

## Fluctuations critiques dans un fluide ternaire s'opposant à la complexation dans l'extraction liquide-liquide de cations trivalents.

Thomas Zemb<sup>1</sup>, Asmae el Mangaar<sup>1</sup>, Elise Guerinoni<sup>1</sup>, Jean-François Dufrêche<sup>1</sup> and Stephane Pellet-Rostaing<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ICSM. Univ. Montpellier. CEA. CNRS. ENSCM. Marcoule. France.

Nous mesurons les rapports de distribution des phases eau/solvant pour les lanthanides en présence de fer lors d'une extraction liquide-liquide assistée par hydrotrophe. Nous utilisons différentes lignes de liaison dans l'intervalle de miscibilité de l'eau et de l'éthylacétate en utilisant le salicylate de sodium comme agent d'extraction anionique. En utilisant le salicylate de sodium comme hydrotrophe, nous comparons l'énergie libre de transfert et les « constantes » apparentes d'extraction le long de dix lignes de coexistence dans le trou de miscibilité eau-solvant.

Aucune loi d'action de masse avec une « constante » même ajustable, ad hoc ne rend compte des mesures. Près des points critiques, les effets au-delà du premier voisins deviennent dominants et réduisent l'intensité du « moteur » complexant qui favorise en général dans le cas des solutions régulières fortement la phase solvant. Nous démontrons par des études combinées structure/fonction dans le diagramme de phase ternaire que la « distance thermodynamique » de la ligne de liaison au point critique est linéaire sur quatre décades. L'efficacité du transfert eau-solvant de cations trivalents ici décroît quand la concentration d'extractant croît, ce qui donnerait une « stoechiométrie apparente » négative si l'on utilisait sans précaution la trop classique méthode des pentes qui suppose une stoechiométrie fixe de complexes supposés seuls acteurs de l'extraction

Nous discuterons de ces résultats dans le cadre de la théorie iénaïque qui tient compte de tous les termes de l'énergie de transfert. Ce résultat général peut être utilisé dans la formulation avancée de l'extraction liquide-liquide en utilisant des hydrotropes comme diluant, ce qui permet d'ajuster le coefficient de distribution pour optimiser des procédés de recyclage de métaux par des cascades en cascade liquide-liquide.

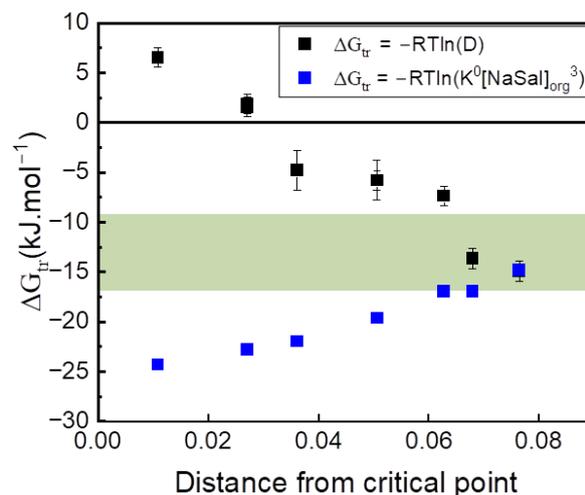


Figure : l'Énergie de Gibbs liée à l'extraction tracée en fonction de la distance thermodynamique de la ligne d'équilibre point critique. Une réaction d'extraction combinée par la complexation donnerait les points marqué sen bleu. La bande verte est la bande dans laquelle on peut optimiser rune cascade d'extraction en pratique.

