

N.BENCHIHEUB⁽¹⁾, M.BERREHAIL⁽¹⁾, A. BENHAMIMID⁽¹⁾, E.LEBRAUD⁽²⁾, A.HANSALI⁽¹⁾,
Y.KALALACHE⁽¹⁾

IDENTIFICATION DE PHASE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X Du DIOXYDE DE MANGANESE RECUPERE D'UNE PILE SALINE USAGEE.

N.BENCHIHEUB⁽¹⁾, M.BERREHAIL⁽¹⁾, A. BENHAMIMID⁽¹⁾, E.LEBRAUD⁽²⁾, A.HANSALI⁽¹⁾,
Y.KALALACHE⁽¹⁾

(1) Département des sciences de la Matière, Université El-Bachir Elibrahimi, Bordj Bou Arreridj, Algérie.

(2) Laboratoire des fluorures, université de Maine, France

E-Mail :nadjet@gmx.fr

RESUME

Une analyse par diffraction des RX a été réalisée sur la poudre du MnO₂ recyclé ; Après l'avoir récupérée des piles saline Zn/MnO₂ usagées. Le recyclage a été effectué par la méthode d'hydrométallurgie. Dont le but est de voir le processus du changement de phase du MnO₂. La comparaison entre le spectre de DRX obtenu du MnO₂ recyclé et celui obtenu d'une pile neuve montre un spectre pratiquement similaire avec une différence d'intensité ; ce qui montre la possibilité de recharger le MnO₂ pour une nouvelle utilisation.

Mots clés : la phase Birnessite, la phase pyrolusite, DRX sur poudre, identification de phase.

1-INTRODUCTION

Notre étude est portée sur la caractérisation par diffraction des RX de la poudre du MnO₂ récupérée : d'une pile neuve, des piles usagées, ainsi recyclé dont le but est faire une identification des phases présentes dans le MnO₂ recyclé , déchargé; et nouvelle afin de faire une comparaison entre les spectres des trois échantillons.

Dans ces dernières décennies, beaucoup de recherches se concentrent sur la récupération, ainsi le recyclage des batteries Zn-MnO₂ usés est très important afin de minimiser le risque de pollution de l'environnement, et de récupération des produits de valeurs [1]; car les piles salines contiennent des métaux (du zinc et du manganèse) dont certains sont toxiques et nocifs pour l'environnement, et elles ne sont pas biodégradables. Ce sont des piles peu coûteuses à l'achat, mais

N.BENCHIHEUB⁽¹⁾, M.BERREHAIL⁽¹⁾, A. BENHAMIMID⁽¹⁾, E.LEBRAUD⁽²⁾, A.HANSALI⁽¹⁾, Y.KALALACHE⁽¹⁾

qui sont à usage unique. Elles peuvent être employées dans des utilisations intermittentes ne nécessitant pas une forte intensité : télécommande, réveil, sonnerie, poste de radio, etc.

Le recyclage des piles salines Zn/MnO₂ usagées (le Zn est utilisé comme pôle négative, appelé anode et le MnO₂ joue le rôle du pôle positive appelé la cathode)a été effectué par la méthode d'hydrométallurgie, Cette technique utilise peu d'énergie et ne pollue pas l'atmosphère par rapport à d'autres techniques telles que la pyrométallurgie [2].

2-PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. Protocole de récupération de la poudre du MnO₂ dans une pile neuve :

La collecte du bioxyde de manganèse est réalisée sur une pile saline de marque commerciale (**ZAIBA**) selon le protocole suivant :

- les piles sont démontées en découpant le godet de zinc et en séparant les différents constituants.
- La deuxième étape le bioxyde de manganèse usagé est soumis à un lavage avec de l'eau distillé.
- Le lavage à été répété plusieurs fois pour séparer le noir d'acétylène (NA) et pour faire dissoudre les différents sels NH₄Cl, ZnCl₂...etc. qui se trouvent dans le composite cathodique. Aussi, le lavage a été effectué plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une solution dont le pH neutre (la valeur obtenue est égale à 7,29).

La poudre de la pile neuve obtenu est ensuite séché pendant 24 heures.

2.3. Recyclage du bioxyde de manganèse MnO₂ :

Après lavage, le bioxyde de manganèse déchargé est soumis à une réaction chimique en milieu acide sulfurique (96%) par l'eau oxygéné selon, le protocole suivant [s] :

- Sous agitation, dans un bécher de 250 ml, la masse cathodique de MnO₂ déchargé est mis dans 10 ml d'acide sulfurique concentré pendant 15 minutes, ensuite on le soumit à un lavage avec l'eau distillé plusieurs fois, ensuite la masse est récupérée par filtration.
- Sous agitation pendant 45 minutes, 60 ml d'eau oxygéné (30%) est ajoutée à la masse récupérée, ensuite on le soumit à un lavage avec l'eau distillé plusieurs fois.
- Le bioxyde de manganèse recyclé est récupéré par filtration.

N.BENCHIHEUB⁽¹⁾, M.BERREHAIL⁽¹⁾, A. BENHAMIMID⁽¹⁾, E.LEBRAUD⁽²⁾, A.HANSALI⁽¹⁾, Y.KALALACHE⁽¹⁾

- Le bioxyde de manganèse recyclé obtenu est soumis à un séchage dans une étuve à 110°C pendant 24 heures.

2.4. Préparation de l'échantillon pour les rayons X

Une fois la poudre préparée par un broyage à la main de quelques minutes, puis tamisage entre 50 et 100 microns, il reste à la déposer sur un porte échantillon. La poudre de quantité qui varie entre 50 et 100 milligrammes, déposée sur le porte échantillon est pressée manuellement à l'aide d'une lame en verre de surface plane. Cette opération est nécessaire aux enregistrements aux rayons X fonctionnant en géométrie Bragg Brentano.

3. Enregistrement du diagramme

Le mode d'enregistrement le plus utilisé consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur. Les données brutes des profils de raies collectées dans un tel diffractomètre seront ensuite exploitées selon l'application envisagée. Les trois grandeurs les plus importantes sont : la position, l'intensité et la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction.

3.1. Condition d'enregistrement du diagramme du MnO_2

L'analyse radiocristallographique des échantillons à température ambiante dans un domaine angulaire 2θ de 10° à 126° avec un pas angulaire de 0.01° pour 60 heures du temps d'enregistrement a été réalisée à l'aide du diffractomètre Panalytical XPERT-PRO opérant sur la géométrie Bragg-Brentano, au laboratoire d'ICMCB (laboratoire de l'institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux au CNRS). Les caractéristiques techniques de ce système sont les suivantes :

La source de rayons X produit par une anticathode de cuivre et alimenté par un générateur fonctionnant sous 1800 W (45 k V, 40 mA). L'angle d'émergence du faisceau à la sortie du tube est de 6° .

La radiation $K\alpha_1$ du cuivre strictement monochromatique ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) est sélectionnée au moyen d'un monochromateur en germanium, courbé localisé avant l'échantillon. Ce dernier est placé au centre d'un goniomètre.

Un compteur de scintillation ultra rapide nommé 'X' celerator permet l'acquisition des données. Le compteur tourne d'un angle 2θ lorsque l'échantillon exécute une rotation de θ .

Le diffractomètre est associé à un ensemble informatisé, le système de diffraction exploité par le logiciel DiffractPlus (Eva) et Highscore.

4. RESULTATS ET DISCUSSION

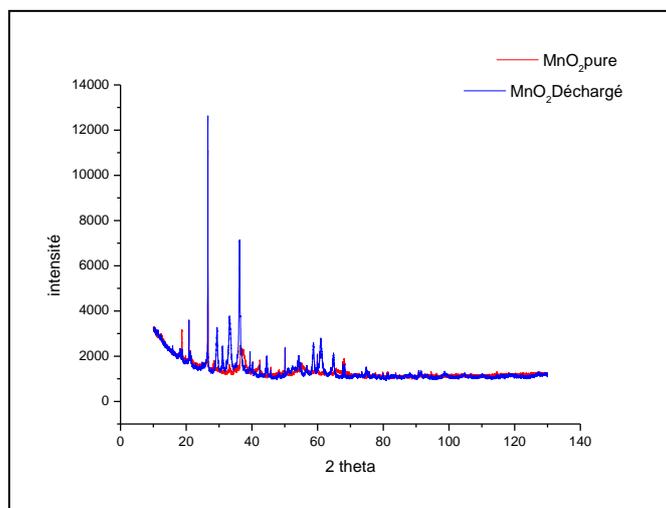
L'identification de phase a été réalisée par une recherche automatique avec les fiches ASTM dans la banque de donnée **PDF-4+** (contenant les éléments inorganiques et organiques) ; les résultats obtenus sont illustrés sur les figures ci-dessus :

En étudiant le spectre de DRX obtenu pour une pile neuve ; on distingue deux types de signaux : le premier très bien cristallisé qui revient au quartz et au FeO(OH) qui sont repérés par les pics les plus intenses et une autre partie de mauvaise cristallinité elle revient au MnO₂ avec des pics de faible intensité par rapport au pic le plus intense. Le bioxyde de manganèse contient quatre phases : la birnessite et la pyrolusite (β MnO₂) et la Ramsdelite (γ MnO₂) . La présence du quartz dans la poudre du MnO₂ peut être due à la nature du bioxyde de manganèse utilisé dans les piles, car il peut être trouvé sous forme naturelle, il est alors mélangé avec d'autres minerais tel que le quartz.

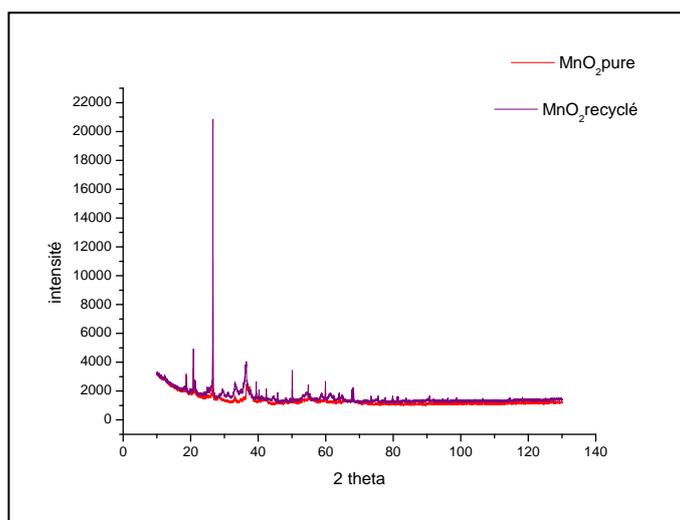
Pour le spectre de DRX du MnO₂ déchargée il présente des pics bien définis ; la poudre est donc bien cristallisée. Ce qui revient au quartz et au FeO(OH). Le spectre de diffraction montre aussi la diminution d'intensité revenant au MnO₂ et la présence du ZnMn₂O₄.

En examinant le spectre de diffraction par RX du MnO₂ d'une pile déchargée et le MnO₂ récupéré d'une pile rechargée on peut dire qu'ils sont différents dans des régions et similaires dans d'autres régions avec la différence en intensité ; par exemple pour le pic à **26.59°** ce qui correspond au quartz.

Pour la pile rechargée on observe un spectre de diffraction des RX pratiquement similaire à celui obtenu pour une pile neuve et on constate en plus de la présence du quartz et du FeO(OH) ; la présence de la phase Birnessite du MnO₂, et la présence aussi du ZnMn₂O₄, on voit que dans le spectre il y a deux types de pics : des pics bien définis correspondant au quartz et le FeO(OH) et des pics moins définis ce qui correspond au MnO₂ et le ZnMn₂O₄ de mauvaise cristallinité.



a)



b)

Figure 1 : spectres de diffraction du MnO₂ ; pure (en rouge), déchargé (en bleu) et recyclé (violet).

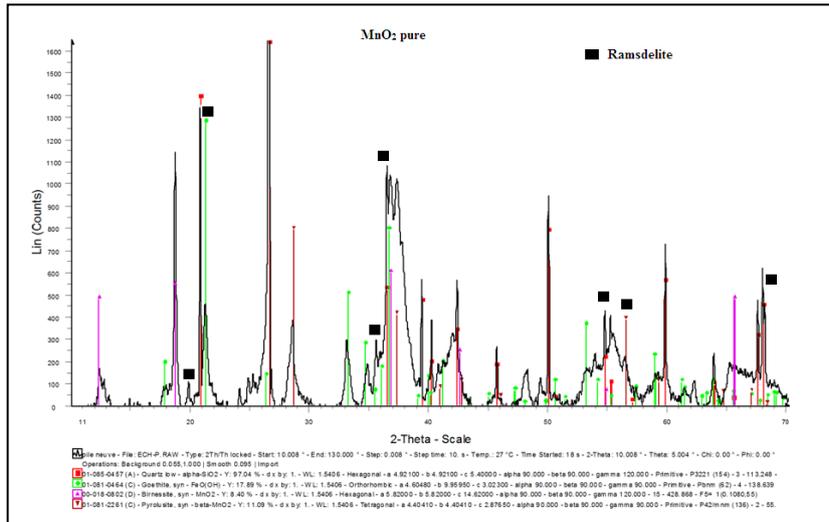


Figure 1 : identification de phase du MnO₂ pure

Présence du quartz, les deux phases du MnO₂ (pyrolusite et ramsdellite)

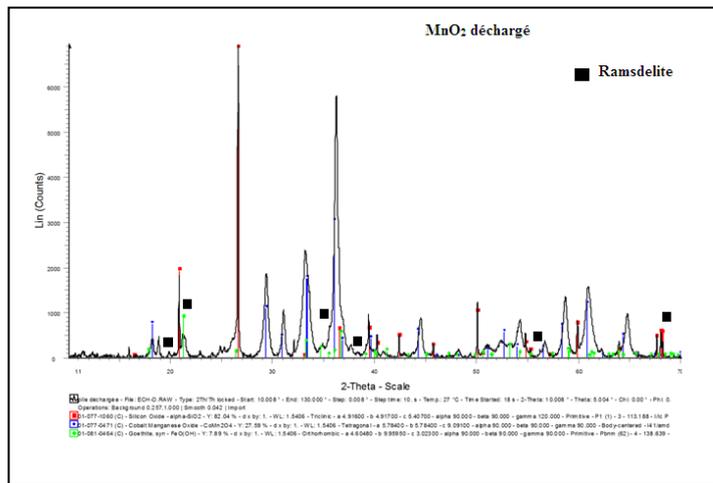


Figure 2 : identification de phase du MnO₂ déchargé

Présence du quartz, le ZnMn₂O₄, présence de la phase Ramsdellite du MnO₂ en faible intensité et absence des autres phases.

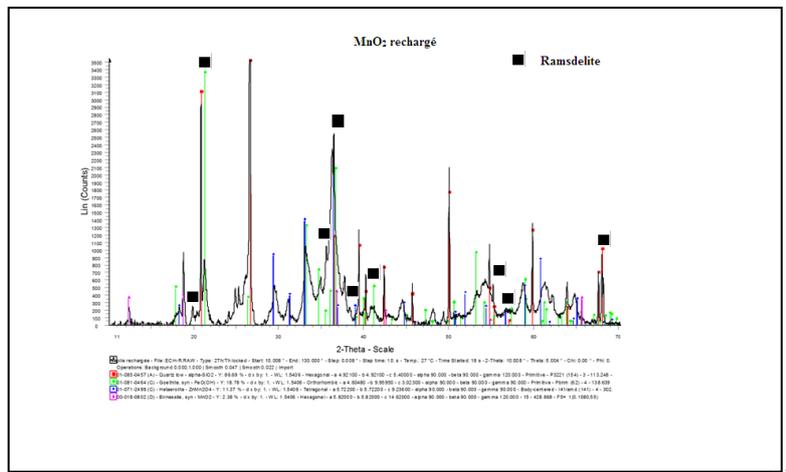


Figure 3 : identification de phase du MnO₂ rechargé

Présence du quartz, les deux phases du MnO₂ (Pyrolusite et Ramsdellite) et le ZnMn₂O₄

5. CONCLUSION

Ce travail porte sur une analyse radiocristallographique de bioxyde de manganèse recyclé des piles usagées et voir la possibilité de son réutilisation. Par comparaison avec le bioxyde de manganèse neuve et déchargé en étudiant les différentes phases présentent dans la poudre. Ces résultats obtenus par DRX sont aussi confirmé par des travaux d'électrochimie.

6. REFERENCES

- [1] R.Kerkour, L.Ouksel, N.chelali, , *les technologies du laboratoire*, 8, 36(2014).
- [2] A.BENHAMIMID *mémoire de master 2*, université de bordj Bou arreridj, p 55 , (2012).
- [3] Bricker. *Am. Mineral.* **50**, 1296 (1965).
- [4] M .Nogues, P.Poix, *J. Phys. Chem. Solids*, **21**, 172 (1961).
- [5] H.Amour, W.Denner, H. Schulz, *Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **35**, 550 (1979).
- [6] A.Bolzan, C.Fong, B.Kennedy J.Howard, *C.J. Aust. J. Chem.* **46**, 939 (1993).