

MISE EN ÉVIDENCE DU RISQUE CHIMIQUE ASSOCIÉ AU RETRAITEMENT DES PILES ALCALINES/SALINES ET CARACTÉRISATION DE LEUR COMPOSITION ORGANIQUE ET MINÉRALE

La demande en source d'énergie électrique portable progresse significativement chaque année. Si les batteries constituent, en termes de tonnage, l'essentiel de la production annuelle, la quantité unitaire de piles produites est considérable.

Considérées comme déchets non dangereux, les piles alcalines et salines déchargées sont collectées et stockées. Elles sont ensuite triées pour être broyées. Le zinc et le manganèse, qui composent les électrodes, font en général l'objet d'une attaque acide avant d'être affinés par électrolyse. Décrits par la profession comme des produits de composition uniquement minérale, des piles alcalines et salines d'origine diverse ont fait l'objet d'une caractérisation minérale et organique exhaustive. Ainsi, la présence, dans cette catégorie de piles, de composés particulièrement toxiques tels que le benzène et l'iridium a été mise en évidence. Les travaux, objet de cet article, ont pour principal objectif d'informer les professionnels du secteur que l'exposition chimique des opérateurs évoluant à proximité d'une unité de retraitement des piles n'est pas circonscrite aux particules de zinc et de manganèse. Il s'agira alors d'intégrer ces éléments d'information dans la conception des procédés et d'adapter les moyens de protection des salariés.

L'un des changements les plus remarquables observés ces dernières décennies chez les consommateurs est la prise de conscience de la nécessité de recycler les produits en fin de vie.

Si la sensibilisation de l'opinion publique pour la protection de l'environnement a contribué à faire évoluer la législation relative au retraitement des produits de consommation usagés, il a été indispensable de développer des

structures industrielles adaptées à cette demande.

Confrontés à la diversité des matières mises sur le marché, les industriels et les autorités légales ont mis en place des filières propres à la nature des composés à recycler. Certaines filières telles que la revalorisation des métaux et des matières plastiques sont, à ce jour, organisées. En revanche, d'autres sont beaucoup moins structurées. C'est le cas du secteur du recyclage des piles

- ☐ Pile
- ☐ Traitement des déchets
- ☐ Analyse chimique

► Fabien GÉRARDIN, Isabelle SUBRA
INRS, département Ingénierie des procédés

► Alain MASSON, Jean-Marie ELCABACHE,
Yves MORÈLE
INRS, département Métrologie des polluants

CLARIFYING THE CHEMICAL RISK ASSOCIATED WITH THE RECYCLING OF ALKALINE/SALINE ELECTRIC CELLS AND CHARACTERISING THEIR ORGANIC AND MINERAL COMPOSITION

Demand for portable energy sources continues to grow each year. Whilst batteries represent most of the annual production in tonnage terms, a considerable unit quantity of cells is produced.

Considered as non-hazardous waste, discharged alkaline and saline cells are collected for crushing. Zinc and manganese composing the electrodes are usually subjected to acid attack before being refined by electrolysis. In professional terms, alkaline and saline cells of varying origin are described as products of solely mineral composition and have been subjected to exhaustive mineral and organic characterisation. Presence of particularly toxic compounds, such as benzene and iridium, has thereby been revealed in this cell category. The main aim of the research described in this paper is to inform professionals in this sector that the chemical exposure of operators walking near to a cell recycling unit is not limited to zinc and manganese particles. These data should therefore be integrated into process design and means of protecting employees should be adapted in relation to them.

- ☐ Electric cell
- ☐ Waste treatment
- ☐ Chemical analysis

et des batteries, malgré le décret 99-374 qui contraint les fabricants, les importateurs et les distributeurs à reprendre puis à éliminer ces produits lorsqu'ils sont usagés.

Au-delà d'un aspect organisationnel, cette filière est confrontée au retraitement d'une grande variété de modèles de piles et de batteries. Considérés selon leur nature comme déchets dangereux ou comme déchets banals, ces produits relèvent d'une classification française définie par le décret 2002-540.

Rappelons que les piles et les batteries appartiennent à la famille des générateurs électrochimiques. Elles possèdent la propriété de fournir de l'énergie électrique à partir de réactions d'oxydo-réduction.

Les piles électriques ou générateurs primaires déchargent leur énergie de manière irréversible. Elles diffèrent, sur ce point, des accumulateurs ou générateurs secondaires qui peuvent, après décharge, subir les réactions inverses (recharge) si on leur fournit, de l'extérieur, de l'énergie électrique.

Le gisement des piles et des batteries mises annuellement sur le marché est dominé par la production de piles alcalines et salines (cf. *Tableau 1*) :

Depuis quelques années, 80 % des piles produites sont des piles alcalines contre 20 % de piles salines. La littérature décrit les piles alcalines et salines comme des produits de composition principalement minérale [1]. Majoritairement composées de zinc et de dioxyde de manganèse, les piles alcalines et salines diffèrent, notamment, par la nature de leur électrolyte : à base d'hydroxyde de potassium pour les alcalines et de chlorure d'ammonium pour les salines.

Toutefois, si les deux types de piles reposent sur le principe d'une réaction d'oxydoréduction entre le zinc et le dioxyde de manganèse, ils mettent en œuvre des réactions de décharge différentes [1] (cf. *Figure 1*). Les salines sont alors mieux adaptées pour des utilisations intermittentes alors que les alcalines alimentent des dispositifs qui nécessitent de la puissance.

Le dioxyde de manganèse est produit à partir de l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique et de sulfate

TABLEAU 1

Gisement annuel des piles et des batteries mises sur le marché
Annual resources of electric cells and batteries placed on the market

Piles	Batteries
Alcalines (762,7 MU, 21460 t).	Batteries portables
Salines (156,7 MU, 6836 t)	Lithium (29,6 MU, 1117 t)
Lithium (31,2 MU, 189 t)	Nickel - Métal hydrure (38 MU, 1195 t)
Zinc - air (31,8 MU, 68 t)	Nickel - cadmium (12,9 MU, 1327 t)
Argent (21,8 MU, 29 t)	Plomb (0,5 MU, 338 t)
Autres (0,45MU, 0,8 t)	Autres (0,06 MU, 1 t)
	Batteries non portables
	Plomb (9,7 MU, 159034 t)
	Nickel - cadmium (0,08 MU, 383 t)
	Autres (0,1 MU, 255 t)

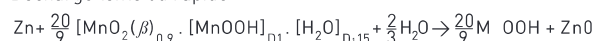
MU : million d'unités, tonnage produit annuellement – source ADEME 2005

FIGURE 1

Réaction de décharge des piles alcalines et salines
Alkaline and saline batteries discharge reaction

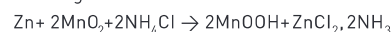
Piles alcalines

- Décharge lente ou rapide

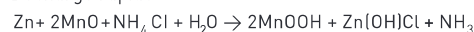


Piles salines (chlorure d'ammonium comme électrolyte)

- Décharge lente



- Décharge rapide



de manganèse. Le zinc est obtenu par électrodéposition ou par distillation [1]. Ces modes de fabrication leur confèrent un degré de pureté élevé. Afin d'assurer une bonne conductivité électronique ainsi qu'une absorption de l'électrolyte satisfaisante, le dioxyde de manganèse est mélangé avec du graphite (10 % en masse) et du noir d'acétylène (1 à 2 % en masse). Le graphite naturel est, pour une large part, issu de la décomposition de la matière organique contenue dans le calcaire lors du métamorphisme.

Jusqu'à cette dernière décennie, ces modèles de piles contenaient différents additifs minéraux afin, d'une part, de leur conférer de bonnes propriétés mécaniques et, d'autre part, de déplacer le potentiel de dégagement de l'hydrogène sur le zinc réduisant ainsi sa corrosion. Les additifs les plus utilisés étaient le cadmium, le mercure et le plomb en faibles quantités (0,01 à 0,06 % en masse). Ces substances ont principalement été remplacées par de l'indium.

Produites en quantité plus importante chaque année, ces piles sont recyclées dans des proportions qui progressent régulièrement. La réglementation environnementale actuelle impose leur collecte et leur retraitement dans les filières dédiées.

Même si ces piles sont considérées comme des produits de grande consommation avec lesquels le consommateur n'encourt pas de risque important, leur composition complexe rend leur recyclage difficile. Aussi banal soit-il, un déchet tel qu'une pile alcaline ou saline usagée peut être source de préoccupations pour les hygiénistes industriels lorsqu'elle entre dans le processus de recyclage. Ces déchets, collectés après utilisation, présentent un état de décharge (ou de charge) variable. Certains sont à l'état quasi neuf, d'autres sont, au contraire, entièrement déchargés.

Considérés comme déchets non dangereux, ces modèles de piles sont stockés et recyclés sans précaution particulière.

Peu abondante sur l'exposition professionnelle, la littérature fait part des travaux de Peltier [2] qui a mis en évidence une exposition importante des salariés au manganèse dans de nombreuses situations de travail, notamment lors de la conduite des unités de broyage.

Dans la démarche d'évaluation de l'exposition des opérateurs aux composés chimiques au cours de l'activité de broyage de ces produits, il est naturel et incontournable de prendre en considération l'exposition aux particules de manganèse ou de zinc. Il n'en est pas de même pour ce qui concerne l'exposition à d'autres composés minéraux, voire à des substances organiques.

La caractérisation exhaustive de la composition minérale et organique de piles alcalines et salines a été conduite préalablement à une évaluation de l'exposition chimique des opérateurs employés dans les unités de recyclage.

CARACTÉRISATION ORGANIQUE ET MINÉRALE DES PILES ALCALINES ET SALINES

La détermination de la composition organique et minérale a été établie pour cinq marques de piles alcalines (modèle 1,5 V - LR 20) et trois marques de piles salines (modèle 1,5 V - R 20). Neuves, ces piles proviennent du marché actuel mais ont des origines de fabrication différentes. La cathode et l'anode ont été caractérisées distinctement.

MÉTHODE D'ANALYSE DES COMPOSÉS ORGANIQUES

Compte tenu des procédés de fabrication de composés, tels que le noir d'acétylène ou le graphite contenus dans la partie cathodique des piles, la recherche de composés aromatiques a été privilégiée.

Après ouverture de la pile, la cathode et l'anode ont été séparées et environ 5 g de chaque partie ont été désorbés dans

10 mL de disulfure de carbone (CS_2), exempt de benzène. Le CS_2 semble être le solvant le mieux adapté avec des rendements d'extraction, pour les différents composés organiques, supérieurs à 90 % après cinq heures d'agitation mécanique.

Les composés organiques présents dans l'extrait ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse (CG) associée à un spectromètre de masse (SM) et quantifiés par CG associée à un détecteur à ionisation de flamme (FID).

À titre indicatif, l'anode et la cathode de chaque pile ont fait l'objet d'une quantification du carbone organique par la méthode d'analyse coulométrique développée pour l'analyse du carbone dans les particules diesel [3].

Cette méthode permet de doser le carbone sous les formes de carbone «organique» et de carbone «élémentaire» telles que définies par les conditions d'analyse décrites dans la méthode.

MÉTHODE D'ANALYSE DES COMPOSÉS MINÉRAUX

Pour chacune des piles, un échantillon de l'anode et de la cathode d'environ 1 g est minéralisé dans un mélange composé de 0,5 mL d'acide perchlorique (HClO_4), 1 mL d'acide chlorhydrique (HCl), 1 mL d'acide nitrique (HNO_3) et 10 mL d'eau distillée, avec jaugeage de la solution pour la recherche des éléments totaux.

Les éléments Be, Cr, Fe, Co, Ni, As, Cd, Pb, Sn, In et Hg ont été prioritairement recherchés.

La quantification des métaux a été effectuée par spectrométrie d'émission à plasma (ICP - appareil CIROS de la Sté SPECTRO). Ce système simultanément à visée axiale avec détection à transfert de charge de type CCD permet de mesurer l'intensité de chaque raie d'émission.

Le mercure a également été dosé après une minéralisation de l'échantillon en milieu oxydant acide. Le mercure (Hg^{2+}) obtenu est analysé par spectrométrie d'absorption (ou de fluorescence atomique) de la vapeur froide [4].

ÉVALUATION DE LA POLLUTION DANS LES ATELIERS DE TRAVAIL

Sur la base des travaux conduits en laboratoire, un recensement des différents composés organiques et minéraux présents dans les piles et une évaluation de la pollution aux différents postes de travail d'une entreprise retraitant les piles alcalines et salines ont été effectués. Ce site industriel a pour activité principale le broyage des piles alcalines et salines. Le broyeur à couteaux de 37 kW, équipé d'un dispositif de captage, assure une production de l'ordre de 800 kg.h⁻¹.

Durant trois jours, les prélèvements quotidiens à poste fixe ont été effectués, pendant une durée équivalente à un poste de travail, à proximité des zones occupées par l'opérateur en charge de la conduite de l'unité (cf. *Tableau II*).

TABLEAU II

Localisation des points de prélèvements à poste fixe à proximité de l'unité de broyage
Location of fixed station sampling points near to the crushing unit

Points de prélèvement	Localisation
1	Hall stockage
2	Proximité zone de remplissage big-bag
3	Proximité broyeur
4	Proximité séparateur magnétique
5	Ciel du broyeur
6	Zone de remplissage big-bag
7	Ciel du séparateur magnétique

ÉVALUATION DE MÉTHODES DE PRÉLÈVEMENT ET D'ANALYSE DES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS (COV)

Différents types de supports ont été employés au cours de la campagne afin de caractériser les composés présents sur le site et de les quantifier.

Les tubes Tenax® ont été utilisés pour identifier les substances organiques présentes dans l'atmosphère de travail. Sans être universels, ces supports de prélèvements ont la propriété de piéger un nombre important de composés organiques. Les prélèvements ont été effectués pendant une durée d'environ 180 min à l'aide d'une pompe dont le débit d'aspiration est régulé au voisinage de 200 mL.min⁻¹. L'analyse de ces tubes a été réalisée à l'aide de deux techniques analytiques :

- par spectrométrie de masse couplée à la désorption thermique et à la chromatographie en phase gazeuse ;
- par spectrométrie infrarouge couplée à la désorption thermique et à la chromatographie en phase gazeuse.

Des tubes contenant du charbon actif (réf. SKC 226.1) ont été utilisés pour quantifier les espèces organiques recensées [5]. L'échantillonnage de l'air a été réalisé pendant une durée d'environ six heures à l'aide de pompes délivrant un débit d'aspiration régulé de 200 mL.min⁻¹. Les tubes ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse après avoir été désorbés dans 1 mL de CS₂ (exempt de benzène).

Des tubes contenant une phase solide imprégnée de 2,4 dinitrophénylhydrazine (DNPH) permettent de doser spécifiquement les aldéhydes gazeux. Les prélèvements d'air ont été réalisés pendant une durée d'environ six heures à l'aide de pompes délivrant un débit d'aspiration régulé de 1 L.min⁻¹. Les tubes ont été désorbés dans 10 mL d'acétonitrile avant d'être analysés par chromatographie liquide à haute performance avec détection UV.

MÉTHODES DE PRÉLÈVEMENT ET D'ANALYSE DES AÉROSOLS MINÉRAUX [6]

Les aérosols émis dans les ambiances de travail contenant des métaux et des métalloïdes sont recueillis sur une cassette porte-filtre de 37 mm de diamètre contenant un filtre en fibre de quartz et seule la fraction inhalable est prélevée. L'échantillonnage de l'air a été effectué à un débit de 1 L.min⁻¹ pendant environ huit heures.

Seuls des prélèvements d'ambiance, répartis sur l'ensemble du site de broyage (cinq points) sur une période de travail de six heures, ont été effectués au cours de cette campagne.

À l'issue de l'échantillonnage, l'aérosol et les filtres sont dissous dans un mélange d'acides fluorhydrique et nitrique (3:2).

Par ailleurs, il est important de signaler que d'importants dépôts de matière sur les parois internes de la cassette de prélèvement nécessitent une dissolution de l'aérosol à même la cassette.

La quantification des métaux a été effectuée par spectrométrie d'émission à plasma (ICP, précédemment décrit).

MESURE DE LA TENEUR EN AMMONIAC ET EN MERCURE

Les mesures de concentrations en ammoniac dans l'atelier ont été réalisées à l'aide d'un analyseur infrarouge portable à lecture directe de marque Foxboro et de type Miran SapphIRe Serie 250A. Cet appareil précalibré permet de localiser les zones polluées sur l'installation et d'évaluer les teneurs ambiantes en ammoniac sur de courtes périodes.

Deux types de mesure des vapeurs de mercure ont été effectués à l'aide :

- d'un analyseur à lecture directe (marque Shawcity distribué par la société ARELCO) équipé d'une lampe UV avec une plage de mesures de 0 à 2000 µg.m⁻³ pour l'évaluation des expositions d'ambiance ;

- de prélèvements sur tubes Hydrar [7]. Les vapeurs de mercure sont piégées par adsorption sur de l'Hopcalite (mélange d'oxydes de manganèse et de cuivre) déposé sur un support de céramique (Hydrar). Les particules contenant du mercure sont collectées sur le tampon de laine de verre placé en amont du support adsorbant ou dans une cassette équipée d'un filtre en fibre de quartz placée en amont du tube. Pour l'analyse, l'Hopcalite et/ou les particules collectées sont solubilisées à froid en milieu oxydant acide. Le mercure (Hg²⁺) obtenu est analysé par spectrométrie d'absorption (ou de fluorescence atomique) de la vapeur froide.

RÉSULTATS ET COMMENTAIRES

CARACTÉRISATION DE LA COMPOSITION ORGANIQUE ET MINÉRALE DES PILES ALCAINES ET SALINES

Les résultats présentés sont des valeurs moyennes correspondant à l'analyse de trois échantillons (cf. Tableaux III et IV).

Alors qu'aucune référence bibliographique ne faisait état de la présence de composés organiques dans les différentes parties qui composent une pile, il a été mis en évidence que certaines piles alcalines pouvaient contenir des substances telles que du benzène. Localisé au sein de la cathode, le benzène n'est présent qu'à des teneurs de l'ordre de quelques ppm. Cependant, compte tenu des flux traités par les industriels et d'une valeur limite de moyenne d'exposition (VME) très basse (3,2 mg.m⁻³), il est probable que le risque d'exposition au benzène des opérateurs, évoluant à proximité d'un broyeur, ne soit pas négligeable.

Le benzène n'intervient d'aucune manière dans le fonctionnement d'une pile. Elaboré de manière très pure par électrolyse, le dioxyde de manganèse ne peut pas contenir de substances organiques. En revanche, la présence de benzène serait liée à la fabrication de certains graphites et noirs de carbone. Même si les procédés actuels de fabrication de ces composés garantissent l'absence de produits aromatiques, il est envisageable que certains fabricants de piles alcalines se soient approvisionnés

TABLEAU III

Concentration des principaux composés organiques identifiés dans les piles alcalines et salines (ppm massique)
Concentration of main organic compounds identified in alkaline and saline cells (mass ppm)

Type	Marque		Éléments					
			Carbone Organique (x 10 ⁻⁴)	Benzène	Toluène	Ethyl benzène	Xylènes	Hydrocarbures Aliphatiques
Alcalines	A	Cathode	0,6 (-)	4,7 [4,6 – 4,9]	0,3 (0,2 – 0,3)	2,5 (2,4 – 2,5)	4,3 (4,3 – 4,4)	NQ
		Anode	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	
	B	Cathode	0,6 (-)	< LD	1,3 (1,3 – 1,4)	< LD	0,7 (-)	NQ
		Anode	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	
	C	Cathode	1,0 (-)	< LD	0,4 (-)	0,2 (-)	1,5 (1,4 – 1,5)	NQ
		Anode	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	
	D	Cathode	0,9 (-)	5,7 (5,7 – 5,8)	< LD	2,6 (2,5 – 2,7)	9,6 (9,3 – 10,0)	NQ
		Anode	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	
	E	Cathode	1,3 (-)	2,8 (2,7 – 2,9)	< LD	< LD	< LD	NQ
		Anode	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	
Salines	A	Cathode	5,5 (5,1 – 5,9)	< LD	< LD	< LD	< LD	NQ
	D	Cathode	1,3 (-)	< LD	< LD	< LD	< LD	NQ
	E	Cathode	4,7 (4,0 – 5,1)	< LD	< LD	< LD	< LD	NQ

(x – x) : étendue

LD : limite de détection

NQ : non quantifiée

auprès de fournisseurs de graphite ou de noir de carbone exploitant d'anciens procédés.

Par ailleurs, les autres produits recensés tels que le toluène ou l'éthylbenzène ne présentent pas de préoccupation majeure en termes d'hygiène du travail. L'essentiel du carbone organique contenu dans ces produits est représenté par des hydrocarbures aliphatiques (> C 6).

La composition minérale des piles alcalines et salines indique la présence de zinc et de manganèse, des faibles teneurs en plomb et l'absence de mercure. Cependant, il est important de remarquer la présence d'indium, élément rare et particulièrement toxique, à des valeurs de l'ordre de 60 à 360 ppm massiques. Il sera indispensable de rechercher cet élément lors des campagnes de mesures sur site industriel.

De manière générale, les piles salines ne contiennent pas d'éléments organiques ou minéraux remarquables.

ÉVALUATION DE LA POLLUTION DANS LES ATELIERS DE TRAVAIL

L'analyse qualitative des COV a révélé la présence, aux différents points de prélèvement, de :

- 1,2 diméthoxyéthane (ou éthylène glycoldiméthyléther) ;
- benzène, toluène, xylènes, éthylbenzène, triméthylbenzènes ;
- butanol, acétone, acétaldéhyde.

Les prélèvements et les analyses de composés organiques (cf. *Tableau V*) aux différents postes de travail dans l'entreprise confirment la présence des substances contenues dans les piles alcalines préalablement analysées en laboratoire (benzène, xylènes, toluène, acétaldéhyde). Ces prélèvements révèlent une exposition chimique des opérateurs à d'autres composés tels que le 1, 2 diméthoxyéthane (ou éthylèneglycoldiméthyléther, EGDME).

Ces résultats mettent en évidence une exposition non négligeable des salariés,

évaluant à proximité de l'installation de broyage de piles, au benzène. En effet, les prélèvements réalisés dans le ciel du broyeur et dans la zone de remplissage des big-bags indiquent des concentrations en benzène élevées. Même si la durée d'exposition est courte (quelques minutes) en période de production normale, elle peut s'avérer importante en cas de dysfonctionnement de l'installation (bourrage, casse mécanique, etc).

De plus, ces résultats mettent en évidence la présence jusqu'à 38,5 mg.m⁻³ de EGDME appartenant à la famille des éthers de glycol. Ce produit a récemment été classé comme toxique pour la reproduction. Il n'existe pas, à ce jour, de VME. Cependant, à titre d'information, l'éthylène glycol monométhyl ether, dont la structure chimique est proche de l'EGDME, a une VME de 16 mg.m⁻³.

L'EGDME n'est pas utilisé dans la fabrication des piles alcalines et salines mais entre dans la composition de l'électrolyte des piles Li - MnO₂ à hauteur

TABLEAU IV

Concentration des principaux composés minéraux identifiés dans les piles alcalines et salines (ppm massique)
Concentration of main mineral compounds identified in alkaline and saline cells (mass ppm)

Type	Marque	Éléments	Carbone ($\times 10^{-4}$)	Fer	Plomb	Indium
Alcalines	A	Cathode	5,1 (-)	230 (210 – 250)	< LD	< LD
		Anode	< LD	< LD	< LD	360 (320 – 380)
	B	Cathode	8,5 (8,0 – 8,8)	530 (500 – 570)	< LD	< LD
		Anode	< LD	< LD	< LD	140 (120 – 150)
	C	Cathode	6,9 (-)	420 (390 – 450)	< LD	< LD
		Anode	< LD	< LD	300 (280 – 340)	60 (40 – 70)
	D	Cathode	6,1 (-)	600 (570 – 620)	< LD	< LD
		Anode	< LD	< LD	< LD	310 (300 – 330)
	E	Cathode	3,9 (3,0 – 4,2)	100 (70 – 110)	< LD	< LD
		Anode	< LD	< LD	200 (180 – 230)	100 (80 – 110)
Salines	A	Cathode	4,4 (4,1 – 4,7)	8500 (8300 – 8600)	< LD	< LD
	D	Cathode	9,5 (9,2 – 9,8)	2500 (2200 – 2600)	< LD	< LD
	E	Cathode	6,1 (-)	1200 (1000 – 1500)	< LD	< LD

(x – x) : étendue

LD : limite de détection

de 6 %. Malgré le tri manuel des lots contenant différents types de piles, il est fort probable qu'une certaine quantité de piles Li – MnO₂ soit broyée.

L'analyse minérale des aérosols indique des concentrations en métaux non négligeables, notamment en manganèse (cf. *Tableau VI*). Malgré la présence de dispositifs d'assainissement sur l'unité de broyage, on relève des teneurs en manganèse dans l'environnement de travail proches, dans certains cas, de 1,3 mg.m⁻³. Dans le cadre d'un broyage en voie sèche, il est en effet difficile de manipuler un résidu de broyage très sec et très pulvérulent sans répandre d'importantes quantités de poussières dans l'environnement.

L'indium, le plomb et le fer, identifiés lors des essais menés en laboratoire sur les fractions anodique et cathodique des piles alcalines et salines, sont présents dans l'aérosol à des teneurs

inférieures à la limite de détection de la technique analytique employée.

Les concentrations en ammoniac sont particulièrement élevées dans l'atelier et dans le champ proche du broyeur. Ces valeurs dépassent de manière préoccupante la VME et la VLE (valeur limite d'exposition) de ce produit. Au-delà de la toxicité de l'ammoniac, de tels niveaux de pollution rendent les postes de travail très inconfortables.

Le poste de broyage est particulièrement exposé aux particules de manganèse. À titre d'information, des mesures individuelles effectuées à ce poste indiquent des concentrations en manganèse nettement supérieures à la threshold limit value (TLV) américaine (0,2 mg.m⁻³), voisines de 2,8 mg.m⁻³.

En tout état de cause, les dispositifs de captage placés sur l'installation de

broyage, et notamment les systèmes de captage localisé des broyeurs, ne permettent pas, à eux seuls, de maintenir des niveaux d'exposition satisfaisants.

CONCLUSION

Considérées comme déchets non dangereux pour la population, les piles alcalines et salines sont à l'origine, au cours de leur recyclage, d'un risque chimique significatif pour les opérateurs. Ce risque est dû à la présence, dans les ambiances de travail, de composés gazeux et particuliers, de natures organique et minérale. Étape incontournable dans les procédés de retraitement de ces déchets, le broyage se révèle particulièrement émissif. Si l'exposition des salariés aux poussières de manganèse

TABLEAU V

Résultats des prélèvements de composés organiques à proximité de l'unité de broyage (mg.m⁻³)
Results of organic compound sampling near to the crushing unit (mg.m⁻³)

Points de prélèvement	Composés									
	1,2 diméthoxyéthane	Benzène	Toluène	Xylènes	Ethylbenzène	Triméthylbenzènes	Butanol	Acétone	Acétaldéhyde	Formaldéhyde
Hall stockage	< LD	0,1	0,2	0,2	0,1	< LD	0,2	NQ	< 0,05	< 0,05
Proximité zone de remplissage big-bag	< LD	0,1	0,2	0,2	0,1	< LD	0,3		< 0,05	< 0,05
Proximité broyeur	0,8	0,2	0,5	0,3	0,1	< LD	1,0		0,1	< 0,05
Proximité séparateur magnétique	< LD	0,1	0,2	0,2	0,1	< LD	0,3		< 0,05	< 0,05
Ciel du broyeur	14,8	0,9	5,8	3,1	1,3	< LD	4,2		0,3	< 0,05
Intérieur zone de remplissage big-bag	38,5	3,0	18,5	7,4	3,6	< LD	16,5		-	-
Ciel du séparateur magnétique	-	-	-	-	-	-	-		0,6	< 0,05
VME / TLV (mg.m ⁻³)	-	3,2	375	435	435	125	150	1800	180	0,6

LD : limite de détection

NQ : non quantifiée

était la préoccupation principale des hygiénistes industriels, ces travaux ont mis en lumière qu'il était indispensable de caractériser de manière précise et complète la composition des piles à retraiter. Une évaluation individuelle et exhaustive de l'exposition professionnelle est, elle aussi, une étape essentielle. Le manque de connaissance des produits recyclés a conduit les industriels du secteur à proposer des dispositifs de protections collective et individuelle partiellement ou, dans un certain nombre de situations, totalement inadaptés aux émissions de composés gazeux organiques et minéraux tels que le benzène, l'EGDME et l'ammoniac.

Par ailleurs, ces travaux devraient permettre aux industriels du secteur d'entreprendre une réflexion afin d'adapter leur procédé de traitement, tout comme les moyens d'assainissement de l'air, à la présence de composés organiques.

Si certains fabricants de piles ont mis en œuvre les moyens nécessaires pour réduire sensiblement la teneur de ces toxiques dans leur matière première, le gisement des piles usagées non traitées demeure très ancien. À ce titre, le risque d'exposition à des substances organiques dangereuses encouru par les opérateurs de ce secteur d'activité sera à intégrer à toute démarche d'évaluation de risque pendant de nombreuses années.

Reçu le : 05/10/2007

Accepté le : 19/10/2007

TABLEAU VI

Résultats des prélèvements à poste fixe des composés minéraux à proximité de l'unité de broyage (mg.m⁻³)

Results of fixed station, mineral compound sampling near to the crushing unit (mg.m⁻³)

Points de prélèvement	Éléments / composés		
	Manganèse	Zinc	Ammoniac
Hall stockage	0,3	0,1	60
Proximité zone de remplissage big-bag	0,1	0,1	60
Proximité broyeur	1,3	1,4	150
Proximité séparateur magnétique	0,3	0,1	60
Ciel du broyeur	411	88,8	1200
Intérieur zone de remplissage big-bag	LD	LD	LD
Ciel du séparateur magnétique	LD	LD	LD
VME / TLV	0,2	5	18

LD : limite de détection

BIBLIOGRAPHIE

[1] SARRAZIN C. – Piles électriques Piles au zinc. *Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie électrique* (2002), D3 320, pp 1-12.

[2] PELTIER A., ELCABACHE – Traitement des déchets des piles et accumulateurs usagés. Enquête dans des entreprises spécialisées, *INRS, Cahiers de Notes Documentaires* 192 (2003), pp. 5-19.

[3] <http://www.inrs.fr/metropol> :
fiche 038

[4] <http://www.inrs.fr/metropol> :
fiche 024

[5] <http://www.inrs.fr/metropol> :
fiche 012

[6] <http://www.inrs.fr/metropol> :
fiche 003

[7] <http://www.inrs.fr/metropol> :
fiche 079