

ÉCHANGEURS D'IONS

Le candidat exposera les principes de l'échange d'ion sur résine, et ses applications

Un échangeur d'ions est un solide comportant des groupements fonctionnels ionisés, fixes, porteurs de charges positives ou négatives et des ions mobiles de signe contraire échangeables avec d'autres provenant d'une solution. Pour accélérer ces échanges, la surface de contact entre la solution et le solide doit être la plus grande possible. Aussi est-ce sous forme de grains très fins que les échangeurs d'ions sont utilisés.

La première observation scientifique du phénomène d'échange d'ions a été faite en 1845 par deux chimistes anglais H. S. M. Thompson et J. Spence. Étudiant le mécanisme de la fertilisation des sols par le sulfate d'ammonium, ils constatèrent qu'en faisant passer une solution de ce sel dans une colonne de verre remplie de terre l'ammonium était absorbé et la solution contenait du sulfate de calcium: il y avait eu échange entre les cations calcium de la terre et les cations ammonium de la solution. Une étude semblable fut entreprise en 1850 par J. T. Way, qui montra la généralité du phénomène et remarqua que les quantités de cations échangés entre le solide et la solution sont équivalentes, et que certains ions sont plus fixés que d'autres. Toutefois, la première application pratique date de 1905, lorsque R. Gans, en Allemagne, prouva qu'il était possible d'« adoucir » les eaux naturelles, c'est-à-dire de remplacer les ions calcium et magnésium qu'elles contiennent par des ions sodium au moyen d'échangeurs naturels du type aluminosilicate ou zéolite. Par la suite, des zéolites artificielles furent réalisées. Pendant les trente années qui suivirent, ce procédé fut utilisé dans le monde entier pour l'adoucissement des eaux. Ces composés présentant de nombreux inconvénients, à la fois sur le plan théorique (complexité des phénomènes et souvent manque de reproductibilité), et sur le plan pratique (instabilité en milieu acide), leurs applications furent et demeurent restreintes. En 1934 apparurent des échangeurs artificiels de nature organique (charbon sulfoné de Liebknecht en Allemagne, résines phénolformol de I. B. A. Adams et E. L. Holmes en Grande-Bretagne). La première installation industrielle de déminéralisation d'eaux naturelles à utiliser ces composés fut inaugurée en Grande-Bretagne en 1937.

Une grande étape dans le domaine des échangeurs d'ions fut celle de 1942 avec la synthèse, aux États-Unis, par G. F. D'Alelio, des résines de polystyrène sulfoné échangeuses de cations, bientôt suivie, en 1949, de la synthèse des résines échangeuses d'anions à réseau polystyrénique par McBurney. Ces hauts polymères synthétiques possèdent de remarquables propriétés de résistance à l'action aussi bien des acides et des bases que des oxydants et des réducteurs, et ont conduit à la fabrication de ce que l'on appelle les «résines échangeuses d'ions», dont les caractéristiques reproductibles ont permis d'atteindre une connaissance précise des phénomènes mis en jeu au cours des échanges, en même temps qu'un développement considérable était donné aux applications.

La principale application des échangeurs d'ions reste l'épuration de l'eau, dont les civilisations techniques sont des consommateurs insatiables. D'autres applications importantes sont la récupération de certains composés ioniques dans des milieux complexes, tels que les jus de fermentation, les solutions d'attaque de minerais. On a pu réaliser au moyen des échangeurs d'ions des séparations très difficiles qui étaient pratiquement impossibles par les autres méthodes: lanthanides, composés transuraniens, aminoacides, sucre, isotopes.

I Résines échangeuses d'ions

Actuellement, on utilise presque exclusivement des hauts polymères comportant un réseau hydrocarboné sur lequel sont greffés des groupements fonctionnels ionisés ou ionisables qui confèrent à la résine la propriété d'échangeur.

Le type le plus important est constitué d'un copolymère de styrène et de divinylbenzène dont la structure est représentée schématiquement sur la figure (voir document «résine du type sulfonate»). La présence de divinylbenzène, qui crée des « ponts » entre les chaînes linéaires de polystyrène, est indispensable et constitue l'« invention » de D'Alelio, car le polystyrène linéaire, s'il est insoluble dans l'eau, devient soluble une fois fixés les groupements fonctionnels sulfonate $-\text{SO}_3^-$. En revanche, le copolymère, bien que perméable, est rigoureusement insoluble. De très

nombreuses installations industrielles de traitement des eaux par ces résines fonctionnent depuis des décennies, avec des pertes en résine sulfonate négligeables.

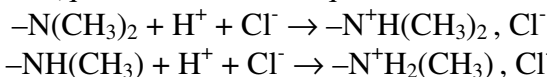
On distingue deux catégories de résines selon le signe de la charge portée par le groupement fonctionnel ionisé, lié à la résine.

Dans les *résines échangeuses de cations*, les groupements fonctionnels ionisés sont des anions :

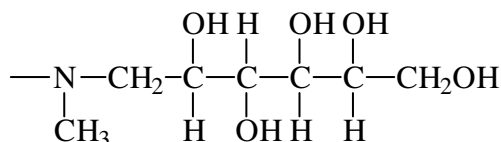
- sulfonate $-\text{SO}_3^-$
- carboxylate $-\text{CO}_2^-$
- aminodiacétate $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)_2$
- phosphonate $-\text{PO}_3^{2-}$
- amidoxine $-\text{C}(\text{NH}_2)(\text{NOH})$
- aminophosphonate $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{PO}_3^{2-}$
- thiol $-\text{SH}$

Dans les *résines échangeuses d'anions*, ce sont des cations:

- triméthylammonium $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$
- diméthylhydroxyéthylammonium $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{CH}_3)_2^+$
- amines tertiaire et secondaire (qui ne sont ionisées qu'en milieu acide), par exemple :



– N-méthylglucamine, résine échangeuse d'anions, spécifique du bore par la chaîne sorbitol fixée sur le groupement aminé :



Les résines oxydoréductrices sont des résines qui comportent un groupement capable de réaliser une oxydation ou une réduction. On connaît, par exemple, une résine à groupements hydroquinone capable de réduire l'oxygène dissous dans l'eau (lequel est responsable de la corrosion des alliages ferreux). Pour être hydrophiles, ces résines comportent également des groupements fonctionnels ionisés, en général cationiques, de sorte qu'elles sont aussi échangeuses d'anions. La structure d'une telle résine est représentée par la figure ([voir document](#) « résine oxydoréductrice et échangeuse »).

On peut considérer qu'il existe, à l'intérieur d'un grain de résine humide, une solution dont le soluté est constitué par les groupements fonctionnels. Ainsi, dans le cas d'une résine sulfonate sous forme H^+ ([voir document](#) « grain de résine »), les anions SO_3^- sont fixes, liés à la résine, et les protons H^+ sont libres de se déplacer à l'intérieur du grain, mais ne peuvent le quitter, l'intérieur du grain devant rester électriquement neutre globalement (en conséquence, l'eau extérieure n'est pas acide).

Une quantité donnée de résine contient un nombre déterminé de groupements fonctionnels, nombre qui exprime sa *capacité d'échange*. Les unités les plus utilisées pour mesurer ces capacités sont le milliéquivalent par gramme et le milliéquivalent par millilitre. Le milliéquivalent (meq) par gramme s'applique à la résine séchée, sous une forme et dans des conditions bien définies. Par exemple, on dira d'une résine sulfonate qu'elle a une capacité de 5 meq/g de résine pesée sous forme H^+ après séchage à poids constant à 110 °C. Ainsi, 1 g de résine peut fixer 5 millimoles de H^+ , 2,5 millimoles d'un cation bivalent tel que Ca^{2+} , Mn^{2+} , etc. C'est la grandeur la plus reproductible et la plus utilisée au laboratoire.

Le milliéquivalent par millilitre de résine humide, c'est-à-dire gonflée d'eau, est une grandeur moins reproductible que la précédente, mais plus commode pour évaluer la capacité d'une installation de volume donné.

Le tableau ([voir document](#) « capacité d'échange d'une résine ») rassemble quelques valeurs de capacité d'échange. Elles montrent que l'intérieur des résines humides équivaut à des solutions

très concentrées, plusieurs fois molaires en général.

Le pourcentage de divinylbenzène du copolymère est appelé taux de pontage. On le désigne par la lettre X suivie de la valeur de ce pourcentage. Une résine X8 par exemple a un réseau macromoléculaire renfermant 8 % de divinylbenzène. Pratiquement, ce taux de pontage est compris entre 4 et 12. La quantité d'eau absorbée par une résine est d'autant plus faible que le réseau macromoléculaire est plus serré, donc que le taux de pontage est plus grand. Un taux de pontage d'au moins 8 % est nécessaire pour avoir un polymère suffisamment rigide. Mais l'augmentation du taux de pontage diminue la cinétique des échanges, ainsi que le diamètre des pores: pour un taux de pontage de 10 %, celui-ci devient de l'ordre de 1,5 nm, de sorte que des phénomènes d'exclusion d'espèces volumineuses peuvent survenir. Le compromis adopté correspond à un taux de pontage de 8 % pour les résines classiques de type gel.

Actuellement, les polymères macroporeux sont de plus en plus utilisés; ils ont un taux de pontage très élevé et ils sont synthétisés en présence d'un « porogène ». Il s'agit d'un composé qui est soluble dans le monomère mais insoluble dans le polymère: il en résulte la formation de pores de grandes dimensions qui ont pour conséquences un transfert de masse rapide; par ailleurs, ces polymères sont rigides et les variations de gonflement sont très faibles. Les polymères macroporeux, dont la structure est très hétérogène, puisqu'elle comporte des pores, comportent des régions fortement réticulées (qui délimitent les pores), des régions microporeuses (gels) à l'interface entre le pore et les parois fortement réticulées de celui-ci.

Les polymères échangeurs d'ions ont de nombreux avantages.

Ils présentent une répartition granulométrique très étroite associée à une fine granulométrie (jusqu'à $6 \pm 0,5 \mu\text{m}$). Leur résistance mécanique est suffisante pour avoir des vitesses linéaires de $0,2-0,3 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ (dans le cas des polymères macroporeux). Ils ont un transfert de masse rapide pour les résines macroporeuses, permettant d'atteindre des efficacités de 100 000 plateaux théoriques par mètre et une excellente résistance aux solutions aqueuses dans le domaine de pH 0-14. Une très bonne reproductibilité et une longévité importante rendent possible d'effectuer au moins 20 000 analyses d'acides aminés sur une même colonne (les pertes de performances sont attribuées à la présence de contaminants dans les échantillons ou dans les phases mobiles, en particulier de particules en suspension, et non aux séparations elles-mêmes).

Les polymères de très fine granulométrie utilisés pour les séparations chromatographiques ont aussi des inconvénients. Leur coût est très élevé. Ils présentent aussi des variations de gonflement selon la nature de la phase mobile en équilibre avec l'échangeur. Cela explique que, de plus en plus, les colonnes d'échangeurs d'ions commercialisées pour les séparations délicates sont des colonnes dédiées, c'est-à-dire qu'elles sont destinées à une séparation déterminée et que la phase mobile est fixée une fois pour toutes. Par exemple, il existe des colonnes pour la séparation des acides aminés, des sucres, des acides organiques, etc. On notera, toutefois, que les variations de gonflement sont beaucoup plus faibles avec les échangeurs d'ions macroporeux qu'avec les échangeurs à structure gel.

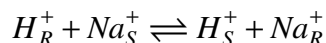
Des silices échangeuses d'ions ont été synthétisées pour pallier le manque de rigidité des polymères. Elles ont les avantages liés à l'utilisation de gels de silice comme support: excellente résistance à la pression, sans aucune mesure avec celle des polymères, fussent-ils macroporeux, fine granulométrie, grande surface spécifique, absence de gonflement, excellente efficacité. En revanche, et en échange d'ions, cela est un très grave inconvénient, elles résistent mal aux solutions aqueuses et le domaine de pH est limité à 2-8. Même à ces pH, l'hydrolyse par les solutions aqueuses n'est pas négligeable (on la combat en saturant les solutions de silice colloïdale par passage sur une précolonne remplie d'un gel de silice de forte granulométrie) et la longévité des colonnes s'en ressent. La reproductibilité des colonnes est souvent médiocre, même chez un fabricant unique. La capacité d'échange de ces silices est comprise entre 0,05 et $1 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$.

II Le phénomène d'échange

Lorsqu'une résine sulfonate sous la forme H^+ est mise au contact d'une solution d'un électrolyte, par exemple de chlorure de sodium, les ions H^+ peuvent quitter la résine et passer

dans la solution extérieure, des ions Na^+ apportant un nombre égal de charges qui viennent les remplacer dans la résine.

Cet échange, qui se poursuit jusqu'à l'établissement d'un état d'équilibre, est symbolisé par :

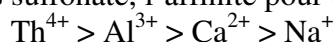


les indices R et S représentant les phases résine et solution.

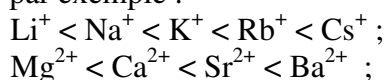
1) L'équilibre

Au total, deux ions en solution au contact d'une résine susceptible de les échanger se partagent entre la résine et la solution jusqu'à l'établissement d'un équilibre reproductible et indépendant du sens dans lequel ont lieu les échanges. Mais ils ne se partagent pas de façon égale; on dit que la résine présente une différence d'affinité pour les deux ions. Celui qui passe en plus grande proportion dans la résine a la plus grande affinité. En comparant le comportement, deux à deux, des différents ions avec une résine déterminée, on peut les classer par ordre d'affinités relatives. Un certain nombre de règles semi-empiriques peuvent être énoncées.

Pour les résines sulfonate, l'affinité pour un cation augmente avec la charge de celui-ci :

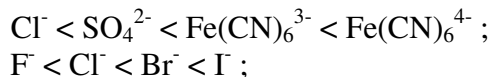


Pour différents cations de même charge et appartenant à une même famille du point de vue chimique, les résines sulfonate marquent une préférence pour les ions solvatés dont les rayons sont les plus petits, par exemple :

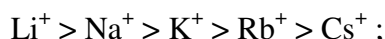


La solvation varie en effet en sens inverse du rayon cristallographique; ainsi, dans un cristal, le rayon du lithium est plus petit que celui du sodium, tandis qu'en solution dans l'eau le cation Li^+ est entouré d'un cortège de molécules d'eau plus important que le cation Na^+ , et le rayon de $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_m^+$ est supérieur à celui de $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_p^+$.

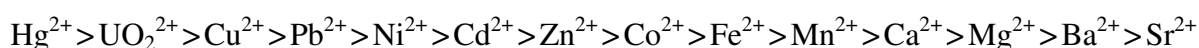
Pour les résines échangeuses d'anions du type ammonium quaternaire, la charge des anions exerce un effet similaire au précédent, ainsi que la taille pour une famille homogène telle que les ions halogénures :



Pour les résines carboxylate, aminodiacétate, phosphonate, N-méthylglucaminium, etc., à l'échange des ions libres se superpose une réaction de formation de complexes avec les groupements fonctionnels de la résine. Ce phénomène est prépondérant, et on observe une similitude entre les ordres d'affinité des résines et les ordres de stabilité des complexes formés en solution entre les mêmes espèces et des composés organiques solubles possédant une structure analogue à celle du groupement échangeur, par exemple l'anion éthylène-diamine-tétracétae (EDTA) et la résine aminodiacétate; pour cette résine, on a l'ordre:



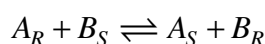
(ordre exactement inverse de celui de la résine sulfonate et qui traduit l'accroissement de stabilité des complexes du césium au lithium):



La résine marque une nette préférence très marquée pour les cations (métaux lourds, alcalino-terreux) qui donnent des complexes stables par rapport à ceux, alcalins, très peu stables.

Avec une résine telle que le N-méthyl-glucaminium, la fixation du bore est une réaction pratiquement spécifique mettant en jeu deux chaînes glucidiques pour un ion borate $\text{B}(\text{OH})_4^-$ avec formation du complexe représenté par la formule de la figure ([voir document](#) « fixation du bore »). On peut ainsi récupérer le bore dans des milieux très variés avec un excellent rendement.

Soit la réaction d'échange de deux ions A et B entre une résine et une solution:



et à l'équilibre, la loi d'action de masses:

$$K_B^A = \frac{[B]_R[A]_S}{[B]_S[A]_R}$$

K_B^A est la *constante d'équilibre*, les quantités entre crochets représentent les activités de A et B dans la résine et dans la solution. En fait, les activités dans la résine sont difficilement accessibles, et il est plus commode d'utiliser les concentrations dans les deux phases; K_B^A est alors une constante apparente d'échange qui dépend de la composition ionique de la solution (et de la résine) et de la concentration de la solution (influence de la force ionique). Pour deux ions de même charge, plus la différence d'affinité de la résine pour B et A est grande plus K est différent de 1. Pour deux ions ne portant pas la même charge, la valeur de K dépend des unités de concentration choisies, par exemple :

$$K_{H^+}^{Ni^{2+}} = \frac{[Ni^{2+}]_R [H^+]_S^2}{[Ni^{2+}]_S [H^+]_R^2} \text{ associée à la réaction : } Ni_S^{2+} + 2H_R^+ \rightleftharpoons Ni_R^{2+} + 2H_S^+$$

On représente souvent l'ordre quantitatif des affinités d'une résine au moyen d'une *échelle logarithmique* sur laquelle les ions sont portés dans l'ordre croissant des affinités de droite à gauche, la distance entre deux ions étant égale au logarithme de leur constante d'échange.

La figure ([voir document](#) « Echelles logarithmiques d'affinités des résines ») représente les échelles d'affinités de quelques résines et fait apparaître des différences notables selon la nature de la résine. En particulier, les différences d'affinité pour un type donné de résine ionisée (sulfonate par exemple) augmentent lorsque le taux de pontage augmente. Cela est lié au fait que la résine marque une préférence pour les ions solvatés dont les rayons sont les plus petits, le réseau macromoléculaire se contractant lorsqu'on remplace l'ion de la résine par un ion plus petit. Plus le taux de pontage est élevé, plus le travail de contraction de la résine est grand, d'où une différence d'affinité d'autant plus grande.

2) Cinétique de l'échange

Lorsqu'une résine est mise en contact avec une solution, l'équilibre ne s'établit qu'au bout d'un certain temps. Les échanges entre les deux phases font intervenir le transport des solutés à la surface des grains de l'échangeur d'ions. Ainsi, dans l'échange $H^+ - Na^+$, l'ion H^+ doit diffuser d'abord de tout endroit du grain de résine où il peut se trouver vers la surface de celui-ci. Si la solution est agitée, elle est à tout instant homogène, sauf dans un film liquide autour du grain de résine où l'agitation ne se propage pas et où les espèces ne se déplacent que par diffusion (couche limite de diffusion). L'ion H^+ diffuse ensuite dans le film de solution qui entoure le grain. Quant aux ions Na^+ , ils doivent suivre le chemin inverse (diffusion dans le film, puis diffusion dans la résine). On montre que, lorsque la solution est diluée (concentration inférieure à 10^{-2} ou 10^{-3} M), la diffusion dans le film est plus lente que la diffusion dans la résine; la vitesse globale dépend alors de la concentration, et elle est d'autant plus grande que la solution est plus concentrée. Lorsque la solution n'est pas très diluée, c'est la diffusion dans la résine qui limite la cinétique globale. La vitesse d'établissement des équilibres est alors d'autant plus grande que les grains de résine sont plus petits et que les mobilités des espèces dans la résine sont plus grandes. La mobilité diminue lorsque la charge de l'ion augmente (les interactions avec les groupements fonctionnels sont plus importantes) et lorsque sa taille augmente. D'autre part, plus le réseau macromoléculaire est serré, c'est-à-dire plus le taux de pontage de la résine est élevé, et plus l'effet lié à la mobilité des ions est sensible. C'est la raison pour laquelle, dans la pratique, on utilise des résines dont le taux de pontage n'est pas trop grand, l'amélioration de la sélectivité s'effectuant au détriment de la vitesse des échanges.

Lorsque l'ion est très volumineux (colloïdes, acides humiques et fulviques), il ne parvient pratiquement plus à pénétrer dans la résine.

La température a un effet favorable sur la cinétique par l'accélération des vitesses de diffusion. On est limité par la stabilité thermique des résines, surtout pour les résines échangeuses d'anions (60 °C contre 150 °C pour les résines sulfonates).

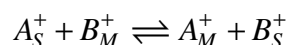
III Réactions chimiques et partage entre résine et solution

Il est possible de modifier sensiblement l'affinité d'une résine pour une espèce donnée d'ion au moyen de réactions chimiques, principalement de réactions de formation de complexes. Les résines simples ionisées sont en effet peu sélectives, les différences d'affinités provenant essentiellement de différences entre les dimensions des ions échangés, et il est indispensable pour de nombreuses applications d'augmenter la sélectivité.

Des résines comportant des groupements fonctionnels capables de former des complexes dans la résine (aminodiacétate, phosphonate, carboxylate pour les cations, N-méthylglucaminium pour le bore) ont été synthétisées. Beaucoup plus sélectives que les résines ionisées classiques, elles ne fixent parfois qu'un seul type de composé. Toutefois, leurs applications restent limitées à la récupération de traces d'éléments, car elles présentent l'inconvénient de cinétiques souvent très lentes.

Dans le cas de composés très voisins, les différences de caractéristiques physiques des ions solvatés sont souvent insuffisantes pour permettre leur séparation avec une résolution convenable. Il faut associer des réactions chimiques dans la phase mobile à l'échange d'ions simple, ces réactions chimiques faisant varier les concentrations de A^+ et/ou de B^+ dans la solution.

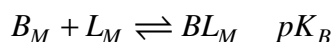
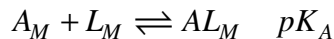
Considérons l'équilibre d'échange d'ions:



et supposons que ces deux ions aient exactement la même affinité pour l'échangeur. La constante d'échange est égale à l'unité:

$$(1) \quad \alpha = \frac{[A^+]_M [B^+]_S}{[A^+]_S [B^+]_M} = 1$$

Supposons maintenant que la séparation soit effectuée en présence d'un ligand L donnant des complexes avec A^+ et B^+ dans la phase mobile (nous admettrons, pour simplifier l'écriture, que les deux complexes sont de stoechiométrie 1:1) :

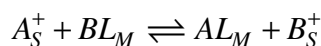


K_A et K_B sont les constantes de dissociation des complexes AL et BL :

$$(2) \quad K_A = \frac{[AL]_M}{[A]_M [L]_M}$$

$$(3) \quad K_B = \frac{[BL]_M}{[B]_M [L]_M}$$

L'équilibre d'échange s'écrit :



avec :

$$(4) \quad \alpha' = \frac{[AL]_M [B^+]_S}{[A^+]_S [BL]_M}$$

α' s'exprime en fonction de α et de K_A et K_B en combinant les relations (1) à (4), soit :

$$\alpha' = \alpha \frac{K_A}{K_B} = \frac{K_A}{K_B} \quad \text{puisque } \alpha = 1.$$

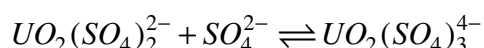
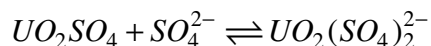
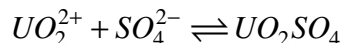
On a ainsi : $\lg \alpha' = pK_B - pK_A = \Delta pK$. Si α' est peu différent de l'unité, on peut poser $\alpha' = 1 + \varepsilon$ (ε étant petit, $\lg \alpha' \approx 0,43 \varepsilon$), et on a : $\varepsilon \approx 2,3 \Delta pK$

On conçoit ainsi que l'on puisse modifier la sélectivité des échangeurs d'ions en leur associant une réaction chimique en solution (réaction acide-base ou de formation de complexe).

Nous traitons quelques exemples de séparations difficiles: cations métalliques à l'état de complexes anioniques, acides aminés, lanthanides (terres rares).

Pour différencier deux cations métalliques, un moyen efficace, très fréquemment mis en

œuvre, consiste à utiliser les résines sulfonate classiques (non complexantes), et à superposer à la réaction d'échange simple une réaction de formation de complexe en solution. L'addition d'un anion complexant à un cation métallique provoque en effet l'apparition de plusieurs complexes de charges variables; les proportions varient selon la stabilité des complexes et la concentration de l'anion complexant. On peut ainsi faire varier progressivement le comportement d'un élément vis-à-vis d'une résine. Soit, par exemple, le cation uranyle UO_2^{2+} et une résine sulfonate mise sous forme H^+ au contact d'une solution de perchlorate d'uranyle. À l'équilibre, la résine contient une fraction notable de cations UO_2^{2+} . On ajoute peu à peu à la solution de l'acide sulfurique. UO_2^{2+} forme avec SO_4^{2-} des complexes successifs :



Ces complexes anioniques sont exclus de la résine, et l'uranium primitivement fixé repasse dans la solution. On a diminué l'affinité de la résine pour l'uranium par l'addition de sulfate à la solution. Ce phénomène peut favoriser des séparations, par exemple celle de l'uranium et d'un ou de plusieurs éléments ne formant pas de complexes avec l'ion sulfate et dont l'affinité ne sera pas modifiée. Même si les différents constituants d'un mélange sont complexés, les stabilités des complexes ne sont pas les mêmes et les affinités sont modifiées différemment.

Par ailleurs, ces anions complexes peuvent être fixés par une résine échangeuse d'anions. On définit le *coefficient de partage* P de l'uranium comme le rapport de la quantité d'uranium (sous toutes ses formes) dans la résine à la quantité d'uranium (sous toutes ses formes) dans la solution. P augmente avec la concentration en acide sulfurique, mais pas continuellement; il passe par un maximum (pour $[H_2SO_4]_s = 3.10^{-3}$ M environ) et diminue lorsque l'on ajoute trop d'acide sulfurique. En effet, l'uranium est alors plus complexé dans la solution que dans la résine, et tout sulfate supplémentaire reprend de l'uranium déjà fixé.

On montre que la fixation d'un élément métallique M^{2+} dans une résine échangeuse d'anions en présence d'un anion complexant X^- est maximale lorsque la proportion du complexe chargé MX_2 dans la solution est la plus grande. Ainsi, pour l'uranium, c'est lorsque UO_2SO_4 prédomine dans la solution que P passe par un maximum.

Pour un même élément, la fixation dépend de la nature du complexant et de sa concentration (voir document « Coefficient de partage de l'uranium »). Inversement, pour un complexant à une concentration donnée, la fixation dépend de l'élément métallique. Le procédé est donc très utilisé pour les séparations d'éléments métalliques et ce sont les résines échangeuses d'anions qui, paradoxalement, permettent souvent les meilleures séparations de cations métalliques.

Les possibilités de cette méthode sont considérables en raison de la variété très grande des réactions de formation de complexes. Les solvants organiques ou les mélanges eau-solvant, en modifiant la stabilité des complexes (ils favorisent généralement la formation de complexes supérieurs), accroissent notablement le champ d'application des échangeurs d'ions.

La séparation des acides aminés : la proportion des différentes formes d'un acide aminé dépend du pH. En milieu acide, l'espèce $^+NH_3-R-CO_2H$ prédomine et les différents amino-acides peuvent être fixés sur un échangeur de cations. En éluant avec des solutions tampons dont le pH croît, on sépare les acides aminés d'une manière très efficace. La figure (voir document « Séparation d'acides aminés ») représente une séparation en seulement 30 minutes.

La séparation des lanthanides : elle est effectuée sur un échangeur de cations en superposant à la réaction d'échange simple, pour laquelle les différences d'affinité sont quasi nulles, une réaction de formation de complexes, en solution, avec l'acide α -hydroxyisobutyrique $(CH_3)_2C(OH)CO_2H$. Un exemple de séparation en 17 minutes est présenté sur la figure (voir document « Séparation de lanthanides »).

Le partage par équilibre de Donnan : les solutés non ioniques, et en particulier de très

nombreuses molécules organiques, peuvent pénétrer dans le réseau macromoléculaire de l'échangeur. Ce partage simple, dit par équilibre de Donnan, est mis en œuvre dans de multiples séparations d'acides organiques, en éluant par une simple solution d'acide sulfurique dilué sur une résine échangeuse de cations; pour les sucres, les résines sont utilisées sous forme Ca^{2+} , Ag^+ et Pb^{2+} , avec comme phase mobile de l'eau pure (voir document « Séparation de monosaccharides »). Le couplage de plusieurs colonnes, par exemple calcium + argent, est très efficace.

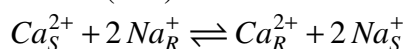
IV Utilisations

Le domaine d'application le plus important et le plus vaste est celui des séparations, dont nous avons déjà vu quelques exemples dans le domaine de l'analyse de mélanges complexes de substances très voisines.

1) Permutations d'ions

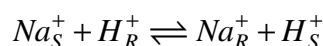
La permutation d'ions est le mode d'utilisation le plus simple et le plus fréquent, tant au laboratoire que dans l'industrie. Si les conditions chimiques sont telles que la solution contienne une espèce capable de se fixer dans la résine, la solution abandonne le soluté jusqu'à ce que toute la résine de la colonne soit en équilibre avec la solution. On dit qu'il y a permutation de l'ion initial de la résine par l'ion apporté par la solution. Une fois la permutation terminée, la résine est saturée et doit être régénérée avant de pouvoir être utilisée à une nouvelle opération. Ce procédé extrêmement simple permet d'effectuer des séparations entre le composé fixé par la colonne et d'autres espèces non fixées qui passent dans l'effluent. Le choix des conditions chimiques est le facteur essentiel qui permet de rendre une fixation sélective.

L'exemple typique le plus important au point de vue économique (99 % de toutes les résines échangeuses d'ions) est le traitement des eaux naturelles. Ces eaux contiennent des sels dissous, qui sont gênants pour certains usages et doivent donc être éliminés. Parfois, on se contente d'« adoucir » l'eau en remplaçant les ions alcalino-terreux (Ca^{2+} , Mg^{2+}), qui donnent des dépôts de calcaire et de tartre, par des ions alcalins (Na^+):

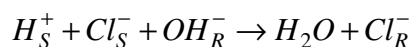


Une fois la résine saturée en calcium, on la régénère par une solution de chlorure de sodium concentrée.

Dans de nombreux cas, on a besoin d'eau totalement débarrassée de ses impuretés. Supposons que le sel dissous soit du chlorure de sodium. Par passage sur une colonne de résine échangeuse de cations sulfonate sous forme H^+ , on a:

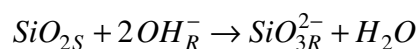
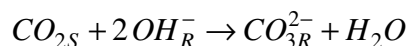


On recueille ainsi une solution d'acide chlorhydrique, que l'on fait passer sur une colonne de résine échangeuse d'anions sous forme OH^- :



On recueille donc de l'eau pure, qui est dite « bipermutée » ou « désionisée ».

Très souvent, on mélange dans une même colonne de la résine échangeuse de cations et de la résine échangeuse d'anions en proportions équivalentes du point de vue des capacités. Une fois les résines saturées, on doit, bien sûr, les séparer (on utilise pour cela le fait qu'elles n'ont pas la même densité), puis régénérer l'échangeur de cations par l'acide chlorhydrique, l'échangeur d'anions par la soude. L'eau obtenue est très pure; en particulier, le gaz carbonique dissous et la silice sont éliminés:



Les eaux contiennent des matières organiques provenant de la dégradation des végétaux (feuilles des arbres, etc.), qui sont des mélanges complexes d'acides polycarboxyliques de grande masse moléculaire que l'on désigne sous le nom d'acides humiques (ceux qui sont insolubles dans HCl à pH 1) et d'acides fulviques (solubles dans HCl à pH 1). Les concentrations de ces acides varient avec le lieu et avec la saison, le maximum étant atteint au milieu de l'hiver. Ces

substances se fixent sur les échangeurs d'anions, de façon irréversible, c'est-à-dire qu'une fois fixées, du fait de leur taille importante, elles ne sont pas chassées lors de la régénération. Peu à peu, la résine «s'empoisonne» et sa capacité diminue. Vu l'importance économique du traitement des eaux, le problème a été très étudié et a conduit à la synthèse de résines macroporeuses, qui permettent la fixation réversible des acides humiques et fulviques. Ces résines ont la particularité d'être constituées d'un réseau comportant des pores qui peuvent atteindre plusieurs dizaines de nanomètres et sillonnées de petits canaux rigides où les molécules de taille notable peuvent pénétrer, mais aussi d'où elles peuvent être chassées facilement.

Une autre application importante de la permutation d'ions est le traitement des solutions d'attaque des minerais. Par exemple, les minerais d'uranium sont attaqués par l'acide sulfurique. On obtient une solution de sulfate d'uranyle accompagnée d'impuretés telles que fer, aluminium, magnésium, calcium, etc. En milieu sulfurique, l'uranium est le seul, en pratique, à donner des complexes anioniques qui peuvent être fixés dans une résine échangeuse d'anions sous la forme de sulfate et séparés des impuretés précédentes. Une fois la colonne saturée, on recueille l'uranium par passage d'une solution de chlorure ou de nitrate, anions qui ne donnent que des complexes peu stables avec l'uranium. À partir d'une solution à 50 ou 100 mg d'uranium par litre, on récupère une solution à 5 ou 20 g, soit un facteur de concentration de l'ordre de 100.

On peut encore citer la purification du plutonium 233 et du protactinium 233 obtenus par irradiation du thorium, et la préparation de la streptomycine. Au laboratoire d'analyse, la permutation d'ions est fréquemment utilisée pour isoler des éléments à l'état de traces dans des mélanges variés, les concentrer et les rendre plus aisément dosables.

2) Séparations analytiques par développement par élution

Des milliers de séparations analytiques ont été décrites tant en chimie minérale qu'en chimie organique ou biologique: séparation des métaux, des aminoacides, des sucres, etc. On peut même dire que la biochimie a été révolutionnée par la mise au point de la méthode de séparation à l'aide des résines des aminoacides provenant des hydrolysats de protéines. Il existe des appareils automatiques enregistrant les courbes d'élution et imprimant directement les quantités des divers aminoacides (durée de l'analyse de l'ordre de 30 minutes pour 20 aminoacides).

3) Développement par déplacement

On fixe l'échantillon sur la colonne, les ions du mélange étant plus fixés que l'ion initial de la résine, et on le fait progresser à l'aide d'une solution contenant un ion plus fixé que ceux du mélange. On oblige ainsi la bande à progresser en conservant une longueur constante, comprimée entre l'ion initial et l'ion développeur. Après un certain parcours, les constituants du mélange sont répartis en bandes adjacentes et on arrive à un état d'équilibre. Le développement est terminé (voir document «Développement par déplacement»). Cette méthode a surtout un intérêt en chimie préparative, car elle permet de séparer des corps, même très voisins (avec un développement sur un long parcours) sans dilution, ce qui serait impossible par élution.

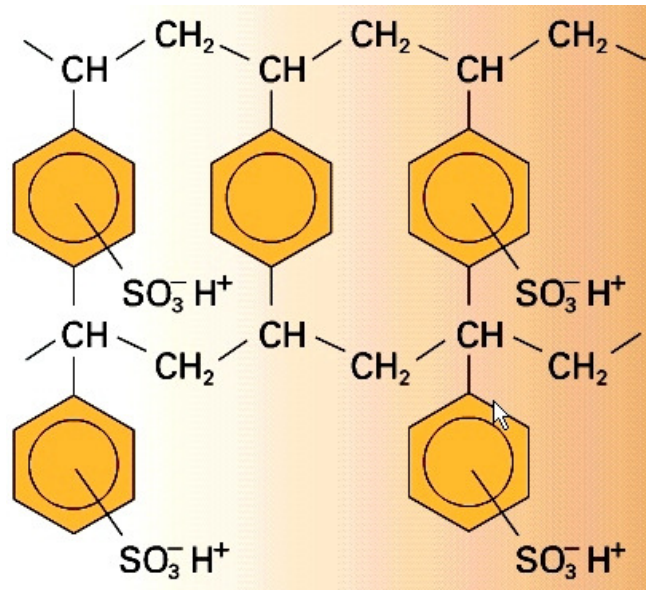
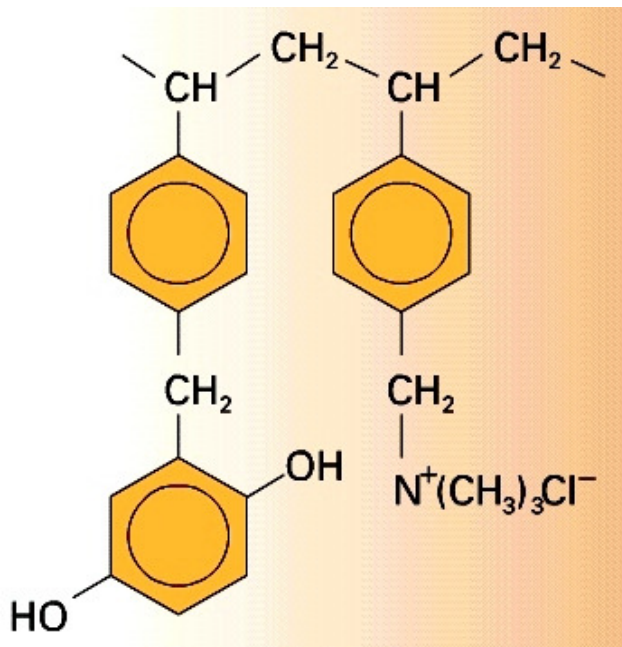
La méthode a été utilisée pour la séparation des éléments des terres rares, mais elle a été supplantée par l'extraction liquide-liquide. Elle a conduit à un procédé de séparation des isotopes de l'uranium, du bore et de l'azote.

4) Autres applications

Les résines servent parfois de catalyseurs de réactions soit en phase gazeuse (réductions et oxydations, hydrogénation, craquage des alcènes, etc.), soit en phase liquide (estérifications, hydrolyses, hydratations, condensations, etc.). La catalyse des réactions en phase gazeuse est liée principalement à des effets de surface et à la porosité des grains. En phase liquide, l'activité catalytique est le plus souvent celle des ions contenus dans la résine; par exemple, une résine sulfonique sous forme H^+ possède l'effet catalytique des acides forts. L'avantage réside surtout dans le caractère solide des résines qui les rend faciles à éliminer et souvent dans une certaine spécificité qui évite les réactions secondaires gênantes.

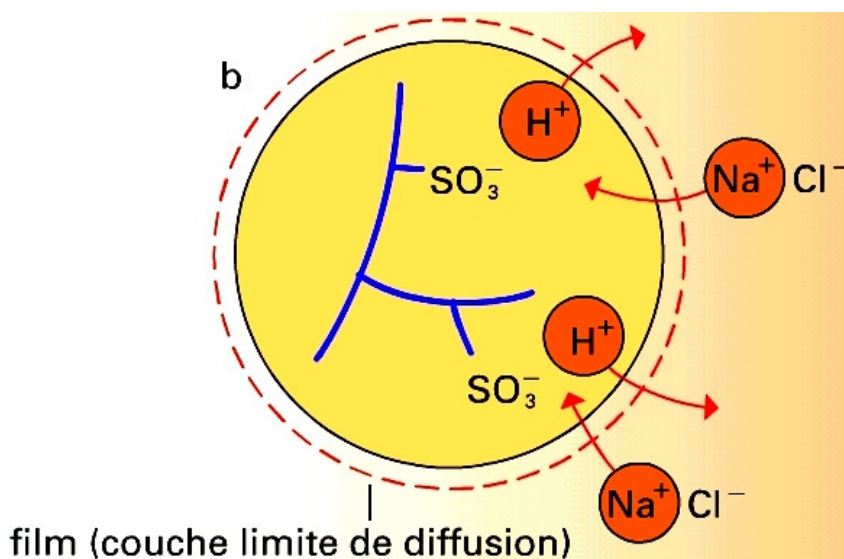
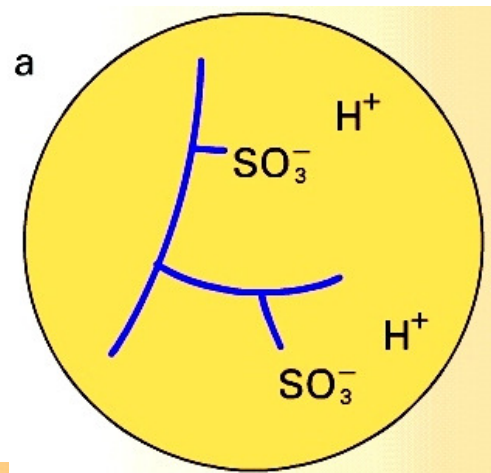
Enfin, les résines ont reçu diverses applications en électrochimie: électrodialyse, fabrication de piles à combustibles, etc. Elles sont alors souvent utilisées sous la forme de membranes, c'est-à-dire de feuilles peu épaisses (1 mm env.).

Structure des résines échangeuses d'ions du type sulfonate



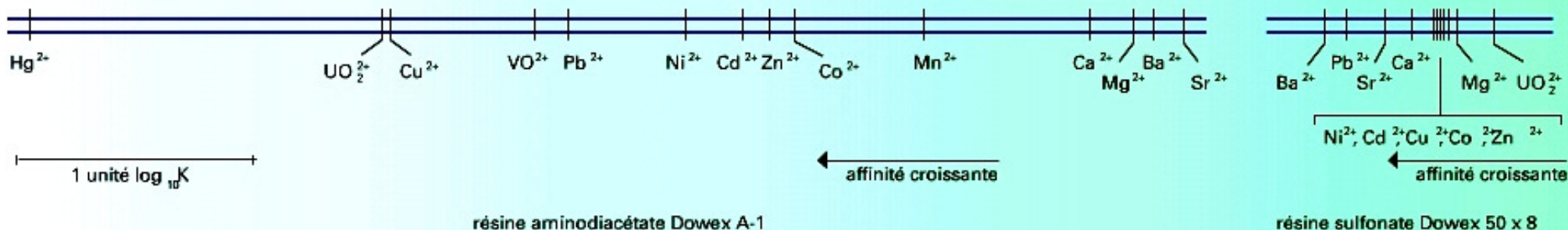
Résine à la fois oxydoréductrice (hydroquinone) et échangeuses d'anions (triméthylammonium).

La solution à l'intérieur d'un grain de résine (a)



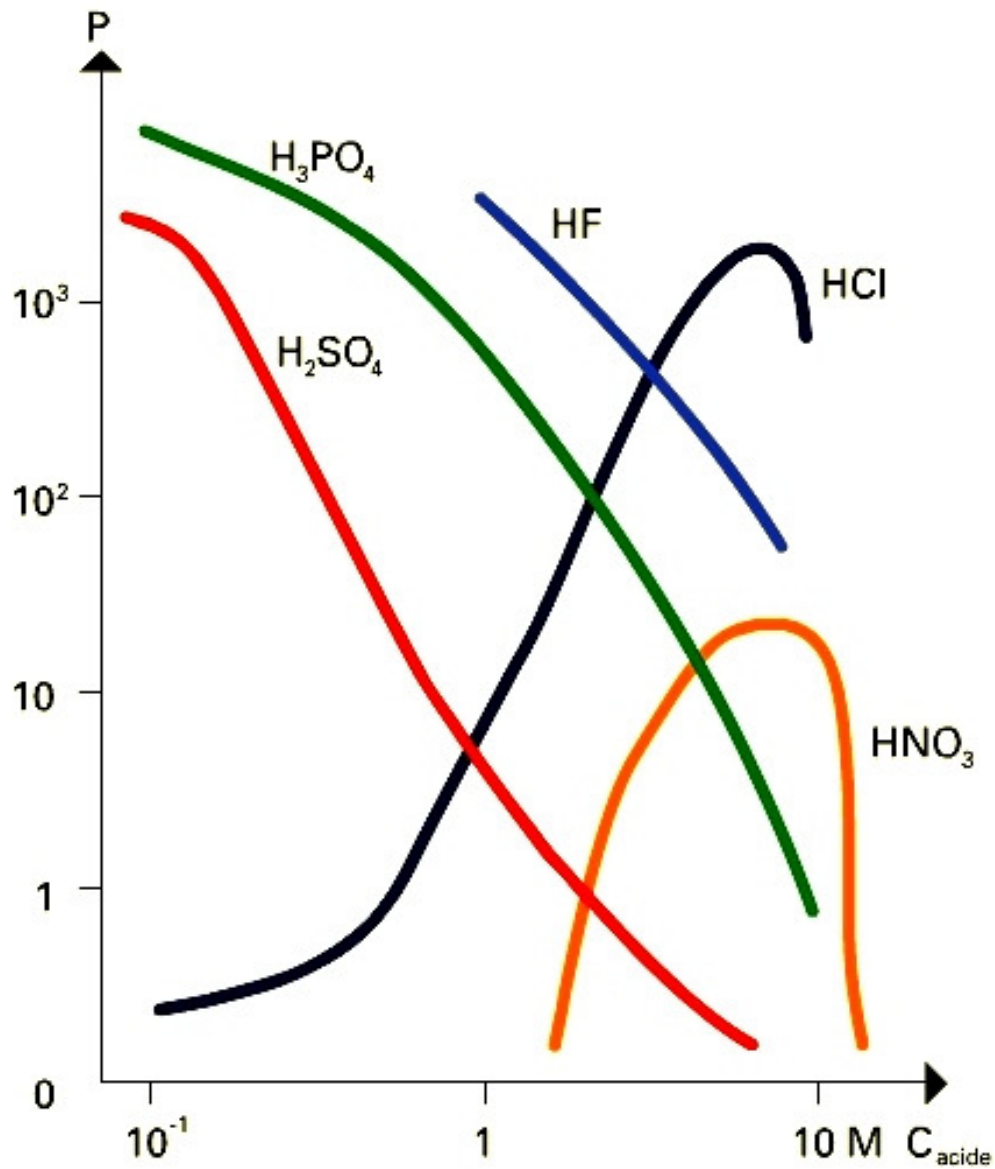
Echange du cation H+ par le cation Na+ (b).

type	quelques noms commerciaux	capacité d'échange approximative (meq . g ⁻¹)
sulfonate	Dowex 50 Amberlite IR 120	de 4,8 à 5,1
carboxylate	Amberlite IRC 50	de 8 à 10
aminodiacétate	Dowex A-1, Chelex 100	3,7
triméthylammonium	Dowex 1, Amberlite IRA 400	de 3,5 à 4
diméthylhydroxyéthylammonium	Dowex 2 Amberlite IRA 410	3
amines tertiaire et secondaire	Dowex 3 Amberlite IR 45	de 4 à 6



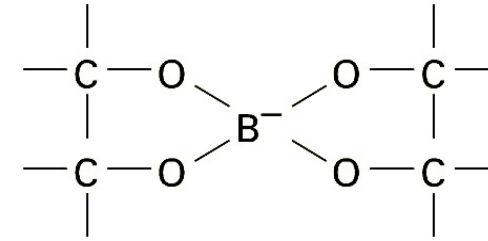
Echelles logarithmiques d'affinités de diverses résines échangeuses d'ions.

Coefficient de partage de l'uranium

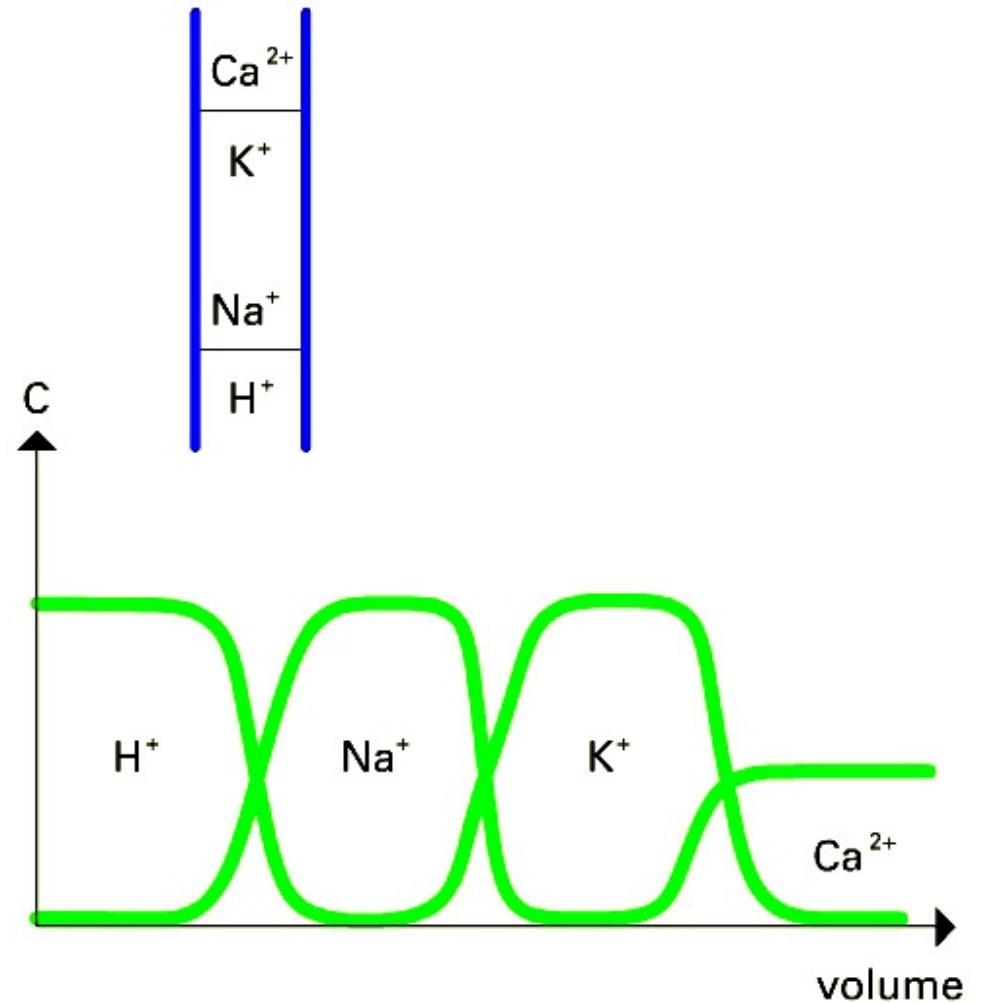


Variation du coefficient de partage de l'uranium en fonction de la concentration de l'acide complexant dans la solution. On a utilisé des échelles logarithmiques tant pour les concentrations que pour les coefficients de partage.

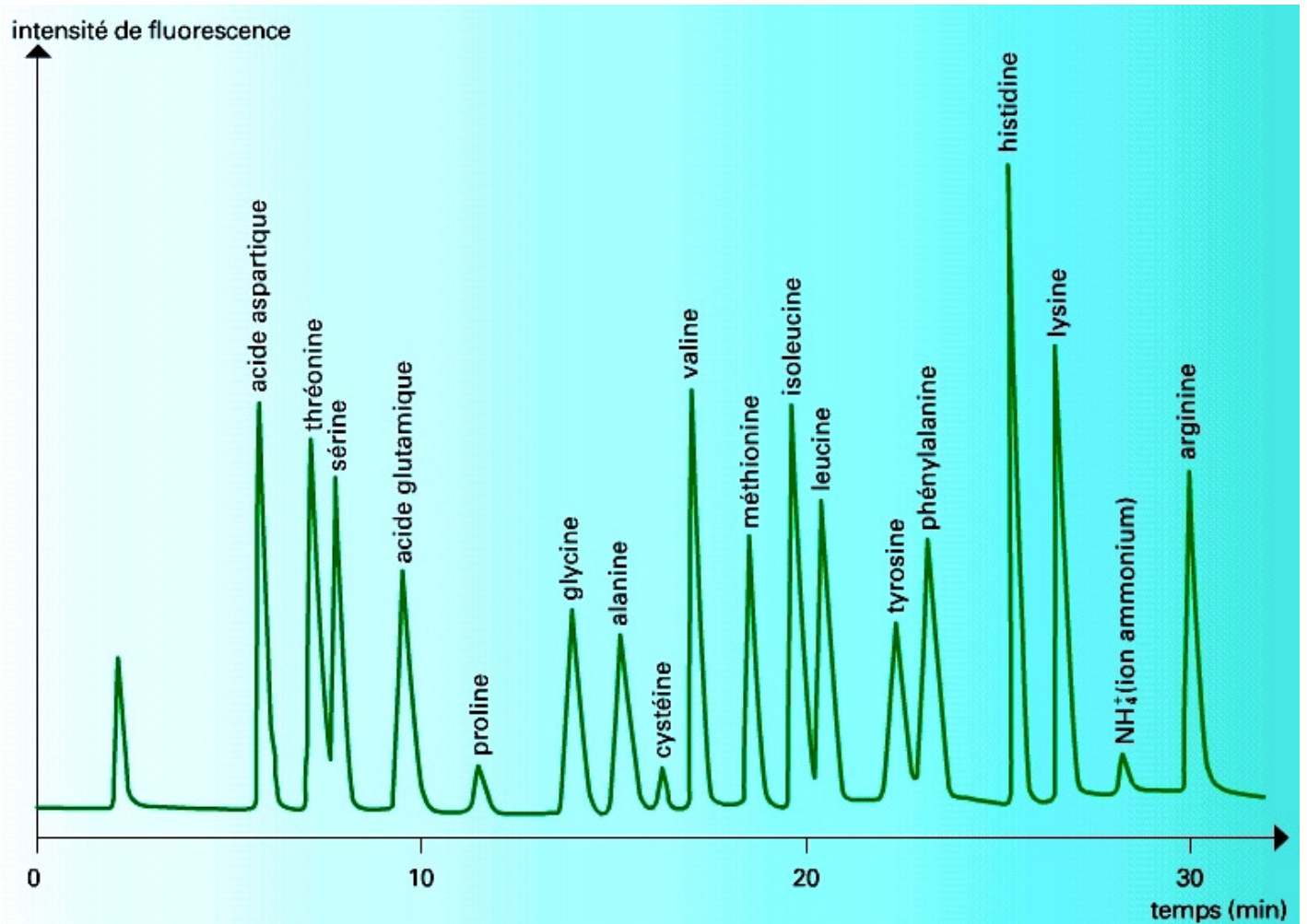
Fixation du Bore



Développement par déplacement d'une bande de sodium-potassium au moyen d'une solution de calcium (développeur).



Séparation d'acides aminés



Séparation d'acides aminés avec dérivation postcolonne par l'orthophtalaldéide.

La colonne a une longueur de 12 cm et un diamètre intérieur de 0,46 cm.

La phase stationnaire est un polymère de type polystyrène-divinylbenzène (PS-DVB) sulfoné.

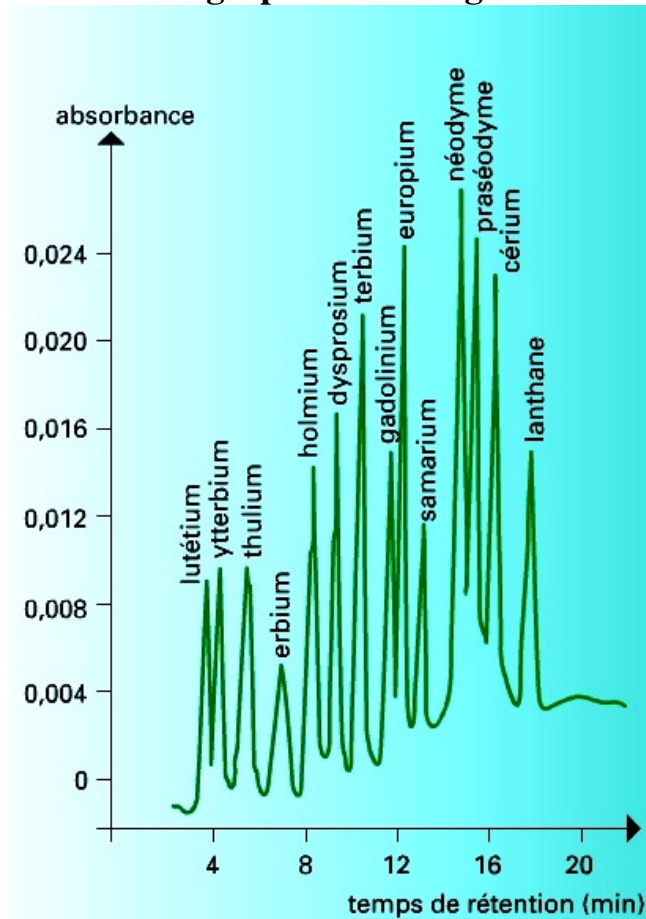
La phase mobile est un tampon pH.

Le débit est de 0,5 ml / min, la température de 60° C.

Échantillon : 1,0 nmol de chaque aminoacide.

Détection par fluorescence ($\lambda_{\text{excitation}}$: 360 nm ; $\lambda_{\text{émission}}$: 417-700 nm).

Séparation des lanthanides par chromatographie d'échange d'ions

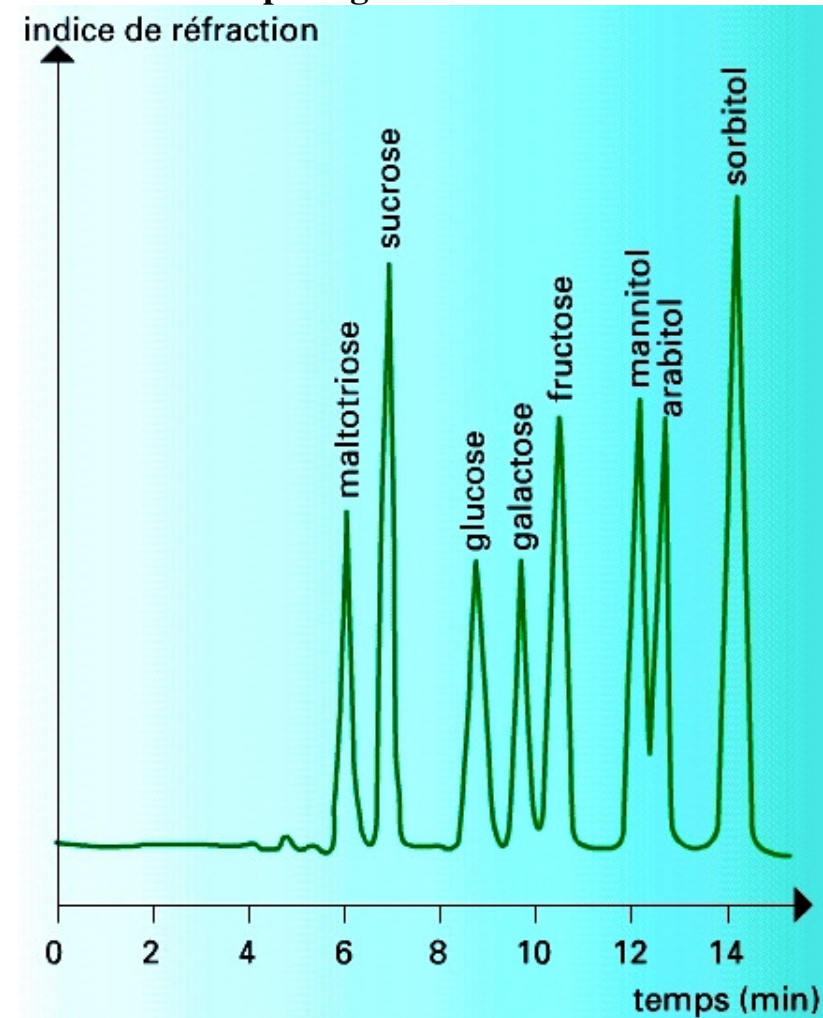


La colonne a une longueur de 10 cm, un diamètre intérieur de 0,4 cm. La phase stationnaire est une silice échangeuse de cations de type Nucléosil SCX, 5mm.

La phase mobile est une solution aqueuse d'acide α -hydroxy-isobutyrique de pH 4,6, avec un gradient linéaire de concentration de 0,018 à 0,07 mole l⁻¹ en 20 min. Le débit est de 0,8 ml/min. Détection par réaction colorée en sortie de colonne avec l'arsenazol.

Échantillon : injection de 10 ml d'une solution contenant 10 mg/ml de chaque lanthanide ; l'absorbance est différente pour chaque lanthanide.

Séparation de monosaccharides par partage sur colonne



La colonne est constituée de polystyrène-divinylbenzène (PS-DVB) sous forme calcium.

Elle a une longueur de 30 cm et un diamètre intérieur de 0,65 cm.

La phase stationnaire est un produit Interaction. La phase mobile est de l'eau filtrée et dégazée.

Le débit est de 0,5 ml/min. et la température de 90° C. Détection par réfractométrie différentielle.