

SYNTHÈSE DE RÉSINES ÉCHANGEUSES DE CATIONS FABRIQUÉES À PARTIR DE DÉCHETS PLASTIQUES

E. Ben Bnina, S. Dridi-Dhaouadi, F. M'henni

Faculté des sciences de Monastir, Dépt de chimie, Laboratoire de chimie industrielle appliquée et environnement

Des résines échangeuses de cations ont été synthétisées à partir de déchets plastiques à base de polystyrène. Le but étant de pouvoir utiliser un matériau peu coûteux afin d'adoucir une eau de réseau très dure (60°F) en vue de son utilisation domestique (machine à laver) et industrielle (eaux de chaudière, eaux de refroidissement).

Après sulfonation de ces matériaux plastiques des résines sous forme de gel ont été obtenues avec des capacités d'échange cationiques (CEC) allant de 11,5 à 16,5 méq/l selon la nature du déchet. Des tests d'adoucissement de l'eau de réseau par ces résines ainsi que, par comparaison, par une résine commerciale ont permis de réduire la dureté de 11,6 méq/l à 2-3 méq/l. Le résultat du dosage de la capacité utilisée a en outre permis de démontrer que ces résines présentaient une affinité particulière vis à vis des cations divalents responsables de la dureté alors que la résine commerciale retenait tous les cations présents sans distinction.

The objective of this work is to study the possible reuse of some plastic wastes mainly composed of polystyrene (yogurt packing and mug) as cationic exchangers. The resins, thus obtained, can be used as synthetic ion exchange resins (phenolic polymers as polystyrene).

Polystyrene wastes were sulfonated to obtain a strong acid cationic exchanger with an exchange capacity (CEC) varying from 11,5 to 16,5 meq/l depending on the waste. These samples as well as a commercial resin, for which the CEC is equal to 27 meq/l, were used for water softening, and enabled us to reduce the water hardness from 11,6 meq/l to 2-3 meq/l. A striking feature was that the synthesized resins had a particular affinity towards divalent cations, as the commercial resins removed both divalent and monovalent cations. These results show the possible use of the sulfonated polystyrene wastes for an economic water softening. Indeed, it can be of a great industrial and domestic interest to reduce in an economic way the hardness of the water feeding boilers or wash machine.

INTRODUCTION

Les résines échangeuses de cations à base de polystyrène sulfoné sont des matériaux très largement étudiés et ce, depuis les années cinquante. Ces résines ont vu leur développement s'intensifier au milieu des années 70 lorsqu'elles ont commencé à être utilisées comme catalyseurs acides dans plusieurs applications industrielles. Ainsi, leur activité catalytique et leur pouvoir acide ont fait l'objet de nombreuses études [1,2].

Récemment, Klingenberg et Seubert [3] ont mis en œuvre un nouveau et puissant type d'échangeur de cations à base de polystyrène-divinylbenzène sulfoacylate (PS-DVB) afin d'améliorer les performances chromatographiques de ce type d'échangeurs. Hart et coll. [4] ont quant à eux étudié les performances de résines de polystyrène sulfoné avec un taux de sulfonation plus élevé que le taux stœchiométrique qui est de un groupement acide par molécule de monomère de styrène ou de divinylbenzène. D'autres études [5] ont même montré la possibilité d'utiliser les résines de polystyrène imprégnées de colorants afin d'augmenter la capacité de rétention des métaux en solution aqueuse.

Tous les travaux récents effectués sur les résines échangeuses de cations à base de polystyrène dont les travaux de Kiseleva et coll. [6] ainsi que ceux de Naderi et coll. [7] ont eu pour but d'améliorer les performances de ces résines en termes de capacité d'échange, d'activité catalytique et de pouvoir de rétention de métaux en traces. Cependant, pour des applications industrielles simples, l'utilisation de résines à capacité d'échange modérée est souvent souhaitée. Ainsi, pour l'élimination de la dureté des eaux de refroidissement ou de chaudière, des résines peu coûteuses ayant des performances d'échange raisonnables sont suffisantes et économiquement attrayantes du point de vue industriel.

Ce travail s'insère donc dans ce cadre, et s'est fixé pour but de valoriser les déchets plastiques à base de polystyrène en vue de leur utilisation en tant qu'échangeurs de cations pour l'adoucissement de l'eau naturelle. La mise en œuvre

de ces résines à partir de déchets plastiques sulfonés, leur caractérisation physico-chimique et leur application dans l'adoucissement de l'eau ont fait l'objet de cette étude.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Déchets plastiques à base de polystyrène

Les emballages (blancs, crèmes, marrons et jaunes) des pots de yaourt, les gobelets plastiques blancs et le polystyrène expansé servant à protéger les objets fragiles lors de leur transport ont constitué les déchets plastiques à base de polystyrène sur lesquels ce travail a été fait.

Ces déchets ont été au préalable découpés et broyés avec un broyeur ménager afin d'obtenir des grains homogènes de diamètre moyen 0,5 mm.

Sulfonation du polystyrène

La sulfonation du polystyrène est faite dans le but d'avoir une résine échangeuse de cations fortement acide de type $R-SO_3H$. La sulfonation a été menée en réaction homogène dans un ballon tricol de 250 ml dans lequel 50 ml de chloroforme (Prolabo) et 2 g de polystyrène ont été introduits. La suspension a été agitée à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à dissolution totale des grains. Le ballon est muni d'un réfrigérant surmonté d'un tube desséchant et d'une ampoule de brome contenant un mélange de 50 ml de chloroforme et 4 ml d'oléum (SO_3/H_2SO_4 Prolabo) que l'on ajoute goutte à goutte au polystyrène dissous. Le mélange réactionnel ainsi obtenu est maintenu en agitation pendant 4 h à 65°C. Après refroidissement, on filtre sur un entonnoir contenant du coton afin d'éliminer les résidus noirs provenant de l'oxydation. Au filtrat ainsi obtenu, on ajoute 100 ml d'eau distillée et de la soude (Prolabo) 4N de façon à avoir un pH=4-5 tout en maintenant une agitation vigoureuse pendant 1h. On obtient ainsi deux phases l'une aqueuse et l'autre gélatineuse que l'on filtre sur buchner tout en lavant avec de l'eau distillée jusqu'à neutralité. Le gel obtenu est séché à l'étuve pendant une nuit à 110°C. Ce gel sera utilisé comme résine échangeuse de cations

On procède ensuite à un conditionnement acide afin de faire passer les sites échangeurs de cations sous forme H^+ . Pour cela, on met sur un entonnoir 1 g de résine placée sur un papier filtre et on verse lentement 18 ml d'acide chlorhydrique à 6 %. On lave ensuite à l'eau distillée chaude jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage devienne neutre (pH=5-6). La résine est ainsi prête à l'utilisation.

Mise en évidence de la sulfonation

Dans le but de vérifier que la sulfonation a bien eu lieu, deux types de caractérisations ont été faits :

– Une analyse par spectroscopie à infrarouge IR (spectrophotomètre Bruker) permettant de comparer le spectre IR du polystyrène brut avec celui du polystyrène sulfoné et de mettre en évidence les bandes d'absorption

caractéristiques du greffon.

– Un dosage acido-basique permettant de quantifier le nombre de sites échangeurs. Ce dosage est effectué selon le protocole suivant : 1g de résine est mis en suspension dans 50 ml de NaOH 0,25N. La présence d'un excès de soude par rapport au nombre attendu de sites échangeurs d'ions autorise à supposer que tous les sites libèrent des H^+ et passent sous forme de Na^+ . Le dosage du surnageant par HCl 0,25N permet de quantifier les OH^- résiduels et de calculer le nombre de sites sulfonés.

Application à l'adoucissement d'une eau

La résine a été testée par une expérience d'adoucissement de l'eau de réseau de Monastir (Tunisie) qui est une eau dure (60°F). L'expérience consiste tout d'abord à rincer 0,25 g de résine avec une petite quantité d'eau afin d'éliminer l'eau distillée contenue dans la porosité. La résine est ensuite introduite dans un bêcher avec 40 ml d'eau, la suspension est agitée pendant 15 mn puis filtrée sur un verre fritté afin de récupérer l'eau adoucie. Cette expérience a été menée avec chacune des résines synthétisées ainsi que sur la résine commerciale IRN-77 (Fluka) souvent utilisée pour l'élimination des cations présents dans les eaux naturelles.

La dureté de l'eau a été mesurée avant et après mise en contact avec les résines. Le dosage^[8] a été fait par titrage d'un échantillon de 25 ml d'eau avec de l'EDTA 0,02N en présence de 10 ml de solution tampon ammoniacal (pH=10) et 100 mg de noir d'Erichrome T.

Le dosage des protons récupérés lors de l'échange a permis de déduire la somme des cations retenus par la résine. Ce dosage a été effectué sur 10 ml d'eau adoucie avec une solution de NaOH 0,1N en présence de phénolphthaléine.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce qui suit, nous noterons les différentes résines de la façon suivante :

Tableau 1 : Notation des différentes résines utilisées

Type de résine	Notation de la résine
Emballages blancs des pots de yaourt	E-1
Emballages crèmes des pots de yaourt	E-2
Emballages jaunes des pots de yaourt	E-3
Emballages marrons des pots de yaourt	E-4
Polystyrène expansé	E-5
Gobelets blancs	E-6

Mise en évidence de la sulfonation

La comparaison entre les spectres des matériaux d'emballage et ceux des mêmes matériaux obtenus après sulfonation a montré dans chaque cas la présence des bandes caractéristiques du greffon sulfonate. La figure 1 montre l'exemple relatif à la résine (E-1). On peut voir sur le spectre de la résine sulfonée (B) l'apparition de

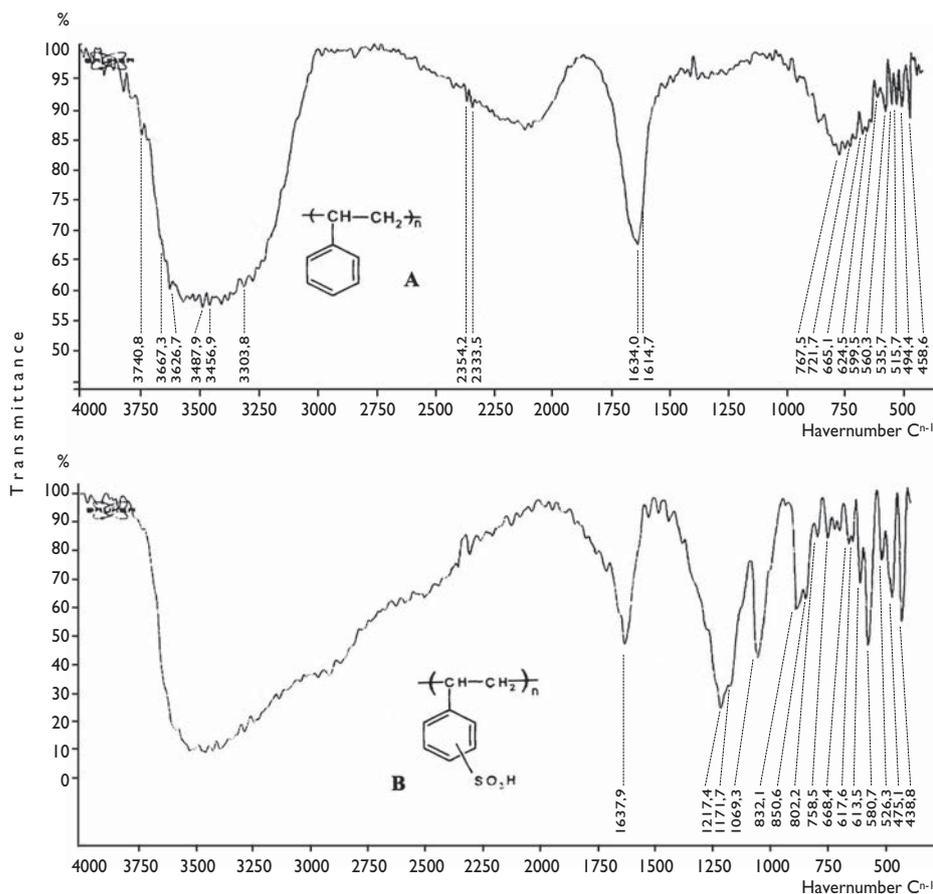


Figure 1: Spectres IR du polystyrène brut (A) et sulfoné (B)

quatre bandes caractéristiques attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons OH (3420,0 cm⁻¹), SO₂ symétrique (1039,6 cm⁻¹), SO₂ asymétrique (1170,0 cm⁻¹) et SO (700 cm⁻¹). Ces nouvelles bandes inexistantes sur le spectre IR du polystyrène non greffé (A) confirme l'introduction de la liaison SO₃H dans la structure.

Nombre de sites

La capacité d'échange cationique (CEC) des résines a été calculée à partir du dosage acide-base selon :

$$CEC = \frac{N_{NaOH_i} V_{NaOH_i} - N_{HCl} V_{HCl}}{m} \text{ en (méq/g)}$$

N_{NaOH_i} et V_{NaOH_i} étant respectivement la normalité en (méq/l) et le volume en (l) de la soude initialement ajoutée en excès, N_{HCl} et V_{HCl} étant respectivement la normalité en (méq/l) et le volume en (l) de HCl utilisé pour le dosage de la soude en excès et m la masse en (g) de la résine utilisée.

Le tableau 2 résume les valeurs des capacités d'échange des différentes résines synthétisées et de la résine commerciale IRN-77. On remarquera que les capacités

Tableau 2 : Capacité d'échange cationique des différentes résines							
Résine	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	IRN-77
CEC (méq/g)	12,5	11,5	16,5	13,5	16,5	15,0	27,0

d'échange de toutes les résines à base de déchets plastiques sont du même ordre de grandeur, environ la moitié de celle de la résine IRN-77.

Application à l'adoucissement de l'eau

La dureté ou titre hydrotimétrique (TH) de l'eau est définie comme étant

$$TH = [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$$

la concentration des éléments étant exprimée en méq/l, en °F ou encore en ppmCaCO₃.

La dureté est calculée de la façon suivante :

$$TH = N_{EDTA} V_{EDTA} / V$$

avec :

V_{EDTA} le volume d'EDTA en (ml) de normalité N_{EDTA} = 0,25N utilisé pour doser la dureté et V le volume de la prise d'essai en (ml).

Le tableau 3 (page suivante) résume le résultat de l'adoucissement de l'eau potable de Monastir par les différentes résines.

Ces résultats montrent l'aptitude de ces résines à adoucir une eau naturelle. Les pHf de l'eau après adoucissement montrent clairement que l'échange entre les cations de l'eau et les protons des résines a eu lieu. Au vu des duretés retenues, les résines synthétisées sembleraient présenter des performances équivalentes. La résine com-

Tableau 3 : Résultats du traitement de l'eau les différentes résines

Résine	pH _i	TH _i (méq/l)	pH _f	TH _f (méq/l)	Dureté retenue (méq)
E-1			1-2	3,20	0,336
E-2			1-2	2,00	0,384
E-3			1-2	3,52	0,323
E-4	7-8	11,6	2-3	1,68	0,396
E-5			1,5-2	2,08	0,380
E-6			1-1,5	2,00	0,384
IRN-77			1,2	0,00	0,465

Les indices i et f se réfèrent respectivement à l'état avant (initial) et après (final) l'adoucissement de l'eau

merciale (IRN-77) quant à elle élimine totalement (TH_f=0), dans les mêmes conditions expérimentales, la dureté de l'eau de robinet.

Les résultats du dosage, par la soude, des protons libérés par les différentes résines lors de l'adoucissement de l'eau sont donnés dans le tableau 4. Ce dosage permet de calculer la somme totale des cations retenus par la résine de la façon suivante :

$$\sum \text{cation retenus} = \left(\left[\frac{100V_{\text{NaOH}} N_{\text{NaOH}}}{V} \right] + \text{TAC} \right) V_0 \text{ en (méq/g)}$$

avec :

V_{NaOH} en (ml) le volume de NaOH de normalité N_{NaOH} = 0,1N,

V en (ml) le volume de l'eau adoucie sur laquelle a été fait le dosage,

V₀ = 40ml le volume d'eau de robinet qui a subi l'adoucissement

et TAC le titre alcalimétrique complet de l'eau avant son adoucissement (TAC=[OH⁻]+[CO²⁻]+[HCO³⁻]), égal à 3 méq/l : la valeur du TAC de l'eau (dosé par un acide) doit être ajoutée dans le calcul de la somme des cations car les bases de l'eau consomment une partie des protons libérés par la résine qui ne peuvent donc pas être dosés par la soude.

Tableau 4 : Résultats de l'élimination des cations de l'eau par les résines

Résine	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	IRN-77
Capacité utilisée (méq)	0,280	0,320	0,320	0,460	0,560	0,480	0,800
Capacité disponible (méq)	3,125	2,875	4,125	3,375	4,125	3,750	6,750

Les résultats donnés dans le tableau 4 montrent cette fois que toutes les résines n'ont pas les mêmes aptitudes à retenir les cations majoritaires de l'eau (les capacités utilisées étant différentes). Ces derniers sont Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ et K⁺. Dans le cas de la résine commerciale IRN-77, la capacité utilisée (0,800 méq) représente la somme des cations initialement présents dans l'eau c'est à dire 20 méq/l. La dureté de l'eau de robinet étant de 11,6 méq/l (tableau 3) alors [Na⁺]+[K⁺] = 8,4 méq/l. Comme les duretés finales de l'eau après son adoucissement par les résines sont toutes du même ordre de grandeur (2-3 méq/l) alors on peut supposer que ces résines, contrairement à la commerciale, n'ont pas la même affinité vis à vis des cations monovalents. Il est à remarquer que leurs capacités disponibles sont en moyenne 4 à 5 fois plus élevées que la concentration de cations à retenir.

CONCLUSION

Les résines synthétisées à partir de déchets plastiques semblent donc présenter un intérêt certain dans l'élimination de la dureté d'une eau de robinet. Cette dureté cause en effet de nombreux dégâts domestiques dus à l'entartrage des installations domestiques telles que les machines à laver ou autres ainsi que les installations industrielles telles que les chaudières, les échangeurs de chaleur, etc. Par leurs faibles coûts, puisque sans purification particulière, ces résines présentant des CEC intéressantes (tableau 2), rendent leur utilisation domestique et industrielle financièrement attractive.

Une étude expérimentale de réticulation est en cours afin d'obtenir des résines sous forme de grains plus faciles à manipuler que la forme gel dans laquelle elles sont actuellement. Une estimation économique sera alors proposée afin de valider le choix de la valorisation des déchets plastiques à base de polystyrène comme échangeurs d'ions.

E. Ben Bnina, S. Dridi-Dhaouadi, F. M'henni

Faculté des sciences de Monastir,

Département de chimie,

Laboratoire de chimie industrielle appliquée et environnement, avenue de l'Environnement, 5000 Monastir, Tunisie.

E-mail : Sonia.Dridi@fsm.rnu.tn

Références bibliographiques

- [1] Infrared spectroscopy of ion exchange resins. Determination of amino acids ionic form in the resin phase. Vladimir F. Selemenev, Andrei A. Zagorodni. *Reactive & Functional Polymers* 39 (1999) 53-62
- [2] Sulphonated polystyrene resins:acidities and catalytic activities. Rhodes C.N., Brown D.R., Plant S., Dale J.A. *Reactive & Functional Polymers* 40 (1999) 187-193
- [3] Sulfoacylated polystyrene-divinylbenzene copolymers as resins for cation chromatography. Influence of capacity on resin selectivity. Klingenberg A. et Seubert A. *Journal of Chromatography A*, 804 (1998) 63-68
- [4] Sulfonated poly(styrene-co-divinylbenzene) ion exchange resins : acidities and catalytic activities in aqueous reactions. Hart M., Fuller G., Brown D.R., Dale J.A., Plant S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 182-183 (2002) 439-445
- [5] Comparison of chelating ion exchange properties of dye coated cellulose and polystyrene substrates for the separation and determination of trace metals from aqueous media. Sutton R.M.C., Hill S.J., Jones P. *Journal of Chromatography A*, 739 (1996) 81-86
- [6] Ion-exchange properties of hypercrosslinked polystyrene impregnated with methyl-orange. Kiseleva M.G., Radchenko L.V., Nesterenko P.N. . *Journal of Chromatography A*, 920 (2001) 79-85
- [7] Solvation of exchangeable cations in sulfonated polystyrene ion-exchange resins: an ESR study. Naderi M., Dale J.A., Parkes G.M.B., Brown D.R. *Reactive & Functional Polymers* 51 (2002) 25-31
- [8] L'analyse de eaux : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer. Rodier J. Dunod technique ISBN 2-04-001466-7 (1976)