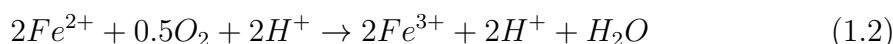
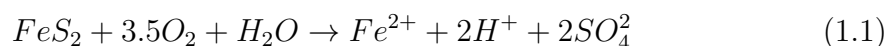
Mécanismes de biolixiviation

Le processus de biolixiviation a été classé en deux grandes catégories dans la littérature ; directes et indirectes également appelées contact et sans contact.

Ces catégories se réfèrent à l'existence et à la non-existence de contacts entre les cellules de micro-organismes et les matériaux solides pendant le processus [2].

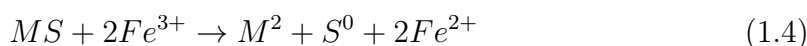
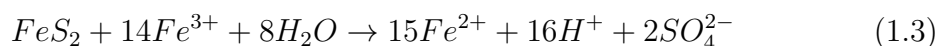
- Biolixiviation directe : L'absorbance des cellules sur les particules minérales en suspension se produit en quelques minutes ou heures. Le mécanisme se produit par oxydation microbienne du sulfure et/ou réduction des métaux et transfert d'électrons du sulfure métallique et/ou minéraux réduits aux cellules attachées à la surface minérale.

Le mécanisme direct est traduit par les équations suivantes :



- Biolixiviation Indirecte : Les micro-organismes effectuent le processus indirectement en produisant des oxydants et des réducteurs, tels que les acides organiques et inorganiques. Au cours de la biolixiviation indirecte, il n'y a pas nécessité pour les micro-organismes d'entrer en contact avec les substrats solides car ils sont simplement responsables de la production des agents de lixiviation réalisant la dissolution des métaux. L'acide sulfurique est l'un des acides inorganiques les plus importants utilisés dans le mécanisme indirect, tandis que l'acide citrique, l'acide gluconique, l'acide oxalique, et l'acide malique sont les acides organiques populaires dans ce mécanisme.

Le mécanisme indirect est traduit par les équations suivantes :



Paramètres influençant la biolixiviation

Il existe un nombre considérable de paramètres jouant un rôle central dans le processus de biolixiviation qui doivent être pris en compte. La modification et l'optimisation de ces paramètres sont d'une grande importance pour développer une approche efficace de la récupération des métaux. Densité de la pulpe, taille des particules, type de micro-organismes, la composition du milieu, du nutriment, de la température, du pH initial, de l'aération et les concentrations d' O_2 et CO_2 en font partie. Dans ce qui suit, certains d'entre eux, en termes d'effets sur la récupération du Li, seront discutés.

- **Température** : L'un des facteurs importants au cours du processus de biolixiviation est la température, car elle a une grande influence sur les réactions, le métabolisme et la croissance des micro-organismes associés. Toutes les bactéries possèdent leur gamme optimale de températures où elles ont le plus de croissance et d'activité. La plupart des acidophiles mésophiles constitués majoritairement des bactéries telles que les *Leptospirillum* et *Acidithiobacillus* montrent plus de fonctionnalités de croissance et de biolixiviation à une température optimale gamme de 25 à 35 C.
- **Densité de la pulpe** : La densité de la pulpe est le rapport entre la masse solide et le volume de liquide, jouant un rôle clé dans les processus de biolixiviation. Elle a quelques influences sur les différents paramètres lors de la procédure de lixiviation, tels que la composition de la culture, le coût du processus, la conception du réacteur industriel et le processus de séparation. Des quantités élevées de densité de pulpe ont des effets néfastes sur la croissance et la fonctionnalité des micro-organismes. Dans la plupart des cas, en raison de l'intensification des métaux lourds toxiques présents dans le milieu de lixiviation, la performance de biolixiviation est confrontée à une réduction d'efficacité en cas d'augmentation de la densité de la pulpe.
- **pH initial** : Le pH initial est un autre paramètre jouant un rôle central dans l'amélioration de l'efficacité de lixiviation des métaux. L'optimisation du pH des expériences de biolixiviation est d'une grande importance en raison de son influence sur la croissance et l'activité microbienne. La plage de pH optimale dans un processus de biolixiviation spécifique dépend à la fois du système d'exploitation et des micro-organismes utilisés. Les acidophiles ont fortement besoin d'un environnement acide, de sorte que la plage optimale de valeur de pH de 2 à 2,5 est nécessaire pour la croissance et la fonctionnalité de biolixiviation d'*Acidithiobacillus ferrooxidans* et d'*Acidithiobacillus thiooxidans*, et le rendement de biolixiviation est considérablement réduit dans les conditions avec des valeurs de pH supérieures à 2,5.
- **Milieu de culture nutritif** : Le milieu de culture et les nutriments sont des facteurs importants pour la croissance et métabolisme des micro-organismes biolixiviants. La composition du milieu dépend sur les microorganismes utilisés et le mécanisme de lessivage. Un milieu de culture approprié doit contenir une quantité importante de matières chimiques constituées des éléments essentiels à la croissance, à la biosynthèse et à l'activité des micro-organismes. L'azote, le phosphore, le magnésium font partie des éléments nécessaires. L'un des milieux les plus utilisés dans les processus de biolixiviation est le milieu 9K qui se compose d'ammonium, de potassium et de phosphate.

- Aération : L'un des défis importants lors d'un processus de biolixiviation est de choisir d'opérer la procédure en aérobiose ou en anaérobiose. Plusieurs paramètres affectent le choix des conditions d'aération dans un processus de biolixiviation, le type de micro-organismes joue le rôle le plus crucial.

Généralement, la plupart des micro-organismes de biolixiviation préfèrent des conditions aérobies pour leur croissance et leur activité. L'aération fournit aux micro-organismes non seulement une source de carbone (CO_2) mais également un accepteur d'électrons (O_2).

Dans la plupart des études de biolixiviation, un incubateur à agitation est appliqué pour aérer le processus avec des taux de rotation couramment utilisés de 120 à 175 tr/min (essais dynamiques). Des taux de rotation plus élevés créent un stress nocif dans la population de micro-organismes, entraînant une diminution du rendement de récupération des métaux [2].

1.11 Comparaison des procédés par impact

- Pyrométallurgie : Ces procédures sont écologiquement insoutenables et coûteuses et nécessitent de larges infrastructures de préservation des équipements. De plus, elles libèrent des gaz dangereux et nécessitent une consommation d'énergie élevée [2].
- Hydrométallurgie : Elles offrent beaucoup d'avantages par rapport au procédé pyrométallurgique, telles que l'efficacité d'extraction élevée, la faible consommation d'énergie, peu d'émissions de gaz dangereux et faible coût d'investissement [14].

Elles font face à plusieurs défis tels que la récupération incomplète des métaux, complexité des étapes de l'opération et énorme consommation d'énergie et d'eau. De plus, l'utilisation de solides réactifs chimiques sous forme de lixiviats acides au cours du processus entraîne la production de sous-produits dangereux et toxiques considérables qui nécessitent une gestion spéciale [2].

- Biolixiviation : En comparaison avec les méthodes précédentes de récupération des ressources, elle bénéficie d'une faible consommation d'énergie, c'est une méthode verte, respectueuse de l'environnement et rentable. Cependant, elle n'a pas encore été mise en œuvre commercialement pour le lithium en raison de certaines limitations, notamment de longues périodes de réaction, une cinétique lente, et des difficultés à cultiver les micro-organismes [2].

1.12 Réglementation

La législation joue un rôle important dans le contrôle du recyclage de tout déchet. En fixant des objectifs pour les taux de collecte et l'efficacité du recyclage, et en réglementant les responsabilités d'élimination et les exigences de sécurité, les autorités gouvernementales peuvent contribuer à la mise en place d'une économie circulaire efficace. Un concept important à cet égard est la responsabilité élargie du producteur (REP), qui attribue la responsabilité de traitement des produits EOL au producteur.

En général, une distinction est faite entre les responsabilités physiques et financières. La responsabilité physique consiste à assurer le traitement des déchets, y compris la collecte, le transport, le tri, la réutilisation, le recyclage et l'élimination. Ces tâches peuvent généralement être déléguées à des tiers. La responsabilité financière concerne le financement des activités susmentionnées et permet aux producteurs d'internaliser les coûts de traitement des déchets et de les intégrer dans leurs prix. Les réglementations concernant le traitement des batteries EOL varient d'un pays à l'autre.

La législation de trois des plus grands marchés de batteries, l'UE [15], les États-Unis et la Chine [9], est présentée dans le tableau 1.1

Quant à l'Algérie, le gouvernement annonça en 2001 le Plan national d'action pour l'environnement et le développement durable qui s'est décliné en deux programmes : Programme de gestion des déchets solides municipaux et le Plan national de gestion des déchets spéciaux [16].

Année/Pays	Union européenne	États-Unis	Chine
1995		Règle universelle sur les déchets dans le cadre de la loi sur la conservation et la récupération des ressources qui interdit l'élimination de certains déchets dangereux et établit des normes pour la collecte, le stockage et le transport de ces déchets.	Loi de la République populaire de Chine sur la prévention et le contrôle de la pollution par les déchets solides qui assure l'élimination progressive des batteries contenant du mercure et du cadmium.
1996		Loi sur la gestion des piles contenant du mercure et rechargeables (Loi sur les piles) qui vise principalement à faciliter le recyclage des batteries rechargeables nickel-cadmium (Ni-Cd) et plomb-acide scellées, ainsi qu'à éliminer progressivement l'utilisation du mercure dans les piles.	
2006	Directive européenne 2006/66/CE fixant le cadre réglementaire européen de l'organisation de la collecte, du recyclage et de l'élimination des piles et accumulateurs,	Loi de l'état de californie sur le recyclage des piles rechargeables qui interdit l'élimination de toutes les piles domestiques (dont LIBs) dans les décharges de déchets solides et oblige les détaillants à reprendre les piles rechargeables pour les recycler sans frais aux consommateurs.	
2012	Directive relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (directive 2012/19/UE) par la prévention ou la réduction de leurs effets nocifs sur l'environnement et la santé humaine, et par une réduction des incidences négatives globales de l'utilisation des ressources et une amélioration de l'efficacité de leur utilisation, contribuant ainsi au développement durable.		Avis du Conseil d'État sur la publication de la planification pour le développement de l'industrie automobile à économie d'énergie et à énergie nouvelle.
2013	Directive européenne 2013/56/CE, qui modifie la directive 2006/66/CE et a notamment pour objectif de restreindre l'utilisation de substances dangereuses dans les piles et accumulateurs.		
2016			Politique sur les techniques de prévention de la pollution des piles usagées et le plan de mise en œuvre du système de responsabilité élargie des producteurs qui élaborent des normes liées à la prévention de la pollution et à la collecte, au transport, à l'entreposage, à l'utilisation et à l'élimination des déchets LIBs.
2018			Mesures provisoires pour la gestion de la récupération des batteries électriques et de l'utilisation des véhicules à énergie nouvelle encourageant les fabricants à concevoir des batteries faciles à démonter et à promouvoir leur réutilisation.
2020	Proposition de règlement du Parlement européen et du Conseil concernant les piles et les déchets de piles, abrogeant la directive 2006/66/CE et modifiant le règlement (UE) n° 2019/1020 pour l'augmentation des objectifs de collectes et de l'inclusion d'autres types de déchets non définis par la directive de 2006 tels que les batteries automobiles et industrielles.		

TAB. 1.1 : Réglementations de l'UE, des Etas-Unis, et de la Chine pour le recyclage des LIBs

1.13 Conclusion

Ce chapitre examine l'état de l'art du recyclage du lithium à partir de batteries Li-Ion usagées par biolixiviation. L'importance croissante des batteries au lithium est soulignée, et les différentes méthodes de recyclage existantes sont présentées, en mettant l'accent sur la biolixiviation. Les principes, les avantages et les limitations de cette approche sont explorés. Grâce à cette revue de l'état de l'art, notre étude se situe pleinement dans le contexte mondial du recyclage du lithium. Nous sommes ainsi en mesure d'apporter une contribution significative à cette discipline émergente et de promouvoir un recyclage plus efficace et durable.

Chapitre 2

Matériel et méthodes

L'objectif principal de ce chapitre est de fournir une description détaillée des outils, des équipements et des procédures que nous avons mis en place dans le cadre de notre étude sur le recyclage du lithium à partir de batteries usagées par biolixiviation. Nous débuterons par le pré-traitement des différents types de batteries usagées utilisées comme source de lithium, ainsi que la caractérisation minéralogique et chimique de leurs composants. Ensuite, nous décrirons en détail la méthode de biolixiviation que nous avons adoptée. De plus, nous discuterons des différentes techniques d'analyses employées pour évaluer l'efficacité de la biolixiviation, afin d'obtenir des résultats précis et fiables pour notre étude.

2.1 Préparation des échantillons

2.1.1 Collecte des batteries et accumulateurs usagés (LIBs)

Nous avons collecté deux types de LIBs :

-120 accumulateurs cylindriques de référence CMICR18650F8 récupérés chez la startup algérienne "Algeria Lithium-ion technology".

-75 batteries de téléphones mobiles de différentes marques (Samsung, Iphone, Huawei, Condor) récupérées dans différents ménages et magasins de réparation de téléphones.



FIG. 2.1 : LIBs usagées collectées

2.1.2 Pré-traitement

Une vérification du voltage de toutes les LIBs en utilisant un multimètre a été effectuée. Bien qu'elles n'étaient plus en état de marche, plus de 40% des batteries, et 75% des accumulateurs dépassaient les 1V, il a fallu donc procéder à leur neutralisation.

2.1.2.1 Neutralisation

Avant toute manipulation, ouverture et recyclage des batteries, il est nécessaire du point de vue sécurité de les décharger afin de les stabiliser et d'éviter d'éventuelles explosions, feux ou émissions de gaz toxiques. Ce sont les conséquences des courts-circuits dans les LIBs à haute énergie et qui peuvent représenter un danger pour la santé humaine et l'environnement.

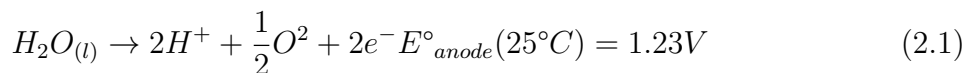
Plusieurs méthodes sont utilisées pour le déchargement comme le refroidissement avec de l'azote liquide avant de broyer ou de traiter les piles sous vide ou dans le présence de gaz inertes, tels que l'argon ou le CO_2 . Cependant, ces approches sont coûteuses et nécessitent un matériel spécifique [17].

L'une des méthodes proposées pour décharger les batteries est leur immersion dans une solution saline qui entraîne un court-circuit contrôlé. Cette méthode peut être réalisée sans grands efforts et assez rapidement. L'électrolyse de la solution saline élimine la charge de la batterie, un procédé qui nécessite des ressources qui sont facilement disponibles.

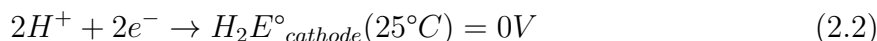
Lorsque l'anode et la cathode des batteries entrent en contact avec l'eau contenant des sels, la différence de potentiel entre les pôles conduit à l'électrolyse de l'eau lors de la décharge des LIBs. Pendant l'expérimentation, cela est clairement visible sous la forme de petites bulles émergeant dans la solution. Au fur et à mesure que le processus de décharge progresse et que la tension de la batterie diminue, la quantité de bulles produites diminue également. Cela peut être justifié par l'explication suivante : L'électrolyse de l'eau est la décomposition des molécules d'eau en gaz hydrogène et gaz oxygène à l'aide de la force électrique [17].

Des réactions électrochimiques se produisent à l'anode et à la cathode :

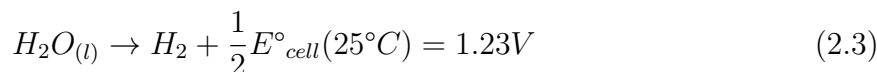
Anode :



Cathode :



La réaction complète de l'électrolyse :



Nous avons donc immergé deux accumulateurs identiques de voltage 3,84V, ainsi que deux batteries de marque Samsung identiques de voltage 3,81 et 3,34V dans une solution de NaCl à 12% et 20% et surveillé la valeur du potentiel de chacune d'elles entre ses deux pôles à l'aide d'un multimètre.

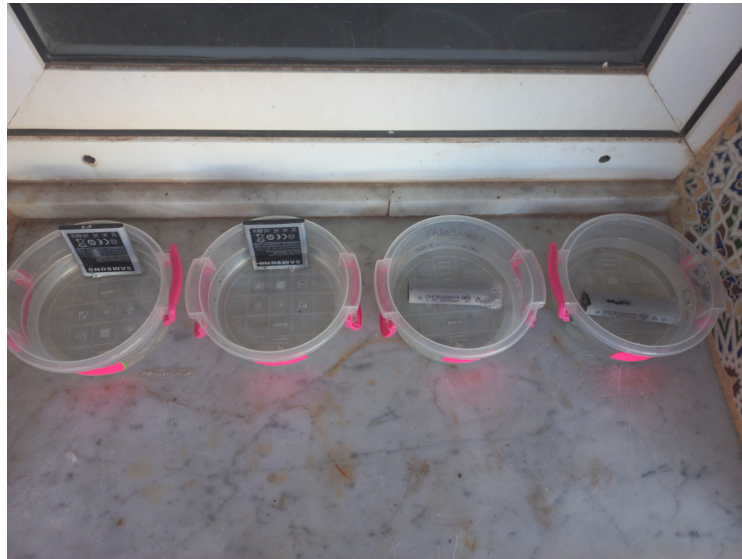


FIG. 2.2 : Essais de déchargement des LIBs

2.1.2.2 Voltage rebound

C'est un phénomène aléatoire observé chez certaines batteries lorsqu'elles sont extraites de la solution saline après déchargement qui se traduit par la capacité de retrouver un voltage élevé et ce, après un certain temps qui diffère d'une LIB à une autre [18].

C'est pour cela qu'on a décidé de fixer un seuil de 0,5 mV, au-dessus duquel il ne fallait pas ouvrir les batteries afin d'éviter tout danger.

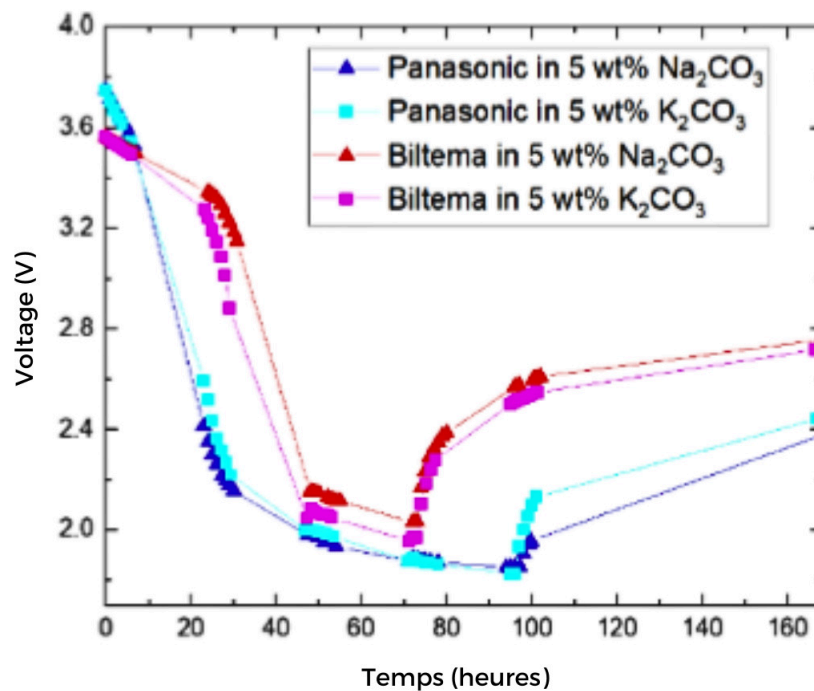


FIG. 2.3 : Exemple d'évolution du voltage de différentes LIBs durant la décharge dans des solutions salines et regain du voltage à l'air libre. [18]

2.1.2.3 Ouverture

Les composants des LIBs sont protégés par un revêtement métallique très solide qu'il a fallu ouvrir à l'aide de différents outils pour y accéder.

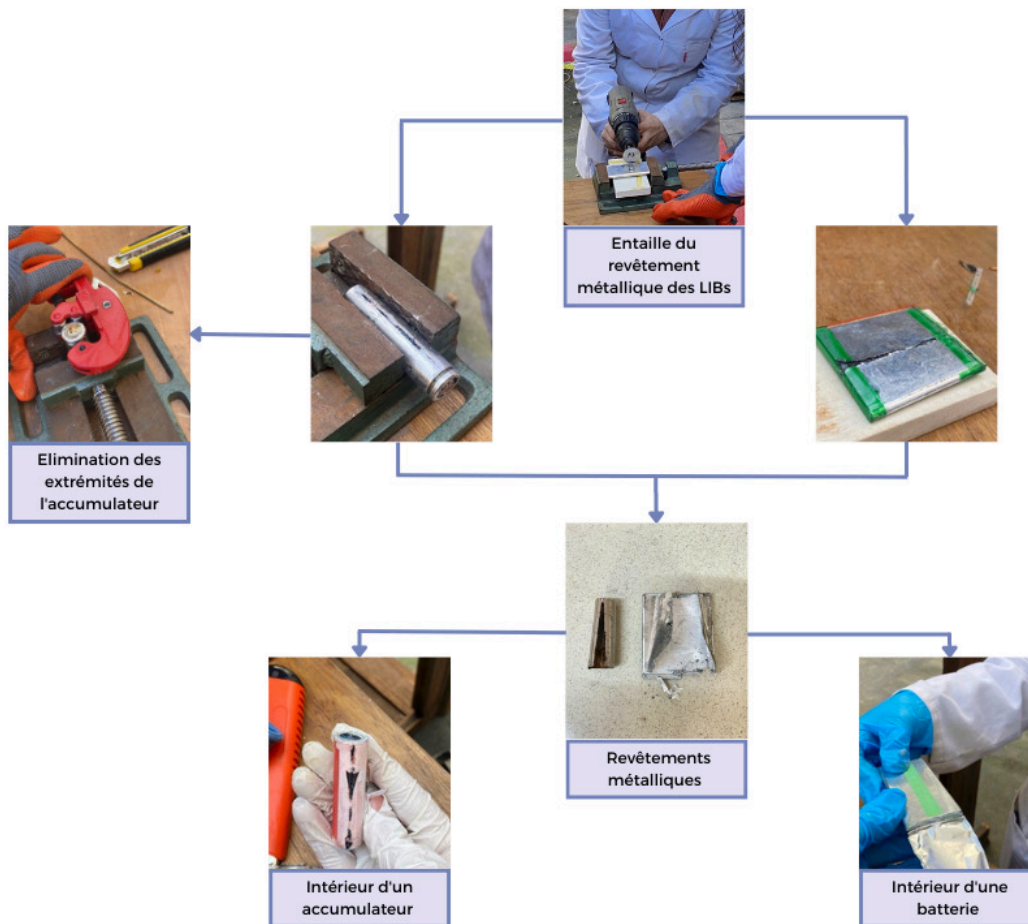


FIG. 2.4 : Schéma illustrant l'ouverture des LIBs

2.1.2.4 Séparation manuelle et tri

Après avoir ouvert la batterie ou l'accumulateur, un tri de ses différents composants doit être fait afin d'isoler la cathode, contenant le lithium.

Il s'agit premièrement de séparer l'anode de la cathode manuellement en déroulant le contenu de la batterie, puis les feuilles en plastique isolantes les séparant des deux côtés.

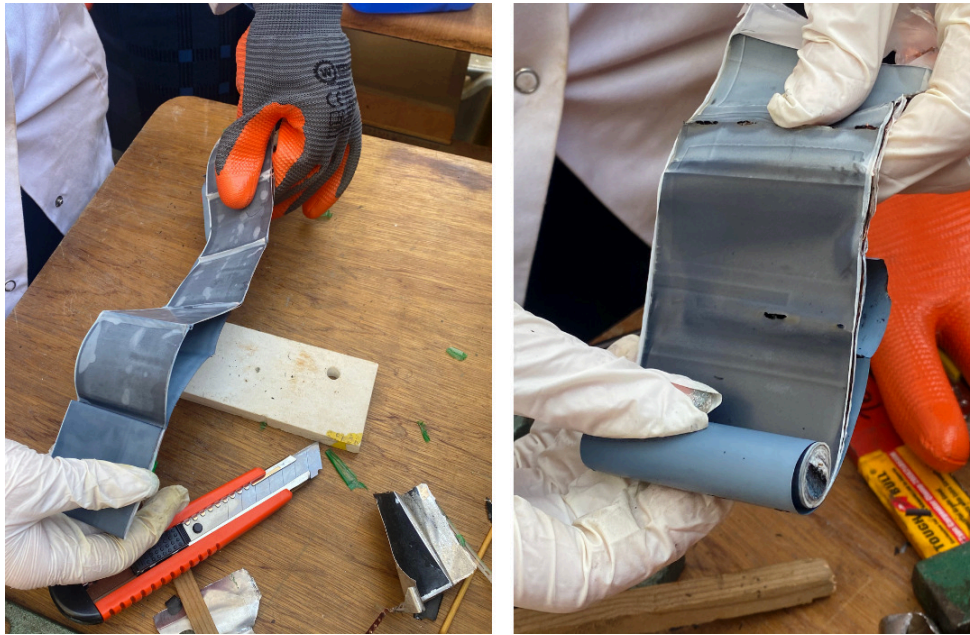


FIG. 2.5 : Déroulement des composants des LIBs

Lors du désassemblage des accumulateurs, une importante quantité de poudre cathodique collée aux feuilles séparatrices (qu'on appellera FPS) entre l'anode et la cathode a été constatée.



FIG. 2.6 : Poudre cathodique collée aux FPS

Différents bacs ont été consacrés au tri, comme illustré dans la figure 2.7.

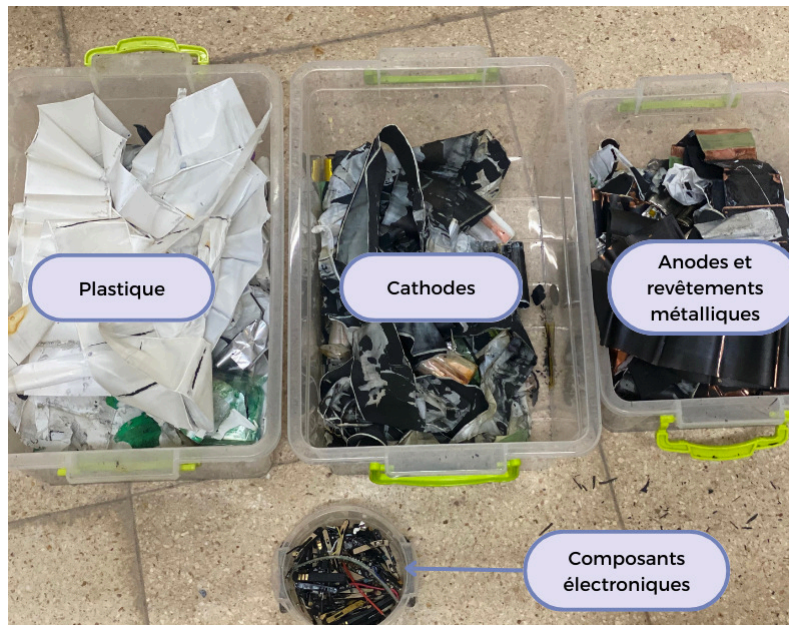


FIG. 2.7 : Bacs de tri des composants des LIBs

2.1.2.5 Séchage

Les feuilles des cathodes, anodes et les séparateurs en plastique ont été chauffées dans un four carbolite à environ 70° C pour en éliminer l'humidité (de 24h à 48h) [19].



FIG. 2.8 : Four carbolite



FIG. 2.9 : Creusets en porcelaine

2.1.2.6 Broyage

Le procédé de biolixiviation nécessite la réduction de la cathode en poudre appelée black mass d'une granulométrie fine pour un meilleur rendement. C'est pour cela qu'un broyage a été effectué et grâce auquel nous avons pu atteindre la granulométrie désirée ($<250\mu\text{m}$ et $<100\mu\text{m}$).

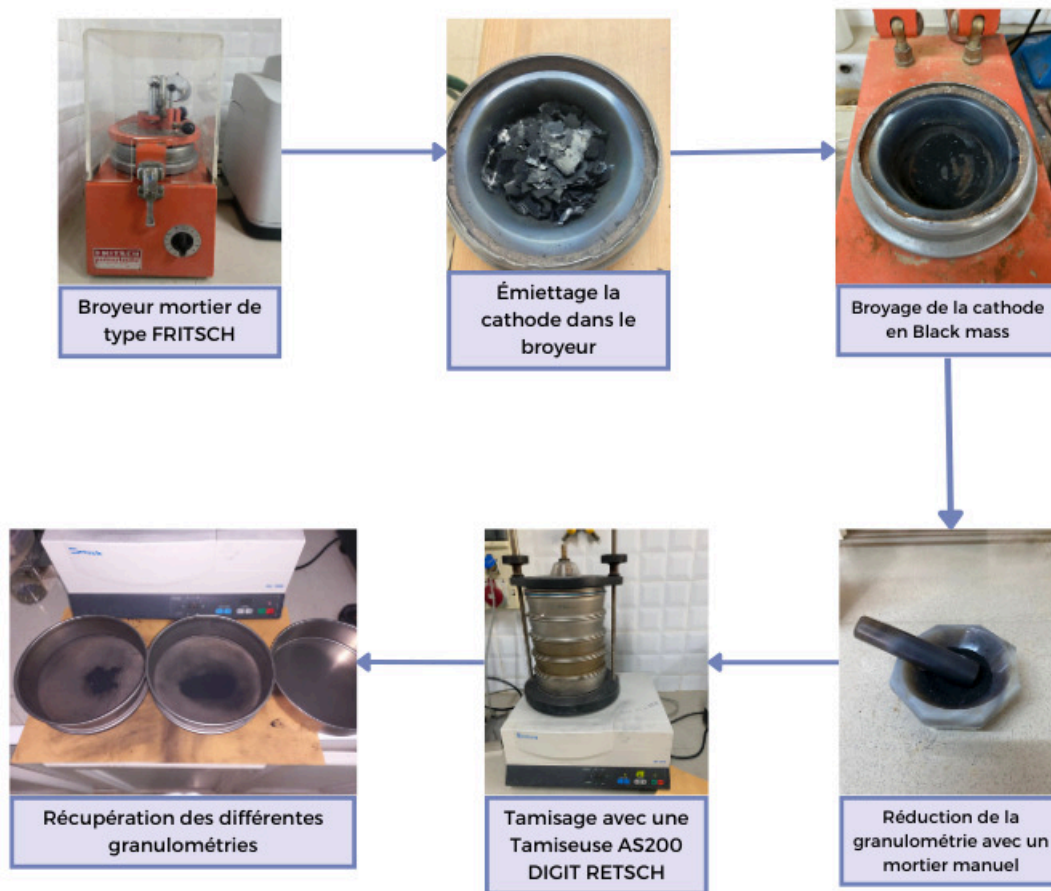


FIG. 2.10 : Schéma illustrant le broyage des LIBs

2.2 Caractérisation pré-traitement

2.2.1 Caractérisation minéralogique

2.2.1.1 Diffractométrie de rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse minéralogique qualitative et quantitative. Elle permet de déterminer la nature de chaque phase cristalline présente dans un échantillon, ainsi que de caractériser la structure du système analysé, y compris les paramètres de maille et les positions atomiques. Cette technique d'analyse repose sur la diffraction des rayons X par la matière.

L'approche générale consiste à exposer un échantillon finement pulvérisé aux rayons X, puis à analyser l'intensité des rayons X diffractés en fonction de leur orientation spatiale. Cette technique est basée sur la loi de Bragg :

$$n.\lambda = 2.d.\sin(\theta) \quad (2.4)$$

Tel que :

d : distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques (nm).

θ : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre la direction du faisceau incident et celle du détecteur).

n : ordre de diffraction ($n=1,2,3\dots$).

λ : longueur d'onde des rayons X (nm).

Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions, on parle de phénomène de « diffraction ». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau sous forme de spectre dit diffractogramme. Ainsi, la hauteur des pics représente l'espacement entre les plans (d). Leur position permet de déterminer les structures ou phases cristallines [20].



FIG. 2.11 : DRX

Pour déterminer la composition minéralogique de trois échantillons de black mass, provenant respectivement d'un accumulateur, d'une batterie et d'une FPS, une analyse XRD a été réalisée. L'appareil utilisé pour cette analyse était un Empyrean de la marque Panalytical, de type Malvern.

L'analyse XRD a été effectuée au niveau du Plateau Technique d'Analyses Physico-Chimique de l'USTHB.

2.2.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des micrographies de haute résolution de la morphologie du matériau actif, qui permettent la mise en évidence de nombreuses caractéristiques telles que la morphologie, l'état de surface, les différences de compositions chimiques et de nombreux autres détails microscopiques sur tous types de matériaux [21].

A la fois technique de contrôle de routine et méthode puissante d'investigation, la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) associée à la microanalyse par Énergie Dispersive de rayons X (EDX) permet une analyse locale ou globale des matériaux les plus divers.

De plus, cette technique permet de réaliser une analyse quantitative aussi bien sur échantillons massifs de quelques centimètres carrés que sur des fragments, particules ou résidus de quelques microns [22]. La MEB-EDX consiste à utiliser un faisceau d'électron focalisé par un système de lentilles magnétiques afin de le bombarder sur un échantillon et à collecter les différents types d'électrons libérés lors de cette interaction. Ces électrons sont collectés par un détecteur (secondaire, rétrodiffusé, etc) et le signal électrique obtenu est amplifié. En balayant le faisceau sur la surface, la combinaison de la position de celui-ci et du signal collecté permet d'obtenir une image de la section analysée, qui dépend de la nature et/ou de la topographie de l'échantillon [23].

La méthode mentionnée a été employée pour réaliser une analyse minéralogique quantitative et qualitative de trois échantillons de poudre provenant de batteries, d'accumulateurs et de FPS.



FIG. 2.12 : MEB-EDX

Préparation des échantillons

Les échantillons en poudre ont été préalablement enrobés dans une résine Jantacryl w1005, accompagnée d'un durcisseur en poudre W13-159 avec un rapport de 3%. Cette étape d'enrobage visait à protéger les échantillons des dommages potentiels lors de la manipulation, tout en leur conférant une stabilité mécanique accrue, facilitant ainsi leur manipulation et leur montage sur les supports adaptés pour l'observation au MEB-EDX. Par la suite, les échantillons ont été polis à l'aide d'une polisseuse FORCIPOL 1V de la marque Metkon au niveau du laboratoire Génie des matériaux afin d'obtenir une surface plane et uniforme. Cette préparation favorise la focalisation précise du faisceau d'électrons, améliorant ainsi la qualité des images obtenues. Une fois les échantillons polis, ils ont été soumis au processus de métallisation à l'aide du métalliseur/évaporateur carbone 108carbon/A de la marque Cressington du LGM. Une fine couche conductrice de métal a été déposée sur leur surface, permettant ainsi la dissipation de la charge électrostatique et l'amélioration de la qualité des images obtenues. Enfin, les échantillons ainsi préparés ont été analysés au MEB-EDX JCM-7000 au niveau du LGM pour obtenir des informations détaillées sur leur structure et leur composition.



FIG. 2.13 : Sections polies.

2.2.2 Caractérisation chimique

2.2.2.1 Spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF)

C'est une méthode analytique rapide, précise et non destructive, qui permet de qualifier et quantifier les éléments chimiques de différents types d'échantillons, qu'ils soient de nature solide, liquide, poudre, filtré ou autre.

Lorsqu'un faisceau de rayons X attaque un échantillon, il arrache un électron de la couche interne de l'atome ; il s'agit de la phase de l'absorption du rayonnement primaire. L'atome étant excité et instable, tend à revenir à son état fondamental en libérant un électron de la couche électronique supérieure pour combler l'insaturation dans la couche inférieure. Cela se traduit par une énergie sous forme de photons X caractéristique pour chaque atome. C'est la phase d'émission secondaire des rayons X qui sera détectée par le spectromètre à dispersion en longueur d'onde.

Ses applications sont très larges et comprennent les industries du métal, du ciment, du pétrole, des polymères, du plastique et de l'alimentation, ainsi que l'exploitation minière, la minéralogie et la géologie, et l'analyse environnementale de l'eau et des déchets [24].

Pour déterminer la composition chimique de trois échantillons de black mass, provenant respectivement d'un accumulateur, d'une batterie et d'une FPS, une analyse de XRF a été réalisée au niveau du laboratoire de la Mediterranean Float Glass (MFG Spa) avec un XRF BRUKER S8 Tiger.



FIG. 2.14 : XRF

2.2.2.2 Attaque chimique

L'attaque chimique a été réalisée à l'eau régale, un mélange de 40mL d'acide chlorhydrique HCl et d'acide nitrique HNO_3 avec un rapport de 3:1 en y ajoutant 0.5g de blackmass, le tout a été agité et chauffé à 150°C pendant 4 heures [19, 25].

La solution a ensuite été filtrée et diluée afin de mesurer la concentration du lithium grâce à un photomètre de flamme PFP7 de la marque JENWAY du LGM.



FIG. 2.15 : Attaque chimique

2.3 Essais de Biolixiviation

2.3.1 Isolement des bactéries à partir des rejets miniers

2.3.1.1 Préparation des rejets

L'isolement des bactéries a été fait à partir de rejets miniers de la mine de Kef Oum Teboul (KOT) située à la wilaya d'El Tarf d'une granulométrie inférieure à 200 μm obtenue par tamisage, ce sont des rejets acides susceptibles de contenir un mélange de bactéries acidophiles dont l'*Acidithiobacillus Ferrooxidans*.



FIG. 2.16 : Tamisage des rejets KOT

2.3.1.2 Mesure du potentiel hydrogène du KOT : [Norme : ISO 10390 :2005]

Le potentiel d'hydrogène est un paramètre qui permet de mesurer le degré d'acidité ou de basicité d'une substance. En pratique, le pH a été déterminé en préparant un mélange de rapport matériau/eau distillée de 1/10. Cette solution a été soumise à une agitation pendant 30 secondes suivie d'un repos de 20 minutes. L'opération a ensuite été répétée trois fois, avant de mesurer la valeur du pH à l'aide d'un pH-mètre de type JENWAY 3510.

2.3.1.3 Préparation du milieu de culture nutritif

Nous avons préparé un milieu 9K [26] dont la composition est présentée dans le tableau 3.1.

Sels	$(NH_4)_2SO_4$	KH_2PO_4	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	KCl	$Ca(NO_3)_2$	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	PH
Concentration (g/L)	3	0,5	0,5	0,1	0,01	44,2	1,8

TAB. 2.1 : Composition du milieu 9K

Un litre du milieu 9K a été préparé grâce à la dissolution de tous ses composants dans 500 ml d'eau distillée à l'exception des sulfates de fer puis leur autoclavage pendant 15 minutes. Les sulfates de fer ont été dissous dans 500 ml d'eau distillée puis filtrés avec des filtres seringues 0,45 μm . Les deux solutions ont été ensuite mélangées puis le pH ajusté à 1,8 avec de l'acide sulfurique 10N.

2.3.1.4 Protocole de l'isolement bactérien

L'isolement des bactéries a été réalisé par l'ajout de dix grammes de rejets KOT avec 90 mL du milieu 9K puis soumis à une incubation à 30°C et agitation à 160 rpm pendant 10 jours. Plusieurs mesures ont été effectuées afin de surveiller la croissance bactérienne durant la période d'incubation, elles sont représentées dans la figure 2.21.

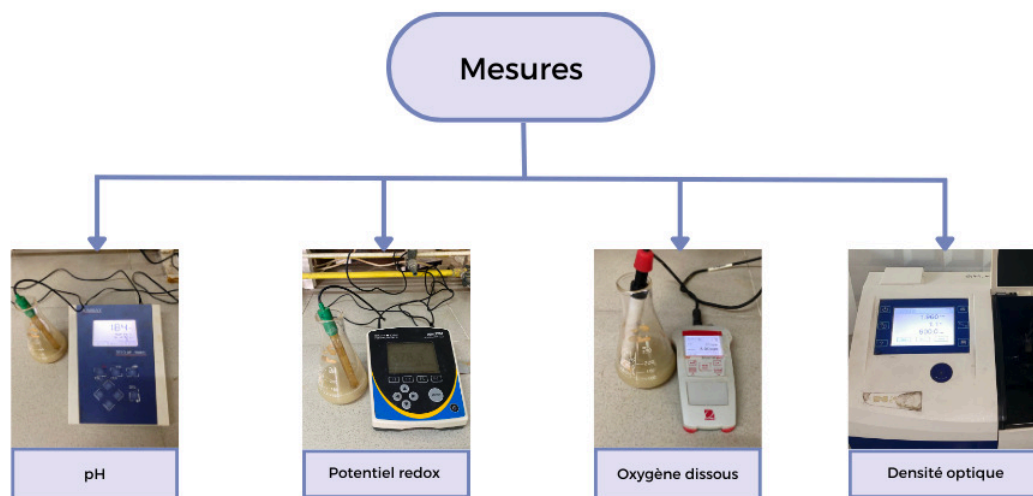


FIG. 2.17 : Schéma illustrant les mesures effectuées sur les bactéries.

La densité optique (DO) : La densité optique synonyme d'absorbance, est une méthode d'estimation de la masse bactérienne d'une culture bactérienne à l'aide d'un spectrophotomètre, UV-VISible Jenway® 6705 du LGM, ce qui nous a permis d'établir Les courbes de croissance bactériennes . L'absorbance augmente avec la concentration en bactéries dans le milieu car elles absorbent/diffractent la lumière. Une DO de 0,5 à 600 nm correspond à une population bactérienne en phase exponentielle de croissance [27].

La courbe de croissance bactérienne (2.18) se réfère à l'évolution de la population bactérienne au cours du temps. Elle se compose de différentes phases distinctes [27] :

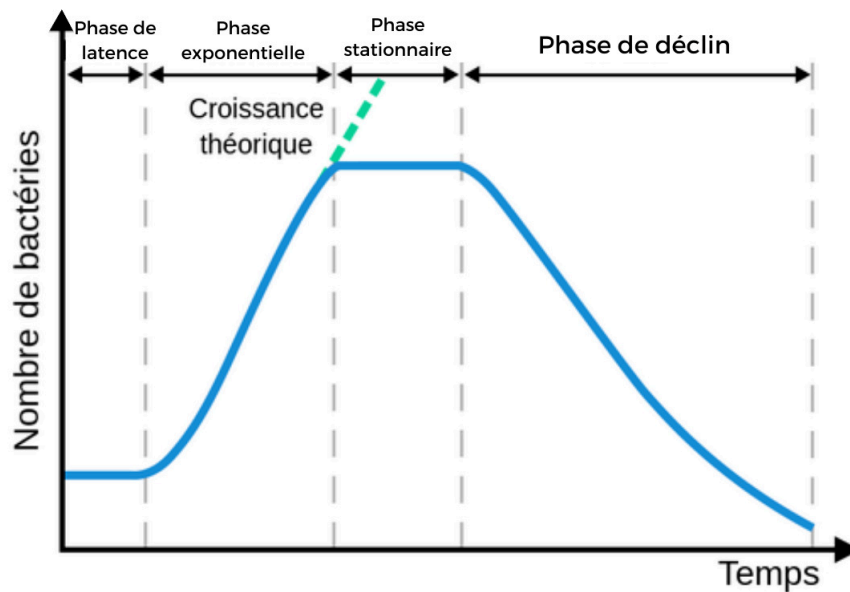


FIG. 2.18 : Courbe de croissance bactérienne.

- La phase de latence : est une étape où les bactéries s'adaptent à de nouveaux milieux et ressources, sans augmentation mesurable de la population bactérienne. La durée de vie de cette phase varie selon l'espèce bactérienne et des facteurs tels que la composition du milieu et la température.
- La phase exponentielle : est une étape qui correspond à une croissance rapide et abondante de la population bactérienne. C'est le moment idéal pour prélever des échantillons et inoculer de nouvelles cultures. Pendant cette phase, le temps de génération peut être calculé en mesurant régulièrement le nombre de cellules viables, par exemple en utilisant la turbidité.
- La phase stationnaire : dans un système fermé, la croissance bactérienne est limitée par le manque de ressources, l'espace et la production de produits toxiques. La croissance ralentit jusqu'à devenir négligeable, rendant difficile la distinction entre les cellules viables et les cellules mourantes. De plus, la production d'antibiotiques et de spores par les bactéries peut affecter l'estimation des cellules viables.
- La phase de déclin : En raison d'une pénurie de ressources ou d'une surpopulation, les bactéries entrent en phase de déclin et commencent à mourir à un rythme exponentiel, similaire à la phase de latence. Les échantillons bactériens en phase de déclin ne peuvent pas initier une nouvelle culture dans un milieu de croissance frais.

2.3.2 Observation bactérienne

Afin de prouver que les bactéries isolées sont bien un mélange d'*Acidithiobacillus* et *Leptospirillum*, une observation a été réalisée grâce à la mise en évidence des différentes colonies, un comptage bactérien et une coloration gram.

2.3.2.1 Mise en évidence des colonies

Cette technique permet de mettre en évidence les microorganismes présents dans le milieu, en observant les cultures bactériennes dans des boîtes Petri, évaluant ainsi les populations vivantes présentes dans les solutions bactériennes préalablement isolées. L'écoulement dans la boîte de Pétri d'un milieu de culture destiné à servir de support aux bactéries et à leur apporter des éléments nutritifs. Le milieu utilisé dans notre cas est le milieu de culture solide N3K, dont la composition est présentée dans le tableau 2.2.

Sels	$(NH_4)_2SO_4$	KH_2PO_4	$MgCl_2.6H_2O$	$Na(NO_3)$	$FeSO_4.7H_2O$	Agar	PH
Concentration (g/L)	0,5	0,1	0,05	0,5	0,0025	15	3,5

TAB. 2.2 : Composition du milieu N3K

Ce milieu est liquéfié par la chaleur ; ce chauffage permet également sa stérilisation (20 minutes à 120 °C). En refroidissant, la gélose se prend en masse ; elle se gélifie, constituant ainsi un support solide.

Par la suite, l'ensemencement, qui consiste à prélever 0,1 millilitre de suspension liquide d'échantillon de la solution des bactéries isolées (réalisé avec précaution et en conditions stériles), versé puis étalé avec une pipette pasteur stérile sur la surface des géloses des boîtes de Pétri [28].



FIG. 2.19 : Ensemencement bactérien

Après l'ensemencement vient la phase d'incubation des boîtes de pétri qui ont été refermées puis placées dans un incubateur à 30 °C pendant 10 jours.

2.3.2.2 Coloration de Gram

Le but de cette coloration est une classification des différentes bactéries présentes dans une colonie car selon la classification de Bergey les bactéries sont classées en deux types :

Les bactéries à Gram négatif possèdent une paroi qui leur donne leur forme. Cette paroi est formée d'une couche de peptidoglycane comprise entre la membrane externe et la membrane cytoplasmique.

Les Bactéries à Gram positif sont moins nombreuses que les Gram négatif. Leur paroi est plus simple mais plus épaisse. D'un aspect uniforme, elle est constituée de peptidoglycane dans lesquels sont dispersés d'autres composants comme les acides teichoïques [29].

- **Le frottis**

La réalisation d'un frottis consiste en un nettoyage d'une lame mince à l'alcool puis le dépôt d'une goutte d'eau afin de pouvoir y frotter une colonie préalablement prélevée d'une boîte de pétri à l'aide d'une pointe jaune stérile. La lame a été passée sur la flamme du bec Bunsen pour faire sécher l'échantillon à la chaleur.

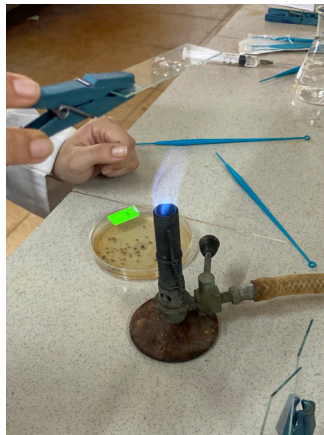


FIG. 2.20 : Séchage au bec Bunsen.

- **La coloration**

La coloration a été effectuée par le dépôt de quelques gouttes de solution de violet de Gentiane sur le frottis pendant 1 min puis fixé grâce au Lugol. Quelques gouttes d'une solution de safranine 0,5% ont été déposées après le rinçage du frottis à l'alcool. Pour la finalisation de la coloration Gram, la lame a été enveloppée dans du papier filtre pour sécher pendant 24h [30].



FIG. 2.21 : Coloration de Gram

2.3.2.3 Observation au microscope

Après avoir mis en évidence les colonies et les avoir colorées, une observation a été effectuée grâce à un microscope optique binoculaire MOTIC à l'aide des objectifs X10 et X40.



FIG. 2.22 : Microscope optique.

2.3.3 La biolixiviation

Les essais de biolixiviation ont été lancés après 10 jours d'incubation des bactéries, temps correspondant à la fin de la phase exponentielle de leur croissance.

2.3.3.1 Préparation des essais

Un filtrat a d'abord été préparé par la centrifugation pendant 30 min et à 3600 rpm de la solution des bactéries isolées. Le culot obtenu a été ensuite récupéré puis introduit dans un erlenmeyer avec 100ml de milieu 9K, la solution a ensuite été filtrée avec des filtres seringues 0,45 μm . Les essais ont ensuite été préparés en introduisant 5 ml de filtrat, une quantité de black mass dans un erlenmeyer de 100mL, et la complétion du volume jusqu'au trait de jauge avec le milieu 9K [2, 19, 25].

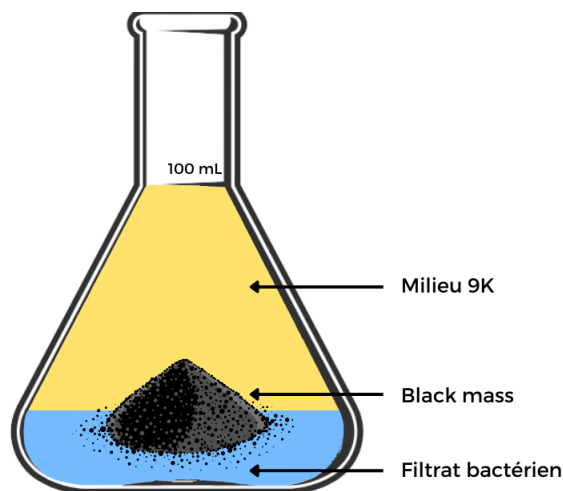


FIG. 2.23 : Schéma illustrant la composition des essais de biolixiviation

2.3.3.2 Optimisation des paramètres

Les différents paramètres influençant sur le procédé de biolixiviation, précédemment cités dans le premier chapitre, ont été variés comme suit :

- Densité de la pulpe : Deux valeurs ont été essayées : 1% (10 g/l de black mass) et 4% (40g/l de black mass). En se basant sur différentes références, la densité idéale varierait entre 10 à 70g/l [25, 19].
- Potentiel Hydrogène initial : il a été ajusté dans deux de nos essais à 2,5, étant la température idéale de croissance des bactéries utilisées.
- Milieu de culture nutritif : Deux types de milieu ont été essayés ; un milieu 9k classique ainsi qu'un milieu modifié avec une concentration de fer = 100g/l, afin de tester l'influence du pourcentage de fer sur la biolixiviation [19].
- Aération : Deux modes de biolixiviation ont été essayés ; dynamique avec une rotation de 160 rpm et statique.
- Taille des particules : Deux fractions granulométriques ont été testées, la première varie entre 250 et 100 μm et la seconde est inférieure à 100 μm . Dans les différentes références, la granulométrie varie entre 250 et 75 μm [31, 25].

Quant à la température ; nous l'avons fixée à 30°C, étant la température idéale de croissance des bactéries concernées par la biolixiviation.

2.3.3.3 Lancement des essais de biolixiviation

Afin d'optimiser notre procédé, les essais sur les batteries mobiles ont été lancés en premier avec plusieurs variations des paramètres d'influences (tableau 2.3). Suivant les résultats de récupération obtenus, certains essais ont été retenus pour être reconduits sur les accumulateurs (tableau 2.4).

Les essais effectués sur les batteries mobiles

Mode	Essais	Milieu 9k	Blackmass		Ajustement du PH
			Granulométrie (μm)	Masse (g)	
Dynamique	1	Classique	<100	1	/
	2	Classique	<100	4	/
	3	Classique	$100 < x < 250$	1	/
	4	Classique	$100 < x < 250$	4	/
	5	Modifié avec $[FeSO_4 \cdot 7H_2O] = 100\text{g/L}$.	<100	1	/
	6	Modifié avec $[FeSO_4 \cdot 7H_2O] = 100\text{g/L}$.	$100 < x < 250$	1	/
Statique	7	Classique	<100	1	/
	8	Classique	<100	4	/
	9	Classique	$100 < x < 250$	1	/
	10	Classique	$100 < x < 250$	4	/
	11	Modifié avec $[FeSO_4 \cdot 7H_2O] = 100\text{g/L}$.	<100	1	/
	12	Modifié avec $[FeSO_4 \cdot 7H_2O] = 100\text{g/L}$.	$100 < x < 250$	1	/
	13	Classique	<100	1	2,5
	14	Modifié avec $[FeSO_4 \cdot 7H_2O] = 100\text{g/L}$.	<100	1	2,5

TAB. 2.3 : Essais de biolixiviation effectués sur les batteries mobiles.

Les essais effectués sur les accumulateurs

En plus des essais conduits sur la black mass qui provient des cathodes, d'autres ont été conduits en utilisant celle récoltée des FPS.

Mode	Essais	Milieu 9k	Blackmass		
			Granulométrie (μm)	Masse (g)	Provenance
Dynamique	1	Classique	<100	1	Cathode
	2	Classique	<100	4	Cathode
	3	Modifié avec $[FeSO_4 \cdot 7H_2O] = 100\text{g/L}$.	<100	1	FPS
	4	Classique	<100	1	FPS
	5	Modifié avec $[FeSO_4 \cdot 7H_2O] = 100\text{g/L}$.	<100	1	Cathode
Statique	6	Classique	<100	1	Cathode
	7	Classique	<100	4	Cathode
	8	Modifié avec $[FeSO_4 \cdot 7H_2O] = 100\text{g/L}$.	<100	1	FPS
	9	Classique	<100	1	FPS
	10	Modifié avec $[FeSO_4 \cdot 7H_2O] = 100\text{g/L}$.	<100	1	Cathode

TAB. 2.4 : Essais de biolixiviation effectués sur les accumulateurs.

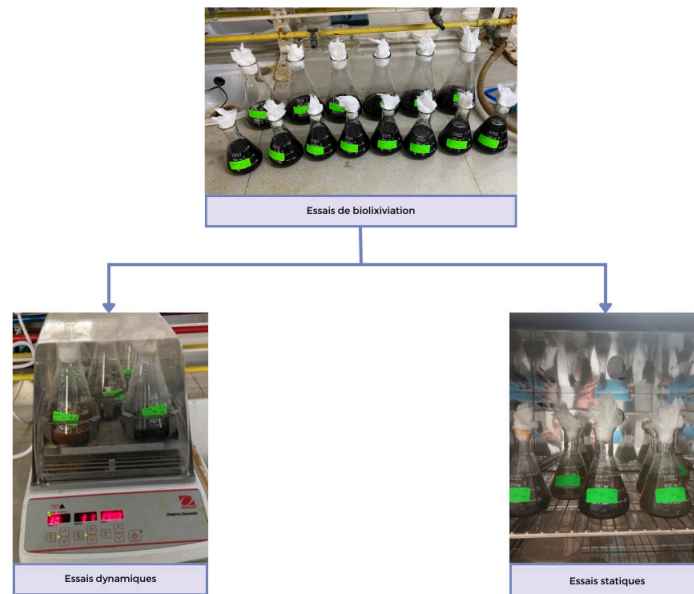


FIG. 2.24 : Les deux modes d'essais de biolixiviation

2.3.3.4 Mesures effectuées sur les essais de biolixiviation

Après le lancement des essais, différentes mesures ont été effectuées afin de surveiller l'évolution de la biolixiviation, et ce, pendant les 15 jours qu'a duré la méthode. Elles sont représentées dans la figure 2.25.

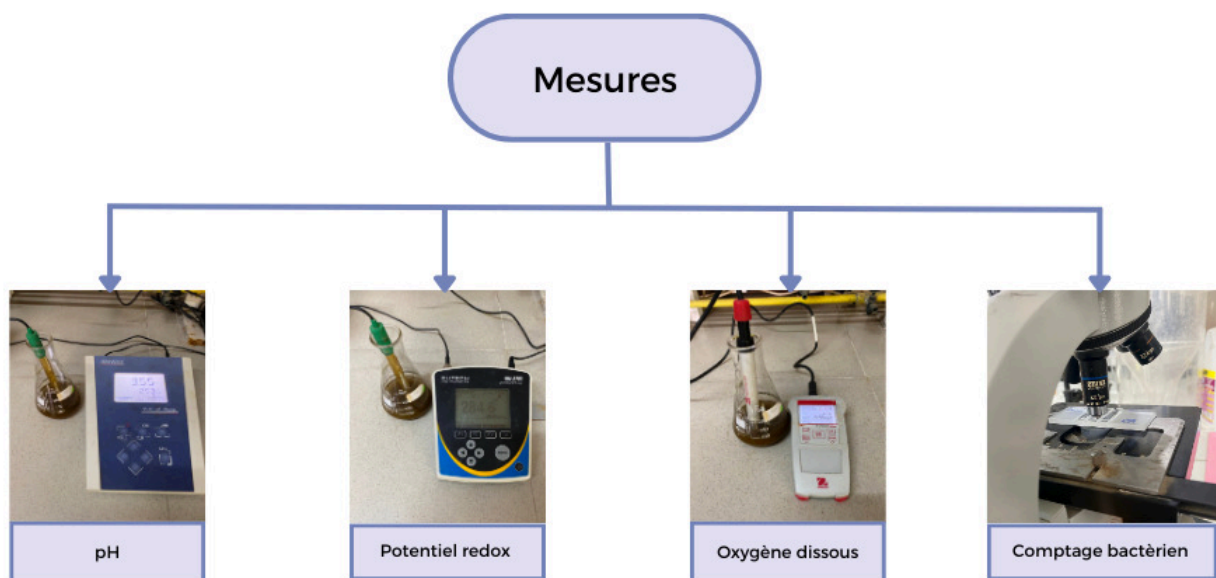


FIG. 2.25 : Schéma illustrant les mesures effectuées sur les essais de biolixiviation

Comptage bactérien

Pour affiner notre observation, il a été intéressant de réaliser un comptage de la population bactérienne, assorti d'une estimation de sa viabilité, et ce, par la réalisation d'un dénombrement bactérien sur deux types d'essais distincts, l'un portant sur les batteries et l'autre sur les accumulateurs, les essais numéro 1 ont été sélectionnés pour les deux types.

La réalisation de cette technique se fait par l'utilisation d'un microscope optique et en remplaçant la traditionnelle lame par une cellule de numération appelée également cellule de comptage ou hématimètre. Il s'agit d'une lame spéciale, quadrillée, qui permet de dénombrer dans un volume précis et connu, tous les éléments visibles à l'objectif, elle est largement utilisée en biologie et en microbiologie. Pour notre cas on a utilisé un hématimètre de malassez.

La formule appliquée pour calculer le nombre de bactéries est présentée ci-dessous [32] :

$$N = \frac{n}{a \times v} \times Fd \quad (2.5)$$

Tel que :

N : Nombre de cellules par unité de volume.

n : Nombre de cellules comptées.

a : Nombre d'unités de comptage dénombrées.

v : Volume d'une unité de comptage.

Fd : Facteur de dilution.

2.4 Caractérisation post-biolixiviation

2.4.1 Photomètre de flamme

La photométrie de flamme repose sur le fait que les composés des métaux alcalins et alcalino-terreux peuvent être dissociés thermiquement dans une flamme et que certains des atomes produits seront excités à un niveau d'énergie plus élevé. Lorsque ces atomes reviennent à l'état fondamental, ils émettent un rayonnement qui se situe dans la plage visible du spectre à une longueur d'onde spécifique [33].

Le tableau 2.5 ci-dessous donne des détails sur les émissions de flamme atomique mesurables des métaux alcalins et alcalino-terreux en termes de longueur d'onde d'émission et de couleur produite.

Élément	Longueur d'onde d'émission (nm)	Couleur de la flamme
Sodium (Na)	589	Jaune
Potassium (K)	766	Violet
Barium (Ba)	554	Vert
Calcium (Ca)	622	Orange
Lithium (Li)	670	Rouge

TAB. 2.5 : Détails sur les émissions de flamme des éléments par photomètre de flamme

La méthode suivante a été utilisée pour déterminer précisément la concentration du lithium ionisé dans nos diverses expériences. Nous avons utilisé un photomètre de flamme PFP7 de la marque JENWAY qui appartient au LGM. Des solutions étalons de lithium de concentrations de 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm et 100 ppm ont été préparées à partir de la solution mère fournie avec l'appareil. Nous avons sélectionné le filtre approprié pour le lithium sur le photomètre et effectué un réglage du blanc en utilisant de l'eau distillée, ainsi que des solutions d'étalonnage afin d'établir une courbe d'étalonnage. Avant d'introduire nos échantillons de biolixiviation dans le photomètre, nous les avons filtrés et dilués 25 fois. Enfin, nous avons enregistré les mesures obtenues.

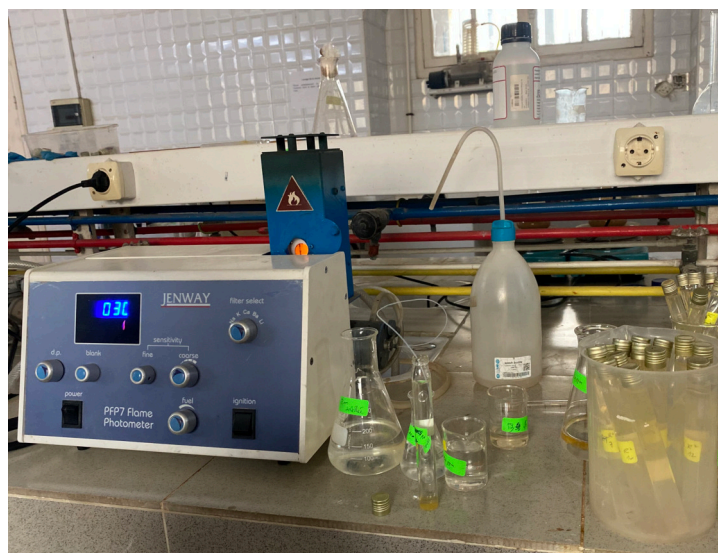


FIG. 2.26 : Photomètre de flamme

2.4.2 Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-OES)

L'ICP-OES utilise du plasma avec des températures allant jusqu'à 9727°C. Cette température élevée est concentrée sur une très petite zone d'environ 5 cm³. L'échantillon est introduit dans ce plasma sous forme d'aérosol (petites gouttelettes dans un verre). Les gouttelettes sèchent, fondent, se vaporisent et s'atomisent ou s'ionisent. Au cours de ce processus, le canal d'analyse du plasma traversé par l'échantillon se refroidit à env. 5727 à 6727°C. Les atomes et les ions sont excités pour émettre de la lumière à ces températures élevées. La lumière est décomposée par l'optique de l'appareil en longueurs d'onde (couleurs) dont l'intensité est mesurée pour indiquer les concentrations [34].

Nous avons utilisé cette méthode afin de confirmer les résultats des concentrations de lithium ionisé issus de nos diverses expériences de biolixiviation, qui avaient été obtenus auparavant via la photométrie de flamme. À cet effet, l'appareil PlasmaQuant 9100 ICP-OES de la marque Analytikjena du LGM a été utilisé.



FIG. 2.27 : ICP-OES

2.4.3 Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) est une méthode de mesure des quantités d'éléments chimiques présents dans des échantillons en évaluant le rayonnement absorbé par l'élément chimique d'intérêt.

L'appareil aspire l'échantillon et le transforme en aérosol. Ensuite, un faisceau de la lampe à cathode passe à travers les aérosols atomisés par une flamme. A une longueur d'onde spécifique, les atomes absorbent l'énergie provenant de la source de lumière et passent de leur état fondamental à leur état excité. La quantité d'énergie mesurée est traduite par un signal électronique en fonction de l'intensité de lumière qui est proportionnelle au nombre d'atomes analytes dans l'échantillon [35].

Cette méthode a été utilisée pour déterminer avec précision les concentrations des autres métaux présents dans nos différentes expériences. Pour ce faire, les essais réalisés sur les batteries ont été envoyés à l'Universal Lab, et les essais sur les accumulateurs ont été analysés en interne, au LGM, à l'aide de l'appareil novAA 400 P de la marque Analytikjena. Ces équipements nous a permis d'analyser le cobalt (Co) et le nickel (Ni).



FIG. 2.28 : SAA

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, une description détaillée des matériels et méthodes utilisés dans notre étude sur le recyclage du lithium à partir de batteries Li-Ion usagées par biolixiviation a été fournie. Le pré-traitement des batteries usagées et la caractérisation de leurs composants ont été décrits en premier lieu. Ensuite, la méthode de biolixiviation utilisée a été expliquée en détail, en mettant en avant les paramètres clés et les mécanismes impliqués. De plus, les différentes techniques d'analyse utilisées pour évaluer l'efficacité de la biolixiviation ont été discutées. Les informations que nous avons recueillies constituent une base solide pour poursuivre notre étude et sont essentielles pour comprendre les fondements nécessaires à la réussite du processus de recyclage du lithium.

Chapitre 3

Résultats et interprétations

Le présent chapitre est dédié à la présentation des résultats obtenus lors de notre étude sur le recyclage du lithium à partir de batteries usagées par biolixiviation, ainsi qu'à leur interprétation approfondie. L'objectif principal de ce chapitre est de partager les données expérimentales que nous avons recueillies et de les analyser en profondeur afin de tirer des conclusions significatives.

3.1 Neutralisation des LIBs

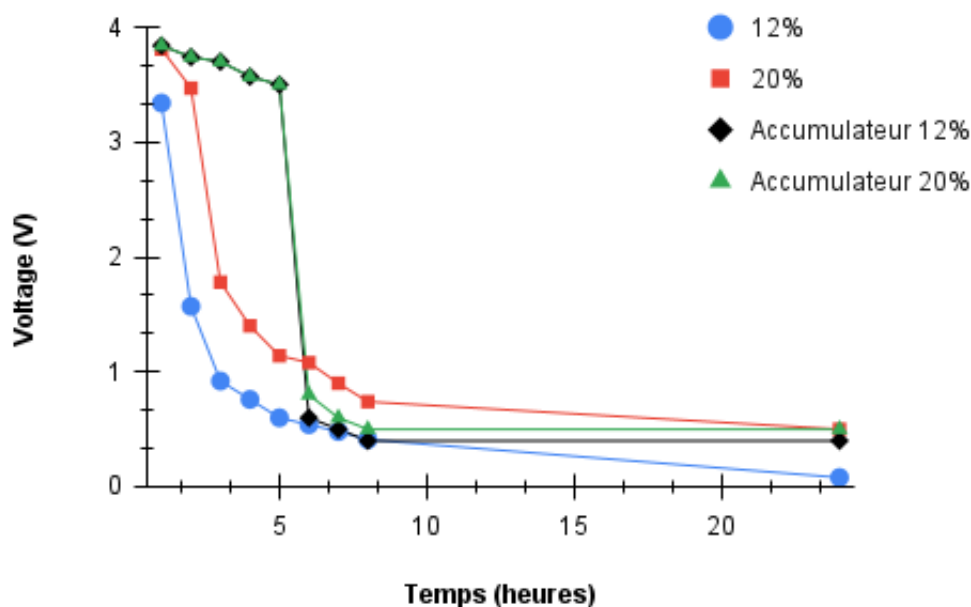


FIG. 3.1 : Évolution du voltage des LIBs en fonction du temps, pour les pourcentages 12 et 20% de NaCl

Les 4 LIBs ont atteint le seuil de neutralisation voulu $<0.5V$ après 24 heures passées dans la solution saline, les deux batteries ainsi que les deux accumulateurs ont suivi deux à deux approximativement la même allure.

Les solutions à 12% de concentration contrairement à notre attente ont donné de meilleurs résultats, ce qui est probablement dû à la forte corrosion constatée dans les solutions à 20%.

Les accumulateurs ont tardé à passer la barrière des 1V contrairement aux batteries, en raison de la robustesse de leur revêtement métallique, qui une fois dissous par la solution, ont directement permis la baisse des valeurs mesurées.

La solution de NaCl à 12% a finalement été choisie pour la neutralisation de l'ensemble des LIBs.



FIG. 3.2 : Corrosion en solution



FIG. 3.3 : Corrosion accumulateur

3.2 Caractérisation pré-biolixiviation

3.2.1 Résultats de la caractérisation minéralogique

3.2.1.1 Diffraction de rayons X (DRX)

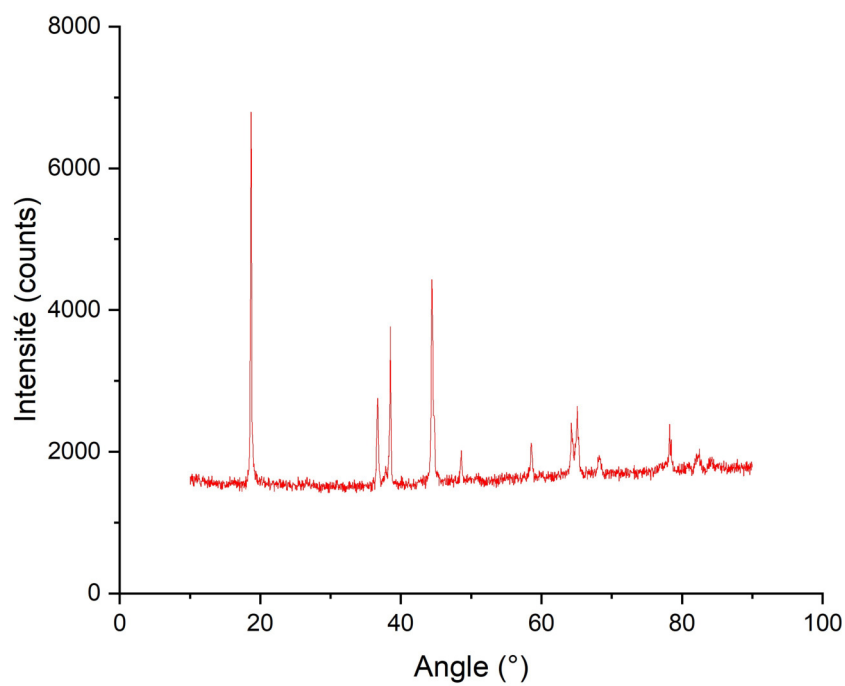


FIG. 3.4 : Diffractomètre black mass d'accumulateur

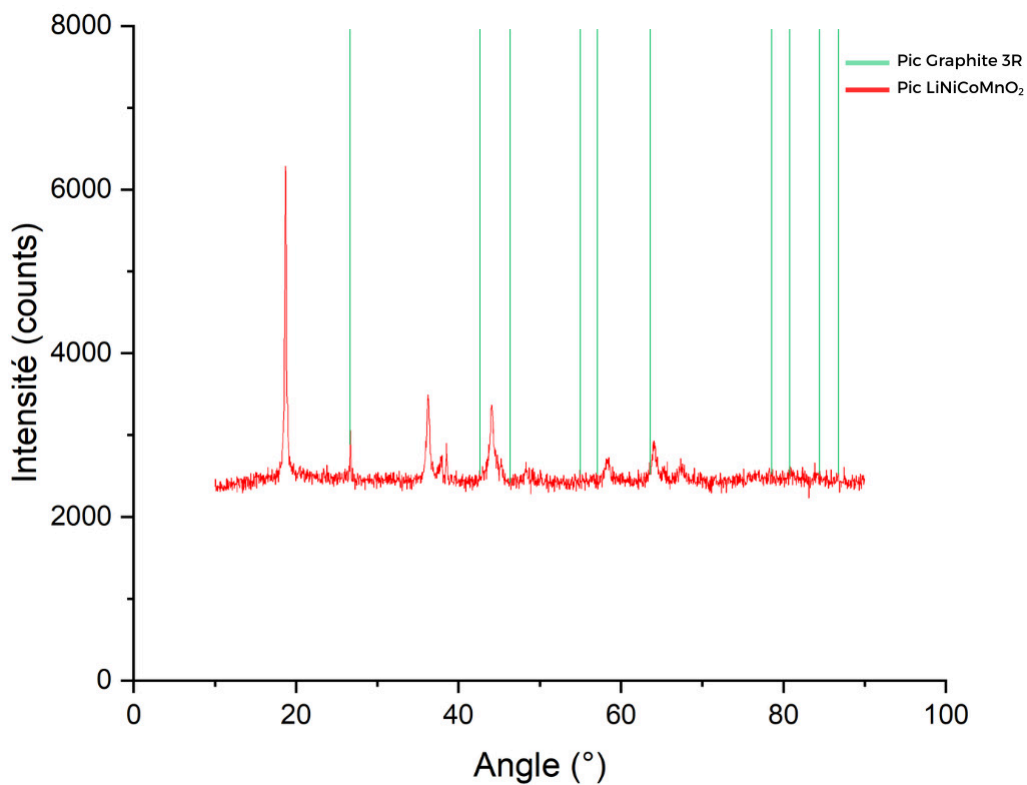


FIG. 3.5 : Diffractomètre black mass de batterie mobile

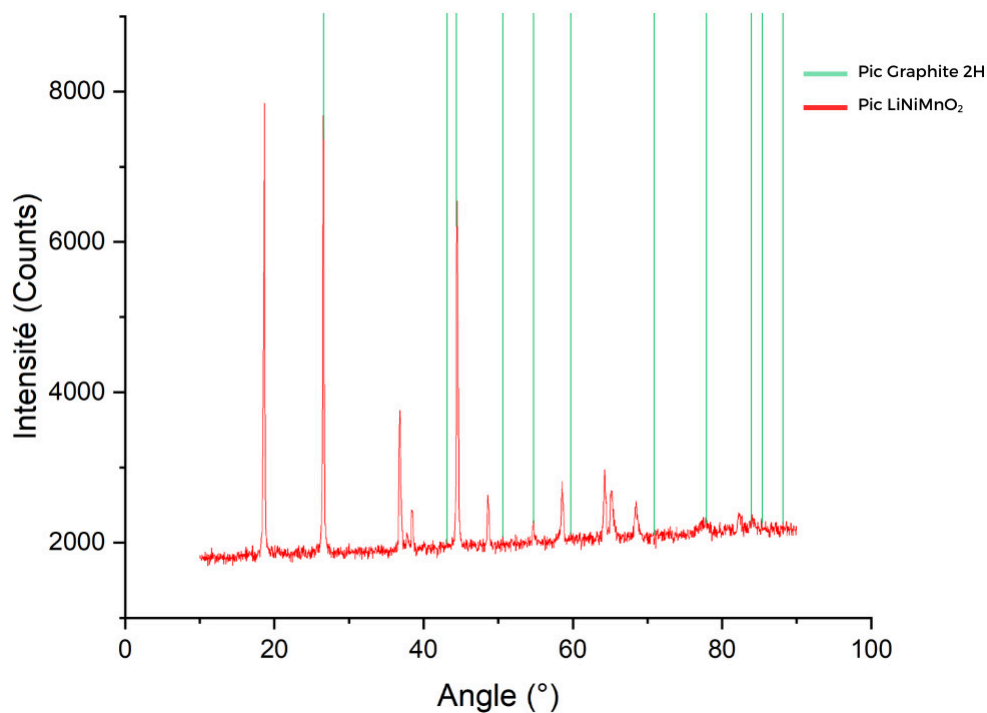


FIG. 3.6 : Diffractomètre black mass FPS

L'analyse DRX permet de déterminer les phases cristallines présentes dans chaque échantillon.

Pour les accumulateurs, la blackmass est à 100% constituée de la phase Oxyde de Lithium Nickel Cobalt Manganèse avec les proportions suivantes : $LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.34}O_2$

Pour les batteries, la phase $LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$ est dominante à 87,9%, mais une phase de Graphite 3R de formule chimique C1 vient interférer sa composition avec un pourcentage de 12,1%.

Pour les FPS, la phase $Li_{0.7}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ n'est pas dominante avec 42,5%, le Graphite 2H de formule C1 est cette fois dominant avec 57,5%.

3.2.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) associée à la microanalyse par Énergie Dispersive de rayons X (EDX)

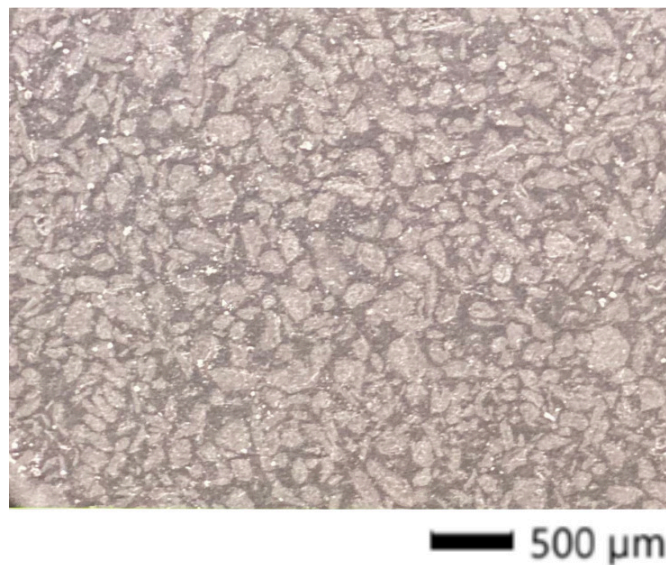


FIG. 3.7 : Observation sous MEB de l'échantillon de black mass d'accumulateur

Les résultats obtenus par la microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse par Énergie Dispersive de rayons X révèlent la présence d'éléments chimiques majeurs dans l'échantillon d'accumulateur, avec des pourcentages supérieurs à 5%. Parmi les éléments détectés, on trouve notamment 25,31% d'oxygène, 42,49% d'aluminium, 12,49% de nickel, 5,37% de cobalt et 7,82% de manganèse. En outre, des éléments présents en quantités inférieures à 5%, tels que le silicium, le sodium, le chlore et le fer, sont considérés comme des traces. Cependant, il convient de noter que le lithium ne peut être analysé par cette méthode.

Accumulateur		Batterie		FPS	
Elément	Masse %	Elément	Masse %	Elément	Masse %
O	25,31	O	80,61	O	45,76
Na	0,87	Na	4,77	Na	2,76
Al	42,49	Al	4,78	Al	5,67
Si	3,43	Si	6,81	Si	11,23
Cl	1,58	P	0,12	P	0,28
Mn	7,82	Cl	0,17	S	3,11
Fe	0,64	Fe	0,24	Cl	2,57
Co	5,37	Ni	1,85	Ca	7,17
Ni	12,49	Cu	0,65	Mn	3,61
				Fe	5,26
				Co	1,98
				Ni	5,72
				Cu	2,24
				Er	2,64
Total	100	Total	100	Total	100

TAB. 3.1 : Résultats de l'analyse MEB-EDX

L'analyse de l'échantillon prélevé sur les FPS révèle la présence d'oxygène à hauteur de 45,76%, de silicium à 11,23%, de calcium à 7,17%, de fer à 5,26%, de nickel à 5,72% et d'aluminium à 5,67% en tant qu'éléments majeurs. De plus, du cobalt, du manganèse, du cuivre, de l'erbium, du calcium, du sodium et du chlore sont également détectés en tant qu'éléments traces, avec des pourcentages inférieurs à 5%. Cette observation s'explique par le fait que la black mass des FPS provient également des accumulateurs, ce qui permet de compléter les résultats obtenus sur l'échantillon de l'accumulateur.

En ce qui concerne l'échantillon de batterie, l'analyse révèle que l'oxygène constitue 80,61% de sa composition, suivi du silicium à 6,81% en tant qu'éléments chimiques majeurs. On observe également la présence de sodium, d'aluminium, de phosphore, de chlore, de fer, de nickel et de cuivre en tant qu'éléments traces. Cependant, il est surprenant de constater l'absence de cobalt, présent lors de l'analyse du même échantillon par XRD. Cette absence pourrait être expliquée par une erreur lors de la préparation de l'échantillon.

3.2.2 Résultats de la caractérisation chimique

3.2.2.1 Résultats de la spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF)

Les résultats de l'analyse par fluorescence des rayons X (XRF) indiquent que les éléments majeurs présents dans les trois échantillons de batteries et accumulateurs sont le NiO, le MnO et le CoO. Cependant, les oxydes de lithium ne peuvent pas être détectés par XRF.

Batterie		Accumulateur		FPS	
Composition chimique élémentaire (%)					
NiO (%)	16,89	NiO (%)	18,4	NiO (%)	57,27
CoO (%)	8,84	Er_2O_3 (%)	16,13	MnO (%)	20,88
MnO (%)	7,32	MnO (%)	13,54	CoO (%)	19,11
Al_2O_3 (%)	1,49	CoO (%)	6,82	Na_2O (%)	0,79
SiO_2 (%)	0,55	Al_2O_3 (%)	5,01	Cl (%)	0,47
P_2O_5 (%)	0,12	SiO_2 (%)	0,72	SiO_2 (%)	0,42
SO_3 (%)	0,11	Fe_2O_3 (%)	0,34	Al_2O_3 (%)	0,26
BaO (%)	0,08	Na_2O (%)	0,21	P_2O_5 (%)	0,25
Fe_2O_3 (%)	0,07	Cl (%)	0,2	SO_3 (%)	0,19
MgO (%)	0,07	BaO (%)	0,19	Fe_2O_3 (%)	0,1
Cl (%)	0,07	SO_3 (%)	0,16	CuO (%)	0,1
CaO (%)	0,04	P_2O_5 (%)	0,09	K_2O (%)	0,08
Na_2O (%)	0,04	CaO (%)	0,05	CaO (%)	0,05
CuO (%)	0,03	CuO (%)	0,05	Br (%)	0,03
TiO_2 (%)	0,02	K_2O (%)	0,04		
		Br (PPM)	69		

TAB. 3.2 : Résultats de l'analyse XRF

Le taux de présence de NiO est de 16,8% et 18,4% respectivement pour les batteries et les accumulateurs. On observe également une forte présence de MnO, avec des taux de 7,32% pour les batteries et 13,54% pour les accumulateurs. Le CoO est présent dans les deux échantillons, avec des taux de 8,84% pour les batteries et 6,82% pour les accumulateurs. L' Al_2O_3 est plus abondant dans l'échantillon d'accumulateur, avec un taux de 5,01%, tandis qu'il est considéré comme un élément trace dans les échantillons de batteries et de FPS, avec des taux respectifs de 1,49% et 0,26%.

De plus, un taux élevé et inhabituel d' Er_2O_3 , égal à 16,13%, a été détecté dans l'échantillon d'accumulateurs, utilisé pour doper les cathodes et améliorer la performance des batteries [36].

L'analyse de l'échantillon de FPS par XRF révèle des résultats qualitatifs similaires à ceux des échantillons de batteries et d'accumulateurs, avec les mêmes éléments majeurs : NiO, MnO et CoO. Cependant, les taux de présence de ces éléments sont considérablement plus élevés par rapport aux deux premiers échantillons, avec respectivement 57,27% pour le NiO, 20,88% pour le MnO et 19,11% pour le CoO.

D'autres oxydes tels que SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , BaO, Fe_2O_3 , Na_2O et CuO sont également présents en tant qu'éléments traces.

Ces résultats viennent compléter les résultats de l'analyse minéralogique obtenue par diffraction des rayons X (DRX).

3.2.2.2 Résultats de l'attaque chimique

Les mesures de la concentration du lithium après dissolution de la blackmass ont donné une valeur de 800ppm pour les batteries mobiles et 500ppm pour les accumulateurs pour 0.5g de blackmass.

3.3 Essais de biolixiviation

3.3.1 Potentiel hydrogène du KOT

$$\text{pH} = 2,85$$

Le résultat de mesure a montré un pH acide, pouvant donc représenter un environnement adéquat pour contenir les bactéries acidophiles souhaitées.

3.3.2 Isolement des bactéries

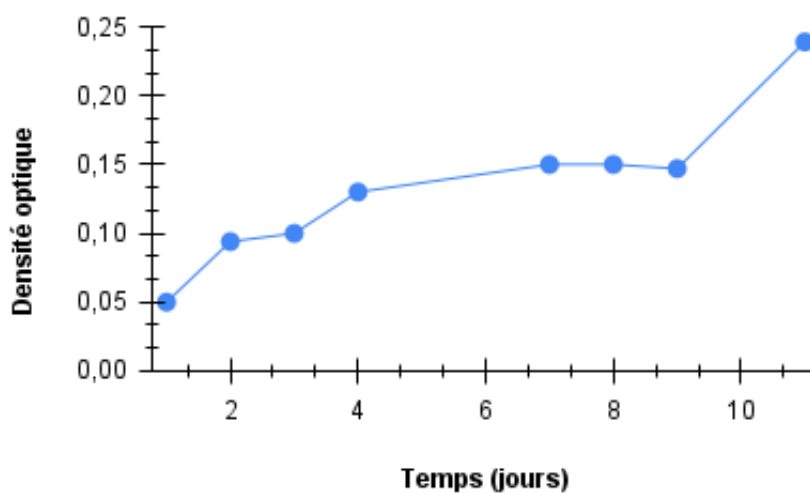


FIG. 3.8 : Évolution de la densité optique en fonction du temps

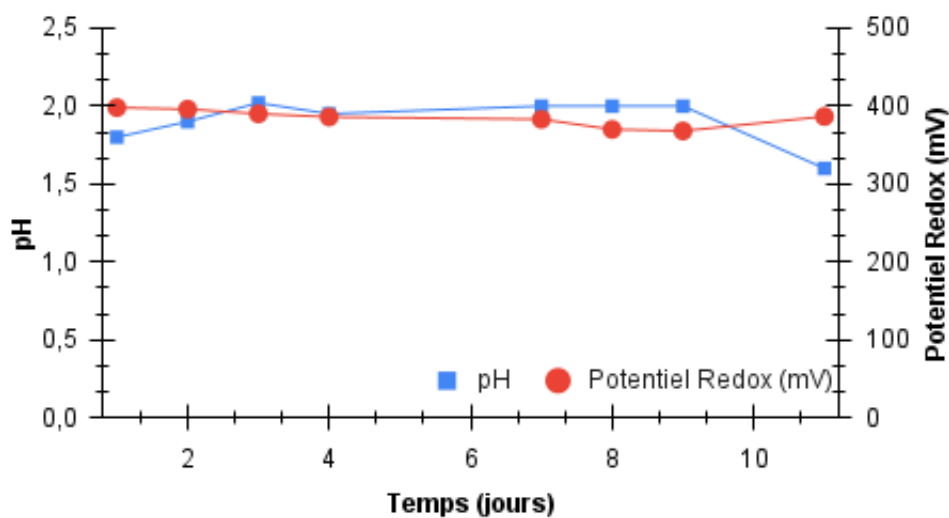


FIG. 3.9 : Évolution du pH et potentiel redox des bactéries en fonction du temps

Pendant les neuf premiers jours, la densité optique augmente de manière modérée, elle passe d'une valeur initiale de 0,05 à 0,15, symbolisant la phase de latence de croissance des bactéries.

C'est seulement au dixième jour que la densité optique connaît une augmentation exponentielle, de 0,15 à 0,25, indiquant ainsi l'entrée dans la phase exponentielle de croissance bactérienne, qui est idéale pour débiter les essais de biolixiviation. Cette augmentation s'accompagne d'une diminution du pH ainsi qu'une augmentation du potentiel redox, qui après une période de stabilité de neuf jours, passent d'une valeur de 2 à 1,6 pour le pH et de 368 mv à 386 mv, ce qui témoigne d'une activité bactérienne importante.

L'Oxygène dissous, quant à lui, reste présent tout au long de l'incubation bactérienne, avec une augmentation de 7 mg/L au début de l'essai jusqu'à 9,25 mg/L à sa clôture, ce qui atteste de l'activité bactérienne.

3.3.3 Observation bactérienne

Les ensemencements réalisés à partir des essais 1 et 3 de biolixiviation, ainsi que le filtrat obtenu après centrifugation de la solution d'isolement des bactéries, ont tous donné des résultats satisfaisants, révélant un grand nombre de colonies bactériennes.

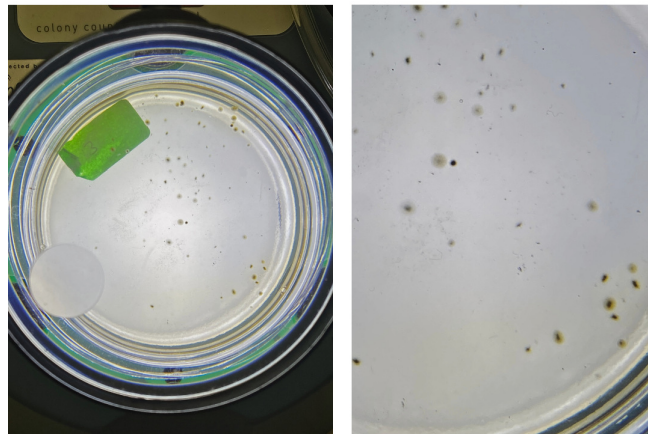


FIG. 3.10 : Colonies bactériennes

L'observation sous microscope optique des colonies cultivées dans les boîtes Petri révèle la présence de plusieurs espèces bactériennes en forme de bâtonnets et de différentes tailles, caractéristiques des bactéries acidophiles bacillus, une étude génétique de l'ADN des bactéries est nécessaire pour confirmer la nature exacte de chaque espèce.

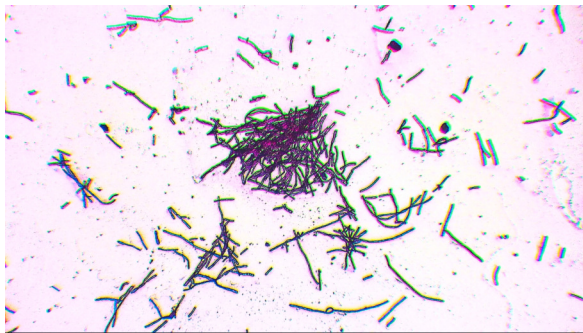


FIG. 3.11 : Observation bactérienne au microscope optique, objectif X10

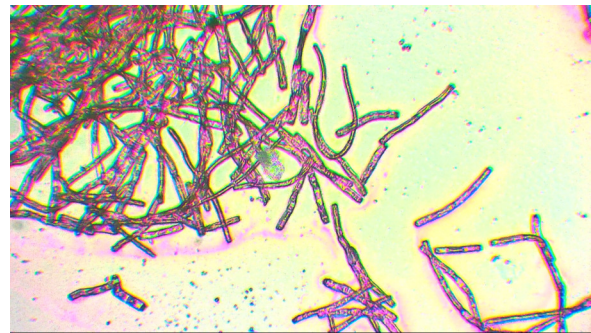


FIG. 3.12 : Observation bactérienne au microscope optique, objectif X40

3.4 Caractérisation post-biolixiviation et rendement des essais de biolixiviation

3.4.1 Résultats du comptage bactérien

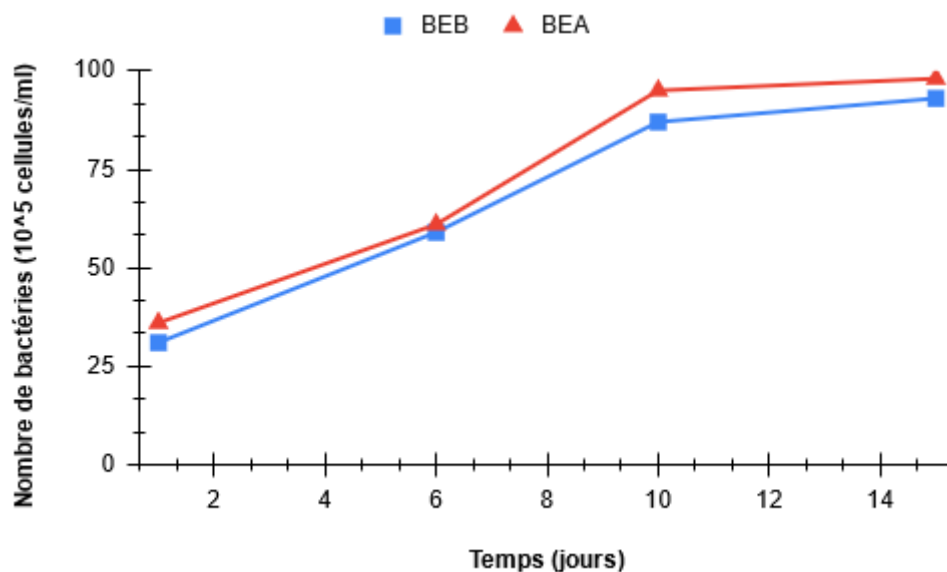


FIG. 3.13 : Nombre de bactéries en fonction du temps

Les résultats illustrés dans la figure 3.13 révèlent une augmentation progressive presque identique de la biomasse dans les deux types d'essais BEB et BEA sur une période de 15 jours, au cours de laquelle nos expériences ont été menées. La quantité initiale de bactéries présentes dans les deux essais a augmenté, passant d'une valeur moyenne de 11×10^5 bactéries/ml à une valeur moyenne maximale de 60×10^5 bactéries/ml à la fin des essais. Cette croissance est attribuée aux nutriments provenant du milieu 9K, ce qui correspond également à la phase exponentielle de la courbe de croissance bactérienne.

3.4.2 Essais sur batteries

3.4.2.1 pH et potentiel redox

Essais dynamiques

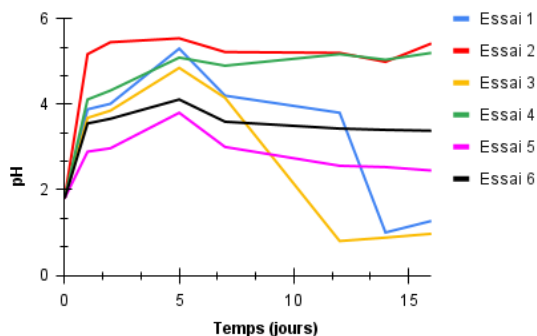


FIG. 3.14 : Evolution du pH des essais dynamiques sur les batteries.

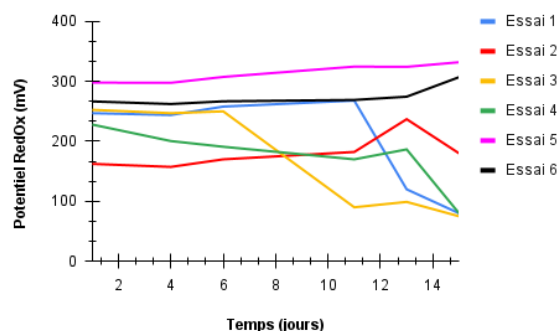


FIG. 3.15 : Evolution du potentiel redox des essais dynamiques sur les batteries.

Essais statiques

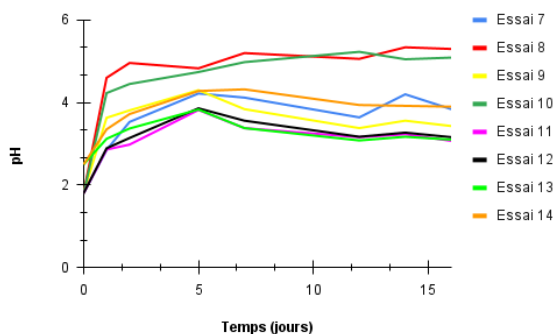


FIG. 3.16 : Evolution du pH des essais statiques sur les batteries.

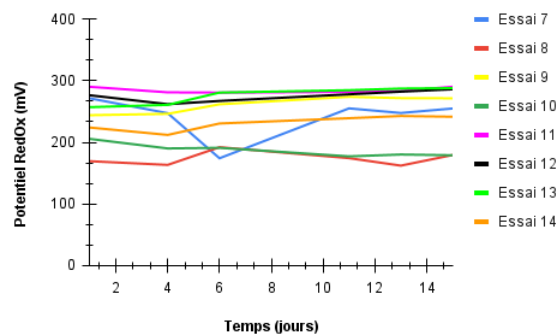


FIG. 3.17 : Evolution du potentiel redox des essais statiques sur les batteries.

Les résultats des mesures du pH sur l'ensemble des essais, révèlent une augmentation les premiers jours due à la nature alcaline des solutions, ainsi qu'une période d'acclimatation des bactéries. Le pH passe ainsi de 1,8 à une moyenne de 4 pour l'ensemble des essais, ce dernier est accompagné d'une baisse du potentiel redox. Le potentiel redox dans le processus de biolixiviation est défini généralement par le couple Fe^{2+}/Fe^{3+} dans lequel un niveau élevé en Fe^{3+} montre un potentiel redox élevé.

S'en suit une baisse du pH importante dans certains essais (dynamiques pour la plupart), et légère dans d'autres (statiques pour la plupart), synonyme d'une activité bactérienne importante, accompagnée d'une augmentation du potentiel redox.

Les essais 1 et 3 révèlent des résultats anormaux qui présentent une baisse significative du pH. Cette diminution n'est pas inversement proportionnelle au potentiel redox. Dans le premier essai, le pH passe de 3,8 le 12ème jour à 1 le 14ème jour, tandis que dans le troisième essai, le pH chute de 4,15 le 7ème jour à 0,8 le 12ème jour, accompagné d'une diminution correspondante des valeurs du potentiel redox. Ces anomalies peuvent être attribuées à la composition des solutions utilisées ou à un dysfonctionnement de l'appareil de mesure.

En se basant sur ces résultats, on s'attend à ce que la récupération du lithium soit meilleure pour les essais dynamiques, surtout pour les essais 1, 3 et 5.

La présence d'une activité bactérienne dans tous nos essais est également confirmée par la présence continue d'oxygène dissous tout au long de l'expérience. Au début de l'expérience, la valeur moyenne initiale était de 6,7 mg/L, et elle a atteint 8 mg/L à la fin de l'expérience

3.4.2.2 Résultats de la spectrophotométrie d'émission de flamme

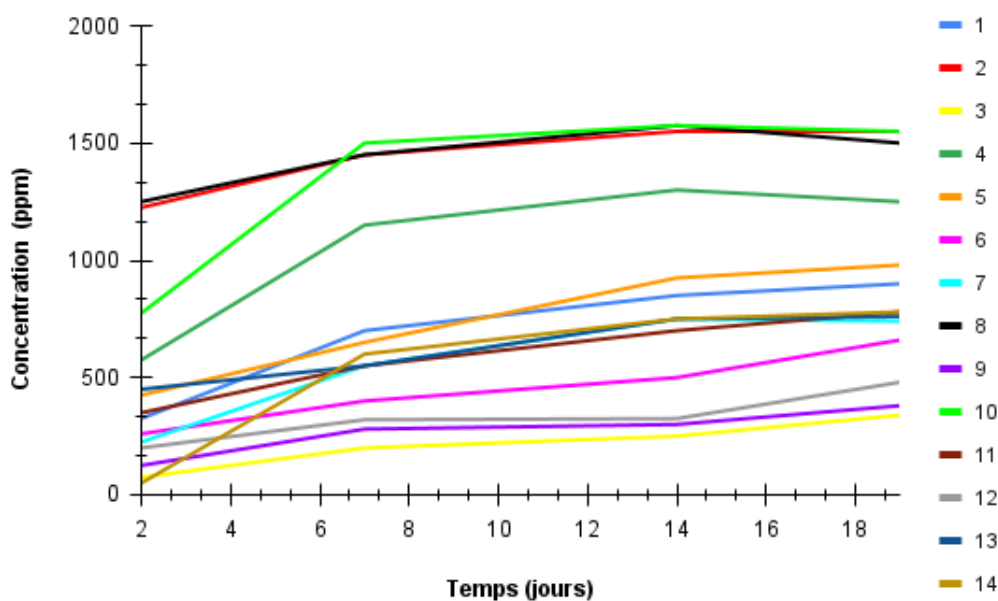


FIG. 3.18 : Evolution de la récupération du Lithium pour les essais sur batteries.

L'évaluation des courbes obtenues grâce aux mesures des concentrations du lithium récupérés, montrent l'existence du Li dans tous les essais, et donc une biolixiviation réussie, donnant des concentrations allant de 340 ppm jusqu'à 1550 ppm.

La majeure partie du Li final est obtenu avant le 8ème jour de biolixiviation, après cela nous observons une légère augmentation ou une stabilité des résultats, cela témoigne d'une saturation des bactéries ainsi que la toxicité élevée des mélanges.

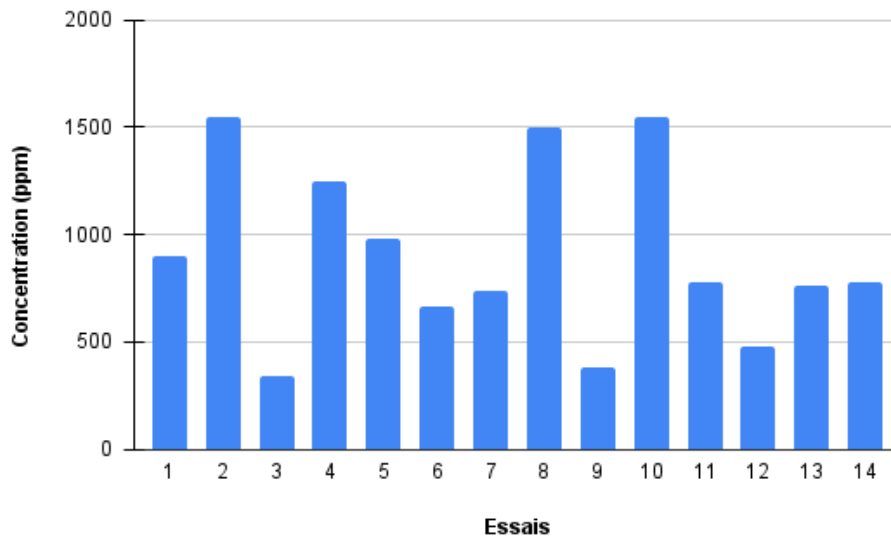


FIG. 3.19 : Histogramme comparant les récupérations finales du Lithium pour les essais sur batteries.

3.4.2.3 Comparaison des essais par paramètre

Agitation : Les résultats de la récupération sont en adéquation avec l'évolution du pH et du potentiel redox, qualifiant les essais dynamiques comme plus performants que les statiques, en raison d'une meilleure aération, sauf pour les essais contenant 4% de black mass.

Plus la densité de la pulpe est importante, plus la solution devient visqueuse, empêchant ainsi l'oxygène d'atteindre les bactéries [37]. L'agitation devient donc inutile et la récupération est approximativement égale dans les deux cas, comme on peut le voir entre l'essai 2 et 8 ou 4 et 10.

Densité de la pulpe : Il est à constater que les essais à 4% de black mass ont donné des résultats meilleurs que ceux à 1%, comme on peut le voir en comparant les essais 1 et 2, 3 et 4, 7 et 8, ou encore 9 et 10.

Le pH de ces essais n'a néanmoins pas décreu, en raison de l'importante quantité de Li, élément alcalin rappelons-le, qui a tendance à basifier les solutions.

Granulométrie : Les essais où la granulométrie de la black mass est supérieure à 250 μm ont donné des résultats moins satisfaisants que ceux dont la granulométrie y est inférieure, on le constate en comparant entre l'essai 1 et 3. Cela est dû à l'augmentation de la surface spécifique de la black mass quand la granulométrie est plus fine, et de ce fait le contact entre elle et les bactéries.

Milieu nutritif 9K : L'augmentation de la concentration de fer dans le milieu 9K a conduit à une amélioration légère de la récupération du lithium. Cette amélioration est mise en évidence par les résultats de la photométrie de flamme des essais 1 et 5, ainsi que 7 et 10, où une augmentation de la concentration du lithium solubilisé est observée. Les essais 1 et 5 ont montré une augmentation de la concentration de lithium de 900 ppm à 980 ppm, tandis que les essais 7 et 10 ont enregistré une augmentation de 740 ppm à 980 ppm.

780 ppm. Ces résultats indiquent que l'ajout de fer a favorisé une meilleure dissolution du lithium pendant le processus. Cependant, il est important de noter que cette amélioration reste modeste.

pH initial : En comparant entre les essais 7 et 13 ou 11 et 14, on s'aperçoit que la régulation du pH initial à 2,5 n'a pas apporté d'amélioration à la récupération du Li. L'existence de plusieurs espèces bactériennes dans le mélange, ainsi que les conditions extrêmes auxquelles elles sont confrontées a pu les pousser à développer une tolérance aux différentes valeurs du pH, par le phénomène appelé sporulation.

C'est après l'analyse de tous ces paramètres que nous avons décidé de ne pas reconduire les essais 3, 4, 9 et 10 pour les accumulateurs.

3.4.2.4 Rendement

Le rendement des essais a été calculé en comparant la concentration du lithium après l'attaque chimique avec sa concentration à la fin de la biolixiviation [19].

$$\text{Rendement}(\%) = \frac{C_f}{C_i} \times 100 \quad (3.1)$$

Tel que :

C_f = Concentration finale après biolixiviation

C_i = Concentration initiale après attaque chimique

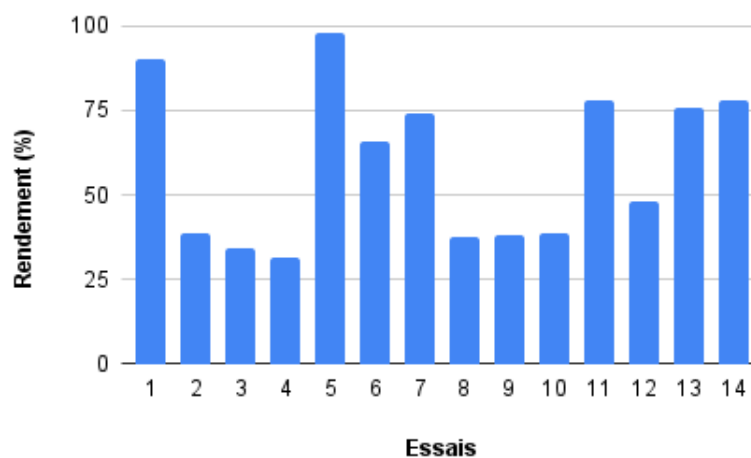


FIG. 3.20 : Histogramme représentant les rendements des essais de biolixiviation sur les batteries.

Le calcul du rendement a une fois de plus confirmé l'efficacité de notre procédé de biolixiviation, atteignant 98% pour le meilleur essai, et change la donne en ce qui concerne le paramètre densité de la pulpe, le rendement des essais à 1% pouvant être plus de deux fois meilleur que ceux à 4%.

3.4.3 Essais sur accumulateurs

3.4.3.1 pH et potentiel redox

Essais dynamiques

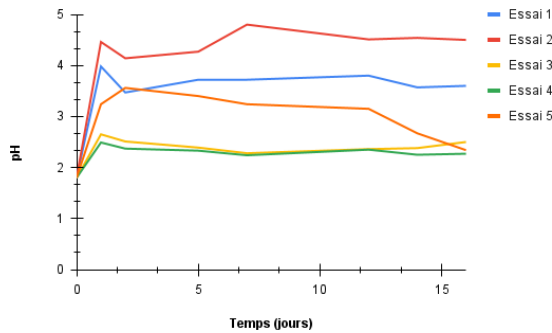


FIG. 3.21 : Evolution du pH des essais dynamiques sur les accumulateurs.

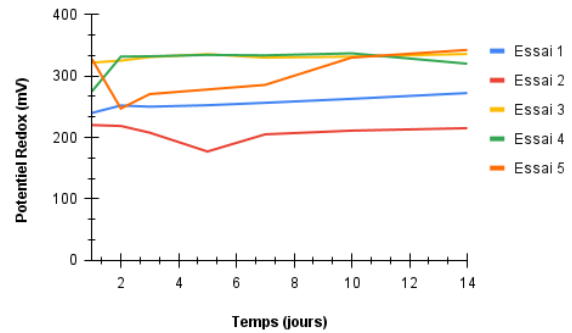


FIG. 3.22 : Evolution du potentiel redox des essais dynamiques sur les accumulateurs.

Essais statiques

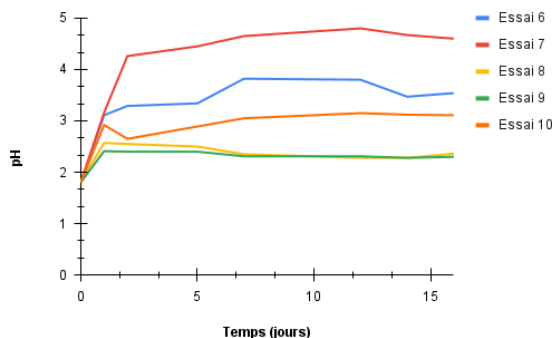


FIG. 3.23 : Evolution du pH des essais statiques sur les accumulateurs.

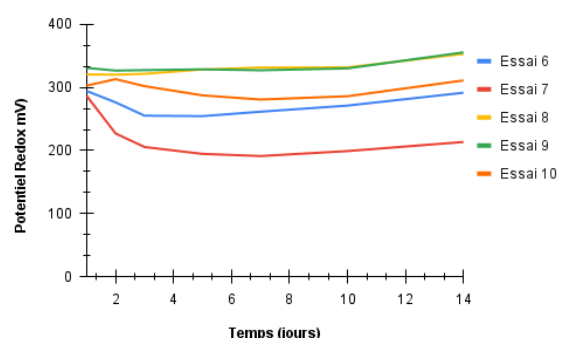


FIG. 3.24 : Evolution du potentiel redox des essais statiques sur les accumulateurs.

Les essais réalisés sur les accumulateurs présentent des similitudes avec ceux effectués sur les batteries lorsque l'on compare les essais ayant des paramètres similaires, ce qui confirme nos interprétations.

En effet, dans l'ensemble des essais, l'augmentation initiale du pH accompagnée d'une baisse du potentiel redox sont observés au cours des premiers jours, ces variations sont également dues à la nature alcaline des solutions utilisées et à la période d'acclimatation des bactéries. Le pH passe ainsi de 1,8 à une valeur moyenne de 3,3 au bout du 7ème jour.

Par la suite, on observe la chute significative du pH avec l'augmentation du redox dans certains essais principalement ceux à caractère dynamique, tandis que dans d'autres essais, majoritairement statiques, cette variation est plus légère.

En se basant sur ces résultats, on s'attend à ce que la récupération du lithium soit meilleure pour les essais dynamiques, surtout pour les essais 1 et 5 et 6.

L'oxygène dissous est également observé dans les essais durant toute la durée de l'expérience avec une variation similaire à celle observée dans les essais effectués sur les batteries, cela indique une activité bactérienne importante.

3.4.3.2 Résultats de la spectrophotométrie d'émission de flamme

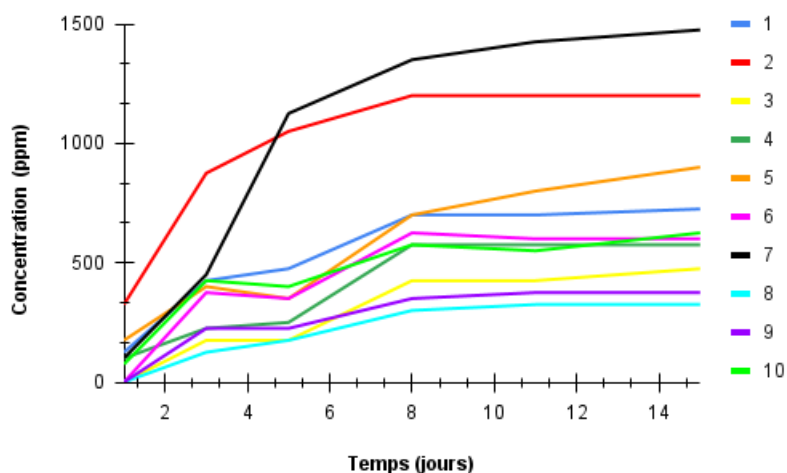


FIG. 3.25 : Evolution de la récupération du Lithium pour les essais sur accumulateurs.

Les essais effectués sur les accumulateurs les plus performants sont les mêmes que ceux observés chez les batteries mobiles, nous pouvons donc confirmer avec certitude les paramètres idéaux pour une meilleure récupération. Les essais conduits sur la blackmass issue des FPS n'ont pas donné de résultats très concluants dû à la faible quantité des métaux qu'elles contiennent, cependant, il y a bien une quantité de Li (jusqu'à 575ppm) qu'il ne faudrait pas négliger lors du recyclage. Le temps de biolixiviation est également identique à celui des batteries.

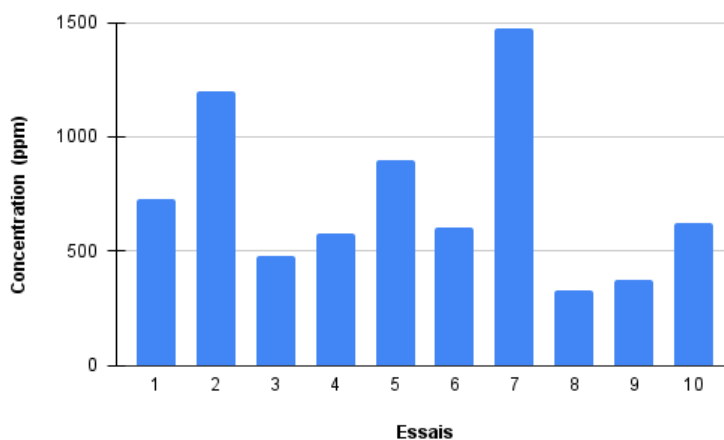


FIG. 3.26 : Histogramme comparant les récupérations finales du Lithium pour les essais sur accumulateurs.

3.4.3.3 Comparaison des essais par paramètre

Agitation : Les résultats obtenus sont similaires à ceux effectués sur les batteries, la récupération du Li reste en adéquation avec l'évolution du pH et du potentiel redox. Une fois de plus, les essais dynamiques se révèlent plus performants que les essais statiques, principalement en raison d'une meilleure aération. Cependant, cette observation ne s'applique pas à l'essai 7, qui contient une concentration de 4% de black mass.

Densité de la pulpe : Il est à constater aussi que les essais à 4% de black mass ont donné des résultats meilleurs que ceux à 1% avec un pH qui n'a pas décré à cause d'une importante quantité de lithium, comme on peut le voir en comparant les essais 1 et 2 ou encore 6 et 7.

Granulométrie : La réduction de la granulométrie de la black mass dans tous les essais, a donné des résultats satisfaisants. Cela est dû à l'augmentation de la surface spécifique de la black mass, et de ce fait le contact entre elle et les bactéries, confirmant ainsi qu'une granulométrie fine est conseillée pour la biolixiviation.

Milieu nutritif 9K : La modification du milieu 9K en augmentant la concentration du Fer a encore une fois apporté une amélioration dans la récupération du Lithium, comme on peut le voir entre les essais 1 et 5 ou encore 8 et 9.

FPS : Les essais conduits sur la black mass récupérée des FPS montrent un pH et potentiel redox constants, attestant de la faible activité bactérienne. Le taux de récupération du lithium est également faible en comparaison avec celui des essais effectués sur les black mass de provenance cathodique.

3.4.3.4 Rendement

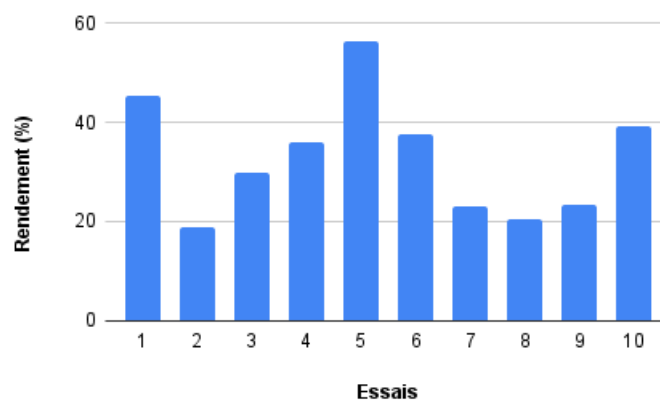


FIG. 3.27 : Histogramme représentant les rendements des essais de biolixiviation sur les accumulateurs.

Le calcul du rendement a une fois de plus confirmé l'efficacité de notre procédé de biolixiviation, atteignant 56% pour le meilleur essai, et réaffirme que les essais à 1% de densité de pulpe sont meilleurs.

3.4.4 Résultats de la spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-OES)

Pour confirmer les résultats de la photométrie de flamme, nous avons effectué des vérifications à l'aide de l'ICP-OES. Étant donné le coût élevé de cette analyse, nous avons réalisé deux essais distincts. Ces analyses ont été effectuées lors de la dernière journée de la biolixiviation sur les essais numéro 2 des batteries et des accumulateurs.

Les résultats indiquent une concentration de 1600 ppm de Li dans l'essai réalisé sur les batteries, tandis que celle-ci s'élève à 1200 ppm dans l'essai sur les accumulateurs. Ces valeurs sont en parfaite corrélation avec les résultats obtenus par la photométrie de flamme.

3.4.5 Résultats de la Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

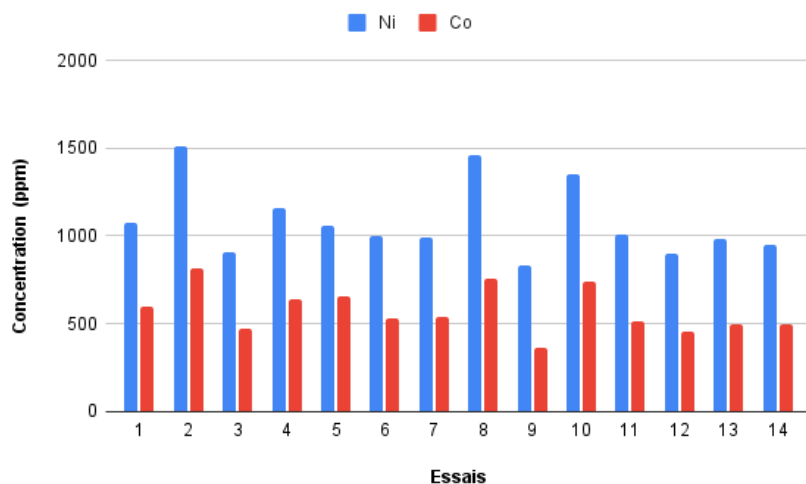


FIG. 3.28 : Histogramme représentant les valeurs de récupération finales du Ni et du Co pour les essais sur les batteries mobiles.

L'évaluation des histogrammes basée sur les mesures de récupération par SAA confirme la présence de Co et de Ni dans tous les essais des batteries, avec des concentrations en fin de biolixiviation variant de 830 ppm à 1550 ppm pour le Ni et de 360 ppm à 815 ppm pour le Co.

Les essais les plus performants pour la récupération du lithium sont également les plus prometteurs pour celle du Co et du Ni, ce qui renforce nos interprétations concernant les paramètres idéaux de biolixiviation.

Les courbes de concentrations pour les essais 1 et 2 des accumulateurs présentent également une évolution similaire à celle de la récupération du lithium. On observe une augmentation significative au cours des cinq premiers jours, suivie d'une stabilisation ou d'une légère augmentation pour la suite des essais, avec des valeurs atteignant 1320 ppm de Ni et 790 ppm de Co pour l'essai 1, ainsi que 1180 ppm de Ni et 590 ppm de Co pour l'essai 2, marquant la fin de la biolixiviation.

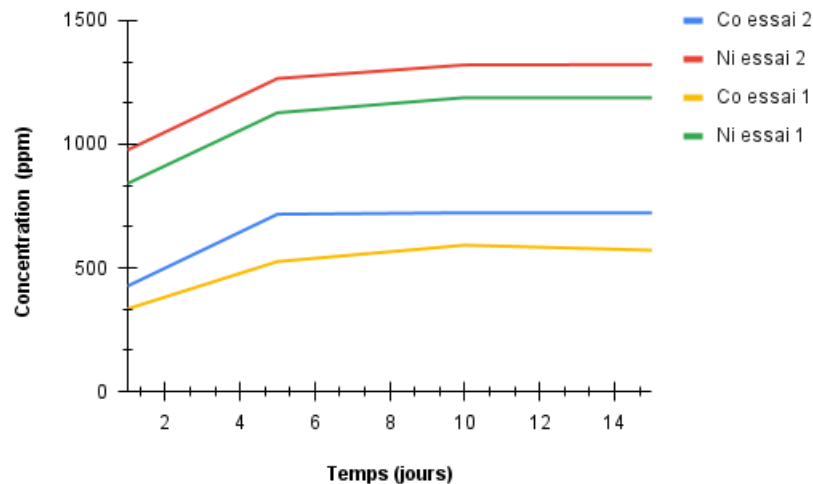


FIG. 3.29 : Evolution de la récupération du Ni et du Co en fonction du temps pour les essais 1 et 2 sur les accumulateurs.

La combinaison des processus d'attaque des protons (acides) et d'oxydation au cours de la biolixiviation augmente la récupération des métaux. Au cours de la biolixiviation, la dissolution des métaux se produit par une série de réactions biochimiques qui convertissent Ni^{3+} et Co^{3+} (insolubles) en Ni^{2+} et Co^{+2} (formes solubles), suivies d'une dissolution acide. Ce processus consomme une grande quantité d'acide biologique, provoquant une augmentation du pH ; cependant, suffisamment de H_2SO_4 biologique est produit dans le système pour provoquer une légère élévation du pH. Le lithium est libéré de la poudre par dissolution acide directe de H_2SO_4 biologique. Cependant, le métabolisme du soufre d'Acidithiobacillus initie la formation de sulfates intermédiaires de cobalt, de nickel et de lithium, favorisant ainsi le processus de dissolution des métaux dans la solution de lixiviation.

3.5 Conclusion

Ce chapitre sur les résultats et leur interprétation présente les données expérimentales recueillies lors de notre étude sur le recyclage du lithium à partir de batteries Li-Ion usagées par biolixiviation. Les résultats démontrent l'efficacité de la biolixiviation pour récupérer le lithium, en prenant en compte divers facteurs d'influence confirmant que c'est une méthode viable pour le recyclage du lithium, contribuant ainsi à une gestion durable des batteries Li-Ion usagées et à la transition vers une économie circulaire respectueuse de l'environnement.

Conclusion et perspectives

En conclusion de ce mémoire de fin d'étude sur le recyclage du lithium à partir de batteries Li-Ion usagées par biolixiviation, nous pouvons affirmer que la biolixiviation offre une alternative prometteuse pour extraire efficacement le lithium des batteries usagées. Les batteries lithium-ion ont joué un rôle essentiel dans notre société moderne, mais leur impact environnemental et la gestion des déchets qu'elles génèrent posent des défis importants. La demande croissante en lithium et la rareté des ressources naturelles de ce métal nécessitent des méthodes alternatives de récupération.

La biolixiviation, qui utilise des microorganismes pour solubiliser les métaux, présente de nombreux avantages par rapport aux méthodes chimiques conventionnelles. Son fonctionnement à température et pression ambiantes réduit les coûts énergétiques et les émissions de gaz nocifs.

Cette étude a exploré et optimisé le potentiel de la biolixiviation pour la récupération du lithium à partir des batteries Li-Ion usagées. Elle a d'abord abordé les aspects du pré-traitement des LIBs tels que la collecte et la neutralisation des LIBs avec une solution de NaCl, qui s'est avérée plus efficace à une concentration de 12%. L'ouverture des LIBs a été ensuite réalisée en utilisant divers outils tels qu'une visseuse équipée d'une scie à métaux, un étau et un ouvre tuyaux.

Les divers composants des LIBs ont été ensuite triés puis la cathode récupérée et broyée en une granulométrie fine qui a été ensuite analysée avec diverses méthodes de caractérisation minéralogique et chimique, pour l'évaluation de sa composition et la confirmation de la présence du lithium.

L'isolement des microorganismes appropriés a été ensuite effectuée à partir des rejets minéral de la mine de Kef Oum Tboul, qui ont été ensuite utilisés pour divers essais de biolixiviation avec des paramètres variés, qui par leur étude, ont permis l'optimisation des conditions de biolixiviation et l'évaluation de l'efficacité de la récupération du lithium ainsi que les autres métaux, tel que le cobalt (Co) et Nickel (Ni), et ce pour deux types de LIBs, batteries téléphoniques et accumulateurs. En effet, l'utilisation d'une granulométrie de black mass inférieure à 100 (microm), d'un milieu 9k avec une concentration de Fer augmentée, d'un mode de Biolixiviation aéré dynamique ainsi qu'une pulpe moins dense comme paramètres de biolixiviation, qui après les diverses analyses post-biolixiviation, se sont avérés plus efficace pour la solubilisation des métaux.

Ainsi, les résultats de cette recherche pourraient avoir un impact significatif sur l'industrie des batteries en offrant une solution écologique pour la récupération du lithium. En favorisant une utilisation responsable des ressources naturelles, la biolixiviation se positionne comme une alternative durable à l'extraction minière traditionnelle.

Cependant, certains aspects de l'étude n'ont pas pu être abordés en regard du temps relativement court de la période du PFE. Afin d'améliorer cela, certaines recommandations peuvent être prises en considération pour une éventuelle recherche de doctorat ;

- La précipitation du Lithium solubilisé suite à nos essais de biolixiviation en forme solide, et ceci grâce à différents procédés tels que l'ajustement du pH, l'extraction par solvant et la précipitation. L'étude des travaux [38, 39, 40] est suggérée.
- Les différents paramètres électriques du Lithium récupéré peuvent également être testés puis comparés avec ceux de Lithium extrait naturellement afin d'évaluer sa pureté.
- L'utilisation du Lithium ainsi que les autres métaux récupérés par la biolixiviation pour synthétiser de nouvelles batteries [41].
- L'utilisation de la biolixiviation pour la récupération des métaux présents dans l'anode, tel que le cuivre (Cu).
- Le traitement des eaux de déchargement des LIBs, qui sont les seuls polluants produits lors de notre processus. Malgré son pH proche de la neutralité mesuré à 6,8 avec un pHmètre, cette eau contient une quantité de métaux, qui ne doit pas dépasser les teneurs limites définies par la norme algérienne n° 06-141 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels [42]. Une méthode de traitement en utilisant des matériaux neutralisants comme le calcaire afin de minimiser la mobilité des métaux est donc proposée.
- Une étude économique des coûts de l'application de cette étude à l'échelle industrielle devrait également être réalisée pour quantifier la rentabilité de cette méthode.

En contribuant à la recherche sur le recyclage des batteries lithium-ion, cette étude vise à ouvrir la voie à une gestion plus durable des ressources en lithium. Elle offre des perspectives prometteuses pour une industrie des batteries écologiquement responsable et encourage l'adoption de pratiques de recyclage plus efficaces. En adoptant la biolixiviation comme méthode de récupération du lithium, nous pouvons construire un avenir plus durable, préservant notre environnement et favorisant une économie circulaire pour les batteries Li-Ion usagées.

Bibliographie

1. TARASCON, Jean-Marie. Is lithium the new gold? *Nature Chem.* 2010, t. 2, p. 510.
2. MOAZZAM, Parham; BOROUMAND, Yasaman; RABIEI, Payam; BAGHBADE-RANI, Seyed Soheil; MOKARIAN, Parvaneh; MOHAGHEGHIAN, Farhad; RAZMJOU, Amir. Lithium bioleaching : An emerging approach for the recovery of Li from spent lithium-ion batteries. *Chemosphere.* 2021, t. 277, p. 130196.
3. MAZZUCCHI, Nicolas. Transition énergétique et numérique : la course mondiale au lithium. *Fondation pour la recherche stratégique, Recherches & Documents.* 2018, n° 05.
4. ZATOOUT, Mouna; LÓPEZ STEINMETZ, Rosa Lía; HACINI, Mohamed; FONG, Shoong Bin; M'NIF, Adnen; HAMZAOU, Abdelhakim H; LÓPEZ STEINMETZ, Luis Carlos. Saharan lithium : Brine chemistry of chotts from eastern Algeria. *Applied Geochemistry.* 2020, t. 115, p. 104566.
5. *Ressources naturelles, Algeria invest, Ministère de l'Industrie et des Mines.* 2023. Aussi disponible à l'adresse : https://algeriainvest.com/storage/uploads/discover_algeria/documents/1627485689Ressources%20Naturelles.pdf.
6. BAUDINO, Léo; SANTOS, Carlos; PIRRI, Candido Fabrizio; LA MANTIA, Francesco; LAMBERTI, Andrea. Recent Advances in the Lithium Recovery from Water Resources : From Passive to Electrochemical Methods. *Advanced Science.* 2022, t. 9, n° 27, p. 2201380.
7. ADEME. *Piles et accumulateurs, les chiffres clés.* 2018. Aussi disponible à l'adresse : <https://www.screlec.fr/rapport-ademe-la-filiere-des-piles-et-accumulateurs-en-france-en-2018/>.
8. YOSHIO, Masaki; BRODD, Ralph J.; KOZAWA, Akiya. *Lithium-Ion Batteries : Science and Technologies.* Softcover reprint of hardcover 1st ed. 2009. New York : Springer, 2010.
9. NEUMANN, Julian; PETRANIKOVA, Martina; MEEUS, Maarten; GAMARRA, Javier D.; YOUNESI, Reza; WINTER, Martin; NOWAK, Sascha. Recycling of Lithium-Ion Batteries—Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling. *Advanced Energy Materials.* 2022, t. 12, n° 21, p. 2102917.
10. CHAGNES, Alexandre; POSPIECH, Beata. A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* 2013, t. 88, n° 8, p. 1191-1199.
11. DENG, Da. Li-ion batteries : basics, progress, and challenges. *Energy Science & Engineering.* 2015, t. 3, n° 5, p. 385-418.

12. HANICKE, Mikael; IBRAHIM, Dina; JAUTELAT, Sören; TORSCHT, Lukas; RIJT, Alexandre van de; LINDER, Martin; SCHAUFUSS, Patrick. Battery 2030: Resilient, sustainable, and circular. In : 2023.
13. MORDOR INTELLIGENCE. *Marché du recyclage des batteries lithium-ion - croissance, tendances, impact du Covid-19 et prévisions (2023-2028)*. 2023. Rapport de marché.
14. LV, Weiguang; WANG, Zhonghang; CAO, Hongbin; SUN, Yong; ZHANG, Yi; SUN, Zhi. Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018, t. 6, n° 2, p. 1504-1513.
15. OFFICE DES PUBLICATIONS DE L'UNION EUROPÉENNE. *Élimination des piles usagées*. 2020. Aussi disponible à l'adresse : <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=celex%3A32006L0066>.
16. RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE, MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT ET DES ÉNERGIES RENOUVELABLES. Cadre institutionnel et réglementaire, Agence nationale des déchets. 2001.
17. TORABIAN, Mohammad Mahdi; JAFARI, Mohammad; BAZARGAN, Alireza. Discharge of lithium-ion batteries in salt solutions for safer storage, transport, and resource recovery. *Waste Management & Research*. 2022, t. 40, n° 4, p. 402-409.
18. ROUHI, Hassan; KAROLA, Eero; SERNA-GUERRERO, Rodrigo; SANTASALO-AARNIO, Annukka. Voltage behavior in lithium-ion batteries after electrochemical discharge and its implications on the safety of recycling processes. *Journal of Energy Storage*. 2021, t. 35.
19. ROY, Joseph Jegan; SRINIVASAN, Madhavi; CAO, Bin. Bioleaching as an Eco-Friendly Approach for Metal Recovery from Spent NMC-Based Lithium-Ion Batteries at a High Pulp Density. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2021, t. 9, n° 8, p. 3060-3069.
20. ROISINE, Gauthier; CAPOBIANCO, Natan. *Le siècle de la cristallographie : de la diffraction des rayons X à la cristallographie (2/2)* [en ligne]. 2022. [visité le 2022-06-07]. Disp. à l'adr. : <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectroscopies/le-siecle-de-la-cristallographie-de-la-diffraction-0>.
21. *Laboratoire EMTT, Laboratoire matériaux du Groupe 6NAPSE, spécialisé dans les études métallurgiques et de traitement thermique*. [s. d.]. Aussi disponible à l'adresse : <https://emtt.fr/meb-edx-microscopie-electronique/>
22. *Laboratoire Dubois*. [s. d.]. Aussi disponible à l'adresse : <https://www.laboratoiredubois.ch/prestations/controle-des-materiaux/analyse-meb-edx-de-la-composition-chimique-des-metaux-et-ceramiques/>.
23. TRINH, Ngoc Duc. *Les batteries Lithium-ion à haute densité énergétique : nouvelle formulation et caractérisation de matériaux d'insertion substitués pour l'électrode positive*. 2016. Thèse de doct. Université du Québec à Montréal.
24. BROUWER, P. *Theory of XRF*. Almelo, Netherlands : PANalytical BV, 2006.

25. BAHALOO HOREH, N. ; MOUSAVI, S.M. ; SHOJAOSADATI, S.A. Bioleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using *Aspergillus nige*. *Journal of Power Sources*. 2016.
26. SILVERMAN, Michael P. ; LUNDGREN, Donald G. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. *Journal of Bacteriology*. 1959, t. 77, n° 5, p. 642-647. Disp. à l'adr. DOI : [10.1128/jb.77.5.642-647.1959](https://doi.org/10.1128/jb.77.5.642-647.1959).
27. DATABASE, JoVE Science Education. *Growth Curves : Generating Growth Curves Using Colony Forming Units and Optical Density Measurements* [JoVE (Journal of Visualized Experiments)]. Cambridge, MA : JoVE, 2023. Microbiology.
28. DZIURLA, Marie-Antoinette. *Contribution à l'étude de réactions à l'interface Bactérie-Minéral au cours de la lixiviation de minéraux sulfurés (pyrites) par Thiobacillus ferrooxidans*. 1995. Thèse de doct. Université Henri Poincaré, Nancy 1.
29. BERGEY, David H. ; HOLT, John G. ; KRIEG, Noel R. ; SNEATH, Peter H.A. *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology*. 9th. Baltimore/Philadelphia/Hong Kong etc. : Lippincott Williams & Wilkins, 1994. ISBN 0-683-00603-7.
30. BEVERIDGE, T. J. Mechanism of gram variability in select bacteria. *Research Article*. 1990.
31. XIN, Baoping ; ZHANG, Di ; ZHANG, Xian ; XIA, Yunting ; WU, Feng ; CHEN, Shi ; LI, Li. Bioleaching mechanism of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria. *Bioresource Technology*. 2009, t. 100, n° 19, p. 4608-4613.
32. *Comptage sur cellules de malassez et de thoma*. [s. d.]. Aussi disponible à l'adresse : <https://biobanque.univ-tours.fr/comptage-sur-cellules-de-malassez-et-de-thoma/>.
33. *Flame Photometer Models PFP7 and PFP7/C, Instruction Manual*. [s. d.]. N° 500 795/REV E/03-17. Aussi disponible à l'adresse : <https://pdf.directindustry.com/pdf/jenway/pfp7-pfp7-c/16350-472255.html>.
34. *PlasmaQuant PQ 9000 High-Resolution Array ICP OES, Operating Manual*. [s. d.].
35. GARCÍA, R. ; BÁEZ, A. P. Atomic absorption spectrometry (AAS). *Atomic Absorption Spectroscopy*. 2012, t. 1, p. 1-13.
36. XIA, Jin ; HUANG, Min ; PENG, Zhongdong ; HU, Guorong ; KE, Du ; JINGYAO, Zeng ; HAODONG, Su ; YANBING, Cao. Improving the high-voltage performance of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ by co-doping of zirconium and erbium. *Solid State Ionics*. 2021, t. 371, p. 115757. Disp. à l'adr. DOI : [10.1016/j.ssi.2021.115757](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115757).
37. NASERI, T. ; BAHALOO-HOREH, N. ; MOUSAVI, S.M. Bacterial leaching as a green approach for typical metals recovery from end-of-life coin cells batteries. *Journal of Cleaner Production*. 2019, t. 220, p. 483-492. Disp. à l'adr. DOI : [10.1016/j.jclepro.2019.02.006](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.006).
38. CHAGNES, A. ; ŚWIATOWSKA, J. (éd.). C. Ekberg, M. Petranikova. In : *Lithium Process Chemistry*. Amsterdam : Elsevier, 2015, p. 233-267.

39. N. Vieceli, C. A. Nogueira, M. F. C. Pereira, F. O. Durão, C. Guimarães, F. Margarido. *Journal of Environmental Management*. 2018, t. 228, p. 140.
40. W. Wang, W. Chen, H. Liu. *Hydrometallurgy*. 2019, t. 185, p. 88.
41. ZHENG, Rujuan ; ZHAO, Li ; WANG, Wenhui ; LIU, Yuanlong ; MA, Quanxin ; MU, Deying ; LI, Ruhong ; DAI, Changsong. Optimized Li and Fe recovery from spent lithium-ion batteries via a solution-precipitation method. *RSC Advances*. 2016. Disp. à l'adr. DOI : [10.1039/c6ra05477c](https://doi.org/10.1039/c6ra05477c).
42. GOVERNMENT OF ALGERIA. *Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels*. 2006. Published in the Official Gazette of Algeria.
43. ALAMGIR, Faisal. *Spectroscopie photoélectronique à rayons X Overview* [JoVE (Journal of Visualized Experiments)]. [s. d.]. Aussi disponible à l'adresse : <https://www.jove.com/v/10474/x-ray-photoelectron-spectroscopy?language=French>. Source : School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA.

Annexes

.1 Résultats du déchargement des LIBs

LIB	NaCl	Temps(heures)	1	2	3	4	5	6	7	8	24
Batterie	12%	Voltage (V)	3,34	1,57	0,92	0,76	0,6	0,54	0,48	0,41	0,08
Batterie	20%		3,81	3,47	1,78	1,4	1,14	1,08	0,9	0,74	0,5
Accumulateur	12%		3,84	3,74	3,7	3,57	3,5	0,6	0,5	0,4	0,4
Accumulateur	20%		3,84	3,74	3,7	3,57	3,5	0,8	0,6	0,5	0,5

TAB. 3 : Résultats du déchargement des LIBs

.2 Résultats de l'isolement bactérien

Temps (jours)	1	2	3	4	7	8	9	11
pH	1,8	1,9	2,02	1,95	2	2	2	1,6
Potentiel Redox (mV)	398	396	390	386	383	370	368	386,6
O2 dissous (mg/l)	6,98	6,93	7,9	8,18	7,91	7,67	9,25	8,25
Densité optique	0,05	0,094	0,1	0,13	0,15	0,15	0,147	0,239

TAB. 4 : Mesures de l'isolement bactérien

.3 Résultats des mesures sur les essais de biolixiviation

Essai/Temps (jours)	0	1	2	5	7	12	14	16
1	1,8	3,88	4,01	5,3	4,2	3,8	1	1,27
2	1,8	5,17	5,45	5,54	5,22	5,2	4,99	5,42
3	1,8	3,68	3,85	4,85	4,15	0,8	0,88	0,97
4	1,8	4,11	4,32	5,09	4,9	5,17	5,04	5,2
5	1,8	2,89	2,97	3,8	3	2,56	2,53	2,45
6	1,8	3,55	3,66	4,11	3,59	3,43	3,4	3,38
7	1,8	2,85	3,53	4,22	4,12	3,64	4,2	3,84
8	1,8	4,6	4,96	4,83	5,2	5,06	5,34	5,3
9	1,8	3,63	3,81	4,3	3,84	3,38	3,56	3,43
10	1,8	4,23	4,45	4,74	4,98	5,23	5,05	5,09
11	1,8	2,86	2,98	3,82	3,38	3,16	3,23	3,07
12	1,8	2,89	3,14	3,86	3,56	3,17	3,27	3,16
13	2,5	3,12	3,37	3,83	3,38	3,08	3,17	3,1
14	2,5	3,35	3,72	4,28	4,32	3,94	3,92	3,9

TAB. 5 : Evolution du pH des essais de biolixiviation sur les batteries mobiles

Essai/Temps (jours)	1	4	6	11	13	15
1	247	244	258	268	120	80
2	162,4	157,4	170	182,3	237	180
3	252,6	247	250	90	99	75
4	228	200,5	191	170	186,6	80
5	298	297,7	307,5	324,7	324,3	332
6	266,6	262,3	266,8	269,1	274,5	307,1
7	271,5	247,4	174	255,2	247,7	255
8	169,2	163,2	192	174,2	162	179,3
9	244,1	246,3	261,8	274	271,9	271,6
10	205,5	190	191	177,1	180,1	178,9
11	290,3	281,3	280,9	282	283,6	290,4
12	276,5	262	267,3	278,1	282,4	286,3
13	257,2	260,9	280,9	284,8	287,5	288,2
14	224	212	230,6	239,2	242,8	241,6

TAB. 6 : Evolution du potentiel redox des essais de biolixiviation sur les batteries mobiles

Essai\Temps(jours)	1	2	3	5	7	10	14
1	3,98	3,47	3,72	3,72	3,8	3,57	3,6
2	4,46	4,14	4,27	4,8	4,51	4,54	4,5
3	2,65	2,51	2,39	2,28	2,36	2,38	2,5
4	2,49	2,37	2,33	2,24	2,35	2,25	2,27
5	3,24	3,56	3,4	3,24	3,15	2,67	2,34
6	3,11	3,29	3,34	3,82	3,8	3,47	3,54
7	3,16	4,26	4,45	4,65	4,8	4,67	4,6
8	2,57	2,55	2,5	2,35	2,28	2,28	2,36
9	2,41	2,4	2,4	2,31	2,31	2,28	2,3
10	2,92	2,65	2,89	3,05	3,15	3,12	3,11

TAB. 7 : Evolution du pH des essais de biolixiviation sur les accumulateurs

Essai\Temps(jours)	1	2	3	5	7	10	14
1	239,8	252	250	252,4	256,3	262,8	272,2
2	220,1	218,6	207,7	177	205	211	215
3	321,8	325	330,8	335,5	329,9	331,5	335,8
4	275	331,5	332,1	334,3	333,6	336,9	320
5	327,4	247	270,5	278	285,5	330	342,4
6	294,4	276,3	255,2	254,5	261,5	271,2	291,6
7	286,8	227	205,5	194,6	191,2	199,1	213,5
8	320,6	320,2	321,6	328,4	331,6	331,8	353,1
9	330,9	326,7	327,4	328,7	327,2	330,2	355,6
10	302,8	313,1	302	287,4	280,8	286	311,1

TAB. 8 : Evolution du potentiel redox des essais de biolixiviation sur les accumulateurs

Essai\Temps (jours)	2	5	7	12	14	16
1	7,47	8,31	8,87	8,84	8,75	7,47
2	4,4	8,33	7,63	8,9	8,46	8,79
3	6,77	6,28	5,61	6,53	8,78	7,95
4	5,02	7,22	8,16	7,94	8,82	8,43
5	5,92	7,9	8,22	7,26	8,27	7,8
6	9,08	4,68	8,05	6,23	5,71	7,98

TAB. 9 : Evolution de l'oxygène dissous pour les essais de biolixiviation dynamiques sur les batteries mobiles (mg/l).

Essai/Temps(jours)	2	7	14	19
1	325	700	850	900
2	1225	1450	1550	1550
3	75	200	250	340
4	575	1150	1300	1250
5	425	650	925	980
6	260	400	500	660
7	225	550	750	740
8	1250	1450	1575	1500
9	125	280	300	380
10	775	1500	1575	1550
11	350	550	700	780
12	200	320	325	480
13	450	550	750	760
14	50	600	750	780

TAB. 10 : Mesures de la récupération du Lithium par photomètre de flamme pour les essais sur les batteries (ppm).

Essai	1	3	5	8	11	15
1	125	425	475	700	700	725
2	325	875	1050	1200	1200	1200
3	0	175	175	425	425	475
4	100	225	250	575	575	575
5	175	400	350	700	800	900
6	0	375	350	625	600	600
7	100	450	1125	1350	1425	1475
8	0	125	175	300	325	325
9	0	225	225	350	375	375
10	75	425	400	575	550	625

TAB. 11 : Mesures de la récupération du Lithium par photomètre de flamme pour les essais sur les accumulateurs (ppm).

.4 Rendement des essais de biolixiviation

Essai	Batteries	Accumulateurs
1	90	45,31
2	38,75	18,75
3	34	29,69
4	31,25	35,94
5	98	56,25
6	66	37,5
7	74	23,05
8	37,5	20,31
9	38	23,44
10	38,75	39,06
11	78	
12	48	
13	76	
14	78	

TAB. 12 : Rendement des essais de biolixiviation (%)

.5 Résultats du dénombrement bactérien

Temps (jours)	BEB (10^5 cellules/ml)	BEA (10^5 cellules/ml)
1	31	36
6	59	61
10	87	95
15	93	98

TAB. 13 : Dénombrement bactérien

.6 Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) est une technique qui mesure la composition élémentaire, la formule empirique, l'état chimique et l'état électronique des éléments qui existent dans un matériau. Les spectres XPS sont obtenus en irradiant un matériau avec un faisceau de rayons X tout en mesurant simultanément l'énergie cinétique et le nombre d'électrons qui s'échappent du haut de plusieurs nanomètres du matériau analysé (dans les 10 premiers nm, pour la cinétique typique énergies des électrons). En raison du fait que les électrons de signal s'échappent principalement des premiers nanomètres du matériau, XPS est considéré comme une technique d'analyse de surface [43].

Afin de réaliser une analyse quantitative de la composition élémentaire de notre black mass, plus précisément celle du lithium qui étant un élément très léger ne peut être analysé par les autres méthodes de caractérisation citées ci-dessus, une analyse de XPS a été réalisée au niveau du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE).

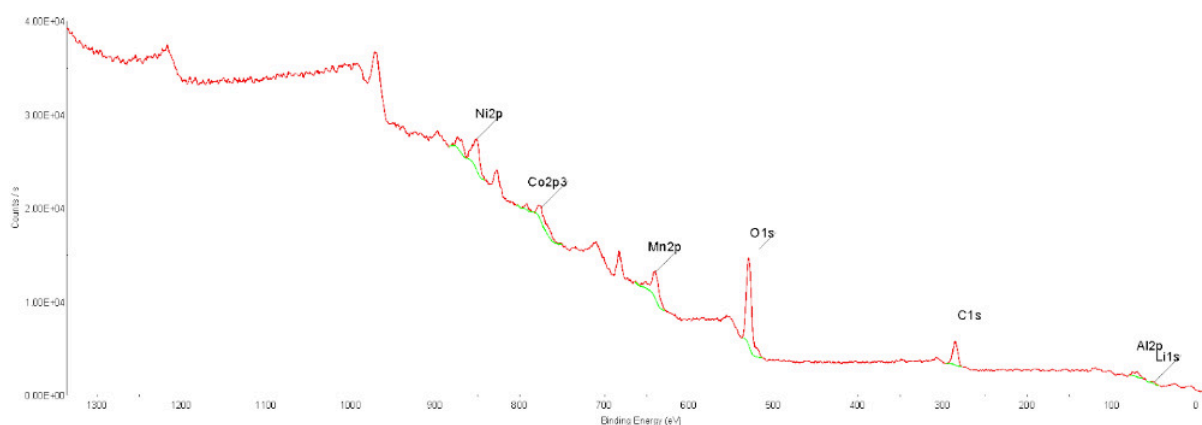


FIG. 30 : Spectre de l'analyse XPS

Elément	Masse %
Mn2p	4,12
O1s	36,7
C1s	23,16
Ni2p	4,14
Li1s	23,92
Co2p3	3,45
Al2s	4,52

TAB. 14 : Résultats de l'analyse XPS

.7 Résultats de la SAA

Essai	Temps (jours)	Ni (ppm)	Co (ppm)
1	1	881,746125	466,055875
	5	942,461875	521,869425
	10	989,61935	592,4246
	15	1075,053525	598,5126
2	1	961,4128	490,655875
	5	1238,718925	636,03805
	10	1330,3874	734,174875
	15	1509,129725	814,6853
3	1	708,40385	309,13035
	5	799,686575	381,468625
	10	875,300875	455,808325
	15	903,871875	474,697275
4	1	906,388525	481,306275
	5	963,102875	559,091425
	10	1062,88655	559,2461
	15	1155,59245	642,46305
5	1	912,871825	466,5853
	5	940,657425	542,46865
	10	1042,497175	642,461775
	15	1059,242275	659,1028
6	1	764,646525	414,685625
	5	881,565325	497,186025
	10	856,74685	493,870625
	15	1000,5259	533,163525
7	1	775,0646	433,303875
	5	834,135325	521,863025
	10	962,86745	519,246125
	15	987,921225	534,13745
8	1	903,9969	472,1353
	5	1059,246275	663,7468
	10	1384,131375	741,24455
	15	1463,102775	758,4137
9	1	631,460375	284,968625
	5	688,663575	359,146775
	10	764,660325	361,61145
	15	831,410625	359,16635
10	1	1062,8781	492,106275
	5	1134,2463	616,11455
	10	1206,354675	716,2428
	15	1348,790575	741,2447
11	1	738,746775	414,935625
	5	781,38615	458,31745
	10	909,1188	484,68855
	15	1009,0461	509,091125
12	1	634,091025	359,9697
	5	722,193625	441,131075
	10	874,968625	450,646075
	15	899,365525	456,3538
13	1	658,883025	434,131025
	5	758,3036	436,4968
	10	933,798625	437,38055
	15	984,03555	499,61435
14	1	716,386925	408,856275
	5	791,497175	491,746925
	10	956,6213	503,1353
	15	948,7188	500,0396

TAB. 15 : Résultats de la SAA.