



Elaboration de matériaux hybrides fonctionnalisés de type MOFs pour l'extraction sélective de l'uranium

Damien Rinsant

► To cite this version:

Damien Rinsant. Elaboration de matériaux hybrides fonctionnalisés de type MOFs pour l'extraction sélective de l'uranium. Autre. Université Montpellier, 2019. Français. NNT : 2019MONT062 . tel-02476229

HAL Id: tel-02476229

<https://theses.hal.science/tel-02476229>

Submitted on 12 Feb 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative, Matériaux et Procédés

École doctorale Science Chimie Balard

Unité de recherche UMR 5257, ICSM

Élaboration de matériaux hybrides fonctionnalisés de type MOFs pour l'extraction sélective de l'uranium

Présentée par Damien RINSANT

Le 09 octobre 2019

Sous la direction de Daniel MEYER

Devant le jury composé de

Mme. Bénédicte Lebeau, Directrice de recherche (Université de Haute-Alsace)

Mr. Frédéric Taran, Directeur de recherche (CEA Saclay)

Mme. Agnès Grandjean, Directrice de recherche (CEA Marcoule)

Mr. Éric Meux, Maître de conférences (Université de Lorraine)

Mr. Martin Drobek, Chargé de recherche (CNRS)

Mr. Daniel Meyer, Directeur de recherche (ICSM)

Mr. Eugen Andreiadis, Ingénieur chercheur (CEA Marcoule)

Mr. Michaël Carboni, Ingénieur chercheur (ICSM)

Rapporteur

Rapporteur

Président du Jury

Examineur

Examineur

Directeur de thèse

Membre invité

Membre invité



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Elaboration de matériaux hybrides fonctionnalisés de type MOFs pour l'extraction sélective de l'uranium

Résumé

L'offre en combustible nucléaire à base d'uranium est un enjeu clé de la stratégie française de production d'électricité, d'autant plus que la demande en uranium naturel continuera à augmenter dans un futur proche. Il y a donc un intérêt à proposer de nouveaux procédés d'extraction de l'uranium plus efficaces et plus écologiques que ceux utilisés actuellement. L'objectif principal de cette thèse est d'évaluer l'intérêt des matériaux de type Metal Organic Framework (MOF) pour récupérer l'uranium des minerais par des procédés de séparation solide-liquide. Les MOFs sont des matériaux hybrides et cristallins présentant des surfaces spécifiques élevées et d'excellentes performances pour l'adsorption dans des solutions à faible acidité.

Pour répondre à cet objectif, la stabilité de plusieurs familles de MOFs a été étudiée dans des solutions acides simulant les lixiviats de minerais. Par la suite, des MOFs à base de zirconium et de ligands diacides carboxyliques fonctionnalisés par des amines tertiaires ou par des amidophosphonates ont été synthétisés puis caractérisés par DRX, BET, ATG, MEB, FT-IR et RMN. Trois matériaux de type MOF ont été étudiés pour l'extraction de l'uranium(VI), permettant de comparer les deux fonctions extractantes et deux porosités différentes. Pour cela, des acquisitions de données d'extraction de l'uranium en milieu sulfurique ont été réalisées en fonction du temps, de la concentration en uranium, de la concentration en sulfate et du pH. L'ensemble de ces données, couplé avec des analyses spectroscopiques, ont permis de proposer des mécanismes d'extractions de l'uranium pour les deux fonctions extractantes étudiées.

Mots-clés : MOFs, synthèse organique, extraction solide-liquide, uranium

Development of MOF-type Hybrid Functionalized Materials for Selective Uranium Extraction

Abstract

The increase of world nuclear energy production requires the research and development of new, more efficient and ecofriendly processes for uranium ores valorization. Therefore, the development of novel materials for an efficient solid-liquid extraction of uranium is necessary. The main objective of this thesis is to evaluate the interest of Metal Organic Framework (MOF) materials for the recovery of uranium from ores by a solid-liquid separation process. MOFs are hybrid and crystalline materials showing high performances for uranium extraction in weak acid solutions.

To meet this objective, the stability of two types of MOFs has been studied at different contact times in acidic solutions simulating the ore leachate. Afterwards, zirconium-based MOFs functionalized with tertiary amines or amidophosphonates have been synthesized and characterized by PXRD, BET, TGA, SEM, FT-IR and NMR. The uranium extraction behavior of three functionalized MOFs has been studied function of contact time, uranium or sulfate concentration and pH. The uranium extraction data obtained, coupled with the spectroscopic analysis of uranium loaded materials, made it possible to advance the understanding of uranium extraction mechanisms for the two functions studied.

Keywords: MOFs, organic synthesis, solid-liquid separation, uranium

Remerciements

Ce manuscrit s'attache à compiler trois années de travaux de thèse réalisés au CEA Marcoule. L'ensemble de ce projet a pu être mené à bien grâce à plusieurs collaborations entre laboratoires, services, et instituts mais surtout par le biais de personnes motivées, dynamiques et qualifiées que je tiens à remercier par les mots qui vont suivre.

J'ai effectué ces trois années de thèse au Laboratoire de Conception des Procédés d'Extraction (LCPE). J'exprime toute ma gratitude envers les personnes qui m'ont aidé, de près ou de loin, et qui ont fait de cette thèse une superbe aventure scientifique et humaine. Merci infiniment.

Je tiens à remercier les Dr. Bénédicte Lebeau et Frédéric Taran de m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail de thèse en qualité de rapporteurs. Merci également aux Dr. Agnès Grandjean, Eric Meux et Martin Drobek d'avoir acceptés d'apporter leur expertise en tant qu'examineurs.

Un grand merci à mon directeur de thèse, Daniel Meyer d'avoir accepté de diriger ces travaux. Je tiens également à remercier sincèrement mes encadrants de thèse, Eugen Andreiadis et Mickaël Carboni. Vous faites un duo complémentaire et grâce à vous deux, mon projet de thèse est une réussite, qui m'a apporté de nombreux outils scientifiques nécessaire pour la suite. Eugen, tu mérites d'être remercié une deuxième fois, et peut être même plus, pour ton soutien scientifique sans faille, ta pédagogie et ta patience, même si parfois il m'en a fallu à moi aussi !

Merci également à Christian Sorel, chef du LCPE, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, pour sa disponibilité, son implication et son soutien de qualité envers les membres de son équipe. Christian tu es un excellent chef de laboratoire et j'espère un jour arriver à égaler tes qualités de manager.

Il y a de nombreuses personnes à remercier, dans différents laboratoires et il serait impossible d'exprimer convenablement ma reconnaissance en seulement quelques lignes. Un immense merci à tous mes collègues techniciens et ingénieurs du LCPE, du LDPS et du LHyS pour leurs soutiens analytiques, pour la convivialité, les moments de pause et de travail pour l'ensemble de ces trois années. Je ne vais et ne peux m'arrêter à un simple paragraphe, de nombreux noms méritent d'être ajoutés à ce manuscrit.

Merci à Guillaume Serve, pour tous ces cafés, pour nos discussions, notre amitié et je ne l'oublie pas, pour cette fameuse analyse ATG. Manon Marbet, merci pour les analyses BET, tes précieux conseils sur l'extraction solide-liquide et surtout pour ta bonne humeur. Merci à Nadège Cedat pour les analyses de chromatographie ionique et pour nos discussions ! Je ne peux pas uniquement remercier le soutien analytique, je souhaite ajouter le nom de l'ensemble de mes collègues du LDPS pour leur accueil sur G1, de mon point de vu le LDPS est autant mon laboratoire que le LCPE. Merci Patricia, Frédéric, Nicole, Céline, Xavier, Patrick, Béatrice, Christine et Jérôme.

J'imagine déjà mes chères collègues techniciennes (et Alexiane) lire ces lignes et râler de n'être que si bas dans mes remerciements (presque en deuxième page !). Je ne vous oublie pas, bien au contraire. Un merci spécifique à Sophie pour ton aide sur l'ICP, et un immense merci à Justine, Jessica,

Estelle et Marie-Thérèse : vous êtes le soleil de ce laboratoire. Je souhaite également remercier mes collègues Anne, Pauline, Cécile, Armand, Vincent et Franck qui ont rendu ma rédaction au bâtiment 181 bien plus agréable. Merci à ma co-bureau, Alexiane, pour son soutien dans le sprint final et je te souhaite une immense réussite pour ta dernière année. Enfin, félicitation à mes deux camarades Clémence et Florian pour leurs thèses réussies et merci pour ces presque quatre ans de relation.

Merci à ceux qui ne sont plus parmi nous pour leur amitié qui perdure malgré tout. Merci à Laure pour ces pauses café et à Guillaume pour tout ce que tu m'as apporté au laboratoire, je te souhaite plein de bonheur à toi et à ta famille.

Le LHyS mérite également un énorme merci, notamment Damien Bourgeois pour sa formation plus qu'efficace sur le logiciel CHESS. Mais également, Jérôme qui est une personne formidable et merci à l'ensemble des doctorants, Julie, Marine, Fabrice, Jérémie, Elisa et Ali à qui je souhaite une immense réussite pour ces prochaines années de thèse.

Je remercie tout particulièrement ma famille, et plus particulièrement ma maman qui me soutient depuis toujours et que j'aime plus que tout. Merci, à mon père adoptif Stéphane, à mes frères Julien et Adrien, mes grands-parents et surtout à ma Manon.

Table des matières

Résumé.....	1
Remerciements.....	3
Table des matières.....	5
Liste des figures	7
Liste des tableaux	10
Sigles et abréviations.....	12
Introduction générale	13
I. Bibliographie générale	19
A. Du minerai d'uranium au combustible nucléaire.....	21
1. Minerais d'uranium	21
2. Extraction liquide-liquide.....	24
3. Extraction solide-liquide	30
B. Metal-Organic Framework	37
1. Généralités	37
2. Synthèse des MOFs.....	39
3. Extraction de l'uranium avec des MOFs	45
II. Evaluation et amélioration de la stabilité des MOFs.....	53
A. MOFs à base de zirconium	55
1. Introduction sur les MOFs à base de Zirconium	55
2. Matériaux à base d'acides carboxyliques.....	57
3. Matériaux à base de ligands sulfoniques	60
4. Matériaux à base de ligands phosphoniques	66
B. MOFs à base de terres rares.....	71
1. Introduction sur les LnMOFs	71
2. Synthèse des MOFs Ln-BTC.....	72
3. Synthèse des MOFs LnBDC.....	76
C. Tests de stabilité	80
1. Introduction sur la stabilité des MOFs	80
2. Stabilité de UiO-66.....	81
3. Matériaux à base de terre rares.....	86
D. Conclusion générale sur l'évaluation et l'amélioration de la stabilité des MOFs dans les conditions d'extraction des mines.....	91
1. Matériaux à base de Zirconium.....	91
2. Matériaux à base de terres rares	92
III. Synthèse et caractérisation des MOFs fonctionnalisés	93
A. Introduction	95
1. Géométrie et taille des pores de la famille des UiO	95

2. Fonctionnalisation d'un MOF de type UiO	99
B. Synthèse et caractérisation des matériaux fonctionnalisés par une amine.....	105
1. Synthèse des ligands organiques	105
2. Synthèse des MOFs fonctionnalisés par une amine	110
3. Caractérisation des MOFs fonctionnalisés par une amine.....	115
C. Synthèse et caractérisation des matériaux fonctionnalisés par un amidophosphonate	123
1. Synthèse des MOFs UiO-68-amidophosphonate par voie direct	124
2. Synthèse des MOFs UiO-68-amidophosphonate par post-fonctionnalisation	129
3. Caractérisation des matériaux UiO-68-DEAP et UiO-68-EAP	132
D. Conclusion générale sur la synthèse et la caractérisation de matériaux de type UiO fonctionnalisés	138
IV. Extraction de l'uranium (VI) avec des MOFs fonctionnalisés	139
A. Notions introductives et protocole d'extraction	141
1. Evaluation de la capacité d'extraction en uranium(VI).....	141
2. Mise en place et optimisation du protocole d'extraction.....	144
B. Acquisition de données d'extraction en fonction de la cinétique et de la concentration en uranium	147
1. Cinétique d'extraction	147
2. Isothermes d'adsorption.....	152
3. Bilan sur les mécanismes d'adsorption à partir de la cinétique d'extraction et de l'isotherme d'adsorption	157
C. Influence de la force ionique et du pH sur l'extraction de l'uranium	159
1. Influence de la concentration en ions sulfates	159
2. Influence du pH sur l'extraction de l'uranium	164
3. Influence du pH et de la force ionique sur l'extraction en milieu chlorure et nitrate	170
D. Sélectivité et désextraction.....	176
1. Sélectivité de l'extraction de l'uranium vis-à-vis du fer et du molybdène	176
2. Désextraction de l'uranium et analyses post-extraction	178
E. Conclusion sur les tests d'extraction et les mécanismes	183
Conclusion générale et perspectives	187
Méthode et Partie expérimentale.....	195
A. Synthèse des ligands organiques	197
B. Synthèse des MOFs.....	208
C. Tests de stabilité et tests d'extraction	211
D. Analyses.....	213
Bibliographie	215
Annexes.....	231

Table des illustrations

Liste des figures

Figure 1 : Schéma du cycle du combustible nucléaire Français ²	15
Figure 2 : Schéma du cation uranyle(VI)	21
Figure 3 : Schéma de l'extraction liquide de l'uranium (U) en présence d'impuretés (I)	24
Figure 4 : Structure des ligands TBP, Monoamide, Malonamide et CMPO	25
Figure 5 : Structures des échangeurs cationiques HDEHP et PC-88A	26
Figure 6 : Structure du ligand bifonctionnel bidentate DEHCNPB	27
Figure 7 : Schéma d'un cycle d'extraction ELL sur une colonne à lit fixe	30
Figure 8 : Structure en trois dimensions d'une zéolite avec Me^{n+} un cation extérieur à la structure stabilisant l'ensemble de la zéolite	33
Figure 9 : Structure cristalline et porosité de quatre zéolites	33
Figure 10 : Schéma de fonctionnalisation par un ammonium tertiaire de microfibres de cellulose	34
Figure 11 : Représentation de la fonction amidoxime sur le polymère PIM-1	35
Figure 12 : Structure en trois dimensions d'une silice	35
Figure 13 : Exemple de fonctionnalisation en plusieurs étapes des groupements silanols à la surface d'une silice ⁵⁸	36
Figure 14 : Illustration de la structure du MOF-5 construit à partir de zinc et de BDC	37
Figure 15 : Présentation de plusieurs structures de ligands (nommés en bleu) et des MOFs associés	38
Figure 16 : Schéma représentant le fonctionnement d'un modulateur lors de la synthèse d'un MOF (M est le centre métallique)	39
Figure 17 : Principe du chauffage par ultrason et du phénomène de cavitation	41
Figure 18 : Clichés par microscopie électronique en transmission du Zn(BTC) synthétisé sous ultrasons à 40 kHz à différents temps de réactions, a) 5 minutes, b) 10 minutes, c) 30 minutes et d) 90 minutes	42
Figure 19 : Schéma de la synthèse par voie électrochimique du MOF UiO-66	43
Figure 20 : Deux schéma de procédés de synthèses de MOFs un par voie solvothermale (Mg-MOF) l'autre par voie électrochimique (Cu-MOF)	44
Figure 21 : Fonctions utilisées pour l'extraction de l'uranium avec des MOFs avec R la charpente du MOF	47
Figure 22 : Structure du MOF Zn-isophthalate-acylamide avec en bleu les groupements acylamides et en rose la fonction greffée (H, OH, NH ₂ ou NO ₂)	49
Figure 23 : Schéma de synthèse du MOF Fe ₃ O ₄ @AMCA-MIL-53(Al)	51
Figure 24 : (a) Structure théorique du cluster de zirconium (Zr ₆ (μ ₃ -O) ₄ (μ ₃ -OH) ₄ (OH) ₁₂), (b) Structure d'un cluster de zirconium entouré des ligands BDC (Zr ₆ (μ ₃ -O) ₄ (μ ₃ -OH) ₄ (BDC) ₆)	55
Figure 25 : a) Ligand phosphorylée et le MOF UiO-68 associé, b) Ligand phosphonate tetratopique et le MOF SZ-2 associé	56
Figure 26 : Schéma de synthèse du matériau UiO-66	57
Figure 27 : Comparaison des diffractogrammes DRX obtenus pour l'UiO-66 synthétisé en utilisant différentes conditions de la littérature	58
Figure 28 : Diffractogramme DRX poudre et cliché MEB (zoom 2 μm) de l'UiO-66 de référence	59
Figure 29 : Synthèse du ligand BDS	60
Figure 30 : Diffractogramme DRX poudre d'un matériau Zr-BDS avec ZrCl ₄ , DMF, sans modulateur, 120°C	61
Figure 31 : Clichés MEB du matériau Zr-BDS obtenu à partir du ZrCl ₄ dans le DMF sans modulateur, avec l'acide chlorhydrique, l'acide acétique et le TFA. Echelle 20 μm sans modulateur et 10 μm avec modulateur. Sonde BSE 10 ou 15 kV, distance de travail = 9 mm ou 15,7 mm	62
Figure 32 : Diffractogramme DRX sur poudre et clichés MEB du Zr-BDS obtenu en condition hydrothermale	63
Figure 33 : Structure des clusters de type ZrO ₆ et Zr ₃ P ₄	66
Figure 34 : Suivi DRX du matériau Zr(H ₄ L) dans différentes solutions ¹⁴⁷	67
Figure 35 : Synthèse du ligand BDP	67
Figure 36 : Formes mésomères de l'intermédiaire 1-bromo-4-diterbutylphosphonate-benzène	68

Figure 37 : Diffractogramme DRX du Zr-BDP obtenu dans les meilleures conditions de screening	69
Figure 38 : Structure d'un matériau type zirconium phosphonate-phosphate d'après Silbernagel et al. ¹⁵¹	69
Figure 39 : Schéma de synthèse de LnMOF à partir du ligand BPDC et de lanthanides dans différentes conditions	71
Figure 40 : Structure d'un MOF-76 (Ln-BTC)	72
Figure 41 : Diffractogramme poudre des MOFs Ln-BTC (Ln = Tb, Y, Nd et La)	73
Figure 42 : Comparaison des diffractogrammes expérimentaux des MOFs Tb-BTC et Y-BTC avec le diffractogramme théorique du MOF-76-Y résolu par Jiang (2010)	74
Figure 43 : Comparaison des diffractogrammes expérimentaux des MOFs La-BTC et Nd-BTC avec le diffractogramme théorique du LaBTC(H ₂ O) ₆ à partir d'un graphique de Wang (2012)	75
Figure 44 : Schéma de synthèse de LnMOF à partir du ligand BDC et de lanthanides dans différentes conditions ¹⁵⁸	76
Figure 45 : Diffractogrammes poudre des MOFs Ln-BTC (Ln = Tb, Y, Nd et La)	77
Figure 46 : Comparaison du diffractogramme DRX poudre obtenu pour Y-BDC et Tb-BDC avec le diffractogramme théorique d'Y-BDC de Han 2010	78
Figure 47 : Structure en 3D du matériau C ₃ H ₃ Nd ₃ O ₆ . a), Motif de base, b) Projection celons l'axe Z, c) Projection celons l'axe Y	78
Figure 48 : Stabilité de l'UiO-66 en fonction de l'acidité et de la concentration en sulfates après une heure de contact	81
Figure 49 : Stabilité de l'UiO-66 en fonction du temps de contact avec une solution à 0,1 mol·L ⁻¹ en acide sulfurique	82
Figure 50 : Stabilité de l'UiO-66 en fonction du temps après contact avec une solution à 0,1 mol·L ⁻¹ en acide sulfurique et 1,4 mol·L ⁻¹ en sulfates ajoutés	83
Figure 51 : Stabilité de l'UiO-66 en fonction de la concentration en acide phosphorique après une heure de contact	84
Figure 52 : Stabilité de l'UiO-66 en fonction du temps après contact avec une solution à 0,01 mol·L ⁻¹ en acide phosphorique	84
Figure 53 : Stabilité des matériaux La-formate et Nd-formate après une heure de contact avec l'acide sulfurique 0,1 mol·L ⁻¹	86
Figure 54 : Stabilité du La-formate après une heure de contact avec l'acide phosphorique à 0,1, 1 et 5 mol·L ⁻¹	87
Figure 55 : Stabilité du Nd-formate après une heure de contact avec l'acide phosphorique 0,1, 1 et 5 mol·L ⁻¹	88
Figure 56 : Stabilité d'Y-BTC après une heure de contact avec une solution d'acide phosphorique 0,1 M	88
Figure 57 : Stabilité du La-BTC après une heure de contact avec des solutions d'acide phosphorique à 0,1 et 1 mol·L ⁻¹	89
Figure 58 : Stabilité de La-BTC après une heure de contact avec une solution d'acide phosphorique 0,1 et 1 mol·L ⁻¹	90
Figure 59 : Représentation de la maille cristalline de l'UiO-66 en 2D en regardant une face du cube et une arête du cube ..	95
Figure 60 : Structure et nom des ligands associés aux matériaux de type UiO	96
Figure 61 : Représentation des pores dans la maille cristalline simplifiée de l'UiO-66 (2 tétraèdres sur les 8 présents sont représentés)	96
Figure 62 : Structure des complexes d'uranium(VI) anioniques en milieu sulfate	98
Figure 63 : Schéma de fonctionnalisation d'un MOF par voie directe ou par post-fonctionnalisation	99
Figure 64 : Schématisation des positions possibles du ligand fonctionnalisé par une amine tertiaire dans un MOF type UiO	101
Figure 65 : Cluster de zirconium et ligand coordonné pour les MOFs UiO-67 (haut) et UiO-68 (bas), en bleu sont présentés les carbones pouvant porter la fonction azoté	101
Figure 66 : Structure de l'UiO-66-NH ₂ et de l'UiO-67-NH ₂ à partir des données de la base CSD	102
Figure 67 : Représentation de la maille cristalline de l'UiO-69 fonctionnalisé avec la diméthylamine a) ouverture du pore, b) pore octaédrique et c) pore tétraédrique	103
Figure 68 : Schéma de synthèse général du ligand TPDC-NH ₂	105
Figure 69 : Conditions détaillées de la synthèse du ligand TPDC-NH ₂	107
Figure 70 : Conditions détaillées de la synthèse du ligand TPDC-NMe ₂	108
Figure 71 : Conditions détaillées de la synthèse du ligand TPDC-NMe ₂	109
Figure 72 : Comparaison des diffractogrammes poudres obtenus à partir du criblage pour la synthèse de l'UiO-68-NH ₂	111
Figure 73 : Gauche, schéma d'un cluster de zirconium et du ligand TPDC coordonné. Droite, cliché pris au microscope optique des cristaux UiO-68-NMe ₂ avec un zoom x40	112
Figure 74 : Comparaison des diffractogrammes théoriques et expérimentaux pour le MOF UiO-68-NMe ₂	113
Figure 75 : Comparaison des diffractogrammes théoriques et expérimental pour le MOF UiO-69-NMe ₂	114
Figure 76 : Profils ATG des MOFs fonctionnalisés par une amine	115
Figure 77 : Clichés MEB des matériaux fonctionnalisés par une amine	119

Figure 78 : Spectre infrarouge des MOFs fonctionnalisés par une amine et de l'UiO-66 de 4000 cm^{-1} à 640 cm^{-1}	120
Figure 79 : Spectre FT-IR des ligands TPDC-NH ₂ et TPDC-NMe ₂	121
Figure 80 : Greffon DEPA et les possibles fonctionnalisations sur le matériau UiO-68.....	123
Figure 81 : Schéma de synthèse du ligand TPDC-EAP à partir du TPDCOMe-NH ₂	124
Figure 82 : Schéma des trois voies de synthèses envisagées pour la synthèse du ligand DEAP.....	125
Figure 83 : Chloration du greffon DEPA par le chlorure d'oxalyle	126
Figure 84 : a) RMN proton après digestion acide du ligand TPDC-NH ₂ (bleu), du MOF UiO-68-NH ₂ (vert) et du MOF UiO-68-DEAP obtenu à partir du couplage avec le CDI (rouge) b) Structure du MOF UiO-68-DEAP, les couleurs des protons sont associées aux bandes sur les spectres RMN et c) RMN du phosphore pour le MOF UiO-68-DEAP.....	129
Figure 85 : Structure des intermédiaires réactionnels lors d'un couplage peptidique avec le DEPA et les agents de couplages suivants : COMU, HOBT/DCC et le CDI	130
Figure 86 : Monosaponification du greffon DEPA avec le TMSOK.....	131
Figure 87 : Comparaison des diffractogrammes DRX poudre des matériaux UiO-68-EAP et UiO-68-DEAP avec l'UiO-68-NH ₂	132
Figure 88 : Profils ATG des MOFs fonctionnalisés par un amidophosphonate comparé à l'UiO-68-NH ₂	133
Figure 89 : Clichés MEB des matériaux UiO-68-NH ₂ , UiO-68-DEAP et UiO-68-EAP	136
Figure 90 : Spectre IR du matériau UiO-68-DEAP comparé au matériau UiO-68-NH ₂	137
Figure 91 : Influence du ratio m/V sur l'extraction de l'uranium pour l'UiO-68-NMe ₂	145
Figure 92 : Cinétique d'extraction pour les MOFs UiO-68-NMe ₂ , UiO-69-NMe ₂ et UiO-68-EAP	147
Figure 93 : Profils cinétiques pour les matériaux UiO-68-NMe ₂ , UiO-69-NMe ₂ et UiO-68-EAP comparés au modèle pseudo cinétique de second ordre	150
Figure 94 : Profil cinétique du MOF UiO-68-EAP comparé aux profils théoriques obtenus avec le modèle pseudo cinétique de second ordre, d'Elovich et celui de Weber et Morris	150
Figure 95 : Isothermes d'adsorption des MOFs UiO-68-NMe ₂ , UiO-69-NMe ₂ et UiO-68-EAP sur un temps de contact de 24 h pour UiO-68-EAP et une heure pour UiO-68-NMe ₂ et UiO-69-NMe ₂ (pH 2, [SO ₄ ²⁻] = 1 mol·L ⁻¹).....	152
Figure 96 : Isothermes d'adsorptions corrélées avec le modèle de Freundlich pour les MOFs UiO-68-NMe ₂ et UiO-69-NMe ₂	155
Figure 97 : Isotherme d'adsorption de l'UiO-68-EAP corrélé avec les modèles de Langmuir, Freundlich et Tempkin	156
Figure 98 : Modèle cinétique de Weber et Morris pour l'UiO-68-EAP	158
Figure 99 : Diagramme de spéciation de l'uranium(VI) en fonction de la concentration en sulfates (pH = 2, C _{U initial} = 1000 mg·L ⁻¹) modélisé à partir des données de la base NEA	160
Figure 100 : Capacité d'extraction en fonction de la concentration en ions sulfates pour les MOFs UiO-68-NMe ₂ , UiO-69-NMe ₂ et UiO-68-EAP.....	161
Figure 101 : Complexation du complexe [UO ₂ (SO ₄) ₂] ²⁻ par des silices mésoporeuses fonctionnalisées (Charlot, 2016).....	163
Figure 102 : Diagramme de spéciation de l'uranium en milieu sulfate en fonction du pH calculé à partir de la base NEA (C _U = 1000 mg·L ⁻¹ , [SO ₄ ²⁻] = 1 mol·L ⁻¹)	164
Figure 103 : Capacité d'extraction en fonction du pH en milieu sulfate pour UiO-68-NH ₂ , UiO-68-NMe ₂ , UiO-69-NMe ₂ et UiO-68-EAP	165
Figure 104 : Comparaison des spectrogrammes infrarouge après extraction à pH 2 et pH 5 pour l'UiO-68-NMe ₂ (C _U = 1000 mg·L ⁻¹ , [SO ₄ ²⁻] = 1 mol·L ⁻¹ , 1 h de temps de contact, séchage sous vide une nuit)	168
Figure 105 : Valeurs des pKa calculés pour des ligands phényles fonctionnalisés par une amine.....	168
Figure 106 : Capacité d'extraction à pH 2 et pH 4 pour les trois milieux étudiés à I = 3 mol·L ⁻¹ (Sulfate, Chlorure, Nitrate) pour les MOFs UiO-68-NH ₂ , UiO-68-NMe ₂ , UiO-69-NMe ₂ et UiO-68-EAP.....	171
Figure 107 : Capacités d'extraction en fonction du pH en milieu chlorure 3 M pour les MOFs UiO-68-NH ₂ , UiO-68-NMe ₂ , UiO-69-NMe ₂ et UiO-68-EAP	172
Figure 108 : Capacités d'extraction en fonction du pH en milieu nitrate 3 M pour les MOFs UiO-68-NH ₂ , UiO-68-NMe ₂ , UiO-69-NMe ₂ et UiO-68-EAP	172
Figure 109 : Capacité d'extraction de l'UiO-68-NMe ₂ en fonction du pH en milieu chlorure et nitrate à I = 1 mol·L ⁻¹ et I = 3 mol·L ⁻¹	173
Figure 110 : Suivi de la cristallinité par DRX après extraction à pH 2 et désorption avec de l'eau pour l'UiO-68-NMe ₂	179
Figure 111 : Analyse FT-IR après extraction à pH 2 et désorption avec de l'eau pour l'UiO-68-NMe ₂	180
Figure 112 : Analyse MEB du MOF UiO-68-NMe ₂ à différents zooms après extraction à pH 2 et désorption avec de l'eau	181

Liste des tableaux

Tableau 1 : Répartition de l'uranium sur terre	16
Tableau 2 : Composition de minerais phosphates provenant du Maroc et des États-Unis.....	23
Tableau 3 : Composition type des lixiviats de minerai provenant des mines de Somaïr et d'Imouraren	27
Tableau 4 : Composition des principaux éléments contenus dans les jus de lixiviations de minerais marocains et américains.....	28
Tableau 5 : Synthèse industrielle par BASF de 5 MOFs commerciaux à l'échelle du kilogramme.....	44
Tableau 6 : Bilan des tests d'extraction de l'uranium avec des MOFs non fonctionnalisés	46
Tableau 7 : Bilan des tests d'extraction de l'uranium avec des MOFs fonctionnalisés	48
Tableau 8 : Bilan des tests d'extraction de l'uranium avec des MOFs composites	50
Tableau 9 : Criblage des conditions pour la synthèse de l'UiO-66	58
Tableau 10 : Criblage de conditions pour la synthèse du Zr-BDS.....	65
Tableau 11 : Screening de conditions pour la synthèse du Zr-BDP	70
Tableau 12 : Caractéristiques des solutions acides utilisées pour les tests de stabilité	80
Tableau 13 : Evaluation de la porosité et de l'ouverture des pores pour les MOFs type UiO	97
Tableau 14 : Evaluation de la porosité et de l'ouverture des pores pour les MOFs type UiO fonctionnalisés avec une amine tertiaire	103
Tableau 15 : Conditions de couplage de Suzuki utilisées pour la synthèse du ligand TPDC-NH ₂	105
Tableau 16 : Conditions de purification du brut réactionnel pour la synthèse de He, 2014	106
Tableau 17 : Synthèse de UiO-68-NH ₂ à partir de la littérature, conditions : 10 mg ZrCl ₄ , 14 mg de ligand et 1,7 mL de DMF	110
Tableau 18 : Criblage de conditions pour la synthèse du MOF UiO-68-NH ₂ à partir de 10 mg de ZrCl ₄ , 14 mg de ligand et 1,7 mL de DMF	111
Tableau 19 : Comparaison des paramètres de maille et des distances interatomiques du MOF UiO-68-NH ₂ (Schaate, 2011 ⁸¹) et du MOF UiO-68-NMe ₂	113
Tableau 20 : Calculs du nombre de ligands par cluster pour les matériaux fonctionnalisés par une amine tertiaire.....	116
Tableau 21 : Résultats des analyses élémentaires et de l'ICP du zirconium pour les MOFs fonctionnalisés par une amine tertiaire (Exp = valeur expérimentale, Th = valeur théorique).....	117
Tableau 22 : Calcul du nombre de ligands par cluster à partir de l'analyse élémentaire et l'ICP du Zr pour les MOFs fonctionnalisés par une amine	118
Tableau 23 : Criblage des conditions de saponification du ligand TPDCOMe-DEAP (méthanol, 24 heures).....	125
Tableau 24 : Screening des conditions de couplages peptidique avec le TPDC-NH ₂ (DCM, 25°C).....	126
Tableau 25 : Criblage des conditions de synthèses pour UiO-68-EAP à partir du ligand TPDC-EAP (10 mg ZrCl ₄ , 22 mg de TPDC-EAP, 3 mL de DMF)	127
Tableau 26 : Pourcentage de fonctionnalisation des matériaux obtenus après différentes conditions de couplage peptidique sur l'UiO-68-NH ₂ avec 30 mg de MOF, 4,5 mL de DMF et une agitation sur roue	130
Tableau 27 : Calculs du nombre de ligands par cluster pour les matériaux fonctionnalisés par un amidophosphonate	134
Tableau 28 : Résultats des analyses élémentaires et de l'ICP du zirconium et du phosphore pour les MOFs fonctionnalisés par un amidophosphonate (Exp = valeur expérimentale, Th = valeur théorique).....	134
Tableau 29 : Calcul du nombre de ligands par cluster à partir de l'analyse élémentaire et l'ICP du Zr pour les MOFs fonctionnalisés par un amidophosphonate	135
Tableau 30 : Calculs du facteur permettant la conversion de q _U à q _{U'}	142
Tableau 31 : Equations et paramètres des modèles cinétiques.....	149
Tableau 32 : Corrélation des données de cinétique d'extraction avec les modèles cinétiques	149
Tableau 33 : Equation et paramètres des modèles d'adsorption	153
Tableau 34 : Corrélation des données d'isotherme d'adsorption avec les modèles de Langmuir, Freundlich, Tempkin et Dubinin-Radushkevish	154
Tableau 35 : Pourcentage des complexes d'uranium en solution pour les milieux chlorure et nitrate à I = 1 mol·L ⁻¹ et I = 3 mol·L ⁻¹ ([U] _{initiale} = 1000 mg·L ⁻¹ , pH 2) déterminés à partir des constantes de complexations à I = mol·L ⁻¹	170

Tableau 36 : Composition de la solution d'uranium avec le fer et le molybdène mesurée par ICP-AES et chromatographie ionique.....	176
Tableau 37 : Calculs du facteur permettant la conversion de $q_{\text{impureté}}$ à $q'_{\text{impureté}}$	176
Tableau 38 : Capacité d'extraction et facteur d'enrichissement pour les MOFs UiO-68-NMe ₂ , UiO-69-NMe ₂ et UiO-68-EAP	177
Tableau 39 : Pourcentage de désorption pour les MOFs UiO-68-NMe ₂ , UiO-69-NMe ₂ et UiO-68-EAP avec l'eau et l'acide sulfurique à pH 2 ou 5 avec 1 M en sulfate	178
Tableau 40 : Analyse MEB-EDX après extraction à pH 2 et désorption avec de l'eau pour l'UiO-68-NMe ₂	181
Tableau 41 : Conditions opératoires de synthèse des MOFs UiO-68-NH ₂ , UiO-68-NMe ₂ et UiO-69-NMe ₂	210
Tableau 42 : Conditions opératoires de synthèse des MOFs UiO-68-EAP et UiO-68-DEAP.....	210

Sigles et abréviations

APTS - Acide paratoluènesulfonique
AcOEt - Acétate d'éthyle
BDC - Acide benzène-1,4-dicarboxylique
BDP - Acide benzène-1,4-diphosphonique
BDS - Acide benzène-1,4-disulfonique
BPDC - Acide [1,1'-biphenyl]-4,4'-dicarboxylique
BTC - Acide benzène-1,3,5-tricarboxylique
CCM - Chromatographie sur Couche Mince
CMPO - Octyl(phenyl)N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide
CSD - Cambridge Structural Database
DCM - Dichlorométhane
DEHCNPB - N,N-di(2-éthylhexyl)carbamoylnonyl-phosphonate
DMF - Diméthylformamide
DMSO - Diméthylsulfoxyde
DMHMP - di(1-méthyl-heptyl)méthyl phosphonate
DRX - Diffraction des rayons X
ELL - Extraction Liquide-Liquide
ESI-MS - Spectroscopie de masse par ionisation avec electrospray
ESI-HRMS - Spectroscopie de masse à haute résolution par ionisation avec electrospray
ESL - Extraction Solide-Liquide
HDEHP - di-(2-éthylhexyl)phosphate acide
ICP - Spectroscopie à plasma à couplage inductif
LnMOF - Réseaux métallo-organiques à base de lanthanides (Lanthanide Metal Organic Framework)
MEB - Microscopie électronique à balayage
MIL - MOF de l'institut Lavoisier
MOF - Réseaux métallo-organiques (Metal Organic Framework)
QPDC - Acide [1,1':4',1'':4'',1''':4''',1''''-quaterphenyl]-4,4''-dicarboxylique
RMN - Résonance magnétique nucléaire
SBU - Unité inorganique située aux nœuds de la maille cristalline d'un MOF
TBP - Tributylphosphate
TFA - Acide trifluoroacétique
THF - Tetrahydrofurane
TOPO - Oxyde de trioctylphosphine
TPDC - Acide [1,1':4',1''-terphenyl]-4,4''-dicarboxylique
UiO - Classe de matériaux de type MOF développés à l'Université d'Oslo

Introduction générale

Le développement de l'énergie nucléaire en France a fait un bond en avant en 1956 lorsque le premier mégawatt électrique (MWe) d'origine nucléaire a été produit dans le réacteur G1 du CEA Marcoule. Après la crise pétrolière en 1971, la France a cherché à atteindre son indépendance énergétique notamment par le biais de l'énergie nucléaire. Aujourd'hui, les 58 réacteurs des 19 centrales nucléaires françaises gérés par EDF produisent environ 75 % de l'électricité française.¹

Le nucléaire occupe ainsi une place essentielle dans le mix énergétique en France, ce qui fait de l'offre en combustible un enjeu clé de la stratégie de production d'électricité française.

Le parc nucléaire est exclusivement constitué de réacteurs à eau pressurisée (REP) de seconde génération dont la puissance électrique fournie est comprise entre 900 et 1450 MWe. L'EPR (European Pressurized Reactor), actuellement en construction à Flamanville, représentera le premier réacteur à eau pressurisée de troisième génération en France. Les réacteurs nucléaires français fonctionnent avec du combustible oxyde d'uranium (UO₂) ou oxyde mixte d'uranium et de plutonium (MOX). Depuis des décennies, la France a optée pour un cycle du combustible fermé (Figure 1), l'uranium et le plutonium issus des combustibles usés étant recyclés une fois via le procédé PUREX.

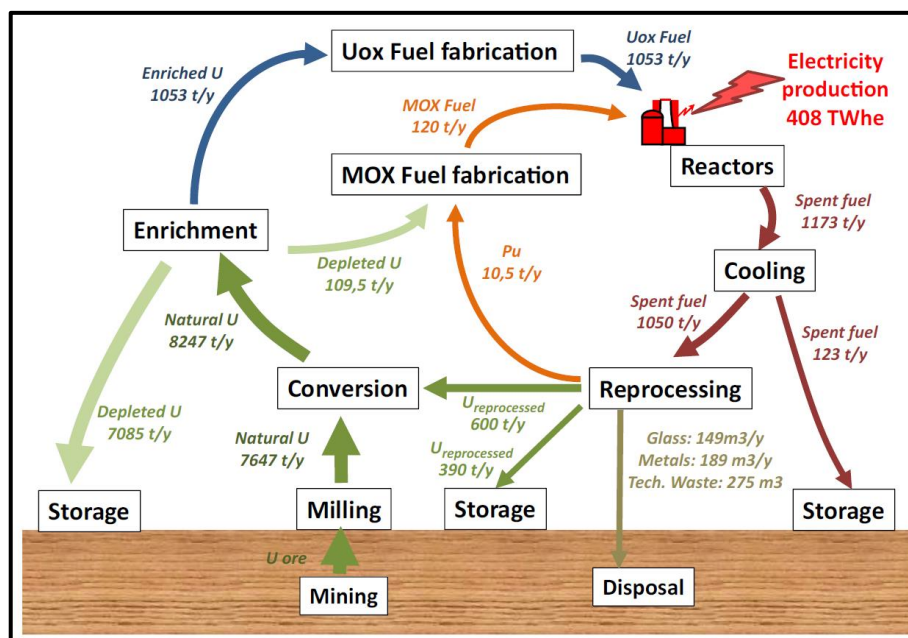


Figure 1 : Schéma du cycle du combustible nucléaire Français²

Pour produire son énergie, la France s'approvisionne chaque année d'environ 8000 tonnes d'uranium naturel extrait dans les mines du monde entier.² D'un point de vue mondial, la demande en uranium naturelle devrait augmenter de 11 à 81% notamment par l'expansion du parc nucléaire asiatique.³ L'importation d'uranium naturel reste donc toujours une nécessité en attendant le développement des nouveaux réacteurs nucléaires de 4^{ème} génération. En 2015, l'Australie, le Kazakhstan, le Canada et la Russie disposaient des plus grandes réserves prouvées d'uranium naturel dans le monde.

Les ressources uranifères sont classées en trois catégories : les ressources conventionnelles, les ressources secondaires et les ressources non conventionnelles.⁴

Les ressources conventionnelles

Les ressources conventionnelles sont des minerais pour lesquels l'uranium est le produit principal de production. La quantité d'uranium dans le minerai est dépendante de sa provenance avec des proportions en uranium variant d'une centaine jusqu'à plusieurs centaines de milliers de ppm (Tableau 1).

Tableau 1 : Répartition de l'uranium sur terre

Provenance de l'uranium	Teneur en ppm
Minerai de très haute qualité (Canada)	≈ 200 000
Minerai de haute qualité	≈ 20 000
Minerai de basse qualité	≈ 1 000
Minerai de très basse qualité (Namibie)	≈ 100
Granite	3 – 5
Roches sédimentaires	2 – 3
Croûte terrestre continentale	1,6 - 2,8
Eau de mer	≈ 0,0033

Ainsi, il est évident que l'exploitation des minerais riches en uranium est le moyen le plus direct de produire de l'uranium naturel. Par conséquent, l'amélioration des procédés de valorisation de l'uranium des mines est un challenge d'actualité.⁴⁻⁵

Les ressources secondaires

Il existe trois types de ressources secondaires : les stocks d'uranium naturel enrichi disponibles pour la conversion en combustible, les stocks d'uranium appauvris et l'uranium obtenu par le recyclage des combustibles usés.

Les ressources non conventionnelles

Dans certains cas l'uranium est un sous-produit récupérable obtenu lors d'un autre procédé de valorisation. Ce type de ressource est principalement représenté par l'uranium présent dans les minerais phosphates utilisés pour la production de l'acide phosphorique et des engrais. La teneur en uranium dans ces minerais est similaire à celle des minerais de très basse qualité, soit entre 10 et 200 ppm.⁶ Cependant, le coût actuel de l'uranium (25,5 US\$/lbs)⁷ rend l'exploitation des ressources non conventionnelles à base de phosphates économiquement inintéressante. Enfin, l'eau de mer est une ressource représentant environ 4 milliards de tonnes d'uranium qui est cependant difficile à exploiter car l'uranium est présent en très faibles concentrations.⁸

La thématique de ce projet de recherche consiste au développement de matériaux hybrides type Metal Organic Framework (MOF) pour les procédés de séparation solide-liquide de l'uranium à partir des minerais conventionnels et non conventionnels. Ces matériaux cristallins sont composés d'un ligand organique et d'un cluster métallique pouvant apporter une véritable rupture technologique par rapport aux matériaux habituellement utilisés pour les procédés de séparation solide-liquide. Cette thèse a trois objectifs : dans un premier temps, la recherche d'un matériau de type MOF stable dans les conditions industrielles de séparation, puis la synthèse et la fonctionnalisation de ce MOF pour l'extraction sélective de l'uranium et enfin l'évaluation des performances d'extraction et la compréhension des mécanismes associés. Pour répondre à ces objectifs, ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

Bibliographie générale

Les notions nécessaires pour la compréhension du manuscrit seront organisées autour de quatre parties :

- Les minerais d'uranium et le cycle du combustible nucléaire
- L'extraction liquide-liquide (ELL)
- L'extraction solide-liquide (ESL)
- Les matériaux type MOF et leurs performances pour l'extraction de l'uranium

Evaluation et amélioration de la stabilité des MOFs

Dans un premier temps les propriétés physico-chimique de deux familles de MOFs, potentiellement intéressantes pour la séparation solide-liquide de l'uranium, seront présentées. Ensuite, les paragraphes seront organisés autour de la synthèse de plusieurs matériaux représentatifs de ces familles, puis de l'évaluation de leurs stabilités dans des solutions acides simulant les lixiviats de minerais d'uranium. Enfin, la famille de MOF utilisée pour la suite de l'étude ainsi que les conditions d'extractions et les fonctions organiques à greffer seront exposées.

Synthèse et caractérisation des MOFs fonctionnalisés

Dans ce chapitre seront présentés les synthèses des ligands constituant les MOFs puis la synthèse des matériaux associés. Ensuite les caractérisations structurales et spectroscopiques des MOFs seront décrites et interprétées afin de s'assurer de l'organisation et de la fonctionnalisation du matériau.

Extraction de l'uranium(VI) avec des MOFs fonctionnalisés

Enfin, les tests d'extractions avec trois MOFs fonctionnalisés seront présentés avec les interprétations mécanistiques associées. Pour cela, des études cinétiques, des isothermes d'adsorption, l'influence du pH et de la force ionique sur les capacités d'extraction seront étudiés dans plusieurs milieux d'extraction.

I. Bibliographie générale

A. Du minerai d'uranium au combustible nucléaire

1. Minerais d'uranium

a) Généralités sur l'uranium

L'uranium est l'élément naturel le plus lourd avec un numéro atomique de 92 et il possède une couche de valence $5f^3 6d^1 7s^2$. Trois isotopes naturels radioactifs (principalement par émission α) sont connus : le ^{234}U (0,005 %), le ^{235}U (0,720 %) et le ^{238}U (99,275 %). Les degrés d'oxydations majoritairement présents à l'état naturel sont +IV et +VI mais il est également possible de trouver l'uranium sous les degrés d'oxydations +III et +V. En solution aqueuse, les degrés d'oxydation +III et +IV sont respectivement présents sous forme d'ions U^{3+} et U^{4+} , et les degrés d'oxydation +V et +VI sous formes d'ions trans-oxo, nommés uranyles (UO_2^{2+} et UO_2^{2+}).

Dans le cas de l'ion uranyle(VI), la liaison transdioxo est à l'origine d'une anisotropie axiale (Figure 2). Alors, la chimie de coordination de l' UO_2^{2+} sera dite du plan équatorial avec des nombres de coordinations et des géométries associées variables.⁹

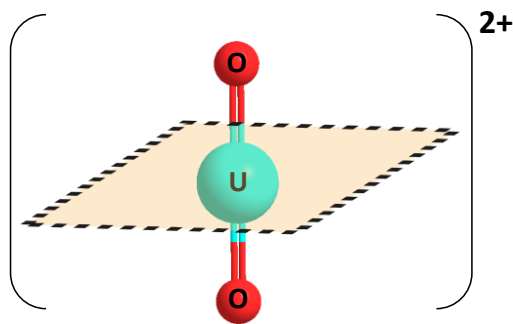


Figure 2 : Schéma du cation uranyle(VI)

D'après la théorie HSAB¹⁰, l'uranyle(VI) est considéré comme un « acide dur » possédant une densité de charge élevée et une faible polarisabilité. L'uranium formera donc des liaisons principalement électrostatiques avec des « bases dures » comme l'oxygène ou le fluor.¹¹

b) Valorisation des minerais d'uranium

La teneur moyenne (clarke) en uranium dans la croûte terrestre est estimée à 2,8 ppm.¹² La mobilité de l'ion uranyle et sa chimie complexe dépendante du potentiel redox, du pH ou de la teneur en uranium dans le minerai font que la spéciation de l'uranium est difficile à prévoir dans la croûte terrestre. Plusieurs minéraux à base d'uranium sont recensés, dont les principaux sont :

- Les oxydes (Uraninite, Pechblende, Schoepite)
- Les silicates (Coffinite)
- Les vanadates (Carnotite),
- Les phosphates, carbonates, arsenates....

Ces minéraux sont répartis dans un grand nombre de gisements qui peuvent être classés dans quinze familles présentant chacune des propriétés géologiques différentes.³

Les procédés actuels d'extraction de l'uranium des mines ont été développés dans la seconde moitié du 20^{ème} siècle et sont basés sur l'hydrométallurgie. Actuellement l'exploitation minière de l'uranium fait principalement appel à trois procédés produisant en 2018 environ 59500 tonnes d'uranium :¹³

- **La méthode ISL (In-Situ Leach)** est la plus utilisée pour la production de l'uranium des mines (50 % de la production totale) et consiste à solubiliser l'uranium *in situ* par des injections directement dans le sol. Les solutions de lixiviation sont généralement de l'acide sulfurique (pH 2-3) ou pour certain minerais une solution alcaline contenant des carbonates. La méthode ISL nécessite des conditions géologiques particulières et est surtout utilisée au Kazakhstan.
- **La méthode dite « classiques »** est utilisée pour la valorisation de l'uranium dans les mines à ciel ouvert ou en souterrain. Cette méthode correspond à environ 46 % de l'exploitation totale d'uranium dans le monde. Dans ces mines, les minerais sont extraits, concassés puis lixiviés (dissolution sélective).
- Enfin, les 4% restant proviennent de l'exploitation des **ressources non conventionnelles** principalement associées aux déchets des mines de cuivre ou de phosphate.

En 2017, les principaux pays producteurs d'uranium sont le Kazakhstan (39 %), le Canada (22 %) et l'Australie (10%). Ces réserves sont exploitées à plus de 50 % par les quatre entreprises suivantes : KazAtomProm (Kazakhstan, 20%), Cameco (Canada, 15%), Orano (France, 13%) et Uranium One (Canada, 9 %) sur divers sites dans le monde.

Valorisation de l'uranium par la méthode « classique »

Pour la valorisation de l'uranium par la méthode classique, les minerais sont broyés et concassés jusqu'à atteindre à des particules de tailles inférieurs au millimètre.¹⁴ Ensuite, ces particules subissent une étape de lixiviation par dissolution de l'uranium et de nombreuses impuretés en phase aqueuse. Actuellement deux types de lixiviation sont utilisés en fonction du minerai d'uranium :

- **Lixiviation acide** : L'acide sulfurique est principalement utilisé pour sa grande disponibilité et son coût relativement faible. Par conséquent, les lixiviats obtenus sont majoritairement chargés en sulfates (milieu sulfurique).
- **Lixiviation alcaline** : Ce procédé est utilisé lorsque le minerai d'uranium a une forte teneur en argile ou en carbonate et que la dissolution acide n'est économiquement pas viable. Les réactifs utilisés sont des solutions de carbonate ou de bicarbonate de sodium.

Par la suite, une étape de purification des jus de lixiviation a lieu dans le but de récupérer une solution aqueuse d'uranium de pureté compatible avec les prochaines étapes de fabrication du combustible.¹⁵ Parmi les techniques employées peuvent être citées : la précipitation, l'extraction liquide-liquide,¹⁶ l'extraction sur support solide¹⁷ ou encore la nanofiltration.¹⁸ Enfin, le « *yellow cake* », sera produit par précipitation, séchage et calcination.

Valorisation des minerais non-conventionnels d'uranium

Les minerais non-conventionnels d'uranium exploités industriellement sont uniquement des minerais de phosphates utilisés pour la production d'acide phosphorique et d'engrais phosphatés pour l'agriculture. Les principaux minéraux composant les gisements exploités sont l'apatite et la francolite, présentant une faible teneur en uranium comparée aux ressources conventionnelles (Tableau 2). Cependant, avec la forte production d'acide phosphorique et d'engrais, l'extraction de l'uranium des lixiviats des minerais non conventionnels pourrait présenter un intérêt pour des raisons économiques et environnementales.

Tableau 2 : Composition de minerais phosphates provenant du Maroc et des États-Unis

Composition (%)	Khouribga (Maroc)	Floride (États-Unis)
P_2O_5	33,4	34,3
CaO	50,6	49,8
SiO_2	1,9	3,7
F	4,0	3,9
CO_2	4,5	3,1
Al_2O_3	0,4	1,1
Fe_2O_3	0,2	1,1
U_3O_8	0,02	0,01

De nos jours, plus de 20 000 tonnes d'uranium ont déjà été extraites à partir de minerais de phosphates, cependant depuis les années 1990, la baisse du prix de l'uranium rend l'exploitation de cette filière sans intérêt économique immédiat, néanmoins l'intérêt environnemental est toujours d'actualité.⁶

A l'image des minerais conventionnels, les minerais phosphates subissent également une étape de lixiviation acide. Plusieurs acides peuvent être utilisés comme l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique mais c'est l'acide sulfurique qui est privilégié, à hauteur de 75 % de la production totale d'acide phosphorique. Les jus de lixiviations présenteront une composition totalement distincte des minerais conventionnels, nécessitant le développement de procédés de purification différents.

2. Extraction liquide-liquide

a) Principe

L'extraction liquide-liquide est une opération unitaire utilisée en hydrométallurgie consistant au transfert sélectif d'une espèce d'intérêt contenu dans une phase (ici phase aqueuse) vers une autre phase non miscible avec la première (ici phase organique).¹⁹

La phase organique est composée d'un diluant souvent dérivé du kérosène dans lequel sont dissoutes des molécules extractantes appelées « solvant ». Les molécules extractantes sont amphiphiles, avec d'un côté de longues chaînes alkyles hydrophobes pour augmenter la solubilité dans le diluant et de l'autre côté une tête polaire donneuse d'électron pour l'extraction de l'espèce d'intérêt (pour l'uranyle, des groupements oxygénés, azotés, phosphorés ou encore soufrés peuvent être utilisés). Ainsi, la tête polaire extractante se place à l'interface entre les deux phases, permettant le passage de l'uranium de la phase aqueuse vers la phase organique comme schématisé en Figure 3.

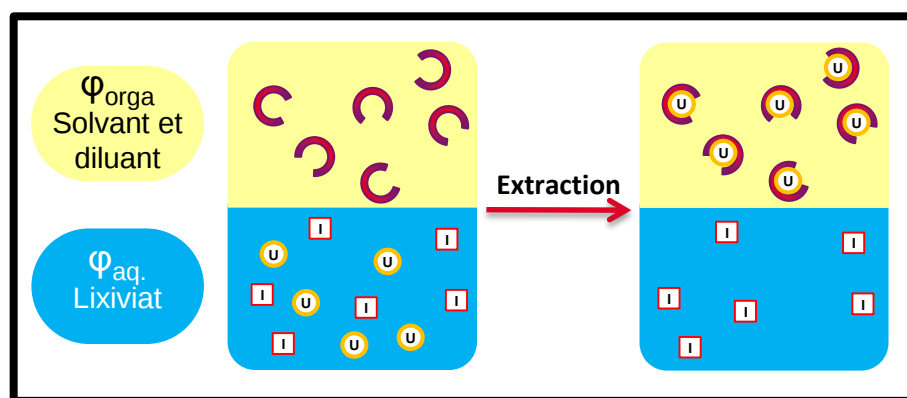


Figure 3 : Schéma de l'extraction liquide de l'uranium (U) en présence d'impuretés (I)

L'étape d'extraction est suivie d'une étape de dés extraction ou de lavage consistant en une nouvelle étape d'extraction liquide-liquide, mais cette fois de la phase organique vers la phase aqueuse. Le lavage de la phase organique sera réalisé lorsque des impuretés ont été co-extraites avec l'uranium (molybdène, vanadium...). L'objectif est de faire passer sélectivement ces impuretés de la phase aqueuse vers la phase organique tout en gardant l'uranium en phase organique.

Enfin, la dés extraction de l'uranium a pour principe de faire passer l'uranium dans la phase organique vers une phase aqueuse « propre » avant les étapes de précipitation, séchage et calcination menant au « yellow cake ».

Mécanismes d'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est régie par deux familles de mécanismes d'extraction dépendant de la nature du transfert entre les deux phases :¹⁹

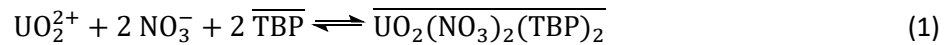
- **Extraction non-compensée** : Ce mécanisme d'extraction correspond au transfert d'espèces (élément, eau, ions) dans un seul sens, ici de la phase aqueuse vers la phase organique. L'extraction non-compensée la plus utilisée dans le domaine du nucléaire est l'extraction par solvation.

- **Extraction par échange d'ions :** L'extraction se produit dans les deux sens. La phase organique extrait l'élément d'intérêt et en échange libère une espèce dans la phase aqueuse.

Les principaux mécanismes d'extraction de l'uranium(VI) sont présentés ci-dessous dans lesquels les espèces en phase organique seront notées $\overline{X}$ et celles en phase aqueuse X.

Extraction par solvation

L'extraction par solvation met en jeu la formation d'un complexe neutre à partir de l'élément à extraire et des ligands solvatants. L'extractant interagit avec l'élément en phase aqueuse par des interactions électrostatiques, remplaçant en partie ou en totalité la sphère d'hydratation de l'élément à extraire. Dans le cas de l'uranium, l'extractant solvant le plus connu est le TBP (tributylphosphate) utilisé dans le cadre du procédé PUREX²⁰ pour l'extraction de l'uranium en milieu nitrique à forte acidité. Le mécanisme d'extraction de l'uranyle avec le TBP est présenté ci-dessous.



Pour remplacer le TBP dans certains procédés, plusieurs familles d'extractants solvatant (Figure 4) ont été développés comme les monoamides²¹, les malonamides²² ou les CMPO (oxyde de carbamoylméthylphosphine)²³ démontrant d'excellentes performances pour l'extraction de l'uranyle par solvation.

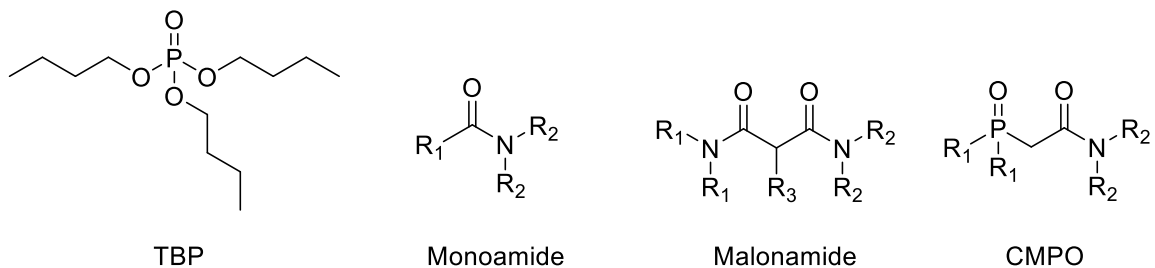


Figure 4 : Structure des ligands TBP, Monoamide, Malonamide et CMPO

Extraction par échange cationique

L'extraction par échange cationique est réalisée avec un ligand portant un ou plusieurs protons labiles. Les acides organiques les plus utilisés sont des dérivés d'acides phosphorés (phosphates, phosphonate et acide phosphonique) ainsi que des acides carboxyliques. L'échange cationique est limité par le pKa de l'acide et le pH de la solution d'extraction. Le mécanisme d'extraction d'un cation métallique par un échangeur cationique HL s'écrit de la façon suivante :



Parmi les différentes molécules développées pour l'extraction de l'uranium par échange cationique, le di-(2-éthylhexyl)phosphate acide (HDEHP)²⁴ et le (2-éthylhexyl)-2-éthylhexylphosphonate acide (PC-88A)²⁵ présentés en Figure 5 sont certainement les plus utilisées.

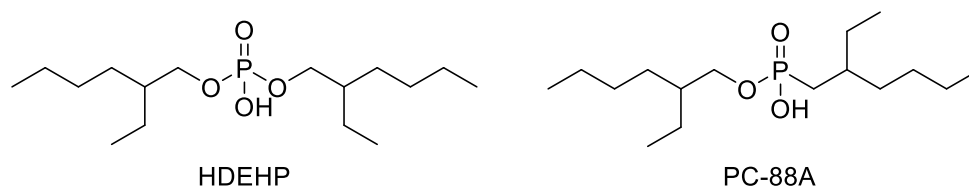


Figure 5 : Structures des échangeurs cationiques HDEHP et PC-88A

Les mécanismes d'extraction par échange cationique sont principalement utilisés pour l'extraction de l'uranyle en milieu nitrique et phosphorique.

Extraction par échange anionique

Les échangeurs anioniques sont principalement des amines ou des sels d'ammonium lipophiles. Dans le cas des amines, le mécanisme d'extraction procède en deux étapes ; dans un premier temps l'amine en phase organique est protonée, puis elle va échanger son contre anion avec l'espèce anionique à extraire en phase aqueuse, comme présenté dans les deux équations ci-dessous.

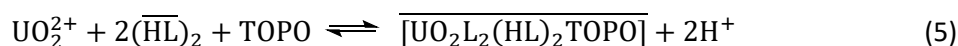


L'échangeur anionique le plus utilisé est l'alamine® 336 qui est un mélange de tri-n-octylamine et tri-n-décylamine.²⁶ Ce type d'extraction est spécialement utilisé dans l'amont du cycle du combustible notamment pour l'extraction de l'uranium à partir de minerais conventionnels (milieu sulfurique) comme dans le procédé AMEX.²⁷ Dans ces conditions, les espèces d'uranium(VI) sont principalement anioniques et peuvent être extraites sélectivement vis-à-vis des autres impuretés cationiques.

Extraction par un mélange synergique

Le phénomène de synergisme appliqué à l'extraction liquide-liquide décrit un système constitué de deux ligands pour l'extraction d'un cation permettant de conduire à de meilleures performances que si les ligands étaient utilisés seuls dans les mêmes conditions.²⁸

Dans les cas de l'extraction de l'uranium, les systèmes synergiques sont majoritairement composés d'un extractant solvatant et d'un échangeur cationique comme pour le mélange HDEHP/TOPO (TOPO = oxyde de trioctylphosphine) utilisé pour l'extraction de l'uranyle en milieu phosphorique.²⁹ Le mécanisme d'extraction par le mélange synergique HDEHP/TOPO est présenté dans l'équation ci-dessous avec HL = HDEHP.



Le système d'extraction synergique peut être transposé sur une seule molécule qui sera appelée molécule bifonctionnelle. Les molécules bifonctionnelles les plus utilisées possèdent une partie solvatante et d'un échangeur cationique, comme c'est le cas du de butyle acide (DEHCNPB) représenté en Figure 6.³⁰

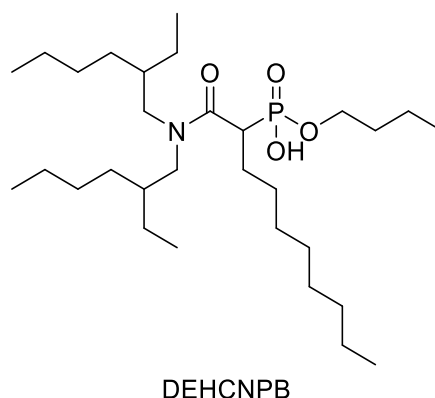


Figure 6 : Structure du ligand bifonctionnel bidentate DEHCNPB

Le DEHCNPB développé au CEA Marcoule présente d'excellentes performances pour l'extraction de l'uranyle en milieu phosphorique 5 M. L'uranyle cationique est extrait par un mécanisme synergique cationique et solvantant sous forme de complexes neutres possédant deux à quatre extractants et une molécule d'eau. Le groupement phosphonate participe à l'extraction en première sphère de coordination et l'ensemble du complexe est stabilisé par des liaisons hydrogènes entre les groupements amides³¹

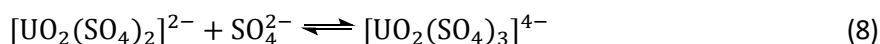
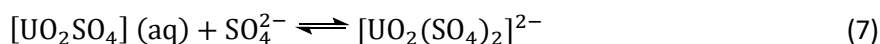
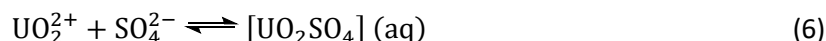
b) Les procédés d'extraction liquide-liquide pour la valorisation des minerais conventionnels

La composition des lixiviats de minerais conventionnels d'uranium après la filtration des insolubles dépend de la provenance du minerai. Il est donc difficile de déterminer une « solution type » simulant un lixiviat puisque les concentrations en impuretés et en uranium varient énormément (Tableau 3).

Tableau 3 : Composition type des lixiviats de minerai provenant des mines de Somaïr et d'Imouraren

Concentration élémentaire (mg·L ⁻¹)	Solution Somaïr	Solution « type » Imouraren
U	2 710	389
Fe	8 730	4 220
S	33 600 [SO ₄ ²⁻] = 1,05 mol·L ⁻¹	52 300 [SO ₄ ²⁻] = 1,64 mol·L ⁻¹
Mo	8 540	13
Ti	343	66
V	355	187
Zr	108	7
Al	3 730	548
Ca	801	476
Mg	1 790	4 480
K	245	53
Na	108	9
Acidité [H ⁺]	0,1 mol·L ⁻¹	0,1 mol·L ⁻¹

Pour les deux lixiviats, la concentration en sulfate est élevée ($> 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) avec une acidité moyenne de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La spéciation de l'uranium dans les jus de lixiviations des minerais conventionnels a été étudiée dans des solutions simulées. Il a été démontré que l'uranium(VI) pouvait se trouver sous quatre formes : une cationique, une neutre et deux anioniques. Les équilibres chimiques régissant la spéciation de ces espèces sont présentés dans les équations ci-dessous.



Pour une concentration élevée en sulfate avec une acidité de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, la spéciation de l'uranium est presque exclusivement anionique.³² A l'échelle industrielle, les procédés AMEX et DAPEX ont été développés dans les années 1950 pour l'extraction de l'uranium des lixiviats de minerais conventionnels.^{16, 27}

- **Procédé AMEX** (AMine EXtraction) : Ce procédé utilise une amine tertiaire à longues chaînes telle que l'Alamine® 336, diluée à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans du kérosène. Dans certains cas, l'addition d'un alcool primaire à longue chaîne permet de limiter la formation d'une troisième phase.
- **Procédé DAPEX** (DiAlkylPhosphoric acid EXtraction) : Ce procédé utilise un mélange synergique HDEHP/TBP dilué dans le kérosène.

Le procédé AMEX est actuellement le plus utilisé mais présente tout de même certains inconvénients comme une faible sélectivité envers le molybdène et le zirconium ainsi qu'une stabilité modérée des extractants au cours du temps.

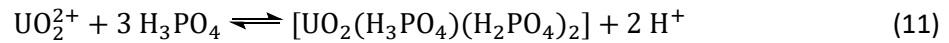
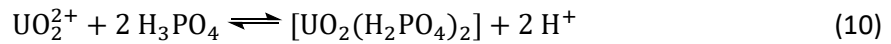
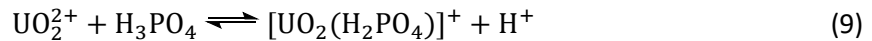
c) Les procédés d'extraction liquide-liquide pour la valorisation des minerais non conventionnels

Les jus de lixiviation des minerais non conventionnels à base de phosphates ont une composition totalement différente de celle des minerais conventionnels, comme reporté dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Composition des principaux éléments contenus dans les jus de lixiviations de minerais marocains et américains

Concentration élémentaire ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Khouribga (Maroc)	Floride (États-Unis)
U	144	165
Fe	2 170	9 000
Al	1 840	2 400
V	221	200
P ₂ O ₅	30%	30%
Acidité [H ⁺] (M)	5,0	5,0

La spéciation de l'uranium en milieu phosphate est régie par les équilibres chimiques présentés ci-dessous.³³



Pour l'extraction de l'uranium à l'échelle industrielle, plusieurs procédés basés sur l'utilisation de ligands organophosphorés ont vu le jour entre 1950 et 1990. Les procédés nommés OPPA (1955) et OPAP (1976) ont été développés pour l'extraction de l'uranium(IV) mais ont été rapidement abandonnés pour des problèmes de stabilité de solvant ou pour la complexité de mise en œuvre.

Ces deux procédés ont été améliorés par la mise en place du mélange synergique HDEHP/TOPO, qui a été exploité dans les procédés Oak Ridge (1969) et URPPOS (1977), développés et exploités aux Etats-Unis et en France respectivement. Cependant, suite aux accidents de Three Mile Island (1979) et de Tchernobyl (1982) la chute du prix de l'uranium n'a pas permis l'expansion de ce procédé à l'échelle industrielle.

Le système synergique HDEHP/TOPO est donc à ce jour le seul à avoir largement été utilisé à l'échelle industrielle pour la récupération de l'uranium à partir de minerais de phosphates entre les années 1969 et 1977. Cependant, avec le développement de nouvelles molécules bifonctionnelles comme le DEHCNPB, ce procédé pourrait rapidement s'affirmer comme la voie industrielle de référence pour la récupération de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique.

d) Conclusion

Les procédés d'extraction liquide-liquide sont performants et robustes mais présentent tout de même plusieurs inconvénients comme les risques chimiques et environnementaux importants liés aux volumes de diluants et de solvants utilisés. De plus, afin de rendre le procédé économiquement viable, il est nécessaire de recycler le solvant ce qui est onéreux. L'ESL est un procédé adapté aux traitements de volumes importants de lixiviats avec des concentrations élevées en élément d'intérêt. Enfin, les procédés d'extraction liquide-liquide peuvent être délicats à mettre en place notamment à cause de la formation de troisième phase ou des problèmes de démixtion.

Pour répondre à certains de ces problèmes, d'autres techniques comme l'extraction solide-liquide (ESL) ont été développées permettant de travailler avec des effluents moins concentrés ou de s'affranchir des volumes de solvants organiques.

3. Extraction solide-liquide

a) Principe

L'extraction sur support solide met en jeu des interactions entre un support solide et l'élément d'intérêt en solution. L'extraction solide-liquide a été développée à des fins analytiques³⁴, de séparation³⁵ ainsi que pour l'identification et la concentration de polluants pour l'analyse des eaux potables.³⁶ L'une des principales utilisations de l'extraction solide-liquide reste le traitement de l'eau avec des résines échangeuses d'ions.³⁷

L'extraction de l'élément d'intérêt peut être réalisée par attraction intermoléculaire (physisorption)³⁸, par échange ionique³⁹, par solvation ou par complexation (chimisorption)⁴⁰. Par conséquent, les mécanismes d'extraction sont similaires à ceux de l'ELL. Les ligands développés pour l'ELL sont également adaptés pour l'ESL sauf dans le cas des ligands amphiphiles. En effet, les chaînes longues apolaires utilisées pour accroître la solubilité dans la phase organique ne sont généralement pas conservées pour l'ESL afin de diminuer l'encombrement stérique, sauf dans le cas particulier des supports imprégnés.

Les supports solides sont améliorés pour l'extraction en insérant des fonctions extractantes de l'uranium (étape appelée fonctionnalisation). Pour cela, la fonction peut être ajoutée soit par des liaisons covalentes entre le support solide et le ligand, soit par imprégnation ou le ligand est relié au support par des forces électrostatiques plus ou moins fortes.

b) Procédés d'extraction

Les technologies utilisées pour la mise en œuvre de procédés d'extraction sur supports solides sont généralement simples et offrent la possibilité de travailler en mode dynamique (colonnes à lits fixes). Le procédé en lit fixe est généralement articulé en quatre étapes schématisées en Figure 7.

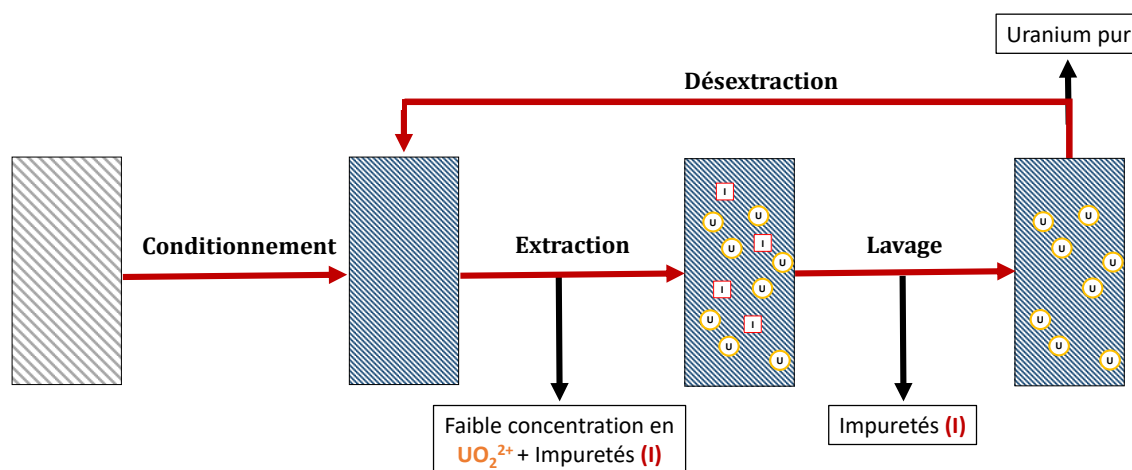


Figure 7 : Schéma d'un cycle d'extraction ELL sur une colonne à lit fixe

- **Le conditionnement** : Le support solide est contacté avec une solution permettant d'éliminer les éventuelles impuretés adsorbées, de mouiller le matériau et enfin de solvater les fonctions extractantes

- **L'extraction** : La solution contenant les impuretés est passée au travers de la colonne (percolation)
- **Lavage** : Les impuretés adsorbées par physisorption sont éliminées par une solution de lavage
- **Dés extraction** : L'élément d'intérêt est récupéré dans une solution aqueuse propre

Le principe de l'ESL est donc relativement simple et présente l'avantage de ne pas utiliser de solvant organique. Il existe également d'autres procédés dit en mode « suspension » ou « lit fluidisé ». La solution ne se trouve pas sous forme « lit fixe » mais sous forme d'une suspension entre le support solide et la solution contenant l'élément d'intérêt. Cette technique est davantage utilisée pour la dépollution que pour la valorisation d'un composé. Cependant, cette mise œuvre est généralement celle utilisée pour l'optimisation à l'échelle du laboratoire que l'on nommera « essai par batch ». Le principe est similaire au lit fixe, sauf qu'entre chaque étape le support solide sera séparé de la solution par filtration, centrifugation ou décantation.

Le choix du support solide est le critère le plus important pour réaliser un procédé d'ESL efficace. Le support doit posséder plusieurs propriétés physico-chimiques essentielles afin d'être utilisé de manière performante et économique. De nos jours, il existe de nombreuses familles de supports solides, dont certaines ont uniquement été développées à l'échelle du laboratoire. Les différents supports peuvent être classés en trois types : les supports inorganiques, les supports organiques et enfin les supports hybrides.

c) Propriétés des supports solides

Surface spécifique et porosité

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse accessible aux atomes et aux molécules. L'extraction sur support solide est généralement localisée en surface, par conséquent plus la surface spécifique est importante plus l'extraction est efficace. La surface spécifique est principalement déterminée par les analyses d'adsorption d'azote et leur ajustement selon le modèle BET (Brunauer, Emmett, Teller).⁴¹

Afin d'augmenter les surfaces spécifiques, les matériaux utilisés pour l'ESL sont rendus poreux. Par définition un pore est une cavité plus profonde que large. La porosité peut également être évaluée par l'analyse d'adsorption d'azote. Il est distingué trois types de porosité d'après IUPAC : les micropores (< 2 nm), mésopores (2-50 nm) et macropores (> 50 nm).⁴² Lorsque les pores sont petits, les surfaces spécifiques sont élevées cependant l'accès au pore est plus difficile, entraînant des problèmes de diffusion et donc des cinétiques d'extraction lente.

Par conséquent, un compromis entre la surface spécifique et les dimensions des pores doit être trouvé afin de faciliter l'accessibilité aux pores et donc d'optimiser le matériau pour l'extraction.

Granulométrie et mise en forme

La granulométrie est un paramètre physique important à déterminer et à maîtriser pour réaliser un support solide performant. La mise en forme et la taille des grains influent sur la surface accessible pour l'adsorption d'un élément en solution. Plus la surface est élevée, plus la cinétique d'adsorption ainsi que les performances d'extraction seront importantes. De plus, pour le développement d'un procédé la taille des grains détermine la technologie à utiliser pour la séparation. La granulométrie est associée au type de support solide mais également au mode de synthèse employé.

Densité

La densité du matériau est importante pour la mise en œuvre du procédé d'extraction. Il est important d'éviter les problèmes de flottaisons afin de mettre en place une ESL performante.

Propriétés chimiques

Les supports solides doivent être inertes chimiquement vis-à-vis de la solution d'extraction. Il est primordial que le support soit performant pour l'uranium et il est essentiel que la stabilité du matériau, soit sa résistance chimique, soit suffisante pour réaliser plusieurs cycles d'extraction/désorption afin de développer un procédé efficace et économique. Les solutions d'extraction des mines sont principalement acides, par conséquent le support ainsi que la fonction extractante ajoutée doivent être au minimum résistants aux réactions d'hydrolyse.

Enfin, le matériau ne doit pas être trop hydrophobe afin de ne pas former d'agglomérats en solution qui provoqueraient une diminution de la surface d'échange et de l'accessibilité aux fonctions extractantes. De plus, le côté hydrophobe d'un matériau défavorise la diffusion dans les pores et donc diminue les cinétiques d'extraction.

La suite du chapitre présente une liste non exhaustive de matériaux conçus pour l'extraction sur supports solides et leurs applications pour l'extraction de l'uranium.

d) Supports solides utilisés pour l'extraction solide-liquide

Les capacités d'extractions énumérées dans cette partie sont exprimées en mg d'uranium extrait par gramme de matériau ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

Supports inorganiques

Les zéolites ont été largement étudiées avec 248 structures répertoriées à ce jour (octobre 2019) dont une cinquantaine d'origines naturelles. Ces matériaux ont été développés à l'échelle industrielle pour la catalyse et la pétrochimie,⁴³ l'échange d'ions⁴⁴ et même pour de la décontamination.⁴⁵ Les zéolites sont des aluminosilicates hydratés cristallins formés par des arrangements tétraédriques de silice et d'alumine reliés par des atomes d'oxygènes pontants (Figure 8).

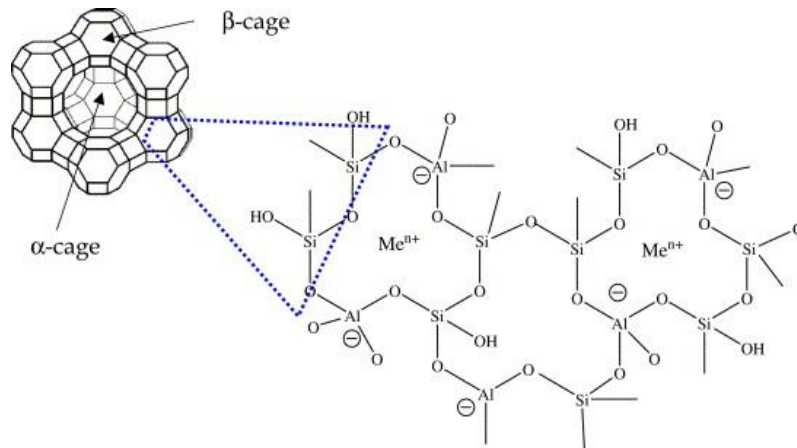


Figure 8 : Structure en trois dimensions d'une zéolite avec Me^{n+} un cation extérieur à la structure stabilisant l'ensemble de la zéolite

Une des caractéristiques principales des zéolites est la répartition homogène des pores dans le domaine de la microporosité (< 2 nm), contenant de l'eau adsorbée ainsi que des cations permettant de réaliser de l'adsorption par échange cationique avec l'élément à extraire. L'organisation par la cristallinité fait des zéolites un candidat de choix pour l'adsorption, le stockage ou la catalyse. Pour illustrer la diversité de structure et la régularité des pores des zéolites, quatre matériaux sont présentés en Figure 9.⁴⁶

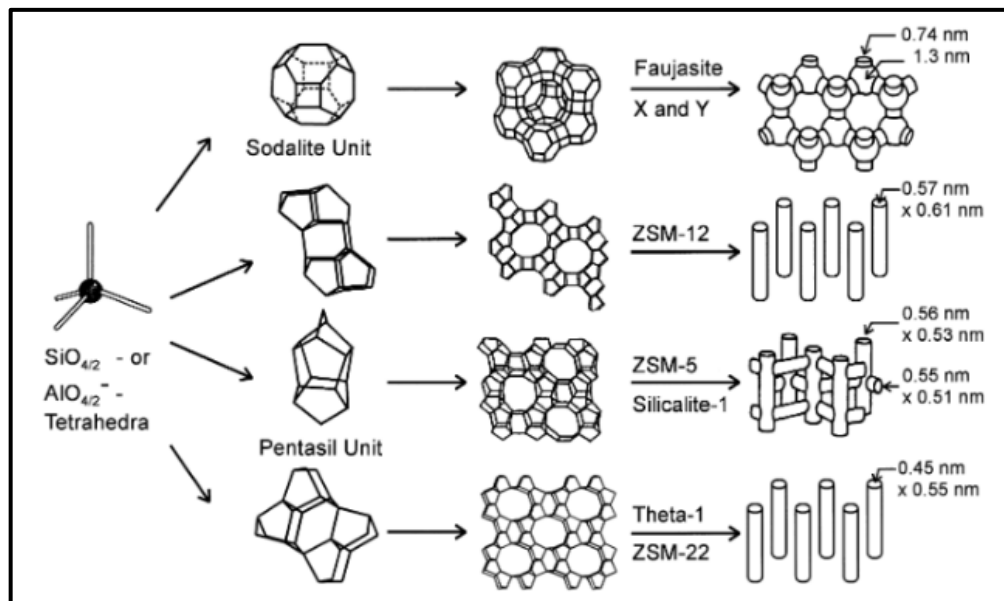


Figure 9 : Structure cristalline et porosité de quatre zéolites

Dans le cadre de l'ESL, les zéolites présentent généralement des adsorptions lentes et irréversibles, de plus les performances d'extractions sont faibles et extrêmement dépendantes du pH limitant l'utilisation des zéolites dans ce domaine. Ces observations sont associées au fait que les zéolites, de par leur structure purement inorganique, sont difficilement fonctionnalisables par des motifs spécifiques pour l'adsorption de l'uranium, et surtout les diamètres de pores de ces matériaux sont généralement trop petits. Cependant, les zéolites peuvent être utilisées pour de la décontamination, donc de l'extraction irréversible à faible concentration en élément.^{45,47}

Dans le domaine du nucléaire, certaines zéolites et leurs équivalents amorphes, les argiles ont été mises en place pour de la décontamination d'éléments radioactifs (césium et strontium) notamment après l'accident de Fukushima Daiichi.⁴⁸

Il existe d'autres types de matériaux inorganiques utilisés pour la décontamination comme les charbons actifs issus de la pyrolyse du carbone (bois, pneus...). Les charbons actifs possèdent des surfaces spécifiques élevées souvent supérieures à $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et à l'image des zéolites sont utilisés pour de l'adsorption irréversible notamment de gaz. L'adsorption de l'uranium avec des charbons actifs conduit à des performances d'extractions faibles ($5 \text{ à } 30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) mais intéressantes pour extraire de très faibles concentrations en uranium.⁴⁹

Supports organiques

Les supports organiques sont principalement représentés par les polymères (aussi appelés résines). Les polymères présentent l'avantage d'être aisément fonctionnalisables, soit par la modification par liaison covalente du monomère ou bien par greffage post-synthétique du polymère.

L'adsorption de l'uranium avec des polymères naturels est assez délicate car ces matériaux possèdent des surfaces hétérogènes et également une stabilité moyenne, conduisant à des capacités d'extractions faibles et une mauvaise sélectivité. Cependant, plusieurs polymères naturels ont pu être fonctionnalisés avec une amine tertiaire comme la cellulose pour l'extraction de l'arsenic (Figure 10)⁵⁰ ou également le chitosane.⁵¹ Les performances d'adsorption envers ces polluants sont intéressantes et surtout à fortes valeurs ajoutées.

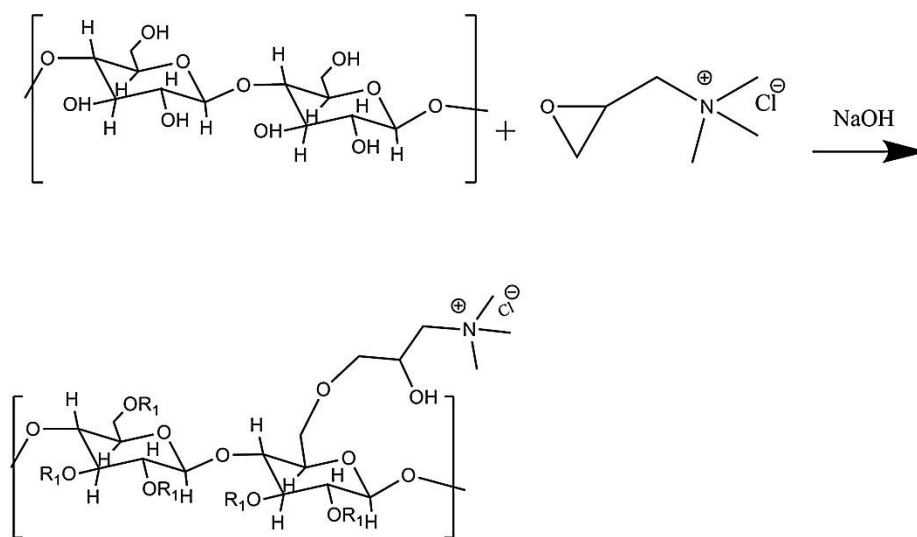


Figure 10 : Schéma de fonctionnalisation par un ammonium tertiaire de microfibrilles de cellulose

Les polymères synthétiques sont certainement les matériaux les plus étudiés pour l'ESL notamment par le biais des résines échangeuses d'ions. Des procédés d'extraction de l'uranium dans les lixiviats des minerais conventionnels ont été développés avec plusieurs résines fonctionnalisées par un ammonium quaternaire comme l'Amberlite® IRA-400 ou le Dowex® 21-K.⁵² Ces deux polymères sont obtenus à partir de la copolymérisation du styrène et du divinylbenzène (type PS-DVB). Pour l'échange anionique de l'uranium, des polyamines ont également été développés à l'échelle du laboratoire présentant d'excellentes performances d'extraction à faible acidité.³⁹

Dans le cadre de l'extraction de l'uranium à partir de minerais conventionnels, plusieurs résines échangeuses d'ions ont été étudiées à l'échelle du laboratoire. L'Amberlite IRA-402, matériau dérivé de la résine présentée précédemment, possède une excellente capacité d'extraction à pH 3 ($\approx 200 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) en présence d'une concentration faible en sulfate de $0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.⁵³ Enfin, la résine Amberlite IRA-910 dont la fonction ammonium porte deux groupements alkyles et un groupement éthoxy démontre une capacité d'extraction de $64 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ dans l'acide sulfurique à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.⁵⁴

Enfin, plusieurs polymères fonctionnalisés par des groupements amidoxime (Figure 11) ont été développés pour l'adsorption de l'uranium dans l'eau de mer impliquant des mécanismes d'extraction compliqués et partiellement élucidés.⁵⁵

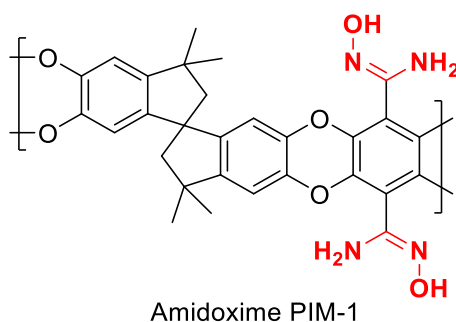


Figure 11 : Représentation de la fonction amidoxime sur le polymère PIM-1

Pour citer quelques exemples, le polymère PIM-1 (PIM = Polymer of Intrinsic Microporosity) fonctionnalisé par des amidoximes a été étudié pour l'extraction de l'uranium sur colonnes démontrant des performances d'extraction moyenne à pH 5,⁵⁶ alors que de simples fibres de PVC fonctionnalisés par un groupement amidoxime ont développé d'excellente capacité d'extraction de l'uranium dissous dans de l'eau de mer.⁵⁷

Supports hybrides

Les principaux supports solides hybrides utilisés pour l'adsorption de l'uranium sont les silices mésoporeuses organisées. Les silices sont formées de tétraèdres de silicium entourés d'atome d'oxygène formant des ponts siloxanes entres eux (Figure 12).

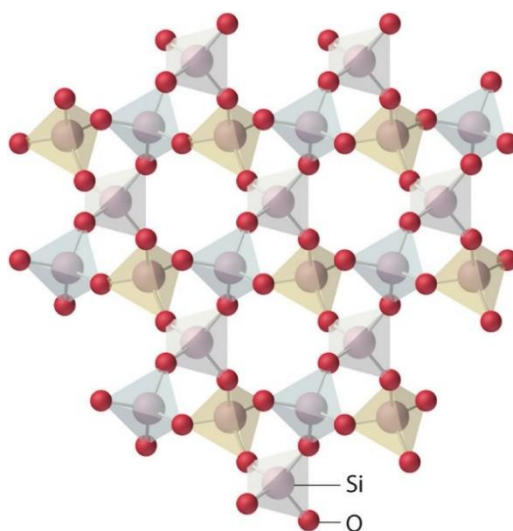


Figure 12 : Structure en trois dimensions d'une silice

Formellement, les silices sont des polymères inorganiques, cependant elles sont très souvent fonctionnalisées par des groupements organiques formant ainsi un matériau hybride. La fonctionnalisation peut être ajoutée par imprégnation (interactions faibles de Van der Waals ou par des liaisons hydrogènes) ou par des liaisons covalentes à la surface de la silice. Pour cela, les groupements silanols présents en surface sont convertis par une réaction de silanisation. Alors, il est possible d'ajouter directement un motif silane portant soit la fonction extractante, soit un point d'ancrage (chlorure, amine) permettant de réaliser une synthèse multi étapes jusqu'à obtenir la fonction souhaitée (Figure 13).

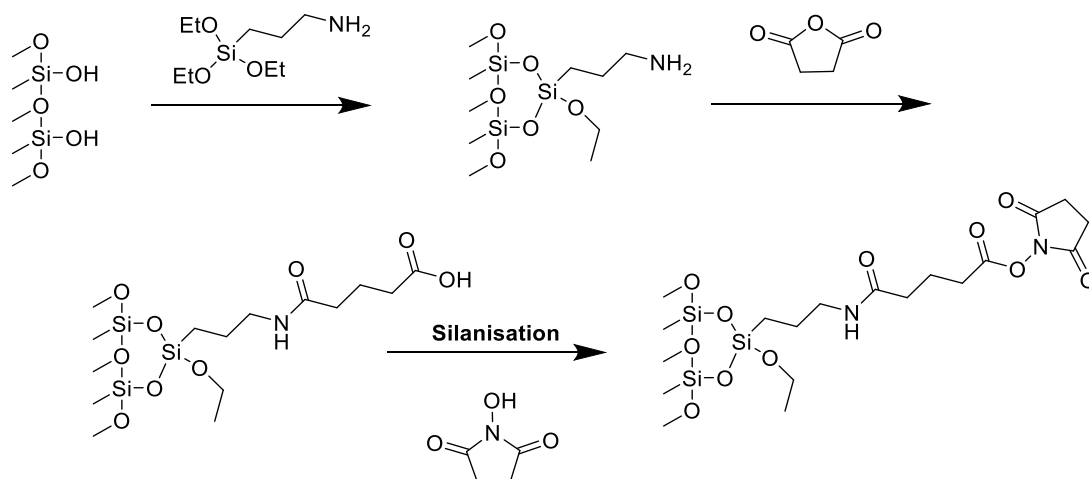


Figure 13 : Exemple de fonctionnalisation en plusieurs étapes des groupements silanols à la surface d'une silice⁵⁸

Les silices fonctionnalisées peuvent également être préparées par co-condensation. Le principe est de former la silice autour d'une micelle contenant la fonction d'intérêt, puis la micelle sera éliminée par lavage ou calcination conduisant à la silice fonctionnalisée avec la fonction « piégée » dans les parois du support.⁵⁹

La stabilité des silices mésoporeuses dans les solutions acides a été étudiée et il a été démontré que certaines structures étaient résistantes dans l'acide phosphorique. L'épaisseur des parois de la silice et les diamètres des pores sont les principaux facteurs influençant la stabilité d'une silice mésoporeuse dans l'acide.⁶⁰

Enfin, les performances d'extractions de l'uranium dans les lixiviats de minerais conventionnels avec des silices fonctionnalisées sont excellentes. Dans le cas d'une silice fonctionnalisée par un groupement benzylthiourée les performances d'extractions sont jusqu'à quatre fois supérieures à celle de l'Amberlite IRA-402 (dans des conditions d'extraction similaires).⁶¹

Nous nous sommes intéressés à un autre type de matériaux hybrides pour l'adsorption de métaux : les Metal-Organic Framework (MOF). Ces matériaux seront ceux développés dans ce document pour l'extraction de l'uranium. Par conséquent, les propriétés structurales et physico-chimiques des MOFs, ainsi que leurs performances d'extractions vis-à-vis de l'uranium seront présentées dans le chapitre suivant.

B. Metal-Organic Framework

1. Généralités

Dans les années 1960, le terme polymère de coordination a émergé pour désigner des matériaux composés d'un métal et d'un ligand organique.⁶² C'est une trentaine d'années après que Hoskins et *al.*, publiaient la synthèse d'un composé hybride cristallin tridimensionnel appelé Metal-Organic Framework.⁶³ Le terme MOF est plus spécifiquement utilisé pour décrire un polymère de coordination poreux et cristallin⁶⁴ et peut être défini de manière générale comme un matériau poreux construit à partir de liaisons covalentes entre un ion métallique et des ligands organiques pontants.⁶⁵

Un MOF est donc composé de groupements inorganiques appelés SBU (Secondary Building Unit) reliés les uns avec les autres par des ligands organiques. Pour former ce polymère cristallin, il est nécessaire que le ligand possède au moins deux fonctions coordinantes permettant de relier deux SBU ensemble. Cette notion est illustrée en Figure 14 avec le MOF-5 construit à partir d'un ligand diacide carboxylique et d'un cluster de zinc.⁶⁶

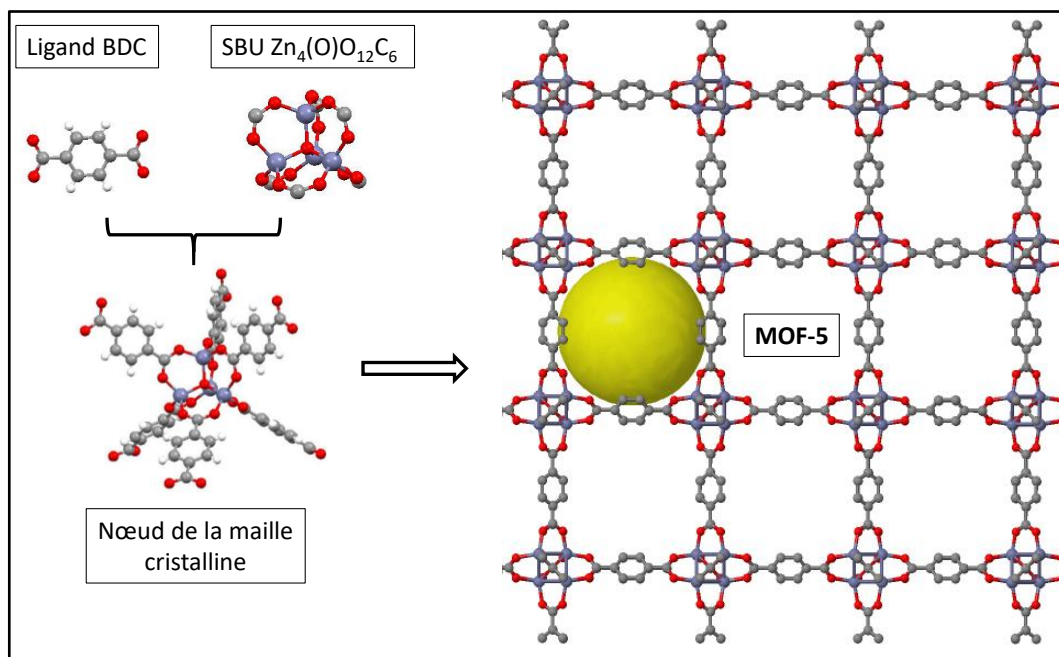


Figure 14 : Illustration de la structure du MOF-5 construit à partir de zinc et de BDC

La SBU peut être composée d'un métal seul ou d'un cluster métallique, généralement à base de métaux de transition⁶⁷ mais aussi de lanthanides,⁶⁸ d'actinides⁶⁹ ou encore d'alcalins.⁷⁰ Pour relier ces clusters, le ligand doit posséder au moins deux fonctions (ou une fonction pontante) possédant une charge ou un doublet non liant afin d'assurer des liaisons fortes entre les SBU.⁷¹ Même si une infinité de ligands pourrait être utilisés, ce sont les diacides carboxyliques qui ont été le plus étudiés et principalement le BDC (acide benzène-1,4-dicarboxylique) car ce ligand est commercial, simple, linéaire et rigide. La grande diversité de ligands et de SBU ont conduit à une large gamme de MOFs avec des topologies et des propriétés physico-chimiques variées.

De manière générale, les MOFs sont constitués à plus de 40 % de vide, avec des porosités élevées et des tailles de pores homogènes et contrôlables.⁷² Lorsque le ligand est agrandi, par exemple par des groupements aromatiques ou alcènes (pour garder la rigidité), la topologie du MOF est généralement conservée tout en augmentant les surfaces spécifiques et les dimensions des pores.⁷³ Les MOFs présentent une stabilité thermique élevée (250 à 500 °C) mais généralement une stabilité modérée voire faible dans les solutions aqueuses acides et complexantes.⁷⁴ Malgré tout, plusieurs matériaux sont d'excellents candidats pour l'adsorption de métaux avec des stabilités plus que suffisantes en fonction des applications.⁷⁵

Les MOFs sont principalement utilisés pour la séparation⁷⁶ et le stockage des gaz,⁷⁷ pour la catalyse hétérogène⁷⁸ et l'adsorption de métaux.³⁵ D'un point de vue industriel, les MOFs sont envisagés pour l'industrie gazière et la catalyse.⁷⁹ Pour cela, la synthèse de plusieurs MOFs de petites tailles (ligand composé d'un seul phényle) a été réalisée à l'échelle du kilogramme. Il est important de prendre en compte que les limites de *scale-up* ne sont pas uniquement associées à la synthèse du MOF mais aussi à la disponibilité du ligand. Les méthodes de synthèses des MOFs à l'échelle du laboratoire et à l'échelle industrielle sont décrites dans le chapitre suivant.

Pour faciliter la compréhension, un bilan des ligands et des MOFs décrits dans ce chapitre est présenté en Figure 15.

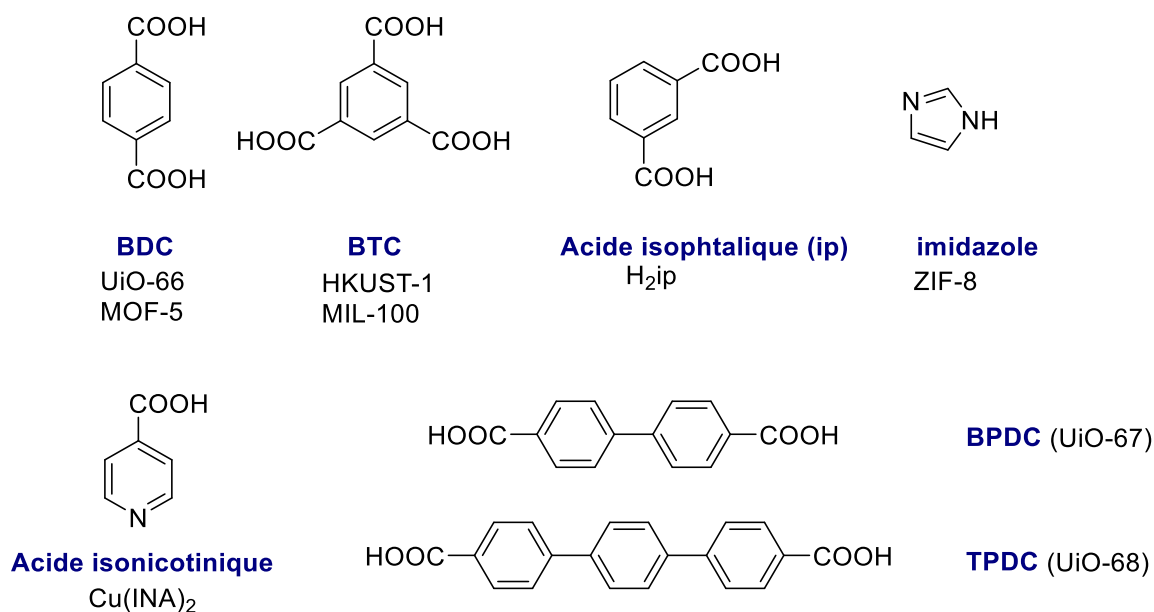


Figure 15 : Présentation de plusieurs structures de ligands (nommés en bleu) et des MOFs associés

2. Synthèse des MOFs

Plusieurs voies de synthèse ont été développées pour la conception des MOFs. Il a été prouvé qu'à partir d'une même solution initiale, il était possible d'obtenir différents matériaux en fonction des conditions opératoires.⁸⁰ Dans les paragraphes qui vont suivre, les voies de synthèses de MOFs les plus utilisées seront décrites et illustrées par quelques exemples.

a) Synthèse solvothermale

Dans le cas d'un procédé de synthèse, le terme solvothermal implique l'utilisation d'un solvant de réaction (dans le cas de l'eau la synthèse sera dite hydrothermale) généralement à une température supérieure ou égale à la température d'ébullition, dans des réacteurs autoclaves. Cependant, de plus en plus d'auteurs travaillent à des températures inférieures à la température d'ébullition, ces synthèses étant appelées non-solvothermales.⁷³ Pour ces deux voies de synthèse, le métal sera généralement introduit sous forme de sel ou de clusters, ou plus rarement sous forme d'oxydes.

Pour obtenir un MOF bien organisé il est important de contrôler la cinétique de nucléation qui est reliée à la croissance des cristaux. Pour cela plusieurs paramètres peuvent être variés, comme par exemple la température ou la concentration en réactifs. D'un autre côté, il est possible d'ajouter un modulateur permettant de ralentir la cinétique de nucléation et donc favoriser la croissance des cristaux, comme représenté en Figure 16.

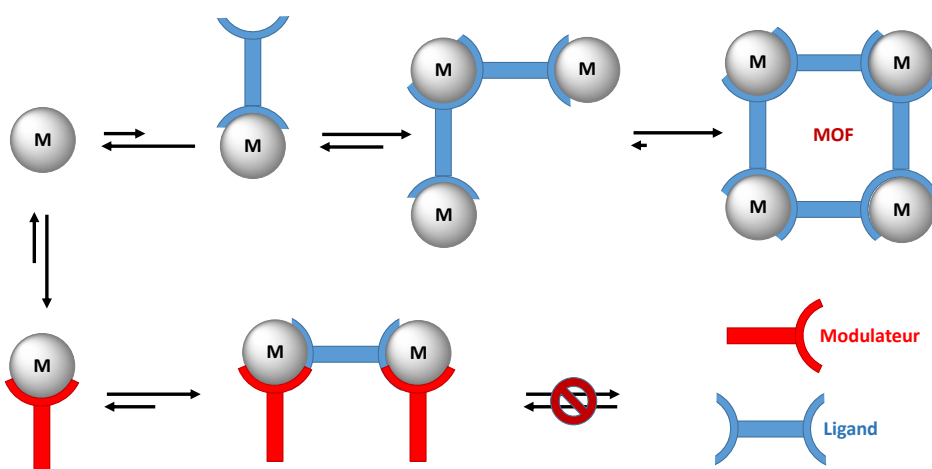


Figure 16 : Schéma représentant le fonctionnement d'un modulateur lors de la synthèse d'un MOF (M est le centre métallique)

Le modulateur est un acide organique ou minéral qui agit comme un compétiteur avec le ligand formant des complexes intermédiaires avec le centre métallique. Ainsi, la formation du MOF procédera par des échanges entre le modulateur et le ligand autour du centre métallique, non plus par la simple coordination du ligand au cluster. Plus le complexe SBU-modulateur sera stable, plus la cinétique de formation du MOF sera lente et donc plus les cristaux auront la possibilité de croître.⁸¹ Les modulateurs sont principalement utilisés en synthèse solvothermale et par voie électrochimique (décrit plus bas).

Les synthèses solvothermales sont généralement les plus étudiées, permettant de parfaitement solubiliser l'ensemble des réactifs et de former des matériaux très cristallins. Les solvants possédant

une température d'ébullition élevée sont privilégiés, comme le DMF, l'éthanol, l'eau ou même des mélanges éthanol/eau.^{70,82}

b) Synthèse par micro-ondes et par sonochimie

Synthèse par micro-ondes

Les micro-ondes sont des radiations électromagnétiques d'une fréquence comprise entre 300 MHz et 300 000 MHz. L'énergie maximale émise par ces ondes ne permet pas la rupture des liaisons covalentes d'une molécule organique. Les micro-ondes interagissent avec les molécules polaires en solution, ou avec les ions et les électrons dans un solide. Dans le cas d'un solide, un courant électrique sera formé, induisant un chauffage important associé à la résistance électrique du solide. En solution, les molécules polaires vont s'aligner avec le champ électromagnétique oscillatoire, provoquant des changements de directions permanents et donc l'augmentation de la température dans la solution.⁸³

Il a été démontré dans le domaine de la synthèse organique que les micro-ondes permettaient d'accélérer fortement les cinétiques de formation des produits. Ce phénomène n'est pas seulement associé au chauffage rapide de la solution, mais surtout au déséquilibre qu'apportent les micro-ondes au système, permettant de passer plus rapidement les barrières énergétiques entre les intermédiaires réactionnels. Il est nécessaire que le solvant de réaction absorbe l'énergie fournie par les micro-ondes pour la convertir en chaleur. Enfin, il est observé que les températures d'ébullition des solvants augmentent lorsqu'ils sont chauffés par micro-ondes, permettant ainsi de travailler à des températures plus élevées qu'en synthèse par voie classique.

La première synthèse de MOF par micro-ondes a été réalisée en 2005 pour obtenir le MOF MIL-100(Cr) composé de chrome et de ligand BTC (acide benzène-1,3,5-tricarboxylique).⁸⁴ Ensuite, plusieurs dizaines de matériaux à partir de divers métaux (fer, aluminium, vanadium, cérium) avec différents types de ligands (acides carboxyliques, pyridines, imidazole) ont été synthétisés sur des temps de contact plus courts qu'en synthèse classique et avec des rendements équivalents.⁸⁰ Dans certain cas, il a été observé la synthèse de cristaux presque deux fois plus grands par micro-onde que par synthèse solvothermale.⁸⁵

Synthèse par sonochimie

Dans le cadre de la synthèse des MOFs, les ultrasons sont employés pour diminuer les temps de réactions tout en proposant une voie de synthèse écologique (à faible consommation d'énergie). Les ultrasons sont des ondes développées pour des fréquences de 20 kHz à 10 MHz, provoquant des phénomènes de cavitation en solution.⁸⁶ La cavitation est un phénomène physique associé à l'explosion de micro bulles d'air créées par les ultrasons et provoquant des hausses de température et de pression localement élevées, comme représenté en Figure 17.

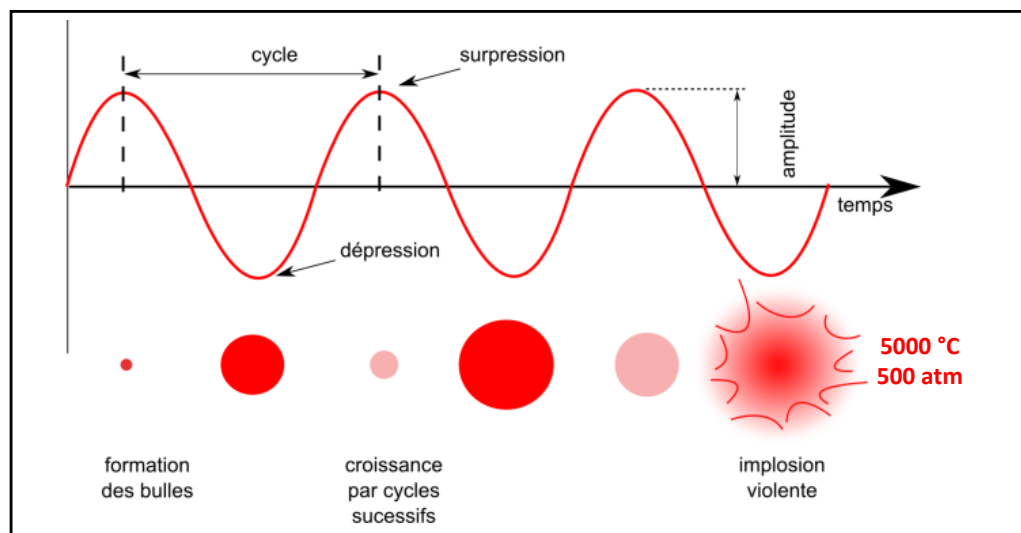


Figure 17 : Principe du chauffage par ultrason et du phénomène de cavitation

Les synthèses sous ultrasons sont généralement réalisées dans des solvants non volatils, ce qui correspond parfaitement aux solvants communément utilisés pour la synthèse de MOFs (DMF, eau...). Une dizaine de MOFs ont été synthétisés par sonochimie mais les publications manquent de comparaisons entre les synthèses en conditions solvothermales optimisées et celles par ultrasons.

Néanmoins, plusieurs publications ont démontré que les synthèses sous ultrasons permettaient de diminuer significativement les temps de réactions et que les ultrasons entraînaient des modifications conséquentes de la taille et de la morphologie des cristaux. Un cas très intéressant est celui du Zn(BTC) synthétisé en 2008 sous une puissance de 40 kHz, où il a été observé des changements de morphologie drastiques en fonction du temps de réaction. Les auteurs ont démontré que la morphologie des cristaux évoluait de particules sphériques de petites tailles à des aiguilles cinq fois plus grandes en fonction du temps de réaction, tout en conservant le même diffractogramme de rayons X sur poudre (Figure 18).⁸⁷

Dans certains cas, les ultrasons améliorent les propriétés structurales des MOFs, comme pour le MOF Tb(BTC) dont la surface spécifique est plus élevée pour une synthèse sous ultrasons par rapport au MOF synthétisé par voie classique.⁸⁸ En revanche, pour l'HKUST-1 (Cu-BTC) les surfaces spécifiques des matériaux synthétisés par ultrasons sont plus faibles et la population de cristaux est très hétérogène.⁸⁹

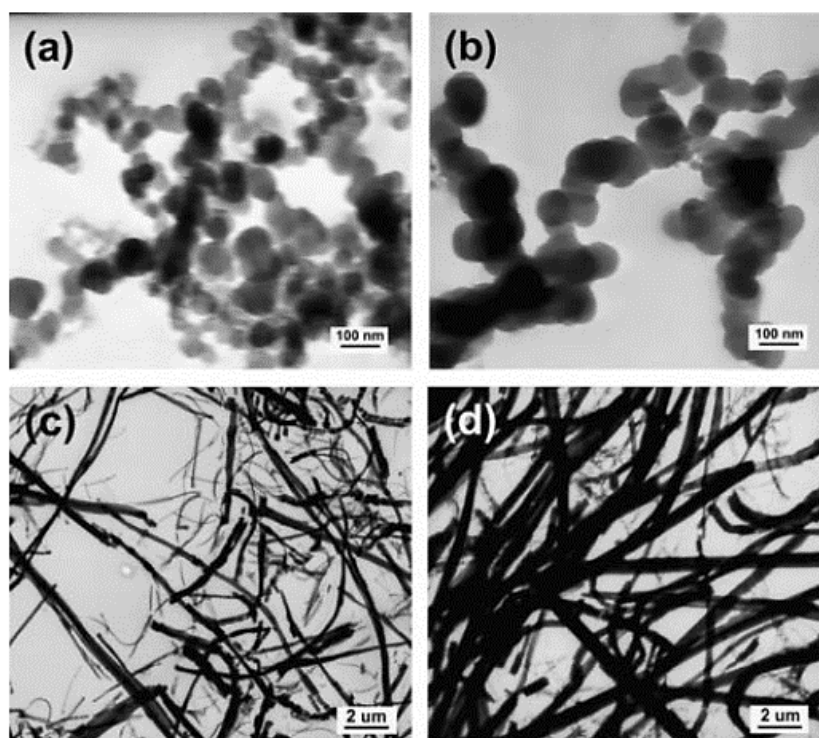


Figure 18 : Clichés par microscopie électronique en transmission du Zn(BTC) synthétisé sous ultrasons à 40 kHz à différents temps de réactions, a) 5 minutes, b) 10 minutes, c) 30 minutes et d) 90 minutes

c) Synthèse par mécano-chimie

La synthèse par mécano-chimie est définie par IUPAC comme une réaction chimique induite par l'adsorption directe d'énergie mécanique. Ce procédé a été largement étudié pour la synthèse de molécules organiques, de polymères et de MOFs.⁹⁰ Le premier MOF à avoir été synthétisé par mécano-chimie est le Cu(INA)₂ à base de cuivre et d'acide isonicotinique. Ce MOF a été synthétisé dans un réacteur en acier contenant des billes en acier conduisant à un matériau cristallin d'excellente qualité.⁹¹

L'intérêt principal de cette méthode de synthèse est d'ordre écologique, puisque les réactions sont généralement réalisées à température ambiante et sans solvant. Le risque chimique est également moins important et les temps de réactions sont fortement diminués pour obtenir des rendements équivalents aux synthèses solvothermales. Enfin, dans certain cas, il est possible d'utiliser des oxydes comme sources métalliques permettant d'obtenir uniquement de l'eau comme sous-produit de réaction, comme pour la synthèse du ZIF-8 (Zn-imidazole).⁹² Il a été démontré que les synthèses de MOFs par broyage induisaient souvent la formation d'acides organiques et de solvants, nécessitant généralement une activation thermique après synthèse pour les éliminer.⁸⁰ Une publication démontre la faisabilité de la synthèse de MOF par mécano-chimie en réalisant la synthèse de 38 composés cristallins, à partir de 60 mélanges de sels et de ligands organiques.⁹³

Cependant, il est rare que les MOFs soient synthétisés par voie mécano-chimique sèche. Une technique de synthèse par mécano-chimie assistée par un faible volume de solvant a été développée (LAG : Liquid-assisted grinding) permettant d'accélérer fortement les cinétiques de réactions. A partir

de cette technique, de nombreux MOFs à base de différents métaux et principalement de ligands organiques de petites tailles ont été obtenus.

La synthèse par mécanochemie peut permettre d'améliorer la cinétique de réaction par rapport aux conditions solvothermales de matériaux connus. Cette méthode permet également d'utiliser des sources métalliques moins onéreuses comme les oxydes et de limiter la quantité de solvant utilisée ouvrant les possibilités d'un *scale-up* industrielle plus économique et écologique. Cependant, elle n'est pas adaptée pour le développement de nouveaux matériaux.

d) Synthèse par voie électrochimique

La synthèse de MOF par voie électrochimique a été dans un premier temps développée pour le *scale-up* industriel des MOFs par l'entreprise BASF.⁹⁴ L'objectif principal de cette voie de production est d'éliminer l'utilisation des anions (nitrates ou perchlorates) qui sont problématiques pour des synthèses à grande échelle, ainsi que de développer des voies de synthèses en flux continu. Afin d'illustrer le principe de la synthèse par voie électrochimique, le schéma proposé par Stassen et al. pour la synthèse de MOFs à base de zirconium est reporté en Figure 19.⁹⁵

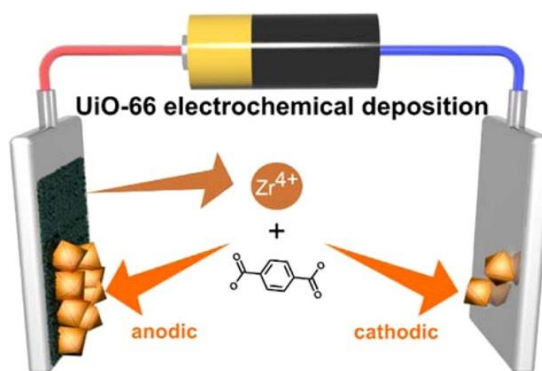


Figure 19 : Schéma de la synthèse par voie électrochimique du MOF UiO-66

L'objectif de cette méthode est de ne pas utiliser de sels métalliques, alors le métal sera introduit en continu dans le milieu réactionnel par la dissolution anodique de l'électrode. Le milieu réactionnel est constitué d'un solvant organique protique, du ligand, parfois d'un modulateur et surtout d'un sel conducteur comme électrolyte. Une fois le cation métallique libéré en solution il pourra réagir avec le ligand et le modulateur pour former le MOF qui finira par se déposer sur l'anode principalement.

Ce type de synthèse est délicat et nécessite une optimisation de nombreux paramètres et surtout d'utiliser des solvants protiques pour limiter la déposition du MOF à la cathode. Cependant, le développement de la synthèse par voie électrochimique ouvre l'opportunité de réaliser des procédés de synthèses de MOFs à grande échelle et en continu.⁹⁶ Plusieurs MOFs ont été synthétisés par cette méthode, dont principalement des matériaux à base de zinc (ZIF-8), de cuivre (HKUST-1) et d'aluminium (MIL-100).⁹⁷

e) Synthèse industrielle

Actuellement plusieurs procédés de synthèse de MOFs par voie solvothermale ou par voie électrochimique ont été développés, comme détaillé en Figure 20 pour la synthèse du MOF Mg-Acide formique par voie solvothermale et du Cu-BTC par électrochimie.⁹⁸ Les différences entre les deux schémas de procédé portent sur les solutions initiales et les conditions opératoires.

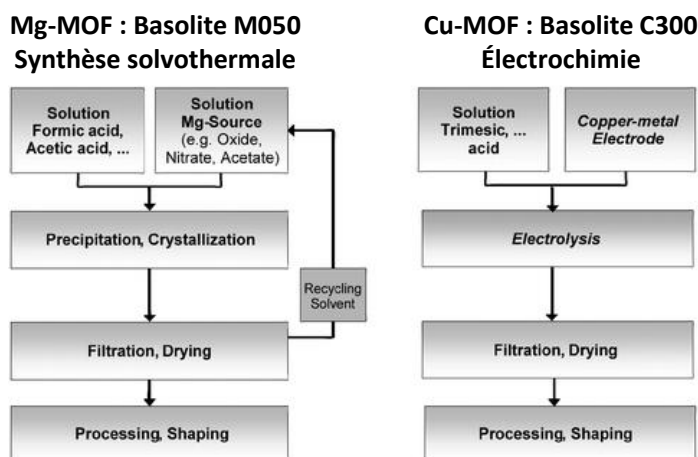


Figure 20 : Deux schéma de procédés de synthèses de MOFs un par voie solvothermale (Mg-MOF) l'autre par voie électrochimique (Cu-MOF)

La synthèse du MOF Zn-ZIF à base d'imidazole par voie électrochimique a également été brevetée en 2007.⁹⁹ Pour résumer, plusieurs synthèses industrielles de MOFs à l'échelle du kilogramme sont présentés dans le Tableau 5.⁹⁸ Le procédé de synthèse est évalué par le rendement STY (space-time-yield) correspondant à la masse de matériau synthétisé, par mètre cube de solution et par jour. Actuellement, le procédé de synthèse de MOF le plus performant est réalisé par voie solvothermale (Basolite M050).

Tableau 5 : Synthèse industrielle par BASF de 5 MOFs commerciaux à l'échelle du kilogramme

Matériaux		Surface spécifique (m ² ·g ⁻¹)	Rendement STY (kg·m ⁻³ ·jours ⁻¹)
Basolite A100	Al-BTC	1100–1500	160
Basolite C300	Cu-BTC	1500–2100	225
Basolite F300	Fe-BTC	1300–1600	20
Basolite Z1200	Zn-2-methylimidazole	1300–1800	100
Basolite M050	Mg-formate	400–600	4300

Les synthèses des MOFs peuvent être réalisées de diverse façon, mais la méthode par voie traditionnelle (solvothermale et non-solvothermale) est la plus répandue. Pour cette thèse, cette voie de synthèse sera privilégiée, avec en complément quelques essais par micro-ondes pour le criblage de conditions de synthèse de certains matériaux.

La dernière partie de cette introduction portera sur les matériaux de types MOFs utilisés pour l'extraction de l'uranium.

3. Extraction de l'uranium avec des MOFs

L'extraction de l'uranium avec des MOFs a été réalisée pour la première fois en 2013 avec un matériau à base de zirconium et de ligand TPDC formant le matériau UiO-68.¹⁰⁰ Le MOF a été fonctionnalisé après synthèse avec une fonction phosphoryle urée qui a été saponifiée par la suite. Les capacités d'extraction à un pH de 2,5 pour les deux MOFs fonctionnalisés sont de 217 mg·g⁻¹ pour la fonction non saponifiée et de 109 mg·g⁻¹ pour la fonction saponifiée. Depuis 2013, une vingtaine de publications ont été recensées portant principalement sur l'extraction de l'uranium(VI) pour des problématiques de décontamination ou pour l'extraction de l'uranium dans l'eau de mer. Actuellement, aucune publication ne porte sur l'extraction de l'uranium avec des MOFs dans des lixiviats de minerais.

Parmi ces résultats, trois types de MOFs peuvent être différenciés :

- **Les MOFs non fonctionnalisés**, ne comportant aucune fonction spécifique pour l'extraction ;
- **Les MOFs fonctionnalisés**, portant une fonction potentiellement extractante de l'uranium ;
- **Les MOFs composites**, qui sont soit synthétisés autour d'un support ou fonctionnalisés par une particule inorganique.

Les trois types de MOFs seront présentés ci-dessous dans des tableaux exhaustifs comparant les performances maximales d'extractions de ces matériaux dans leurs meilleures conditions d'extraction. Dans ces tableaux, les conditions d'extraction optimisées seront explicitées pour chaque MOF, soit : la concentration en uranium, le pH et le milieu d'extraction, le temps de contact et le ratio m/V (correspondant au ratio de la masse de MOF en mg avec le volume de solution d'extraction en mL). Enfin, plusieurs cas seront détaillés afin de mieux appréhender le comportement des MOFs pour l'extraction de l'uranium.

a) L'extraction de l'uranium avec des MOFs non fonctionnalisés

Les tests d'extraction avec des MOFs non fonctionnalisés sont principalement réalisés avec des matériaux de petites tailles facilement synthétisables à partir de ligands et de sels métalliques commerciaux. Les différents ligands et les noms des MOFs associés sont présentés au début du chapitre en Figure 15. Les différents matériaux non fonctionnalisés utilisés pour l'extraction de l'uranium sont reportés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Bilan des tests d'extraction de l'uranium avec des MOFs non fonctionnalisés

Nomenclature	Nom du MOF	Milieu d'extraction	C _U (mg·L ⁻¹)	ratio m/V	pH	Temps de contact (min)	q max (mg·g ⁻¹)	Ref
Y-BTC	MOF-76	Eau	200	-	3	300	300	[101]
Cu-BTC	HKUST-1	Eau	200	0,25	6	120	787	[102]
Zn-isophtalate-acylamide (H ₂ ip)		Eau	100	0,5	2,5	250	65	[103]
Zr-BDC	UiO-66	Eau	120	0,4	5,5	240	109	[104]
Zr-tppm	SZ-2	Eau	10	1	1	420	58	[105]
Zr-tppa	SZ-3				4,5	180		
Zn-BDC	MOF-5	Nitrate	300	6	5	5	237	[106]
Moyenne			155	2	4	216	259	

Pour résumer, les matériaux non fonctionnalisés sont utilisés avec un ratio m/V inférieur à un, pour des concentrations en uranium inférieures à 200 mg·L⁻¹. Les cinétiques d'extractions sont en moyennes de 4 heures pour des capacités d'extractions comprises entre 60 et 300 mg·g⁻¹ en excluant les études faites à un pH supérieur à 5.

Les solutions d'uranium sont majoritairement préparées dans de l'eau ultrapure à partir d'un sel de nitrate d'uranium. Une seule publication présente des résultats d'extraction en milieu nitrate avec une concentration qui varie de 0,001 M à 0,1 M sans pour autant influencer les performances d'extraction.¹⁰⁶

Parmi ces publications, plusieurs matériaux ont été testés à des pH > 5 avec un ajustement de l'acidité par de la soude. Dans ces conditions, l'uranium risque de précipiter sous forme de schoepite ((UO₂)₈O₂(OH)₁₂·12H₂O)¹⁰⁷ suggérant que les performances d'extraction de l'uranium sont probablement exacerbés par la précipitation des hydroxydes sur la surface du MOF.

Les seuls matériaux étudiés à pH 1 pour l'extraction de l'uranium sont les MOFs SZ-2 et SZ-3 à base de zirconium et de ligands phosphonates. Ces matériaux seront détaillés avec précision dans le chapitre suivant.

b) L'extraction de l'uranium avec des MOFs fonctionnalisés

Les MOFs fonctionnalisés utilisés lors des essais d'extraction de l'uranium comportent généralement des fonctions simples comme des amines, des groupements hydroxy ou nitro, mais parfois des fonctions extractantes plus complexes. Les structures de ces fonctions sont présentées en Figure 21 avec R qui dénote la charpente du MOF (généralement un groupement phényle).

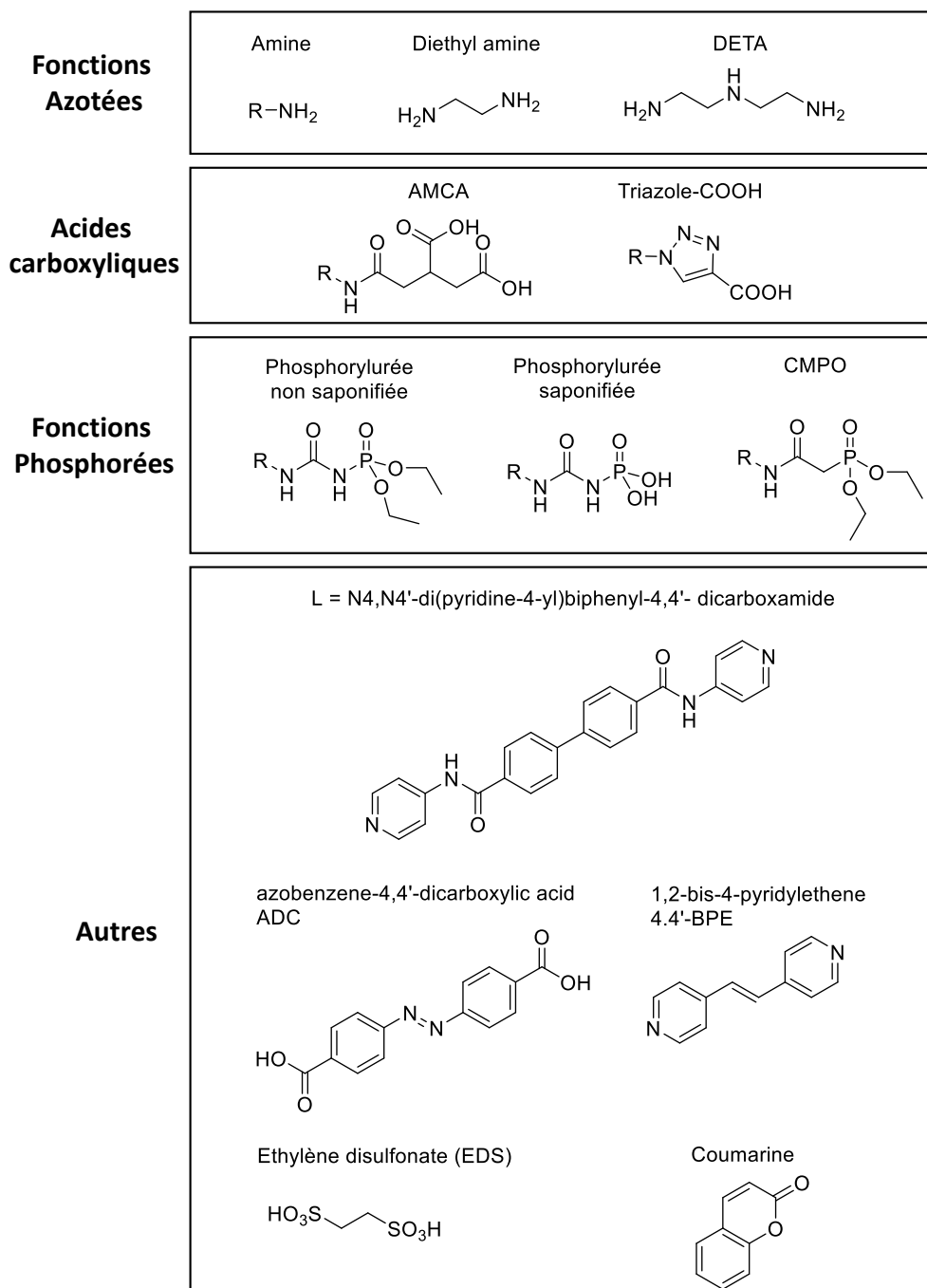


Figure 21 : Fonctions utilisées pour l'extraction de l'uranium avec des MOFs avec R la charpente du MOF

Les performances d'extraction de l'uranium avec les MOFs fonctionnalisés sont reportées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Bilan des tests d'extraction de l'uranium avec des MOFs fonctionnalisés

Nomenclature	Fonction	Milieu d'extraction	C _U (mg/L)	ratio m/V	pH	Temps de contact (min)	q max (mg.g ⁻¹)	Ref
UiO-68-P(O)(OEt) ₂	Phosphorylurée non saponifié	Eau / eau de mer	100	1	2,5	60	217/188	[100]
UiO-68-P(O)(OH) ₂	Phosphorylurée saponifié						109/32	
Cr-BDC-(MIL-101)-NH ₂	Amine	Nitrate	100	0,4	5,5	140	90	[108]
MIL-101-ED	Diéthylamine						200	
MIL-101-DETA	DETA						350	
ZnBTC-L	L	Eau de mer	100	1	2	5	115	[109]
MIL-101-ED	Diéthylamine	Eau	100	0,5	4,5	600	200	[110]
H ₂ hip	Hydroxy	Eau	100	0,5	2,5	20	76	[111]
H ₂ aip	Amine					180	94	
H ₂ nip	Nitro					60	165	
UiO-66-NH ₂	amine	Eau	120	0,4	5,5	240	114	[104]
ZnMOF-74	Coumarine	Eau	800	1	4	300	360	[112]
Zn(ADC)(4,4'-BPE) _{0,5}	ADC/BPE	Eau	200	0,5	6	140	312	[113]
MIL-101-triazoleCOOH	Triazole-COOH	Eau	100	1	7	120	314	[114]
Co-SLUG-35	Ethylsulfonate	Carbonate	100	1	9	240	118	[115]
MIL-101-CMPO	CMPO	Nitrate	10	2	4	30	-	[116]
MIL-101(Fe)-NH ₂	Amine	Nitrate	10	0,2	5,5	120	69	[117]
MOF-74(Zn)	DiHydroxy	Eau	200	1	3	120	267	[118]
UiO-66-amidoxime	Amidoxime	Eau	50	1	5,5	1440	160	[119]
ZnAdenine-BPDC	Hydroxy	Eau	200	1	4	60	115	[120]
Moyenne			162	0,7	4,7	228	183	

Les MOFs fonctionnalisés sont plus étudiés pour l'extraction de l'uranium par rapport aux matériaux non fonctionnalisés ou composites. Les fonctions utilisées sont nombreuses et variées, avec des performances allant de 90 mg.g⁻¹ d'uranium extrait à 360 mg.g⁻¹. Les conditions opératoires sont similaires à celles des MOFs fonctionnalisés (concentrations en uranium, ratio m/V et pH).

Un cas d'échange anionique en milieu carbonate a été publié avec le MOF Co-SLUG-35 qui est un matériau organisé en feuillets portant une fonction diéthylsulfonate. Les performances d'extraction sont similaires à ceux des matériaux pour l'extraction de l'uranyle cationique avec une cinétique d'extraction de quatre heures et 118 mg.g⁻¹ d'uranium extrait.

L'étude sur les matériaux à base de zinc et du ligand isophtalate est particulièrement intéressante car plusieurs fonctions de petite taille ont été étudiées et comparées entre elles. La structure du MOF est organisée en canaux de 7,0 à 9,4 Å de diamètre dépendant de la fonction introduite comme présenté en Figure 22.

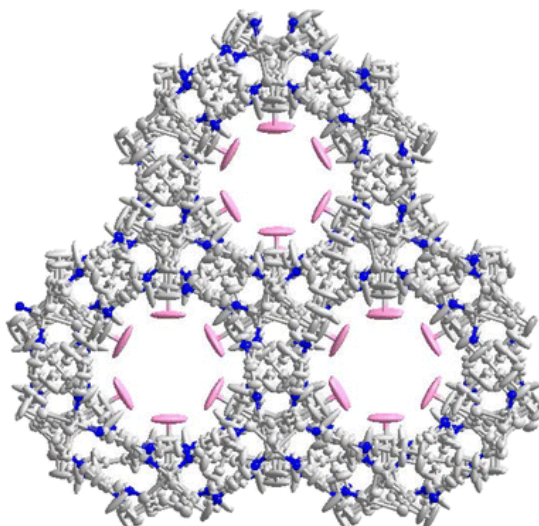


Figure 22 : Structure du MOF Zn-isophthalate-acylamide avec en bleu les groupements acylamides et en rose la fonction greffée (H, OH, NH₂ ou NO₂)

Les fonctions sont toutes orientées vers l'intérieur des canaux faisant de ce MOF un très bon candidat pour l'extraction de l'uranium. Les quatre fonctions ont des profils d'extraction différents en fonction du pH et du temps de contact, indiquant que la molécule extractante ajoutée a un impact direct sur l'extraction de l'uranium. L'équilibre cinétique est plus rapidement atteint avec les groupements nitro et hydroxy et la meilleure capacité d'extraction est obtenue avec la fonction nitro.

Parmi l'ensemble des fonctions décrites dans la littérature, plusieurs d'entre elles peuvent être transposées à l'extraction de l'uranyle dans les lixiviats des minerais conventionnels, soit : les trois dérivés phosphorés^{100, 116}, les amines^{108, 111, 117} et la fonction amidoxime.¹¹⁹ Dans le cas de la fonction CMPO,¹¹⁷ le MOF est très sélectif vis-à-vis des terres rares, mais les capacités d'extraction ont été évaluées avec un coefficient de distribution qui n'est pas comparable aux capacités d'extraction exprimées en mg·g⁻¹ généralement utilisées pour l'extraction avec des MOFs.

Deux MOFs type UiO (Zirconium-acide carboxylique) ont été fonctionnalisés avec des groupements potentiellement performants pour l'extraction de l'uranium des mines (amidoxime¹¹⁹ et phosphorylurée¹⁰⁰). La famille des UiO sera présentée en détail dans le chapitre suivant pour ses propriétés particulièrement intéressantes pour l'extraction de l'uranium (stabilité, porosité, fonctionnalisation).

c) L'extraction de l'uranium avec des MOFs composites

Les MOFs sont extrêmement prometteurs pour de diverses applications grâce à leurs propriétés physico-chimiques uniques. Plusieurs auteurs ont essayé d'étendre et de combiner ces propriétés physico-chimiques avec celles d'autres matériaux comme les oxydes de graphène, les oxydes de fer ou encore les POMs (polyoxométallates). Les conditions et les performances d'extraction obtenues pour divers MOFs composites reportés dans la littérature sont présentées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Bilan des tests d'extraction de l'uranium avec des MOFs composites

Nomenclature	Fonction	Support	Milieu d'extraction	C _u (mg·L ⁻¹)	ratio m/V	pH	Temps de contact (min)	q max (mg·g ⁻¹)	Ref
HKUST-1 @H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	-	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	Sulfate	1	0,2	6	240	14,6	[121]
Fe ₃ O ₄ @ZIF-8	-	Fe ₃ O ₄	Eau	250	0,4	3	120	480	[111]
Fe ₃ O ₄ @AMCA MIL-53(Al)	AMCA	Fe ₃ O ₄	Eau	100	0,8	5,5	300	199	[122]
GO-MIL-101(Fe)	Amine	Oxyde de graphène	Nitrate	10	0,2	5,5	120	107	[117]
GO-MIL-68(Al)	-	Oxyde de graphène	Eau	1000	1	8	120	375	[123]
Fe-MOF-74(Zn)	Hydroxy	zIV	Eau	200	1	3	120	348	[118]
Moyenne				260	0,6	5,2	170	254	

Les oxydes de graphènes sont des supports nanométriques synthétisés sous diverses morphologies comme des nanofibres ou des nanotubes. Ces matériaux possèdent des surfaces spécifiques élevées et sont aisément fonctionnalisables en les assemblant avec d'autres matériaux. Leur utilisation pour l'extraction de l'uranium a déjà été publiée, notamment après fonctionnalisation avec des polymères.^{124,125}

Pour l'extraction de l'uranium, deux MOFs ont été synthétisés en présence d'oxyde de graphène formant ainsi des matériaux composites. Le premier matériau est le MIL-101(Fe) composé du ligand BDC-NH₂ (MOF composite fonctionnalisé). Les concentrations en uranium dans les solutions aqueuses employées pour les tests d'extraction sont faibles afin de simuler des eaux contaminées en uranium.¹¹⁷ Les capacités d'extraction obtenues à pH 5,5 sont correctes pour un faible ratio m/V, démontrant un fort potentiel pour de la décontamination de grands volumes d'eau. Ensuite, le MOF-68-(Al) à base de ligand BDC a été étudié pour l'extraction de l'uranium à pH basique, afin de simuler l'extraction dans l'eau de mer (en milieu carbonate) dont le pH est estimé autour de 7-8.¹²³ La capacité d'extraction en uranium est élevée (375 mg·g⁻¹), confirmant l'intérêt de ces matériaux pour l'extraction à pH neutre ou basique.

Le même principe que pour les oxydes de graphène a été développé avec un polyoxométallate (H₃PW₁₂O₄₀) qui a été utilisé comme un template pour la synthèse du MOF augmentant leur stabilité

dans les solutions aqueuses.¹²¹ Cependant, les capacités d'extraction obtenues en milieu sulfate (dissolution de l'oxyde d'uranium par de l'acide sulfurique) sont faibles, ce qui est certainement lié à l'absence de fonction extractante sur le MOF et à la spéciation de l'uranium en milieu sulfate.

Une autre technique pour obtenir des MOFs composites a été développée en fonctionnalisant des MOFs par des nanoparticules d'oxyde de fer. Pour cela, les particules peuvent être déposées à la surface du MOF ou ancrées par greffage sur des fonctions organiques comme présenté en Figure 23.

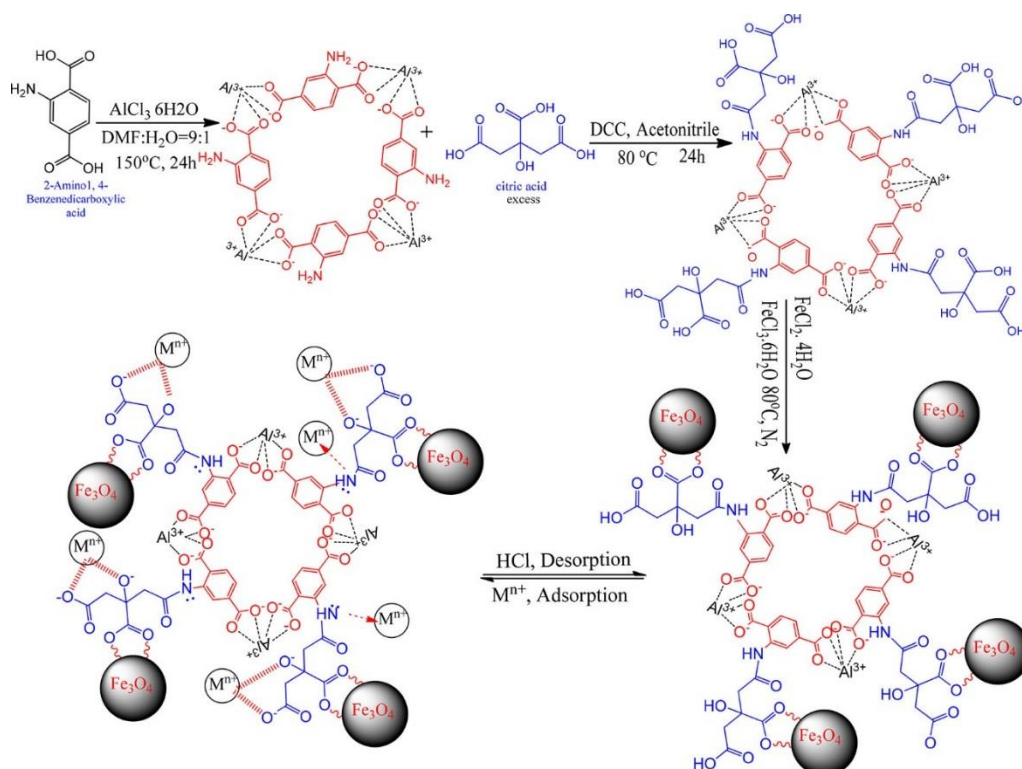


Figure 23 : Schéma de synthèse du MOF $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AMCA-MIL-53}(\text{Al})$

Le MOF composite $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AMCA-MIL-53}(\text{Al})$ est synthétisé en quatre étapes à partir du ligand BDC- NH_2 .¹²² Les performances d'extraction sont bonnes ($200 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) avec une cinétique d'extraction similaire aux MOFs fonctionnalisés. L'ajout de particules de Fe_3O_4 à la surface du MOF ZIF-8 permet d'extraire l'uranium sélectivement des terres rares avec une excellente capacité d'extraction de $480 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ à pH 3.¹¹¹ Enfin, une publication récente présente la fonctionnalisation avec des nanoparticule de Fer avec une valence de zéro (nZIV) permettant d'améliorer significativement la capacité d'extraction du MOF-75(Zn) qui augmente de 267 à $348 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ d'uranium extrait.¹¹⁸

Pour résumer, 22 structures de types MOFs ont été décrites et étudiées pour l'extraction de l'uranium. Parmi ces matériaux, de nombreuses structures sont de trop petite taille pour accueillir l'uranium dans les pores, par conséquent l'extraction se produit certainement à la surface du MOF. Les fonctions ajoutées aux MOFs permettent d'augmenter significativement les performances d'extraction, que ce soit des fonctions organiques ou inorganiques.

d) Choix des motifs extractants et démarche scientifique

Dans le cadre de ce projet de recherche, la fonctionnalisation des MOFs a été effectuée par des fonctions organiques connues de l'extraction liquide-liquide pour la séparation de l'uranium dans les lixiviats de minerais. Les fonctions retenues sont les amines et les amidophosphonates.

- Les amines ont déjà été greffées avec succès sur des MOFs mais jamais utilisées dans l'acide sulfurique ou elles sont les plus performantes (lixiviats de minerais conventionnels) ;
- Les amidophosphonates ont été utilisés sur des MOFs (CMPO sur le MIL-101(Cr)) et également sur des silices hybrides, démontrant de bonnes performances d'extraction et surtout une bonne sélectivité vis-à-vis des impuretés dans les lixiviats de minerais conventionnels (milieu sulfurique) et non conventionnels (milieu phosphorique).

La démarche scientifique développée dans le cadre de cette thèse consiste à évaluer la stabilité de plusieurs matériaux de petites tailles, plus faciles à synthétiser, afin d'identifier une famille de MOF stable dans les conditions représentatives des lixiviats de minerais. Par la suite, trois matériaux fonctionnalisés, possédant la même structure cristalline mais deux tailles de pores différentes ou deux fonctions différentes, ont été synthétisés. Les trois matériaux obtenus ont été utilisés pour l'étude de l'extraction de l'uranium dans des solutions représentatives des lixiviats de minerais, permettant ainsi de proposer plusieurs mécanismes d'extraction en fonction de la taille du matériau ou de la fonction extractante.

Le chapitre suivant présente plusieurs familles de MOFs présentant des propriétés intéressantes pour l'extraction de l'uranium dans des lixiviats de minerais. Ensuite des MOFs seront synthétisés à partir de réactifs commerciaux et leur stabilité chimique sera évaluée dans l'acide phosphorique et sulfurique.

II. Evaluation et amélioration de la stabilité des MOFs

A. MOFs à base de zirconium

L'objectif de ce chapitre est de trouver des matériaux de type MOF dont les propriétés physico-chimiques permettraient d'extraire sélectivement l'uranyle dans les conditions d'extraction de l'uranium des mines. Pour cela, des MOFs représentatifs des différentes familles ont été synthétisés dans le but de vérifier leur stabilité dans l'acide sulfurique et phosphorique.

Afin d'extraire l'uranyle de manière efficace, les MOFs doivent être :

- **Fonctionnalisable** : Le ligand organique structurant le MOF peut être fonctionnalisé par des molécules connues pour l'extraction de l'uranyle
- **Poreux** : Les matériaux doivent posséder des surfaces spécifiques importantes avec des pores suffisamment grands pour accueillir l'ion à extraire
- **Résistant** : Le matériau doit être stable dans les solutions acides et complexantes

1. Introduction sur les MOFs à base de Zirconium

Le développement des MOFs à base de zirconium a débuté après la découverte en 2008 à l'université d'Oslo du matériau nommé UiO-66 (maille moléculaire : $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(BDC)_6$).¹²⁶ Le centre métallique du MOF est un cluster formé de six atomes de zirconium organisés en octaèdre et reliés entre eux par des groupements oxo et hydroxo pontant de type μ_3-O et μ_3-OH (Figure 24).¹²⁷ Ce MOF est stable dans les solvants organiques mais aussi en milieu aqueux avec un pH neutre ou acide (1-9).¹²⁸ La résistance de l'UiO-66 dans les solutions aqueuses est principalement attribuée au nombre de coordination élevé du cluster de zirconium et également à la force de la liaison zirconium-oxygène.⁸¹

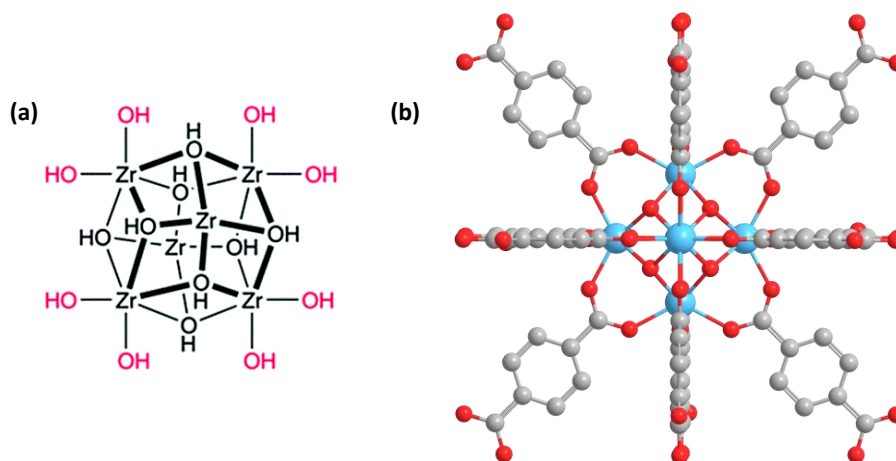


Figure 24 : (a) Structure théorique du cluster de zirconium ($Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(OH)_{12}$), (b) Structure d'un cluster de zirconium entouré des ligands BDC ($Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(BDC)_6$)

Suite à la découverte du MOF UiO-66, de nombreux matériaux à base de zirconium ont été synthétisés conduisant, de nos jours, à presque une centaine de structures différentes.¹²⁹ Ces MOFs à base de zirconium peuvent être retrouvés sous dix géométries différentes avec comme SBU des clusters de type (Zr_6O_8 , Zr_8O_6) ou parfois des complexes oxo-zirconium avec un nombre de coordination variable (ZrO_6 , ZrO_7 et ZrO_8). Plus de 50 ligands différents peuvent être utilisés pour coordonner les clusters, portant de deux à quatre fonctions acides carboxyliques ou acides phosphoniques. Enfin, une

majeur partie de ces matériaux sont poreux, avec des surfaces spécifiques variant de 100 à 5600 m²·g⁻¹.¹³⁰ Les MOFs à base de zirconium sont fonctionnalisés par des liaisons covalentes entre le ligand structurant et diverses fonctions organiques (alcool, amine, nitro, bromure, acide carboxylique ou encore quinone).^{128,131,132} De plus, ces matériaux peuvent aussi être fonctionnalisés après la synthèse du MOF (post-fonctionnalisation) comme par exemple par couplage peptidique amenant à des fonctions organiques plus complexes et volumineuses (Diketiminat,¹³³ amides¹³⁴).

Actuellement, plusieurs MOFs à base de zirconium ont été utilisés pour l'extraction de l'uranium. L'UiO-66 a été étudié sans fonction, ou fonctionnalisé avec une amine ou un amidoxime pour extraire de l'uranium à pH 5,5 démontrant des performances d'extraction modérés. En 2013, Carboni et *al.*,¹⁰⁰ ont synthétisé un MOF de type UiO-68 (Figure 25) fonctionnalisé par un groupement phosphorylurée présentant une capacité d'extraction de 217 mg·g⁻¹ (fonction non saponifiée) et de 188 mg·g⁻¹ (fonction saponifiée) dans une solution aqueuse de pH 2,5.

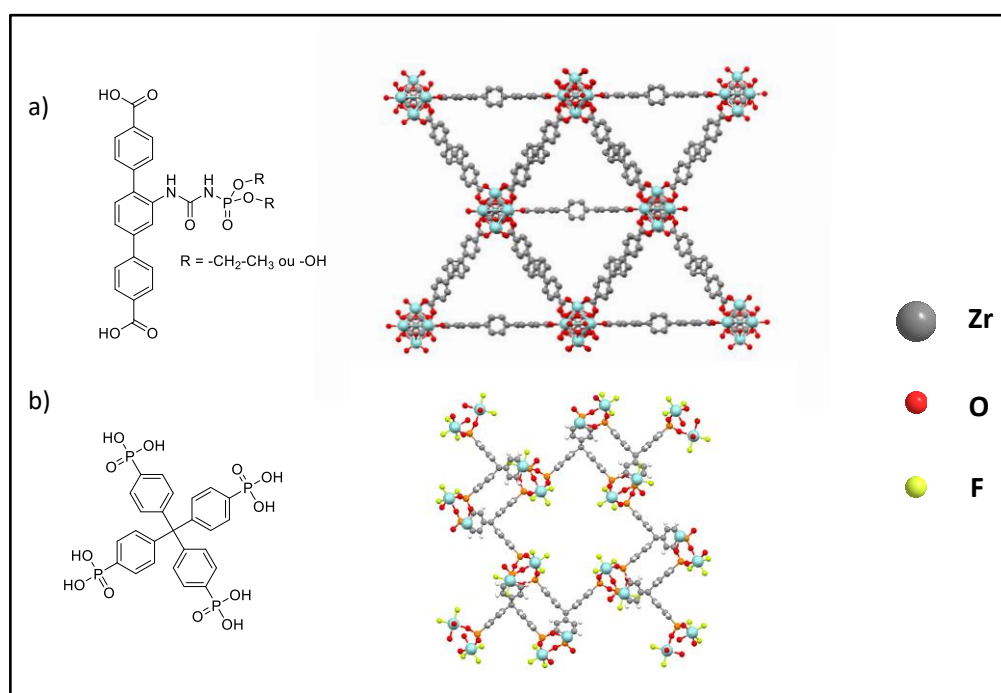


Figure 25 : a) Ligand phosphorylurée et le MOF UiO-68 associé, b) Ligand phosphonate tetratopique et le MOF SZ-2 associé

En 2017, Zheng et *al.*, ont synthétisés un matériau nommé SZ-2 à base de ligand phosphonate tetratopique (Figure 25) non fonctionnalisé avec une capacité d'extraction de 60 mg·g⁻¹ dans une solution aqueuse de pH 4,5.

Les matériaux à base de zirconium sont donc des candidats intéressants pour l'extraction de l'uranium. Ils possèdent des surfaces spécifiques importantes, ils sont fonctionnalisables, modulables et stables dans les solutions acides. Nous souhaitons donc utiliser des MOFs au Zirconium pour l'extraction de l'uranium(VI) dans les conditions difficiles que sont celles de la mine. Ces matériaux n'ont jamais été utilisés pour ce type d'application et nous allons dans un premier temps chercher à confirmer la stabilité de ces MOFs avant de les fonctionnaliser pour extraire l'uranium(VI).

2. Matériaux à base d'acides carboxyliques

Dans la structure d'un MOF de type UiO-66, chaque cluster est entouré de 12 ligands BDC (acide 1,4-benzènedicarboxylique) formant des ponts entre deux clusters de zirconium. La synthèse des matériaux de type UiO (Figure 26) est généralement effectuée par voie solvothermale avec l'utilisation d'un modulateur et le DMF comme solvant. Pour rappel, le modulateur est généralement un acide organique ou minéral qui est utilisé dans le but de ralentir la vitesse de nucléation des cristaux.

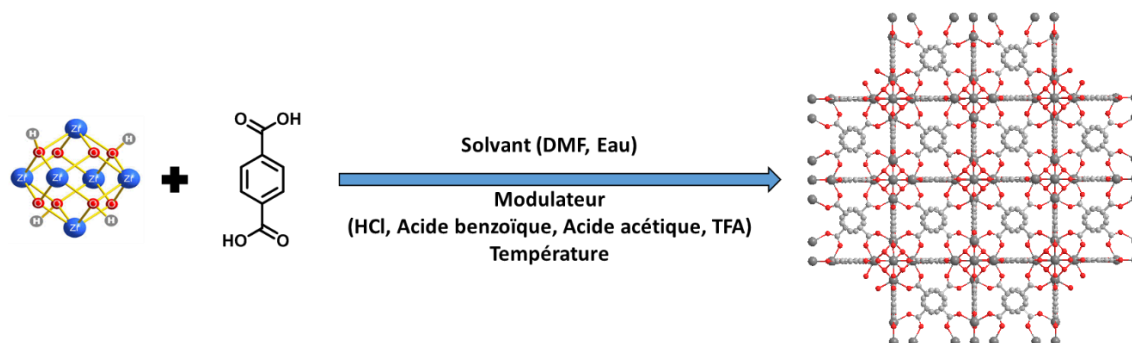


Figure 26 : Schéma de synthèse du matériau UiO-66

Les conditions de synthèse varient considérablement entre chaque publication avec des changements liés à la nature des modulateurs, aux proportions entre les réactifs ou encore la nature du solvant.¹³⁵ Pour cette raison, plusieurs conditions ont été testées afin d'optimiser le protocole de synthèse, et ainsi obtenir de la poudre cristalline d'UiO-66 en quantité et en qualité suffisantes pour les tests de stabilité.

Au laboratoire, trois conditions de synthèse ont été évaluées en utilisant le DMF comme solvant et l'acide chlorhydrique ou benzoïque en tant que modulateur. Deux réacteurs différents ont été utilisés : des réacteurs sous pression en inox avec un contenant en Teflon (bombes Parr®) résistants à des températures jusqu'à 250°C et des pressions de 80 bar et des petits réacteurs en verre résistants à des températures de 120°C maximum. Les réacteurs en verre favorisent la nucléation des cristaux et donc la formation d'un matériau bien cristallin avec souvent des cristaux visibles à l'œil nu, mais les quantités synthétisées sont plus faibles à cause du volume réduit des réacteurs (piluliers de 4 à 8 mL). La bombe Parr® permet de faire des synthèses à plus grande échelle, mais la cristallinité des matériaux est souvent moins bonne avec des cristaux de plus petite taille. Les deux réacteurs ont été utilisés pour le screening, dont le détail des conditions est reporté dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Criblage des conditions pour la synthèse de l'UiO-66

Ratio ZrCl ₄ /BDC	DMF <i>mL</i> / <i>mmol</i> Zr	Modulateur	Température (°C)	Temps	Ref.	Observations
Bombe Parr (à partir de Schaate et <i>al.</i> , Katz et <i>al.</i>)						
1	60	30 eq Acide benzoïque	120	1 jour	[81]	DRX : peu cristallin MEB : octaèdres de taille hétérogène
1,4	30	22 eq Acide chlorhydrique	80	1 jour	[136]	
Réacteur en verre (à partir de Schaate et <i>al.</i> , Katz et <i>al.</i>)						
1	60	30 eq Acide benzoïque	120	1 jour	[81]	DRX : peu cristallin
1,4	30	22 eq Acide chlorhydrique	80	1 jour	[136]	DRX : cristallin
Réacteur en verre et bombe Parr (à partir de Navarro et <i>al.</i>)						
1	60	50 eq Acide benzoïque	120	1 jour	[137]	DRX : cristallin MEB : octaèdres de taille homogène

Les diffractogrammes DRX sur poudre des matériaux polycristallins obtenus sont présentés en Figure 27 et les images MEB correspondants sont reportées en Annexe 1. Le diffractogramme théorique d'un matériau de type UiO-66 possède deux pics de diffractions principaux correspondant aux plans (111) et (200). Pour l'ensemble des matériaux, les diffractogrammes DRX correspondent à ceux décrits dans la littérature, cependant l'intensité des pics est faible pour les conditions des références 4 et 13, que ce soit en utilisant un réacteur en verre ou une bombe Parr®. Les images MEB des matériaux synthétisés (Annexe 1) laissent supposer que le matériau obtenu dans les conditions publiées dans la référence 14 est de meilleure qualité avec une grande homogénéité de l'échantillon.

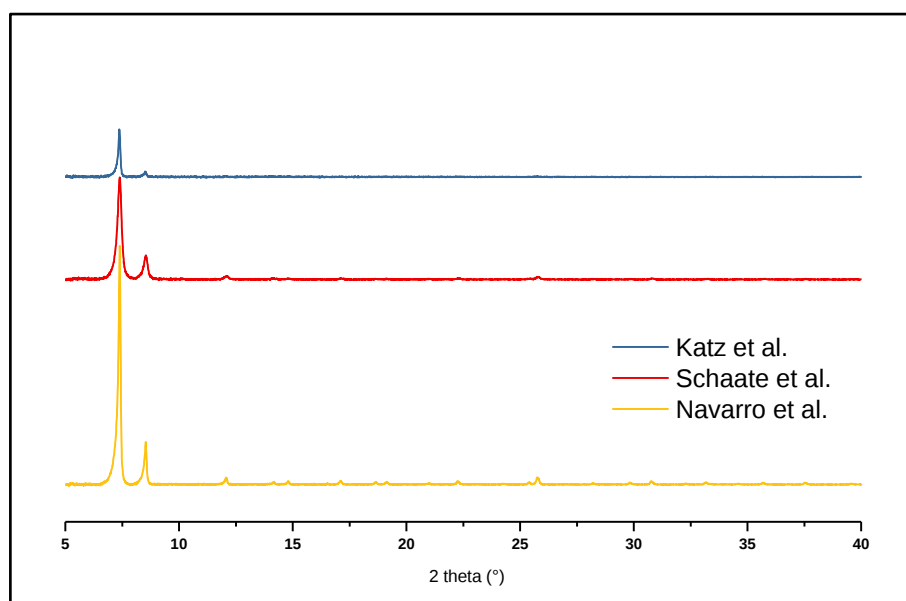


Figure 27 : Comparaison des diffractogrammes DRX obtenus pour l'UiO-66 synthétisé en utilisant différentes conditions de la littérature

Par conséquent, les conditions de Navarro et *al.*,¹³⁷ ont été utilisées pour la synthèse du MOF UiO-66. Pour les tests de stabilité, deux lots de 70 mg de MOF UiO-66 ont été préparés dans des bombes Parr® de 40 mL. Le protocole de synthèse est présenté en partie expérimentale.

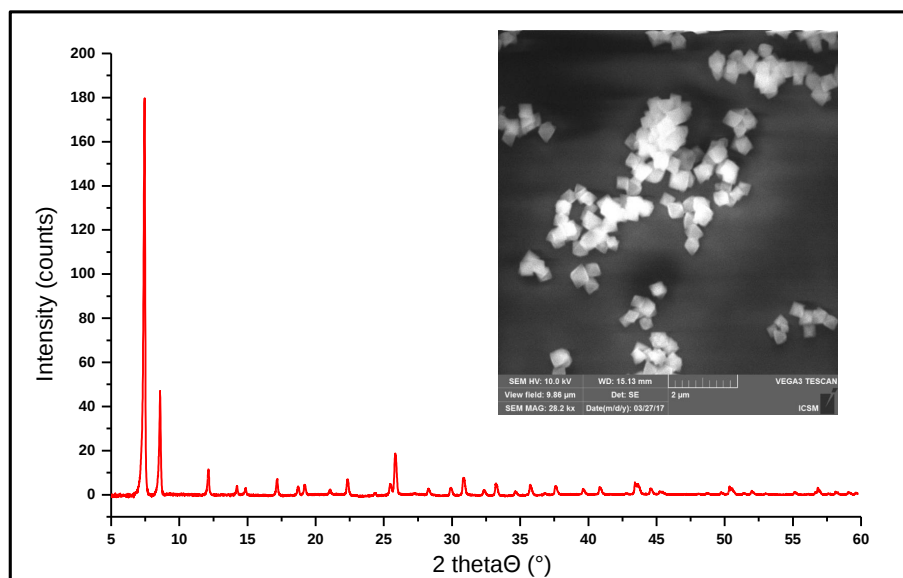


Figure 28 : Diffractogramme DRX poudre et cliché MEB (zoom 2 µm) de l'UiO-66 de référence

La DRX de référence et un cliché MEB sont présentés en Figure 28. Le matériau est parfaitement formé, montrant des cristaux octaédriques caractéristiques de la famille des UiO.

3. Matériaux à base de ligands sulfoniques

La stabilité d'un matériau de type MOF dépend principalement de la force de liaison entre le métal et le ligand qui peut être évaluée par la constante de complexation entre les deux entités. Lorsqu'un MOF est immergé dans une solution acide ou complexante, un équilibre s'établit entre la conservation de la structure initiale (centre métallique + ligand) et la formation d'un nouveau complexe (centre métallique + ion complexant).⁷⁵ En fonction du milieu, ce nouveau composé pourrait être un complexe métallo-organique (dans le cas d'une solution complexante, ou d'un solvant organique) ou un composé oxo ou hydroxo obtenu par l'hydrolyse ou l'oxydation du centre métallique.

La stabilité d'un MOF dans des conditions acides et complexantes peut être améliorée en protégeant le cluster avec des fonctions hydrophobes.¹³⁸ Cependant, l'ajout de ces fonctions affecterait très certainement les performances d'extraction en milieu aqueux, en défavorisant la diffusion des ions dans la structure. La seconde possibilité est de changer la fonction de coordination afin d'augmenter la constante de complexation entre le métal et le ligand. Pour les matériaux à base de zirconium, il est envisageable d'utiliser d'autres acides organiques (phosphonique ou sulfonique) formant des complexes plus stables que l'acide carboxylique avec le zirconium. L'objectif est de conserver la structure de type UiO afin de conserver les propriétés structurales du MOF (notamment la surface spécifique et la géométrie/dimension des pores).

Dans le cas de l'acide sulfonique les données de la littérature indiquent que la constante de complexation de $[\text{Zr}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$ ($\log_{10} K = 32,9$) est plus faible que celle du complexe $[\text{Zr}(\text{CO}_3)_4]^{2-}$ ($\log_{10} K = 40,1$).¹³⁹ Cependant, la coordination de ces espèces autour du cluster $\text{Zr}_6(\text{O})_4(\text{OH})_4$ n'a pas été étudiée. C'est pourquoi nous avons essayé de synthétiser des matériaux de type Zr-BDS afin de comparer leurs stabilité à la famille des UiO.

a) Synthèse de l'acide 1,4-benzènedisulfonique

Le ligand diacide sulfonique a été obtenu en une étape par oxydation du dérivé commercial 1,4-benzène dithiol (Figure 29).¹⁴⁰ Dans le but d'éviter la formation d'acide sulfinique, un excès d'eau oxygéné a été utilisé.

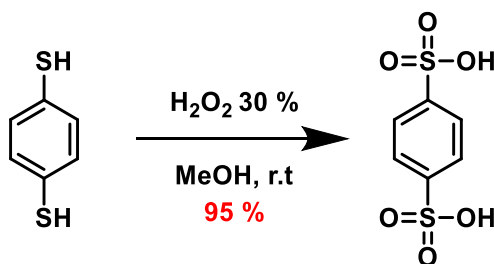


Figure 29 : Synthèse du ligand BDS

Le ligand a été obtenu pur, sans purification, ni lavage, avec un rendement quantitatif. Le détail du protocole est présenté dans la partie expérimentale.

b) Synthèse du matériau Zr-BDS

Dans la littérature il n'y a pas de matériaux de type MOF composés de zirconium et de ligand acide sulfonique. Dans le but d'obtenir ce type de structure, un criblage des conditions de synthèse a été effectué. Les paramètres étudiés, choisis à partir des conditions de synthèse du MOF UiO-66, sont présentés ci-dessous :

- ratio zirconium / ligand ;
- ratio zirconium / solvant ;
- nature du solvant (Eau, DMF) ;
- nature du sel de zirconium (ZrOCl_2 , ZrCl_4) ;
- nature du modulateur (acide acétique, acide chlorhydrique, acide benzoïque, APTS, TFA) ;
- type de réacteur (bombe Parr, réacteurs en verre : ballons, piluliers...).

Les résultats de ces différents essais dans l'eau sont présentés dans le Tableau 10 et dans le DMF en Annexe 2. Pour l'ensemble des synthèses, la cristallinité du matériau a été évaluée par DRX sur poudre.

Synthèse dans le DMF

Le premier criblage consistait à changer la nature et la quantité de modulateur qui sont généralement les paramètres principaux influençant la cristallinité d'un MOF.¹⁴¹ Dans le but de former un MOF du type Zr-BDS, cinq modulateurs ont été étudiés dans trois proportions différentes (détails en Annexe 2). Pour l'ensemble de ces essais, une seule structure DRX (Figure 30) a été obtenue présentant des pics de diffractions larges à 6°, 20°, 43° et 44°, suggérant une structure mal cristallisée ou amorphe et la présence d'oxydes d'après les pics à haut degré. Cette structure peut être obtenue, sans modulateur ou en ajoutant 8 équivalents d'un des modulateurs suivant : l'acide chlorhydrique, l'acide acétique ou le TFA.

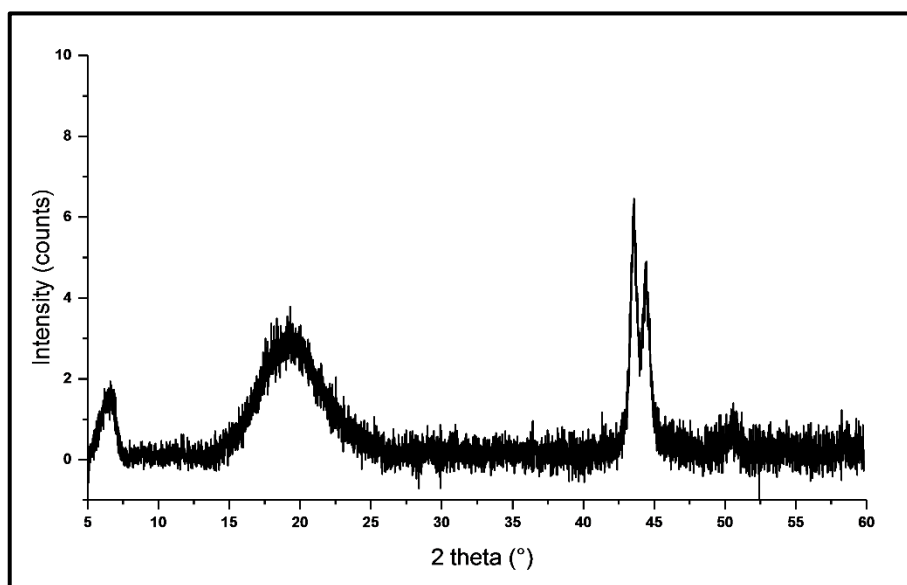


Figure 30 : Diffractogramme DRX poudre d'un matériau Zr-BDS avec ZrCl_4 , DMF, sans modulateur, 120°C

Les diffractogrammes sont identiques dans les quatre conditions de synthèses, cependant nous avons observés que le choix du modulateur influence la taille et la morphologie des particules. Les clichés MEB des matériaux obtenus à partir des quatre conditions sont présentés en Figure 31.

La poudre obtenue sans modulateur est sphérique avec une population de particule hétérogène. L'ajout d'acide chlorhydrique provoque une diminution de la taille des particules mais n'influence pas la morphologie de la poudre. Enfin, les matériaux obtenus avec de l'acide acétique ou du TFA comme modulateur forment des agglomérats de particules de petite taille, non sphériques, légèrement anguleuses.

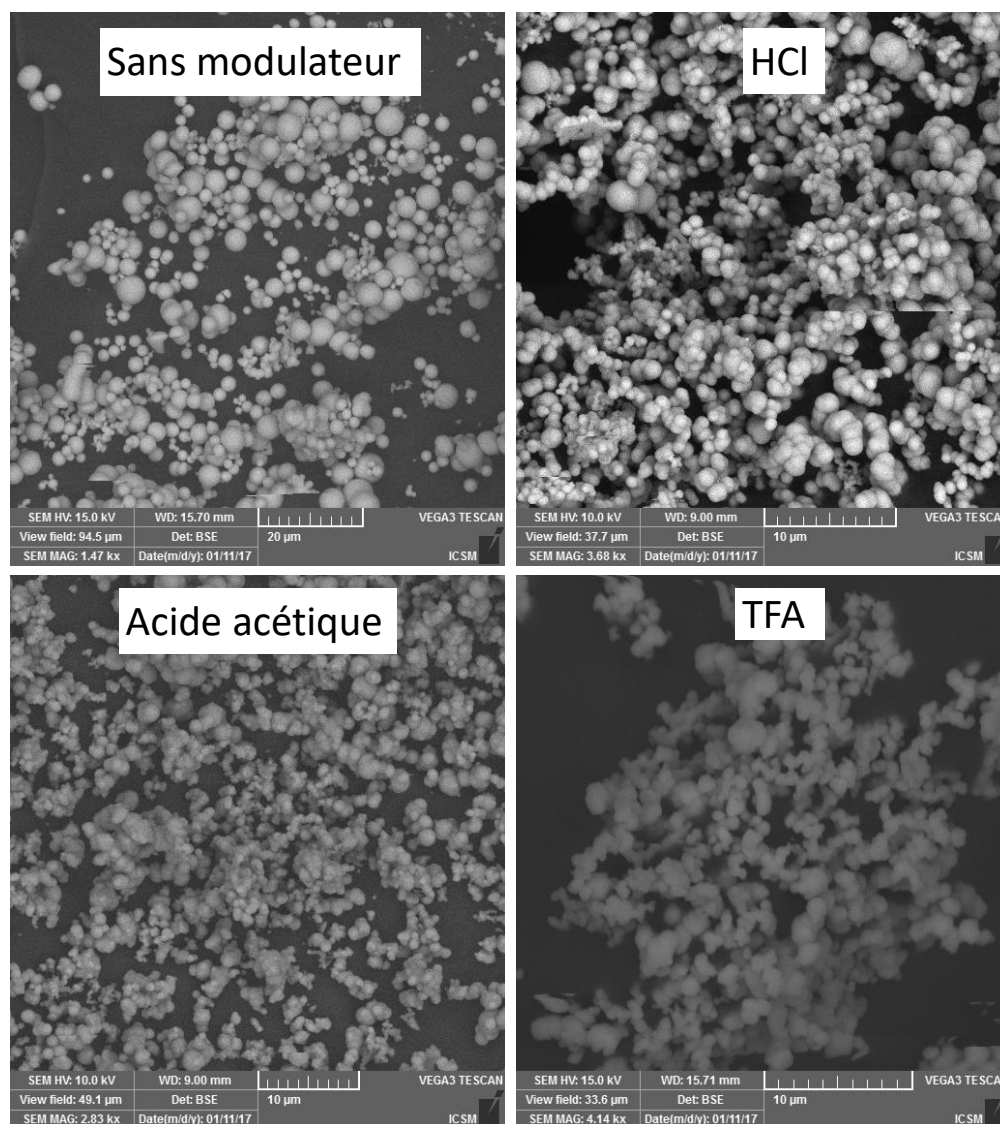


Figure 31 : Clichés MEB du matériau Zr-BDS obtenu à partir du $ZrCl_4$ dans le DMF sans modulateur, avec l'acide chlorhydrique, l'acide acétique et le TFA. Echelle 20 μ m sans modulateur et 10 μ m avec modulateur. Sonde BSE 10 ou 15 kV, distance de travail = 9 mm ou 15,7 mm

Le deuxième facteur influençant fortement la qualité d'une poudre cristalline est la température. Des synthèses à 80°C sans modulateur et avec de l'acide chlorhydrique ont été réalisées dans le DMF. Les conditions de synthèses sans modulateur ont permis l'obtention de plusieurs cristaux cependant la qualité de ces derniers n'était pas suffisante pour obtenir une structure.

Synthèse dans l'eau

La formation d'un matériau de type MOF peut être limitée par la solubilité des réactifs. C'est pourquoi la synthèse solvothermale avec le DMF est principalement utilisée, permettant à la fois de solubiliser les composés organiques et inorganiques. La synthèse hydrothermale permet d'utiliser d'autres sources de cluster mais nécessite un ligand organique soluble dans l'eau, ce qui est le cas du BDS.

Les paramètres de cette étude sont présentés dans le Tableau 10. Les synthèses dans l'eau avec le chlorure de zirconium se sont révélées être le meilleur moyen d'obtenir des matériaux cristallins. En utilisant l'acide chlorhydrique comme modulateur, un pic fin peu intense se trouvant au sommet d'un pic large amorphe est observée en DRX (diffractogramme et clichés MEB en Annexe 3). Les clichés MEB de ce matériau montrent que les particules n'ont pas une forme géométrique particulière et confirment la faible cristallinité de ces matériaux.

Une deuxième synthèse hydrothermale en bombe Parr à 100 °C (ZrCl_4 , Eau, 1,4 eq BDS), mais cette fois-ci sans modulateur, a conduit à un matériau cristallin avec deux pics de diffraction fins à bas angle (Figure 32).

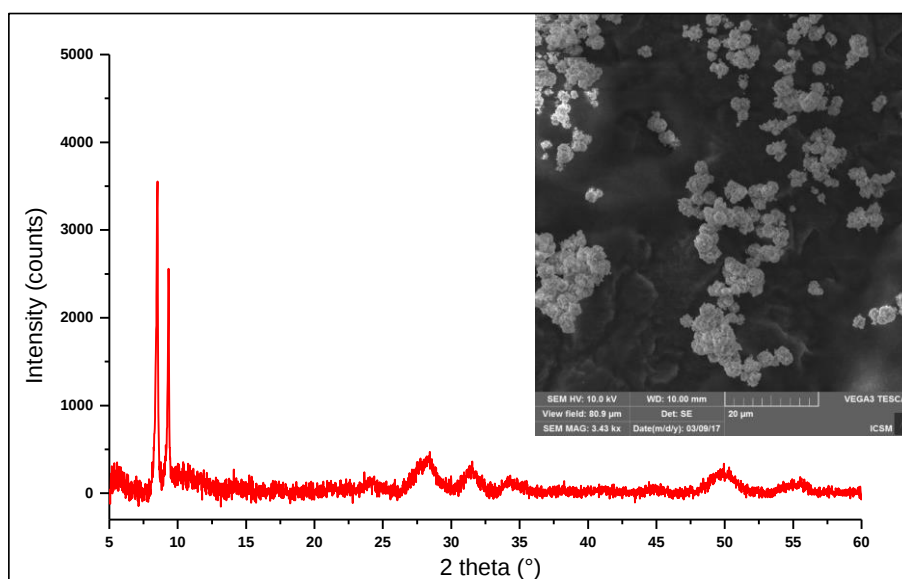


Figure 32 : Diffractogramme DRX sur poudre et clichés MEB du Zr-BDS obtenu en condition hydrothermale

Les clichés MEB montrent des agglomérats de petits cristaux de morphologie non géométrique (Figure 32). La synthèse de ces cristaux n'est cependant pas reproductible, malgré plusieurs tentatives en changeant notamment de lots de ligands et d'échelle de synthèse.

Changement du sel de zirconium

Enfin le dernier paramètre étudié pour la formation de matériau type ZrBDS est le changement de la nature du sel de zirconium. Il a été démontré que pour la synthèse du MOF-808 (Zirconium-BTC), l'utilisation de différents sels de zirconium implique des changements de surfaces spécifiques et de morphologie.¹⁴² L'utilisation du chlorure de zirconyle par voie hydrothermale et solvothermale a été envisagée, amenant pour toutes les conditions à un matériau non cristallin possédant un pic large à 6° en DRX (Annexe 4).

Pour résumer, la synthèse de matériaux cristallins de type MOF avec les ligands BDS s'est révélée difficile. Il semblerait que les synthèses dans l'eau soient plus efficaces que dans le DMF puisqu'une poudre cristalline a pu être obtenue à partir du chlorure de zirconium en bombe Parr. Malheureusement, les essais de reproductibilité de ces conditions de synthèse n'ont pas abouti. Enfin, des monocristaux ont été obtenus dans le DMF, également à partir du chlorure de zirconium, mais jamais une poudre cristalline n'a été synthétisée. Les difficultés de synthèses sont peut-être associées à la géométrie de la fonction sulfonate qui ne conviendrait pas à la formation d'une structure tridimensionnelle de type MOF à partir d'un métal tétravalent.

Tableau 10 : Criblage de conditions pour la synthèse du Zr-BDS

Cluster	Ligand (eq)	Eau	T (°C)	Temps	Aspect après lavage	DRX		
Réacteur en verre à pression atmosphérique								
ZrOCl ₂	0,5	25 <i>mL/mmol Zr</i>	100	1 jour	Poudre blanche, changements de couleurs et de texture entre chaque lavage	Pic large à 6°		
	1							
	1,4							
	2							
ZrOCl ₂	0,5	50 <i>mL/mmol Zr</i>	100	1 jour				
	1							
	1,4							
	2							
ZrCl ₄	0,5	25 <i>mL/mmol Zr</i>	100	1 jour	Poudre blanche, changements de couleurs et de texture entre chaque lavage	Pas de signal		
	1							
	1,4							
	2							
ZrCl ₄	0,5	50 <i>mL/mmol Zr</i>	100	1 jour				
	1							
	1,4							
	2							
Bombe Parr								
ZrCl ₄	1	25 <i>mL/mmol Zr</i>	120 °C	6 jours	Poudre blanche	6° Large et amorphe + multiples pics larges de 24 à 55°		
	1,4					8,5° + 9,5° deux pics fins + multiples pics larges de 24 à 55°		
	2					multiples pics larges de 24 à 55°		
Réacteur en verre sertis								
ZrOCl ₂	1	25 <i>mL/mmol Zr</i>	80	5 min	Poudre blanche	Pic large à 6° qu'en bombe Parr		
				15 min				
			90	10 min				
				30 min				
			100	5 min				
				15 min				

4. Matériaux à base de ligands phosphoniques

Le développement de matériaux à base d'acide phosphoniques est décrit dans la littérature à partir de plusieurs sources de cluster métallique comme : le nickel, cobalt, manganèse, cuivre, zinc, différents lanthanides ou encore le zirconium. De plus, de nombreux ligands aromatiques peuvent être utilisés portant de deux à six fonctions de coordinations.¹⁴³

La littérature décrit plusieurs MOFs à base de zirconium et de ligand phosphonates construit à partir de ligands flexible¹⁴⁴ ou rigides possédant deux,¹⁴⁵ trois¹⁴⁶ ou quatre¹⁴⁷ fonctions acides phosphoniques. Un point commun non négligeable pour la synthèse de ces matériaux est l'utilisation de l'acide fluorhydrique qui minéralise les composés intermédiaires de type zirconium-phosphate et permet la synthèse d'une structure cristalline.¹⁴⁸ De plus, les fluors permettent de stabiliser les centres métalliques comme pour le cluster Zr_3P_4 présenté en Figure 33. La synthèse de ces matériaux sans acide fluorhydrique semble difficile puisqu'elle n'a jamais été décrite dans la littérature.

La géométrie des MOFs Zr-phosphonate est variable et diffère de celle de la famille des UiO. Pour les Zr-phosphonate, le centre métallique n'est pas un hexacluster de zirconium, mais plutôt sous une forme octaédrique de type ZrO_6 , construit à partir de chaînes linéaires de zirconium espacées par une fonction phosphonate (présenté à gauche sur la Figure 33).¹⁴⁴ Dans le but de former des matériaux poreux, des ligands possédant au moins trois fonctions de coordination sont utilisées afin d'étendre la structure en trois dimensions.

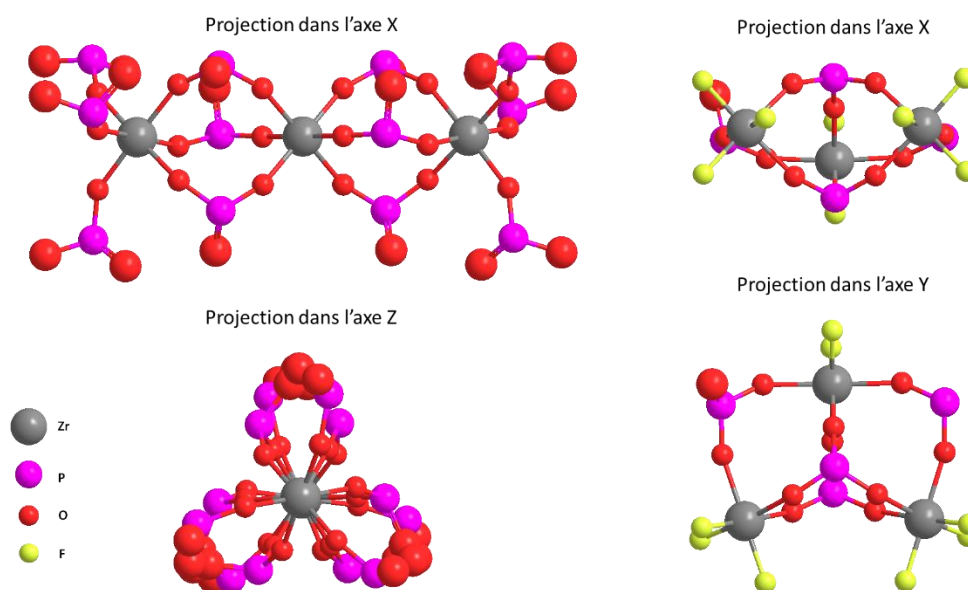


Figure 33 : Structure des clusters de type ZrO_6 et Zr_3P_4

Enfin, l'utilisation de ligands tétratomique a démontré l'existence de Zr-MOFs avec des SBU de type Zr_3P_4 , Zr_5P_8 ou Zr_7P_8 entourés de quatre ligands et d'atomes de fluors comme présenté en Figure 33 (droite).¹⁰⁵

La stabilité de plusieurs matériaux du type Zr-phosphonate a déjà été étudiée notamment avec des ligands tétratomiques. Le matériau synthétisé par Gao et al.¹⁴⁹ a une excellente tenue dans l'acide nitrique, l'eau régale et même dans des solutions basiques (pH 12), ce qui est extrêmement rare pour des matériaux à base de zirconium (Figure 34).

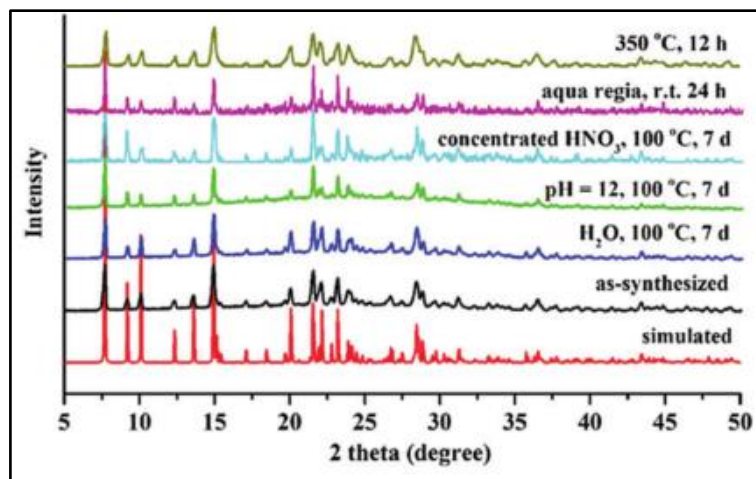


Figure 34 : Suivi DRX du matériau $Zr(H_4L)$ dans différentes solutions¹⁴⁷

Cependant, une étude similaire menée par Zheng et *al.*, démontre que la stabilité en milieu basique n'est pas assurée pour l'ensemble des MOFs Zr-phosphonate¹⁰⁵

Il semblerait que les matériaux de type zirconium-phosphonate soient de bon candidats pour l'extraction de l'uranium de par leur excellente stabilité dans les solutions aqueuses et la diversité des structures. Cependant, les surfaces spécifiques des matériaux décrits dans la littérature n'excèdent pas les $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ce qui est bien plus faible que les matériaux de type UiO.

a) Synthèse du ligand BDP

La synthèse du ligand BDP (acide benzène-1,4-diphosphonique) a été réalisée en deux étapes à partir du dibromobenzène (Figure 35). La première étape est un couplage pallado-catalysé à partir du di-isopropyl phosphite en présence de l'acétate de palladium, du 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène et de l'acétate de potassium. Ensuite les groupements isopropyles des phosphonates ont été saponifiés par le bromure de trimethylsilyle.¹⁵⁰

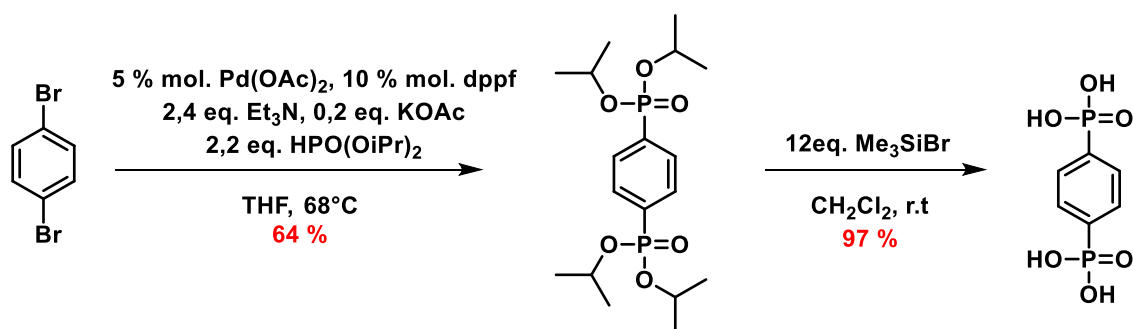


Figure 35 : Synthèse du ligand BDP

Le rendement du couplage palladocatalysé s'est révélé plus faible qu'attendu, certainement par le manque de réactivité de l'intermédiaire réactionnel (1-bromo-4-diterbutylphosphonate-benzène) issu du premier couplage avec le phosphite comme suggéré en Figure 36.

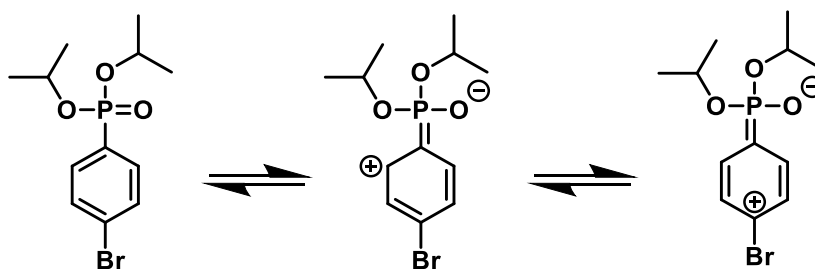


Figure 36 : Formes mésomères de l'intermédiaire 1-bromo-4-di-tert-butylphosphonate-benzène

L'effet mésomère présent sur l'intermédiaire réactionnel provoque une diminution de la densité électronique autour du brome, et donc diminue sa réactivité vis à vis du complexe de palladium.

b) Synthèse du matériau Zr-BDP

Dans le but d'obtenir des matériaux de type MOFs à base de zirconium et de ligand BDP, un criblage des conditions de synthèse a été effectué. L'acide fluorhydrique a été exclu de ce criblage car ses risques chimiques élevés font que son utilisation est interdite par du personnel sous contrat temporaire selon la législation française. Les conditions de synthèse ont été choisies à partir de celles de l'UiO-66, des résultats du criblage pour Zr-BDS et également des données issues de la littérature portant sur la synthèse de matériaux phosphonates avec d'autres métaux que le zirconium. Les paramètres étudiés sont présentés ci-dessous :

- ratio zirconium / ligand ;
- ratio zirconium / solvant ;
- nature du solvant (Eau, DMF) ;
- nature du sel de zirconium (ZrOCl_2 , ZrCl_4 , K_2ZrF_6) ;
- nature du modulateur (HNO_3 , HCl , H_3PO_4) ;
- type de réacteur (bombe Parr, ballon en verre, piluliers).

Les résultats obtenus sont répertoriés dans le Tableau 11. La cristallinité du matériau a été évaluée par DRX sur poudre dans le cas où un solide a été obtenu.

La littérature nous a montré que certains clusters de zirconium devaient être stabilisés par des fluors.¹⁰⁵ La source de fluor ne pouvant être l' HF , il était nécessaire de trouver une alternative. C'est pourquoi un essai avec K_2ZrF_6 a été réalisé. Cependant, aucune précipitation n'a été observée malgré un suivi hebdomadaire (sur 10 jours) de la synthèse. Il semblerait que la dissociation du complexe ZrF_6 soit difficile ce qui limite l'échange des fluors avec le ligand phosphonate. Un autre essai a été réalisé à partir d'un mélange d'ammoniaque et de fluorure d'ammonium, en plus du ligand BDP, conduisant à la formation d'un gel blanc, qui s'est totalement solubilisé dès le premier lavage à l'eau.¹⁴⁵

Parmi l'ensemble des autres conditions testées, seulement les synthèses avec de l'acide phosphorique ont amené à des matériaux possédant un diffractogramme exploitable (Figure 37).

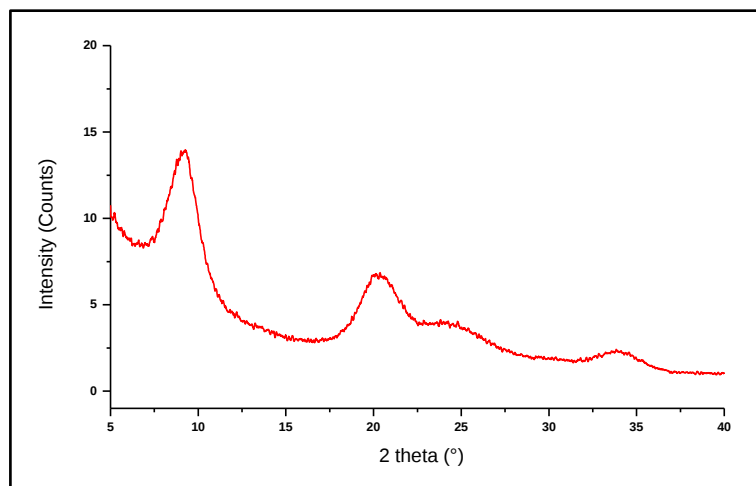


Figure 37 : Diffractogramme DRX du Zr-BDP obtenu dans les meilleures conditions de screening

Le diffractogramme obtenu correspond au diffractogramme d'un matériau de type zirconium phosphonate-phosphate.^{151,152} La structure de référence de ce matériau est présentée en Figure 38.

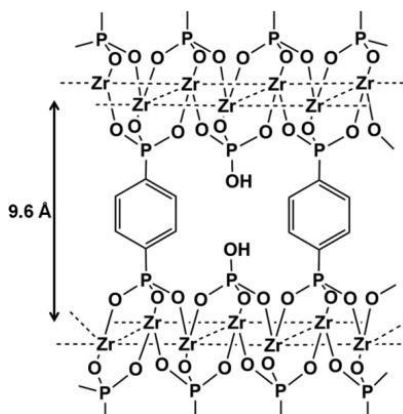


Figure 38 : Structure d'un matériau type zirconium phosphonate-phosphate d'après Silbernagel et al.¹⁵¹

Ce type de matériau a été obtenu uniquement dans l'acide phosphorique qui joue le rôle d'espaceur entre les couches de zirconium-BDP. Les matériaux de type zirconium phosphonate-phosphate ne sont pas à proprement dit des MOFs, ils sont dénommés par Clearfield et al.¹⁵² comme étant des MOFs non conventionnels. Les propriétés structurales de ces matériaux varient en fonction de la quantité de phosphate ajoutée avec des tailles des pores comprises entre 15 Å et 250 Å et des surfaces spécifiques allant jusqu'à 420 m².g⁻¹.¹⁵¹

Les autres conditions de synthèses, sans acide phosphorique, conduisent tous à des diffractogrammes plats. Pour l'ensemble de ces conditions, une suspension blanche, similaire à un gel s'est formée dès que le sel de zirconium a été contacté avec le ligand solubilisé. Cette précipitation suggère la formation rapide d'un composé amorphe de type zirconium-phosphate. Le produit de solubilité de ces composés est très faible ($\log K(298,15\text{ K}) = -22,8 \pm 3,1$)¹³⁹ limitant la réversibilité de l'équilibre de complexation, et empêchant la formation lente d'un composé microcristallin.

Tableau 11 : Screening de conditions pour la synthèse du Zr-BDP

Cluster	Ligand	Solvant <i>mL/mmol Zr</i>	Modulateur	Température	Temps	Aspect à t = 0	Aspect après lavage	DRX
Réacteur : Pilulier en verre								
ZrCl ₄	1 eq BDP	DMF - 25	30 eq - HCl	120 °C	2 jours	Suspension blanche	Suspension blanche	pas de DRX
			30 eq - Acide benzoïque					
			30 eq - Acide acétique					
			30 eq - TFA					
K ₂ ZrF ₆	1 eq BDP	Eau - 50	Sans modulateur		10 jours	Pas de précipitation	Pas de précipité	
Réacteur : Bombe Parr								
ZrCl ₄	1 eq BDP	Eau - 25	8 eq - H ₃ PO ₄	120 °C	3 heures	Suspension blanche	-	Pics larges à 9°, 20°, 26° et 35°
			30 eq - H ₃ PO ₄		5 jours			
ZrOCl ₂	2 eq BDP		HNO3	160°C ¹⁵³	3 jours		Solide blanc opaque	Pic peu intense amorphe
			Sans modulateur					
	1 eq BDP	8 eq - H ₃ PO ₄	120 °C	3 heures	-	Formation d'un gel qui se solubilise au lavage avec l'eau	Pas de DRX	
		30 eq - H ₃ PO ₄		5 jours				
	1,5 eq BDP	4 mL H ₂ O 700 µL de 1 M NH ₃ ¹⁴⁵	6 eq - Fluorure d'ammonium		8 jours			
Réacteur : Ballon avec un montage à reflux								
ZrCl ₄	1 eq BDP	Eau - 50	Sans modulateur	120°C	3 heures	Suspension blanche	Solide marron	Pas de pics
ZrOCl ₂								
ZrCl ₄			25 eq - H ₃ PO ₄	120°C	16 heures		Cristaux marron	Pics larges à 9°, 20°, 26° et 35°
ZrOCl ₂								

eq = nombre de mmol par rapport au cluster

B. MOFs à base de terres rares

1. Introduction sur les LnMOFs

Les MOFs à base de terres rares (LnMOFs) sont largement décrits dans la littérature avec des ligands variés comme des polyacides carboxyliques,¹⁵⁴ phosphoniques,¹⁵⁵ sulfoniques,¹⁵⁶ ou même avec des ligands chiraux.¹⁵⁷ Le nombre de structures référencées dans la base CSD est considérable de par le nombre de ligands utilisés mais aussi parce qu'à partir d'un même ligand, le simple changement du centre métallique peut conduire à différentes structures comme pour le ligand BPDC (acide 4,4'-biphenyldicarboxylique) présenté en Figure 39.¹⁵⁸ De plus, les changements des paramètres de synthèse (température, solvants, modulateurs) pour un même mélange de lanthanide et de ligand peuvent amener à deux structures différentes (comme pour le Gd ou Tb en Figure 39).

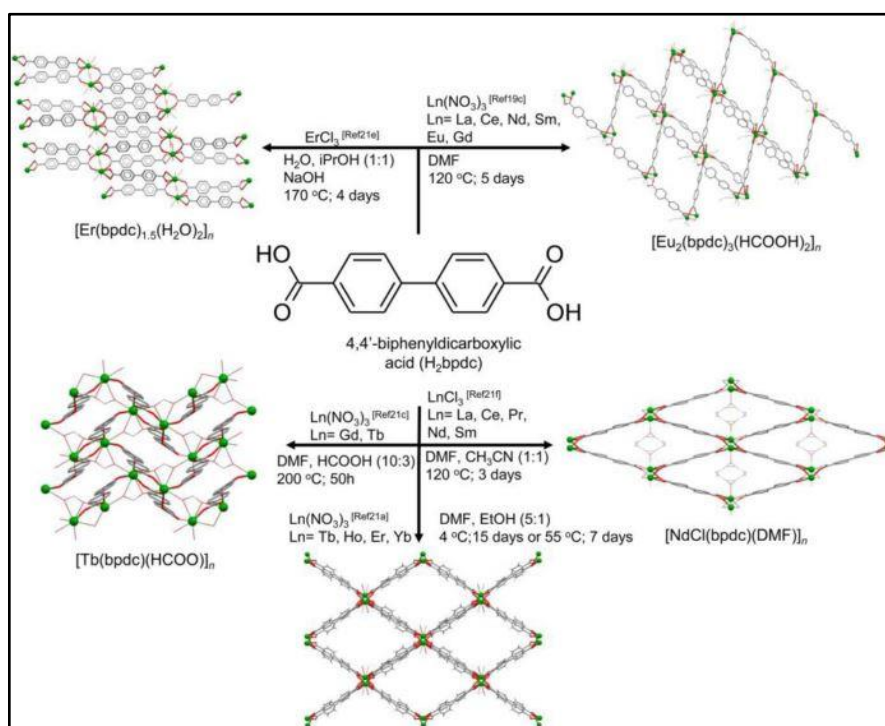


Figure 39 : Schéma de synthèse de LnMOF à partir du ligand BPDC et de lanthanides dans différentes conditions

Les propriétés physico-chimiques de ces matériaux exaltent l'intérêt de la communauté scientifique, notamment dans le domaine de : la luminescence,¹⁵⁹ du magnétisme,¹⁶⁰ de la conductivité¹⁶¹ ou même de l'optique.¹⁶² Les surfaces spécifiques des LnMOFs sont variables allant de quelques centaines de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ jusqu'à un peu plus de $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.¹⁶³ Il a été observé que le changement du centre métallique entraîne des variations considérables de surfaces spécifiques¹⁶⁴ ou de la granulométrie,¹⁶⁰ sans pour autant altérer la structure cristalline du MOF.

La stabilité chimique des LnMOFs n'est que peu étudiée dans la littérature. Seulement deux publications discutent de la stabilité de LnMOFs à base de lanthane et de ligands acide carboxylique tritopiques, démontrant une bonne stabilité dans l'acide chlorhydrique à pH 2 et dans la soude à pH 14 sur une durée 3 jours.^{165,166} Néanmoins, la stabilité chimique des LnMOFs est présumée bonne grâce au nombre de coordinations élevé des centres métalliques.⁶⁸

Pour résumer, les matériaux de type LnMOFs possèdent des structures variées et poreuses. La stabilité de ces matériaux a rarement été étudiée, cependant la variété des fonctions de coordinations suggèrent qu'il est possible d'adapter le ligand au milieu d'extraction (exemple : ligand acide phosphonique pour une extraction en milieu acide phosphorique).

2. Synthèse des MOFs Ln-BTC

L'étude bibliographique portant sur l'extraction de l'uranium par les MOFs a démontré qu'un seul LnMOF a été utilisé dans le cadre de l'extraction de l'uranium.¹⁰¹ Les performances d'extraction de ce matériau à base d'Yttrium et de ligand BTC (triacide 1,3,5-benzoïque) nommé Y-MOF-76 sont très bonnes pour un MOF non fonctionnalisé ($200 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ à pH 2).

Les matériaux nommés MOF-76 ont été synthétisés à partir de toutes les terres rares exceptées le lutétium, le prométhium et le scandium.¹⁶⁷ Le centre métallique est entouré de sept oxygènes provenant de six ligands BTC et d'une molécule d'eau formant une bipyramide-pentagonale distordue. La structure du MOF-76 est composée de canaux dont la taille varie avec le centre métallique, pour le cas du Y-MOF-76 leurs dimensions est de $6,6 \text{ \AA} \times 6,6 \text{ \AA}$ (Figure 40).¹⁰¹

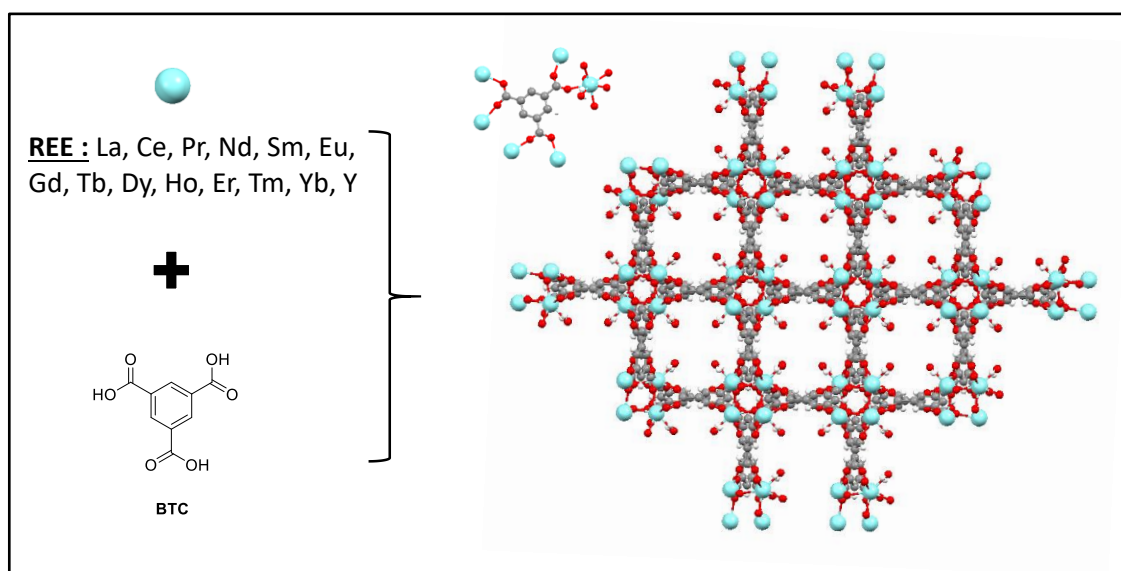


Figure 40 : Structure d'un MOF-76 (Ln-BTC)

Les surfaces spécifiques des matériaux de type MOF-76 varient de 790 à $1160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ en fonction du centre métallique utilisé sachant que la surface spécifique la plus élevée a été obtenue pour le MOF à base d'yttrium grâce à son petit rayon ionique.¹⁶⁷

En revanche, la stabilité de ce matériau dans les solutions aqueuses n'a pas été étudiée. Par conséquent, la stabilité du MOF-76 sera évaluée dans des solutions d'acides sulfuriques et phosphoriques représentatives des lixiviats des minerais d'uranium. Pour cela, le ligand BTC sera combiné avec quatre terres rares sélectionnées en fonction de leur rayon ionique soit : Y ($0,880 \text{ \AA}$), Tb ($0,923 \text{ \AA}$) Nd ($0,995 \text{ \AA}$) et La ($1,061 \text{ \AA}$).¹⁶⁸

Les conditions de synthèses ont été choisies à partir de la publication de Yang et al.¹⁰¹ Les quatre matériaux ont été synthétisés dans un réacteur en verre type pilulier avec un mélange de DMF et d'eau

comme solvant, sans modulateur, pendant 24 heures. Pour l'ensemble des synthèses, des aiguilles de différentes tailles ont été obtenues. Les diffractogrammes DRX des matériaux synthétisés sont présentés en Figure 41.

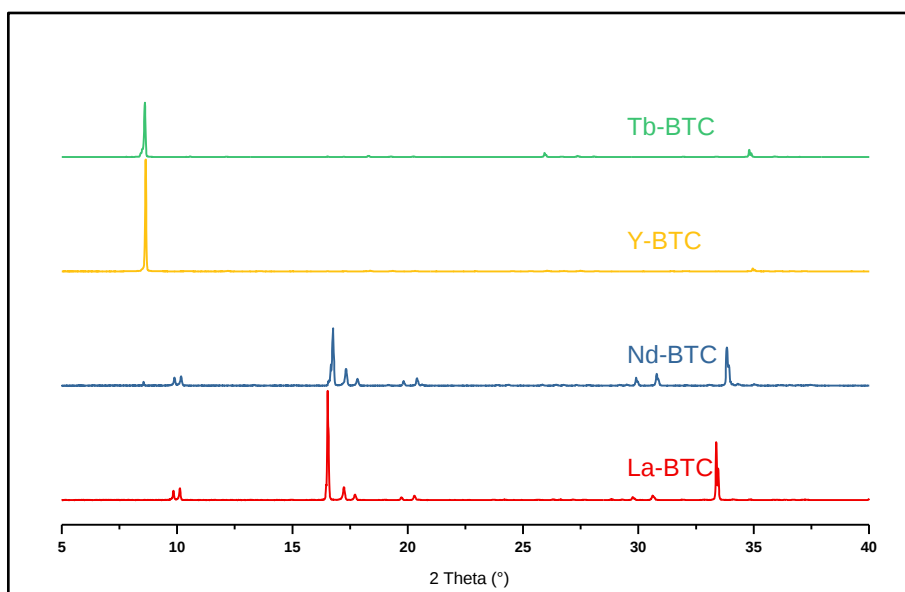


Figure 41 : Diffractogramme poudre des MOFs Ln-BTC (Ln = Tb, Y, Nd et La)

Pour les quatre matériaux synthétisés, deux types de diffractogrammes ont été obtenus correspondant donc à deux structures différentes. Les synthèses à partir de l'Y et du Tb, ont amené à un matériau possédant un pic principal de diffraction intense à 8,6°. Les deux autres matériaux composés de La ou de Nd ont un diffractogramme plus fourni avec trois zones de pics de diffraction : deux pics à environ 10°, trois pics à 17° et un pic à 33°.

Afin d'attribuer une structure aux matériaux synthétisés, les diffractogrammes expérimentaux ont été comparés à plusieurs LnMOFs à base de ligand BTC de la littérature. Les diffractogrammes des matériaux Y-BTC et Tb-BTC sont comparés en Figure 42 avec le diffractogramme théorique du MOF-76-Y proposé par Jiang et *al.*¹⁶⁴

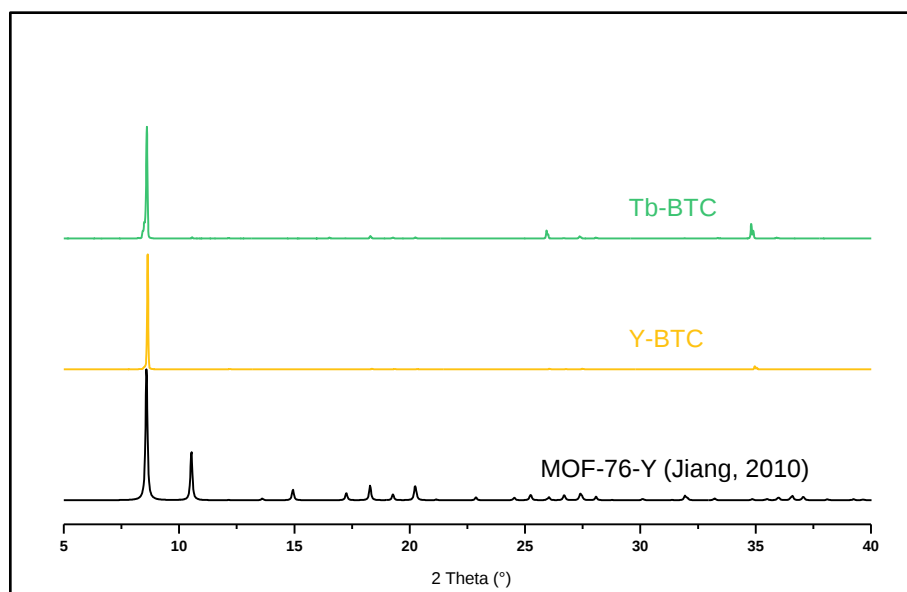


Figure 42 : Comparaison des diffractogrammes expérimentaux des MOFs Tb-BTC et Y-BTC avec le diffractogramme théorique du MOF-76-Y résolu par Jiang (2010)

Le diffractogramme de référence du MOF-76-Y présente deux pics de diffractions avec un ratio d'intensité de deux entre les pics. Le premier pic à $8,5^\circ$ correspond au plan (100) et le second au plan (101). Le premier pic, le plus intense, est retrouvé sur les diffractogrammes expérimentaux des matériaux Y-BTC et Tb-BTC mais pas le second pic. Le même phénomène a été observé par Mu et al, sur leurs diffractogrammes expérimentaux pour les MOFs à base de Y, Tb, Ce, La, Pr et Eu.¹⁶⁷ La morphologie en forme d'aiguille de la poudre cristalline est certainement responsable de l'exacerbation du pic principal. En effet, Robinson et al., indiquent que l'intensité d'un pic de diffraction dépend de l'orientation du cristal dans l'espace.¹⁶⁹ Dans le cas d'un cristal en forme d'aiguille, l'orientation dans l'espace est presque unidirectionnelle et il est donc probable d'observer un seul pic intense.

Les diffractogrammes des matériaux La-BTC et Nd-BTC peuvent être comparés avec un MOF nommé LaBTC(H₂O)₆ décrit par Wen et al., en 2005.¹⁷⁰ Cependant, le CIF correspondant à la structure n'est pas référencé dans la CSD (Cambridge Structural Database). C'est pourquoi seulement la comparaison visuelle avec un graphique issu de la publication de Wang et al., est présentée en Figure 43.¹⁷¹

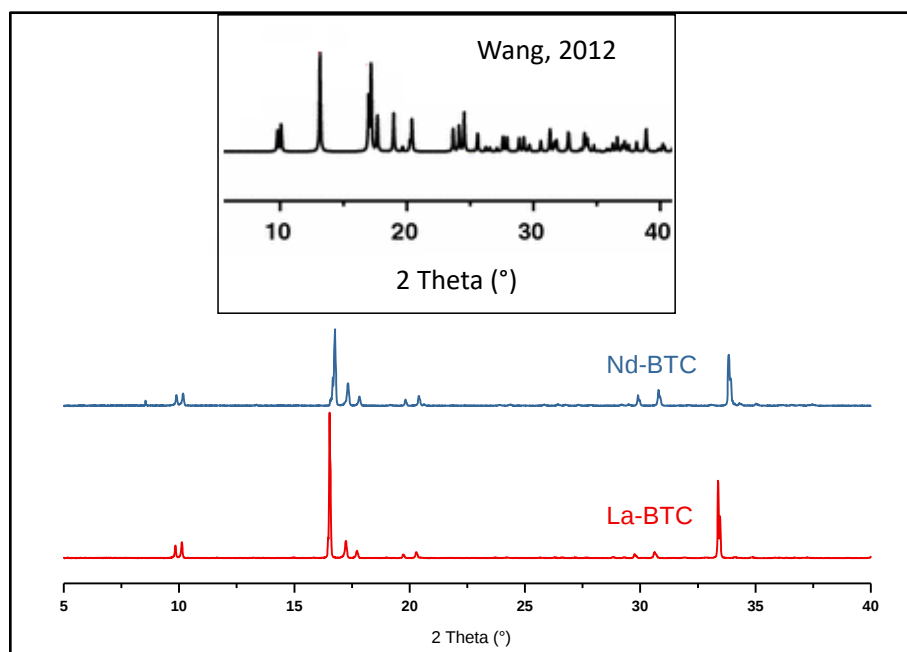


Figure 43 : Comparaison des diffractogrammes expérimentaux des MOFs La-BTC et Nd-BTC avec le diffractogramme théorique du LaBTC(H₂O)₆ à partir d'un graphique de Wang (2012)

Le diffractogramme théorique proposé par Wang et *al.*, possède plusieurs pics de diffractions d'intensité similaires.¹⁷¹ On peut distinguer deux pics à 10°, un pic de plus forte intensité à 12°, un massif de pics intense entre 15° et 20° et enfin des amas de pics entre 25° et 40°.

Les deux pics à environ 10° sont présents sur les diffractogrammes expérimentaux de Nd-BTC et La-BTC ainsi que les pics entre 16 et 17° qui peuvent être assimilés aux pics de la même zone sur le diffractogramme théorique. Cependant, le pic de forte intensité à 12°, ainsi que l'ensemble des pics supérieurs à 25° ne sont pas observés.

Il n'est pas certain que la structure des matériaux La-BTC et Nd-BTC soit du type LnBTC(H₂O)₆, de par l'absence de plusieurs pics sur les diffractogrammes expérimentaux. De plus, la morphologie de ce type de structure est assimilée à des bâtons alors que dans notre cas il semblerait que l'on ait des aiguilles. Afin de confirmer la structure, il est nécessaire de réaliser la synthèse de monocristaux.

3. Synthèse des MOFs LnBDC

Les LnMOFs à base de BDC sont largement décrits dans la littérature. Il existe plusieurs structures de matériaux types LnBDC, obtenus à partir de différentes conditions de synthèses et de différents lanthanides. Une publication discutant des propriétés catalytiques des LnMOFs recense de manière non exhaustive sept structures (Figure 44) synthétisées à partir du ligand BDC et de plusieurs lanthanides (La, Ce, Gd, Tb, Dy, Er et Y).¹⁵⁸

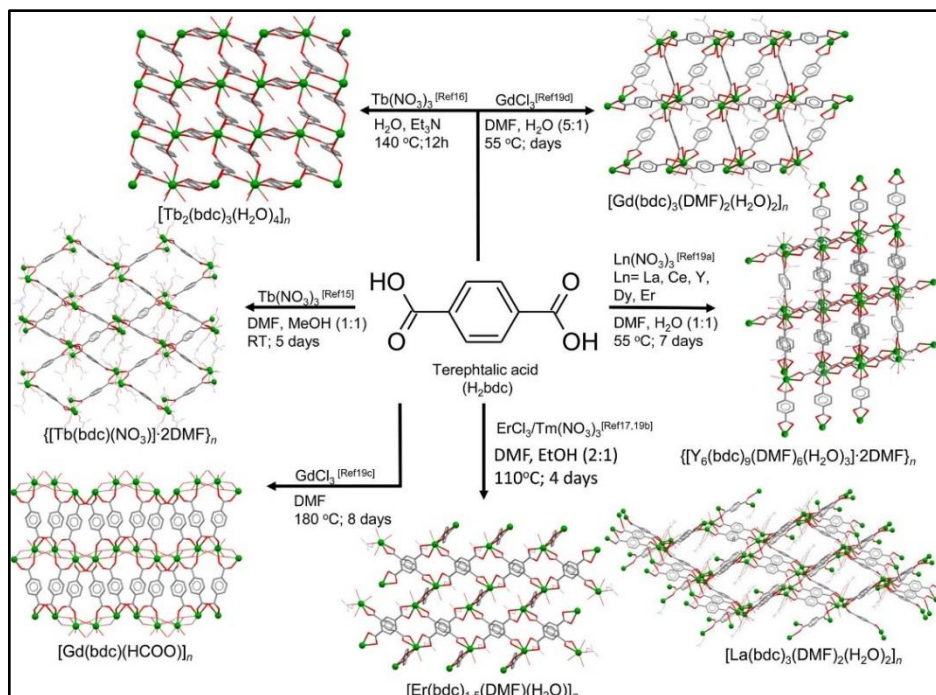


Figure 44 : Schéma de synthèse de LnMOF à partir du ligand BDC et de lanthanides dans différentes conditions¹⁵⁸

Considérons maintenant le cas du ligand BDC fonctionnalisé par un groupement nitro possédant 27 modes de coordinations différents. En 2016, Smith et *al.*, ont étudié la synthèse de LnMOF avec le BDC-NO₂ à partir de 5 lanthanides (La, Nd, Tb, Er, Eu) et ils ont obtenus 8 structures différentes de LnMOFs.¹⁷² Le groupement nitro augmente les interactions de type π -stacking et favorise la formation de liaisons hydrogènes stabilisant ainsi un plus grand nombre de modes de coordinations.

Enfin, une structure a été obtenue à partir du ligand BDP et de 5 terres rares différentes (Er, Tm, Yb, Lu et Y). Il est important de noter que seules les terres rares avec de petits rayons ioniques ont été utilisées. La structure du MOF obtenue est organisée en lamelle, ce qui la rends peu intéressante pour l'extraction de métaux puisqu'elle ne présente pas de porosité.¹⁷³

Pour résumer, la synthèse d'un MOF Ln-BDC est extrêmement dépendante des conditions de synthèse et du lanthanide utilisé. Il sera peut être compliqué de reproduire la synthèse d'une structure de la littérature. De plus, dans la démarche d'optimisation du MOF pour l'extraction de l'uranium, les ligands seront fonctionnalisés par des molécules organiques qui influenceront certainement l'aromaticité du ligand et qui pourraient même former des liaisons hydrogènes. Il est donc possible, à l'image du ligand BDC-NO₂, que différents modes de coordinations entre le centre métallique et le ligand fonctionnalisé soient stabilisés par la fonction organique. Ce phénomène pourrait induire la formation d'une autre structure cristalline que celle obtenue avec le ligand non fonctionnalisé.

Afin de comparer les structures des Ln-BDC avec ceux obtenus pour les Ln-BTC, les synthèses seront réalisées à partir du La, Nd, Tb et Y dans les mêmes conditions de synthèses. Les conditions utilisées sont similaires à celle décrite par Han et *al.*, exceptée pour la température qui est plus élevée.¹⁷⁴ Les poudres cristallines obtenues ont également une morphologie d'aiguille, les diffractogrammes sont présentés en Figure 45.

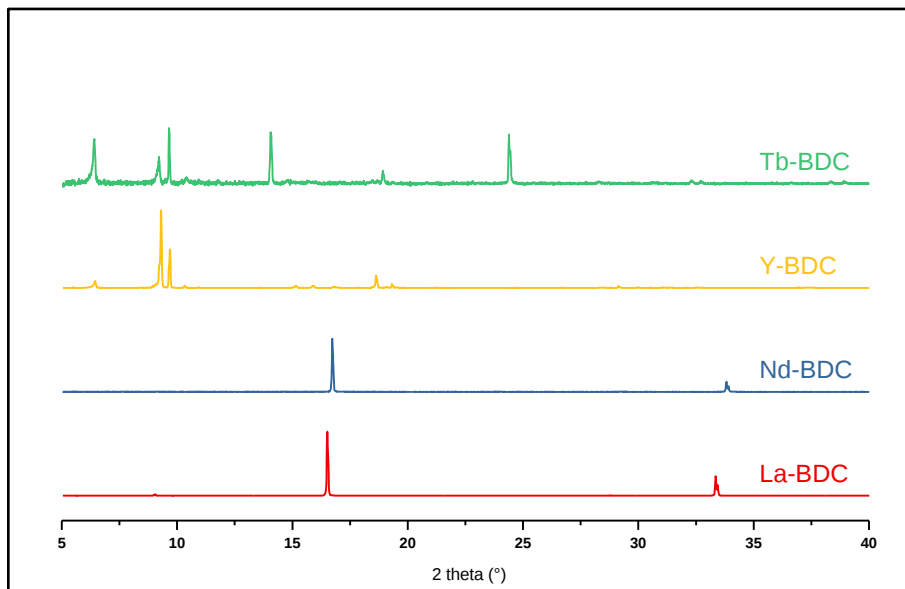


Figure 45 : Diffractogrammes poudre des MOFs Ln-BTC (Ln = Tb, Y, Nd et La)

A l'image des diffractogrammes poudre des MOFs Ln-BTC décrits précédemment deux types de diffractogrammes ont été obtenus. Les composés à base de Tb et d'Y possèdent une structure cristalline assez similaire. Cependant le diffractogramme du matériau à base de Tb présente des pics de diffractions de très faibles intensités en plus de posséder deux pics de diffractions supplémentaires à 14° et 24° (pour la visibilité, l'intensité du diffractogramme du Tb-BDC a été augmentée de 40 par rapport à Y-BDC). Les diffractogrammes des composés à base d'Y et de Tb sont comparés en Figure 46 avec le diffractogramme théorique du composé Y-BDC proposé par Han et *al.*¹⁷⁴

Les pics de diffractions à 9° et 9,5° du diffractogramme théorique correspondent avec ceux expérimentaux des composés Y-BDC et Tb-BDC, cependant le ratio d'intensité des pics est inversé pour Y-BDC. Le diffractogramme de Tb-BDC a en commun deux pics en à 14° et 24° avec le diffractogramme théorique que l'on ne retrouve pas pour Y-BDC. Cependant, pour les deux matériaux, un pic supplémentaire à 6,4° est observé. Il peut s'agir d'une impureté ou alors la structure des matériaux obtenus est légèrement différente de celle proposée par Han et *al.* Malheureusement, les cristaux obtenus sont de trop petites tailles pour permettre une analyse DRX sur monocristal.

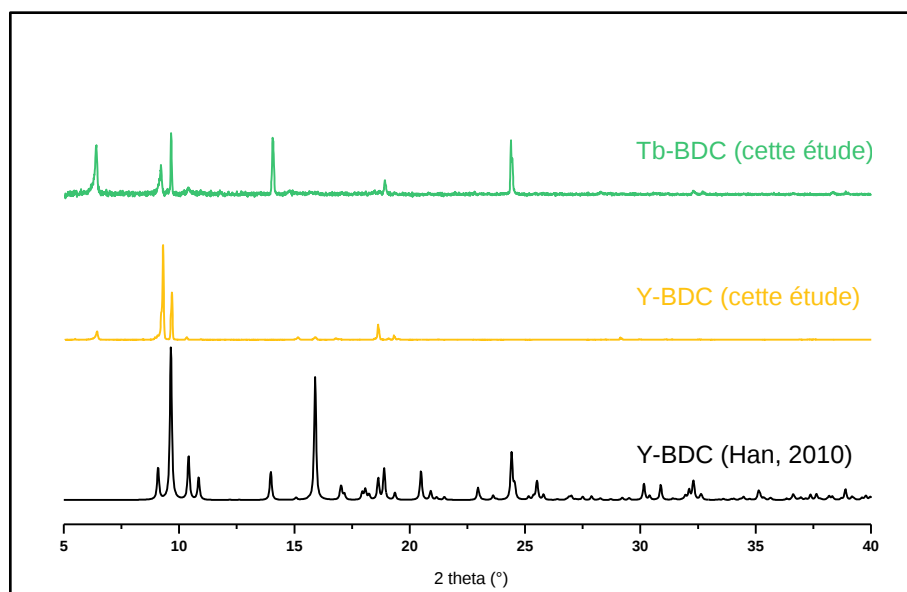


Figure 46 : Comparaison du diffractogramme DRX poudre obtenu pour Y-BDC et Tb-BDC avec le diffractogramme théorique d'Y-BDC de Han 2010

Les diffractogrammes poudre des composés La-BDC et Nd-BDC (Figure 45) ne correspondent à aucun MOF à base de ligand BDC. Les cristaux en forme d'aiguille obtenus ont été analysés par DRX monocristal. La structure obtenue est présentée en Figure 47.

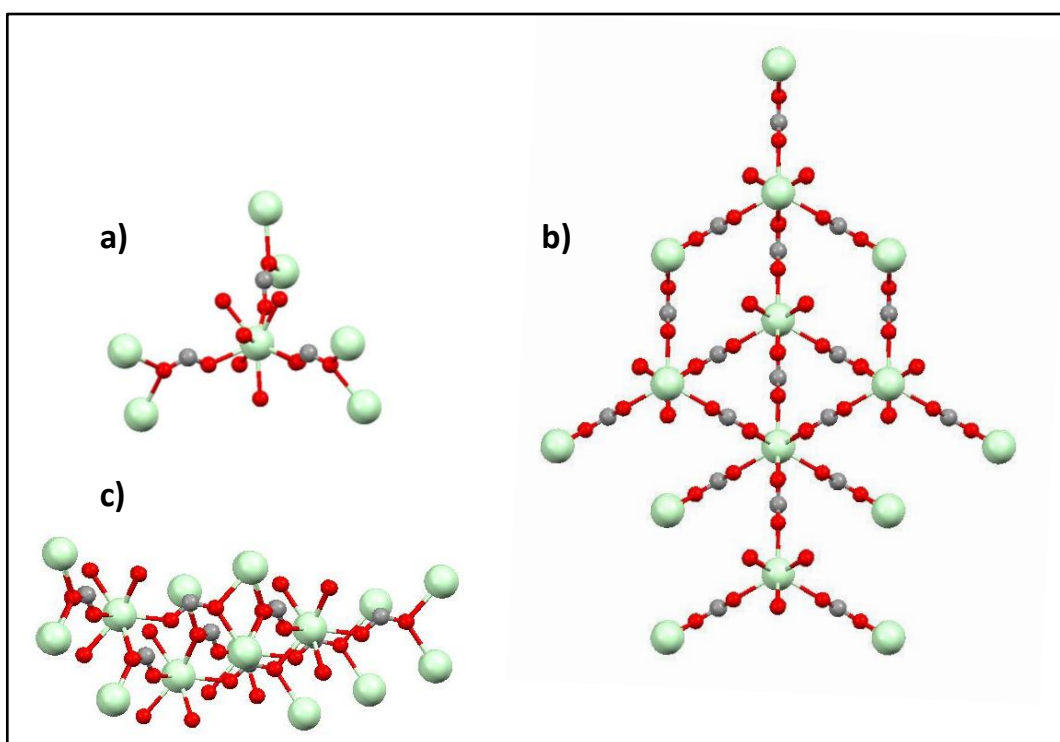


Figure 47 : Structure en 3D du matériau $C_3H_3Nd_1O_6$. a), Motif de base, b) Projection selon l'axe Z, c) Projection selon l'axe Y

Le lanthanide est entouré de 9 atomes d'oxygènes provenant de 9 anions formates. Les anions formates sont reliés à trois lanthanides différents par des ponts oxos type $\mu_{1,1,3}$. Enfin, chaque

lanthanide est connecté à deux autres lanthanides par des ponts oxo type μ_1 provenant de 6 anions formates. La structure a déjà été décrite dans la littérature en 2008 avec le Pr et le Nd.¹⁷⁵

Le matériau obtenu est donc un MOF dont la partie organique est l'acide formique qui est obtenu in-situ par l'hydrolyse du DMF à chaud. La stabilité de ces matériaux que l'on nommera La-Formate et Nd-formate a tout de même été évaluée dans les solutions acides. De plus, malgré le manque d'informations sur la structure des LnMOFs Y-BDC et Tb-BDC, leur stabilité dans différentes solutions acides a également été étudiée.

C. Tests de stabilité

1. Introduction sur la stabilité des MOFs

La stabilité d'un matériau de type MOF peut être évaluée de manière qualitative par la conservation de sa structure cristalline après un contact en solution. Dans la littérature, la stabilité de plusieurs MOFs a été étudiée par le suivi de la cristallinité par DRX sur poudre.

Pour notre étude de stabilité, des échantillons de 10 mg de poudre cristalline ont été mis en contact avec 1 mL de la solution acide dans des tubes en plastique. Les échantillons ont été agités par rotation pendant un temps donné variant de 1 heure à 24 heures. Enfin après plusieurs lavages avec de l'eau puis de l'éthanol, le matériau après contact a été analysé par DRX.

Les concentrations en proton des solutions acides ont été au préalable dosées par potentiométrie et leurs compositions sont présentées en Tableau 12. Les solutions simulant les lixiviats industriels sont en rouge.

Tableau 12 : Caractéristiques des solutions acides utilisées pour les tests de stabilité

Nom de la solution	C _{Acide} (mol·L ⁻¹)	C _{Anion ajoutés} (mol·L ⁻¹)
Milieu sulfate		
0,1 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄	0,1	0
0,1 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄ + 1,4 mol·L ⁻¹ SO ₄ ²⁻	0,1	1,4
1 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1	0
Milieu phosphorique		
0,1 mol·L ⁻¹ H ₃ PO ₄	0,1	0
1 mol·L ⁻¹ H ₃ PO ₄	1	
5 mol·L ⁻¹ H ₃ PO ₄	5	

2. Stabilité de UiO-66

a) Milieu sulfurique

L'acide sulfurique en présence d'anion sulfate est une solution typique de lixiviat de minerai conventionnel d'uranium. Les paramètres exacts de ces solutions varient en fonction de la provenance du minerai. La concentration en acide sulfurique est généralement constante aux alentours de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ alors que la concentration totale en sulfate est variable. Pour notre étude, la solution type est composée d'acide sulfurique à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et de $1,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfate de sodium pour une concentration totale de $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en anion sulfate. La comparaison des diffractogrammes DRX poudre obtenus après un contact d'une heure entre le MOF UiO-66 et les différentes solutions est reportée sur la Figure 48.

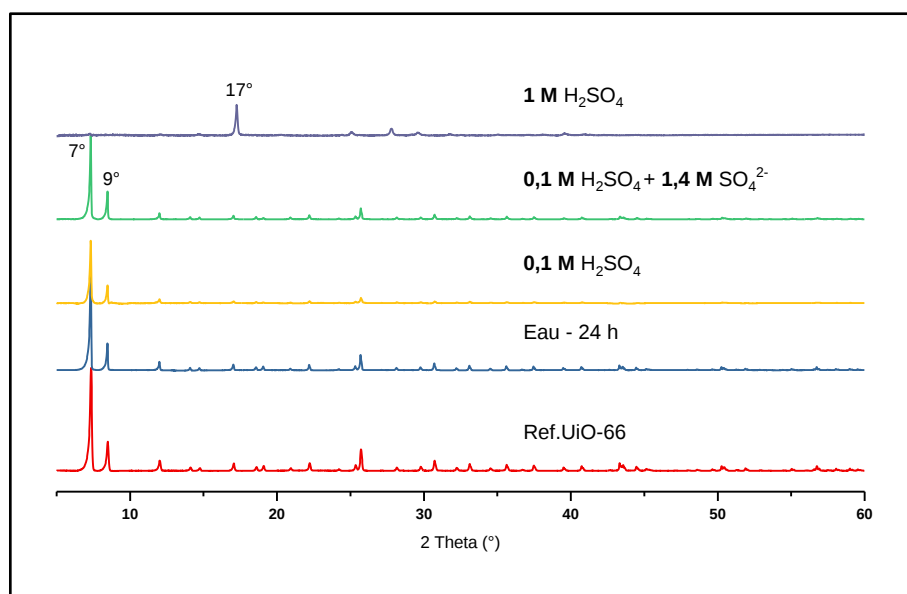


Figure 48 : Stabilité de l'UiO-66 en fonction de l'acidité et de la concentration en sulfates après une heure de contact

La stabilité d'un matériau dans une solution acide peut être confirmée de manière qualitative par la conservation des pics de diffractions principaux à 7° et 8° . L'apparition de nouveaux pics de diffraction, pouvant correspondre à une nouvelle structure cristalline résultant de la dégradation partielle du MOF sous forme d'oxyde, laisserait supposer que le matériau n'est pas suffisamment stable dans ces conditions.

Le diffractogramme obtenu après un contact de 24 h dans l'eau est identique à celui de référence, ce qui montre clairement que l'UiO-66 est stable dans l'eau. Le matériau est également stable dans une solution acide à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en acide sulfurique avec ou sans sulfates ajoutés pendant au moins une heure. En revanche, à une concentration de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en acide sulfurique, les deux pics principaux disparaissent et un nouveau pic à 17° fait son apparition. La résolution structurale par le logiciel EVA semble indiquer que le produit de dégradation observé en DRX est de l'oxyde de zirconium (structure du type Baddeleyite Syn). Le mécanisme de dégradation procéderait par la protonation, puis la décooordination des ligands et enfin par l'oxydation du zirconium.

La seconde étape de l'étude porte sur la stabilité du MOF UiO-66 au cours du temps avec une solution d'acide sulfurique à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La comparaison des diffractogrammes obtenus après un contact de 1 h, 6 h ou 24 h est présentée en Figure 49.

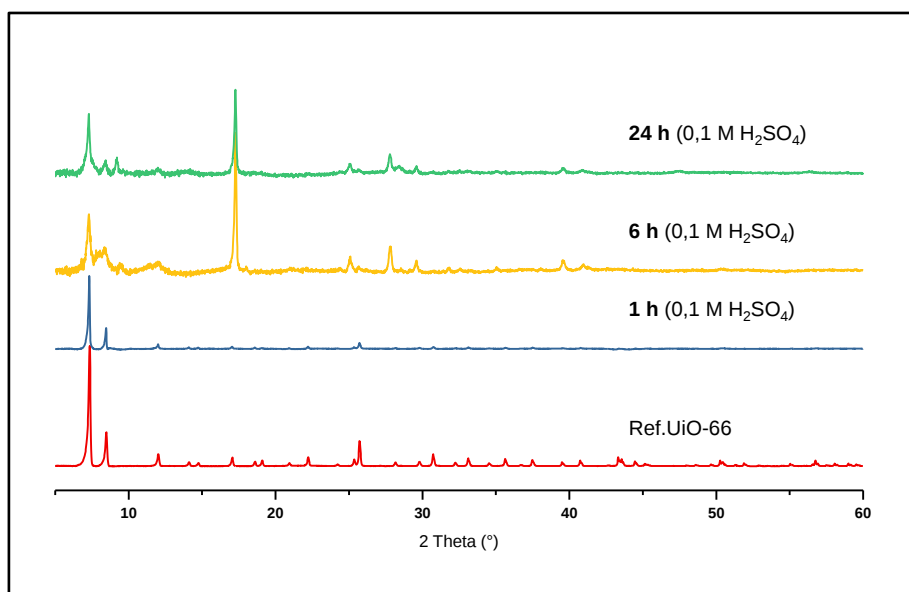


Figure 49 : Stabilité de l'UiO-66 en fonction du temps de contact avec une solution à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en acide sulfurique

L'augmentation du temps de contact avec une solution d'acide sulfurique à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ fragilise considérablement la structure cristalline de l'UiO-66. Les pics principaux sont moins intenses et s'élargissent, démontrant l'altération de la cristallinité du MOF. Il est constaté à partir de 6 heures de temps de contact, l'apparition d'un pic à 17° correspondant à la formation d'oxyde de zirconium, et donc à la destruction partielle de la structure.

Enfin, la même étude a été reproduite dans une solution à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en acide sulfurique contenant $1,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfate de sodium. La comparaison des diffractogrammes est reportée en Figure 50.

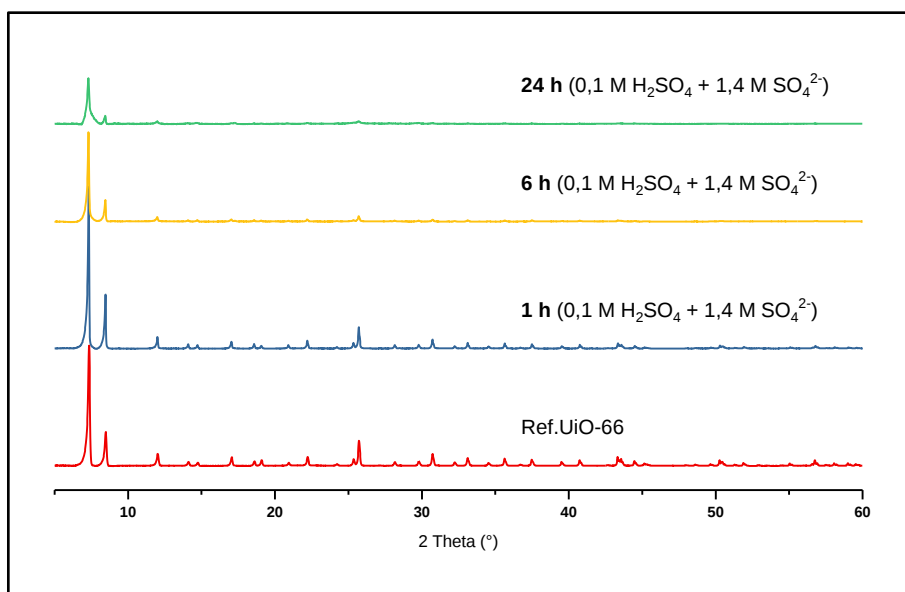


Figure 50 : Stabilité de l'UiO-66 en fonction du temps après contact avec une solution à 0,1 mol·L⁻¹ en acide sulfurique et 1,4 mol·L⁻¹ en sulfates ajoutés

La stabilité du matériau UiO-66 est confirmée jusqu'à au moins 24 h, cependant à ce temps de contact, le pic à 7° commence à s'élargir suggérant un début d'altération de la structure. En revanche, aucune formation d'oxydes de zirconium n'a été observée, même après 24 h de temps de contact.

Cette étude montre que le MOF UiO-66 n'est pas stable dans des concentrations élevées en acide sulfurique. Lorsque la concentration en acide est supérieure à 0,1 mol·L⁻¹, l'UiO-66 se dégrade rapidement pour former de l'oxyde de zirconium. Dans le cas des solutions à 0,1 mol·L⁻¹ en acide sulfurique, la dégradation du matériau et la formation d'oxyde de zirconium ont été observées après un temps de contact de 6 heures. Cependant, lorsque des sulfates sont ajoutés à l'acide sulfurique 0,1 mol·L⁻¹, la stabilité du matériau est conservée jusqu'à au moins 24 heures. L'ajout d'anions sulfate dans la solution d'acide sulfurique à 0,1 mol·L⁻¹ provoque la variation du pH de la solution passant d'un pH 1 à 1,7. Il semblerait donc que la concentration en ion H⁺ accélère l'hydrolyse du cluster de zirconium composant l'UiO-66.

Dans le cadre de l'extraction de l'uranium dans les lixiviats de minerais conventionnels, les solutions réelles sont à un pH d'environ 1,7 avec une quantité d'anions sulfates qui varie entre 1 et 1,5 mol·L⁻¹. Le matériau UiO-66 est donc stable dans les conditions d'extraction de l'uranium provenant des lixiviats de minerais conventionnels pour un temps de contact d'au moins 24 heures.

b) Milieu phosphorique

Les lixiviats à base de minerais phosphates, dits non conventionnels, sont fortement concentrés en acide phosphorique. Afin d'utiliser le MOF UiO-66 dans ces conditions, le matériau doit être stable à une concentration en acide phosphorique de 5 mol·L⁻¹. Pour évaluer son comportement, le même protocole que précédemment a été appliqué avec des solutions d'acides phosphorique contrées de 0,1 mol·L⁻¹ à 5 mol·L⁻¹. L'impact de la variation de la concentration en acide phosphorique est montré en Figure 51.

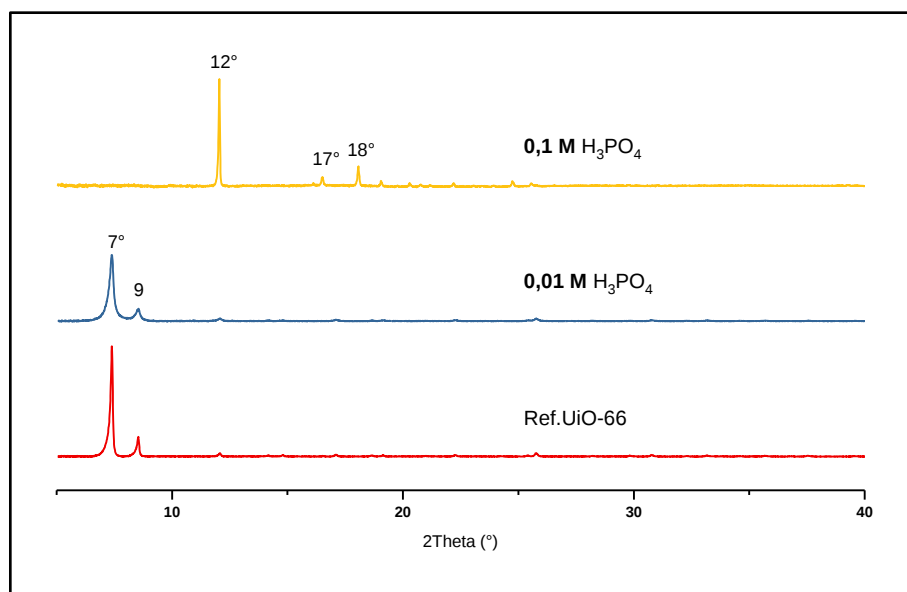


Figure 51 : Stabilité de l'UiO-66 en fonction de la concentration en acide phosphorique après une heure de contact

Le MOF UiO-66 semble particulièrement instable dans l'acide phosphorique à une concentration égale ou supérieure à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ après un temps de contact de seulement une heure. Le MOF est totalement détruit au profit d'un matériau cristallin possédant 3 pics de diffraction dont un majoritaire à 12° . La résolution structurale par le logiciel EVA laisse présumer que le produit de dégradation observé en DRX est le phosphate de zirconium $\text{Zr}_3(\text{PO}_3)_4$. Afin de compléter l'étude, la stabilité au cours du temps pour une concentration en acide phosphorique de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a été également évaluée. Les diffractogrammes associés sont présentés en Figure 52.

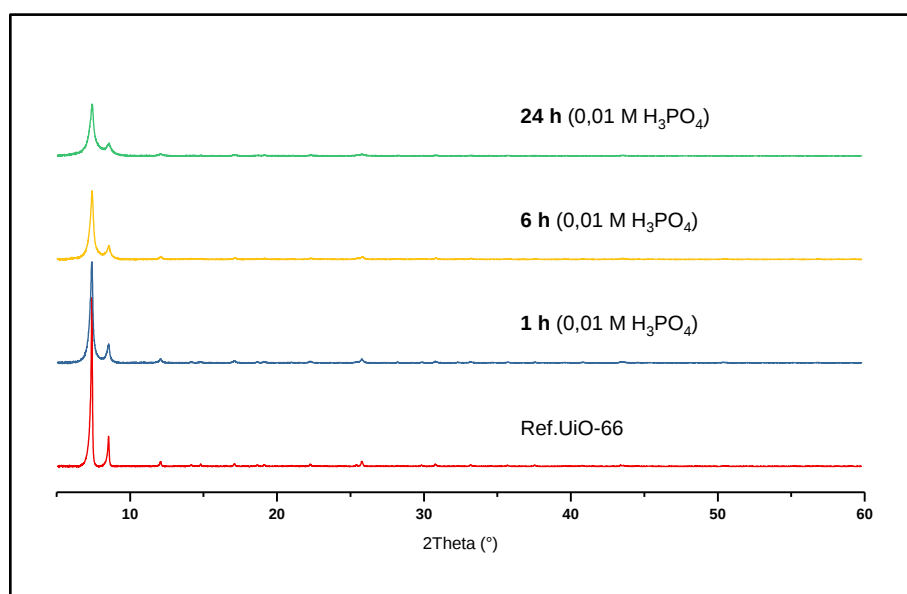


Figure 52 : Stabilité de l'UiO-66 en fonction du temps après contact avec une solution à $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en acide phosphorique

Sur cette base, la stabilité de l'UiO-66 a été confirmée jusqu'à au moins 24 h de temps de contact avec une solution à $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en acide phosphorique. Il est constaté un élargissement des pics à 7°

et 9° à partir de 24 h, ce qui laisse supposer une amorphisation du composé sans formation de $\text{Zr}_3(\text{PO}_3)_4$ cristallin.

Pour résumer, le matériau UiO-66 n'est pas stable dans les conditions d'extraction de l'uranium dans les minerais non-conventionnels ($5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$). Dans ce milieu, le pH ne semble pas être le facteur principal de la dégradation puisqu'elle a lieu à un pH 1 ce qui n'est pas le cas dans l'acide sulfurique. L'instabilité d'UiO-66 en milieu phosphorique est certainement liée à l'affinité des anions phosphates pour le zirconium. Les constantes de complexation des ions phosphates avec le zirconium ne sont pas décrites dans la littérature. Cependant, si l'on compare l'enthalpie de formation du complexe $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ ($\Delta_f H_m^\circ = -3308,45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) avec celle de formation de l'oxyde de zirconium ($\Delta_f H_m^\circ = -1100,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), il est constaté que le complexe de phosphate sera plus favorablement obtenu que l'oxyde de zirconium.¹³⁹

3. Matériaux à base de terre rares

a) Milieu sulfurique

Les tests de stabilité sur les huit matériaux synthétisés à base de terres rares ont été menés de la même manière que pour la famille des UiO.

Le premier test de stabilité a été réalisé dans l'acide sulfurique à une concentration de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Après contact avec la solution, les matériaux Y-BDC, Y-BTC, Tb-BDC, Tb-BTC ainsi que Nd-BTC et La-BTC sont complètement solubilisés dans l'acide. En Figure 53, sont présentés les diffractogrammes DRX poudre des matériaux La-formate et Nd-formate après un contact d'une heure dans l'acide sulfurique $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

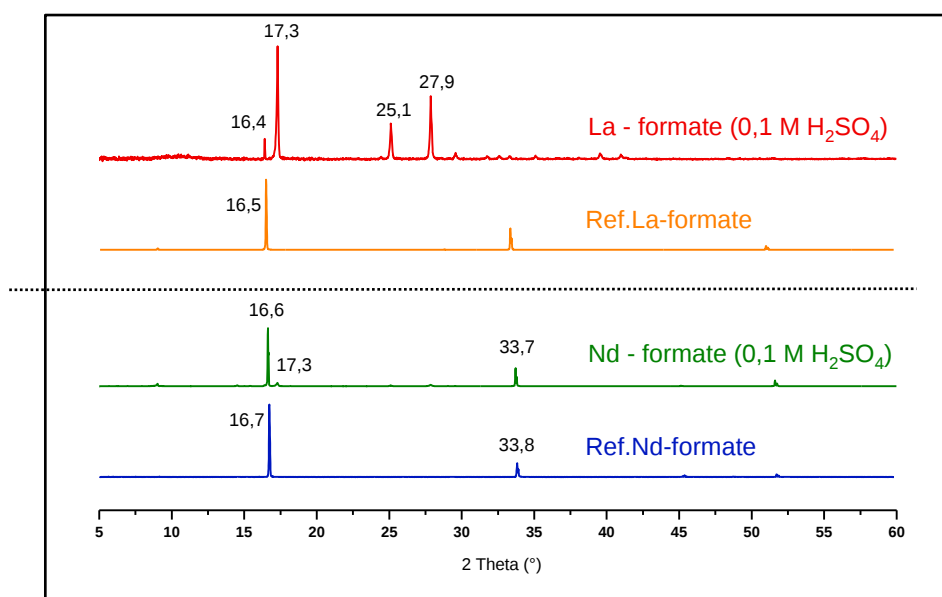


Figure 53 : Stabilité des matériaux La-formate et Nd-formate après une heure de contact avec l'acide sulfurique $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Le matériau La-formate est presque totalement détruit au profit d'un composé possédant trois pics de diffraction à 17° , 25° et 28° . La résolution structurale par le logiciel EVA ne nous permet pas d'identifier le composé formé. Comparativement, le matériau Nd-BDC est relativement stable dans ces conditions, malgré l'apparition d'un pic de faible intensité à $17,3^\circ$.

En conclusion, sur les huit matériaux testés uniquement le Nd-formate est stable dans l'acide sulfurique $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le composé La-formate est presque entièrement détruit dans ces conditions ce qui montre l'impact du centre métallique sur la stabilité de ces matériaux. Enfin, les matériaux à base d'yttrium et de terbium ainsi que La-BTC et Nd-BTC ont été complètement solubilisés dans la solution acide.

b) Milieu phosphorique

Matériaux à base de BDC

La stabilité des matériaux Y-BDC, Tb-BDC, La-formate et Nd-formate a été étudiée dans l'acide phosphorique à une concentration de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour un temps de contact d'une heure. Les deux matériaux Y-BDC et Tb-BDC ont été totalement solubilisés dans l'acide après le contact dans la solution.

La comparaison des diffractogrammes DRX en milieu phosphorique pour le La-formate est présentée en Figure 54.

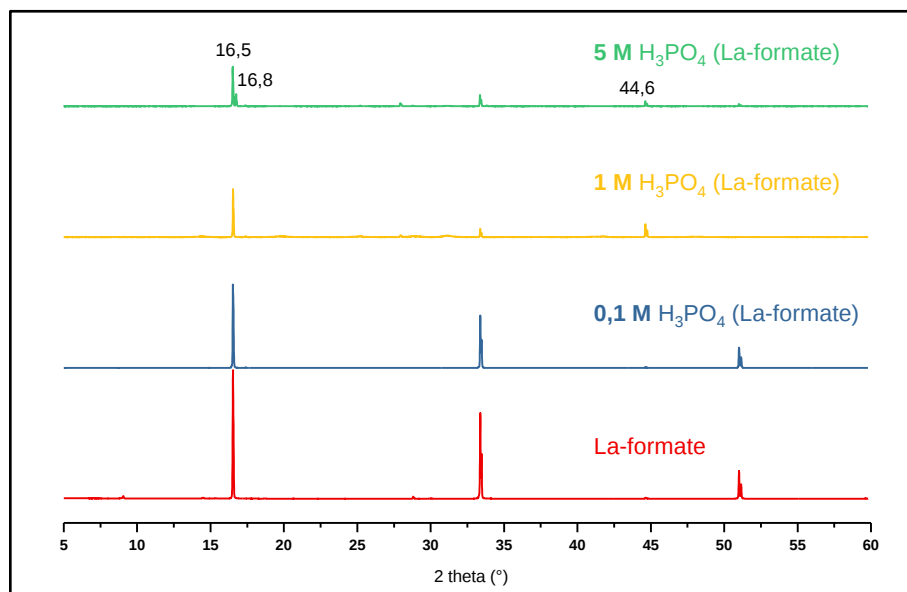


Figure 54 : Stabilité du La-formate après une heure de contact avec l'acide phosphorique à $0,1$, 1 et $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

La stabilité du composé La-formate est excellente jusqu'à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en acide phosphorique puisque aucun nouveau pic de diffraction n'est observé. La diminution de l'intensité des pics est compliquée à interpréter sachant que la morphologie en aiguille du matériau peut exacerber l'intensité des pics. Pour un contact avec une solution à $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en acide phosphorique, deux nouveaux pics à 17° et 45° sont observés indiquant la formation d'un nouveau produit. Il semblerait que le produit de dégradation en milieu phosphorique ne soit pas le même qu'en milieu sulfurique (pics de diffractions à 17° , 25° et 28°). La résolution structurale par le logiciel EVA à partir du seul pic du produit de dégradation peut correspondre à un composé de type $\text{La}_4(\text{H}_3\text{PO}_4)_5$.

Enfin, la même étude avec le Nd-formate a été réalisée, la comparaison des diffractogrammes sur poudre est présentée en Figure 55.

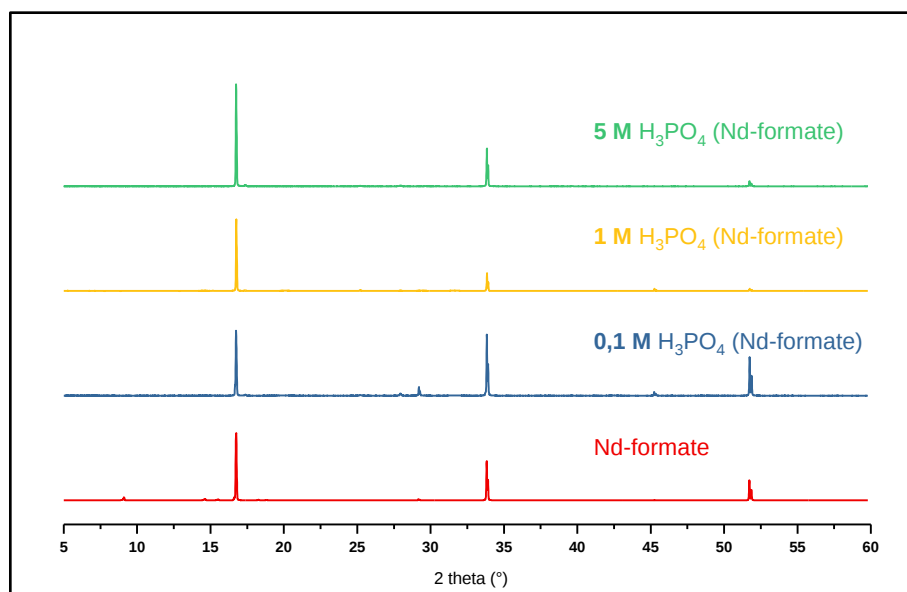


Figure 55 : Stabilité du Nd-formate après une heure de contact avec l'acide phosphorique 0,1, 1 et 5 mol·L⁻¹

La stabilité du composé La-formate est confirmée dans l'acide phosphorique jusqu'à au moins 5 mol·L⁻¹ pour un temps de contact avec la solution d'une heure.

Matériaux à base de BTC

La stabilité des matériaux Y-BTC, Tb-BTC, La-BTC et Nd-BTC a été étudiée dans l'acide phosphorique à une concentration de 0,1 mol·L⁻¹ et 1 mol·L⁻¹ pour les LnMOFs les plus résistants pour un temps de contact d'une heure. Les comparaisons des diffractogrammes DRX en milieu phosphorique sont présentées ci-dessous.

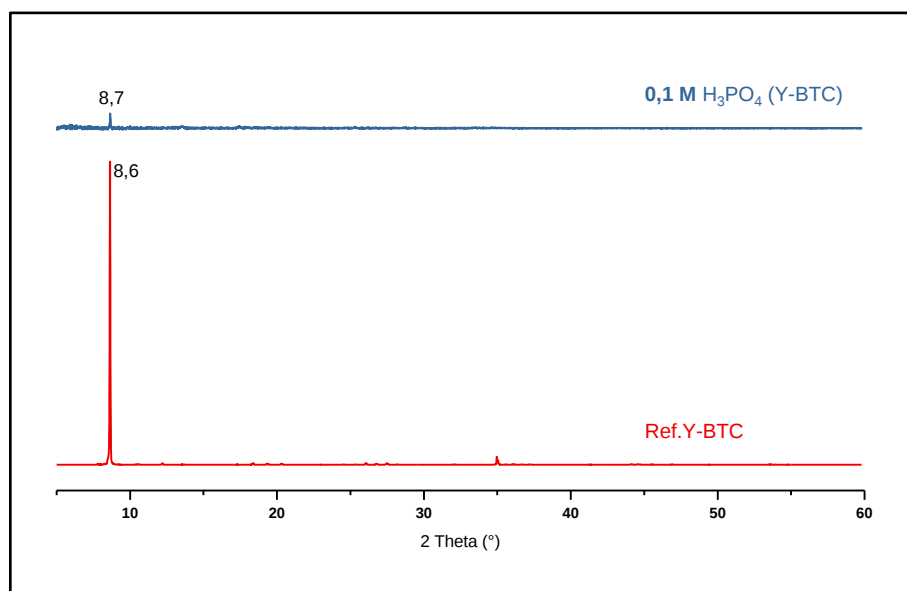


Figure 56 : Stabilité d'Y-BTC après une heure de contact avec une solution d'acide phosphorique 0,1 M

Le matériau Tb-BTC après contact ne possède aucun pic de diffraction démontrant clairement l'instabilité de la structure à base de terbium. Pour le matériau Y-BTC (Figure 56), le pic de diffraction principal est encore présent mais l'intensité est faible. On peut donc conclure que la stabilité des matériaux Y-BTC et Tb-BTC est mauvaise dans l'acide phosphorique.

La comparaison des diffractogrammes DRX sur poudre obtenus pour le matériau La-BTC après contact avec l'acide phosphorique est reportée en Figure 57.

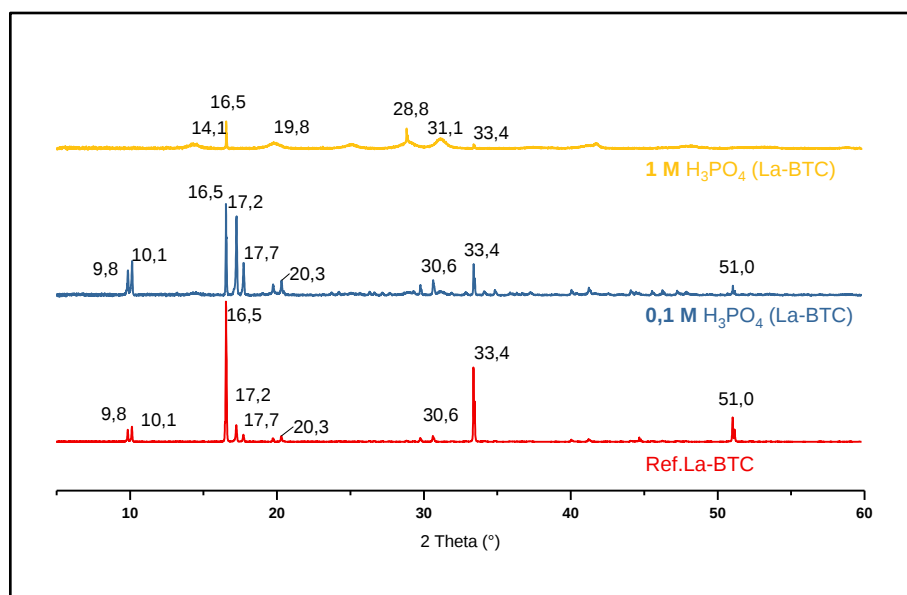


Figure 57 : Stabilité du La-BTC après une heure de contact avec des solutions d'acide phosphorique à 0,1 et 1 mol·L⁻¹

Le diffractogramme du matériau La-BTC est plus complexe que ceux précédemment étudiés où on peut distinguer quatre zones de pics de diffraction vers 10°, 17°, 33° et 51°. Il est généralement observé pour les MOFs des pics de diffraction avant 40°, au-delà il s'agit souvent de molécules organiques. On peut donc estimer que la stabilité du LnMOF La-BTC peut être associée à la conservation des trois premières zones du diffractogramme (les deux pics à 10°, les trois pics à 17° et le pic à 33°).

La stabilité du La-BTC est confirmée après un contact d'une heure dans l'acide phosphorique 0,1 mol·L⁻¹. Lorsque la concentration en acide est augmentée à 1 mol·L⁻¹, seulement les pics à 17°, 34° et 52° semblent subsister mais avec une intensité faible. Enfin, il est observé l'apparition de pics larges à plusieurs zones du diffractogramme : 14°, 20° et 31°. Il peut s'agir d'un complexe de LaH₂PO₄ d'après l'analyse du diffractogramme par le logiciel EVA.

La dernière étude de stabilité a été réalisée sur le matériau Nd-BTC, la comparaison des diffractogrammes est présentée en Figure 58.

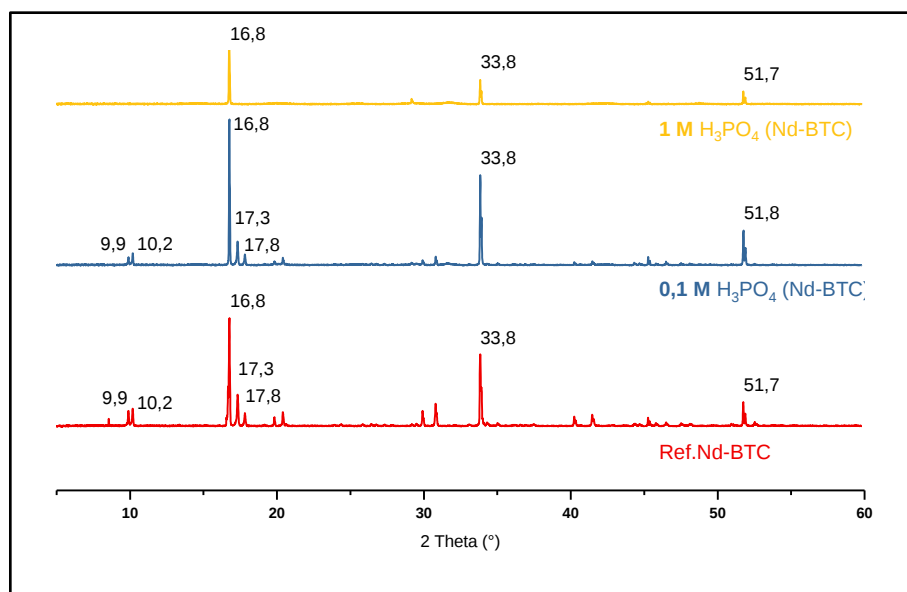


Figure 58 : Stabilité de La-BTC après une heure de contact avec une solution d'acide phosphorique 0,1 et 1 mol·L⁻¹

Le diffractogramme de référence pour le matériau Nd-BTC étant similaire à celui du La-BTC, le même raisonnement peut être appliqué. La stabilité du Nd-BTC est confirmée pour un temps de contact d'une heure dans une solution à 0,1 mol·L⁻¹ en acide phosphorique. L'augmentation de la concentration en acide phosphorique jusqu'à 1 mol·L⁻¹ provoque la disparition de tous les pics de diffraction sauf ceux à 17°, 34° et 52°. Le diffractogramme obtenu après contact avec une solution à 1 mol·L⁻¹ en acide phosphorique pour le Nd-BTC est identique à celui du Nd-formate (Figure 53).

Les matériaux synthétisés au laboratoire à base de ligand BTC avec du La ou du Nd semblent avoir une structure particulière non décrite dans la littérature. Les tests de stabilité du Nd-BTC démontrent que le contact du matériau dans l'acide phosphorique provoque la disparition de plusieurs pics de diffraction, pour ne laisser plus que trois pics à 16,8°, 33,8° et 51,7°, correspondant parfaitement au diffractogramme du Nd-formate. Il semblerait que les MOFs La-BTC et Nd-BTC soient constitués de deux espèces cristallines : une structure inconnue et du Ln-formate. Le contact avec les solutions d'acides phosphoriques provoque la destruction totale de la structure cristalline inconnue laissant uniquement le Ln-formate après contact.

D. Conclusion générale sur l'évaluation et l'amélioration de la stabilité des MOFs dans les conditions d'extraction des mines

Le principal critère de choix d'un matériau pour l'extraction sur support solide est la stabilité dans les conditions d'extraction et de préférence sur plusieurs cycles d'extraction/désorption. Pour répondre à ce critère, deux familles de MOFs poreux ont été identifiées : les matériaux à base de zirconium et les matériaux à base de terre rares (LnMOF). Des matériaux de ces deux familles ont été synthétisés et leur stabilité a été évaluée dans l'acide sulfurique et l'acide phosphorique.

1. Matériaux à base de Zirconium

Les MOFs à base de zirconium sont principalement décrits dans la littérature avec des ligands diacides carboxyliques. Le MOF référence de cette famille, l'UiO-66 a été synthétisé à partir de plusieurs protocoles issus de la littérature amenant à la formation d'un matériau parfaitement organisé et en quantité suffisante pour réaliser les tests de stabilité.

La stabilité de ce matériau a été évaluée par DRX après contact dans des solutions d'acide sulfurique et phosphorique. L'étude a démontré que la stabilité du MOF UiO-66 en milieu sulfurique est dépendante du pH de la solution acide. Pour un $\text{pH} \geq 1,7$ le matériau est stable jusqu'à au moins 24 heures avec ou sans un ajout d'ions sulfates. Cependant, à pH 1, la stabilité de ce matériau est altérée à partir d'une heure de temps de contact avec la solution. Lorsque le pH est inférieur à 1, l'UiO-66 est totalement détruit au profit de la formation d'un précipité d'oxyde de zirconium. Enfin dans l'acide phosphorique, l'UiO-66 est stable uniquement pour une concentration de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en acide phosphorique. Pour des concentrations plus élevées, le matériau est détruit au profit d'un complexe zirconium-phosphate démontrant que la stabilité de l'UiO-66 est dépendante de la concentration en ions phosphate qui ont une forte affinité envers le zirconium.

Afin d'améliorer la stabilité de ces matériaux, d'autres fonctions de coordination ont été envisagées autour du cluster. Pour commencer, les MOFs à base de zirconium et de ligands diacides phosphoniques ont été étudiés car ces matériaux possèdent une excellente stabilité dans les solutions aqueuses acides. Cependant, les MOFs décrits dans la littérature ont tous été synthétisés avec de l'HF comme agent de minéralisation qui ne peut être utilisé dans notre laboratoire. Un criblage de conditions a été réalisé avec différents modulateurs, solvants ou encore ratios de réactifs, sans pour autant parvenir à la synthèse d'un MOF zirconium-phosphate cristallin. En revanche, un matériau amorphe de type zirconium-phosphate-phosphonate a été obtenu, ce type de matériau a déjà été décrits dans la littérature et est assimilé à un MOF non conventionnel.¹⁴⁸

Enfin, une troisième fonction de coordination qui n'est pas décrite dans la littérature pour la synthèse de MOF à base de zirconium a été étudiée : les diacides sulfoniques. Après plusieurs criblages, seulement une condition a permis l'obtention d'une poudre cristalline, cependant la synthèse n'est pas reproductible. La difficulté de synthèse des MOFs ZrBDS est sûrement associée à la géométrie du ligand qui n'est peut-être pas adaptée pour la synthèse de MOFs à base de métaux tétravalents.

2. Matériaux à base de terres rares

Dans un second temps, des matériaux à base de terres rares ont été envisagés pour l'extraction de l'uranium des mines. Ces matériaux, appelés LnMOFs, offrent une diversité structurale intéressante et des propriétés physico-chimiques prometteuses grâce aux 14 terres rares utilisables comme source métallique et au grand nombre de ligands compatibles. Pour cette étude les terres rares suivantes ont été sélectionnées ; Y, Tb, Nd et La et combinés avec les ligands commerciaux BDC et BTC. Les synthèses effectuées avec ces quatre éléments ont prouvé que le lanthane et néodyme formaient des matériaux de structures similaires entre eux et l'yttrium et le terbium formaient d'autres types de structures.

Les synthèses avec l'yttrium et le terbium ont amené à la formation d'un matériau type MOF-76¹⁶⁴ avec le BTC et un matériau type LnBDC¹⁷⁴ avec le BDC. Cependant plusieurs pics supplémentaires sont observés pour les matériaux à base de BDC, suggérant la présence d'une impureté cristalline ou que la structure cristalline est différente de celle présumée. Les tests de stabilité sur les quatre matériaux obtenus ont prouvé que ces derniers n'étaient pas stables dans les solutions acides.

Le lanthane et le terbium combinés avec les ligands BDC ou BTC ont amené à la formation de deux types de matériaux dont les diffractogrammes poudres n'étaient pas attendus. Le ligand BDC a permis la synthèse de cristaux en forme d'aiguilles, caractérisés par DRX monocristal, indiquant la formation d'un MOF à base d'acide formique formé *in-situ* par l'hydrolyse du DMF. La structure est stable dans l'acide phosphorique jusqu'à $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le composé à base de néodyme et jusqu'à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le lanthane. En revanche, en milieu sulfurique seulement le composé à base de néodyme est stable pour une concentration de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les synthèses à base de ligand BTC ont amené à un matériau composé de deux phases cristallines : une première identique aux MOFs Ln-formate et une seconde similaire aux matériaux $\text{Ln}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$.¹⁷¹ Les tests de stabilité avec ces matériaux confirment cette hypothèse, puisque les pics assimilés au $\text{Ln}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$ disparaissent après un contact avec l'acide phosphorique 1 M, et seulement les pics caractéristiques des Ln-formates sont observables après contact.

Ces études de stabilité ont permis de trouver une famille de MOF à base de zirconium connue de la littérature et stable dans l'acide sulfurique à $\text{pH} \geq 1,7$ avec ou sans ions sulfates. Dans le chapitre suivant seront étudiés les dimensions des pores pour quatre matériaux de type UiO, afin de choisir une structure de taille suffisante pour accueillir de l'uranium dans les cavités. Les ligands organiques structurant le MOF, les fonctions utilisées pour extraire l'uranium, et les MOFs seront synthétisés. Enfin, les matériaux formés seront analysés par des techniques de caractérisations structurales et spectroscopiques.

III. Synthèse et caractérisation des MOFs fonctionnalisés

A. Introduction

1. Géométrie et taille des pores de la famille des UiO

La synthèse et la stabilité des MOFs type UiO a été détaillée dans le chapitre précédent, ici l'objectif est d'étudier la structure de ces MOFs. Les matériaux de cette famille sont composés de cluster de zirconium de type $Zr_6O_4(OH)_4$ comme centre métallique et de ligands diacides carboxyliques. La maille cristalline est de type fm-3m (cubique face centré) avec les clusters de zirconium situés à chaque coin du cube et sur chaque face comme présenté en Figure 59.

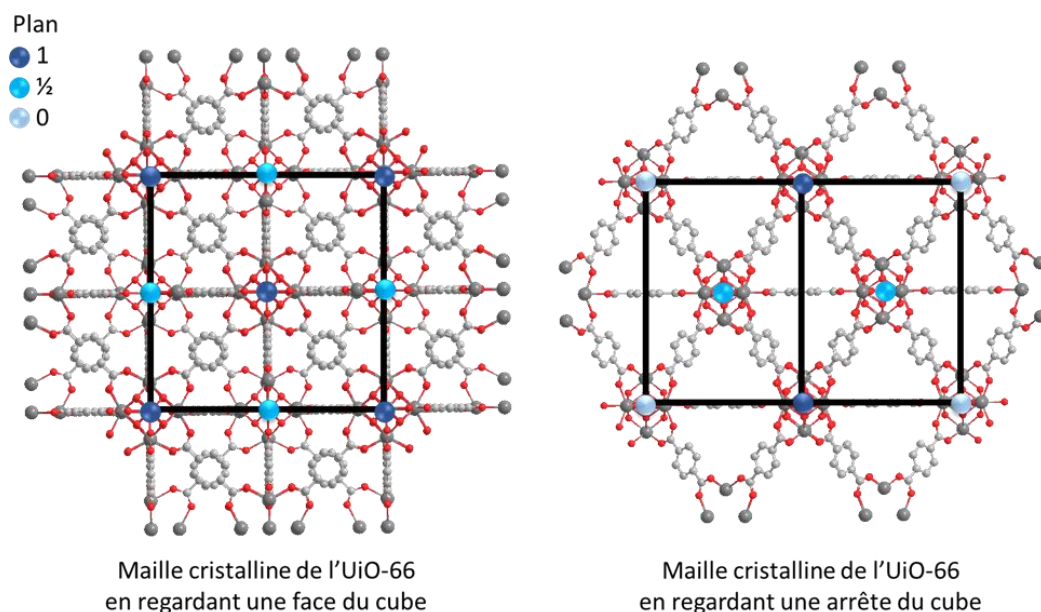


Figure 59 : Représentation de la maille cristalline de l'UiO-66 en 2D en regardant une face du cube et une arête du cube

La famille des UiO comporte plusieurs membres avec pour différence la taille du ligand organique structurant qui varie d'un phényle (UiO-66) à quatre phényles (UiO-69). Le changement de la taille du ligand, n'affecte pas la structure cristalline du MOF, seulement les paramètres de maille et donc la porosité (taille des pores et surface spécifique).⁸¹ La nomenclature des ligands et des MOFs UiO associés est présentée en Figure 60.

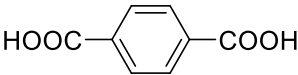
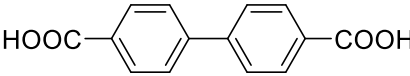
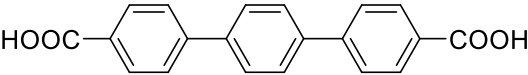
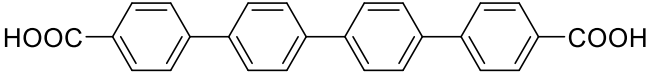
Ligand	Structure	MOF
BDC		UiO-66
BPDC		UiO-67
TPDC		UiO-68
QPDC		UiO-69

Figure 60 : Structure et nom des ligands associés aux matériaux de type UiO

D'après la littérature, les matériaux UiO-68 et UiO-69 sont difficiles à synthétiser. En effet, la solubilité des ligands est trop faible dans les solvants organiques, c'est pourquoi ces ligands sont fonctionnalisés afin d'augmenter la solubilité et ainsi faciliter la synthèse du ligand et du matériau par la suite. Les matériaux de références pour les ligands trois et quatre phényles sont UiO-68-NH₂⁸¹ et UiO-69-NO₂.¹⁷⁶

La porosité élevée des MOFs de type UiO est associée à la maille cristalline fm-3m formant deux types de cavités dites tétraédrique et octaédrique simulées par des sphères en Figure 61. Dans une maille cristalline fm-3m, on retrouve un octaèdre entouré de 8 tétraèdres partagés avec 3 autres octaèdres provenant des mailles voisines. Par conséquent, dans une maille de type UiO trois cavités sont identifiées, une « octaédrique » et deux « tétraédriques ». L'accessibilité à ces deux cavités est assimilée à un triangle équilatéral avec pour sommets les clusters de zirconium et comme cotés les ligands.

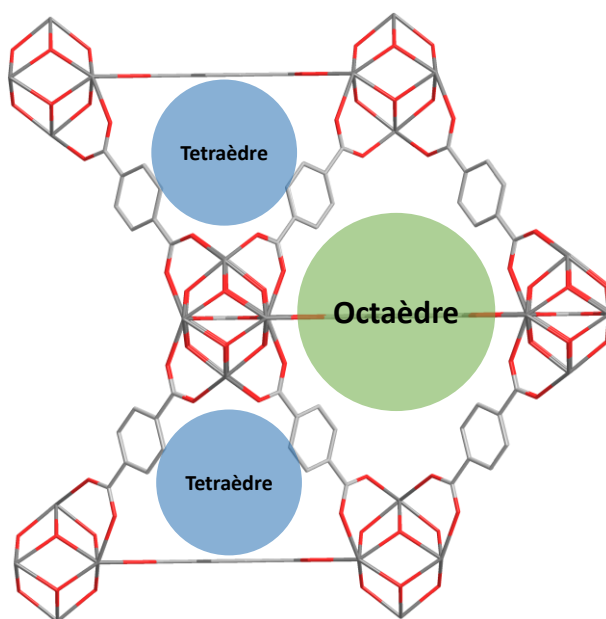


Figure 61 : Représentation des pores dans la maille cristalline simplifiée de l'UiO-66 (2 tétraèdres sur les 8 présents sont représentés)

L'objectif de l'étude ci-dessous est de calculer les dimensions théoriques des cavités et de l'ouverture des pores des MOFs de type UiO. Les valeurs calculées seront comparées aux dimensions des complexes de sulfate de d'uranyle, dans le but de choisir la taille de matériau adéquate pour l'extraction de ces complexes. Les autres phénomènes comme, les distances de liaisons entre le complexe à extraire et la fonction coordinante, ou les interactions chimiques et électrostatiques entre le MOF et les complexes d'uranium ne seront pas étudiés pour le choix du matériau.

Pour évaluer les dimensions des pores, les cavités ont été assimilées à des sphères inscrites dans des structures géométriques simples, soit : l'ouverture du pore comme la sphère inscrite d'un triangle équilatéral, et les cavités comme les sphères inscrites d'un octaèdre ou d'un tétraèdre. Ensuite, nous avons calculé par le biais de relation de trigonométrie le diamètre maximal de la sphère inscrite dans ces structures géométriques.¹⁷⁷

Les équations mathématiques utilisées pour calculer les diamètres des sphères inscrites sont présentées ci-dessous ;

$$\text{Pore octaédrique} : D = \frac{L\sqrt{6}}{3} \quad (12)$$

$$\text{Pore tétraédrique} : D = \frac{L\sqrt{6}}{6} \quad (13)$$

$$\text{Ouverture} : O = \frac{L\sqrt{3}}{3} \quad (14)$$

Avec :

- D = Diamètre de la sphère inscrite, donc diamètre du pore
- O = Diamètre de la sphère inscrite, donc diamètre de l'ouverture
- L = Longueur du ligand coordonné au cluster (distance Zr-Zr)

Les longueurs des ligands coordonnés ont été mesurées à partir du logiciel Mercury en prenant la longueur entre deux atomes de zirconium connectés au même ligand. Les valeurs des longueurs mesurées pour les ligands et les diamètres des pores calculés sont présentées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Evaluation de la porosité et de l'ouverture des pores pour les MOFs type UiO

Nom du matériau	(L) Distance Zr-Zr (Å)	Diamètre D_o (Å)	Diamètre D_T (Å)	Diamètre ouverture (Å)
UiO-66	11,1	9,1	4,5	6,4
UiO-67	15,5	12,7	6,3	8,9
UiO-68- NH ₂	19,7	16,1	8,0	11,4
UiO-69- NO ₂	23,8	19,4	9,7	13,7

Il est constaté sans surprise que plus ligand est long plus l'ouverture et les dimensions des pores sont grands. Pour rappel, dans les conditions d'extractions typiques d'un lixiviat de minerai conventionnel, deux espèces anioniques d'uranium(VI) sont majoritairement présentes en solutions : $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ et $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$. Les structures en trois dimensions de ces deux complexes sont présentées en Figure 62.

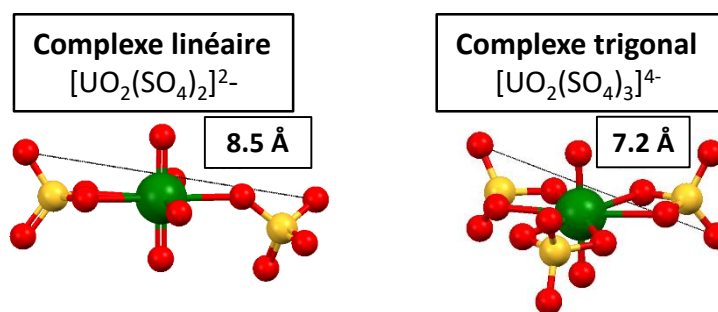


Figure 62 : Structure des complexes d'uranium(VI) anioniques en milieu sulfate

La première complexe est linéaire de formule $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ que l'on peut assimiler à un cylindre de 8,5 Å x 3,6 Å et la seconde espèce est sous la forme de $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ formant un complexe trigonale que l'on peut assimiler à la sphère circonscrite d'un triangle de diamètre 7,6 Å. Par conséquent, dans le but d'extraire les deux espèces d'uranyle, il est nécessaire d'avoir une cavité de diamètre supérieur à 8,5 Å avec une ouverture de pore d'au moins 7,6 Å.

L'ouverture des pores est suffisamment grande pour laisser diffuser les complexes d'uranyle pour tous les MOFs, excepté l'UiO-66. Les matériaux UiO-67, UiO-68 et UiO-69 sont en mesure d'accueillir les deux espèces d'uranyle dans le pore octaédrique et uniquement UiO-69 est suffisamment grand pour les accueillir dans le pore tétraédrique.

L'étude de la structure des MOFs UiO a donc permis de déterminer trois MOFs de taille suffisante pour extraire l'uranium. La suite de l'étude portera sur la fonctionnalisation d'un MOF de type UiO et sur l'influence de la fonction sur les dimensions de la structure.

2. Fonctionnalisation d'un MOF de type UiO

a) Méthode de fonctionnalisation

La fonctionnalisation d'un matériau de type MOF peut être réalisée sur le ligand par des liaisons covalentes (le plus commun) ou sur le cluster. La fonctionnalisation des clusters peut être effectuée sur un cluster insaturé par coordination de la fonction, ou par échange avec un ligand faiblement complexé comme de l'eau. Pour l'extraction de l'uranium, deux publications utilisent des matériaux à base de chromes dont les clusters sont fonctionnalisés par des diamines.^{110,108} Il s'agit d'une technique qui ne sera pas étudiée pour cette thèse car elle est peu utilisée en comparaison de la fonctionnalisation covalente du ligand organique formant le MOF.

Pour fonctionnaliser la partie organique constituant le MOF, il est nécessaire que le ligand possède un groupement organique réactif qui servira de point d'ancrage. Ce dernier sera ensuite combiné avec une petite molécule organique que l'on appellera « greffon » pour former la fonction extractante finale.

De nombreuses fonctions organiques peuvent être utilisées comme point d'ancrage. Les groupements les plus communs sont les amines primaires qui peuvent être transformées par N-alkylation¹⁰⁸ ou par couplage peptidique¹⁰⁹ et les halogènes qui peuvent être convertis par substitution nucléophile¹⁷⁸. Dans la littérature, des fonctionnalisations plus complexes sont référencées comme des condensations à partir de thiols¹⁷⁹ ou des réactions de chimie clic.¹¹⁴

Enfin, la fonctionnalisation peut être réalisée par voie directe, c'est-à-dire sur le ligand avant la synthèse du MOF ou par réaction chimique directement sur le matériau que l'on nommera post-fonctionnalisation. Les concepts évoqués précédemment sont schématisés en Figure 63.

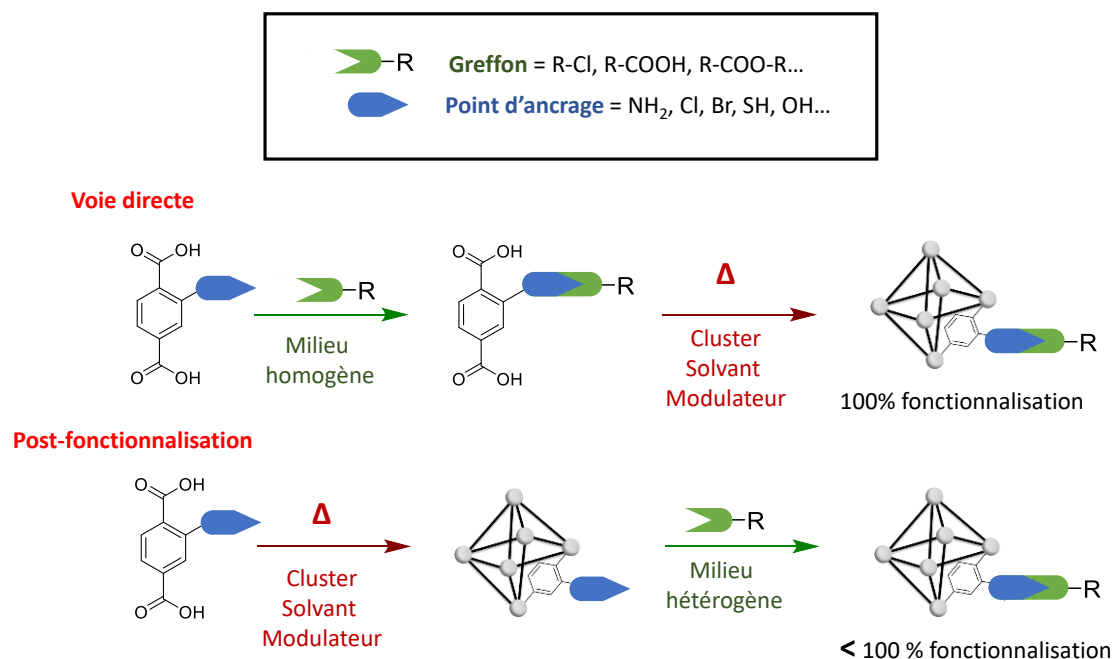


Figure 63 : Schéma de fonctionnalisation d'un MOF par voie directe ou par post-fonctionnalisation

Les deux méthodes de fonctionnalisation dites par voie directe ou par post-fonctionnalisation présentent chacune des avantages et des inconvénients. La voie directe permet d'obtenir un matériau fonctionnalisé à 100% dans la mesure où le ligand fonctionnalisé avant synthèse est pur et que celui-ci ne se dégrade pas dans les conditions de synthèse du matériau. Cependant, si la fonction organique ajoutée est complexante, la synthèse du MOF peut être ralentie par la complexation de la fonction organique avec le métal voir même totalement annihilée.

La post-fonctionnalisation est plus difficile à réaliser conduisant généralement à des fonctionnalisations partielles et hétérogènes en surface du matériau car la diffusion du greffon dans la structure est limitée par son propre encombrement stérique et par l'encombrement des fonctions créées.

b) Influence de la fonctionnalisation sur la structure d'un MOF

La fonctionnalisation d'un MOF UiO impliquera la diminution de la taille et de l'accessibilité des pores. L'objectif de l'étude suivante est d'estimer les nouveaux paramètres des pores après fonctionnalisation avec un greffon. L'ajout d'une fonction simple avec peu de degré de liberté et de flexibilité a été choisi, il s'agit de la fonction amine tertiaire bien connue pour l'extraction de l'uranium en milieu sulfate.

Dans un MOF UiO non fonctionnalisé, le ligand organique est symétrique formant par conséquent une structure cristalline également symétrique. Dans le cas d'un MOF UiO fonctionnalisé, la fonction amine rompt la symétrie du ligand, alors le ligand peut se trouver dans quatre positions différentes dans la structure cristalline comme présenté en Figure 64. La fonction azote a une occupation partielle d'un quart répartie sur les quatre carbones du phényle, laissant une signature électronique faible, difficilement détectable en DRX monocristal hormis sur des cristaux de très bonne qualités.

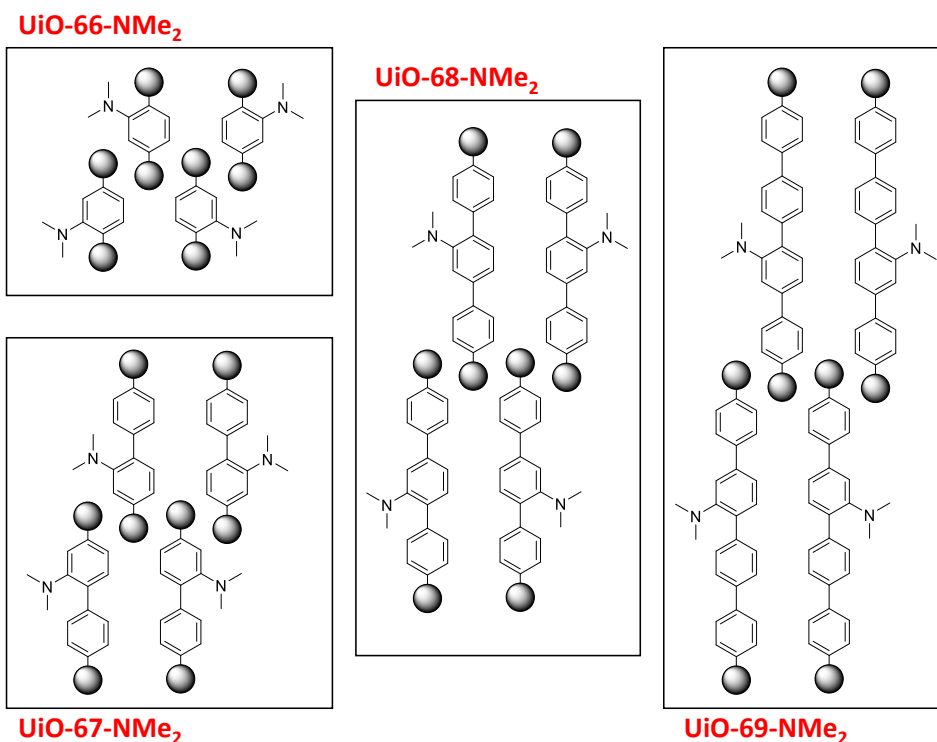


Figure 64 : Schématisation des positions possibles du ligand fonctionnalisé par une amine tertiaire dans un MOF type UiO

Pour les MOFs UiO-67 et UiO-68, un autre facteur influence la symétrie du ligand : l'alignement des ligands phényle n'est pas parfait. Cette observation implique un second point de rupture de la symétrie du ligand non fonctionnalisé et donc deux ligands différents sont présents dans la maille cristalline. Par conséquent, lorsque ces matériaux sont fonctionnalisés, non plus quatre mais huit ligands différents seront présent dans la structure et donc les atomes d'azotes auront une présence de 1/8 dans la maille cristalline, comme présenté sur la Figure 65.

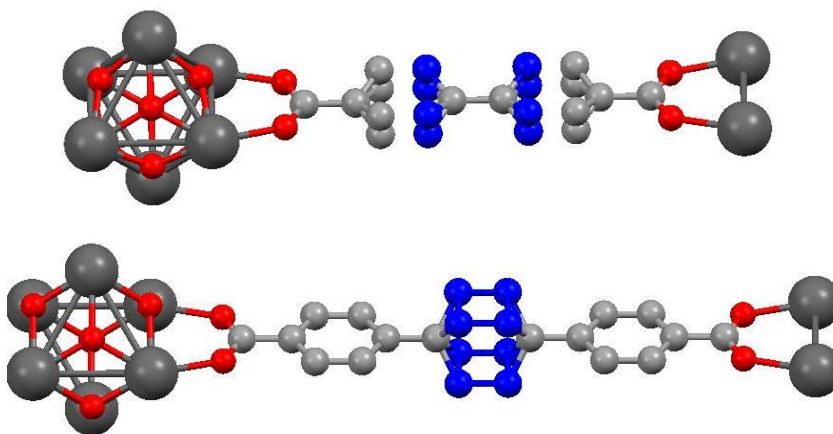


Figure 65 : Cluster de zirconium et ligand coordonné pour les MOFs UiO-67 (haut) et UiO-68 (bas), en bleu sont présentés les carbones pouvant porter la fonction azoté

Par conséquent, la fonction azote est encore plus délicate à modéliser à partir de la DRX monocristal pour les MOFs UiO-67 et UiO-68. Malgré tout, dans la base de données CSD sont

référencées les structures des MOFs UiO-66-NH₂¹⁸⁰ UiO-67-NH₂,¹³⁵ UiO-68-NH₂⁸¹ et UiO-69-NO₂.¹⁷⁶ Les structures des matériaux UiO-66-NH₂ et UiO-67-NH₂ sont présentées en Figure 66.

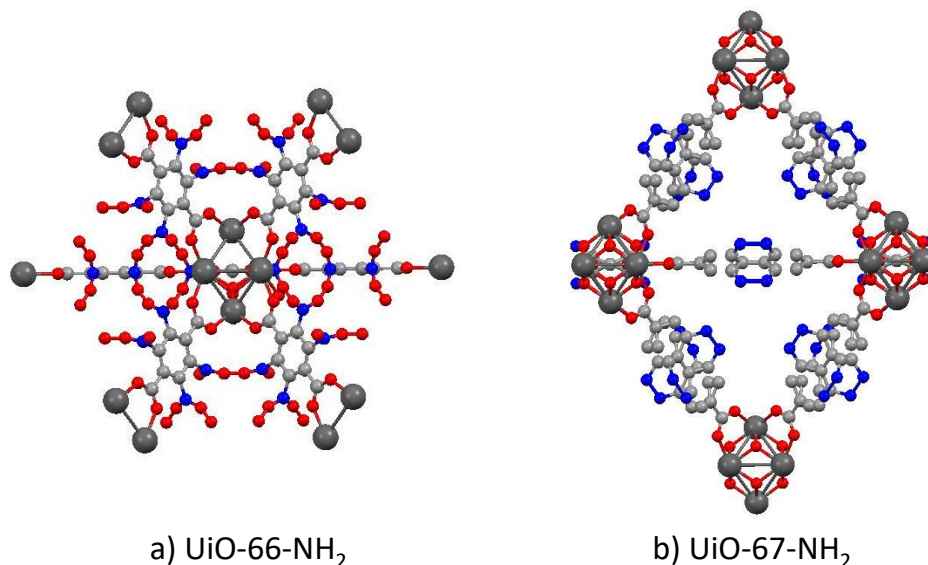


Figure 66 : Structure de l'UiO-66-NH₂ et de l'UiO-67-NH₂ à partir des données de la base CSD

On observe une mauvaise résolution au niveau du ligand portant la fonction amine dû à la libre rotation de cette molécule qui s'effectue plus vite que le temps d'acquisition. Ce phénomène, connu, est très souvent observé pour ce type de matériau.

La modélisation à partir de la DRX monocristal d'une structure type UiO fonctionnalisée est délicate et ne simplifie pas les calculs de trigonométrie. Par conséquent, pour les calculs qui vont suivre, des fonctions diméthylamine seront ajoutées sur la charpente des MOFs UiO par le biais du logiciel Chemdraw 3D. Les amines tertiaires seront placées de manière arbitraire sur l'un des quatre carbones du phényle. Pour que les valeurs calculées soient cohérentes, les calculs de trigonométrie seront effectués en utilisant les distances les plus courtes dans le matériau afin d'obtenir la taille de pore la plus faible. Les différentes porosités et l'ouverture des pores avec des fonctions amines tertiaires sont présentées en Figure 67.

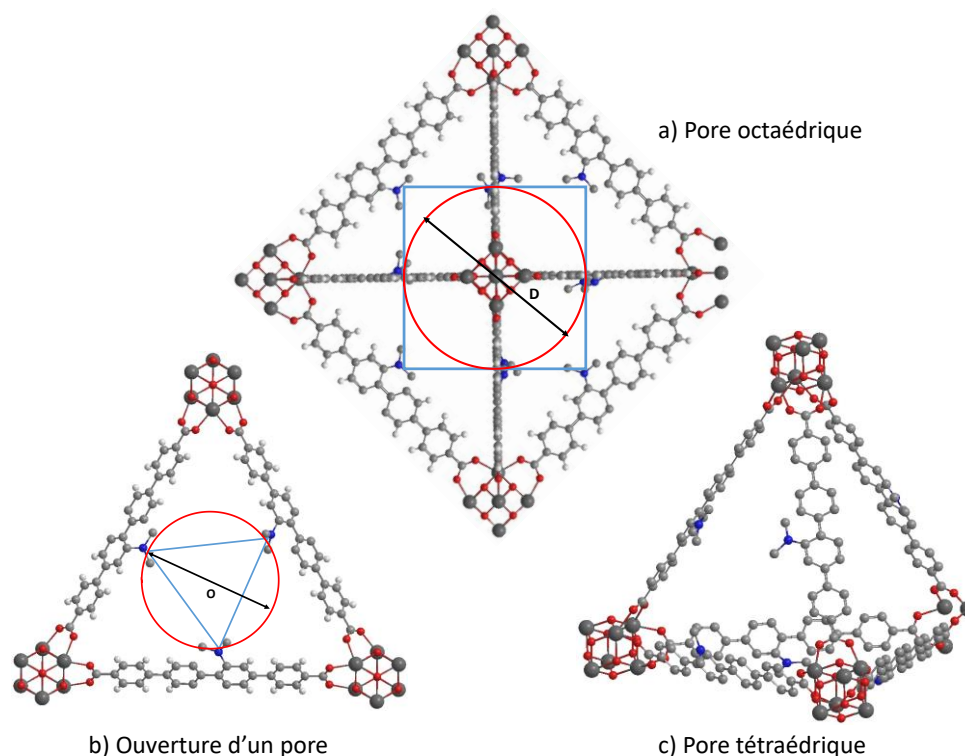


Figure 67 : Représentation de la maille cristalline de l'UiO-69 fonctionnalisé avec la diméthylamine a) ouverture du pore, b) pore octaédrique et c) pore tétraédrique

Le pore octaédrique a été modélisé avec toutes les amines des ligands vers l'intérieur du pore, donc le cas de figure le plus contraignant. A partir de cette modélisation un carré peut être tracé entre les fonctions azotes comme montrée sur la vue du dessus en Figure 67 – a). Le diamètre de la sphère inscrite dans ce carré correspond alors à la distance N-N la plus courte dans la cavité octaédrique.

Ensuite, l'ouverture de pore a été modélisée avec les amines orientées vers l'intérieur formant ainsi un triangle équilatéral. Le diamètre de la sphère inscrite du triangle équilatéral peut être calculé à partir de la distance la plus courte entre deux azotes dans l'ouverture du pore. Enfin, dans le cas des pores tétraédriques, les fonctions amines ne sont pas orientées vers l'intérieur de la structure et par conséquent la taille du pore tétraédrique n'est pas diminuée. Les diamètres des sphères inscrites dans les pores et dans l'ouverture des pores pour les MOFs UiO fonctionnalisés avec une amine tertiaire sont présentés dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Evaluation de la porosité et de l'ouverture des pores pour les MOFs type UiO fonctionnalisés avec une amine tertiaire

Nom du matériau	(L) Distance N-N ouverture (Å)	Diamètre D_o (Å)	Diamètre D_t (Å)	Diamètre ouverture (Å)
UiO-66-NMe ₂	5,7	7,3	4,9	5,7
UiO-67-NMe ₂	7,2	11,1	6,2	7,3
UiO-68-NMe ₂	9,4	13,8	8,1	10,8
UiO-69-NMe ₂	10,5	15,9	9,1	12,1

Comme précédemment, pour accueillir l'uranium dans une cavité, le diamètre de la plus grande sphère inscrite dans la cavité doit être supérieur à 8,5 Å et le diamètre de l'ouverture du pore supérieur à 7,6 Å. Par conséquent, seulement les matériaux UiO-68-NMe₂ et UiO-69-NMe₂ devraient être suffisamment grands pour permettre la diffusion des deux espèces d'uranyle dans la structure. Enfin, uniquement UiO-69-NMe₂ est en mesure d'extraire l'uranium dans les deux types de cavités.

L'impact de la fonction amidophosphonate ne peut pas être étudié par ce protocole de trigonométrie à cause de son trop grand degré de liberté, il sera alors difficile de prévoir son orientation dans la structure. Dans le cas d'une fonctionnalisation de 100%, la taille du groupement amidophosphonate comparée à celle l'amine, suggère des dimensions de pores encore plus diminuées.

Pour conclure, les matériaux de taille suffisante pour extraire les complexes de sulfate d'uranyle sont de type UiO-68 et UiO-69, avec une incertitude sur l'extraction dans les pores tétraédriques pour UiO-68. La synthèse et caractérisation des ligands des matériaux suivants seront présentées dans ce chapitre :

- **Amine primaire** : UiO-68-NH₂
- **Amine tertiaire de type diméthylamine** : UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂
- **Amidophosphonate** : UiO-68-DEAP (non saponifié) et UiO-68-EAP (mono saponifié)

B. Synthèse et caractérisation des matériaux fonctionnalisés par une amine

1. Synthèse des ligands organiques

Le détail des synthèses des différents ligands est présenté dans la partie expérimentale de ce manuscrit.

a) Synthèse du ligand triphényle-NH₂ (TPDC-NH₂)

Le ligand TPDC-NH₂ (acide 2'-amino-[1,1':4',1''-terphényle]-4,4''-dicarboxylique) est utilisé pour la synthèse du matériau UiO-68-NH₂. Le ligand est sous forme de poudre jaune pâle soluble dans le DMSO et faiblement soluble dans le DMF à froid. La synthèse du TPDC-NH₂ a été décrite plusieurs fois dans la littérature mais toujours à partir du même schéma réactionnel présenté en Figure 68. La synthèse du ligand est effectuée à partir de la 2,5-dibromoaniline par un couplage de Suzuki avec l'acide 4-(méthoxycarbonyl)phényle)boronique suivi d'une saponification des carboxylates.

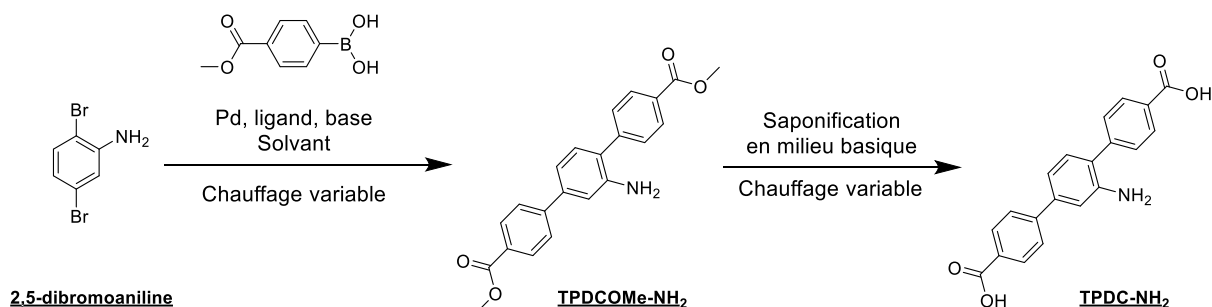


Figure 68 : Schéma de synthèse général du ligand TPDC-NH₂

La pureté et le rendement du TPDC-NH₂ sont limités par le couplage de Suzuki qui nécessite une purification et des excès de réactif. Par conséquent, cette étape a été optimisée afin d'obtenir le ligand en quantité et qualité suffisante pour la synthèse du MOF UiO-68-NH₂. Pour cela, plusieurs conditions issues de la littérature ont été testées et optimisées, ces dernières sont présentées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Conditions de couplage de Suzuki utilisées pour la synthèse du ligand TPDC-NH₂

Numéro de la Référence	Eq d'acide boronique	Source de Palladium	Ligand	Base/sel	Rendement	Pureté (RMN ¹ H)
81	3	Pd ₂ (dba) ₃ ^a	P(tBu) ₃ dans le toluène	KF	27 % et 39 %	>95 %
181		Pd(OAc) ₂ ^b	P(Ph) ₃	CsF	10-40 %	73-90 %
¹⁸¹ après optimisation des purifications					40 %	>98 %
133	6		Aucun	Na ₂ CO ₃	67 %	>98 %

^aPd₂(dba)₃ = tris(dibenzylidèneacétone)dipalladium (0), ^bPd(OAc)₂ = Acétate de palladium

La première synthèse de ce ligand a été réalisée par Schaate et *al.*,⁸¹ le couplage de Suzuki dans leurs conditions a été reproduite au laboratoire conduisant au ligand TPDCOMe-NH₂ avec une pureté correcte mais un rendement moyen de 27 % et 39 % pour les deux essais réalisés. Afin d'améliorer le rendement de la synthèse, les conditions proposées par He et *al.*, ont été étudiées.¹⁸¹

Dans ces conditions, le palladium est directement utilisé sous le degré d'oxydation deux avec une phosphine linéaire comme ligand. Les rendements obtenus sont variables et dépendent fortement de l'étape de purification qui a donc été optimisée. Dans un premier temps des essais de recristallisation et de précipitation ont été testés conduisant à un produit de mauvaise qualité, la pureté a été évaluée autour de 80% pour les meilleurs essais. La solubilité du produit d'intérêt et de certain intermédiaires réactionnels sont similaires ce qui ne permet pas une séparation correcte.

Les conditions de purification sur colonne de silice ont été optimisées en modifiant principalement la composition et le ratio des solvants constituant l'éluant. Le Tableau 16 résume les conditions d'élution utilisées et les rendements en TPDCOMe-NH₂ pur associés.

Tableau 16 : Conditions de purification du brut réactionnel pour la synthèse de He, 2014

Eluant	Ratio initial	Ratio final	Rendement
AcOEt ^a /DCM ^b	5/95	5/95	39 %
AcOEt/DCM	0/100	1/99	41 %
Et ₂ O ^c /DCM + 0,5% Et ₃ N ^d	50/1	50/1	41 %
iPrOH ^e /H ₂ O (C18)	50/50	50/50	0 %

^aAcOEt = Acétate d'éthyle, ^bDCM= Dichlorométhane, ^cEt₂O = Ether diéthylique, ^dEt₃N = Triéthylamine, ^eiPrOH = Isopropanol

Les groupements aromatiques du composé TPDCOMe-NH₂ rendent la molécule fortement apolaire alors, pour une purification en phase normale il est nécessaire d'utiliser des conditions d'élutions également apolaires afin d'isoler le composé. Cependant les solvants aliphatiques, comme l'heptane, ne peuvent être utilisés car la solubilité du brut réactionnel est trop faible dans ces solvants. C'est pourquoi le dichlorométhane est toujours employé comme solvant apolaire, de plus le brut réactionnel a une bonne solubilité dans ce solvant. Pour les conditions en phase normale, les meilleures conditions sont :

- Et₂O/DCM + 0,5 % Et₃N avec un gradient isocratique
- AcOEt/DCM avec un gradient lent de 100% DCM jusqu'à un ratio 1/99

Les deux conditions de purification conduisent à un rendement de 41 %, cependant l'éluant « Et₂O/DCM + 0,5 % Et₃N » permet de récupérer le produit d'intérêt bien plus rapidement et en utilisant moins de solvant.

Enfin la purification en phase inverse (colonne C18) a été envisagée, cependant le choix de l'éluant est limité à cause de la faible solubilité du brut réactionnel dans l'acétonitrile et l'eau. Une seule purification a été testée avec un mélange iPrOH/H₂O comme éluant ne permettant pas de récupérer le produit d'intérêt pur.

La synthèse du ligand à l'échelle du gramme est délicate avec les conditions optimisées ci-dessus, car la quantité de brut réactionnel à purifier est trop importante pour des conditions de synthèse en laboratoire. Il était donc nécessaire de réaliser plusieurs synthèses en parallèles pour obtenir un gramme de ligand.

Pour répondre à ce problème d'échelle, la synthèse du ligand quatre phényles proposée par Thacker et *al.*, a été adaptée au ligand trois phényles.¹³³ Dans ces conditions, un mélange homogène d'eau et de DMF est utilisé permettant la précipitation du produit d'intérêt au fur à mesure de sa formation. Une fois la réaction terminée, la suspension est filtrée pour obtenir une poudre jaune contenant seulement le TPDCOMe-NH₂. Enfin, après plusieurs lavages avec de l'acétate d'éthyle, le TPDCOMe-NH₂ pur a été obtenu avec un rendement de 67 %.

La seconde étape pour obtenir le ligand TPDC-NH₂ consiste à la saponification des esters méthyliques. Cette synthèse a été réalisée à partir des conditions décrites dans la littérature par Schaate et *al.*,⁸¹ et Carboni et *al.*¹⁰⁰ Les conditions ont été optimisées en commençant par la température de synthèse que nous avons augmentée de 40°C à 50°C permettant de mieux solubiliser le TPDCOMe-NH₂ dans le THF. A cette température, la précipitation d'un solide blanc a été observée à partir de 30 minutes de réaction et le suivi de la réaction par HPLC-UV a prouvé qu'au bout d'une heure d'agitation la conversion était totale contre 24 heures d'après la littérature. Le solide obtenu est lavé avec de l'eau puis avec du méthanol, pour donner le ligand TPDC-NH₂ pur.

Le schéma de synthèse des conditions optimisées est présenté en Figure 69.

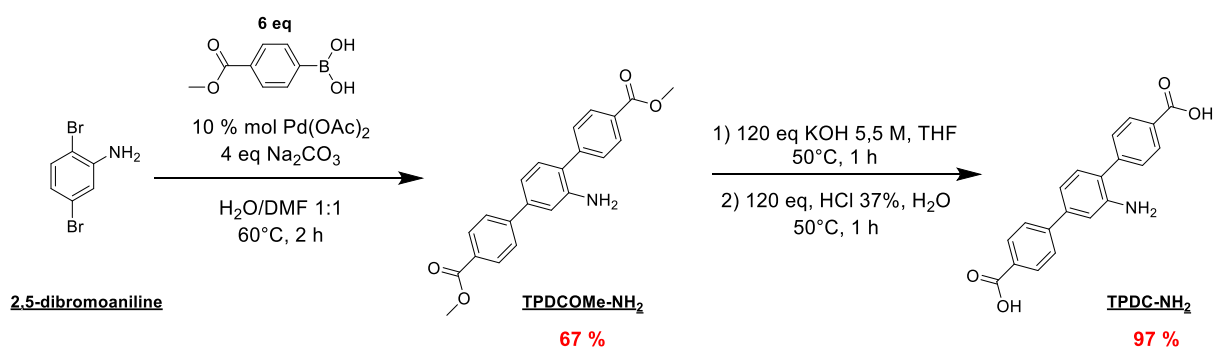


Figure 69 : Conditions détaillées de la synthèse du ligand TPDC-NH₂

La synthèse totale de 1,4 g de ligand TPDC-NH₂ pur a été réalisée avec un rendement global de 65 %. Les deux étapes de synthèse peuvent être effectuées en une seule journée grâce aux différentes optimisations réalisées. Les composés TPDCOMe-NH₂ et TPDC-NH₂ ont été caractérisés par RMN ¹H et ¹³C ainsi que par HRMS.

b) Synthèse du ligand triphényle-NMe₂ (TPDC-NMe₂)

La synthèse du ligand TPDC-NMe₂ peut être réalisée à partir du même schéma de synthèse que le ligand TPDC-NH₂ (Figure 69) avec seulement une étape supplémentaire de N-alkylation. Nous avons choisi de réaliser cette étape à partir de la 2,5-dibromoaniline, donc avant le couplage de Suzuki, pour plusieurs raisons :

- Le réactif est commercial ce qui rends moins contraignant l'optimisation des conditions de synthèses
- La réaction de N-alkylation sur un composé similaire a déjà été décrite dans la littérature¹⁸²
- La fonctionnalisation permettra d'augmenter la solubilité dans les solvants organiques des différents intermédiaires et donc facilitera la purification sur silice de l'étape suivante
- La fonction amine tertiaire devrait avoir moins d'affinité avec le palladium et donc augmenter le rendement du couplage de Suzuki

La N-alkylation a été réalisée avec le iodométhane comme composé halogéné et l'hydruure de sodium comme base.¹⁸² Le premier essai avec trois équivalents de NaH a conduit à la synthèse du composé monoalkylé, il a été nécessaire d'utiliser cinq équivalents pour obtenir la conversion totale de la 2,5-dibromoaniline en 2,5-dibromo-N,N-dimethylaniline. Le schéma de synthèse de cette étape et des étapes suivantes est présenté en Figure 70.

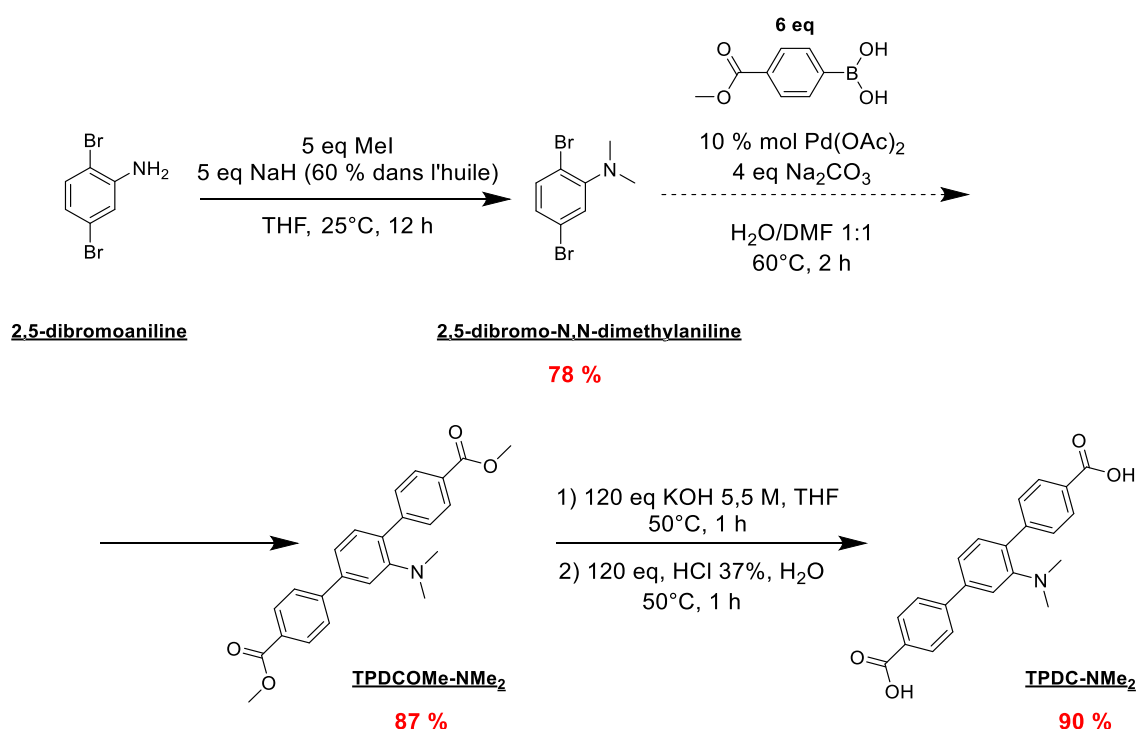


Figure 70 : Conditions détaillées de la synthèse du ligand TPDC-NMe₂

Le couplage de Suzuki a été réalisé dans un premier temps avec les conditions de He et *al.*,¹⁸¹ La purification du brut réactionnel a été réalisée avec un gradient d'éluant DCM/Heptane pour un rendement en produit pur d'environ 50%.

Comme pour le ligand TPDCOMe-NH₂, la synthèse dans les conditions de Thacker et *al.*,¹³³ permet d'augmenter considérablement le rendement et le temps de réaction. Cependant pour le TPDCOMe-NMe₂ il a été nécessaire de réaliser une purification sur silice car la solubilité du TPDCOMe-NMe₂ est trop importante dans l'acétate d'éthyle. La dernière étape n'a pas été optimisée malgré un rendement plus faible en produit final que pour TPDC-NH₂. Cette perte de rendement est associée à la meilleure solubilité de TPDC-NMe₂ dans les solvants organiques, et donc une partie est perdue lors des lavages avec le méthanol.

La synthèse totale de 800 mg de ligand TPDC-NMe₂ pur a été réalisée avec un rendement global de 61 %. Les composés TPDCOMe-NH₂ et TPDC-NH₂ ont été caractérisés par RMN ¹H et ¹³C ainsi que par HRMS.

c) Synthèse du ligand quater-phényle-NMe₂ (QPDC-NMe₂)

La synthèse du ligand QPDC-NMe₂ a été réalisée en 5 étapes à partir du 4,4'-dibromo-1,1'-biphényle. Le schéma de synthèse est présenté en Figure 71.

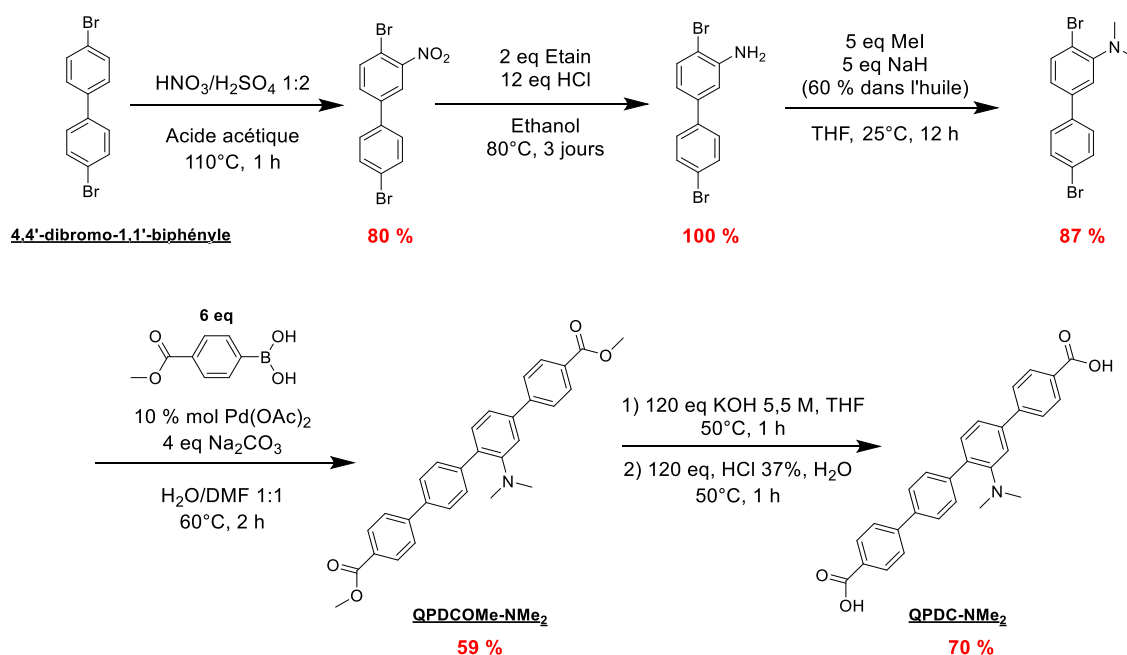


Figure 71 : Conditions détaillées de la synthèse du ligand TPDC-NMe₂

Les deux premières étapes de la synthèse sont : la nitration du composé de départ dans l'oléum avec l'acide acétique comme solvant, puis la réduction du groupement nitro par de l'étain et de l'acide chlorhydrique dans l'éthanol à reflux.¹⁸³ Les rendements et pureté des composés sont conformes à la littérature et ne nécessitent pas de purifications supplémentaires.

Les trois étapes suivantes sont identiques à la synthèse du ligand TPDC-NMe₂ soit : la N-alkylation, puis le couplage de Suzuki et enfin la saponification. La purification du composé QPDCOMe-NMe₂ a été réalisée dans les mêmes conditions que le TPDCOMe-NMe₂ soit avec un éluant DCM/Heptane. Cependant la purification s'est révélée extrêmement longue et une partie des fractions récoltées était impure diminuant fortement le rendement de cette étape. Le rendement de saponification est également plus faible pour ce ligand que pour le dérivé trois phényles.

La quantité de QPDC-NMe₂ obtenue était largement suffisante pour la synthèse du MOF UiO-69-NMe₂, par conséquent les conditions de purification et de saponification du composé QPDCOMe-NMe₂ n'ont pas été optimisées. La synthèse totale de 900 mg de ligand QPDC-NMe₂ pur a été réalisée avec un rendement global de 29 %. Les différents intermédiaires ont été caractérisés par RMN ¹H.

2. Synthèse des MOFs fonctionnalisés par une amine

Afin d'obtenir des MOFs de qualité pour la suite de l'étude, les synthèses des différents matériaux ont été optimisées. Pour cela, des criblages ont été réalisés dans des réacteurs en verres afin de favoriser la croissance des cristaux, de plus les parois transparentes permettent de réaliser un suivi journalier de la synthèse. Après quoi la poudre obtenue a été lavée trois fois avec les solvants suivants : DMF, puis méthanol et enfin DCM. Le premier lavage est fait par contact rapide avec une agitation manuelle, le second sous ultrason pendant 5 minutes permettant d'homogénéiser la taille des cristaux et enfin un dernier contact long de 24 heures pour bien laver les pores. Après un séchage sous vide, le matériau synthétisé a été analysé par DRX poudre.

a) UiO-68-NH₂

Le matériau UiO-68-NH₂ a été synthétisé à plusieurs reprises dans la littérature puis transformé par post-fonctionnalisation pour des applications en catalyse,¹³⁴ pour la détection de molécules¹³² ou l'adsorption de métaux.¹⁰⁰ Pour la synthèse du MOF UiO-68-NH₂, trois conditions différentes ont été identifiées et reproduites fidèlement à partir des protocoles expérimentaux de la littérature hormis pour le volume de dilution que nous avons fixé à 40 mL/mmol de Zr. Les conditions étudiées sont résumées dans le Tableau 17 et les diffractogrammes des matériaux obtenus sont présentés en Figure 72.

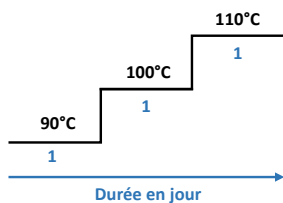
Tableau 17 : Synthèse de UiO-68-NH₂ à partir de la littérature, conditions : 10 mg ZrCl₄, 14 mg de ligand et 1,7 mL de DMF

Référence	Modulateur			Température	Temps de réaction	DRX (indice associé au diffractogramme en Figure 72)
	Type	Eq	pKa			
Schaate ⁸¹	Acide Benzoïque	32	4,2	120 °C	3 jours	Pas de précipitation
Li ¹⁸⁴	Acide acétique	50	4,6	120 °C		Un pic large à 10° ^A
Manna ¹⁸⁵	TFA	8	0,3	100 °C		

Les trois conditions de synthèses reproduites à partir de la littérature ne permettent pas la formation d'un matériau cristallin puisqu'un seul pic large a été obtenu en DRX poudre. Il est donc nécessaire d'optimiser les conditions, pour cela nous avons réalisé un criblage avec le TFA comme modulateur. Il a été démontré que pour une concentration égale entre différents modulateurs, le plus acide d'entre eux conduira au matériau avec moins de défauts, le plus cristallin et avec des particules de plus petites.¹⁴¹ Le TFA à une température d'ébullition plus faible que les deux autres composés, facilitant l'élimination du modulateur après synthèse.

Le criblage de conditions a été réalisé à plusieurs concentrations en TFA avec une variation progressive de la température, ainsi que deux conditions à température fixe, les résultats et les détails des conditions sont présentés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Criblage de conditions pour la synthèse du MOF UiO-68-NH₂ à partir de 10 mg de ZrCl₄, 14 mg de ligand et 1,7 mL de DMF

Référence	Modulateur		Température	Temps de réaction	DRX (indice associé au diffractogramme en Figure 72)
	Type	Eq			
Ratio Zr/modulateur	TFA	10			Pic large à 10° ^A
		20			Pic de faible intensité à 5° + pic large à 10° ^B
		30			Correspondance avec les pics principaux de UiO-68-NH ₂ mais l'intensité est faible et les pics mal résolus ^C
Variation de la température		30	100°C	5 jours	DRX correspondant parfaitement à la simulation ^D
			110°C		On retrouve des pics correspondant à UiO-68-NH ₂ avec une intensité faible
			120°C		

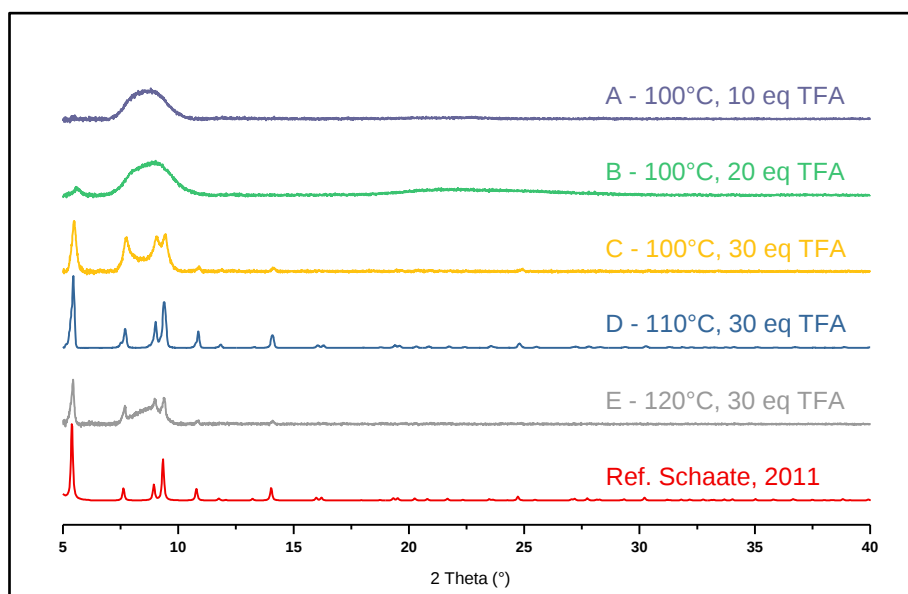


Figure 72 : Comparaison des diffractogrammes poudres obtenus à partir du criblage pour la synthèse de l'UiO-68-NH₂

L'augmentation de la concentration en modulateur accroît la cristallinité du matériau, pour obtenir un diffractogramme similaire à la référence, il est nécessaire d'utiliser 30 équivalents de TFA. La variation de la température a démontré que seulement à partir de 100°C une précipitation est observée, et qu'à 110°C le diffractogramme du matériau obtenu correspond parfaitement à la théorie.

La synthèse à 110°C avec 30 équivalents de TFA a été reproduite en bombe Parr de 200 mL, donnant 350 mg de UiO-68-NH₂ sous la forme d'une poudre cristalline beige. La DRX du matériau synthétisé en bombe Parr est identique à celle obtenue en pilulier.

b) UiO-68-NMe₂

Le matériau UiO-68-NMe₂ a été synthétisé à partir du ligand TPDC-NMe₂. La synthèse du matériau n'est pas décrite dans la littérature, par conséquent les conditions de synthèses optimisées pour UiO-68-NH₂ ont été directement appliquées pour synthétiser l'UiO-68-NMe₂. Cependant la DRX du matériau obtenu n'est pas bien résolue, alors un criblage en fonction de la température a de nouveau été réalisé de 90°C à 120°C avec 30 équivalents de TFA.

La précipitation d'une poudre a été observée à partir de 110°C et pour la synthèse à 120°C des cristaux d'environ 250 µm ont été isolés (cliché en Figure 73, droite). La résolution par DRX monocristal a été réalisée sur les cristaux obtenus. Le composé UiO-68-NMe₂ cristallise dans le même groupe d'espace fm-3m que les autres matériaux de type UiO. Les azotes sont portés par le phényle central, et ont une occupation partielle de 1/8 sur le carbone C7 (nomenclature en Figure 73).

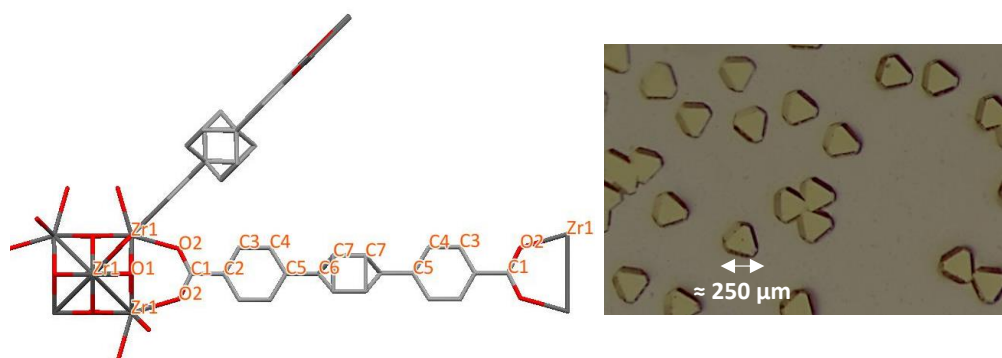


Figure 73 : Gauche, schéma d'un cluster de zirconium et du ligand TPDC coordonné. Droite, cliché pris au microscope optique des cristaux UiO-68-NMe₂ avec un zoom x40

Les dimensions physiques du matériau UiO-68-NMe₂ sont confrontées dans le Tableau 19 avec celles de l'UiO-68-NH₂. Les incertitudes sur la distance des liaisons du matériau UiO-68-NH₂ ne sont pas toutes indiquées par l'auteur, nous supposons qu'elles sont similaires à celles de notre résolution par DRX.

La comparaison des paramètres de maille pour les MOFs UiO-68-NH₂ et UiO-68-NMe₂ démontre que la maille cristalline du MOF amine tertiaire est légèrement plus petite. Cependant, il s'agit des dimensions d'un seul cristal, il se peut que pour la moyenne de distances mesurées à partir de 10 cristaux, cette différence n'existe plus. Les distances entre chaque atome composant la structure sont similaires pour les deux MOFs, les différences les plus significatives se trouvent au niveau du phényle central. Cependant, les incertitudes de mesure sont conséquentes à cause de l'agitation thermique et de la flexibilité des liaisons.

Tableau 19 : Comparaison des paramètres de maille et des distances interatomiques du MOF UiO-68-NH₂ (Schaate, 2011⁸¹) et du MOF UiO-68-NMe₂

	UiO-68-NH ₂ (Schaate, 2011) ⁸¹	UiO-68-NMe ₂ (cette étude)	Delta entre les deux matériaux
Paramètre de maille	32,7767 (5)	32,7671 (9)	0,0096
D Zr ₁ -Zr ₁ (Å)	3,500	3,502 (1)	-0,002
D Zr ₁ -O ₁ (Å)	2,132	2,148 (2)	-0,016
D Zr ₁ -O ₂ (Å)	2,221	2,208 (2)	0,013
D O ₂ -C ₁ (Å)	1,265	1,268 (3)	-0,003
D C ₁ -C ₂ (Å)	1,487	1,487 (5)	0,000
D C ₂ -C ₃ (Å)	1,365	1,370 (5)	-0,005
D C ₃ -C ₄ (Å)	1,373	1,377 (6)	0,002
D C ₄ -C ₅ (Å)	1,396	1,395 (6)	0,001
D C ₅ -C ₆ (Å)	1,480	1,52 (1)	-0,04
D C ₆ -C ₇ (Å)	1,50 (1)	1,44 (1)	0,06
D C ₇ -C ₇ (Å)	1,46 (2)	1,41 (2)	0,05

A partir de la résolution structurale du cristal de l'UiO-68-NMe₂, nous avons pu modéliser la DRX poudre théorique du composé et la comparer avec les diffractogrammes théoriques et expérimentaux du composé UiO-68-NH₂ en Figure 74.

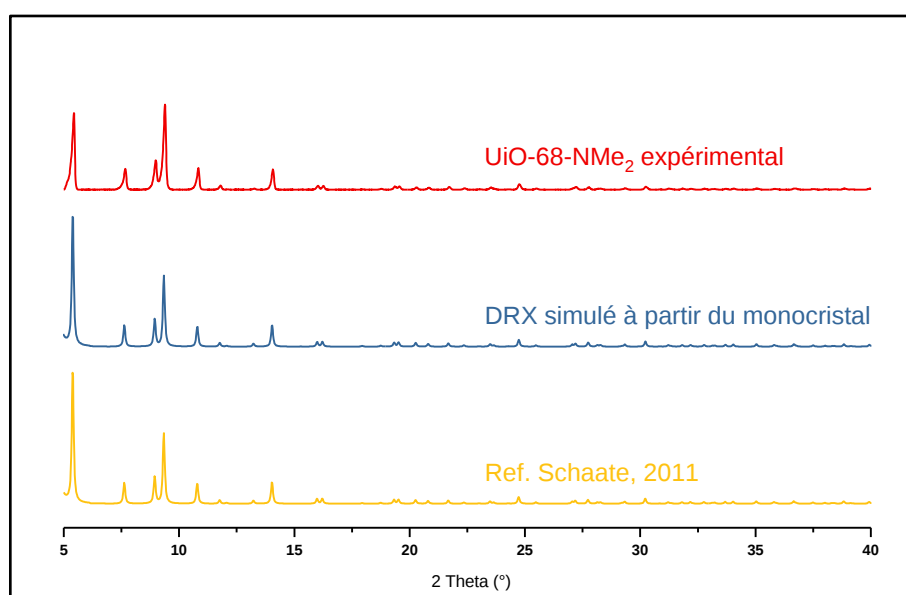


Figure 74 : Comparaison des diffractogrammes théoriques et expérimentaux pour le MOF UiO-68-NMe₂

Le diffractogramme expérimental obtenu pour UiO-68-NMe₂ est identique aux diffractogrammes de l'UiO-68-NH₂. La synthèse à 120°C avec 30 équivalents de TFA a été reproduite en bombe Parr de 200 mL, donnant 400 mg de UiO-68-NMe₂ sous la forme d'une poudre cristalline jaune. La DRX du matériau synthétisé en bombe Parr est identique à celle obtenue en pilulier.

c) UiO-69-NMe₂

Le MOF UiO-69-NMe₂ a été préparé à partir des conditions de synthèses de l'UiO-68-NMe₂. La synthèse en pilulier a amené à la formation de cristaux de tailles suffisantes pour une résolution par DRX monocristal. Cependant, l'analyse n'a pu être effectuée que trois mois après la synthèse des cristaux. Malgré un stockage dans du DMF à 8 °C, la structure cristalline a été altérée ne permettant pas de réaliser une acquisition correcte.

La DRX poudre expérimentale obtenue est comparée au diffractogramme théorique de l'UiO-69-NO₂¹⁷⁶ et au diffractogramme expérimental de l'UiO-68-NMe₂ en Figure 75.

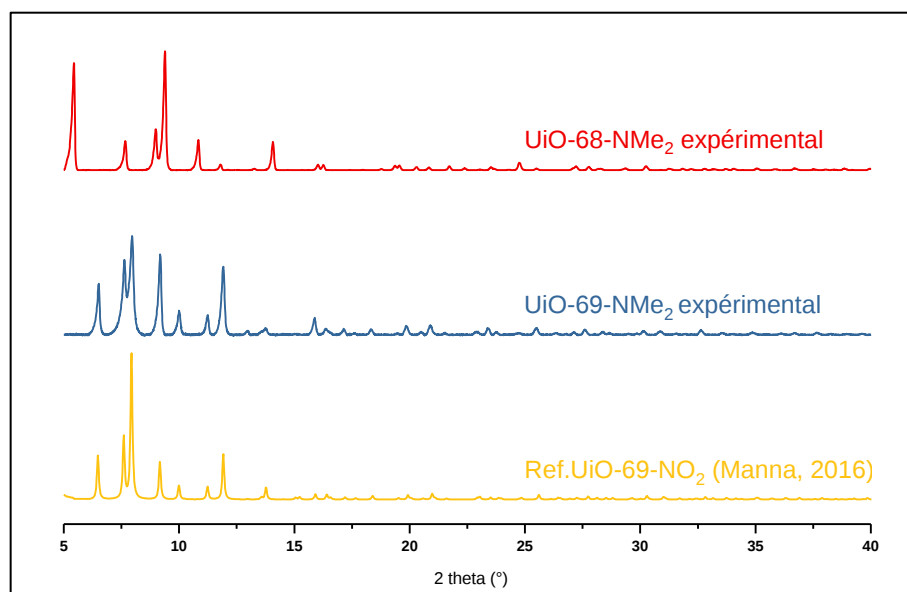


Figure 75 : Comparaison des diffractogrammes théoriques et expérimental pour le MOF UiO-69-NMe₂

Le diffractogramme expérimental obtenu pour UiO-69-NMe₂ est identique aux diffractogrammes théoriques. La synthèse à 120°C avec 30 équivalents de TFA a été reproduite en bombe Parr de 200 mL, donnant 500 mg de UiO-68-NMe₂ sous la forme d'une poudre cristalline jaune. La poudre obtenue a une densité plus faible que pour UiO-68-NMe₂, formant localement des agglomérats qui ne se cassent pas aux ultrasons. La DRX du matériau synthétisé en bombe Parr est identique à celle obtenue en pilulier.

3. Caractérisation des MOFs fonctionnalisés par une amine

a) Evaluation des défauts de ligands

La notion de défaut dans une structure de type MOF est un phénomène connu et même utilisé pour influencer les propriétés physiques des MOFs.¹⁸⁶ Dans le but d'estimer les performances théoriques d'extraction de nos matériaux, il est nécessaire de connaître la quantité de fonctions disponibles qui est directement associée au nombre de ligands par maille cristalline. Par conséquent, il est nécessaire d'évaluer le nombre de ligands moyen dans une maille de type UiO.

Il a été démontré qu'en fonction de la nature et la quantité de modulateur utilisé, le nombre de ligands manquants varie sans pour autant changer le diffractogramme poudre de ces matériaux.^{187,188} Par conséquent il est nécessaire d'utiliser d'autres techniques de caractérisations structurales afin de déterminer le nombre de ligands manquant moyens dans nos matériaux.

Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique destructive permettant d'évaluer la stabilité thermique d'un composé solide. Pour les matériaux hybrides, comme les MOFs, il est également possible de mesurer la masse organique présente dans la structure et donc d'évaluer la quantité de ligands manquants. Les profils ATG des matériaux fonctionnalisés par une amine tertiaire sont présentés en Figure 76.

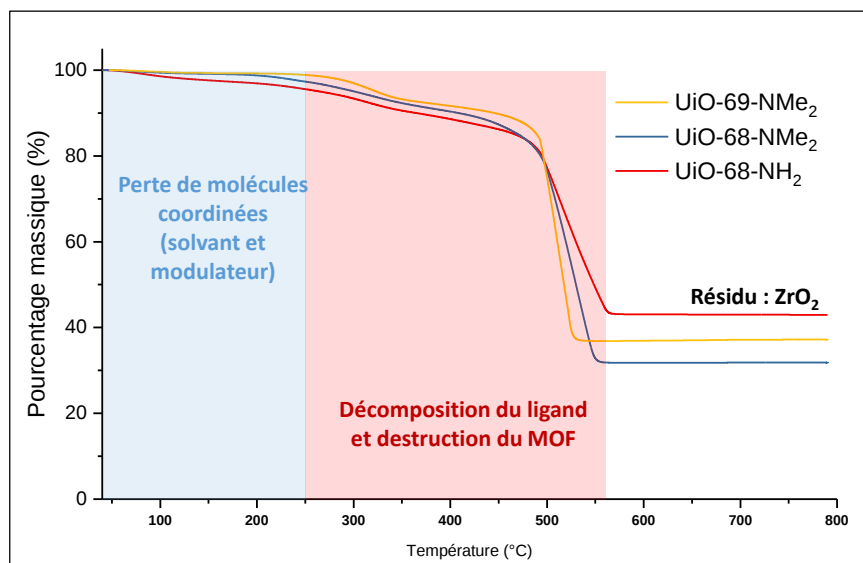


Figure 76 : Profils ATG des MOFs fonctionnalisés par une amine

Les profils ATG des trois matériaux peuvent être décomposés en trois zones. La première (en bleu) correspond à la perte des molécules coordinées ou adsorbées sur la surface ou dans les pores du matériau (eau, DMF, TFA). Au-delà de 250°C, une perte de masse progressive correspondant à la décomposition du ligand suivi d'une perte importante liée à la destruction complète de la structure pour former de l'oxyde de zirconium vers 800°C.¹⁸⁹ La stabilité thermique des trois matériaux est similaire avec une destruction totale de la structure aux alentours de 470 °C.

Afin d'évaluer les défauts de ligands moyen pour les matériaux synthétisés, la méthode proposée par Valenzano et al., a été utilisée.¹⁸⁹ Le pourcentage de ligands théorique dans le MOF est

calculé à partir du résidu final supposé en ATG qui est l'oxyde de zirconium et de la formule chimique du MOF $ZrO(L)$ avec L le ligand.

$$\%Ligands\ théorique = 1 - \frac{MZrO_2}{MZrO(L)} \quad (15)$$

Ensuite le pourcentage de ligands expérimental est calculé à partir du pourcentage massique du MOF désolvaté donc à $T = 250^\circ C$ ($\%_{m250^\circ C}$) et du pourcentage massique en résidu.

$$\%Ligands\ expérimental = (\%_{m250^\circ C} - \%_{m\ Résidu}) \times \frac{100}{\%_{m250^\circ C}} \quad (16)$$

Enfin le nombre de ligands par cluster de zirconium est évalué à partir du ratio entre le pourcentage expérimental et le pourcentage théorique en ligands ramenés au nombre de ligands théorique autour d'un cluster de zirconium, soit six ligands.

$$Nombre\ de\ ligands\ par\ cluster = \frac{\%Ligands\ théorique}{\%Ligands\ expérimental} \times 6 \quad (17)$$

Les valeurs calculées pour les trois matériaux fonctionnalisés par une amine tertiaire sont présentées dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Calculs du nombre de ligands par cluster pour les matériaux fonctionnalisés par une amine tertiaire

	Masse molaire du ligand (g.mol ⁻¹)	%Initial de MOF	%Résidu	%Ligands théorique	%Ligands expérimental	Nombre de ligands/cluster
UiO-68-NH ₂	331,3	96 ± 5	43 ± 5	72	55	4,6 ± 0,6
UiO-68-NMe ₂	359,4	97 ± 5	32 ± 5	74	67	5,5 ± 0,4
UiO-69-NMe ₂	435,5	99 ± 5	37 ± 5	78	63	4,9 ± 0,5

L'analyse ATG des MOFs a été réalisée sur de faibles masses (4 à 9 mg) justifiant une incertitude de mesure sur les analyses ATG d'au moins 5 %. Pour analyser plus de masse, il est nécessaire d'utiliser des creusets plus grands (150 µL à la place de 30 µL) sans pour autant s'assurer d'une meilleure précision de mesure.

Les défauts de ligands varient en fonction du matériau synthétisé et sont certainement induits par l'utilisation d'une quantité importante mais nécessaire en TFA. Il a été démontré que les MOFs type UiO-68 pouvaient se trouver sous deux géométries une avec un cluster possédant 6 ligands, la plus commune, ou avec quatre ligands par cluster.¹⁸⁸ Pour nos matériaux, l'application de la méthode de Valenzano¹⁸⁹ aux profils ATG expérimentaux permet de calculer un défaut de ligands qui varie de 0,5 à 1,5 en fonction des incertitudes. Par conséquent, deux hypothèses peuvent être émises : soit il manque un ou plusieurs ligands aléatoirement dans la structure ce qui est peu probable, ou alors coexiste les deux structures de l'UiO-68 avec 4 ou 6 ligands autour d'un cluster.

Le nombre de ligands manquant dans nos structures n'est pas un phénomène rédhibitoire à leur utilisation pour l'extraction solide-liquide. Cependant, dans le but d'estimer correctement les performances d'extraction d'une fonction extractante, il est nécessaire de connaître la quantité de ligands dans le MOF qui peut être calculé à partir du nombre exact de ligands par cluster.

ICP du zirconium et analyse élémentaire

Afin de confirmer le nombre de ligands manquant moyen dans les matériaux synthétisés, une deuxième méthode a été mise en place combinant l'analyse élémentaire et l'ICP-AES du zirconium après minéralisation.

La minéralisation consiste à la solubilisation totale du matériau dans une solution, c'est une technique qui sera utilisée à plusieurs reprises pour cette thèse. Pour doser le zirconium et le phosphore, la minéralisation du MOF a été réalisée dans un mélange d'acides composé d' $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ (4/1/0,2). La suspension de MOF dans le mélange est chauffée à 180°C pendant trois heures puis caractérisée par ICP-AES après dilution.

Les résultats de l'analyse élémentaires et de l'ICP du zirconium pour les MOFs fonctionnalisés par une amine tertiaire sont présentés dans le Tableau 21. Les pourcentages en carbone, hydrogène et azote théoriques ont été calculés à partir de la formule brute $\text{ZrO}(\text{L})$ avec L le ligand.

Tableau 21 : Résultats des analyses élémentaires et de l'ICP du zirconium pour les MOFs fonctionnalisés par une amine tertiaire (Exp = valeur expérimentale, Th = valeur théorique)

	Minéralisation	ICP du zirconium ($\pm 10\%$)		Analyse élémentaire					
		%Zr		%C (<1 %)		%H ($\pm 3\%$)		%N ($\pm 5\%$)	
		Exp	Th	Exp	Th	Exp	Th	Exp	Th
UiO-68-NH ₂	HNO ₃ /H ₂ O ₂ puis HF	17,4	20,6	39,8	54,1	1,3	3,0	2,1	3,2
UiO-68-NMe ₂		17,3	19,3	41,5	56,0	1,8	3,6	2,1	3,0
UiO-69-NMe ₂		16,3	16,6	51,6	61,4	3,5	3,3	2,4	2,9

L'analyse ICP du zirconium consécutive à la minéralisation, a démontré que le matériau UiO-69-NMe₂ contenait le pourcentage en zirconium attendu. Pour les matériaux UiO-68-NH₂ et UiO-68-NMe₂, un écart significatif entre la valeur expérimentale et théorique a été observé comme si une impureté était présente dans le matériau.

L'analyse élémentaire des matériaux a démontré pour tous les matériaux un écart considérable entre les valeurs théoriques et expérimentales confirmant un défaut de ligand dans les MOFs caractérisés. Par conséquent, ces deux techniques analytiques, une justifiant de la pureté du matériau (ICP du Zirconium) et l'autre de la quantité de ligands (analyses élémentaires), ont été combinées pour calculer le nombre de ligands dans les MOFs synthétisés.

Afin d'évaluer le nombre de ligands par cluster, deux calculs sont proposés :

$$\text{Méthode directe} = \frac{\% \text{Elémentaire}_{\text{exp}}}{\% \text{Elémentaire}_{\text{th}}} \times 6 \quad (18)$$

$$\text{Méthode corrigée} = \frac{\% \text{Elémentaire}_{\text{exp}}}{\% \text{Elémentaire}_{\text{th}}} \times \frac{\% \text{Zr}_{\text{th}}}{\% \text{Zr}_{\text{exp}}} \times 6 \quad (19)$$

Pour la méthode directe, nous avons considéré que le pourcentage élémentaire en carbone, azote et hydrogène mesuré provient uniquement du ligand. Dans le cas de la méthode corrigée, l'ICP du zirconium sert à calculer la pureté du matériau et donc à corriger les pourcentages élémentaires.

Le nombre de ligands par cluster calculé à partir de ces deux méthodes est présenté dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Calcul du nombre de ligands par cluster à partir de l'analyse élémentaire et l'ICP du Zr pour les MOFs fonctionnalisés par une amine

	Ratio ligands/cluster					
	%C $\pm$ 0,05		%H $\pm$ 0,1		%N $\pm$ 0,1	
	Méthode directe	Méthode corrigée	Méthode directe	Méthode corrigée	Méthode directe	Méthode corrigée
UiO-68-NH₂	4,4	5,2	2,7	3,2	4,0	4,7
UiO-68-NMe₂	4,5	5	2,9	3,3	4,3	4,8
UiO-69-NMe₂	5,0	5,2	6,5	6,6	5,6	5,7

Pour commencer, l'analyse élémentaire de l'hydrogène donne des résultats très éloignés de celle du carbone ou de l'azote, nous avons choisi de ne pas considérer ces résultats. La méthode directe a démontré que le nombre de ligands moyen varie de 4,5 à 5 ligands autour d'un cluster de zirconium pour les trois matériaux. Enfin, par la méthode corrigée cinq ligands sur les six sont présents pour les trois matériaux.

Les deux méthodes de calculs (ATG et analyse élémentaire + ICP Zr) utilisées pour déterminer le nombre moyen de ligands coordonnés au cluster s'accordent pour dire que le défaut de ligands moyen est de un ligand sur les six théoriques.

b) Morphologie et porosité

Microscopie électronique à balayage

La morphologie des MOFs fonctionnalisés par une amine tertiaire a été étudiée par microscopie électronique à balayage. Pour cela les échantillons ont été déposés sur un scotch en carbone et analysés avec une sonde à électron secondaires. L'intensité du faisceau est réglée à 10 kV et la distance de travail à au minimum 9 mm pour éviter la destruction du matériau sous le faisceau d'électron.

L'objectif de cette caractérisation est de vérifier que la poudre cristalline obtenue est homogène avec de préférence des cristaux de petites tailles afin d'avoir un maximum de surface externe pour l'extraction. Pour rappel, l'homogénéité de la population de cristaux est contrôlée uniquement par le lavage sous ultrason qui permet d'avoir une poudre fine après synthèse. Les clichés obtenus pour les trois matériaux synthétisés en bombe Parr sont présentés en Figure 77.

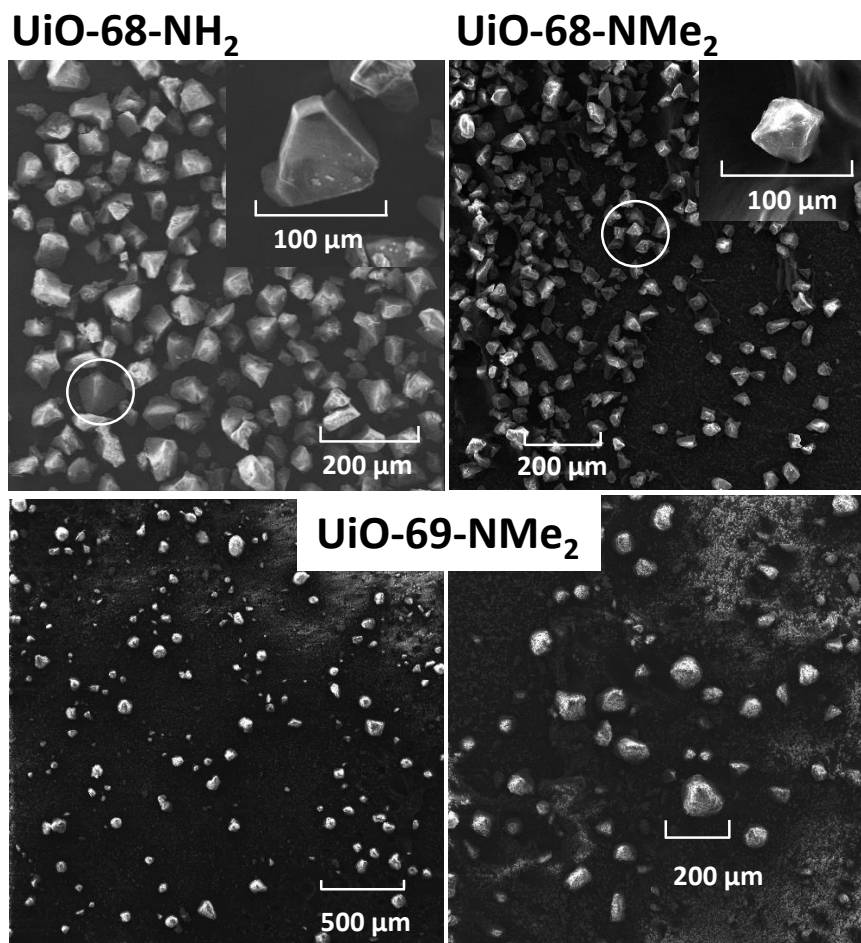


Figure 77 : Clichés MEB des matériaux fonctionnalisés par une amine

La forme idéale d'un cristal de type UiO est un octaèdre mais on peut également observer des cristaux sous la forme de triangles suivant la préférence de croissance des cristaux. Il a été constaté pour les MOFs UiO-68-NH₂ et UiO-68-NMe₂ une population de cristaux homogène, mesurant environ 100 µm et 50 µm respectivement. Le zoom sur certaines zones permet d'identifier des particules octaédriques parfois un peu abimée probablement dû à l'étape de sonication lors des lavages. Concernant le matériau UiO-69-NMe₂, les cristaux sont de plus grande taille allant jusqu'à 200 µm de largeur, de plus la population de particules semble moins homogène que pour les matériaux UiO-68. Le matériau UiO-69-NMe₂ est également beaucoup plus sensible au faisceau d'électron ne permettant pas d'acquérir des clichés bien définis ou même des zooms.

Adsorption d'azote

Afin d'évaluer la surface spécifique et la porosité des matériaux synthétisés des analyses d'adsorption d'azote ont été effectuées. L'isotherme d'adsorption peut ensuite être traité par les modèles de BET (Brunauer, Emmet, Teller)⁴¹ pour la surface spécifique et BJH (Barrett, Joyner, Halenda)¹⁹⁰ pour le diamètre des pores. Les isothermes d'adsorption d'azotes ont été mesurées pour les trois matériaux fonctionnalisés par une amine.

Dans le cas de l'UiO-68-NH₂ un problème analytique n'a pas permis d'obtenir les dimensions des pores et de la surface spécifique (normalement de 2935 m²·g⁻¹ d'après Carboni et al.).¹⁰⁰ L'isotherme d'adsorption du MOF UiO-68-NMe₂ est de type I d'après la nomenclature IUPAC confirmant la

microporosité du MOF.¹⁹¹ La surface spécifique mesurée est de $2172 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ avec un diamètre de pores moyen d'environ $20,4 \text{ \AA}$.

Concernant le matériau UiO-69-NMe_2 , la surface spécifique est bien plus faible que celles des autres matériaux ($639 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), ce phénomène est lié à la distorsion de la structure lors du dégazage sous vide poussé comme décrit par Manna *et al*, pour le MOF UiO-69-NO_2 .¹⁷⁶ Dans la littérature, la surface spécifique d'un MOF de type UiO-69-Diketimate a été mesurée à presque $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, la fonctionnalisation par un groupement volumineux semble donc stabiliser la structure.¹³³ L'isotherme d'adsorption d'azote de ce MOF est de type IV démontrant le caractère mésoporeux de l' UiO-69 . La distorsion de la structure ne permet pas d'évaluer correctement le diamètre des pores.

c) Caractérisation par FT-IR des MOFs fonctionnalisés par une amine

Les analyses infrarouge des MOFs ont été réalisées sur les matériaux synthétisés en bombe Parr après séchage. Les spectres infrarouges de 4000 à 700 cm^{-1} des trois matériaux fonctionnalisés par une amine tertiaire et de l' UiO-66 sont présentés Figure 78.

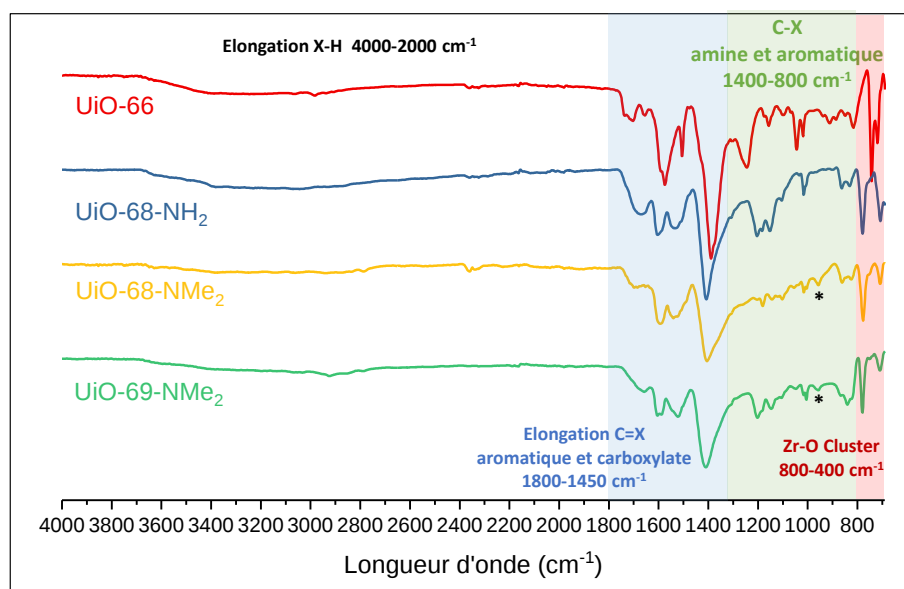


Figure 78 : Spectre infrarouge des MOFs fonctionnalisés par une amine et de l' UiO-66 de 4000 cm^{-1} à 640 cm^{-1}

Les bandes de vibration des quatre matériaux peuvent être séparées en quatre zones : l'élongation des liaisons X-H (X = C ou N en l'occurrence) entre 2000 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} , l'élongation des liaisons C=X (X = C ou O) entre 1400 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} , les déformations X-H et vibrations C-X (X = C, H, N)¹⁹² et les bandes associées au Zirconium entre 800 cm^{-1} et 640 cm^{-1} .¹²⁶

Pour la première zone, nous pouvons distinguer une bande large centrée à 3200 cm^{-1} pouvant correspondre aux déformations O-H et N-H mais l'intensité est extrêmement faible. Cette bande n'est pas observée pour le matériau UiO-68-NMe_2 . Dans la littérature, les spectres infrarouges des matériaux UiO-66-NH_2 montrent des bandes fines aux alentours de $3500\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux liaisons N-H qui ne sont pas observées pour UiO-68-NH_2 .¹²⁸

La deuxième zone est composée de quatre bandes larges pour les matériaux UiO-68 et UiO-69 centrés à 1680 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1530 cm^{-1} et 1410 cm^{-1} . D'après la description du spectre infra-rouge

proposée par Cavka et *al.*,¹²⁶ et de notre spectre FT-IR de l'UiO-66 ces bandes sont attribuées aux modes de vibrations suivants :

- 1680 cm^{-1} : Elongation C=C aromatique
- 1600, 1410 cm^{-1} : Elongation symétrique et asymétrique des C-O carboxylate
- 1530 cm^{-1} : Elongation C=C aromatique ou élongation N-H amine primaire ou ammonium

Afin d'interpréter plus facilement les zones entre 1400 et 800 cm^{-1} les spectres FT-IR des ligands TPDC-NH₂ et TPDC-NMe₂ ont été mesurés et comparés en Figure 79.

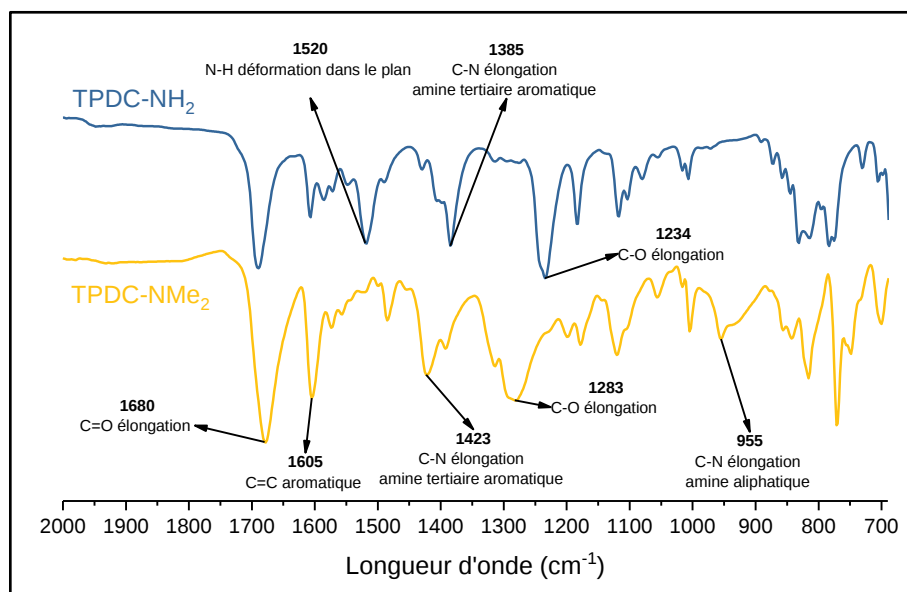


Figure 79 : Spectre FT-IR des ligands TPDC-NH₂ et TPDC-NMe₂

Le spectrogramme du ligand TPDC-NH₂ suggère que les bandes de vibrations de déformation de la liaison N-H sont situés à 1530 cm^{-1} , pouvant également être attribuées à la liaison N-H⁺ d'un ammonium.

Dans la zone comprise entre 1400 et 800 cm^{-1} , les différences principales entre les deux fonctions sont :

- Vers 1400 cm^{-1} : déplacement de la bande d'élongation C-N aromatique entre l'amine tertiaire et primaire qui ne peut pas être observée sur le MOF à cause de la bande C-O des carboxylates ;
- Entre 1100 et 1200 cm^{-1} : déplacement de plusieurs bandes et variation de l'intensité qui ne sont pas attribués. Cependant pour UiO-68-NH₂ l'intensité des bandes dans cette zone est plus importante que pour les amines tertiaires ;
- 955 cm^{-1} : élongation de la bande C-N des amines aliphatiques qui ne peut être observée que pour l'amine tertiaire. Une bande de faible intensité à 956 cm^{-1} est observée pour UiO-68-NMe₂ et UiO-69-NMe₂ identifiée par un astérisque sur la Figure 78.

d) Dosage proton des amines tertiaires

Afin de quantifier les amines protonées, qui seront donc potentiellement impliquées dans l'extraction des espèces anioniques d'uranium, des dosages ont été réalisés. Pour cela, 50 mg de MOF ont été pesés avec précision et agités dans une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à pH 9 pendant 6 heures. Le but est de s'assurer que toutes les amines soient neutres après ce contact. Ensuite, la poudre a été récupérée par centrifugation et lavée avec de l'eau plusieurs fois avant d'être contactée pendant 24 heures dans de l'eau. Après quoi, les cristaux ont été isolés par centrifugation puis suspendus pendant 12 heures dans une solution d'HCl à $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La solution après contact a ensuite été analysée par un dosage potentiométrique avec de la soude à $0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les pourcentages d'amines protonées dans les MOFs UiO-68-NMe₂ et UiO-69-NMe₂ sont de 13,2 % et 16,3 % respectivement. Les calculs ont été réalisés avec la masse molaire et le nombre de ligands moyen obtenus par l'analyse ATG et l'analyse élémentaire.

C. Synthèse et caractérisation des matériaux fonctionnalisés par un amidophosphonate

L'accessibilité et la dimension des pores sont des paramètres primordiaux pour l'extraction dans la structure d'un MOF. La fonction amidophosphonate est plus volumineuse que l'amine tertiaire et impactera plus la taille des pores. Par conséquent nous avons cherché un greffon de petite taille afin de minimiser l'encombrement stérique induit par la fonction.

Afin d'ajouter un motif amidophosphonate à la charpente des MOFs UiO, nous avons opté pour la fonction amine comme point d'ancrage qui sera transformée en amidophosphonate par couplage peptidique avec un acide carboxylique portant un phosphonate. Le greffon choisi est le DEPAA (Figure 80), qui est une molécule commerciale, ne portant pas de ramifications entre la fonction acide carboxylique et phosphonate.

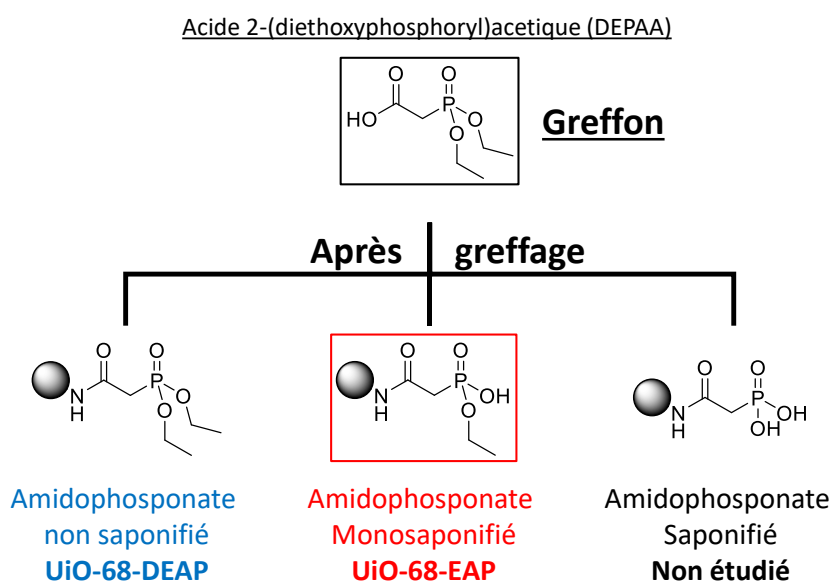


Figure 80 : Greffon DEPAA et les possibles fonctionnalisations sur le matériau UiO-68

La fonction amidophosphonate peut se trouver sous trois formes : non saponifiée (comme le greffon), monosaponifiée et totalement saponifiée. La structure la plus performante et sélective pour l'extraction de l'uranium des mines est l'amidophosphonate monosaponifié. Notre objectif est donc de synthétiser le MOF UiO-68-EAP portant cette fonction.¹⁹³ Le matériau portant la fonction non saponifiée (UiO-68-DEAP) sera également synthétisé et servira de référence pour les caractérisations structurales. Enfin, le MOF fonctionnalisé avec le greffon totalement saponifié ne sera pas étudié.

Pour la synthèse des MOFs UiO-68-EAP et UiO-68-DEAP, les deux méthodes de fonctionnalisation (voie directe et post-fonctionnalisation) ont été testées. Les conditions opératoires et les matériaux obtenus sont décrits dans les paragraphes suivants.

1. Synthèse des MOFs UiO-68-amidophosphonate par voie direct

a) Synthèse des ligands amidophosphonates

Ligand TPDC-EAP

Le ligand TPDC-EAP (acide 2'-(2-(éthoxy(hydroxy)phosphoryl)acétamido)-[1,1':4',1''-terphényle]-4,4''-dicarboxylique) a été synthétisé par réaction de couplage peptidique entre le TPDCOMe-NH₂ et le greffon DEPAA, suivi de la saponification des carboxylates et d'un groupement éthoxy. Le schéma de synthèse est présenté en Figure 81.

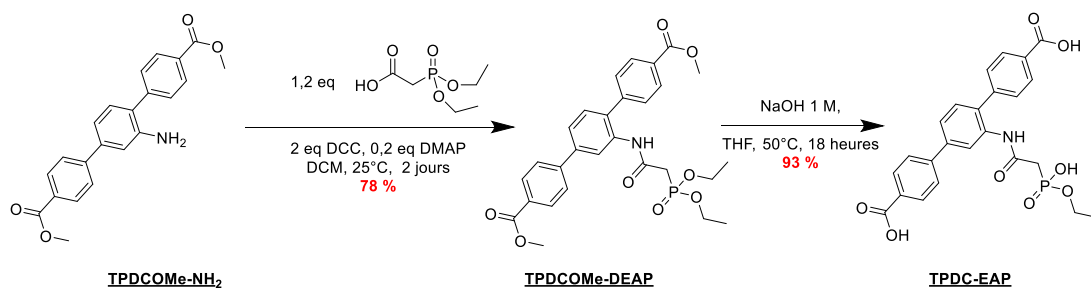


Figure 81 : Schéma de synthèse du ligand TPDC-EAP à partir du TPDCOMe-NH₂

Les agents de couplage peptidique utilisés pour la première étape sont le DCC (dicyclohexylcarbodiimide) et le DMAP (4-diméthylaminopyridine).¹⁹⁴ La synthèse avec un équivalent de DCC et 0,1 équivalents de DMAP a amené à un rendement après purification de 40%. Par conséquent, la quantité en agent de couplage a été doublée et ajoutée en deux fois avec le deuxième ajout au bout d'une journée de synthèse pour un rendement final de 78 % en TPDCOMe-DEAP pur.

La saponification des carboxylates a été réalisée avec du NaOH 1 mol·L⁻¹ dans l'eau et le THF comme solvant à 50°C permettant la conversion totale en TPDCOMe-DEAP avec une sélectivité de saponification de 100 %.

Le ligand TPDC-EAP a été synthétisé avec un rendement global de 73%, la poudre blanche a été caractérisée par RMN ¹H et ³¹P.

Ligand TPDC-DEAP

La synthèse du ligand TPDC-DEAP peut être réalisée par trois voies de synthèse différentes comme présenté en Figure 82.

- Voie 1 : Saponification sélective des carboxylates vis-à-vis des phosphonates à partir du composé TPDCOMe-DEAP
- Voie 2 : Couplage peptidique à partir du ligand TPDC-NH₂ et du greffon DEAP
- Voie 3 : N-alkylation avec le dérivé chlorure d'acyle du greffon DEAP

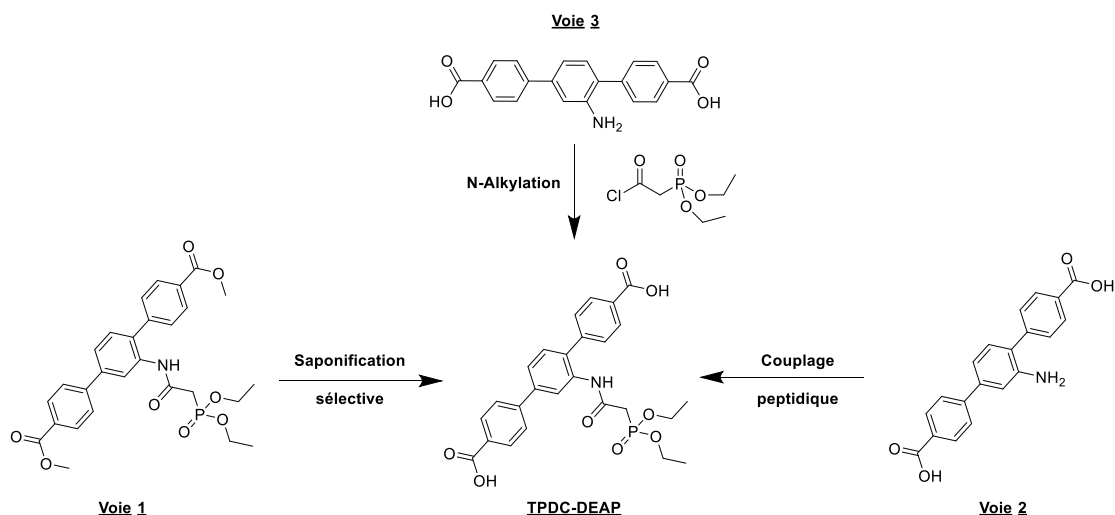


Figure 82 : Schéma des trois voies de synthèses envisagées pour la synthèse du ligand DEAP

Dans le but de réaliser la saponification sélective des carboxylates, un criblage de conditions a été réalisé. Les synthèses ont été effectuées dans le méthanol à température ambiante sur 24 heures avec les réactifs suivants : KOH 5,5 mol·L⁻¹ dans le méthanol,⁸¹ NaOH 1 mol·L⁻¹ dans l'eau¹³² et LiOH 1 mol·L⁻¹ dans l'eau.¹⁹⁵ Le taux de conversion et la sélectivité en TPDC-EAP ont été déterminés par HPLC-UV et sont présentés dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Criblage des conditions de saponification du ligand TPDCOMe-DEAP (méthanol, 24 heures)

	Taux de conversion (%)	Sélectivité (%)
KOH 5,5 M	48,8	11,3
NaOH 1 M	81,6	50,1
LiOH 1 M	65,5	24,6

Le criblage montre qu'uniquement l'hydroxyde de sodium offre une conversion satisfaisante mais avec une sélectivité de saponification de 50 %. A partir de ces conditions un produit pur a été isolé après une purification en phase inverse (C18) avec un éluant eau/acétonitrile pour un rendement total de 9 %. La purification est délicate et longue pour un rendement faible, par conséquent, la deuxième voie de synthèse par couplage peptidique a été développée.

Afin de réaliser le couplage peptidique sur le ligand TPDC-NH₂ un criblage de réactif dans le DCM sans chauffage a été réalisé. Les rendements obtenus au cours du temps ont été déterminés par HPLC-UV et sont présentés dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Screening des conditions de couplages peptidique avec le TPDC-NH₂ (DCM, 25°C)

Conditions	Rendement		
	6 heures	30 heures	78 heures
2eq DCC, 2eq HOBt, 2,5 eq DIPEA¹⁹⁶	19,6	26,6	29,9
1,1 eq DCC, 0,1 eq DMAP¹⁹⁴	7,0	7,0	8,6
2 eq HBTU, 2,5 eq DIPEA¹⁹⁷	0,0	0,0	0,0
2 eq COMU, 2,5 eq DIPEA¹⁹⁸	0,0	26,8	35,2
1,1 eq EDCI, 0,1 eq DMAP¹⁹⁹	0	0	0

HOBt = Hydroxybenzotriazole, HBTU = Hexafluorophosphate Benzotriazole Tetramethyl Uronium, COMU = diméthylamino-morpholino-carbenium hexafluorophosphate, EDCI = 1-Éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide, DIPEA = Diisopropylethylamine

Les meilleurs rendements de synthèse ont été obtenus avec HOBt et le COMU. Le mélange DCC/DMAP, pourtant efficace avec TPDCOMe-NH₂, ne l'est pas pour le ligand saponifié, ce qui peut être associé à la différence de solubilité entre les deux ligands.

A l'image du couplage peptidique pour la synthèse du TPDCOMe-DEAP, un excès d'agent de couplage a été ajouté au bout de 4 jours pour les conditions DCC/HOBt/DIPEA permettant de doubler le rendement après 4 jours supplémentaires d'agitation. Cependant, la conversion reste moyenne (63 %) et les temps de réactions longs. Par conséquent la troisième voie de synthèse a été envisagée par N-alkylation avec le dérivé chlorure d'acyle du DEPAA.²⁰⁰

Pour cette méthode de couplage, le greffon DEPAA a été converti en chlorure d'acyle (DEPACI) par le chlorure d'oxalyle.²⁰¹ Le nouveau greffon a été obtenu à l'échelle du gramme à partir des conditions de synthèses présentées en Figure 83. La réaction a été confirmée par RMN proton avec un déplacement des pics du groupement CH₂ entre le chlorure d'acyle et le phosphonate.

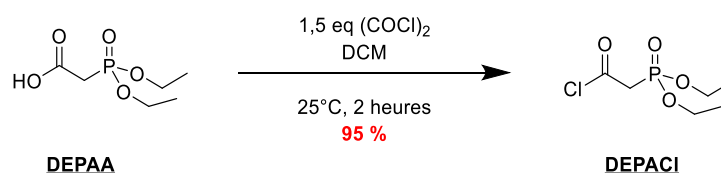


Figure 83 : Chloration du greffon DEPAA par le chlorure d'oxalyle

Le greffon DEPACI a pu être couplé au ligand TPDC-NH₂ dans le DMF qui, avec le DMSO, est le seul solvant permettant la solubilisation complète du ligand.²⁰⁰ Après synthèse, le DMF a été éliminé par distillation sous vide puis le brut réactionnel a été purifié en phase inverse avec un éluant méthanol/eau pour obtenir le produit d'intérêt avec un rendement de 30 %.

Pour résumer, les essais de saponifications sélectives amènent à des mélanges de composés nécessitant une purification en phase inverse difficile. Le couplage direct du greffon DEPAA sur le TPDC-NH₂ donne une faible conversion, mais la purification est plus facile puisqu'il n'y a que deux composés à séparer. Par cette méthode, il a été possible de synthétiser une trentaine de milligramme du composé TPDC-DEAP permettant quelques essais de synthèse du matériau associé.

b) Synthèse des matériaux UiO-68-EAP et UiO-68-DEAP

Afin de réaliser la synthèse du matériau UiO-68-EAP, un criblage de conditions dans des réacteurs en verre avec le TFA comme modulateur et le DMF comme solvant a été réalisé. Les conditions de synthèse et les observations au cours du temps sont présentées dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Criblage des conditions de synthèses pour UiO-68-EAP à partir du ligand TPDC-EAP (10 mg $ZrCl_4$, 22 mg de TPDC-EAP, 3 mL de DMF)

Source de Zr	TFA	Température	Temps de réaction	Observations
$ZrCl_4$	0	80	7 jours	Pas de précipitation
	5			
	15			
	30			
	0	120	24 heures	Formation d'un gel – Obtention d'une croûte blanche après lavage – DRX amorphe
	5			
	15			
	30			
$ZrOCl_2$	0	25°C puis 120°C	5 minutes Puis 5 jours	Formation d'un gel à 25°C pas de changement après chauffage – DRX amorphe
	15			Obtention d'un gel à partir de 3 jours de synthèse – DRX amorphe
	30			

Pour les deux sels de zirconium utilisés, la formation d'un gel blanc a été observée à froid sans modulateur ainsi qu'à chaud en présence de modulateur. Les analyses DRX poudres des solides après lavages confirment que les matériaux obtenus sont amorphes. La formation d'un gel et les diffractogrammes DRX obtenus ressemblent aux échecs de synthèse des MOFs ZrBDP présentés précédemment. Il est supposé que la fonction phosphonate acide du ligand se coordine de manière irréversible (dans ces conditions) au zirconium et empêche la formation du matériau cristallin.

La synthèse directe du matériau UiO-68-EAP est donc difficile à réaliser dans des conditions classiques. Dans l'hypothèse où le ligand non saponifié a une affinité plus faible vis-à-vis du zirconium, il est envisageable de synthétiser le MOF UiO-68-DEAP et d'ensuite réaliser la monosaponification du greffon par post-fonctionnalisation.

Cependant le ligand TPDC-DEAP a été synthétisé en faible quantité et ne laisse pas la possibilité de réaliser un criblage de conditions. L'essai de synthèse du MOF UiO-68-DEAP a été réalisé dans les mêmes conditions de synthèse que l'UiO-68-NH₂ soit : 100°C, 1 équivalent de ligand par rapport au zirconium, 3 mL de DMF et 30 équivalents de TFA. Pour cet essai, aucun gel n'a été observé et une poudre a précipité au bout d'un jour. L'analyse DRX de cette poudre indique que le matériau obtenu est également amorphe.

Les essais de synthèse par voie directe des MOFs UiO-68 fonctionnalisés par un amidophosphonate ne permettent pas la formation d'un matériau cristallin. La fonction amidophosphonate monosaponifiée a une trop grande affinité avec le zirconium empêchant les échanges autour du cluster avec les carboxylates. L'unique essai réalisé avec le ligand non saponifié a conduit à un matériau amorphe, mais cette fois-ci la formation de gel n'a pas été observée. Malgré ce résultat encourageant, la difficulté de synthèse du ligand TPDC-DEAP ne permet pas de réaliser un criblage de conditions plus complet. Par conséquent, une deuxième méthode de synthèse par post-fonctionnalisation a été mise en place pour la synthèse des MOFs UiO-68-EAP et UiO-68-DEAP.

2. Synthèse des MOFs UiO-68-amidophosphonate par post-fonctionnalisation

c) Synthèse du MOF UiO-68-DEAP

Pour réaliser la synthèse du MOF UiO-68-DEAP, la post-fonctionnalisation de l'UiO-68-NH₂ a été envisagée par couplage peptidique avec le greffon DEPAA. Cette réaction a été réalisée en 2016 par De Decker et *al.*, sur le MOF MIL-101(Cr) avec le CDI (Carbonyldiimidazole) comme agent de couplage.¹¹⁶ Un criblage de conditions avec le CDI et les deux meilleurs agents de couplages retenus pour la fonctionnalisation du ligand TPDC-NH₂ a été effectué à partir de l'UiO-68-NH₂ et du DEPAA.

La proportion des réactifs à utiliser, a été calculée à partir du nombre de mol expérimental en ligands dans l'UiO-68-NH₂ estimée à 55 % en masse par ATG. Par conséquent pour 30 mg de MOF, il y a 16,5 mg de ligand, soit 0,05 mmol de fonction amine (en considérant une amine par ligand).

Le pourcentage de fonctionnalisation du matériau a été évalué par RMN proton après digestion acide. Pour cela, une dizaine de milligrammes de MOF fonctionnalisé a été mis en suspension dans du DMSO-D₆, avec 50 μ L de D₂SO₄. Après 5 minutes dans une étuve à 90°C, la solution homogène a été analysée à 25°C par RMN proton. Les spectres RMN du ligand TPDC-NH₂, du MOF UiO-68-NH₂ et du MOF UiO-68-DEAP sont présentés en Figure 84.

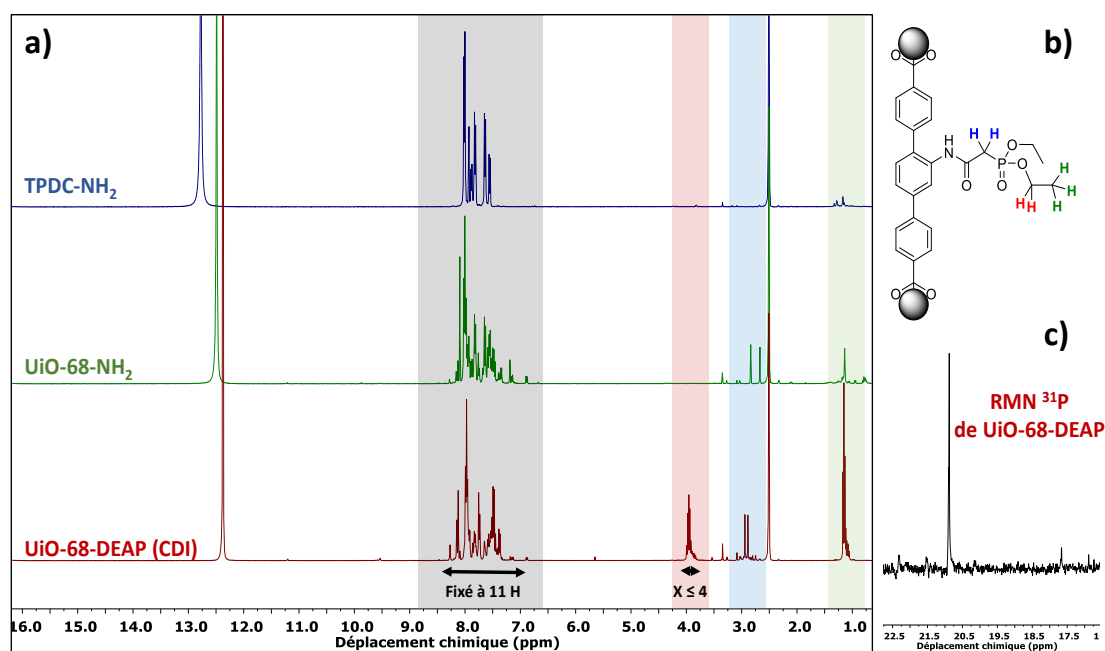


Figure 84 : a) RMN proton après digestion acide du ligand TPDC-NH₂ (bleu), du MOF UiO-68-NH₂ (vert) et du MOF UiO-68-DEAP obtenu à partir du couplage avec le CDI (rouge) b) Structure du MOF UiO-68-DEAP, les couleurs des protons sont associées aux bandes sur les spectres RMN et c) RMN du phosphore pour le MOF UiO-68-DEAP

Sur les spectres RMN sont indiqués en gris les signaux correspondant aux protons aromatiques. Pour le ligand, ces protons sont bien résolus alors que pour les deux MOFs beaucoup de pics sont présents sans multiplicité précise. Nous supposons que le massif de pics obtenus pour les MOFs est dû à la coordination partielle du ligand avec du zirconium en solution. Pour les matériaux UiO-68, l'intégration des protons aromatiques est fixée à 11 protons.

Les zones en rouge, bleu et vert, correspondent aux protons associés au greffon amidophosphonate. La RMN proton de l'UiO-68-NH₂ possède des pics inconnus dans les zones en bleu et vert qui peuvent fausser l'intégration des pics de l'amidophosphonate dans cette zone. Par conséquent afin de déterminer le pourcentage de fonctionnalisation du MOF, le quadruplet présent dans la zone rouge correspondant au CH₂ du greffon DEPAA a été choisi comme référence. Le pourcentage de fonctionnalisation du MOF correspond à l'intégration de ce pic pour 11 protons aromatiques, à comparer aux quatre protons théoriques pour un MOF 100 % fonctionnalisé. Enfin, la RMN du phosphore du MOF UiO-68-DEAP après digestion acide possède un pic majoritaire à 20,8 ppm.

Les pourcentages de fonctionnalisation obtenus à partir du criblage des conditions de couplage peptidique sont présentés dans le Tableau 26. La synthèse a été réalisée avec du DMF, dans des tubes en plastique Eppendorf® de 5 mL avec une agitation circulaire sur roue réglée à 40 rpm.

Tableau 26 : Pourcentage de fonctionnalisation des matériaux obtenus après différentes conditions de couplage peptidique sur l'UiO-68-NH₂ avec 30 mg de MOF, 4,5 mL de DMF et une agitation sur roue

Conditions	Temps de réaction	% Fonctionnalisation
4 eq COMU / 5 eq DIPEA	3 jours	13,6
4 eq CDI		20,0
4eq HOBt/4 eq DCC/5 eq DIPEA		14,5
4 eq COMU / 5 eq DIPEA	7 jours	18,3

Le criblage montre que l'agent de couplage le plus efficace est le CDI avec 20 % de fonctionnalisation. La différence de performance entre les différents réactifs est certainement liée à l'encombrement stérique des intermédiaires réactionnels. En effet, plus l'encombrement est important, plus l'accessibilité aux fonctions amines sera difficile. Le CDI avec le DEPAA forme l'intermédiaire réactionnel de plus petite taille comme montré en Figure 85.

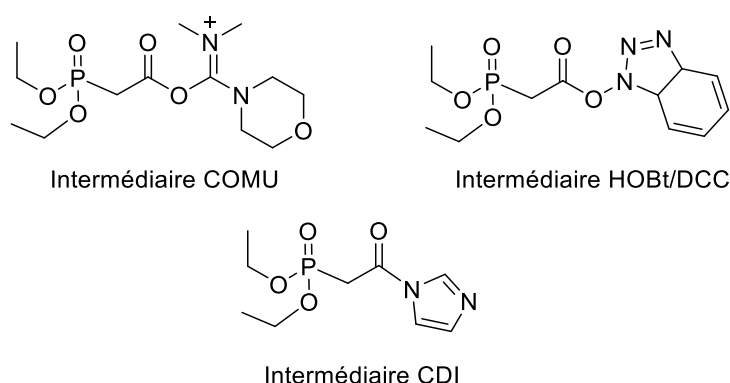


Figure 85 : Structure des intermédiaires réactionnels lors d'un couplage peptidique avec le DEPAA et les agents de couplages suivants : COMU, HOBt/DCC et le CDI

La post-fonctionnalisation avec le CDI a été réalisée sur 250 mg de matériau UiO-68-NH₂ conduisant à 210 mg de MOF UiO-68-DEAP fonctionnalisé à 30 % d'après la RMN proton. La perte de masse est associée aux pertes lors des différents lavages après synthèse. Le MOF synthétisé a été caractérisé par DRX, ATG, BET, analyse élémentaire et par ICP-AES du zirconium.

d) Synthèse du MOF UiO-68-EAP

Pour réaliser la synthèse du matériau fonctionnalisé par un amidophosphonate monosaponifié il est nécessaire de réaliser la mono saponification du greffon DEPAA ou du MOF UiO-68-DEAP. Pour cela trois réactifs de saponification ont été étudiés sur le DEPAA ; le TMSOK²⁰² (Trimethylsilanolate de potassium), TMSBr (Bromure de trimethylsilyl) et NaOH 1 mol·L⁻¹ dans l'eau. La saponification avec 2,2 équivalents de TMSOK a permis la conversion totale et sélective du DEPAA pour former l'EPAA (Acide 2-(éthoxy(hydroxy)phosphoryl)acétique). Par la suite, la synthèse de plusieurs grammes de greffon EPAA a été réalisée dans le THF à 50°C avec le TMSOK comme base (Figure 86).

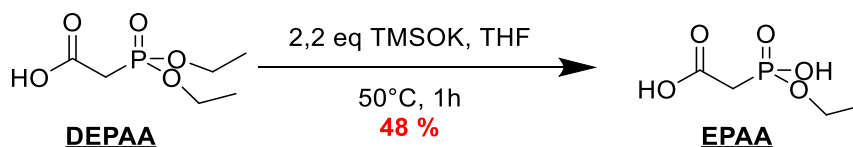


Figure 86 : Monosaponification du greffon DEPAA avec le TMSOK

La conversion du DEPAA est totale, cependant le produit pur est difficile à séparer du sel de potassium formé après acidification du milieu conduisant à un rendement final de seulement 48 %.

Pour réaliser la synthèse du MOF UiO-68-EAP, deux méthodes ont été envisagées ; soit la monosaponification du phosphonate sur l'UiO-68-DEAP ou le couplage peptidique sur le MOF UiO-68-NH₂ avec le greffon EPAA :

- **Monosaponification du MOF UiO-68-DEAP :** Les conditions de monosaponification optimisées sur le greffon ont été utilisées pour la saponification de l'UiO-68-DEAP avec un et cinq équivalents de TMSOK par rapport aux 30 % de ligands fonctionnalisés dans le MOF. L'utilisation de cinq équivalents de TMSOK a provoqué la destruction complète du MOF UiO-68-DEAP après seulement un jour de contact. Pour les conditions avec un seul équivalent, la RMN proton après digestion acide, après trois jours de temps de réaction, démontre que la saponification a échoué.
- **Couplage sur l'UiO-68-NH₂ avec l'EPAA :** La synthèse du matériau UiO-68-EAP a été réalisée par couplage peptidique entre l'UiO-68-NH₂ et le greffon EPAA avec le CDI comme agent de couplage. A partir de 250 mg de matériau UiO-68-NH₂, seulement 150 mg de MOF UiO-68-EAP fonctionnalisés à 95 % d'après la RMN proton ont été obtenus. Cette fois ci, la perte de masse est trop importante pour être uniquement associée aux lavages du MOF, il y a certainement une partie du matériau qui a été détruite lors de la synthèse. L'UiO-68-EAP a été caractérisé par DRX, ATG, MEB, analyse élémentaire et en ICP du zirconium et phosphore. La faible quantité obtenue ne permet pas de réaliser toutes les caractérisations nécessaires et de réaliser l'ensemble des tests d'extraction, par conséquent des analyses comme la BET n'ont pas été effectuées.

3. Caractérisation des matériaux UiO-68-DEAP et UiO-68-EAP

a) DRX poudre des matériaux

Les analyses DRX poudre sur les deux matériaux amidophosphonate obtenus par post-fonctionnalisation sont présentées et comparées avec celle de l'UiO-68-NH₂ en Figure 87.

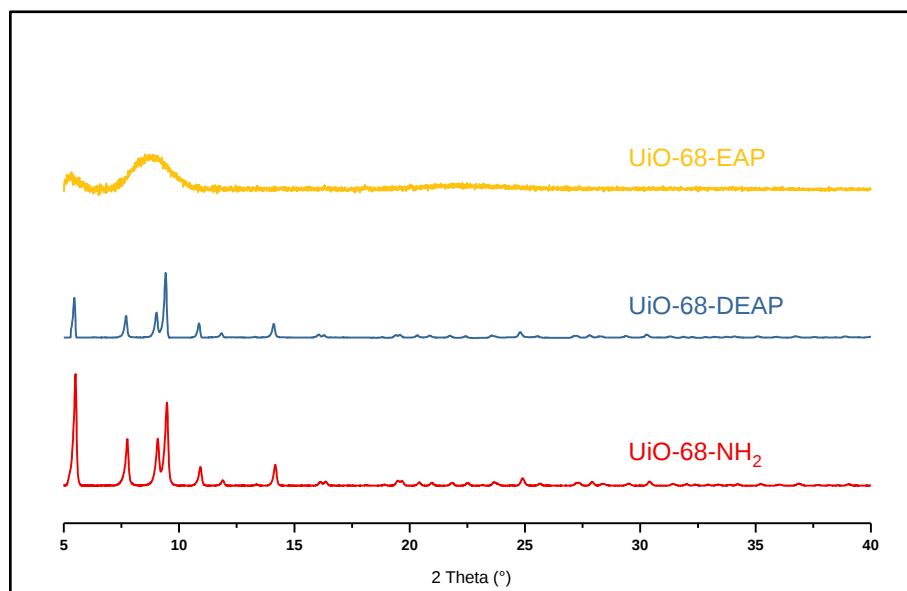


Figure 87 : Comparaison des diffractogrammes DRX poudre des matériaux UiO-68-EAP et UiO-68-DEAP avec l'UiO-68-NH₂

La post-fonctionnalisation de l'UiO-68-NH₂ avec le greffon DEPAA n'influence pas la cristallinité du MOF d'après l'analyse DRX. En revanche, pour le matériau UiO-68-EAP, seulement deux pics larges et peu intenses dans les zones des pics principaux du MOF UiO-68-NH₂ ont été observés. Il semblerait que la cristallinité du matériau monosaponifié ait été fortement altérée par la fonctionnalisation. Cela va dans le sens de la perte de masse observée suggérant qu'une partie du matériau ait été détruit lors de la réaction de couplage peptidique.

b) *Evaluation des défauts de ligands*

ATG

Les profils ATG des matériaux UiO-68-DEAP(30%), UiO-68-EAP(95%) ainsi que celui de l'UiO-68-NH₂ sont présentés en Figure 88.

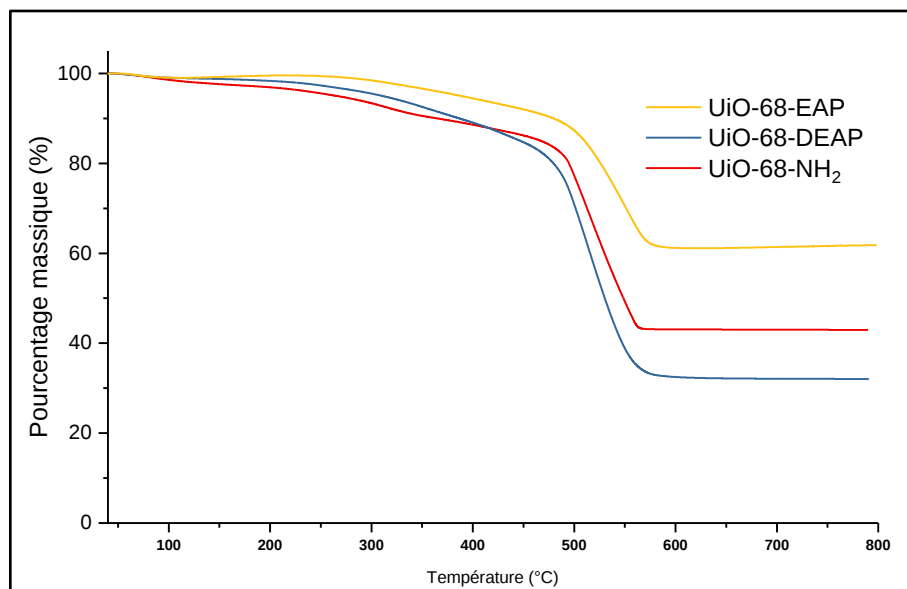


Figure 88 : Profils ATG des MOFs fonctionnalisés par un amidophosphonate comparé à l'UiO-68-NH₂

La principale différence entre les trois profils ATG est observée dans la zone de décomposition du ligand entre 250°C (MOF désolvaté) et 470°C (destruction de la structure) correspondant à la rupture des liaisons faibles du ligand. La perte de masse dans cette zone ramenée à la masse totale en ligand est de 26 % pour l'UiO-68-DEAP, 24 % pour UiO-68-EAP et 18 % UiO-68-NH₂. Cette perte indique qu'il y a plus de liaisons sensibles à cette température dans les MOFs après fonctionnalisation, confirmant l'ajout du greffon à la structure.

Le nombre de ligands par cluster de zirconium a été calculé par la même méthode que pour les amines tertiaires et les résultats sont présentés dans le Tableau 27.

Cependant pour ces matériaux le résidu ATG est différent de celui des MOFs amine. En effet, le phosphore en ATG ne forme pas de gaz à haute température mais plutôt des oxydes de phosphores solides. La structure exacte du résidu après analyse n'a pu être déterminée, cependant nous savons que le zirconium et le phosphore seront sous leur forme la plus oxydée, soit Zr(IV) et P(V). Par conséquent, en considérant que le phosphore et le zirconium ne réagisse pas entre eux, le résidu sera de formule brute ZrO₂, xPO_{2,5} avec x dépendant du taux de fonctionnalisation.

Tableau 27 : Calculs du nombre de ligands par cluster pour les matériaux fonctionnalisés par un amidophosphonate

	Masse molaire moyenne du ligand (g.mol ⁻¹)	%Initial de MOF	%Résidu	%Ligands théorique (ATG)	%Ligands expérimental (ATG)	Nombre de ligands/cluster
UiO-68-NH₂	331,3	96 ± 5	43 ± 5	72	55	4,6 ± 0,5
UiO-68-DEAP	384,8	97 ± 5	33 ± 5	71	66	5,5 ± 0,4
UiO-68-EAP	481,4	99 ± 5	61 ± 5	65	38	3,5 ± 0,6

Le nombre de ligands par cluster pour le MOF UiO-68-DEAP est plus élevé que pour l'UiO-68-NH₂, mais les valeurs restent proches étant donné les incertitudes estimées. De plus, deux lots différents de matériaux UiO-68-NH₂ ont été utilisés pour la fonctionnalisation et pour l'analyse ATG.

Concernant le MOF UiO-68-EAP, le nombre de ligands moyen par cluster est faible soit, entre 3,5 et 4 ligands. Il semblerait que la fonctionnalisation provoque la perte d'au moins un ligand par rapport au MOF initial UiO-68-NH₂. Afin de confirmer ces résultats, l'analyse élémentaire et l'ICP-AES du zirconium après minéralisation ont été effectués sur les MOFs amidophosphonate. Les résultats des deux analyses sont présentés dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Résultats des analyses élémentaires et de l'ICP du zirconium et du phosphore pour les MOFs fonctionnalisés par un amidophosphonate (Exp = valeur expérimentale, Th = valeur théorique)

		ICP du zirconium et phosphore (± 10 %)				Analyse élémentaire					
	Minéralisation	%Zr		% P		%C (<1 %)		%H (± 3 %)		%N (± 5 %)	
		Exp	Th	Exp	Th	Exp	Th	Exp	Th	Exp	Th
UiO-68-NH₂	HNO ₃ /H ₂ O ₂ puis HF	17,4	20,6	0,1	0	39,8	54,1	2,1	3,2	17,4	20,6
UiO-68-DEAP		17,4	18,7	1,7	1,9	44,4	52,9	3,2	3,3	2,8	2,9
UiO-68-EAP	HNO ₃ /H ₂ O ₂ puis HF - incomplète	13,4	15,4	1,0	5,2	29,8	48,5	2,6	3,4	1,6	2,4

Les pourcentages massiques obtenus par analyse élémentaire et par ICP du zirconium/phosphore sont conforme aux valeurs théoriques calculées pour le matériau UiO-68-DEAP fonctionnalisé à 30 %.

En revanche, à l'image des observations ATG, l'analyse élémentaire du matériau UiO-68-EAP démontre un défaut en ligand important avec des écarts considérables entre les valeurs calculées et expérimentales estimées par analyse élémentaire. Pour les analyses ICP, la minéralisation du MOF est incomplète, par conséquent les pourcentages expérimentaux en zirconium et phosphore ne sont pas fiables.

Le nombre de ligands par cluster a été calculé en combinant ces deux méthodes et les résultats sont présentés dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Calcul du nombre de ligands par cluster à partir de l'analyse élémentaire et l'ICP du Zr pour les MOFs fonctionnalisés par un amidophosphonate

	Ratio ligands/cluster					
	%C $\pm$ 0,05		%H $\pm$ 0,1		%N $\pm$ 0,1	
	Méthode directe	Méthode corrigée	Méthode directe	Méthode corrigée	Méthode directe	Méthode corrigée
UiO-68-NH₂	4,4	5,2	2,7	3,7	4,0	4,7
UiO-68-DEAP(30%)	5,5	5,9	5,6	6,0	5,7	6,1
UiO-68-EAP(95%)	3,4	-	4,1	-	3,7	-

Le nombre de ligands par cluster calculé par ces méthodes est légèrement supérieur à celui calculé par ATG comme pour les matériaux fonctionnalisés par une amine tertiaire. Le MOF UiO-68-DEAP ne possède pas de défauts supplémentaires par rapport au MOF UiO-68-NH₂, au contraire il semblerait qu'il y ait plus de ligands par cluster après la fonctionnalisation. Le matériau utilisé pour l'analyse et la post fonctionnalisation provient de deux lots différents ce qui justifie cet écart.

L'analyse élémentaire et l'ICP du zirconium confirment que le nombre de ligands par cluster est plus faible pour le matériau UiO-68-EAP que pour UiO-68-NH₂. Nous estimons qu'au moins un ligand par cluster a été échangé par une molécule d'EPAA, justifiant ainsi le pourcentage de fonctionnalisation bien plus élevé que pour le matériau UiO-68-DEAP pour des conditions de fonctionnalisation similaires.

c) Morphologie et porosité

Microscopie électronique à balayage

Les deux matériaux fonctionnalisés par un groupement amidophosphonate ont été analysés par microscopie électronique à balayage dans les mêmes conditions expérimentales que pour les amines tertiaires. L'objectif de cette caractérisation est de vérifier que la poudre cristalline obtenue possède une morphologie similaire au MOF UiO-68-NH₂. Les clichés MEB pour les trois matériaux, UiO-68-NH₂, UiO-68-DEAP et UiO-68-EAP sont présentés en Figure 89.

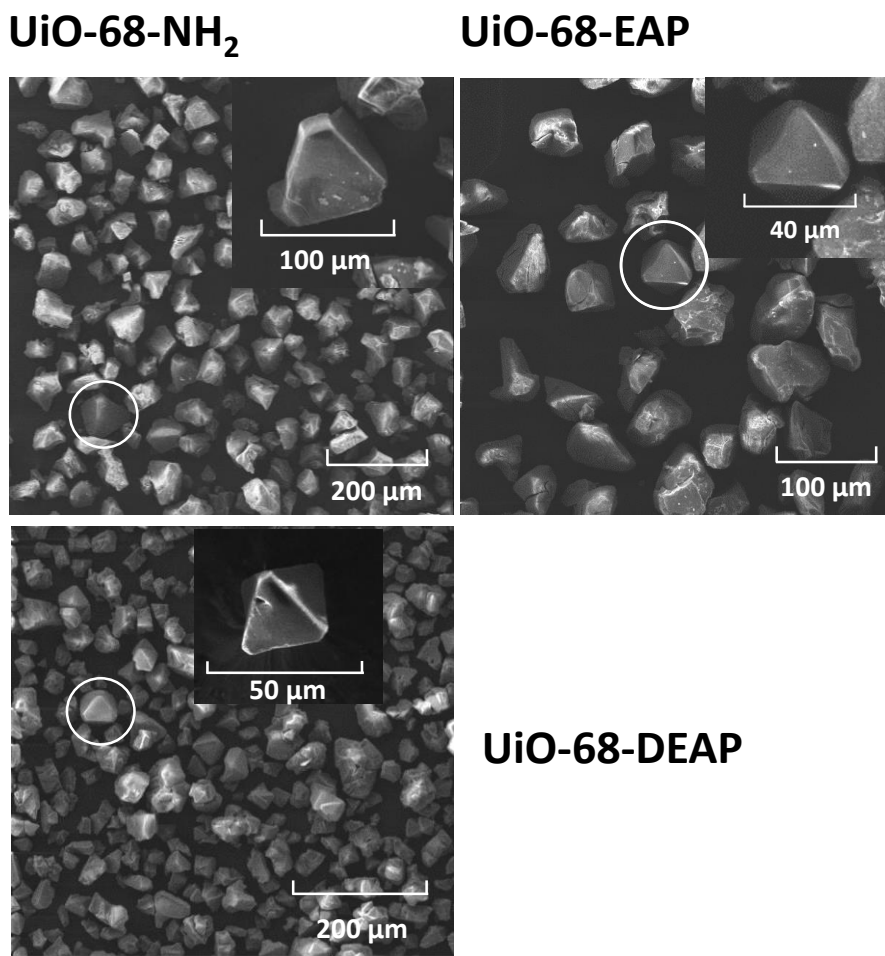


Figure 89 : Clichés MEB des matériaux UiO-68-NH₂, UiO-68-DEAP et UiO-68-EAP

Après fonctionnalisation, la population de particules est homogène mais la taille des cristaux est deux fois plus petite pour les MOFs UiO-68-EAP et UiO-68-DEAP ($\approx 40-50 \mu\text{m}$) que pour UiO-68-NH₂ ($\approx 100 \mu\text{m}$). Cependant des formes similaires à l'UiO-68-NH₂ et même des cristaux parfaitement organisés sont encore présents pour les deux MOFs amidophosphonates. Par conséquent, nous supposons que l'altération de la cristallinité de l'UiO-68-EAP est partielle et aléatoire.

Adsorption d'azote

L'analyse d'adsorption d'azote a été réalisée uniquement sur le matériau UiO-68-DEAP. L'analyse n'a pas été effectuée sur le MOF UiO-68-EAP car il ne restait pas assez de masse de matériau pour faire l'analyse d'adsorption d'azote.

Le profil d'isotherme d'adsorption du MOF UiO-68-DEAP est similaire à celui de l'UiO-68-NH₂, soit de type I d'après la nomenclature IUPAC.¹⁹¹ La surface spécifique du MOF UiO-68-DEAP ($2382 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) est plus faible que celle calculée pour l'UiO-68-NH₂ ($2935 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) confirmant l'encombrement stérique induit par la fonctionnalisation. Les dimensions des pores ($20,5 \text{ \AA}$ par BET) et la surface spécifique de l'UiO-68-DEAP sont très proches de celles de l'UiO-68-NMe₂.

d) Caractérisation par FT-IR du MOF UiO-68-DEAP

Le matériau UiO-68-DEAP a été caractérisé par FT-IR et le spectre IR obtenu a été comparé au MOF UiO-68-NH₂ en Figure 90.

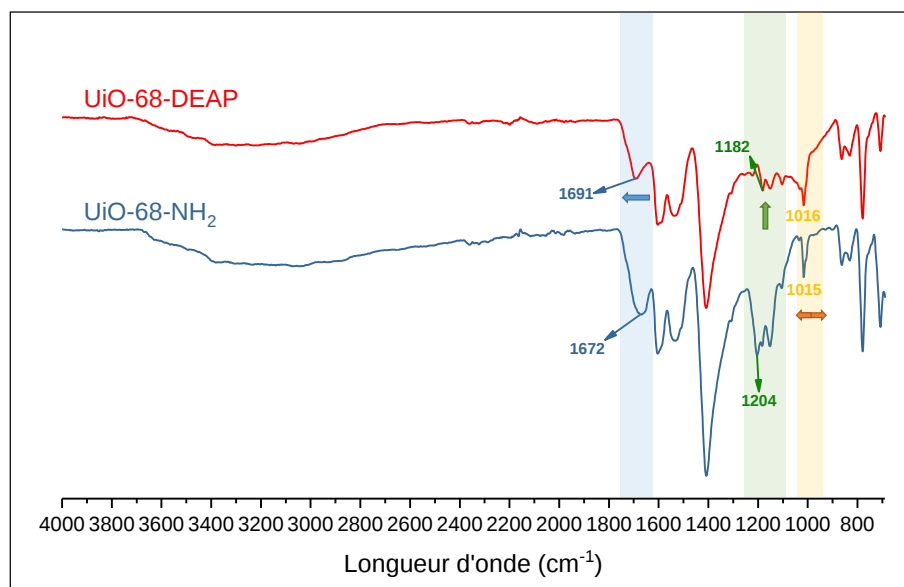


Figure 90 : Spectre IR du matériau UiO-68-DEAP comparé au matériau UiO-68-NH₂

La comparaison des spectres IR a démontré trois différences principales entre l'UiO-68-DEAP et l'UiO-68-NH₂. La première à 1690 cm⁻¹ (en bleu) correspond au déplacement de la bande C=C de 20 cm⁻¹, certainement associé au changement de la densité électronique du phényle central induit par le greffage de la fonction. L'intensité des pics correspondant à l'amine primaire aux environs de 1200 cm⁻¹ diminue et certains pics ont même disparu. Enfin à 1016 cm⁻¹, le pic est plus large après la fonctionnalisation, laissant supposer l'apparition d'une nouvelle bande pouvant correspondre à l'élongation P-O-C asymétrique.¹⁹²

D. Conclusion générale sur la synthèse et la caractérisation de matériaux de type UiO fonctionnalisés

Des calculs théoriques sur la structure des MOFs type UiO ont été réalisés afin de choisir le matériau le plus adéquat pour extraire l'uranium à l'intérieur des pores. Pour cela, une fonction amine tertiaire a été ajoutée à la charpente des structures UiO théoriques, permettant d'identifier deux MOFs potentiellement intéressants pour l'extraction de l'uranium : l'UiO-68 et l'UiO-69. Cependant, seulement le plus grand de la famille (l'UiO-69), est de taille suffisante pour extraire l'uranium dans les deux types de porosités (octaédrique et tétraédrique).

Par la suite, les matériaux UiO-68-NH₂, UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂, UiO-68-DEAP et UiO-68-EAP et leurs ligands associés ont été synthétisés. Les matériaux fonctionnalisés par une amine tertiaire ont été préparés par voie directe avec le ligand déjà fonctionnalisé. Ensuite, les matériaux ont été caractérisés par des techniques structurales (DRX, BET, ATG et MEB), spectroscopiques (FT-IR et RMN) et analytiques (ICP-AES et analyse élémentaire). Ces caractérisations indiquent que les MOFs fonctionnalisés par une amine tertiaire possèdent tous un défaut de ligands moyen variant de 0,5 à un ligand sur les six théoriques coordonnés au cluster de zirconium.

Les matériaux amidophosphonates ont été préparés par la post-fonctionnalisation par couplage peptidique de l'UiO-68-NH₂. La synthèse du MOF avec la fonction amidophosphonate non saponifiée (UiO-68-DEAP) a été effectuée avec une fonctionnalisation de 30%. Les caractérisations par DRX, analyse élémentaire, ATG et ICP-AES du zirconium et phosphore confirment que le matériau a été obtenu sans altération de la structure et de la cristallinité. En revanche, la post-fonctionnalisation du MOF UiO-68-NH₂ par le greffon monosaponifié (EPAA) semble avoir fortement modifié la structure du matériau et surtout sa cristallinité. De plus, une perte de masse conséquente après la réaction de fonctionnalisation a été observée et la DRX confirme que la cristallinité du matériau a été fortement altérée. Enfin, le nombre de ligand par cluster est plus faible pour l'UiO-68-EAP que pour UiO-68-NH₂. Nous supposons qu'au moins un ligand par cluster a été remplacé par un greffon monosaponifié.

Le chapitre suivant discute des performances d'extraction des matériaux envers l'uranyle en milieu sulfate. La capacité d'extraction des matériaux UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP a été évaluée en fonction du temps de contact entre le matériau et la solution d'uranium, de la concentration initiale en uranium, du pH de la solution et de la concentration en anions. Ensuite, des études de sélectivité et de désorption ont été réalisées dans les conditions d'extractions les plus performantes et également celles simulant les conditions industrielles. Enfin, les matériaux chargés en uranium ont été analysés par diverses techniques de caractérisations structurales et spectroscopiques afin d'essayer de comprendre les mécanismes d'extraction de l'uranium et l'influence de l'uranyle extrait sur la structure cristalline.

IV. Extraction de l'uranium (VI) avec des MOFs fonctionnalisés

A. Notions introductives et protocole d'extraction

1. Evaluation de la capacité d'extraction en uranium(VI)

a) Méthode de calcul

Dans la littérature, les performances d'extraction de l'uranium pour un matériau de type MOF sont souvent définies par la capacité d'extraction (q_U) exprimée en milligrammes ou milimoles d'uranium extrait par gramme de matériau. Cette grandeur peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$q_U = C_{U \text{ extrait}} \frac{V}{m} \quad (20)$$

Avec :

- q_U la capacité d'extraction en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
- $C_{U \text{ extrait}}$ la concentration en uranium extrait en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
- V = volume de la solution initiale en uranium en L
- m = masse de MOF en mg

La valeur q_U permet de comparer les performances d'extraction pour un même matériau en fonction de différents paramètres (cinétique, pH, isotherme d'adsorption). Cependant pour comparer plusieurs matériaux entre eux, avec des masses molaires et un nombre de ligands variables en fonction de chaque MOF, cette valeur n'est pas adaptée. Par conséquent il est nécessaire d'évaluer la capacité d'extraction en fonction du nombre de fonctions de coordination, de sites de coordination ou encore du nombre de ligands par MOF.

Afin d'exprimer la capacité d'extraction en fonction du nombre de fonctions de coordination, il est nécessaire que le matériau soit fonctionnalisé de façon homogène. Pour les MOFs fonctionnalisés par une amine, cette expression est adaptée puisque ces MOFs ont été synthétisés par voie directe (en partant d'un ligand comprenant déjà la fonction amine) et donc fonctionnalisés à 100 %. En revanche pour les matériaux amidophosphonate, synthétisés par post-fonctionnalisation, deux fonctions potentiellement extractantes sont présentes sur le MOF : la fonction greffée et l'amine primaire qui n'a pas réagi. Il est difficile de quantifier la participation d'une ou l'autre de ces fonctions et donc d'exprimer la capacité d'extraction en fonction de la fonction amidophosphonate.

Pour calculer la capacité d'extraction en fonction du nombre de sites de coordination, il est nécessaire que les sites de coordinations soient parfaitement définis. Dans le cas des MOFs, il est possible d'estimer le nombre de sites de coordination théoriques en considérant la présence d'un site de coordination pour chaque pore de la maille cristalline. Cependant, l'accès à cette porosité est limité par la diffusion de l'uranyle dans la structure et donc des molécules peuvent s'adsorber à la surface lors de cette étape. Il est donc difficile d'exprimer la capacité d'extraction en fonction du nombre de sites, puisque l'ensemble de la structure est un potentiel site de coordination.

En revanche, il est possible d'exprimer la capacité d'extraction en fonction du nombre de ligands puisque ces valeurs ont été mesurées par ATG et par l'analyse élémentaire (présentés dans le chapitre 3 de ce manuscrit). Ainsi, pour permettre la comparaison des MOFs entre eux, la capacité d'extraction

(q'_U exprimée en mmol d'uranium extrait par mol de ligand) sera calculée en fonction du nombre de ligands expérimentaux à partir de l'équation ci-dessous.

$$q'_U = q_U \frac{M_{MOF}}{M_U N_{Ligands}} = q_U \cdot F \quad (21)$$

Avec :

- q_U = la capacité d'extraction en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
- $N_{Ligands}$ = la moyenne du nombre de ligands déterminés par ATG et analyse élémentaire
- M_{MOF} = la masse molaire du MOF calculée à partir du nombre de ligands
- F = le facteur reliant q_U exprimée en mg d'uranium extrait par g de MOF à q'_U exprimée en mmol d'uranium extrait par mol de ligand

Les valeurs du facteur F permettant la conversion de q_U à q'_U ainsi que les masses molaires et le nombre de ligands expérimentaux sont présentés dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Calculs du facteur permettant la conversion de q_U à q'_U

	M_{MOF} expérimentale ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	N_{Ligand} expérimental	Facteur F
UiO-68-NH ₂	2265,36	4,8	1,98
UiO-68-NMe ₂	2508,17	5,1	2,07
UiO-69-NMe ₂	3026,91	5,4	2,36
UiO-68-EAP	2428,73	3,7	2,76

L'UiO-68-EAP est le matériau possédant le facteur correctif le plus important à cause d'un défaut de ligand important, suivi par l'UiO-69-NMe₂ qui possède une masse molaire élevée.

b) Mesure de la concentration en uranium extrait

Les tests d'extraction ont été effectués par batch sous air. Afin de déterminer la concentration en uranium extrait, deux méthodes ont été mises en place. La première consiste à faire la différence entre la concentration en uranium dans la solution initiale et celle dans le surnageant (solution après extraction). Cependant, pour que la valeur calculée soit fiable, la concentration en uranium dans le surnageant doit être au moins 10 % plus faible que la concentration en uranium initiale.

La seconde méthode consiste à réaliser la minéralisation du MOF après extraction et de mesurer la concentration en uranium dans la solution de minéralisation. Cependant, il est compliqué de s'affranchir de la perte de matériau entre la filtration de la suspension et la minéralisation. Par conséquent, la masse de MOF minéralisée sera inférieure à celle initialement pesée et donc les capacités d'extraction seront sous estimées.

Pour minéraliser les MOFs, la suspension d'uranium après extraction a été filtrée sous vide pendant 10 minutes sur un filtre PES (polyethersulfone). La poudre obtenue a été récupérée et placée dans un réacteur autoclave en téflon avec 8 mL d'un mélange HNO₃/H₂O₂ (1/1) qui a été chauffé par micro-onde jusqu'à 200°C pendant une heure. La solution de minéralisation a été récupérée et filtrée

dans le but d'éliminer le résidu oxyde de zirconium restant (confirmé par analyse DRX et MEB-EDX). L'adsorption de l'uranium sur le filtre PES a été contrôlée par analyse ICP-AES, démontrant que le filtre n'adsorbe pas d'uranium.

Dans le but de mesurer précisément la concentration en uranium extrait, les deux méthodes analytiques ont toujours été appliquées. Par conséquent, le matériau après extraction a été minéralisé à chaque fois sauf pour les tests d'extraction dédiés aux analyses. Les valeurs des capacités d'extraction exploitées dans ce manuscrit ont été presque exclusivement celles mesurées dans la solution de minéralisation sauf pour les capacités d'extraction élevées où la méthode par différence est plus précise.

2. Mise en place et optimisation du protocole d'extraction

L'extraction de l'uranium par les MOFs a été étudiée à plusieurs reprises dans la littérature mais les protocoles d'extractions ne sont que rarement détaillés. A notre connaissance, l'ensemble des tests d'extraction de l'uranium avec des MOFs ont été réalisés par batch. Cependant, le système d'agitation, la masse de MOF utilisée par batch et surtout le ratio m/V (masse de MOF en mg ramené au volume de solution en mL) varient entre chaque auteur. Par conséquent, dans le but de mettre en place un protocole d'extraction efficace et fiable, l'ensemble de ces paramètres ont été optimisés avec le matériau UiO-68-NMe₂.

La masse de matériau utilisée pour les tests d'extraction a été pesée avec une balance de précision ($\pm 10^{-5}$ g). En considérant les difficultés expérimentales et la précision de la balance, la masse minimale de MOF à utiliser est de 1 mg. Par conséquent, pour les test d'extraction des tubes de 5 mL en plastique ont été utilisés, permettant des acquisition de données avec un ratio m/V minimal de 0,2, sachant que dans littérature le ratio m/V varie de 0,25¹⁰² à 1¹¹⁴.

a) Choix du système d'agitation

Au laboratoire deux systèmes d'agitations sont à notre disposition, soit une agitation orbitale sur une plateforme ou une agitation par retournement sur une roue.

L'appareil utilisé pour l'agitation orbitale présente l'avantage d'être thermostaté, cependant pour éviter l'accumulation du MOF au fond du tube, il est nécessaire de travailler à forte agitation. Les premiers essais d'extraction avec une solution d'uranium à pH 2 et une agitation orbitale réglée à 2000 rpm ont démontré que ce système provoquait l'apparition d'un surnageant blanc. Il semblerait que les frottements des particules en suspension provoquent la dégradation mécanique du MOF, alors que pour une agitation par retournement, aucune détérioration n'a été observée (même à rotation maximale). La suspension dans le tube est parfaitement homogène même après 24 heures de contact avec une solution à pH 2, cependant le système ne permet pas d'études en fonction de la température. Le système d'agitation par retournement a été préféré afin de préserver la structure du matériau et la vitesse d'agitation a été fixée à 40 rpm pour l'ensemble des tests suivants.

b) Optimisation du ratio m/V

Afin de choisir le ratio m/V le plus adapté pour l'extraction de l'uranium en milieu sulfate, plusieurs tests ont été réalisés avec le MOF UiO-68-NMe₂ à partir de différents ratios. Pour ces essais, une solution d'uranium à pH 2, concentrée à 500 mg·L⁻¹ avec la présence de 1,5 mol·L⁻¹ de sulfate a été utilisée. Alors, 5 mL de cette solution ont été contactés pendant une heure avec une masse initiale de MOF variant de 2,5 mg à 50 mg. Les capacités d'extraction ont été mesurées dans la solution de minéralisation et la variation de q_u en fonction du ratio m/V est reportée en Figure 91.

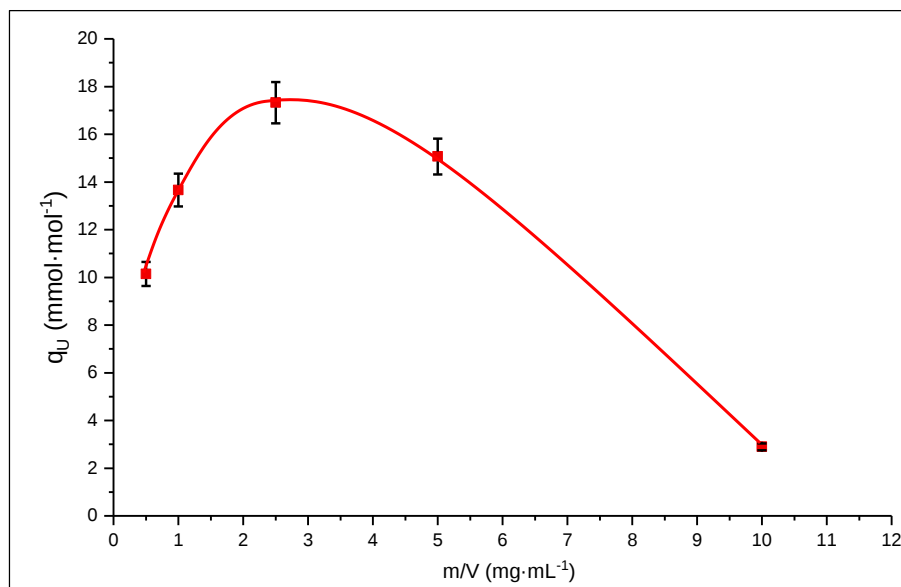


Figure 91 : Influence du ratio m/V sur l'extraction de l'uranium pour l'UiO-68-NMe₂

Les performances d'extraction avec le MOF UiO-68-NMe₂ sont optimales pour un ratio m/V de 2,5. Pour un m/V de 10, la suspension de MOF dans la solution d'uranium est extrêmement hétérogène et l'agitation est inefficace, justifiant la faible capacité d'extraction en comparaison des autres ratios. Pour la suite de l'étude, un ratio $m/V = 1$ sera utilisé, permettant de réaliser plus d'acquisitions de données avec un même lot de MOF, tout en restant dans des conditions d'extraction proche de la littérature ($m/V \leq 1$).

c) *Evaluation de l'incertitude de mesure sur les capacités d'extraction*

Dans le but d'évaluer les incertitudes relatives sur les valeurs des capacités d'extraction, un test d'extraction a été reproduit plusieurs fois dans les mêmes conditions. Pour cela 5 mL d'une solution d'uranium ($C_U = 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$) a été contactée avec 5 mg de MOF pesés avec précision, puis la capacité d'extraction a été évaluée après minéralisation du matériau. L'incertitude relative calculée est de 2,2 % pour une capacité d'extraction moyenne de $39,7 \text{ mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour un même lot de MOF. Pour l'ensemble de l'étude nous avons choisi de prendre une incertitude relative de 5 % pour deux raisons : l'utilisation du facteur correctif dépendant des analyses ATG et AE pour le calcul de q'_U et les variations intrinsèques aux différents lots de matériaux.

d) *Conclusion sur l'optimisation du protocole d'extraction*

L'optimisation du protocole d'extraction a permis l'évaluation fiable de la capacité d'extraction de l'uranium avec des MOFs type UiO. Le protocole retenu pour l'ensemble des tests d'extraction (excepté pour les essais dédiés à l'analyse où la masse initiale de MOF est plus importante) est le suivant :

- Séchage du matériau pendant une nuit sous vide ;
- Pesée de précision de 5 à 5,5 mg de MOF dans un tube de 5 mL en plastique (10 mg dans un tube de 10 mL pour les spectres FT-IR et l'analyse MEB, 50 mg dans un tube de 50 mL pour l'analyse DRX) ;

- Pré-équilibration de 30 minutes avec une solution acide avec un pH identique à celui de la solution d'extraction ;
- Centrifugation et élimination du surnageant ;
- Contact avec la solution d'uranium pendant un temps donné ;
- Minéralisation du MOF ;
- Filtration sous vide pendant 10 minutes de la suspension ;
- Analyse de la concentration en uranium extrait par ICP-AES à partir de la solution de minéralisation et/ou du surnageant.

La solution d'uranium de référence est composée de : $C_U = 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 2, $[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Des acquisitions de données pour les 3 MOFs fonctionnalisés : UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP ont été réalisées et sont présentées dans les chapitres suivants. Le matériau UiO-68-NH₂ sera également étudié comme référence pour la variation du pH. Enfin, concernant le MOF UiO-68-EAP moins de tests d'extractions ont été réalisés car la masse de matériau synthétisée ne permettait pas de réaliser autant de manipulations que pour les MOFs fonctionnalisés par une amine tertiaire.

Les compositions des solutions d'extractions sont présentées en Annexe 5 et 6. Les données numériques d'extractions sont présentées en Annexe 7 pour l'ensemble des tests décrits dans la suite de ce chapitre.

B. Acquisition de données d'extraction en fonction de la cinétique et de la concentration en uranium

1. Cinétique d'extraction

a) Profils des cinétiques d'extraction

La cinétique d'extraction de l'uranium(VI) a été étudiée pour les matériaux UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP. Pour cela, les MOFs ont été suspendus dans une solution d'uranium ($C_U = 1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et pH 2) avec un temps de contact variant de 0,5 à 24 heures. Les profils d'extraction exprimant la variation de la capacité d'extraction en mmol d'uranium extrait par mol de ligand en fonction du temps sont présentés en Figure 92.

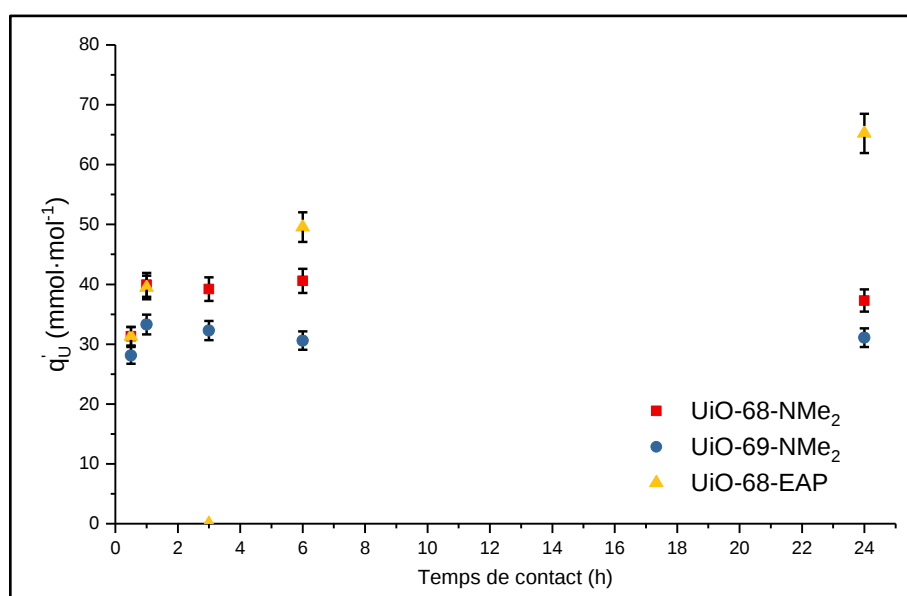


Figure 92 : Cinétique d'extraction pour les MOFs UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP

Pour commencer, les capacités d'extraction de l'uranium en milieu sulfate pour les trois MOFs (14 à 25 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) sont bien en dessous des performances obtenues pour l'extraction de l'uranium avec des MOFs. En effet, la moyenne des capacités d'extraction de l'uranium dans l'eau (tout pH confondus) avec les 22 MOFs de la littérature est de 217 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Cela confirme que l'extraction en milieu sulfate est plus délicate que dans les milieux non complexants décrits dans la littérature. En revanche, les capacités d'extraction pour les trois MOFs sont comparables aux capacités obtenues pour des silices hybrides utilisées pour l'extraction de l'U(VI) en milieu sulfate.^{203,204}

Concernant la cinétique d'extraction, il est constaté que les capacités d'extraction (en $\text{mmol} \cdot \text{mol}^{-1}$) après 30 minutes de temps de contact sont similaires pour les trois matériaux, ensuite deux profils différents sont observés.

Dans le cas des MOFs fonctionnalisés par des amines, l'équilibre cinétique est atteint en une heure avec une capacité d'extraction plus élevée pour l'UiO-68-NMe₂.

La taille des cristaux de l'UiO-69-NMe₂ étant en moyenne deux fois plus importante par rapport à l'UiO-68-NMe₂, la surface d'échange est sensiblement réduite, donc moins d'interactions sont possibles entre l'uranium et les fonctions extractantes en surface. De plus, la poudre cristalline d'UiO-69-NMe₂ semble plus hydrophobe et forme des agglomérats en solution, diminuant encore plus la surface d'échange. Dans ce cas, si l'uranium ne diffuse pas dans la structure UiO-68-NMe₂ sera plus performant pour l'extraction en surface, comme observé dans ces conditions.

La cinétique d'extraction pour ces deux matériaux est similaire aux MOFs de la littérature dont les équilibres cinétiques sont généralement atteints entre 1 et 5 heures. L'équilibre cinétique le plus rapide recensé dans la littérature est de cinq minutes avec le MOF Zn(BTC).¹⁰⁹

Concernant le MOF fonctionnalisé avec l'amidophosphonate, l'équilibre cinétique n'est pas atteint même après 24 heures de contact. Afin d'atteindre cet équilibre, le MOF UiO-68-EAP devrait être étudié sur des temps de contact plus importants. Cependant, la stabilité des MOFs type UiO a été vérifiée jusqu'à seulement 24 heures dans ces conditions d'extraction et donc la stabilité du matériau n'est pas assurée. Un test supplémentaire sur 48 heures a tout de même été réalisé avec l'UiO-68-NMe₂ confirmant l'altération de la stabilité des MOFs UiO avec une diminution de la capacité d'extraction de 23 % après 48 heures de temps de contact, par rapport à la valeur obtenue après 24 heures.

b) Corrélation des profils cinétiques avec les modèles cinétiques

Afin de mieux appréhender les mécanismes d'extraction de l'uranium, les données expérimentales ont été corrélées avec quatre modèles cinétiques : les modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre, le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris.

Le modèle cinétique de pseudo-premier a été mis en place pour l'adsorption du sodium sur des zéolites organiques synthétiques.²⁰⁵ Ce modèle n'est que très rarement adapté pour l'adsorption avec des MOFs mais est très souvent comparé au modèle cinétique de pseudo-second ordre. Ce dernier est utilisé lorsque la cinétique d'extraction est dirigée par de la chimisorption.

Le modèle d'Elovich décrit l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide sans phénomène de désorption.²⁰⁶ Alors, la cinétique d'adsorption décroît avec l'augmentation de l'épaisseur de molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant. A l'image du modèle de pseudo-second ordre, le modèle d'Elovich décrit des phénomènes de chimisorption et n'est pas influencé par la taille des particules.²⁰⁷

Enfin, le modèle de Weber et Morris est utilisé pour caractériser les phénomènes de diffusion de molécules entre les particules solides et même dans les pores d'un matériau.²⁰⁸ La cinétique d'adsorption est dépendante de la vitesse de diffusion des molécules adsorbées jusqu'au site d'adsorption.

Les modèles d'Elovich et de Weber et Morris sont rarement utilisés pour caractériser les cinétiques d'adsorption de l'uranium avec des MOFs. Les équations associées aux quatre modèles et les paramètres cinétiques sont reportés dans le Tableau 31.

Tableau 31 : Equations et paramètres des modèles cinétiques

Modèle	Equation	Paramètres
pseudo cinétique de premier ordre	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	k_1 = constante cinétique (min^{-1})
pseudo cinétique de second ordre	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	k_2 = constante cinétique ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	α = Vitesse d'adsorption initiale ($\text{mmol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) β = Constante associée à la surface de molécule adsorbée ($\text{mol} \cdot \text{mmol}^{-1}$)
Weber et Morris	$q_t = K_{id} t^{0,5} + C$	K_{id} = Constante de diffusion intraparticulaire ($\text{mmol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-0,5}$) C = Constante associée à l'épaisseur adsorbée ($\text{mmol} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Les valeurs des paramètres cinétiques et des coefficients de corrélations sont présentées dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Corrélation des données de cinétique d'extraction avec les modèles cinétiques

	$q_e \text{ (exp)}$	Pseudo cinétique de premier ordre			Pseudo cinétique de second ordre		
		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
UiO-68-NMe ₂	40,3	2,0	-0,02	0,0299	41,2	0,22	0,9994
UiO-69-NMe ₂	33,3	2,5	0,01	0,0200	33,4	0,18	0,9999
UiO-68-EAP	68,5	34,2	0,12	0,9246	67,4	0,014	0,9955
	$q_e \text{ (exp)}$	Elovich			Weber et Morris		
		α	β	R^2	K_{id}	C	R^2
UiO-68-NMe ₂	40,3	3,7	0,9	0,1968	0,5	36,6	0,0521
UiO-69-NMe ₂	33,3	0,3	3,6	0,0466	0,1	30,9	0,0007
UiO-68-EAP	68,5	$2,6 \cdot 10^{30}$	0,1	0,9783	7,5	29,4	0,9652

Les cinétiques des matériaux fonctionnalisés par une amine tertiaire corréleront avec le modèle pseudo cinétique de second ordre comme la plupart des matériaux décrits dans la littérature pour l'extraction de l'uranium. Alors que pour l'UiO-68-EAP, en plus d'une corrélation excellente avec le modèle pseudo cinétique de second ordre, une bonne corrélation est également observée avec le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris.

La corrélation avec le modèle pseudo cinétique de second ordre pour les trois matériaux suggère que l'adsorption est dirigée par des phénomènes de chimisorption. Les données cinétiques expérimentales ont été comparées aux profils théoriques obtenus à partir du modèle de second ordre en Figure 93.

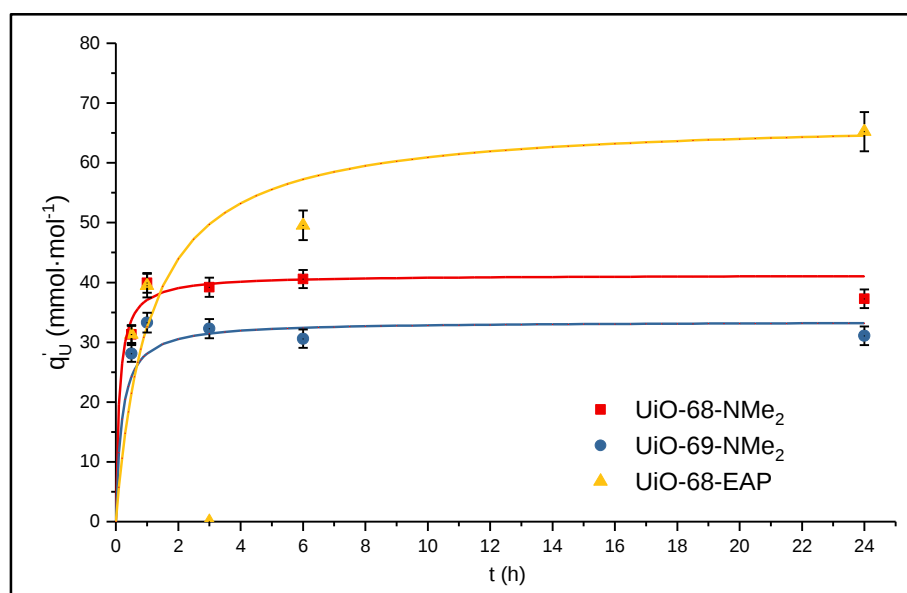


Figure 93 : Profils cinétiques pour les matériaux UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP comparés au modèle pseudo cinétique de second ordre

La comparaison des profils cinétiques avec le modèle du second ordre pour les deux MOFs fonctionnalisés par une amine est excellente. En revanche, pour l'UiO-68-EAP, le modèle ne corrèle pas avec le profil cinétique certainement parce que l'équilibre cinétique n'est pas atteint pour ce matériau.

Les données cinétiques du MOF UiO-68-EAP ont été comparées aux profils théoriques des modèles de diffusion intraparticulaire et d'Elovich en Figure 94.

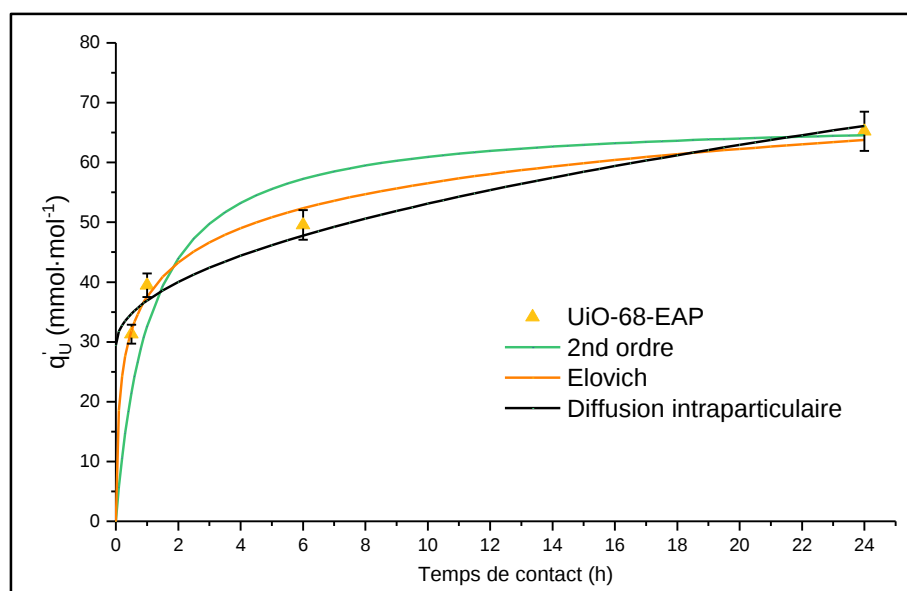


Figure 94 : Profil cinétique du MOF UiO-68-EAP comparé aux profils théoriques obtenus avec le modèle pseudo cinétique de second ordre, d'Elovich et celui de Weber et Morris

La corrélation entre le profil cinétique expérimental de l'UiO-68-EAP et le modèle d'Elovich est excellente et celle avec le modèle de diffusion intraparticulaire est bonne. Le modèle d'Elovich indique que l'extraction de l'uranium est une adsorption en couches successives à la surface du matériau dirigée par des interactions chimiques. La bonne corrélation avec le modèle de Weber et Morris suggère des phénomènes de diffusion dans la structure ou des interactions entre les particules.

L'étude de la cinétique d'extraction de l'U(VI) a démontré que, malgré le milieu complexant et le faible pH de la solution d'extraction, les MOFs fonctionnalisés par une amine se comportent comme les matériaux de la littérature : soit une extraction rapide avec un équilibre cinétique atteint en une heure de temps de contact. Cependant, les performances d'extraction sont plus faibles en milieu sulfate que dans des milieux moins complexants (nitrates, chlorures, etc.) décrits dans la littérature. Pour la suite de l'étude, les temps d'agitation pour les tests d'extraction avec les matériaux UiO-68-NMe₂ et UiO-69-NMe₂ ont été fixés à une heure. Une première hypothèse sur les mécanismes d'extraction peut être effectuée grâce à la corrélation des profils cinétiques avec le modèle pseudo cinétique de second ordre : les interactions chimiques dominent et dirigent l'extraction de l'uranium. Cependant, l'étude cinétique suggère qu'il n'y a pas de phénomènes de diffusion pour les matériaux fonctionnalisés par une amine.

En revanche, pour l'UiO-68-EAP, l'équilibre cinétique n'a pas été atteint après 24 heures d'agitation et il ne peut pas être atteint dans ces conditions d'extraction car la stabilité du MOF pour un temps de contact supérieur (48 h) semble être altérée. La corrélation avec les modèles cinétiques suggère un mécanisme d'extraction complexe impliquant des interactions chimiques avec le MOF et une adsorption sur plusieurs couches à la surface. Des phénomènes de diffusion semblent également avoir lieu, justifiant la cinétique particulièrement lente de ce matériau. Cependant, étant donné qu'aucune diffusion ne semble avoir lieu dans ces conditions pour UiO-68-NMe₂, il est probable que la diffusion suggérée soit intraparticulaire et non pas dans la structure. Pour la suite de l'étude, les tests d'extraction avec le MOF UiO-68-EAP seront réalisés sur 24 heures de temps de contact.

2. Isothermes d'adsorption

La suite du chapitre discute des profils des isothermes d'adsorption pour les MOFs UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP ainsi que des corrélations entre les isothermes et différents modèles.

a) Profil des isothermes d'adsorption

L'acquisition des données d'isotherme d'adsorption a été réalisée sur une gamme de concentration de 150 à 8000 mg·L⁻¹ en uranium(VI) à pH 2 et 1 M en ions sulfates. Des concentrations plus importantes en uranium ont également été étudiées, cependant l'incertitude sur la capacité d'extraction est considérablement accrue dans ce cas. Les profils des isothermes d'adsorption pour les MOFs UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP sont reportés en Figure 95.

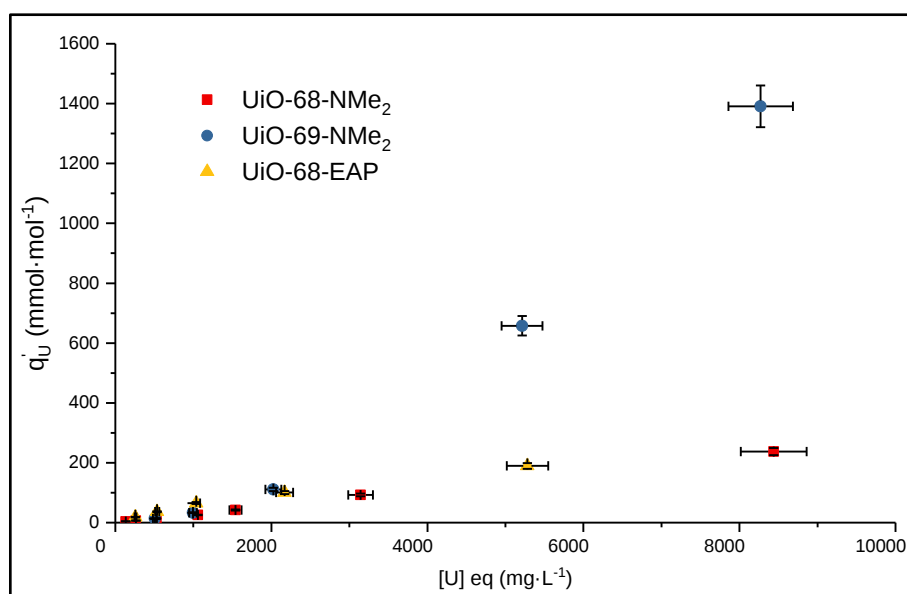


Figure 95 : Isothermes d'adsorption des MOFs UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP sur un temps de contact de 24 h pour UiO-68-EAP et une heure pour UiO-68-NMe₂ et UiO-69-NMe₂ (pH 2, $[SO_4^{2-}] = 1 \text{ mol·L}^{-1}$)

Les profils d'isothermes d'adsorption diffèrent pour les trois matériaux étudiés et uniquement l'isotherme de l'UiO-68-EAP semble tendre vers la saturation du matériau. L'isotherme du MOF UiO-68-NMe₂ est linéaire, alors que pour UiO-69-NMe₂ le profil est exponentiel suggérant que les mécanismes d'extraction de l'uranium sont différents pour ces deux MOFs malgré une fonction identique.

Afin de mieux appréhender les mécanismes d'extraction de l'uranium, les profils des isothermes d'adsorption ont été corrélés avec les modèles de : Langmuir, Freundlich, Tempkin et Dubinin–Radushkevish. Les équations et paramètres pour ces quatre modèles sont présentés dans le Tableau 33.

b) Description des modèles utilisés

Modèle d'adsorption de Langmuir

Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse que l'ensemble des sites d'adsorptions sont équivalents.²⁰⁹ Ce modèle décrit un phénomène d'adsorption monocouche et homogène à la surface du matériau et présente également l'avantage d'estimer la capacité maximale d'extraction q_m .

Modèle d'adsorption de Freundlich

Le modèle de Freundlich²¹⁰ est un modèle empirique qui caractérise l'adsorption d'une molécule sur une surface hétérogène ou sur une surface comportant des sites présentant une affinité variable avec la molécule adsorbée.¹¹³ La corrélation des profils d'adsorption avec ce modèle permet de déterminer le rapport $1/n$ caractérisant l'hétérogénéité de la surface. Si le rapport $1/n$ est inférieur à 1, la partition entre la molécule en solution et la molécule adsorbée sur le matériau est indépendante de la concentration. En revanche, si le rapport est supérieur à 1, alors l'adsorption est dépendante de la concentration.

Modèle d'adsorption de Tempkin

Le modèle de Tempkin²¹¹ est une extension de celui de Langmuir reposant sur l'hypothèse que l'énergie d'adsorption des molécules diminue lorsque la surface des molécule adsorbées sur le matériau augmente.²¹² La corrélation avec ce modèle permet d'estimer les interactions chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbé, cependant ce modèle ne fonctionne pas pour des concentrations élevées en molécule adsorbée ce qui est le cas pour les points à 8000 mg·L⁻¹ des isothermes de ce chapitre.²¹³

Modèle d'adsorption de Dubinin–Radushkevish (DR)

Le modèle d'adsorption de Dubinin–Radushkevish est un modèle empirique qui est utilisé pour exprimer les mécanismes d'adsorptions par le biais d'une distribution gaussienne d'énergie à la surface hétérogène d'un matériau. A l'image du modèle de Tempkin, ce modèle ne s'applique pas à des concentrations élevées en molécule adsorbée.²¹⁴

Tableau 33 : Equation et paramètres des modèles d'adsorption

Modèle	Equation	Paramètres
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}$	K_L = constante de Langmuir (L·mmol ⁻¹) q_m = capacité maximale d'extraction (mmol·mol ⁻¹)
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	K_F = efficacité d'adsorption (L·mmol ⁻¹) n = hétérogénéité de la surface et intensité d'adsorption
Tempkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T) + \frac{RT}{b} \ln(C_e)$	A_T = constante de l'isotherme de Tempkin (L·mg ⁻¹) b = constante de Tempkin associée à l'énergie d'adsorption (J·mol ⁻¹)
Dubinin–Radushkevish (DR)	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$ β = constante de Dubinin (mol ² ·kJ ⁻²)

c) Corrélation des modèles avec les données expérimentales

Les modèles de Langmuir et Freundlich ont été étudiés à partir de l'ensemble des points obtenus pour les isothermes d'adsorption des trois matériaux UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP. En revanche, pour les modèles de Tempkin et Dubinin–Radushkevish, seulement les capacités d'extraction obtenues avec une concentration en uranium inférieure ou égale à 5000 mg·L⁻¹ ont été utilisées. Les paramètres obtenus pour les quatre modèles sont reportés dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Corrélation des données d'isotherme d'adsorption avec les modèles de Langmuir, Freundlich, Tempkin et Dubinin–Radushkevish

	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	q_m (mmol·mol ⁻¹)	K_L (L·mg ⁻¹)	R^2	K_F 10 ⁻⁴ (L·mg ⁻¹)	n	R^2
UiO-68-NMe ₂	< 0	< 0	0,0941	262,7	0,995	0,9980
UiO-69-NMe ₂	< 0	< 0	0,8146	0,307	0,590	0,9970
UiO-68-EAP	375,9	2,04 x 10 ⁻⁴	0,9693	2821	1,31	0,9913
	Modèle de Tempkin			Modèle de Dubinin–Radushkevish		
	A_T 10 ⁻³ (L·mg ⁻¹)	b (J·mol ⁻¹)	R^2	q_m (mmol·mol ⁻¹)	β (mol ² ·kJ ⁻²)	R^2
UiO-68-NMe ₂	2,10	56,0	0,9085	59,98	0,0727	0,7679
UiO-69-NMe ₂	1,39	9,09	0,7923	206,3	0,126	0,6737
UiO-68-EAP	2,77	37,5	0,9559	21,87	0,0247	0,6141

Pour commencer, les MOFs de la littérature utilisés pour l'extraction de l'uranium respectent presque exclusivement le modèle de Langmuir et parfois celui de Freundlich. En revanche, les modèles de Tempkin et DR n'ont été étudiés qu'une seule fois pour l'extraction de l'uranium avec des MOFs sans pour autant corréler avec l'isotherme d'adsorption.¹¹³

Dans le cadre de cette étude, le modèle de Dubinin–Radushkevish ne corréle pas avec les isothermes d'adsorption des MOFs UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP.

Matériaux fonctionnalisés par une amine tertiaire

La saturation des MOFs UiO-68-NMe₂ et UiO-69-NMe₂ n'a pas été observée, par conséquent le modèle de Langmuir ne corréle pas avec les isothermes d'adsorption. On peut ainsi supposer que l'adsorption de l'uranium n'a pas lieu en monocouche homogène à la surface du matériau. Pour les deux MOFs, le modèle de Freundlich présente une très bonne corrélation suggérant que l'adsorption de l'uranium a lieu sur une surface hétérogène ou sur des sites présentant une affinité variée envers l'uranium. La valeur de la constante de Freundlich est bien plus élevée pour UiO-68-NMe₂ démontrant une extraction plus aisée de l'uranium pour ce matériau.

Le facteur « n » ne permet pas d'avancer sur les mécanismes d'adsorption de l'uranium avec le matériau UiO-68-NMe₂. En revanche, pour UiO-69-NMe₂ le facteur « n » est inférieur à 1, démontrant que l'adsorption est fortement influencée par la concentration initiale en uranium. Nous supposons

que pour les deux MOFs, une concentration élevée facilite la diffusion des molécules en surface vers l'intérieur de la structure. L'UiO-69-NMe₂ possède une ouverture et des diamètres des pores plus importants que l'UiO-68-NMe₂ et il a été démontré que ce matériau pouvait extraire les complexes d'uranyle dans les deux porosités caractéristiques des MOFs UiO. Par conséquent, la diffusion de l'uranium est plus aisée avec l'UiO-69-NMe₂ qu'avec l'UiO-68-NMe₂, justifiant ainsi les profils des isothermes d'adsorption.

Les corrélations entre les profils des isothermes d'adsorption des MOFs UiO-68-NMe₂ et UiO-69-NMe₂ avec les profils théoriques obtenus à partir du modèle de Freundlich sont présentées en Figure 96.

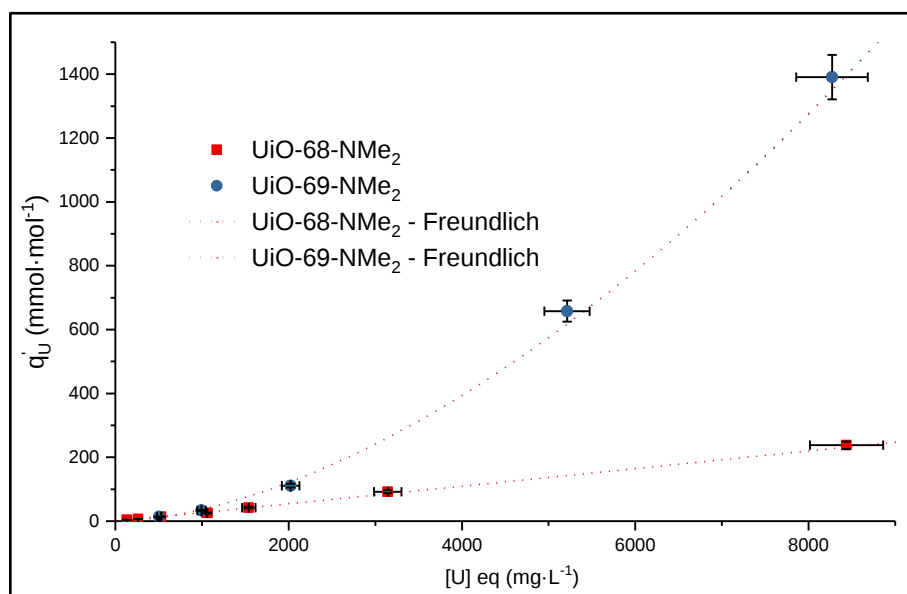


Figure 96 : Isothermes d'adsorptions corrélées avec le modèle de Freundlich pour les MOFs UiO-68-NMe₂ et UiO-69-NMe₂

Les profils d'adsorption obtenus à partir du modèle de Freundlich correspondent parfaitement aux profils expérimentaux pour les deux matériaux.

Matériau UiO-68-EAP

Concernant le MOF UiO-68-EAP, l'allure de l'isotherme suggère que le matériau est proche de la saturation, par conséquent la corrélation avec le modèle de Langmuir est cohérente. On peut donc supposer que la fonctionnalisation du MOF provoque la diminution de l'ouverture des pores et donc favorise l'adsorption de l'uranium en monocouche à la surface du matériau. Cependant l'étude cinétique et la corrélation avec le modèle d'Elovich suggère que l'adsorption de l'uranium s'effectue sur plusieurs couches successives à la surface du matériau.

Le modèle de Freundlich est également adapté au profil d'isotherme d'adsorption avec un coefficient de Freundlich dix fois supérieur au matériau UiO-68-NMe₂, démontrant une meilleure affinité envers l'uranium pour l'UiO-68-EAP. Le facteur n supérieur à 1 confirme que l'adsorption de l'uranium est aisée pour ce matériau. Les sites d'adsorption de l'uranium sont hétérogènes ou présentant différentes affinités envers l'uranium.

Enfin, la corrélation avec l'isotherme de Temkin est moyenne ($R^2 = 0,9559$) dans la gamme de concentration de 500 à 5000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La comparaison graphique entre l'isotherme d'adsorption de l'UiO-68-EAP et les trois modèles est présentée en Figure 97.

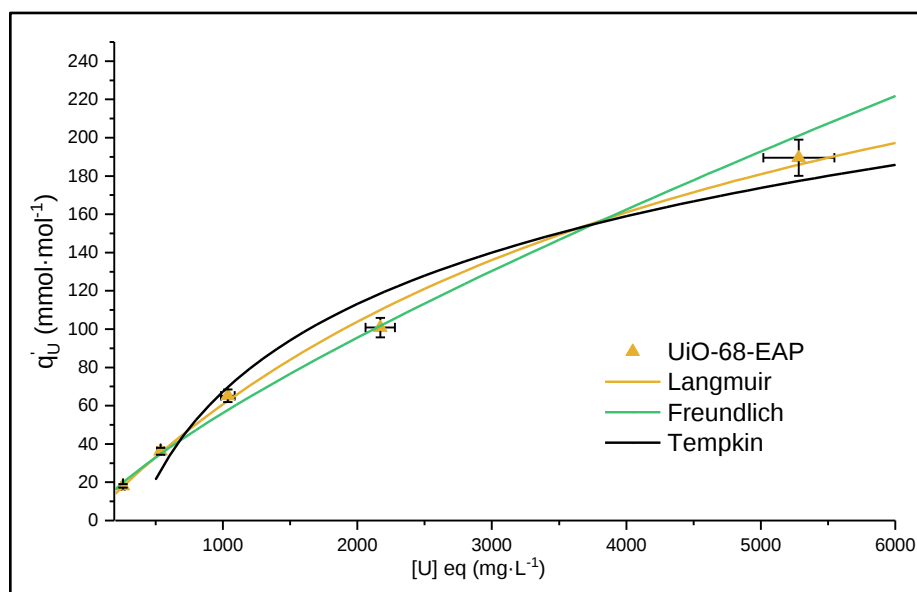


Figure 97 : Isotherme d'adsorption de l'UiO-68-EAP corrélé avec les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin

Les modèles de Langmuir et Freundlich sont cohérents avec l'isotherme d'adsorption expérimentale du MOF UiO-68-EAP alors que le modèle de Temkin ne correspond pas au profil d'adsorption du matériau. Les mécanismes d'adsorption sont encore une fois délicats à élucider. L'isotherme de Langmuir semble indiquer une adsorption en monocouche à la surface du matériau qui ne correspond pas au modèle cinétique d'Elovich décrit précédemment. Le fit avec l'isotherme de Freundlich semble indiquer une adsorption gouvernée par des interactions chimiques sur des sites d'adsorption hétérogènes ou présentant des affinités variées envers l'uranium(VI).

3. Bilan sur les mécanismes d'adsorption à partir de la cinétique d'extraction et de l'isotherme d'adsorption

a) UiO-68-NMe₂

La cinétique d'adsorption est rapide avec un équilibre atteint à partir d'une heure de temps de contact. La corrélation avec le modèle pseudo-cinétique de second ordre suggère que l'adsorption de l'uranium est dirigée par des phénomènes de chimisorption.

L'isotherme d'adsorption de ce matériau est parfaitement linéaire et corrèle avec le modèle de Freundlich suggérant que l'uranyle est adsorbé sur une surface hétérogène ou supportant des sites avec une affinité chimique variée. Dans le cas du matériau UiO-68-NMe₂, la fonctionnalisation est totale suggérant une affinité chimique identique sur toute la structure mais potentiellement des sites d'adsorptions hétérogènes, certainement à la surface du matériau et dans le pore principal (pore octaédrique).

b) UiO-69-NMe₂

A l'image du MOF UiO-68-NMe₂, la cinétique d'adsorption est rapide avec un équilibre cinétique atteint à partir d'une heure de temps de contact. Les performances d'extraction de ce matériau dans une solution à pH 2, contenant 1000 mg·L⁻¹ d'uranium et 1 mol·L⁻¹ en sulfate, sont plus faibles que pour UiO-68-NMe₂. Néanmoins, l'isotherme d'adsorption a un profil totalement différent avec des performances bien plus élevées pour les fortes concentrations en uranium suggérant des phénomènes de diffusion de l'uranium dans la structure qui sont exacerbés lorsque la concentration en uranium augmente. La meilleure diffusion de l'uranium dans la structure de l'UiO-69-NMe₂ est très certainement associée à une ouverture de pore plus grande et à des diamètres des pores tétraédriques plus élevés que ceux de l'UiO-68-NMe₂.

c) UiO-68-EAP

Les profils de cinétique d'extraction et d'isotherme d'adsorption pour l'UiO-68-EAP sont différents de ceux des matériaux fonctionnalisés par une amine. L'équilibre cinétique n'est pas atteint pour ce matériau et le profil cinétique présente une excellente corrélation avec les modèles cinétiques de pseudo-second ordre, d'Elovich et de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris. Quant à l'isotherme d'adsorption, il semble proche de la saturation et présente une bonne corrélation avec les modèles de Langmuir, Freundlich et Tempkin.

Les mécanismes d'adsorption sont compliqués à élucider, mais il est certain que l'adsorption de l'uranium est dirigée par des interactions chimiques. La corrélation avec l'isotherme de Langmuir ne semble pas pertinente et semble être associée à la presque saturation du matériau. En effet, les modèles cinétiques d'Elovich et diffusion intraparticulaire, ainsi que le modèle d'isotherme d'adsorption de Tempkin suggèrent une adsorption sur plusieurs couches successives à la surface du MOF. De plus, la corrélation entre le profil cinétique et le modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris présenté en Figure 98 suggère un phénomène de diffusion entre plusieurs particules.

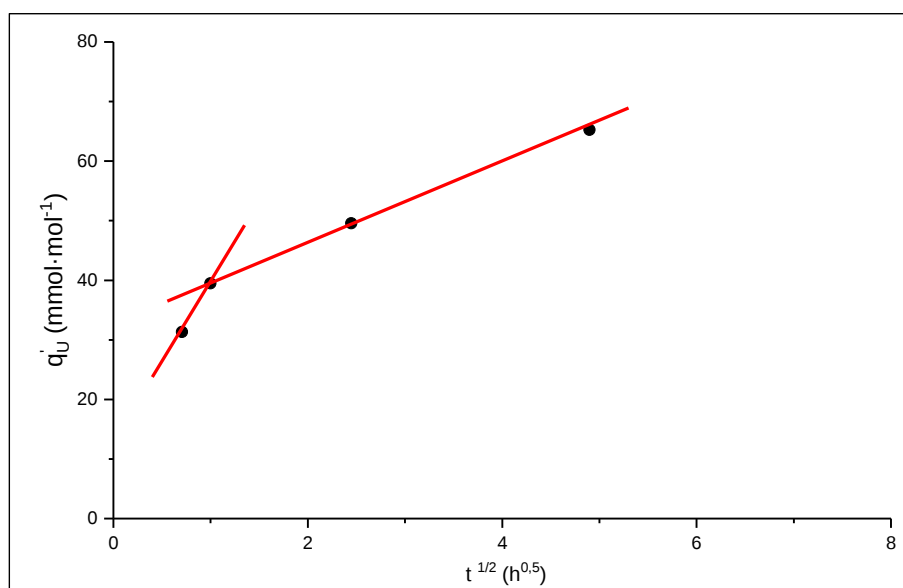


Figure 98 : Modèle cinétique de Weber et Morris pour l'UiO-68-EAP

Le profil établi à partir du modèle de Weber et Morris semble composé de deux pentes. Il est envisageable que l'extraction des complexes d'uranyle sulfate avec l'UiO-68-EAP procède par un mécanisme en deux étapes, une première rapide puis une seconde lente.

La première étape pourrait correspondre à une adsorption rapide des complexes d'uranium(VI) à la surface du matériau. Puis, une seconde étape associée à la diffusion lente des complexes vers un site de coordination plus stable entre deux particules ou à la surface de la structure cristalline type UiO. Il se peut qu'un tel mécanisme ait lieu uniquement pour l'UiO-68-EAP et pas pour l'UiO-68-NMe₂ car l'amine tertiaire extrait l'uranium par échange anionique en sphère externe alors que l'amidophosphonate procédera plutôt par chélation du complexe d'uranyle et par échange cationique en sphère interne donc par des interactions plus fortes. Afin de confirmer cette hypothèse, il semble nécessaire de réaliser d'autres points de mesures, notamment à des temps courts afin de voir si le modèle de Weber et Morris est toujours composé de deux pentes.

C. Influence de la force ionique et du pH sur l'extraction de l'uranium

1. Influence de la concentration en ions sulfates

Il a été démontré dans la littérature que la spéciation de l'uranium était extrêmement dépendante de la concentration en ions sulfates et avait donc un impact considérable sur l'extraction de l'uranium(VI).²¹⁵ Par conséquent, l'influence de la concentration en ions sulfates sur l'extraction de l'uranium a été étudiée avec les MOFs UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP. Pour commencer, la modélisation d'un diagramme de spéciation dans nos conditions d'extraction (pH 2, C_U = 1000 mg·L⁻¹) a été réalisée.

a) Etude de la spéciation de l'uranium en fonction de la concentration en ions sulfates

Pour modéliser le diagramme de spéciation, il est nécessaire de connaître les constantes de complexations caractérisant les différentes espèces en solution. Les constantes de complexations sont dépendantes de la force ionique de la solution et de la température, le calcul de la force ionique est rappelé dans l'équation ci-dessous.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (21)$$

Avec :

- I = la force ionique en mol·L⁻¹
- C_i = la concentration molaire en ion i
- z_i = la charge de l'ion i

Pour la variation de la concentration en ions sulfates, les constantes de complexation pour une force ionique de zéro seront utilisées puisque cette dernière varie avec la concentration en ions sulfates (voir paragraphe 2.a). Les constantes de complexation de la base de données NEA²¹⁶ ont été choisies proposant des valeurs moyennes entre celles calculées par Vopálka²¹⁷ et celles de Geipel²¹⁸.

Les différents diagrammes de spéciations présentés dans ce document ont été modélisés à l'aide du logiciel CHESS. Le diagramme de spéciation de l'uranium en fonction de la concentration en ions sulfates est présenté en Figure 99 (pH = 2, C_U = 1000 mg·L⁻¹).

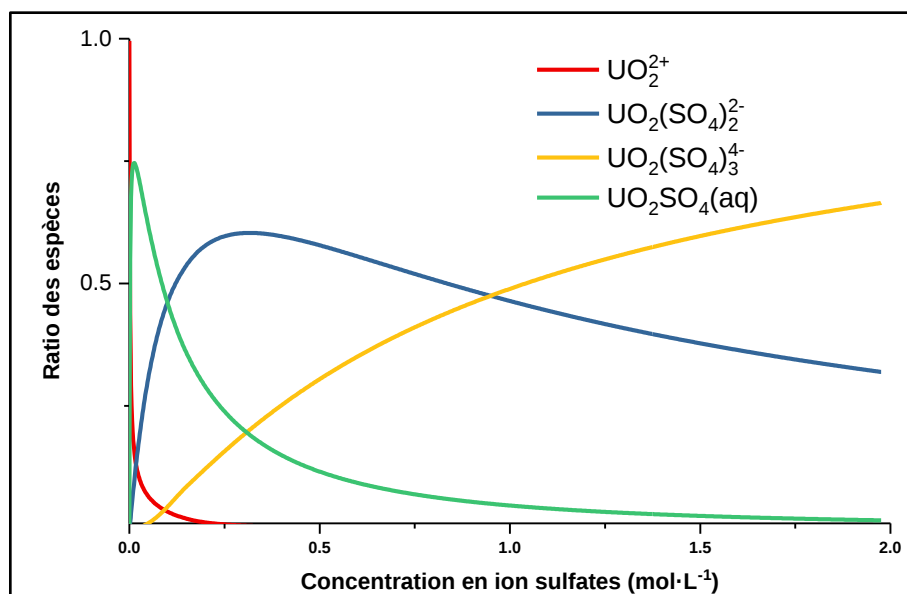


Figure 99 : Diagramme de spéciation de l'uranium(VI) en fonction de la concentration en sulfates (pH = 2, $C_{\text{U initial}} = 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) modélisé à partir des données de la base NEA

Une importante variation de spéciation de l'uranium est observée pour une concentration en sulfate de 0 à $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En absence de sulfates, l'ion uranyle libre est majoritaire, puis le complexe neutre $[\text{UO}_2\text{SO}_4]$ est formé dès l'ajout d'ions sulfates. Ensuite, le complexe $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ remplace progressivement l'espèce neutre jusqu'à atteindre une proportion maximale à environ $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en sulfate, avant que la proportion de cette espèce diminue au profit du complexe $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$.

b) Acquisition des données d'extraction en fonction de la concentration en ions sulfates

Les capacités d'extraction en fonction de la concentration en ions sulfates ont été mesurées à pH 2, avec une concentration initiale en uranium de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La variation de la capacité d'extraction en fonction de la concentration en ions sulfates pour les MOFs UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP est reportée en Figure 100. Les concentrations en ions sulfates ont été mesurées par chromatographie ionique.

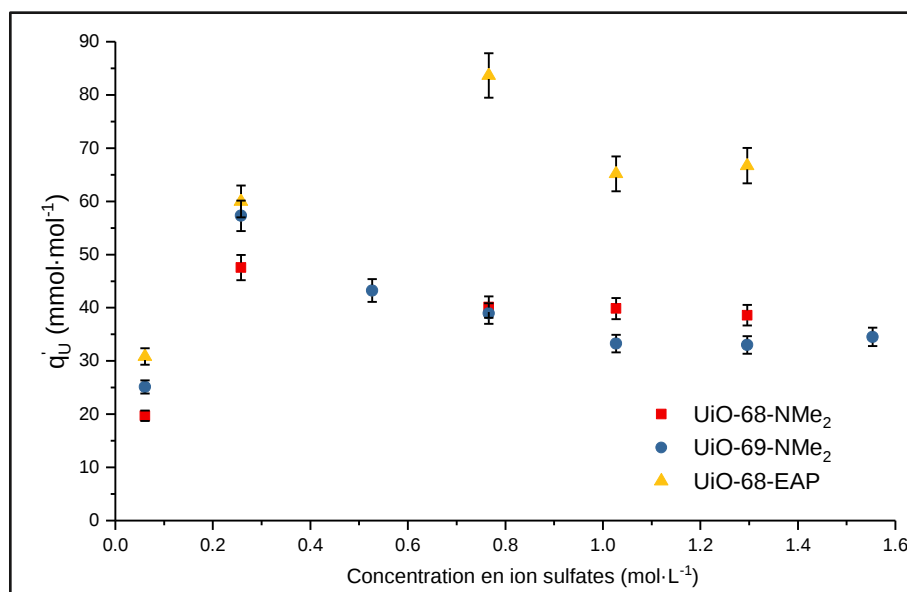


Figure 100 : Capacité d'extraction en fonction de la concentration en ions sulfates pour les MOFs UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP

A l'image de la spéciation de l'uranium, la concentration en ions sulfates influe sur les performances d'extraction avec des MOFs. Les trois profils d'extraction sont similaires, avec une augmentation progressive de la capacité d'extraction en fonction de la concentration en ions sulfates jusqu'à atteindre un maximum d'extraction. Ensuite, pour les trois matériaux la capacité d'extraction diminue avant d'atteindre un plateau à environ 1 mol·L⁻¹ en ions sulfates.

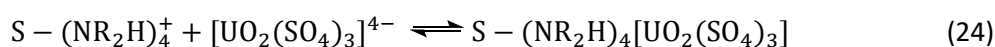
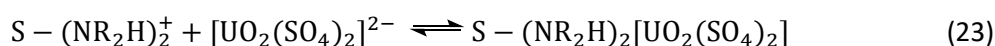
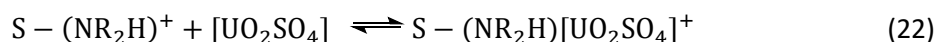
Pour les trois matériaux, les plus faibles performances d'extraction sont obtenues pour la solution sans sulfate ajoutés, démontrant que l'espèce neutre [UO₂SO₄] est peu extraite. Pour les amines tertiaires le maximum d'extraction semble situé entre 0,25 et 0,5 mol·L⁻¹ en sulfate. Dans le cas de l'UiO-68-EAP, le maximum d'extraction se trouve entre 0,5 mol·L⁻¹ et 0,75 mol·L⁻¹. Il est également observé pour une concentration en sulfate de 0,25 mol·L⁻¹ que l'UiO-69-NMe₂ est plus performant que l'UiO-68-NMe₂.

La corrélation entre les profils d'extraction en fonction de la concentration en sulfate (Figure 100) et le diagramme de spéciation (Figure 99) suggèrent que la capacité d'extraction varie en fonction de la concentration de l'espèce [UO₂(SO₄)₂]²⁻ en solution qui est prédominante à partir d'une concentration en sulfate de 0,25 mol·L⁻¹. De plus, il semblerait que l'excès d'ions sulfates induise une diminution des capacités d'extraction, suggérant une compétition entre le complexe extrait et les sulfates.

c) Mécanisme d'extraction des espèces d'uranium(VI) anionique

Mécanismes d'extraction avec une amine tertiaire

Les propositions de la littérature sur les mécanismes d'extractions de l'uranium en milieu sulfate par des supports solides fonctionnalisés par des amines suggèrent que les trois complexes d'uranyle sulfate peuvent être extraits. Cependant, les constantes de complexation sont certainement plus élevées pour les espèces anioniques d'uranium qui seront donc majoritairement extraites. Les mécanismes d'extraction proposés dans la littérature pour les trois espèces sont présentés ci-dessous avec la lettre S représentant la charpente des supports solides.^{61,54}



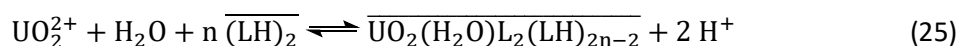
Les profils d'extraction expérimentaux obtenus avec les MOFs semblent indiquer que la plus faible capacité d'extraction de l'uranium est obtenue lorsqu'il y a peu d'espèces anioniques en solution. Par conséquent, l'extraction de l'uranium dans nos conditions semblent être dirigée par de l'échange anionique, potentiellement par un des mécanismes cités.

Ensuite, nous avons constaté que les trois profils d'extraction en fonction de la concentration en ions sulfates semblaient être directement corrélés avec la variation de la concentration de l'espèce $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ et de la concentration en ions sulfates. D'après le mécanisme (23), deux fonctions amines protonées sont nécessaires et participent à l'extraction de ce complexe. Il est probable qu'à la surface d'un MOF, ou dans un pore, il y ait deux amines avec une distance suffisante pour extraire le complexe $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$.

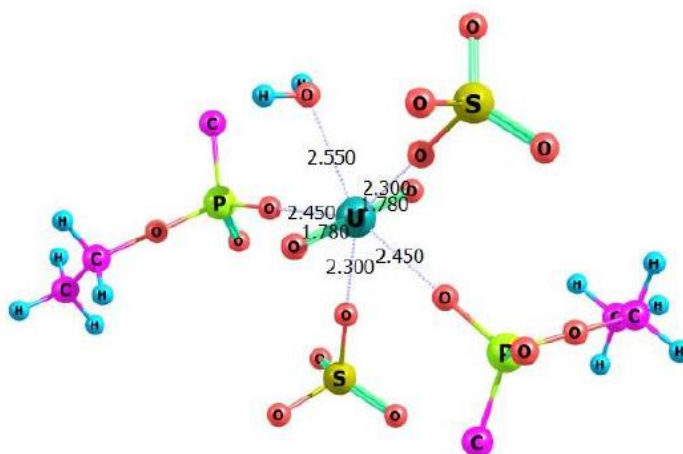
Lorsque la concentration en sulfate augmente la compétition entre l'extraction des sulfates et celle des complexes de sulfate d'uranyle augmente, diminuant ainsi les performances d'extraction. De plus, la proportion du complexe $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ décroît au profit de $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$ qui pourrait être extrait en présence de quatre fonctions amines protonées. Cependant, la rigidité et la contrainte géométrique des MOFs ne semblent pas favoriser l'extraction de l'espèce $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$ dans ces conditions. C'est pour ces raisons que l'extraction de l'uranium est plus importante à faible concentration en sulfate.

Mécanismes d'extraction avec une fonction amidophosphonate monosaponifiée

La fonction amidophosphonate a été conçue pour l'extraction sélective de l'uranium en milieu phosphorique.^{31,193} L'étude des mécanismes d'extraction liquide-liquide en milieu phosphorique et sulfurique semblent indiquer que les complexes formés sont identiques pour les deux milieux.²¹⁹ L'uranyle cationique est extrait par un mécanisme synergique cationique et solvantant sous forme de complexes neutres possédant deux à quatre extractants et une molécule d'eau. Le groupement phosphonate participe à l'extraction en première sphère de coordination et l'ensemble du complexe est stabilisé par des liaisons hydrogènes entre les groupements amides. Le mécanisme d'extraction liquide-liquide avec le DEHCNPB en milieu sulfurique et phosphorique est présenté en équation (25).



L'extraction sur support solide des complexes anioniques d'uranium(VI) a été étudiée par A. Charlot, avec des silices mésoporeuses fonctionnalisées par des amidophosphonates.²²⁰ La complexation de l'uranium(VI) observée par analyse EXAFS suggère que deux fonctions amidophosphonates sont impliquées dans l'extraction d'un complexe $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ comme présenté en Figure 101. Le complexe est composé de deux ligands coordonnés à l'uranyle par l'oxygène du groupement phosphonate et de deux sulfates en sphère interne qui n'avaient quant à eux pas été observés en ELL.



Les deux mécanismes se rejoignent pour dire qu'au moins deux fonctions sont impliquées dans l'extraction de l'uranium avec un amidophosphonate. La flexibilité du groupement greffé sur le MOF est plus importante que pour les amines tertiaires, il est donc plausible que deux fonctions ou plus soient impliquées pour l'extraction de l'uranium avec l'UiO-68-EAP.

L'étude de la variation de la capacité d'extraction en fonction de la concentration en sulfate démontre que le maximum d'adsorption avec l'UiO-68-EAP est compris entre 0,5 et 0,75 mol·L⁻¹ en sulfates. Cette observation suggère que le complexe d'uranium extrait, contient des sulfates comme le suggère A. Charlot. Par conséquent, lorsque la concentration en sulfate augmente, la capacité d'extraction diminue, insinuant que l'espèce $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ est principalement extraite ou que la forte concentration en sulfate influe sur l'extraction. Enfin, les modèles cinétiques étudiés suggèrent que l'extraction procède en deux étapes. La première étape est certainement associée à une adsorption en surface, puis la seconde correspondrait à la coordination de l'uranium par les deux fonctions amidophosphonate.

La suite des acquisitions de données avec les MOFs portera sur l'étude du pH de la solution d'extraction qui permettra d'établir d'autres hypothèses sur les mécanismes, et le comportement des MOFs pour l'extraction de l'uranium.

2. Influence du pH sur l'extraction de l'uranium

Les différentes études portant sur l'extraction de l'uranium avec des MOFs ont démontré que le pH de la solution a un impact considérable sur les performances d'extraction. Cette même constatation a été faite pour l'extraction de l'U(VI) en milieu sulfate avec des résines²²¹ et des silices.⁶¹

a) Spéciation de l'uranium en fonction du pH en milieu sulfate

L'extraction de l'uranium a été étudiée en milieu sulfates $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour une gamme de pH inférieure à 5,5 car au-delà l'uranium précipite sous la forme de schoepite $((\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}\cdot 12\text{H}_2\text{O})$.^{107,222} La précipitation de la schoepite a été confirmée expérimentalement par l'apparition immédiate d'un solide jaune aux alentours de pH 6, cependant aucune précipitation même après plusieurs semaines n'est visible à pH 5. Avant de réaliser les acquisitions de données, la spéciation de l'uranium en milieu sulfate a été calculée en fonction du pH.

Pour cela, il est nécessaire de déterminer les valeurs des constantes de complexation pour la force ionique de nos solutions d'extraction, soit $I = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les constantes de complexation à $I = 0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ peuvent être corrigées par la théorie SIT (Specific Ion Interaction Theory) présentée en Annexe 8.²²³ Cependant, cette théorie n'est pas jugée fiable pour une force ionique supérieure ou égale à $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et les constantes SIT en milieu sulfate ne sont pas bien définies. Des études au laboratoire ont suggéré que l'extraction de l'uranium par le DEHNCPB en milieu sulfurique était mieux représentée par les constantes de complexations à une force ionique de 0 plutôt que par celles corrigées par la théorie SIT.²²⁴

Par conséquent, afin d'étudier manière qualitative les variations de la spéciation avec le pH de nous avons utilisé le diagramme de spéciation calculé à partir des constantes de la NEA à $I = 0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figure 102).

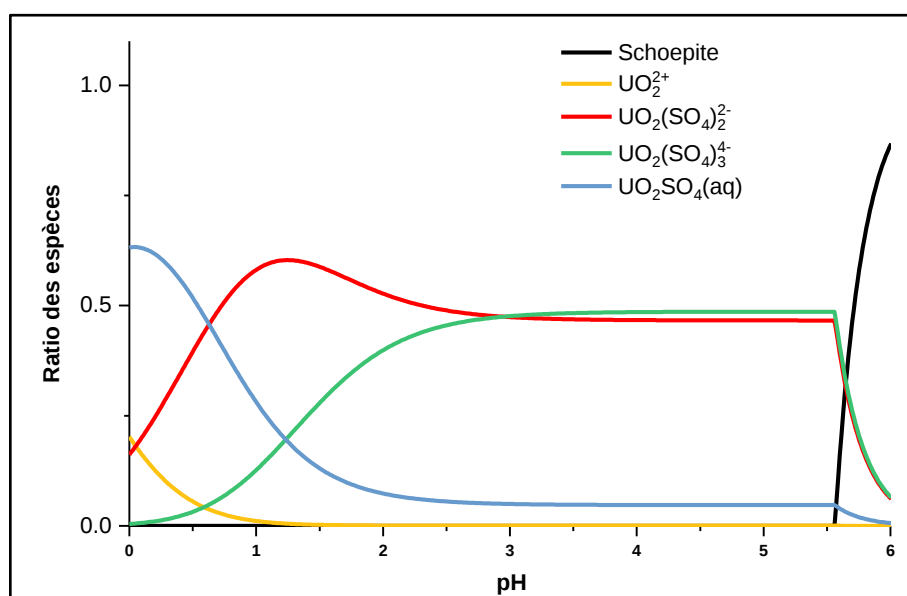


Figure 102 : Diagramme de spéciation de l'uranium en milieu sulfate en fonction du pH calculé à partir de la base NEA ($C_U = 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Le diagramme de spéciation démontre que la concentration des différents complexes d'uranium n'évolue pas pour une valeur de pH comprise entre 2,5 et 5,5. En revanche, à pH 1, la présence du complexe $[\text{UO}_2\text{SO}_4]$ est plus importante au détriment du complexe $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$, mais l'espèce $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ reste majoritaire. Le diagramme de spéciation permet de confirmer que, pour des acquisitions de données d'extraction dans une gamme de pH comprise entre 1 et 5,5, aucune précipitation ne devrait être observée.

b) Acquisition des données d'extraction en fonction du pH en milieu sulfate

La variation des capacités d'extraction en fonction du pH pour les matériaux UiO-68-NH₂, UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP est présentée en Figure 103. L'étude a été réalisée avec une solution à 1000 mg·L⁻¹ en uranium et 1 mol·L⁻¹ en sulfate avec un temps de contact d'une heure sauf pour UiO-68-EAP qui a été agité pendant 24 heures.

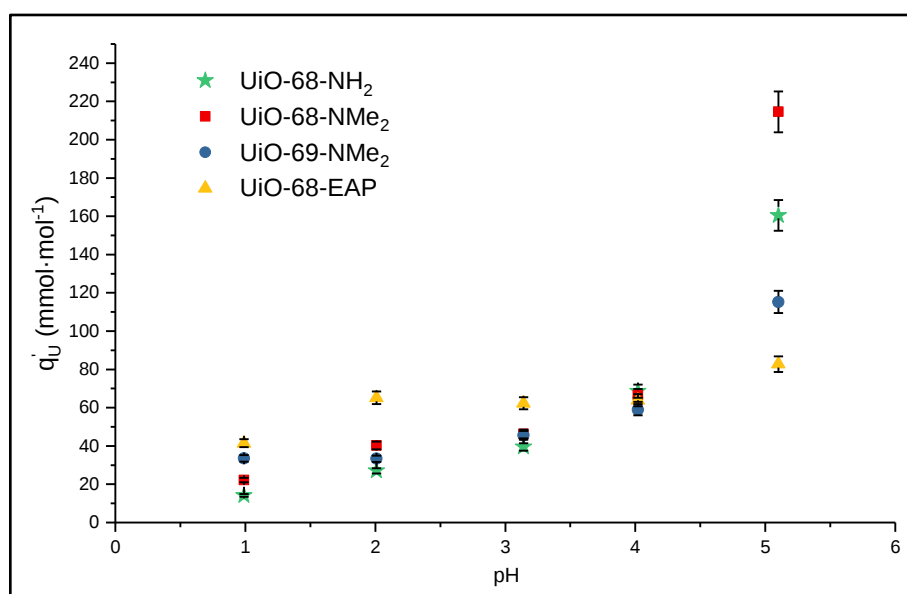


Figure 103 : Capacité d'extraction en fonction du pH en milieu sulfate pour UiO-68-NH₂, UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP

À l'image des matériaux de la littérature, la variation du pH impacte fortement les capacités d'extraction des MOFs étudiés, sauf dans une moindre mesure pour l'UiO-68-EAP. Avant de comparer les différences entre les cinq MOFs, un point commun a été identifié : à pH 4, l'ensemble des matériaux démontrent une capacité d'extraction similaire évaluée entre 58 et 68 mmol·mol⁻¹.

Pour l'ensemble des MOFs excepté UiO-68-EAP, les performances d'extraction de l'uranium augmentent progressivement avec le pH, puis à pH 5 une augmentation soudaine d'un facteur quatre à dix en fonction du matériau est observée (par rapport à la référence à pH 2). Pour une valeur de pH comprise entre 1 et 3, l'UiO-68-EAP est le MOF le plus performant démontrant une capacité d'extraction deux fois plus importantes que l'UiO-68-NMe₂ à pH 1. En revanche, à pH 5, les performances des deux matériaux sont inversées et l'UiO-68-NMe₂ présente la capacité d'extraction la plus élevée (214 mmol·mol⁻¹) par rapport aux quatre autres MOFs.

Pour les MOFs UiO-68, la fonction amine tertiaire est plus performante que l'amine primaire pour toute la gamme de pH étudiée. Les capacités d'extraction de l'UiO-69-NMe₂ sont similaires aux

autres matériaux pour les tests à pH 2, 3 et 4. Alors qu'à pH 1, la capacité d'extraction est presque doublée par rapport à l'UiO-68-NMe₂ et qu'à pH 5 ses performances sont moitié moins importantes.

Concernant les matériaux amidophosphonate, la capacité d'extraction du MOF UiO-68-EAP est moins influencée par le pH de la solution d'extraction que les autres MOFs. La capacité d'extraction du matériau est plus faible à pH 1 ($q'_U = 41,5 \text{ mmol} \cdot \text{mol}^{-1}$) et elle est doublée à pH 5 ($q'_U = 82,7 \text{ mmol} \cdot \text{mol}^{-1}$). Entre ces deux valeurs de pH, un plateau est observé avec un q'_U moyen de $63,8 \text{ mmol} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c) Compréhension des mécanismes d'extraction de l'uranium en milieu sulfate en fonction du pH avec un MOF fonctionnalisé par une amine

L'étude de la variation de la capacité d'extraction en fonction de la concentration en ions sulfate a fortement suggéré que les espèces anioniques étaient favorablement extraites et principalement l'espèce $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$. D'après le diagramme de spéciation, la concentration de cette espèce est presque constante en fonction du pH avec un maximum aux alentours de pH 1. Par conséquent, les performances d'extraction plus faibles à pH 1 pour certains matériaux ne pourront pas être associées à la spéciation de l'uranium mais plutôt à la stabilité réduite des MOFs à pH 1.

Il est également exclu la précipitation sous forme de colloïde de l'uranium à pH 5. En effet, si une précipitation avait lieu, les performances d'extractions seraient similaires pour tous les MOFs, excepté peut être pour UiO-69-NMe₂ qui possède une surface d'échange plus faible de par la taille plus importante de ses cristaux.

Puisque la spéciation n'est pas influencée par l'acidité au-delà de pH = 2,5, l'augmentation des capacités d'extraction pourrait être reliée à une modification des propriétés physico-chimiques du matériau ou de la fonction greffée.

Potentiel zeta et surface des MOFs

Il a été clairement démontré dans la littérature que le pH de la solution d'extraction influençait le comportement des MOFs pour l'extraction de l'uranium dans des solutions non complexantes. Plusieurs groupes de chercheurs ont corrélé le potentiel zeta (ζ) des MOFs à leurs performances pour l'extraction de l'uranium.

Le potentiel zeta est une abréviation du potentiel électrocinétique dans un système colloïdal qui décrit l'interaction entre les particules et la solution. Cette valeur permet d'estimer le potentiel électrique d'un matériau et elle est mesurée avec un Zetamètre.²²⁵ Pour le MOF UiO-68-NMe₂ des analyses de potentiels zeta dans le NaCl $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et l'H₂SO₄ $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ont été réalisées. Cependant, les cristaux s'agglomèrent en solution pour former des particules de plus d'un μm même après une filtration avec un filtre de $0,47 \mu\text{m}$. Ce phénomène induit une population de taille de particules hétérogène dont les plus grandes peuvent abîmer l'appareil utilisé (Malvern Panalytical Zetasizer Nano ZS). Les mesures de potentiel zeta des matériaux UiO-68 et UiO-69 n'ont pas été poursuivies et ces derniers seront seulement estimés par rapport aux profils d'extraction en fonction du pH des UiO-68 et 69 par rapport à des MOFs de la littérature.

L'analyse du potentiel zeta du MOF MIL-101(Fe) fonctionnalisé avec une amine primaire a démontré que le point de charge nulle (la valeur de pH pour laquelle le matériau a une énergie

potentielle électrique neutre) est égal à 4. En dessous de ce pH, l'extraction de l'uranium est extrêmement faible alors qu'au-delà la capacité d'extraction augmente progressivement avec le pH.¹¹⁷ Dans le cas d'un MOF à base de Zinc nommé MOF-5, l'extraction de l'uranium augmente faiblement avec le pH jusqu'à atteindre le point de charge nulle (pH = 4,6). Ensuite, pour une valeur de pH comprise entre 4,6 et 5, la capacité d'extraction est doublée.¹⁰⁶

Les comportements des matériaux MIL-101(Fe) et du MOF-5 sont similaires à ceux des MOFs UiO-68 et UiO-69. Les capacités d'extractions très proches à pH 4 suggèrent que le potentiel zeta des UiO doit se trouver vers cette valeur de pH. Les auteurs justifient l'augmentation de la capacité d'extraction avec le pH par des répulsions électroniques entre le MOF chargé positivement et l'uranyle cationique défavorisant l'adsorption sur la surface du MOF.

Il est vrai que cette hypothèse semble parfaitement adaptée pour l'adsorption d'espèces cationiques comme c'est le cas pour l'uranium(VI) en milieu chlorure²²⁶ ou nitrate²²⁷ à faible force ionique. Cependant, en milieu sulfate la spéciation de l'uranium est majoritairement anionique, alors cette hypothèse n'est pas acceptable. En fait, la surface chargée positivement pour un pH inférieur au point de charge nulle devrait favoriser l'extraction des espèces anioniques d'uranium(VI) par des interactions électrostatiques à la surface des MOFs.

Extraction des sulfates

La surface cationique du MOF devrait faciliter l'extraction des espèces anioniques d'uranium, cependant l'espèce anionique prédominante dans les solutions d'extraction est l'anion sulfate. Par conséquent, pour un pH inférieur au point de charge nulle, il est possible que les anions sulfates interagissent avec la surface des matériaux défavorisant l'échange anionique entre les complexes d'uranyles et les amines tertiaires. Lorsque le pH est proche du point de charge nulle, la surface devient neutre et les interactions entre la surface du MOF et les anions sulfates diminuent favorisant ainsi l'extraction des espèces anioniques d'uranium par les amines partiellement protonées.

Pour confirmer l'hypothèse de l'adsorption des anions sulfates à la surface des MOFs, des analyses FT-IR des matériaux UiO-68-NMe₂ et UiO-69-NMe₂ après extraction à pH 2 et à pH 5 ont été réalisées. La comparaison des spectres infrarouge pour UiO-68-NMe₂ est présentée en Figure 104.

Les spectres infrarouge de l'UiO-68-NMe₂ après extraction en milieu sulfate possèdent une bande intense supplémentaire par rapport au spectre de référence à 1103 cm⁻¹ attribuée aux ions sulfates. La présence de cette bande confirme l'adsorption significative d'anions sulfates à la surface du matériau pour les deux pH d'extraction. Cette bande des sulfates varie d'un facteur deux entre le spectre à pH 2 et pH 5, suggérant une adsorption plus importante d'ions sulfates à pH 2. Cette observation peut être confirmée par le dédoublement de la bande de déformation de la liaison carbone-carbone aromatique à 1699 cm⁻¹ probablement associée à une différence de densité électronique autour des aromatiques (forte présence d'ions sulfates adsorbé).

Enfin, sur le spectre IR après extraction à pH 5, une nouvelle bande à 916 cm⁻¹ est observée correspondant à l'élongation U=O de l'uranium.²²⁸ De plus, à pH 2 aucune bande d'adsorption n'a été associée à l'uranyle suggérant que les sulfates ne proviennent pas d'un complexe de sulfate d'uranyle. Les mêmes observations ont été faites pour le matériau UiO-69-NMe₂ après extraction à pH 2 et à pH 5 (Annexe 9).

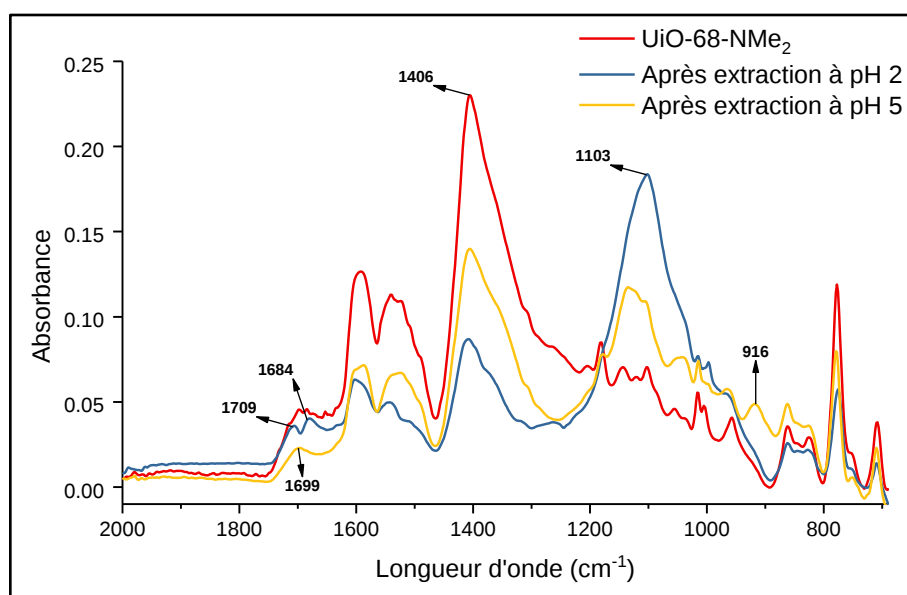


Figure 104 : Comparaison des spectrogrammes infrarouge après extraction à pH 2 et pH 5 pour l'UiO-68-NMe₂ ($C_U = 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 1 h de temps de contact, séchage sous vide une nuit)

pKa de la fonction amine greffée sur un MOF type UiO

Il semblerait donc que les interactions entre la surface des MOFs et les ions sulfates diminuent lorsque le pH augmente, favorisant ainsi l'extraction de l'uranium(VI) par échange anionique avec les amines tertiaires. Cependant, lorsque le pH de la solution augmente, le nombre de fonctions amines protonées et donc le nombre de sites pour l'extraction par échange anionique diminuent. La quantité de fonction amine protonée est directement associée aux pKa des MOFs étudiés. Pour les estimer, nous avons comparé les valeurs de pKa calculés (par le logiciel Advanced Chemistry Development) des ligands constituant les MOFs UiO fonctionnalisés par une amine en Figure 105.

Structure	pKa calculé
	R = H = 3,95 R = CH₃ = 8,13
	R = H = 4,09 R = CH₃ = 5,21
	4,00
	4,12

Figure 105 : Valeurs des pKa calculés pour des ligands phényles fonctionnalisés par une amine

Les pKa des ligands nous indiquent que la fonction amine tertiaire possède un pKa plus élevé que l'amine primaire, qui semble décroître fortement avec la taille du ligand. En faisant l'hypothèse que le pKa des MOFs soit similaire à celui du ligand, le pKa de l'UiO-68-NH₂ est d'environ 4. Pour l'amine tertiaire, nous supposons que l'UiO-68-NMe₂ a un pKa d'environ 5 et l'UiO-69-NMe₂ un pKa légèrement inférieur.

L'UiO-68-NMe₂ est le MOF qui possède le plus de fonctions protonées pour une même valeur de pH, et donc ce MOF devrait extraire plus d'uranium que l'UiO-68-NH₂ et l'UiO-69-NMe₂ ce qui a été observé en Figure 103. En revanche, les performances d'extraction de l'UiO-69-NMe₂ sont plus faibles que celles de l'UiO-68-NH₂, ce qui laisse supposer que le pKa est soit inférieur à celui estimé, soit d'autres phénomènes défavorisent l'extraction de l'uranium avec ce matériau, comme la plus faible surface d'échange de l'UiO-69.

Pour résumer, l'étude de la capacité d'extraction en fonction du pH a démontré que les capacités d'extraction des MOFs fonctionnalisés avec une amine augmentent avec le pH. Les faibles performances d'extraction pour un pH inférieur à cinq peuvent être associées aux interactions entre la surface des MOFs positivement chargées et les anions sulfates en solution. Lorsque la surface du matériau devient neutre (pH = 4-5), les interactions entre les sulfates et la surface du MOF diminuent, facilitant l'échange anionique entre les amines protonées restantes et le complexe $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$.

d) Compréhension des mécanismes d'extraction de l'uranium en milieu sulfate en fonction du pH avec l'UiO-68-EAP

Les capacités d'extraction du MOF UiO-68-EAP sont moins influencées par le pH de la solution par rapport à celles des autres matériaux étudiés, confirmant un mécanisme d'extraction différent de celui des amines. Les études présentées précédemment suggèrent que l'UiO-68-EAP extrait principalement l'espèce $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ par un mécanisme complexant en deux étapes, impliquant principalement la fonction phosphonate déprotonée. Les performances d'extraction du groupement phosphonate étant dépendantes du taux de déprotonation (pKa), elles augmenteront avec le pH. Cependant, il est observé expérimentalement que les performances d'extraction ne varient pas entre pH 2 et 4, suggérant que le potentiel zeta de la surface du matériau a plus d'influence sur l'extraction que la protonation du groupement phosphonate.

Suite à ces hypothèses, le mécanisme d'extraction en deux étapes peut être décrit de la façon suivante :

- Etape 1 : Adsorption faible du complexe $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ à la surface du MOF toujours en compétition avec les sulfates libres en solution
- Etape 2 : Complexation lente du complexe d'uranium(VI) par au moins deux fonctions amidophosphonate suffisamment proches

Dans le but de pousser un peu plus loin les interprétations des mécanismes d'extraction et de mieux appréhender le comportement des MOFs pour l'extraction solide/liquide de l'uranium, des tests d'extraction ont été réalisés en milieu chlorure et nitrate et sont présentés dans le chapitre suivant.

3. Influence du pH et de la force ionique sur l'extraction en milieu chlorure et nitrate

Afin de comparer au mieux le comportement des MOFs en milieu sulfate, chlorure et nitrate, la force ionique de $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a été conservée pour nos tests d'extraction. Alors, les solutions d'uranium en milieu chlorure et nitrate ont été préparées pour une concentration totale en anion de $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à partir de NaCl ou de NaNO_3 . La solution mère d'uranium utilisée est concentrée à $355 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans de l'acide nitrique à $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

a) Spéciation de l'uranium en fonction du pH en milieu chlorure et nitrate

Pour modéliser la spéciation de l'uranium en milieu nitrate et chlorure, la base de donnée NEA a été complétée avec les constantes de complexations proposées par Vopálka²¹⁷ en milieu nitrate et Soderholm²²⁹ en milieu chlorure afin de considérer l'ensemble des espèces en solution. Les constantes de complexations n'ont pas été corrigées par la théorie SIT (Annexe 8) car les constantes en milieu chlorure ne sont pas bien connues de la littérature. De plus, à $I = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, la théorie SIT ne sera pas applicable comme énoncé précédemment.

Les diagrammes de spéciation de l'uranium en fonction du pH en milieu chlorure et nitrate modélisés à partir du logiciel CHESS et des constantes de complexations de Vopálka et Soderholm pour $I = 0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont présentés en Annexe 10 et 11 et les ratios des différentes espèces en solution sont résumés dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Pourcentage des complexes d'uranium en solution pour les milieux chlorure et nitrate à $I = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $I = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($[U]_{\text{initiale}} = 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 2) déterminés à partir des constantes de complexations à $I = 0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

	Nitrate				Chlorure			
($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	UO_2^{2+}	$[\text{UO}_2\text{NO}_3]^+$	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]$	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$	UO_2^{2+}	$[\text{UO}_2\text{Cl}]^+$	$[\text{UO}_2\text{Cl}_2]$	$[\text{UO}_2\text{Cl}_3]^-$
$I = 1$	33	27	29	11	62	26	8	4
$I = 3$	5	12	39	44	19	25	22	34

Le pH de la solution n'influe pas sur la spéciation de l'uranium pour un pH inférieur à 4,5, ensuite l'uranium précipite en schoepite. En revanche, la force ionique du milieu change la composition des solutions avec une proportion d'espèces anioniques et neutres plus importantes lorsque la force ionique augmente. De plus, la composition des deux milieux est très différente pour une force ionique de $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les espèces cationiques sont présentes à seulement 17 % en milieu nitrate contre 44 % en milieu chlorure. Cette observation est liée à l'affinité des ions nitrates vis-à-vis de l'uranium qui est plus importante que celle des ions chlorures.²¹⁶

Les performances d'extraction pour les quatre MOFs ont été étudiées en fonction du pH pour les deux milieux. Ensuite l'influence de la force ionique en fonction du pH a été observée pour l'UiO-68-NMe₂.

b) Acquisition de données d'extraction en milieu chlorure et nitrate en fonction du pH

L'étude portant sur la variation des capacités d'extraction en fonction du pH pour les milieux chlorure et nitrate a été réalisée avec une solution à $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en uranium avec une force ionique de $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour cette étude, uniquement les capacités d'extraction à pH 2 et pH 4 ont été mesurées. La variation de la capacité d'extraction pour chaque matériau aux deux pH et dans les trois milieux (sulfate, chlorure, nitrate) est présentée en Figure 106.

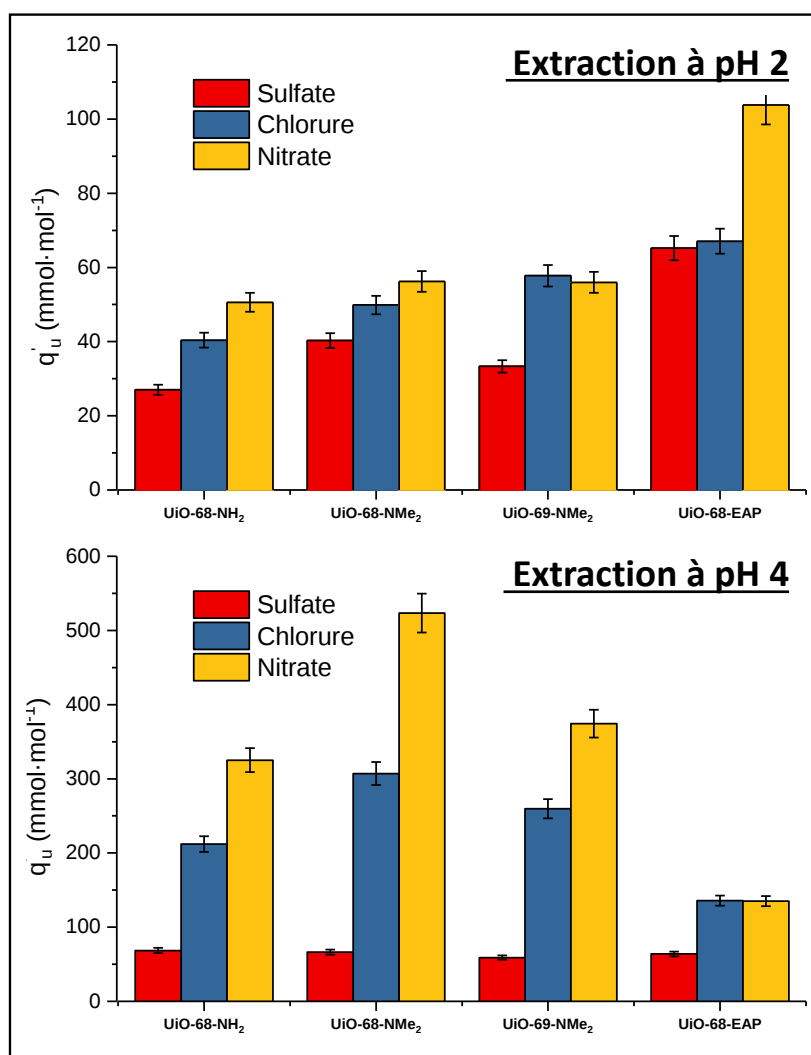


Figure 106 : Capacité d'extraction à pH 2 et pH 4 pour les trois milieux étudiés à $I = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Sulfate, Chlorure, Nitrate) pour les MOFs UiO-68-NH₂, UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP

Les capacités d'extraction en milieu nitrate sont plus importantes qu'en milieu chlorure qui sont elles-mêmes plus importante qu'en milieu sulfate. Avec l'augmentation du pH de 2 à 4, les capacités d'extraction en milieu chlorure et nitrate sont multipliées par un facteur entre 2 et 10 en fonction des MOFs.

A l'image de l'extraction en milieu sulfate, l'UiO-68-NMe₂ est le matériau le plus impacté par l'augmentation du pH, avec une capacité d'extraction multipliée par 10 en milieu nitrate. Les capacités d'extraction de l'uranium avec le matériau UiO-68-EAP sont moins influencées par le pH que celles des

autres MOFs. L'UiO-68-EAP est le plus performant dans tous les milieux à pH 2, alors qu'il est le moins performant à pH 4.

Les comparaisons des capacités d'extraction à pH 2 et pH 4 pour les milieux chlorures et nitrates sont présentées en Figure 107 et Figure 108 respectivement.

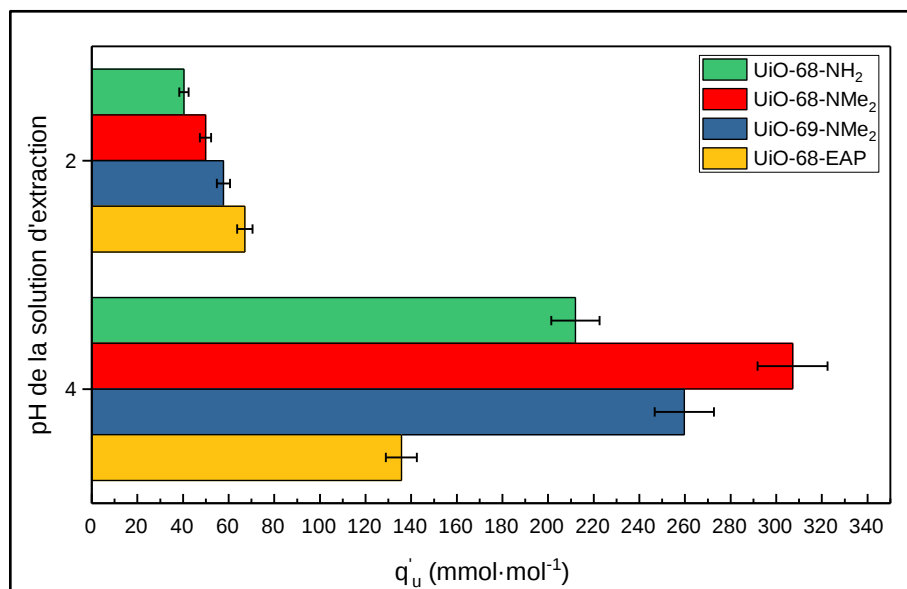


Figure 107 : Capacités d'extraction en fonction du pH en milieu chlorure 3 M pour les MOFs UiO-68-NH₂, UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP

L'extraction de l'uranium à pH 2 en milieu chlorure est plus efficace avec l'UiO-68-EAP et l'UiO-69-NMe₂. En revanche, à pH 4, l'UiO-68-NMe₂ est le plus performant suivi de l'UiO-69-NMe₂. L'influence du pH est plus conséquente avec les fonctions amines, les capacités d'extractions sont multipliées par un facteur 6 et 4,5 pour UiO-68-NMe₂ et UiO-69-NMe₂ respectivement.

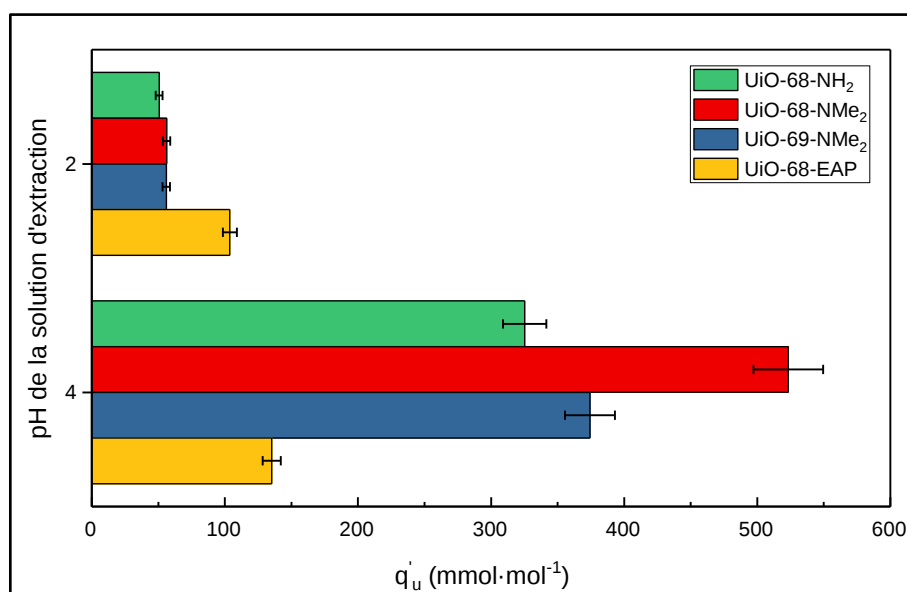


Figure 108 : Capacités d'extraction en fonction du pH en milieu nitrate 3 M pour les MOFs UiO-68-NH₂, UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP

En milieu nitrate à pH 2, les capacités d'extraction pour l'ensemble des MOFs excepté UiO-68-EAP sont similaires. Une augmentation significative des capacités d'extraction en fonction du pH est observée pour UiO-68-NMe₂ et UiO-69-NMe₂, les performances d'extraction sont multipliées par 6,4 et 9 respectivement. A l'image du milieu chlorure, l'UiO-68-NMe₂ est le matériau le plus performant à pH 4.

Les diagrammes de spéciation de l'uranium en milieu nitrate et chlorure à $I = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ démontrent que les ratios entre les espèces en solution ne sont pas influencés par le pH. En revanche, la force ionique influence fortement la spéciation. Par conséquent, L'étude de la variation du pH en fonction de la force ionique ($I = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) a été réalisée avec l'UiO-68-NMe₂ (Figure 109).

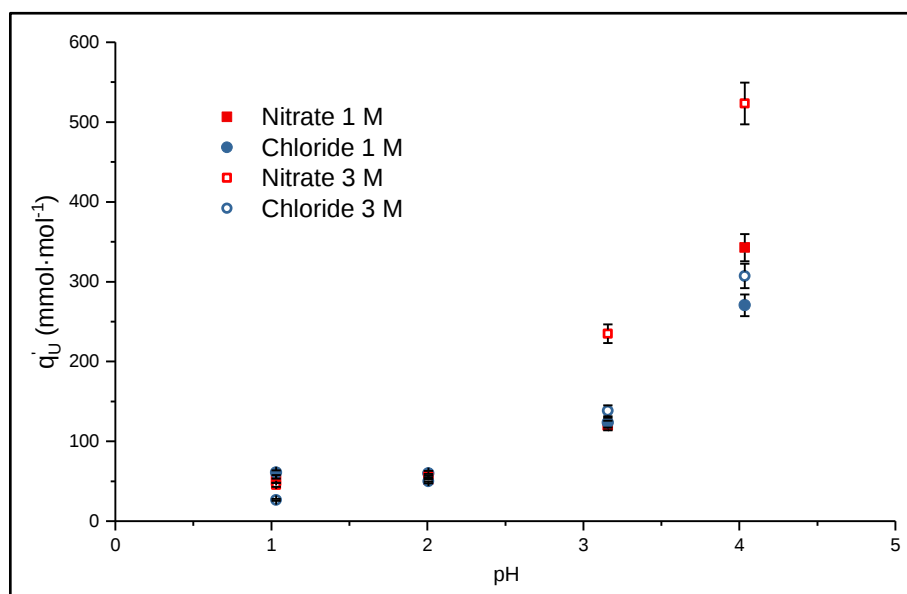


Figure 109 : Capacité d'extraction de l'UiO-68-NMe₂ en fonction du pH en milieu chlorure et nitrate à $I = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $I = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Il semblerait que seulement les capacités d'extraction à pH 3 et 4 soient influencées par la force ionique de la solution d'extraction. De plus, cette augmentation est principalement observée en milieu nitrate alors qu'en milieu chlorure les différences entre les deux solutions sont moins importantes.

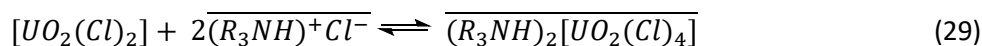
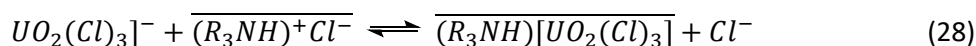
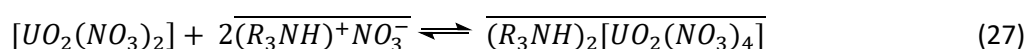
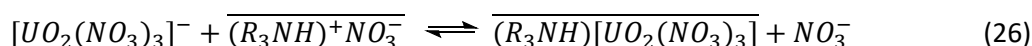
L'augmentation de la capacité d'extraction avec le pH ne semble pas associée à la spéciation de l'uranium mais aux propriétés des MOFs. En combinant l'ensemble des résultats pour l'extraction de l'uranium en fonction du pH, il est possible de proposer plusieurs mécanismes d'extraction pour les deux milieux étudiés.

c) Compréhension des mécanismes d'extractions de l'uranium(VI) en milieu nitrate et chlorure avec les MOFs fonctionnalisés par une amine

Extraction liquide-liquide en milieu nitrate et chlorure par les amines tertiaires

L'implication de l'amine tertiaire dans l'extraction de l'uranium est confirmée par les meilleures performances d'extraction à pH 4 de l'UiO-68-NMe₂ par rapport à l'UiO-68-NH₂, suggérant que le pKa, ou l'encombrement stérique de l'amine utilisée, influent sur les performances d'extraction.

L'extraction liquide-liquide de l'uranium en milieu nitrate et chlorure a déjà été étudiée avec plusieurs amines tertiaires à longues chaînes. Les mécanismes d'extraction proposés pour ces extractants sont présentés ci-dessous.^{230,231,232}



L'extraction liquide-liquide de l'uranium(VI) en milieu chlorure et nitrate par des amines tertiaires procède par échange anionique (dans le cas des espèces d'uranyle anioniques) ou par solvation de l'uranyle avec des anions nitrates ou chlorures supplémentaires et compensation de la charge par l'amine protonée (dans le cas des espèces neutres).

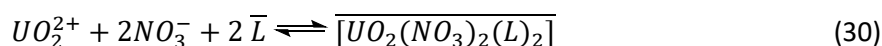
L'étude de l'influence de la force ionique sur les capacités d'extraction du MOF UiO-68-NMe₂ démontre qu'à pH 3 et 4, les capacités d'extractions augmentent également avec la force ionique. Les diagrammes de spéciation indiquent que la proportion des complexes [UO₂X₂] et [UO₂X₃]⁻ (avec X = NO₃⁻ ou Cl⁻) augmentent avec la force ionique et que ces espèces sont majoritaires à I = 3 mol·L⁻¹.

Par conséquent, il est probable que l'amine tertiaire participe à l'extraction par un mécanisme d'échange anionique avec les complexes [UO₂X₃]⁻ voire par solvation des espèces neutres [UO₂X₂]. Les performances d'extraction avec les MOFs fonctionnalisés par une amine sont plus élevées en milieu nitrate où ces espèces sont en proportion plus importante qu'en milieu chlorure.

d) Compréhension des mécanismes d'extractions de l'uranium(VI) en milieu nitrate et chlorure avec l'UiO-68-EAP

Mécanismes d'extraction liquide-liquide avec un amidophosphonate

A notre connaissance, les amidophosphonates n'ont pas été étudiés en milieu nitrate et chlorure à pH faible que ce soit en ELL ou en ESL. Cependant, plusieurs dérivés phosphorés comme le TBP²³³ (phosphate), DMHMP²³⁴ (phosphonate) ou le CMPO²³⁵ (amide-phosphine) ont été décrits pour l'extraction de l'uranium en milieu nitrique. Le mécanisme d'extraction par ces molécules est de type solvant impliquant la formation d'un complexe neutre à partir d'uranyle et des anions nitrates comme présenté dans l'équation ci-dessous.



Le comportement du MOF UiO-68-EAP pour l'extraction de l'uranium est difficile à décrypter car le pH de la solution d'extraction n'influence pas autant les capacités d'extraction dans les deux milieux. Lorsque le pH de la solution augmente de 2 à 4, les capacités d'extractions sont doublées en milieu chlorure (67 à 136 mmol·mol⁻¹) alors qu'en milieu nitrate l'augmentation est moins importante (104 à 135 mmol·mol⁻¹).

En corrélant ces observations avec la spéciation de l'uranium dans les deux milieux, il est possible de suggérer deux mécanismes d'extraction. A pH 2, la fonction phosphonate est majoritairement protonée et fonctionnera comme un extractant chélatant vis-à-vis de l'espèce neutre [UO₂X₂]. En milieu nitrate cette espèce est présente à 39 % contre 22 % en milieu chlorure justifiant alors les meilleures performances d'extraction dans ce milieu. En revanche, à pH 4, la fonction phosphonate est majoritairement déprotonée permettant de réaliser de l'échange cationique avec les espèces UO₂²⁺ et [UO₂X]⁺. De plus, le potentiel zeta sera neutre à pH 4 facilitant l'accès des espèces cationiques à la structure. En milieu chlorure, les deux espèces cationiques sont plus représentées qu'en milieu nitrate, ce qui peut justifier la plus forte influence du pH sur l'extraction en milieu chlorure qu'en milieu nitrate.

D. Sélectivité et désorption

1. Sélectivité de l'extraction de l'uranium vis-à-vis du fer et du molybdène

Les tests de sélectivité ont été réalisés à partir du même protocole expérimental que pour l'extraction de l'uranium. Pour cela une solution simulant les principales impuretés d'un lixiviat de minerai conventionnel a été préparée à partir de la solution mère d'uranium et des sels suivants : sulfate de sodium, sulfate de fer(III) et molybdate de sodium. La composition de la solution obtenue a été mesurée par ICP-AES pour l'uranium, fer et molybdène et par chromatographie ionique pour les sulfates (Tableau 36).

Tableau 36 : Composition de la solution d'uranium avec le fer et le molybdène mesurée par ICP-AES et chromatographie ionique

Uranium (mg·L ⁻¹)	Fer (mg·L ⁻¹)	Molybdène (mg·L ⁻¹)	Sulfate (mol·L ⁻¹)	pH
1080	4100	95,6	0,96	2,16

La sélectivité des MOFs a été évaluée à partir du facteur d'enrichissement chimique exprimant l'enrichissement en uranium vis-à-vis d'une impureté (fer ou molybdène) ramené aux concentrations initiale pour chaque élément. Lorsque le facteur d'enrichissement est supérieur à 1, alors l'extraction de l'uranium est sélective de l'impureté.

$$FE_{impureté}^U = \frac{q'_U / q'_{impureté}}{C_{U\text{ initiale}} / C_{I\text{ initiale}}} \quad (31)$$

Pour le calcul du facteur d'enrichissement, les concentrations des différents éléments sont exprimées en mmol par litre. Les valeurs $q'_{impureté}$ ont été calculées à partir du Facteur F permettant la conversion de q_U (mg·g⁻¹) en q'_U (mmol·mol⁻¹) tel que :

$$F_{impureté} = F_U \cdot \frac{M_U}{M_{impureté}} \quad (32)$$

Les nouveaux facteurs pour les trois matériaux sont présentés dans le Tableau 37.

Tableau 37 : Calculs du facteur permettant la conversion de $q_{impureté}$ à $q'_{impureté}$

	UiO-68-NMe ₂	UiO-69-NMe ₂	UiO-68-EAP
F _{Fe}	8,82	10,06	11,76
F _{Mo}	5,14	5,85	6,84

Les capacités d'extraction en mmol de ligand par mol de MOF pour les trois éléments ainsi que les facteurs d'enrichissement associés sont présentés dans le Tableau 38.

Tableau 38 : Capacité d'extraction et facteur d'enrichissement pour les MOFs UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP

	Uranium	Fer		Molybdène	
	q'_U (mmol·mol ⁻¹)	q'_{Fe} (mmol·mol ⁻¹)	FE_{Fe}^U	q'_{Mo} (mmol·mol ⁻¹)	FE_{Mo}^U
UiO-68-NMe ₂	43	874	0,8	14	0,7
UiO-69-NMe ₂	41	840	0,8	19	0,5
UiO-68-EAP	61	716	1,4	8	1,6

Pour les deux matériaux fonctionnalisés par une amine tertiaire il est constaté une augmentation de la capacité d'extraction en uranium dans la solution simulée d'environ 10 % par rapport à l'extraction de l'uranium seul. Le facteur d'enrichissement vis-à-vis du fer pour les deux MOFs est d'environ 0,8 donc l'extraction n'est pas sélective du fer. Concernant la sélectivité vis-à-vis du molybdène, UiO-68-NMe₂ est plus sélectif que l'UiO-69-NMe₂, cependant les facteurs d'enrichissement pour les deux MOFs restent inférieurs à 1.

Enfin, pour le MOF fonctionnalisé par un amidophosphonate l'UiO-68-EAP, le facteur d'enrichissement par rapport aux des deux impuretés est supérieur à 1. Cependant, les sélectivités d'extraction vis-à-vis de ces deux impuretés sont faibles notamment par rapport aux silices de la littérature.^{203,204, 220}

2. Désorption de l'uranium et analyses post-extraction

a) Désorption de l'uranium

La désorption de l'uranium adsorbé par les trois MOFs a été réalisée après des tests d'extraction à pH 2 ou à pH 5 à 1000 mg·L⁻¹ en uranium et 1 mol·L⁻¹ en sulfate. Les éluants étudiés sont l'eau, l'acide sulfurique à pH 1 et à pH 5 avec 1 mol·L⁻¹ en sulfate et enfin une solution de carbonate d'ammonium à 1 mol·L⁻¹.

Le protocole de désorption a été réalisé de la manière suivante : après extraction le MOF a été filtré sous vide pendant dix minutes avant d'être suspendu dans 5 mL de la solution de désorption. Après quoi, la suspension a été agitée pendant une heure pour tous les MOFs. Enfin, la suspension a été filtrée et la poudre obtenue a été minéralisée. Le filtrat et la solution de minéralisation ont été analysés par ICP-AES. Parmi les quatre éluants, la solution de carbonate d'ammonium a totalement détruits les MOFs.

Après désorption, le pourcentage d'uranium désorbit (DX_U) a été calculé à partir du rapport entre la concentration en uranium dans le filtrat et à la somme des concentrations en uranium mesurée dans le filtrat et la solution de minéralisation.

$$\%DX_U = \frac{C_{U \text{ filtrat}}}{C_{U \text{ filtrat}} + C_{U \text{ minéralisation}}} \quad (33)$$

Les pourcentages de désorption obtenus pour les matériaux UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP sont présentés dans le Tableau 39. L'ensemble des tests de désorption n'ont pu être réalisés pour l'UiO-68-EAP car il ne restait pas assez de masse de MOF pour ces expérimentations.

Tableau 39 : Pourcentage de désorption pour les MOFs UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP avec l'eau et l'acide sulfurique à pH 2 ou 5 avec 1 M en sulfate

	Extraction à pH 2			Extraction à pH 5		
	Eau	pH 2 + 1 M SO ₄	pH 5 + 1 M SO ₄	Eau	pH 2 + 1 M SO ₄	pH 5 + 1 M SO ₄
UiO-68-NMe₂	100 %	100 %	100 %	24 %	99 %	42 %
UiO-69-NMe₂	94 %	100 %	99 %	78 %	99 %	86 %
UiO-68-EAP	93 %	100 %	-	-		

Pour l'ensemble des tests d'extraction à pH 2, la quasi-totalité de l'uranium peut être désorbit avec les éluants à pH 2 et pH 5. La désorption avec de l'eau est moins performante pour UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP mais permet de récupérer plus de 93 % de l'uranium. Il semblerait que pour les trois matériaux l'uranium extrait à pH 2 ne soit retenu sur le matériau que par des interactions faibles.

Concernant les MOFs fonctionnalisés par une amine tertiaire, seulement l'éluant à pH 2 avec des sulfates permet de désorber la quasi-totalité de l'uranium adsorbé après un test d'extraction à pH 5, suggérant que les interactions entre le MOF et l'uranium sont certainement plus fortes à pH 5 qu'à pH 2. L'extraction de l'uranium à pH 2 est certainement réalisée par de simples interactions électrostatiques alors qu'à pH 5, l'amine participe à l'extraction ou l'uranium diffuse dans la structure et donc la désorption est plus difficile et nécessite d'utiliser un éluant avec un pH faible.

A partir des conditions de désorptions optimisées, un suivi de la cristallinité par DRX ainsi que des analyses FT-IR et MEB ont pu être réalisées pour le MOF UiO-68-NMe₂. Pour cela, la poudre après filtration a été séchée une nuit à 40°C sous vide poussé avant les analyses.

b) Suivi par DRX poudre des différentes étapes d'extraction

Le suivi DRX après extraction à pH 2, puis après l'étape de désorption avec de l'eau est présenté en Figure 110.

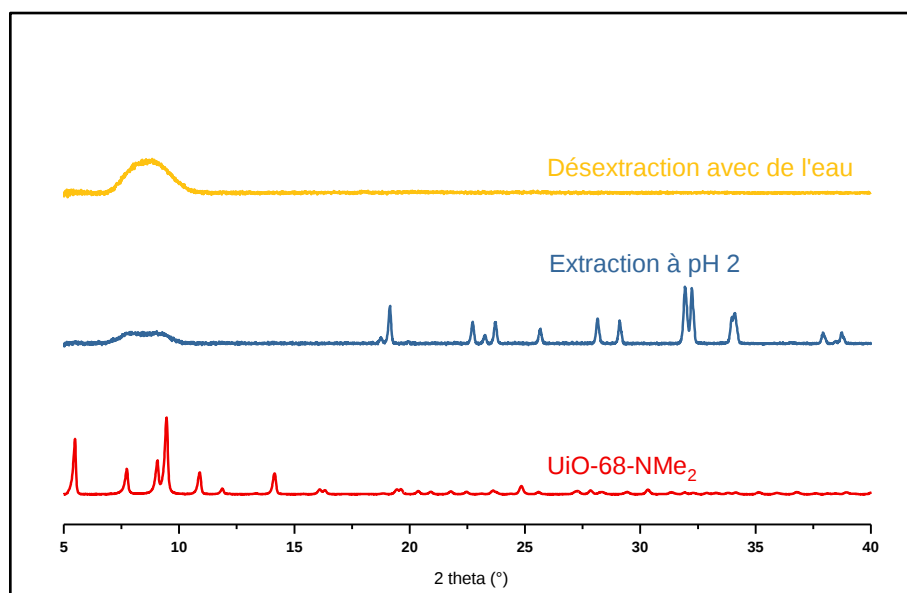


Figure 110 : Suivi de la cristallinité par DRX après extraction à pH 2 et désorption avec de l'eau pour l'UiO-68-NMe₂

La cristallinité du MOF est altérée par le contact avec la solution d'uranium puisque aucun des pics caractéristiques des MOFs UiO n'a été retrouvé. Cependant, un pic large à 8°, similaire à celui observé pour l'UiO-68-EAP, a été retrouvé. Ce pic est associé à la structure UiO mal cristallisée ou avec une cristallinité altérée. De plus, plusieurs pics apparaissent au delà de 20°, ces derniers ont été attribués à du sulfate du sodium et à des composés de type UO₂SO₄.XH₂O. En revanche, aucun de ces pics ne correspond à l'oxyde de zirconium observé lors de la dégradation de l'UiO-66. Par conséquent, il semblerait que la charpente type UiO soit conservée mais la cristallinité est altérée.

Après l'étape de désorption, l'ensemble des pics sont éliminés excepté pour le pic large à 8° qui est donc bel et bien associé à la structure du MOF. L'analyse DRX de l'UiO-69-NMe₂ après extraction est présentée en Annexe 12. Les mêmes diffractogrammes ont été obtenus contenant également un pic à 8°C cependant moins large que celui obtenu sur les diffractogrammes de l'UiO-68-NMe₂ et plusieurs pics au-delà de 20 °C correspondant aux dérivés sulfates.

c) Suivi par FT-IR des différentes étapes d'extraction

Le suivi par spectroscopie infrarouge après extraction à pH 2 puis après l'étape de désorption avec de l'eau est présenté en Figure 111.

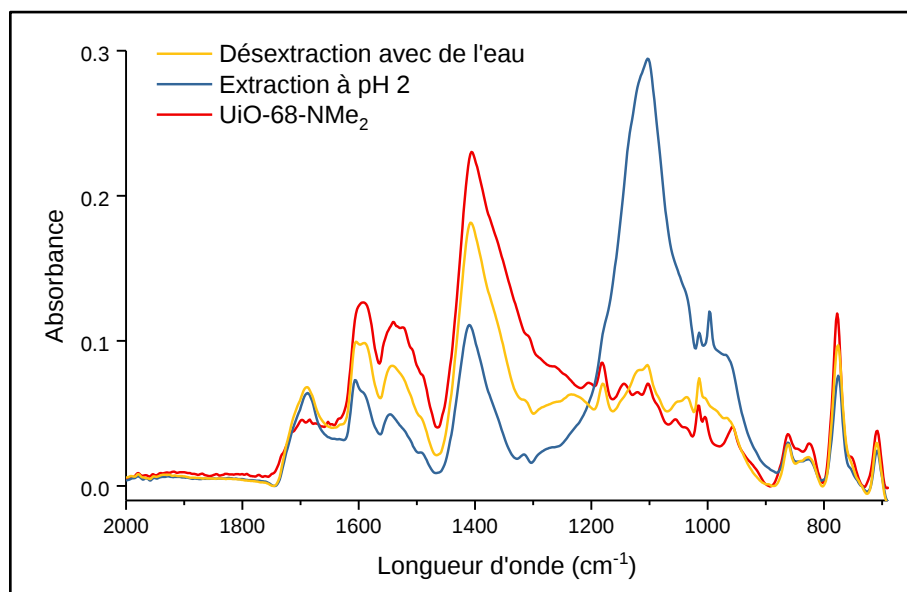


Figure 111 : Analyse FT-IR après extraction à pH 2 et désorption avec de l'eau pour l'UiO-68-NMe₂

La principale modification observée sur les spectres infrarouge se trouve à 1100 cm^{-1} correspondant à la bande de vibration d'élongation S=O des sulfates. Le spectre FT-IR après désorption montre clairement que l'ensemble des sulfates sont éliminés par le lavage à l'eau. De plus, le spectre FT-IR après désorption est similaire à l'UiO-68-NMe₂.

d) Suivi par microscopie MEB des différentes étapes d'extraction

Le suivi par microscopie électronique à balayage après extraction à pH 2 puis après l'étape de désorption avec de l'eau est présenté en Figure 112.

Un changement de morphologie important est observé après le contact avec la solution d'uranium. Les cristaux se sont agglomérés et la géométrie angulaire pseudo-octaédrique du MOF avant extraction a totalement disparue. Après désorption, il reste encore de nombreux agglomérats, mais de plus petites particules sont également présentes sans pour autant que des particules octaédriques ne soit retrouvées.

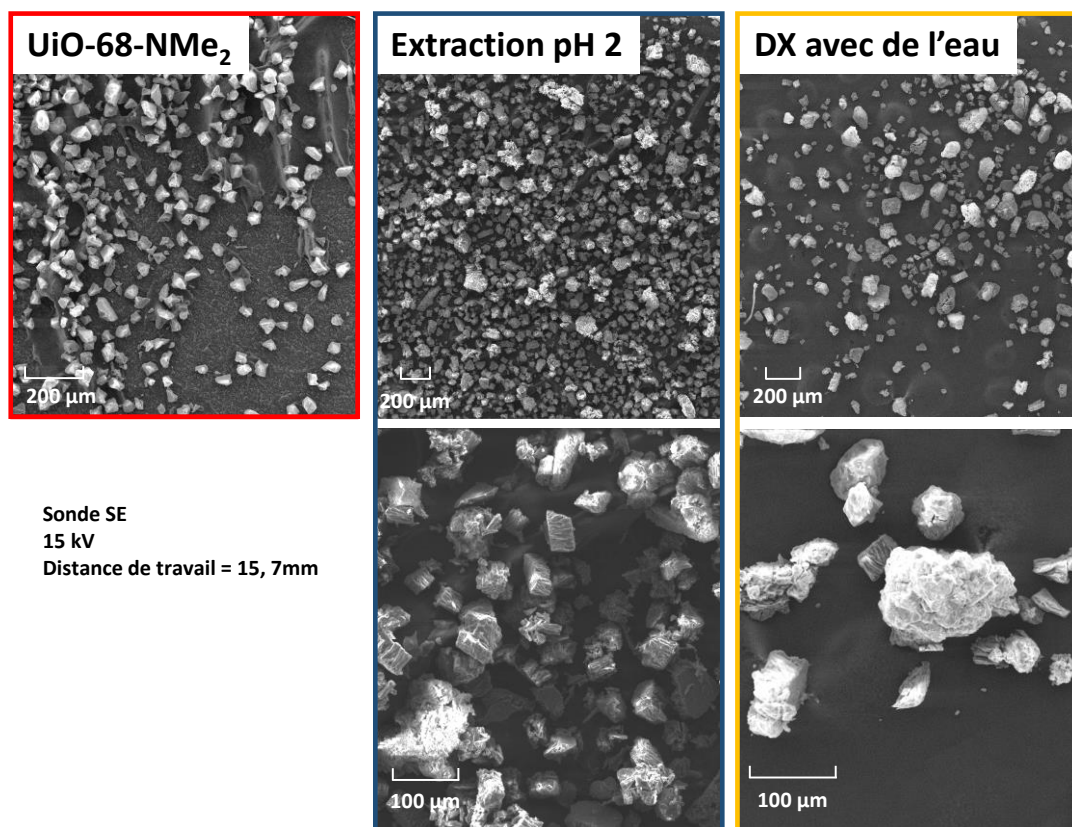


Figure 112 : Analyse MEB du MOF UiO-68-NMe₂ à différents zooms après extraction à pH 2 et désorption avec de l'eau

Les poudres ont également été analysées par analyse EDX et les pourcentages élémentaires obtenus à partir de la moyenne de trois mesures sont présentés dans le Tableau 40. Les pourcentages élémentaires en halogènes (Cl et F) et le pourcentage élevé en carbone sont associés au scotch carbone supportant la poudre.

Tableau 40 : Analyse MEB-EDX après extraction à pH 2 et désorption avec de l'eau pour l'UiO-68-NMe₂

	UiO-68-NMe ₂	Extraction pH 2	Après désorption avec de l'eau
% C	78,6	62,8	79,2
% Zr	8,2	7,2	8,6
% O	7,5	13,9	6,1
% Na	0	7,7	0
% S	0	5,3	0
% U	ND	ND	ND
% Halogènes	4,8	2,4	5,4

Il est observé après contact avec la solution d'uranium une proportion importante des éléments sodium et soufre à la surface du matériau, correspondant au sulfate de sodium adsorbé. Le pourcentage élémentaire en uranium n'est pas détecté. Enfin, les pourcentages élémentaires après désorption sont similaires à ceux du MOF après synthèse, confirmant l'élimination des sulfates après désorption.

e) Conclusion sur le suivi structural et spectroscopique

La cristallinité du matériau UiO-68-NMe₂ est altérée par le contact avec la solution d'uranium et la désextraction ne permet pas de retrouver la cristallinité initiale du MOF. Cependant la charpente type UiO semble avoir été conservée notamment par la présence d'un pic aux alentours de 8° similaire à celui obtenu après la fonctionnalisation de l'UiO-68-NH₂ en UiO-68-EAP. Le pourcentage élémentaire déterminé par MEB-EDX et le spectre infrarouge de l'UiO-68-NMe₂ sont conservés après un cycle d'extraction et de désextraction.

Les trois analyses confirment que le matériau extrait plus de sulfate de sodium que d'uranium qui est même en trop faible proportion pour pouvoir être analysé par FT-IR ou MEB-EDX. Il serait intéressant de réaliser le même suivi sur l'UiO-68-EAP et l'UiO-68-NMe₂ après un test d'extraction à pH 5 afin d'observer si le ratio entre les sulfates et l'uranium adsorbés peut être mesuré.

E. Conclusion sur les tests d'extraction et les mécanismes

Dans ce chapitre ont été réalisés les acquisitions de données d'extraction de l'uranium avec les MOFs UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP qui ont permis d'établir les cinétiques d'extraction, les isothermes d'adsorption et d'évaluer le comportement de l'extraction en fonction de la concentration en sulfate. Ensuite, l'étude de la variation de la capacité d'extraction en fonction du pH d'extraction en milieu sulfate, chlorure et nitrate a été réalisée permettant de mieux comprendre les mécanismes d'extraction des trois matériaux.

a) UiO-68-NMe₂

Milieu sulfate

Le MOF UiO-68-NMe₂ a été utilisé pour l'optimisation du protocole d'extraction. Le protocole développé a permis de réaliser des tests d'extraction fiables malgré des quantités d'uranium extrait relativement faibles. La cinétique d'extraction du matériau est rapide avec un équilibre cinétique atteint au bout d'une heure de temps de contact. Le profil cinétique corrèle parfaitement avec le modèle cinétique de pseudo-second ordre démontrant une extraction dirigée par des phénomènes de chimisorption. En revanche, l'isotherme d'adsorption de l'UiO-68-NMe₂ sur une gamme de concentration de 500 à 5000 mg·L⁻¹ en uranium ne permet pas d'atteindre la saturation du matériau. L'adsorption de l'uranium à pH 2 et 1 mol·L⁻¹ en ions sulfates suit le modèle de Freundlich qui correspond à l'adsorption de l'uranium sur des sites hétérogènes.

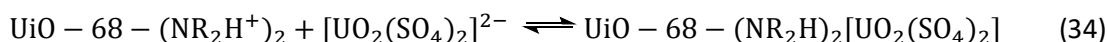
L'étude de la capacité d'extraction en fonction du pH a démontré que le matériau était sensible au pH d'extraction. Les performances sont multipliées par cinq lorsque le pH augmente de 2 à 5. Alors, les analyses MEB-EDX et FT-IR ont prouvé que pour un pH inférieur au point de charge nulle (environ 4-4,5) l'UiO-68-NMe₂ adsorbe plus d'ions sulfates à la surface du matériau, défavorisant l'extraction de l'uranium pour des pH faibles.

L'UiO-68-NMe₂ n'est pas sélectif que ce soit vis-à-vis du fer ou du molybdène dans les conditions d'extraction. De plus, la désorption de l'uranium à pH 2 est totale que ce soit avec de l'eau ou une solution d'acide sulfurique à pH 1 ou 5 avec 1 M en sulfates. Par conséquent, à pH 2, l'extraction de l'uranium semble être dirigée par des interactions faibles entre l'uranium et la surface du MOF avec une faible participation de l'amine tertiaire.

Cependant, lorsque le pH augmente, les interactions entre le MOF et les sulfates diminuent favorisant l'échange anionique entre l'amine tertiaire et le complexe [UO₂(SO₄)₂]²⁻ qui semble être favorablement extrait dans ces conditions. Le pKa de l'amine tertiaire est plus élevé que celui de l'amine primaire, permettant d'améliorer les performances d'extraction à pH 5 des MOFs UiO-68. De plus pour ce pH, la désorption totale de l'uranium est uniquement réalisée avec un éluant acide sulfurique à pH 1 en présence des sulfates, confirmant les interactions plus fortes entre le MOF et l'uranium(VI).

L'ensemble des hypothèses tendent vers une participation active de la fonction amine protonnée à pH 5, qui serait impliquée dans l'extraction de l'uranium via le mécanisme suivant :

L'ensemble des hypothèses tendent vers une participation active de la fonction amine protonées à pH 5, qui participerait à l'extraction de l'uranium par le mécanisme suivant :



La participation de plusieurs fonctions amines pour l'extraction d'un complexe d'uranyle pourrait être étudiée par une étude cinétique et une isotherme d'adsorption à pH 5. Alors, les corrélations avec les différents modèles utilisés dans cette étude pourraient nous permettre de confirmer le mécanisme d'adsorption proposé ci-dessus.

La cristallinité du matériau a été fortement altérée après le contact avec la solution d'uranium. Après désorption un diffractogramme similaire à celui de l'UiO-68-EAP est retrouvé, démontrant que la charpente de la famille UiO est tout de même conservée mais la surface semble abîmée par le contact. Le spectrogramme FT-IR et l'analyse MEB EDX après un cycle de d'extraction/désorption sont similaires à ceux avant le test d'extraction.

Milieu nitrate et chlorure

Les performances d'extraction de l'UiO-68-NMe₂ sont bien plus importantes en milieu nitrate et chlorure qu'en milieu sulfate. Les capacités d'extraction sont multipliées par 6 en milieu chlorure et 9 en milieu nitrate lorsque le pH augmente de 2 à 4.

Les différentes études suggèrent que l'amine tertiaire participe principalement à l'extraction par un mécanisme d'échange anionique avec les complexes $[\text{UO}_2\text{X}_3]^-$. Les performances d'extraction avec les MOFs fonctionnalisés par une amine sont plus élevées en milieu nitrate où ces espèces sont en proportion plus importante qu'en milieu chlorure.

b) UiO-69-NMe₂

Milieu sulfate

L'impact de la taille du ligand et donc de la taille du MOF a été étudié avec une fonction amine tertiaire par le biais de l'UiO-69-NMe₂. La cinétique d'extraction est similaire à celle de l'UiO-68-NMe₂ et le profil corrèle également avec le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Cependant, les performances d'extraction dans la solution d'uranium de référence ($C_U = 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pH 2) sont plus faibles que pour l'UiO-68-NMe₂. Cette observation semble liée à la surface d'échange plus faible pour l'UiO-69-NMe₂ que pour l'UiO-68-NMe₂.

En revanche, l'isotherme d'adsorption de l'UiO-69-NMe₂ a un profil totalement différent de l'UiO-68-NMe₂. La corrélation avec l'isotherme de Freundlich démontre que l'adsorption est dépendante de la concentration en uranium suggérant que les complexes d'uranyle diffusent plus facilement dans la structure pour des concentrations élevées en uranium.

Les mécanismes d'adsorption en milieu sulfate ne semblent pas être différents de ceux de l'UiO-68-NMe₂ puisque les corrélations avec les différents modèles ainsi que les profils d'extraction sont similaires pour les deux matériaux. La sélectivité de l'UiO-69-NMe₂ est encore moins importante vis-à-vis du molybdène que celle de l'UiO-68-NMe₂. La désorption de l'uranium peut être réalisée à 100 % avec un éluant acide sulfurique à pH 1 avec 1 M en sulfate.

Milieu nitrate et chlorure

Le comportement d'extraction des complexes d'uranium(VI) en milieu nitrate et chlorure est similaire à l'UiO-68-NMe₂, mais avec des performances d'extraction plus faibles, suggérant que les mécanismes d'extractions sont similaires pour les deux MOFs.

Pour résumer, augmenter la taille du MOF permet de faciliter la diffusion de l'uranium dans la structure, mais seulement dans certaines conditions notamment lorsque la concentration en uranium est élevée. En revanche, afin de rendre le matériau plus performant il serait nécessaire de mettre en forme la poudre cristalline afin d'augmenter la surface d'échange.

Les matériaux fonctionnalisés par une amine tertiaire ne sont pas performants pour l'extraction de l'uranium en milieu sulfurique à pH 2 et 1 mol·L⁻¹ en sulfate. De plus, la sélectivité de ces matériaux vis-à-vis du fer et du molybdène est très faible. En revanche, les performances augmentent considérablement avec le pH.

c) UiO-68-EAP

Milieu sulfate

La cinétique d'extraction avec la fonction amidophosphonate monosaponifiée est plus lente que pour les amines tertiaires, nécessitant plus de 24 heures d'agitation, mais les performances d'extraction en milieu sulfate à pH 2 sont plus importantes que celles des amines.

La corrélation du profil cinétique avec les modèles d'Elovich et de Weber et Morris suggère une adsorption gouvernée par de la chimisorption sur plusieurs couches avec de la diffusion intraparticulaire. L'isotherme d'adsorption semble tendre vers la saturation du matériau et corrèle avec les modèles de Langmuir, Freundlich et Tempkin. L'ensemble de ces modèles permettent de présumer un mécanisme d'adsorption en deux étapes dirigé par des interactions chimiques entre plusieurs sites et peut être certainement de la diffusion à la surface ou entre des particules.

D'après l'étude d'adsorption de l'espèce [UO₂(SO₄)₂]²⁻ par des silices hybrides réalisées par Charlot,²²⁰ un mécanisme d'extraction en deux étapes a été proposé : composé d'une adsorption rapide du complexe [UO₂(SO₄)₂]²⁻ à la surface du matériau puis la complexation lente de ce complexe par deux fonctions amidophosphonates suffisamment proches.

L'extraction de l'uranium avec le MOF UiO-68-EAP est faiblement sélective du fer et du molybdène ($FE_{Fe}^U = 1,38$, $FE_{Mo}^U = 1,60$). La sélectivité du MOF est inférieure aux silices mésoporeuses fonctionnalisées par un amidophosphonate. Enfin, la désorption est totale avec une solution d'acide sulfurique à pH 1 avec 1 M en sulfate.

Milieu nitrate et chlorure

L'extraction de l'uranium(VI) en milieu nitrate et chlorure augmente avec le pH, notamment en milieu chlorure où les capacités d'extraction sont doublées. Alors, l'extraction de l'uranium avec cette fonction semble être dirigée par deux mécanismes influencés par le pH de la solution d'extraction.

A pH 2, la fonction phosphonate est majoritairement protonée et fonctionnera comme un extractant chélatant vis-à-vis de l'espèce neutre [UO₂X₂]. Lorsque le pH augmente, la fonction phosphonate est majoritairement déprotonée permettant de réaliser de l'échange cationique avec les

espèces UO_2^{2+} et $[\text{UO}_2\text{X}]^+$, qui auront un accès facilité à la structure et aux fonctions grâce au potentiel zeta potentiellement neutre à pH 4. En milieu chlorure, les espèces cationiques sont plus représentées en milieu chlorure qu'en milieu nitrate, justifiant la plus forte influence du pH dans ce milieu.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse était articulé autour de trois principaux objectifs scientifiques :

(1) Identifier une famille de matériaux de type MOF stable dans les solutions acides et complexantes des lixiviats de minerais d'uranium ; (2) développer des matériaux adaptés pour l'extraction de l'uranium dans ces solutions et (3) évaluer les performances de ces MOFs fonctionnalisés pour l'extraction de l'uranium et comprendre les mécanismes d'extraction associés.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente un bref état de l'art sur la valorisation des minerais d'uranium conventionnels et non conventionnels. Actuellement, la récupération de l'uranium à partir des lixiviats de minerais conventionnels, principalement en milieu sulfate à faible acidité, est souvent effectuée par des procédés d'extraction liquide-liquide, dont le procédé AMEX avec l'alamine 336 est le plus connu. Dans certain cas, les procédés d'extraction solide-liquide permettent d'extraire l'uranium à moindre coût et dans un plus grand respect de l'environnement. Pour répondre à ce besoin, de nombreux supports ont été étudiés pour l'extraction de l'uranium, dont plus récemment les matériaux hybrides de type MOF.

L'étude bibliographique sur les MOFs utilisés pour l'extraction de l'uranium a permis de recenser une vingtaine de publications réunissant au total 33 MOFs, fonctionnalisés, non fonctionnalisés et composites. Parmi ces matériaux, la plupart ont été étudiés dans des solutions aqueuses avec un pH compris entre 4 et 8, adaptées pour l'extraction de l'uranium dans l'eau de mer ou la dépollution des effluents contaminés. Jusqu'à présent, aucun matériau de type MOF n'a été testé dans les conditions acides et complexantes des lixiviats de minerais. Cependant, plusieurs MOFs ont été fonctionnalisés avec des groupements organiques reconnus pour l'extraction de l'uranium, comme des amines, amidoximes ou des groupements organophosphorés (CMPO, phosphorylurée).

La caractéristique principale d'un support solide utilisé dans la chimie extractive est sa capacité à extraire l'espèce d'intérêt, suivie par sa stabilité chimique. Ainsi, les matériaux qui nous intéressent doivent posséder une porosité importante avec des tailles de pores adaptées pour extraire l'uranium dans la structure. Pour répondre à ces critères, deux familles de MOFs ont été proposées : les Zr-MOFs à base de Zirconium et les LnMOFs à base de terres rares.

Dans un premier temps, le MOF UiO-66 à base de zirconium et d'un ligand diacide carboxylique a été synthétisé avec succès. La stabilité du MOF UiO-66 a été évaluée dans l'acide sulfurique et l'acide phosphorique. Il a été démontré que la stabilité de ce matériau était dépendante de deux facteurs, la concentration en protons et le pouvoir complexant des ions en solution. En milieu sulfurique, la concentration en ion sulfate n'influe pas sur la stabilité du MOF, certainement parce que les sulfates ne sont pas assez complexants vis-à-vis du zirconium pour remplacer les ligands carboxylates. En revanche, lorsque le pH de la solution est inférieur ou égal à 1, le MOF est détruit par hydrolyse acide et de l'oxyde de zirconium est obtenu. Dans le cas d'une immersion dans l'acide phosphorique à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, le matériau est rapidement détruit pour former un complexe zirconium-phosphate, démontrant l'impact considérable des phosphates sur la stabilité du MOF. Pour résumer, les UiO sont stables pendant au moins 24 heures dans l'acide sulfurique à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec une concentration totale en sulfate de $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ce qui correspond à la composition d'un lixiviat de minerai conventionnel.

Afin d'améliorer la stabilité des MOFs UiO, d'autres ligands ont été proposés pour renforcer les interactions cluster/ligands : les diacides phosphoniques et sulfoniques. Les matériaux à base de ligand phosphonate n'ont pu être synthétisés, les échecs de synthèses et les données de la littérature confirment la nécessité de minéraliser le cluster par de l'acide fluorhydrique pour obtenir une structure cristalline. L'utilisation de ligands sulfonates avec des clusters de zirconium pour former des MOFs n'avait jamais été décrite dans la littérature. Les criblages de conditions ont permis la synthèse non reproductible d'une poudre cristalline, démontrant que les ligands acides sulfoniques ne sont pas adaptés pour former des MOFs à base de zirconium.

La stabilité de plusieurs matériaux à base de lanthanides (LnMOFs) a été brièvement étudiée. Pour cela huit matériaux ont été synthétisés à partir de deux ligands carboxyliques (BDC et BTC) et de quatre centres métalliques (La, Nd, Tb et Y). Les matériaux obtenus dans nos conditions de synthèses avec l'yttrium et le terbium sont connus de la littérature, mais ne sont pas stables dans les solutions acides. Les mêmes conditions de synthèses avec le lanthane ou le néodyme ont amené à la formation de polymères de lanthanides reliés par de l'acide formique produit *in-situ* par l'hydrolyse du DMF. Les deux polymères obtenus démontrent une bonne stabilité dans l'acide phosphorique jusqu'à $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pendant une heure de temps de contact. En revanche, dans l'acide sulfurique seulement le Nd-formate est stable à une concentration de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en acide.

La famille des UiO a donc été retenue pour l'extraction de l'uranium dans les lixiviats de minerais conventionnels. La structure cristalline fm-3m des MOFs UiO a été modélisée et l'organisation des pores étudiée par des relations de trigonométries afin de déterminer la taille de ligand adaptée pour l'extraction des complexes de sulfate d'uranium. Suite à cette étude, les MOFs UiO-68 constitués de ligands trois phényles et l'UiO-69 à base de ligands quatre phényles semblent les plus adéquats pour l'extraction de l'uranium en milieu acide sulfurique. Ensuite, les fonctions amine tertiaire et amidophosphonate, connues pour l'extraction de l'uranium en milieu sulfate, ont été choisies pour la fonctionnalisation de la structure.

Pour réaliser la synthèse des MOFs fonctionnalisés, trois ligands portant une fonction amine ont été synthétisés à l'échelle du gramme, soit les ligands ter-phényles TPDC-NH₂ et TPDC-NMe₂, ainsi que le ligand quater-phényle QPDC-NMe₂. Par la suite, les MOFs cristallins UiO-68-NH₂, UiO-68-NMe₂ et UiO-69-NMe₂ ont été synthétisés par batch d'environ 500 mg. Les caractérisations structurales de ces trois MOFs ont démontré que les matériaux étaient cristallins avec un défaut moyen de ligands d'environ un ligand sur les six qui coordinent le cluster. Il a également été observé par microscopie MEB que les cristaux du MOF UiO-69-NMe₂ sont deux fois plus larges que ceux du MOF UiO-68-NMe₂.

La synthèse des MOFs type UiO fonctionnalisés par un amidophosphonate s'est révélée délicate. La fonction présente une plus grande affinité envers le zirconium que les groupements carboxylates, défavorisant la synthèse par voie directe du MOF UiO-68. Par conséquent, les matériaux fonctionnalisés par un amidophosphonate ont été obtenus par la post-fonctionnalisation du MOF UiO-68-NH₂ par couplage peptidique. Deux MOFs fonctionnalisés ont été préparés, soit l'UiO-68-DEAP fonctionnalisé à 30 % par un amidophosphonate non saponifié et l'UiO-68-EAP fonctionnalisé à 95 % par un amidophosphonate monosaponifié. Les caractérisations structurales du MOF UiO-68-DEAP ont démontré que l'ajout de la fonction n'altérerait pas la cristallinité du MOF et que la surface spécifique

diminuait après la fonctionnalisation confirmant l'ajout de la fonction. En revanche pour l'UiO-68-EAP, la cristallinité du MOF est fortement altérée et il semblerait qu'une fraction des ligands autour du cluster ait été remplacée par des groupements amidophosphonate.

Le dernier chapitre de ce manuscrit porte sur l'extraction de l'uranium dans les lixiviats de minerais conventionnels avec les MOFs UiO-68-NMe₂, UiO-69-NMe₂ et UiO-68-EAP. La composition de la solution type est : 1000 mg·L⁻¹ en uranium, 1 mol·L⁻¹ en sulfate, pH 2.

Les deux MOFs fonctionnalisés par une amine tertiaire démontrent un comportement similaire pour l'extraction de l'uranium en milieu sulfate avec des performances d'extraction plus élevées pour le plus petit des deux. Cette observation semble associée au côté plus hydrophobe de l'UiO-69-NMe₂ et à la surface d'échange plus faible comparée à l'UiO-68-NMe₂. D'un autre côté, lorsque la concentration en uranium augmente, le matériau UiO-69-NMe₂ est plus performant, suggérant une diffusion de l'uranium plus aisée dans ce MOF, du fait de la taille des pores plus importante.

La cinétique d'extraction est rapide avec un équilibre atteint en une heure. L'extraction de l'uranium est dépendante de la concentration en sulfate avec un maximum d'extraction obtenu pour une concentration de 0,25 à 0,5 mol·L⁻¹ en sulfate. Ce comportement est attribué à l'espèce [UO₂SO₄]₂²⁻ majoritaire dans ces conditions et à la compétition entre l'extraction des ions sulfates et des complexes d'uranyle. Il a notamment été confirmé par spectroscopie FT-IR qu'à pH 2 des sulfates étaient absorbés à la surface du MOF. Lorsque le pH d'extraction augmente, les performances d'extraction sont plus élevées et moins de sulfates sont observés en infrarouge. Cette tendance est attribuée au comportement de la surface du matériau en fonction du pH. En effet, une fois que le potentiel zeta des particules est proche de 0, il semblerait que les interactions entre les sulfates et la surface cationique diminuent favorisant l'extraction par échange anionique de l'uranium.

La désorption de l'uranium adsorbé à pH 2 peut être facilement réalisée avec de l'eau ou des solutions faiblement acides, suggérant des interactions faibles entre le MOF et l'uranium. En revanche, après l'extraction à pH 5, seulement une solution de sulfates à pH 1 permet de désorber quantitativement l'uranium, confirmant des interactions plus fortes dans ces conditions. La sélectivité des deux matériaux vis-à-vis du fer et du molybdène est très faible. Enfin, la recyclabilité de l'UiO-68-NMe₂ a été étudiée et il semblerait que la structure cristalline soit altérée mais que les propriétés spectroscopiques et la composition chimique soit conservées après un cycle d'extraction/désorption à pH 2.

L'extraction de l'uranium par des amines est bien plus importante en milieu nitrate et chlorure qu'en milieu sulfate. Les différentes études suggèrent que l'amine tertiaire participe à l'extraction principalement par un mécanisme d'échange anionique avec les complexes [UO₂X₃]⁻ (avec X = NO₃⁻ ou Cl⁻). Les performances d'extraction avec les MOFs fonctionnalisés par une amine sont plus élevées en milieu nitrate où ces espèces sont en proportion plus importante qu'en milieu chlorure.

La taille de la structure de type MOF n'a pas d'influence sur l'extraction dans les conditions types des lixiviats de minerais conventionnels. La diffusion de l'uranium dans la structure semble quasiment inexistante dans nos conditions et l'extraction est uniquement réalisée en surface. En revanche, lorsque la concentration en uranium augmente il est observé de la diffusion uniquement dans le plus

grand des deux MOFs. La fonction amine tertiaire sur les UiO permet d'augmenter les performances d'extraction par rapport à l'amine primaire dans les trois milieux étudiés et ce surtout à pH 4-5 (chlorure et nitrate) ou pH 5 (sulfate).

Le matériau fonctionnalisé par un amidophosphonate monosaponifié montre une cinétique d'extraction de l'uranium lente en milieu sulfate. L'UiO-68-EAP est moins influencé par le pH d'extraction que les MOFs fonctionnalisés par une amine, et les capacités d'extraction mesurées sont les plus importantes dans les trois milieux étudiés pour un pH de 1 à 3. Les modèles utilisés dans ce document suggèrent un mécanisme d'extraction en deux étapes, plus performant pour une concentration en sulfate de 0,5 à 0,75 mol·L⁻¹. Le complexe d'uranyle proposé pour l'extraction en milieu sulfate avec des silices mésoporeuses fonctionnalisées par un amidophosphonate semble être le plus adéquat pour décrire l'extraction avec l'UiO-68-EAP. Le complexe formé serait composé de deux sulfates et de deux molécules extractantes en première sphère de coordination. Le mécanisme en deux étapes pourrait procéder par une adsorption rapide de l'espèce $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ en surface du MOF suivi par la complexation de l'espèce anionique par deux groupements phosphonate. La sélectivité de l'UiO-68-EAP est meilleure que celle des amines tertiaires, mais reste trop faible pour rendre le matériau compétitif face aux silices hybrides ou aux polymères organiques.

En milieu nitrate et chlorure, le mécanisme d'extraction semble dépendant du pH. Pour une solution à pH 2 les complexes neutres $[\text{UO}_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-$ et Cl^-) sont majoritairement extraits, puis lorsque le pH augmente les espèces cationiques sont également extraites par échange avec le proton labile du groupement phosphonate.

Ces travaux de thèse ont permis de démontrer que les MOFs de type UiO sont stables pendant au moins 24h dans des solutions acides et complexantes représentatives des conditions de lixiviation en milieu sulfurique. En revanche, les limites de ces matériaux ont également été identifiées, notamment à pH acide où la surface chargée du MOF défavorise l'adsorption de l'uranyle. La diffusion des ions dans une structure de type MOF de la taille de l'UiO-68 semble difficile et nécessite des concentrations élevées en l'élément à extraire, ce qui ne convient pas aux procédés de séparation solide-liquide.

Pour améliorer les performances d'extraction des MOFs fonctionnalisés avec une amine tertiaire, plusieurs perspectives sont envisagées. Il a été mesuré par dosage pH-métrique que les amines tertiaires sont protonées à moins de 15 % dans les conditions types d'extraction, probablement à cause des répulsions entre les espèces chargées positivement, suggérant que le matériau n'est pas optimisé pour l'extraction. Afin de le rendre plus performant, il serait possible de diminuer le pourcentage de fonctionnalisation des MOFs (actuellement de 100 %) afin d'espacer les amines entre elle et ainsi d'augmenter la quantité d'amine protonée accessible. Dans un second temps, un espaceur alkyle (éthyle ou propyle) pourrait être ajouté entre le groupement phényle et la fonction amine afin d'éloigner le groupement extractant de la surface cationique du MOF, et ainsi faciliter l'étape de

protonation. En revanche, la porosité d'un MOF type UiO-68 ne sera pas exploitable, par conséquent ce type d'étude sera mené sur les UiO-69.

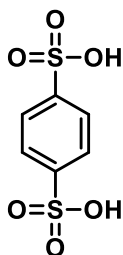
Les perspectives sur les UiO fonctionnalisés par un amidophosphonate portent principalement sur l'amélioration de la synthèse du matériau. Il est nécessaire d'identifier des conditions de post-fonctionnalisation plus douce permettant de contrôler le taux de greffage et de conserver la cristallinité de la structure. Plusieurs greffons portant différentes ramifications alkyles pourraient être étudiés pour augmenter la sélectivité de l'extraction. A l'image des amines tertiaires, les greffons pourraient être ajoutés sur l'UiO-69 afin d'exploiter la porosité des MOFs type UiO. Ensuite, une étude spectroscopique (FT-IR, EXAFS, UV-solide...) doit être réalisée afin de mieux appréhender les mécanismes d'extraction.

Les perspectives communes aux trois matériaux étudiés portent sur l'étude de la recyclabilité des MOFs avec plusieurs cycles d'extraction/désorption. Les matériaux pourraient être étudiés par d'autres techniques spectroscopiques comme l'EXAFS ou l'UV-solide afin de confirmer les hypothèses portant sur les mécanismes d'extraction. D'un autre côté, l'étude des matériaux de type LnMOFs pourrait être poursuivie, notamment par le développement des polymères Ln-formate et de LnMOFs à base de ligands phosphonate.

Méthode et Partie expérimentale

A. Synthèse des ligands organiques

Synthèse du ligand BDS

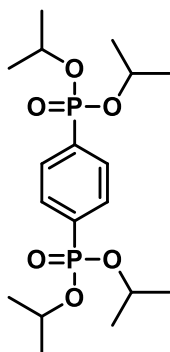


Structure : $C_6H_6O_6S_2$
 Masse molaire : $237,96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 Masse obtenue : 893 mg
 Rendement : 95 %
 Pureté : > 99 %
 Aspect physique : Solide blanc

Le dérivé commercial 1,4 benzène-dithiol (513 mg, 3,6 mmol, 1 eq) a été suspendu dans 7 ml de méthanol. Après 5 minutes d'agitation, l'eau oxygénée 30% (6,45 mL, 63,2 mmol, 18 eq) a été ajoutée et la suspension agitée à température ambiante pendant une nuit. Les solvants sont concentrés sous vide et la poudre blanche obtenue a été séchée sous vide poussé. Enfin, le solide a été analysé par RMN dans le DMSO- d_6 et par ESI-MS dans le méthanol.

^1H RMN (400 MHz, Acetone-d_6)	δ 8,12 (s, 4H).
MS (mode négatif)	236 (M^{2-}).

Synthèse de l'intermédiaire BDP-OiPr

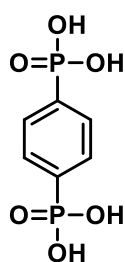


Structure : $C_{18}H_{32}O_6P_2$
 Masse molaire : $406,40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 Masse obtenue : 324 mg
 Rendement : 63,6 %
 Pureté : > 99 %
 Aspect physique : Solide marron

Le dibromobenzène (481 mg, 2,0 mmol, 1 eq), le palladium (23 mg, 0,10 mmol, 0,05 eq), le dppf (110 mg, 0,20 mmol, 0,1 eq) et le KOAc (40 mg, 0,40 mmol, 0,2 eq) ont été pesés dans un ballon bicol de 50 mL. Ensuite, le ballon a été inerté par trois cycles de vide-azote. Le mélange a été suspendu dans 16 mL de THF à 68 °C. Après 15 minutes, la di-isopropyl phosphite a été ajoutée et le mélange a été agité à 68 °C pendant une nuit. Une fois la réaction complète, le THF, l'amine et la di-isopropyl phosphite ont été éliminés sous vide à 40°C. Enfin, le produit brut a été purifié sur silice avec un gradient 3/7 à 7/3 AcOEt/Heptane. Après séchage sous vide poussé un solide marron a été obtenu puis analysé en RMN ^1H et ^{31}P dans le CDCl_3 ainsi que par ESI-MS dans le méthanol.

^1H RMN (400 MHz, DMSO-d_6)	δ 7,92 – 7,80 (m, 4H), 4,66 – 4,52 (m, 4H), 1,29 (d, J = 6,2 Hz, 12H), 1,18 (d, J = 6,2 Hz, 12H).
MS (mode positif)	835 ($2M + \text{Na}^+$).

Synthèse du ligand BDP

Structure : $C_8H_8O_6P_2$ Masse molaire : $238,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse obtenue : 143 mg

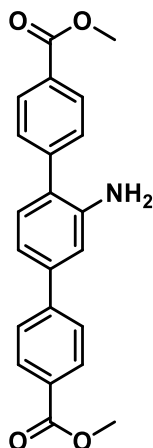
Rendement : 97 %

Pureté : >99 %

Aspect physique : Solide marron clair

L'intermédiaire BDP-OiPr (257 mg, 0,62 mmol, 1 eq) a été pesé dans un ballon bicol de 10 mL et solubilisé dans 3,1 mL de DCM, Après 5 minutes d'agitation, le bromotriméthylsilane (780 μL , 5,9 mmol, 12 eq) a été ajouté puis le mélange a été agité à température ambiante, Après 4 heures, le ballon a été refroidi dans un bain de glace et 2 mL d'eau ont été ajoutés, Les deux phases ont été séparés et la phase aqueuse extraite 3 fois avec 10 mL de DCM, La phase aqueuse a été concentrée sous vide et séchée sous vide poussé pour obtenir 143 mg de solide marron clair, Enfin, le solide a été analysé par RMN dans l'acétone- D_6 et par ESI-MS dans le méthanol,

^1H RMN (400 MHz, Acetone-d_6)	δ 7,35 – 7,20 (m, 4H).
^{31}P RMN (162 MHz, Acetone-d_6)	δ 11,22 (s).
MS (mode négatif)	236 (M^{2-}), 237 (M^-), 474 ($M + M^{2-}$), 475 ($M + M^-$).

Synthèse de l'intermédiaire TPDCOMe- NH_2 Structure : $C_{22}H_{19}O_4N$ Masse molaire : $361,40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse obtenue : 1408 mg

Rendement : 67 %

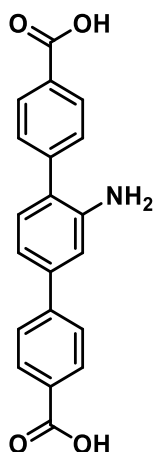
Pureté : > 99 %

Aspect physique : Solide jaune

Les dérivés 2,5-dibromoaniline (1150 mg, 4,5 mmol, 1 eq) et l'acide 4-méthoxycarbonylphényle (5000 mg, 27,0 mmol, 6 eq) ont été pesés dans un ballon bicol de 100 mL puis solubilisés dans 14 mL de DMF à 60°C. En parallèle, le carbonate de sodium (18 mmol, 1923 mg, 4 eq) et l'acétate de palladium (10,2 mg, 0,04 mmol, 0,01 eq) ont été pesés dans un flacon de 20 mL et suspendus dans 16 mL d'eau ultrapure. Après 5 minutes d'agitation sous ultrason, le flacon a été ajouté au ballon de 100 mL et le mélange réactionnel jaune a été agité pendant trois heures à 60°C. Ensuite, la suspension jaune a été filtrée sous vide et le solide obtenu a été lavé 3 fois avec 50 mL d'AcOEt. Après lavage, le solide a été solubilisé dans 250 mL de DCM, et lavé une fois avec 100 mL d'eau. La phase organique obtenue a été séchée avec du MgSO_4 anhydre puis concentrée sous vide pour obtenir 1408 mg de poudre jaune. Enfin le solide jaune a été analysé par RMN ^1H dans le CD_2Cl_2 et par HRMS-ESI.

¹H RMN (400 MHz, DMSO-d₆)	δ 8,05 (m, 4H), 7,77 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,64 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,21 – 7,13 (m, 2H), 7,02 (dd, J = 7,9, 1,9 Hz, 1H), 5,13 (s, 2H), 3,88 (s, 6H).
HRMS-ESI (mode positif)	362,14 (M + H).

Synthèse du ligand TPDC-NH₂



Structure : C₂₀H₁₅O₄N

Masse molaire : 333,10 g·mol⁻¹

Masse obtenue : 1180 mg

Rendement : 97 %

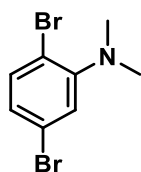
Pureté : > 99 %

Aspect physique : Solide beige ou jaune

L'intermédiaire réactionnel TPDCOMe-NH₂ (1408 mg, 3,9 mmol, 1 eq) a été pesé dans un ballon bicol de 250 mL puis suspendu dans 170 mL de THF. Après 10 minutes d'agitation à 50°C, la solution de KOH à 5,5 M dans le méthanol (84 mL, 460 mmol, 120 eq) a été ajoutée à la suspension jaune et l'ensemble a été agité à 50°C pendant une heure. Ensuite, les solvants volatils ont été concentrés sous vide jusqu'à l'obtention d'un solide grisâtre. Le solide obtenu a été repris dans 170 mL d'eau et la suspension a été agitée à 50°C jusqu'à la solubilisation complète du solide. La solution grise obtenue a été acidifiée avec 54,5 mL d'HCl à 37 %. Après une heure d'agitation à 50°C, le mélange a été ramené à température ambiante puis la suspension a été lavée plusieurs fois avec 40 mL d'eau jusqu'à ce que le pH de la solution de lavage soit supérieur à 5. Le protocole de lavage a été effectué tel que ; suspension dans le solvant, agitation sous ultrason pendant 5 minutes puis centrifugation à 4000 rpm pendant 5 minutes. Enfin, le solide beige a été lavé (même protocole) trois fois avec 40 mL de méthanol, puis séché sous vide pour donner 1180 mg de poudre beige. Le solide obtenu a été analysé par RMN ¹H et ¹³C dans le DMSO-D₆ et par HRMS-ESI.

¹H RMN (400 MHz, DMSO-d₆)	δ 8,05 (m, 4H), 7,78 (m, 2H), 7,67 (m, 2H), 7,51 (s, 1H), 7,41 (d, J = 8,2 Hz, 1H), 7,36 (d, J = 7,9 Hz, 1H).
¹³C RMN (101 MHz, DMSO-d₆)	δ 167,63, 167,61, 146,11, 144,97, 144,21, 139,95, 131,31, 130,39, 130,27, 129,99, 129,55, 129,18, 126,96, 125,11, 116,04, 114,33.
HRMS-ESI (mode positif)	334,11 (M + H).

Synthèse de l'intermédiaire 2,5-dibromo-N,N-dimethylaniline

Structure : $C_8H_9Br_2N$ Masse molaire : $278,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse obtenue : 4321 mg

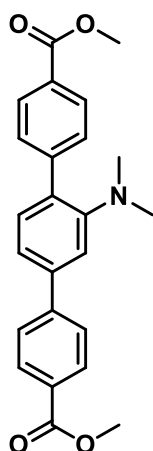
Rendement : 79 %

Pureté : 90-95 %

Aspect physique : huile orange

La 2,5-dibromoaniline (5201 mg, 20 mmol, 1 eq) a été pesée dans un ballon bicol de 50 mL puis l'ensemble inerté par trois cycles de vide-azote. Après quoi 20 mL de THF anhydre ont été utilisés pour solubiliser la poudre blanche à température ambiante. Ensuite, du NaH à 60% dans l'huile (3938 mg, 100 mmol, 5 eq) a été ajouté par petite portion et la suspension a été agitée pendant 30 minutes. Enfin, le ballon a été refroidi dans un bain de glace et le l'iodométhane (6200 μL , 100 mmol, 5 eq) a été ajouté lentement. Après 10 minutes d'agitation, le bain de glace a été enlevé et le mélange agité pendant une nuit. Le milieu réactionnel a été hydrolysé avec 20 mL d'eau puis le THF a été concentré sous vide. La phase aqueuse obtenue a été extraite trois fois avec 25 mL d'AcOEt, puis la phase organique a été séchée avec du MgSO_4 anhydre et concentrée sous vide. Après quoi, un dryload de célite dans le DCM a été réalisé puis purifié sur une colonne de silice de 80g-SiHP-30 μm avec un éluant 100 % heptane puis 5/95 AcOEt/Heptane. Les fractions pures obtenues ont été concentrées sous vide poussé conduisant à 4321 mg d'une huile orange. Enfin, le produit pur a été analysé par RMN 1H et 13C dans le CD_2Cl_2 et par HRMS-ESI.

1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2)	δ 7,39 (d, $J = 8,4 \text{ Hz}$, 1H), 7,16 (d, $J = 2,3 \text{ Hz}$, 1H), 7,00 (dd, $J = 8,4, 2,3 \text{ Hz}$, 1H), 2,80 (s, 6H).
13C RMN (101 MHz, CD_2Cl_2)	δ 153,29, 134,88, 126,39, 123,87, 121,48, 117,41, 43,71, 43,67.
HRMS-ESI (mode positif)	277,92 ($M + H$, $\text{Br}^{79}\text{Br}^{79}$), 279,92 ($M + H$, $\text{Br}^{79}\text{Br}^{81}$), 281,95 ($M + H$, $\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}$).

Synthèse de l'intermédiaire TPDCOMe-NMe₂Structure : $C_{24}H_{23}O_4N$ Masse molaire : $389,45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse obtenue : 1020 mg

Rendement : 87 %

Pureté : > 97 %

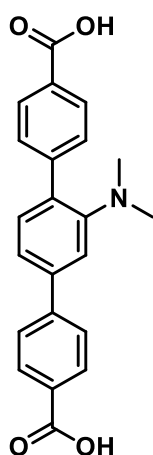
Aspect physique : Solide jaune-vert

L'intermédiaire réactionnel 2,5-dibromo-N,N-dimethylaniline (1150 mg, 4,0 mmol, 1 eq) et l'acide 4-méthoxycarbonylphényle (5000 mg, 24,0 mmol, 6 eq) ont été pesés dans un ballon bicol de

100 mL puis solubilisés dans 12 mL de DMF à 60°C. En parallèle, le carbonate de sodium (1730 mg, 16 mmol, 4 eq) et l'acétate de palladium (9,2 mg, 0,04 mmol, 0,01 eq) ont été pesés dans un flacon de 20 mL et suspendus dans 14 mL d'eau ultrapure. Après 5 minutes d'agitation sous ultrason, le flacon a été ajouté au ballon de 100 mL et le mélange réactionnel jaune a été agité pendant trois heures à 60°C. La suspension a été filtrée sous vide, puis le solide obtenu solubilisé dans 250 mL de DCM. Après quoi la solution jaune a été lavée une fois avec 100 mL d'eau puis séchée avec du MgSO_4 anhydre avant d'être concentrée sous vide. Pour la purification, un dryload de célite a été réalisé dans le DCM avec le brut réactionnel puis purifié sur colonne de silice 120g-SIHP-50 μm avec un éluant DCM/Heptane de 6/4 à 100% DCM. Après séchage des phases organique pures, 1020 mg de poudre jaune a été obtenue puis analysée par RMN ^1H dans le CD_2Cl_2 et par HRMS-ESI.

^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2)	δ 8,14 – 8,03 (m, 4H), 7,75 – 7,70 (m, 4H), 7,35 – 7,27 (m, 3H), 3,92 (d, $J = 2,3$ Hz, 6H), 2,60 (s, 6H), 1,26 (s, 1H).
^{13}C RMN (101 MHz, CD_2Cl_2)	δ 166,83, 166,70, 151,85, 146,28, 145,40, 140,35, 132,54, 132,04, 130,04, 129,93, 129,59, 129,15, 128,51, 128,49, 127,22, 126,96, 120,20, 116,67, 51,93, 43,22, 43,19.
HRMS-ESI (mode positif)	390,17 (M + H).

Synthèse du ligand TPDC-NMe₂



Structure : $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$

Masse molaire : $361,40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse obtenue : 816 mg

Rendement : 90 %

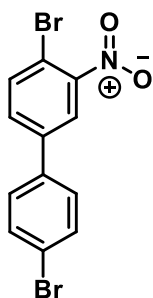
Pureté : > 99 %

Aspect physique : Solide jaune

L'intermédiaire réactionnel TPDCOMe-NMe₂ (1000 mg, 2,6 mmol, 1 eq) a été pesé dans un ballon bicol de 250 mL puis suspendu dans 100 mL de THF. Après 10 minutes d'agitation à 50°C, la solution de KOH à 5,5 M dans le méthanol (55 mL, 303 mmol, 120 eq) a été ajoutée à la suspension jaune et l'ensemble a été agité à 50°C pendant une heure. Ensuite, les solvants volatils ont été concentrés sous vide jusqu'à l'obtention d'un solide grisâtre. Le solide a été repris dans 100 mL d'eau et la suspension a été agitée à 50°C jusqu'à la solubilisation complète du solide. La solution grise obtenue a été acidifiée avec 55 mL d'HCl à 37 %. Après une heure d'agitation à 50°C, le mélange a été ramené à température ambiante puis la suspension a été lavée plusieurs fois avec 40 mL d'eau jusqu'à ce que le pH de la solution de lavage soit supérieur à 5. Le protocole de lavage a été effectué tel que ; suspension dans le solvant, agitation sous ultrason pendant 5 minutes puis centrifugation à 4000 rpm pendant 5 minutes. Enfin, le solide jaune a été lavé (même protocole) trois fois avec 40 mL de méthanol, puis séché sous vide pour donner 816 mg de poudre jaune. Le solide obtenu a été analysé par RMN ^1H et ^{13}C dans le $\text{DMSO}-d_6$ et par HRMS-ESI.

¹H RMN (400 MHz, DMSO-d₆)	δ 12,97 (s, 2H), 8,08 – 7,98 (m, 4H), 7,86 (d, J = 8,1 Hz, 2H), 7,72 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 7,42 – 7,30 (m, 3H), 2,57 (s, 6H).
¹³C RMN (101 MHz, DMSO-d₆)	δ 167,66, 167,60, 151,96, 145,98, 144,73, 140,02, 132,49, 132,36, 130,39, 130,15, 130,06, 129,49, 128,71, 127,33, 120,56, 116,89, 43,63.
HRMS-ESI (mode positif)	362,14 (M + H).

Synthèse de l'intermédiaire 4,4'-dibromo-3-nitro-1,1'-biphenyl



Structure : C₁₂H₇Br₂NO₂

Masse molaire : 357,00 g·mol⁻¹

Masse obtenue : 4,48 g

Rendement : 80 %

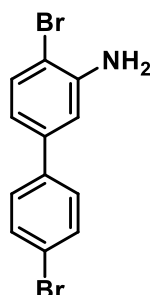
Pureté : > 99 %

Aspect physique : Solide jaune

Le 4,4'-dibromo-1,1'-biphenyl (5 g, 16 mmol) a été pesé dans un ballon bicol de 250 ml équipé d'une ampoule à brome puis suspendu dans 100 mL d'acide acétique glacial (98 mL, 100 mmol, 6,25 eq). Dans un bécher ont été mélangés 5 mL d'eau oxygénée et 10 mL d'acide sulfurique, puis le mélange a été transvasé dans l'ampoule à brome. La solution a été ajoutée au goutte à goutte après quoi, le milieu réactionnel a été agité pendant une heure à 110 °C. Le solide obtenu a été filtré et lavé avec du méthanol puis purifié sur une colonne de silice 120g-SIHP-50 µm avec un éluant DCM/Heptane de 100 % heptane à 8/2. Après concentration sous vide, 4,48 g de poudre jaune a été obtenue qui a été analysée par RMN ¹H.

¹H RMN (400 MHz, DMSO-D₆)	δ 8,29 (d, J = 2,1 Hz, 1H), 7,99 (dd, J = 8,3, 2,1 Hz, 1H), 7,67 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 7,52 (d, J = 8,3 Hz, 1H), 7,31 (d, J = 8,3 Hz, 2H).
--	---

Synthèse de l'intermédiaire 4,4'-dibromo-3-amine-1,1'-biphenyl



Structure : C₁₄H₉Br₂N

Masse molaire : 327,02 g·mol⁻¹

Masse obtenue : 2,1 g

Rendement : 100 %

Pureté : > 99 %

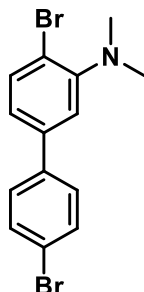
Aspect physique : Solide blanc

L'intermédiaire 4,4'-dibromo-3-nitro-1,1'-biphenyl (2,3 g, 6 mmol) a été suspendu dans 26 mL d'éthanol absolu. Après 5 minutes d'agitation, l'acide chlorhydrique (6 mL, 76 mmol, 12 eq), puis l'étain sous forme de petite portion (1,5 g, 13 mmol, 2 eq) ont été ajoutés. La suspension obtenue a été agitée une nuit à reflux (80 °C). Une fois de retour à température ambiante, le ballon a été transvasé dans un bécher contenant 60 mL d'eau glacé puis le pH a été ajusté à 9 avec de soude à 20 %. La suspension a été filtrée et le solide blanc obtenu a été analysé par RMN ¹H.

¹H RMN (400 MHz, DMSO-D₆)

δ 7,63 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 7,35 (d, J = 8,1 Hz, 2H), 6,95 (d, J = 2,0 Hz, 1H), 6,90 (d, J = 8,1 Hz, 1H), 6,76 (dd, J = 8,0, 2,0 Hz, 1H), 5,17 (s, 2H).

Synthèse de l'intermédiaire 4,4'-dibromo-N,N-diméthyl-[1,1'-biphenyl]-3-amine



Structure : C₁₄H₁₃Br₂N

Masse molaire : 355,07 g·mol⁻¹

Masse obtenue : 1,87 g

Rendement : 87 %

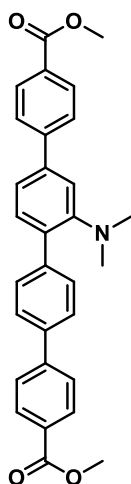
Pureté : > 99 %

Aspect physique : Solide blanc

La 4,4'-dibromo-3-amine-1,1'-biphenyl (2100 mg, 6,1 mmol, 1 eq) a été pesée dans un ballon bicol de 100 mL puis l'ensemble inerté par trois cycles de vide-azote. Après quoi 30 mL de THF anhydre ont été utilisés pour solubiliser la poudre blanche à température ambiante. Ensuite, du NaH à 60% dans l'huile (1220 mg, 31 mmol, 5 eq) a été ajouté par petite portion et la suspension a été agitée pendant 30 minutes. Enfin, le ballon a été refroidi dans un bain de glace et le iodométhane (4370 µL, 31 mmol, 5 eq) a lentement été ajouté. Après 10 minutes d'agitation, le bain de glace a été enlevé et le mélange agité pendant une nuit. Le milieu réactionnel a été hydrolysé avec 30 mL d'eau puis le THF a été concentré sous vide. La phase aqueuse obtenue a été extraite trois fois avec 25 mL d'AcOEt, puis la phase organique a été séchée avec du MgSO₄ anhydre et concentrée sous vide. Après quoi, un dryload de célite dans le DCM a été réalisé puis purifié sur une colonne de silice de 120g-SiHP-30µm avec un éluant 100 % heptane puis 1/9 AcOEt/Heptane. Les fractions pures obtenues ont été concentrées sous vide poussé conduisant à 1870 mg de solide blanc qui a été analysé par RMN ¹H.

¹H RMN (400 MHz, DMSO-D₆)

δ 7,61 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,46 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,20 – 7,14 (m, 2H), 7,09 (d, J = 7,9 Hz, 1H).

Synthèse de l'intermédiaire QPDCOME-NMe₂

Structure : C₃₀H₂₇O₄N

Masse molaire : 465,55 g·mol⁻¹

Masse obtenue : 1,38 g

Rendement : 59 %

Pureté : > 99 %

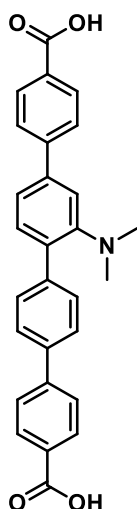
Aspect physique : Solide jaune

L'intermédiaire réactionnel 4,4'-dibromo-N,N-diméthyl-[1,1'-biphenyl]-3-amine (1800 mg, 5,0 mmol, 1 eq) et l'acide 4-méthoxycarbonylphényle (5580 mg, 30,0 mmol, 6 eq) ont été pesés dans un ballon bicol de 100 mL puis solubilisés dans 15 ml de DMF à 60°C. En parallèle, le carbonate de sodium

(2800 mg, 20 mmol, 4 eq) et l'acétate de palladium (11,4 mg, 0,05 mmol, 0,01 eq) ont été pesés dans un flacon de 20 mL et suspendus dans 18 mL d'eau ultrapure. Après 5 minutes d'agitation sous ultrason, le flacon a été ajouté au ballon de 100 mL et le mélange réactionnel jaune a été agité pendant trois heures à 60°C. La suspension a été filtrée sous vide, puis le solide obtenu solubilisé dans 250 mL de DCM. Après quoi la solution jaune a été lavée une fois avec 100 mL d'eau puis séchée avec du MgSO_4 anhydre avant d'être concentrée sous vide. Pour la purification, un dryload de célite a été réalisé dans le DCM avec le brut réactionnel puis purifié sur colonne de silice 120g-SIHP-50 μm avec un éluant DCM/Heptane de 6/4 à 100% DCM. Après séchage des phases organique pures, 1,38 g de poudre jaune a été obtenue puis analysée par RMN 1H.

1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2)

δ 8,14 – 8,08 (m, 4H), 7,79 – 7,70 (m, 9H), 7,39 – 7,34 (m, 1H), 7,33 – 7,28 (m, 2H), 3,93 (s, 7H), 2,65 (s, 7H).

Synthèse du QPDCOMe-NMe₂

Structure : $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$

Masse molaire : 437,50 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse obtenue : 900 mg

Rendement : 70 %

Pureté : 99 %

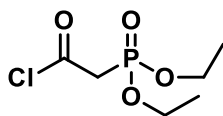
Aspect physique : Solide jaune

L'intermédiaire réactionnel QPDCOMe-NMe₂ (1380 mg, 3,0 mmol, 1 eq) a été pesé dans un ballon bicol de 250 mL puis suspendu dans 130 mL de THF. Après 10 minutes d'agitation à 50°C, la solution de KOH à 5,5 M dans le méthanol (64 mL, 350 mmol, 120 eq) a été ajoutée à la suspension jaune et l'ensemble a été agité à 50°C pendant une heure. Ensuite, les solvants volatils ont été concentrés sous vide jusqu'à l'obtention d'un solide grisâtre. Le solide a été repris dans 100 mL d'eau et la suspension a été agitée à 50°C jusqu'à la solubilisation complète du solide. La solution grise obtenue a été acidifiée avec 50 mL d'HCl à 37 %. Après une heure d'agitation à 50°C, le mélange a été ramené à température ambiante puis la suspension a été lavée plusieurs fois avec 40 mL d'eau jusqu'à ce que le pH de la solution de lavage soit supérieur à 5. Le protocole de lavage a été effectué tel que ; suspension dans le solvant, agitation sous ultrason pendant 5 minutes puis centrifugation à 4000 rpm pendant 5 minutes. Enfin, le solide jaune a été lavé (même protocole) trois fois avec 40 mL de méthanol, puis séché sous vide pour donner 900 mg de poudre jaune. Le solide obtenu a été analysé par RMN 1H.

1H RMN (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$)

δ 13,00 (sl, 2H), 8,13 – 8,00 (m, 4H), 7,95 – 7,63 (m, 8H), 7,38 (t, $J = 11,3$ Hz, 3H), 2,63 (s, 6H).

Synthèse du greffon DEPACl

Structure : $C_6H_{12}O_4Cl$ Masse molaire : $214,58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse obtenue : 986 mg

Rendement : 95 %

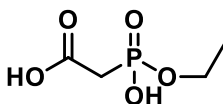
Pureté : > 95 %

Aspect physique : Liquide jaune

Le DEPAA (1000 mg, 4,9 mmol, 1 eq) a été pesé dans un ballon bicol de 10 mL et solubilisé dans 5 mL de DCM. Après quoi le chlorure d'oxalyle (621 μL , 7,3 mmol, 1,5 eq) a été ajouté et le mélange agité pendant 2 heures à température ambiante. Enfin, le brut réactionnel a été concentré sous vide puis séché sous vide poussé pour obtenir 986 mg d'une huile jaune. Le produit final a été analysé par RMN ^1H et ^{31}P .

^1H RMN (60 MHz, CDCl_3)	δ 4,26 (m, 2H), 3,59 (d, $J = 21,4 \text{ Hz}$, 2H), 1,46 (t, $J = 7,0 \text{ Hz}$, 5H).
^{31}P RMN (162 MHz, CDCl_3)	δ 14,61 (s).

Synthèse du greffon EPAA

Structure : $C_6H_9O_5P$ Masse molaire : $168,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse obtenue : 1972 mg

Rendement : 48 %

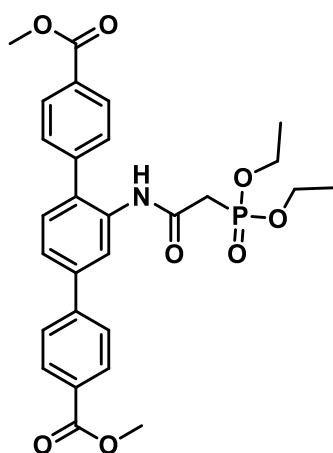
Pureté : > 99 %

Aspect physique : huile jaune ou solide blanc quand les sels sont encore présents

Le DEPAA (5000 mg, 24 mmol, 1 eq) a été pesé dans un ballon bicol de 100 mL puis solubilisé dans 50 mL de Me-THF. Après quoi, le TMSOK (7600 mg, 53 mmol, 2,2 eq) a été ajouté et le mélange a été agité pendant 2 heures à 50°C . Une fois la réaction terminée, 1,5 mL d'acide nitrique ont été ajoutés et les solvants ont été concentrés sous vide. Le solide blanc obtenu a été suspendu dans 5 mL de DMF puis lavé avec deux fois 5 mL de DMF. Enfin les phases organiques obtenues ont été distillées sous vide (5 mbar) conduisant à une huile jaune analysée par RMN ^1H et ^{31}P .

^1H RMN (400 MHz, D_2O)	δ 4,13 – 3,55 (m, 2H), 2,71 (d, $J = 20,7 \text{ Hz}$, 2H), 1,12 (t, $J = 7,1 \text{ Hz}$, 3H).
^{31}P RMN (162 MHz, D_2O)	δ 16,01 (s)

Synthèse de l'intermédiaire TPDCOMe-DEAP

Structure : $C_{28}H_{30}O_8NP$ Masse molaire : $539,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse obtenue : 233 mg

Rendement : 78 %

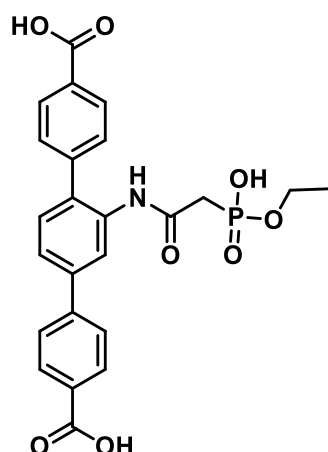
Pureté : $\approx 93 \%$

Aspect physique : poudre blanche

Le DEPAA (137 mg, 0,7 mmol, 1,2 eq) a été pesé dans un ballon bicol de 10 mL puis solubilisé dans 4 ml de DCM à température ambiante. Ensuite, le DCC (115 mg, 0,6 mmol, 1 eq) et le DMAP (7 mg, 0,06 mmol, 1,2 eq) ont été pesés puis ajoutés dans le ballon. Le mélange a été agité à température ambiante pendant 30 minutes. Ensuite, le TPDC-NH₂ (200 mg, 0,6 mmol, 1 eq) a été ajouté et l'ensemble a été agité pendant 12 heures. Après quoi, un nouveau mélange de DCC (115 mg, 0,6 mmol, 1 eq) et de DMAP (7 mg, 0,06 mmol, 1,2 eq) a été ajouté puis l'ensemble a été agité pendant 24 heures supplémentaires. Une fois la réaction terminée, le milieu réactionnel a été dilué dans 5 mL de DCM et lavé avec de l'eau, de l'HCl 1M et enfin de l'hydrogénocarbonate de sodium saturé. La phase organique a été séchée avec du MgSO₄ anhydre puis concentré sous vide. Un dryload de célite dans le DCM a été réalisé à partir du brut réactionnel pour ensuite être purifié sur une colonne de silice 25g-SiHP-15 μ m avec un éluant AcOEt/Heptane 2/8 à 8/2. Enfin, les fractions pures ont été réunies et concentrées sous vide pour obtenir 233 mg d'une poudre blanche. Le produit purifié a été analysé par RMN 1H et 31P.

1H RMN (400 MHz, DMSO-D₆)	δ 9,64 (s, 1H), 8,09 (d, J = 8,5 Hz, 2H), 8,04 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,93 (d, J = 1,9 Hz, 1H), 7,85 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,71 (dd, J = 8,1, 2,0 Hz, 1H), 7,66 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,53 (d, J = 8,1 Hz, 1H), 4,05 – 3,97 (m, 4H), 3,07 (d, J = 21,4 Hz, 2H), 1,22 (t, J = 7,1 Hz, 6H).
31P RMN (162 MHz, DMSO-D₆)	δ 20,11 (s), 22,28 (s).

Synthèse du ligand TPDC-EAP

Structure : $C_{24}H_{22}O_8NP$ Masse molaire : $483,41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse obtenue : mg

Rendement : 93 %

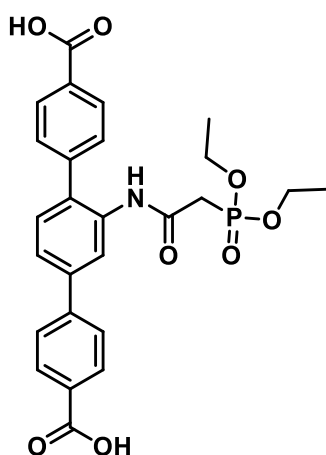
Pureté : $\approx 93 \%$

Aspect physique : poudre blanche

L'intermédiaire réactionnel TPDCOME-DEAP (233 mg, 0,4 mmol, 1 eq) a été pesé dans un ballon bicol de 25 mL puis suspendu dans 4 mL de THF. Après 10 minutes d'agitation à 50°C, la solution de NaOH à 1 M dans l'eau (4 mL, 3,6 mmol, 10 eq) a été ajoutée à la suspension jaune et l'ensemble a été agité à 50°C pendant une heure. Ensuite, les solvants volatils ont été concentrés sous vide jusqu'à l'obtention d'un solide grisâtre. Le solide obtenu a été repris dans 10 mL d'eau et la suspension a été agitée à 50°C jusqu'à la solubilisation complète du solide. La solution grise obtenue a été acidifiée avec 55 mL d'HCl à 37 %. Après une heure d'agitation à 50°C, le mélange a été ramené à température ambiante puis la suspension a été lavée plusieurs fois avec 10 mL d'eau jusqu'à ce que le pH de la solution de lavage soit supérieur à 5. Le protocole de lavage a été effectué tel que ; suspension dans le solvant, agitation sous ultrason pendant 5 minutes puis centrifugation à 4000 rpm pendant 5 minutes. Enfin, le solide blanc a été lavé (même protocole) trois fois avec 10 mL de méthanol, puis séché sous vide pour donner 164 mg de poudre blanche. Le solide obtenu a été analysé par RMN 1H, 31P et 13C dans le DMSO-D₆ et par HRMS-ESI.

1H RMN (400 MHz, DMSO-D₆)	δ 9,50 (s, 1H), 8,12 – 7,98 (m, 5H), 7,81 (d, J = 8,1 Hz, 2H), 7,70 – 7,59 (m, 3H), 7,51 (d, J = 8,1 Hz, 1H), 4,02 – 3,86 (m, 2H), 2,93 (d, J = 21,2 Hz, 2H), 1,20 (t, J = 7,2 Hz, 3H).
31P RMN (162 MHz, DMSO-D₆)	δ 18,08 (s), 20,42 (s).
13C RMN (101 MHz, DMSO-D₆)	δ 167,67, 167,53, 165,06, 143,83, 142,79, 139,38, 135,83, 134,47, 131,56, 130,58, 130,42, 130,09, 130,06, 129,67, 127,19, 124,72, 124,64, 61,32, 16,79, 16,72.
HRMS-ESI (mode positif)	484,1 (M + H).

Synthèse du ligand TPDC-DEAP



Structure : C₂₆H₂₆O₈NP

Masse molaire : 511,47 g·mol⁻¹

Masse obtenue : 24 mg

Rendement : 10 %

Pureté : > 98 %

Aspect physique : Poudre blanche

L'intermédiaire réactionnel TPDCOME-DEAP (282 mg, 0,5 mmol, 1 eq) a été pesé dans un ballon bicol de 25 mL puis suspendu dans 6 mL de MeOH. Après 10 minutes d'agitation à 25°C, la solution de NaOH à 1 M dans l'eau (1 mL, 1 mmol, 2,1 eq) a été ajoutée à la suspension blanche et l'ensemble a été agité à 25°C pendant quatre jours. Ensuite, les solvants volatils ont été concentrés sous vide poussé jusqu'à l'obtention du brut réactionnel qui a ensuite été purifié par injection directe dans le DMSO sur une colonne silice-C18 avec un éluant ACN/H₂O 2/8 à 6/4. **Le solide blanc obtenu après concentration des fractions a été analysé uniquement par HPLC-UV en raison de la très faible masse obtenue indiquant une pureté de 98,9 %.**

B. Synthèse des MOFs

Les caractérisations des matériaux par DRX, ATG, BET, MEB, FT-IR, analyse élémentaire et ICP sont présentées ; dans le chapitre un pour l'UiO-66 et les LnMOFs, et dans le chapitre deux pour les UiO-68 et l'UiO-69-NMe₂.

d) Synthèse de l'UiO-66

Dans trois piluliers de 8 mL différents ont été pesés : le ZrCl₄ (80 mg, 0,34 mmol, 1 eq), le BDC (57 mg, 0,34 mmol, 1 eq) et l'acide benzoïque (2096 mg, 17 mmol, 50 eq). Dans chaque pilulier 5 mL de DMF a été ajouté puis les trois piluliers ont été agités sous ultrasons pendant 5 minutes. Après agitation, les piluliers contenant le zirconium et l'acide benzoïque ont été réunis dans le réacteur téflon de la bombe Parr. Le réacteur téflon et le pilulier contenant le ligand ont été agités sous ultrasons pendant 5 minutes avant d'être réunis dans le réacteur puis agités pendant 5 minutes supplémentaires sous ultrasons.

Le réacteur téflon a été scellé dans la bombe Parr qui a été chauffée pendant 24 h dans une étuve à 120°C. Une fois ce temps écoulé, le réacteur a été laissé à refroidir jusqu'à température ambiante. Le matériau dans le réacteur téflon a été gratté jusqu'à ce que l'ensemble soit suspendu dans le DMF. La suspension obtenue a été centrifugée et le surnageant éliminé. La poudre obtenue a été lavée 3 fois avec 10 mL d'un solvant organique (DMF, puis méthanol et enfin DCM) par contact, centrifugation et élimination du surnageant. Le premier contact est rapide avec une simple mise en suspension de la poudre, pour le deuxième la suspension a été laissée 5 minutes au bain à ultrasons et pour le dernier la suspension a été agitée 24 h sur une roue d'agitation.

Enfin, le matériau a été récupéré et séché sous vide poussé (10⁻² mbar) pendant une nuit avant d'être analysé par DRX ou par microscopie (optique ou électronique). La masse sèche obtenue est de 70 mg.

e) Protocole général de screening des conditions de synthèse pour les MOFs ZrBDS et ZrBDP

Dans le réacteur de synthèse (Bombe Parr, pilulier, ballon ou réacteur micro-ondes), le ligand a été pesé puis solubilisé dans un tiers du volume total de DMF. Puis, le modulateur a été ajouté dans le réacteur avec le dernier tiers du volume total de DMF et le mélange a été agité sous ultrasons ou par agitation pendant 5 minutes. En parallèle, dans un flacon ou pilulier en verre, le cluster de zirconium a été pesé puis solubilisé dans un tiers du volume total de DMF. Ensuite, la solution de cluster a été ajoutée au réacteur qui a été agité sous ultrasons ou par agitation pendant 10 minutes.

Enfin, le réacteur a été fermé et placé dans une étuve à température contrôlée (pour les manipulations en Bombe Parr ou pilulier) ou chauffé sur une plaque chauffante (pour les synthèses en ballon) ou encore placé dans le réacteur à micro-ondes.

Une fois la synthèse terminée, le réacteur a été laissé refroidir à température ambiante. Une fois refroidi, le matériau a été gratté, ou placé sous ultrasons jusqu'à suspension complète de la poudre. Ensuite, la suspension obtenue a été centrifugée et le surnageant éliminé. La poudre obtenue a été lavée 3 fois avec un solvant organique (DMF, puis méthanol et enfin DCM) par contact,

centrifugation et élimination du surnageant. Le premier contact est rapide avec une simple mise en suspension de la poudre, pour le deuxième la suspension a été laissée 5 minutes au bain à ultrasons et pour le dernier la suspension a été agitée 24 h sur une roue d'agitation.

Enfin, le matériau a été récupéré et séché sous vide poussé (10^{-2} mbar) pendant une nuit avant d'être analysé par DRX ou par microscopie électronique à balayage.

f) Synthèse des LnMOFs

Dans un pilulier en verre, le ligand (BDC ou BTC, 0,12 mmol, 0,5 eq) a été pesé et solubilisé dans 3 mL de DMF et 3 mL d'eau. Ensuite le complexe de lanthanide nitrate (0,23 mmol, 1 eq) a été ajouté et le pilulier a été placé dans une étuve à 110°C pendant 24 heures.

Une fois le temps écoulé, le réacteur a été laissé à refroidir à température ambiante. Une fois refroidi, le matériau a été gratté jusqu'à suspension complète de la poudre. La suspension obtenue a été centrifugée et le surnageant éliminé. La poudre obtenue a été lavée 3 fois avec 1 mL d'un solvant organique (DMF puis éthanol) par contact, centrifugation et élimination du surnageant. Enfin, le matériau a été récupéré et séché sous vide poussé (10^{-2} mbar) pendant une nuit avant d'être analysé par DRX.

g) Synthèse des MOFs UiO-68-NH₂, UiO-68-NMe₂ et UiO-69-NMe₂

Les proportions en réactifs et les conditions opératoires pour chaque matériau fonctionnalisé par une amine sont présentées dans le Tableau 41.

Protocole général

Le $ZrCl_4$ a été pesé dans le réacteur téflon de la bombe Parr puis solubilisé dans 1/3 du volume total de DMF par agitation magnétique. Ensuite le TFA et le deuxième tiers du volume de DMF ont été ajoutés, l'ensemble a été agité pendant 5 minutes. En parallèle, le BDC a été pesé dans un pilulier en verre puis solubilisé par ultrason dans le dernier tiers du volume de DMF. Après quoi, le pilulier a été transvasé dans le réacteur téflon et l'ensemble a été agité 10 minutes.

Le réacteur Téflon a été scellé dans la bombe Parr et chauffé pendant un temps donné dans une étuve. Une fois ce temps écoulé, le réacteur a été laissé à refroidir jusqu'à température ambiante. Ensuite, le matériau collé aux parois du réacteur a été mis en suspension dans la solution de synthèse par ultrason ou en grattant les parois. Après quoi, la suspension obtenue a été centrifugée et le surnageant éliminé. La poudre obtenue a été lavée 3 fois avec 40 mL d'un solvant organique (DMF, puis méthanol et enfin DCM) par contact, centrifugation et élimination du surnageant. Le premier contact est rapide avec une simple mise en suspension de la poudre, pour le deuxième la suspension a été laissée 5 minutes au bain à ultrasons et pour le dernier la suspension a été agitée 24 h sur une roue d'agitation.

Enfin, le matériau a été récupéré et séché sous vide poussé (10^{-2} mbar) pendant une nuit avant d'être analysé.

Tableau 41 : Conditions opératoires de synthèse des MOFs UiO-68-NH₂, UiO-68-NMe₂ et UiO-69-NMe₂

	ZrCl ₄ (mg)	Ligand (mg)	TFA (μL)	DMF (mL)	Temps	Température (°C)	Masse/Rendement
UiO-68-NH ₂	353	500 (1 eq)	3516 (30 eq)	150	7 jours	110	360 mg / 21 %
UiO-68-NMe ₂	329	511 (1 eq)	3282 (30 eq)	140	3 jours	120	395 mg / 23 %
UiO-69-NH ₂	329	619 (1 eq)	3282 μL (30 eq)	140	3 jours	120	510 mg / 26 %

h) Synthèse des MOFs UiO-68-EAP et UiO-68-DEAP

Les proportions en réactifs et les conditions opératoires pour chaque matériau fonctionnalisé par un amidophosphonate sont présentées dans le Tableau 42.

Le matériau UiO-68-NH₂ a été pesé dans un tube en plastique type Eppendorf® de 50 mL. Après quoi, 30 mL de DMF a été ajouté dans le tube. En parallèle, dans un tube en plastique type Eppendorf® de 15 mL, le greffon a été pesé puis solubilisé dans 10 mL de DMF. Ensuite, dans ce tube, le carbonyldiimidazole (CDI) a été ajouté puis l'ensemble a été agité sur une roue à 40 rpm jusqu'à la fin du dégagement gazeux (environ 30 minutes). Enfin, les deux tubes ont été réunis et agités pendant 3 jours. Après quoi le surnageant a été éliminé par centrifugation (5 minutes, 4000 rpm) et la poudre obtenue a été lavée 3 fois avec 40 mL d'un solvant organique (DMF, puis méthanol et enfin DCM) par contact, centrifugation et élimination du surnageant. Pour cela la suspension a été agitée pendant 5 minutes sous ultrasons puis centrifugée.

Enfin, la poudre a été récupérée et séchée sous vide poussé (10⁻² mbar) pendant une nuit avant d'être analysée par RMN. L'analyse RMN a été réalisée par la suspension de 10 mg de MOF dans 750 μL de DMSO-D₆ auquel ont été ajoutés 50 μL de D₂SO₄. La suspension a été chauffée dans une étuve à 90°C pendant 5 minutes. La solution obtenue a été centrifugée et le surnageant a été analysé par RMN à température ambiante.

Tableau 42 : Conditions opératoires de synthèse des MOFs UiO-68-EAP et UiO-68-DEAP

	UiO-68-NH ₂ (mg)	Greffon (mg)	CDI (mg)	Fonctionnalisation	Masse (mg)
UiO-68-EAP	250	EPAA 470	457	95 %	150
UiO-69-DEAP	250	DEPAA 541	457	30 %	210

C. Tests de stabilité et tests d'extraction

i) Tests de stabilité

Le matériau à tester a été séché sous vide poussé (10^{-2} mbar) une nuit avant d'effectuer le test.

Dans un tube plastique type Eppendorf® 10 mg de poudre ont été pesés sur une balance de précision ($\pm 10^{-5}$ g). Dans ce même tube a été ajouté un millilitre de solution acide puis le tube a été agité par retournement sur une roue à 40 rpm pendant un temps donné (1 heure, 6 heures ou 24 heures). Ensuite, la suspension a été centrifugée (2000 rpm, 2 minutes) et le surnageant éliminé. La poudre obtenue a ensuite été lavée avec 1 mL d'eau, le tube a été centrifugé (2000 rpm, 2 minutes) puis le surnageant éliminé. L'opération a été répétée une fois de plus avec de l'eau puis deux fois supplémentaire avec de l'éthanol. Enfin, la DRX poudre a été réalisée à partir de la suspension de matériau dans l'éthanol, les supports ont été séchés au moins une heure avant analyse.

j) Tests d'extraction

Après l'optimisation des conditions d'extraction présentées dans le chapitre 3, le protocole suivant a été appliqué pour les tests d'extraction. Les pH des solutions ont été ajustés avec de l'acide sulfurique, nitrique ou chlorhydrique concentré (en fonction du milieu) ou avec de la soude à 1 M.

Protocole d'extraction

- Séchage du matériau pendant une nuit sous vide poussé à 10^{-2} mbar
- Pesée de précision de 5 à 5,5 mg de MOF dans un tube de 5 mL en plastique (10 mg dans un tube de 10 mL pour les spectres FT-IR et l'analyse MEB, 50 mg dans un tube de 50 mL pour l'analyse DRX)
- Pré-équilibre de 30 minutes sur une roue à 40 rpm avec une solution acide avec un pH similaire à celui de la solution d'extraction. Les solutions acides sont préparées à partir d'acide sulfurique 1 M ou d'acide nitrique 1 M pour les milieux nitrates et chlorures.
- Centrifugation (4000 rpm, 2 minutes) et élimination du surnageant
- Ajout de 5 mL de la solution d'uranium puis agitation pendant un temps donné (30 minutes à 24 heures) sur une roue à 40 rpm
- Filtration de la suspension sous vide (20 mbar environ) sur un filtre PES (polyethersulfone)
- Le filtrat a été récupéré et dilué dans de l'acide nitrique 0,3 M avant analyse ICP-AES. Le facteur de dilution est de 200 pour les tests à partir d'une concentration initiale en uranium inférieure ou égale à $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour les concentrations supérieures, un facteur 1000 a été utilisé
- Le MOF sur le papier filtre a ensuite été utilisé pour une étape de désextraction le cas échéant ou directement minéralisé.

Protocole de dés extraction

- Le papier filtre contenant le MOF a été placé dans un tube Eppendorf® de 5 mL puis mis en suspension dans 5 mL de solution de dés extraction par agitation sous ultrasons. les solutions de dés extraction sont composées de : H_2SO_4 à pH 2, ou pH 5 avec 1 M en ions sulfates, ou alors de l'eau ultrapure
- Après quoi la suspension a été agitée pendant une heure sur une roue à 40 rpm
- Filtration de la suspension sous vide primaire (20 mbar environ) sur un filtre PES
- Le filtrat a été récupéré et dilué dans de l'acide nitrique 0,3 M avant analyse ICP-AES. Le facteur de dilution est de 10 pour l'ensemble des tests.
- Le MOF obtenu sur le papier filtre a ensuite été minéralisé selon le protocole suivant.

Protocole de minéralisation pour analyse ICP

- Le papier filtre contenant le MOF a été placé dans un tube Eppendorf® de 5 mL puis mis en suspension dans 4 mL d'eau oxygénée par agitation sous ultrasons.
- Après quoi le papier filtre a été enlevé puis la suspension transvasée dans un réacteur micro-onde en téflon
- 4 mL d'acide nitrique (65 %) ultrapure ont été ajoutés et le réacteur a été placé dans le four micro-onde
- La suspension a été minéralisée avec le protocole suivant :
 1. Rampe de chauffage de 25°C à 200°C pendant 30 minutes
 2. Chauffage isotherme à 200°C pendant une heure
 3. Rampe de refroidissement de 30 minutes jusqu'à 40 °C
- La suspension obtenue a été diluée dans 20 mL puis centrifugée (4000 rpm, 5 minutes)
- La solution limpide a ensuite été diluée par un facteur 8,13 (pour obtenir une concentration en acide nitrique de 0,3 M) dans de l'eau ultrapure puis analysée par ICP-AES.

D. Analyses

Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des MOFs a été réalisée par le laboratoire de mesure physique de Montpellier sur un appareil Elementar Vario Micro Cube.

Analyses thermogravimétriques (ATG)

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées avec un appareil Mettler Toledo TG. Les mesures ont été effectuées avec un creuset en alumine de 30 μL dans lequel a été placé environ 10 mg de matériau à calciner. La température varie de 25°C à 800°C augmentant à une vitesse de 10°C par minutes puis le creuset est refroidi sous un flux d'air à une vitesse de 30°C par minutes.

Chromatographie ionique

Les analyses des ions sulfates, nitrate et chlorures ont été réalisées avec une chromatographie ionique Agilent avec une colonne AS11 et une pré-colonne AG11. Le débit utilisé est de 1 mL/min sur 15 minutes d'analyse avec du KOH 25 mM comme éluant et une température régulée à 25°C.

Diffraction des rayons X (DRX)

Les DRX poudres ont été réalisées sur un appareil Bruker D8 advance avec une source au Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) monochromatique. Les poudres ont été déposées sur des supports bas bruit de fond après un séchage sous vide poussé.

Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Les spectres infrarouge ont été obtenus sur un appareil Bruker Equinox 55 en mode ATR (Attenuated Total Reflection) avec un diamant comme support. Une acquisition du bruit de fond a été effectuée avant chaque analyse pour éviter la contribution du CO₂, de la vapeur d'eau et du diamant. L'acquisition des spectres s'est effectuée sur 64 scans entre 680 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les spectres ont été traités avec le logiciel OPUS.

Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont été obtenues à 77 K avec un appareil Micromeritics ASAP 2020. Ces isothermes permettent de quantifier les surfaces spécifiques et les distributions de diamètres de pores *via* les méthodes Brunauer-Emmett-Teller et Barrett-Joyner-Hallenda. Avant chaque analyse, les matériaux ont été préalablement dégazés sous vide à 373 K pendant 24 heures. Chaque analyse a été effectuée sur environ 20 mg de matériau.

Microscopie électronique à balayage

Les clichés ont été réalisés sur un appareil TESCAN VEGA 3 avec un détecteur d'électrons secondaires. La puissance du faisceau d'électron a été réglée entre 10 et 15 kV et la distance de travail entre 9 et 16 mm. Les poudres ont été déposées sur des scotchs carbonés.

Résonance magnétique nucléaire liquide (RMN liquide)

Les spectres RMN liquide ¹H, ¹³C et ³¹P ont été réalisés sur un appareil Bruker 400 ultrashield VS spectrometer de 400 MHz. Les molécules ont été préalablement dissoutes dans un solvant deutéré (DMSO-D₆, CDCl₃, CD₂Cl₂ ou D₂O). Les spectrogrammes obtenus ont été exploités sur le logiciel MestReNova.

Spectrométrie de masse à haute résolution

Les analyses ESI-HRMS des ligands organiques ont été réalisées par le laboratoire de mesure physique de Montpellier sur un appareil UPLC-IMS-MS Haute résolution (Synapt G2-S). Les molécules ont été solubilisées dans du DMSO ou du Méthanol pour l'analyse.

Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES)

La détermination des concentrations atomiques des ions présents dans les solutions a été effectuée par ICP-AES sur un spectromètre Perkin Elmer Optima 8300DV.

L'étalonnage des éléments uranium, fer et molybdène a été réalisé à partir d'une gamme de concentration de 0 à 20 mg·L⁻¹ à partir de huit tubes concentrés à : 0, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 5, 10 et 20 mg·L⁻¹. Ces étalons ont été préparés par dilution dans l'acide nitrique 0,3 M et de solutions élémentaires certifiées à 1000 mg·L⁻¹. La détermination des concentrations pour l'uranium a été réalisée à partir des bandes d'émissions à 367,007, 385,958, 393,203. Pour le molybdène les bandes d'émissions à 202,031, 203,845, 204,597 et 281,616 ont été utilisées et pour le fer les bandes d'émissions à 234,34, 238,204, 238,863, 259,939 et 273,955.

Bibliographie

1. Marie, T. Nucléaire, hydraulique, éolien : la répartition de la production d'électricité en France *Le Figaro* [Online], 2016.
2. Poinssot, C.; Bourg, S.; Ouvrier, N.; Combernoux, N.; Rostaing, C.; Vargas-Gonzalez, M.; Bruno, J., Assessment of the environmental footprint of nuclear energy systems. Comparison between closed and open fuel cycles. *Energy* **2014**, *69*, 199-211.
3. OECD/NEA IAEA, *Uranium 2018 : Resources, Production and Demand*. OECD Publishing: Paris, 2019.
4. Gabriel, S.; Baschwitz, A.; Mathonnière, G.; Eleouet, T.; Fizaine, F., A critical assessment of global uranium resources, including uranium in phosphate rocks, and the possible impact of uranium shortages on nuclear power fleets. *Annals of Nuclear Energy* **2013**, *58*, 213-220.
5. Yanagi, T., Chemical Composition of Continental Crust and the Primitive Mantle. In *Arc Volcano of Japan: Generation of Continental Crust from the Mantle*, Yanagi, T., Ed. Springer Tokyo: Tokyo, 2011; pp 9-17.
6. Beltrami, D.; Cote, G.; Mokhtari, H.; Courtaud, B.; Moyer, B. A.; Chagnes, A., Recovery of Uranium from Wet Phosphoric Acid by Solvent Extraction Processes. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2014**, *114* (24), 12002-12023.
7. Cameco, Uranium price. <https://www.cameco.com/invest/markets/uranium-price>.
8. Abney, C. W.; Mayes, R. T.; Saito, T.; Dai, S., Materials for the Recovery of Uranium from Seawater. *Chemical Reviews* **2017**, *117* (23), 13935-14013.
9. Choppin, G. R., Covalency in f-element bonds. *Journal of Alloys and Compounds* **2002**, *344* (1), 55-59.
10. Pearson, R. G., Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85* (22), 3533-3539.
11. Untereiner, G. Etude de l'impact de bactéries environnementales sur la spéculation de l'uranium en vue de processus de bioremédiation. 2008.
12. Taylor, S. R.; McLennan, S. M., The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics* **1995**, *33* (2), 241-265.
13. World Nuclear Association, World Uranium Mining Production. <http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/mining-of-uranium/world-uranium-mining-production.aspx>.
14. National Research Council, *Uranium Mining in Virginia: Scientific, Technical, Environmental, Human Health and Safety, and Regulatory Aspects of Uranium Mining and Processing in Virginia*. The National Academies Press: Washington, DC, 2012; p 359.
15. ASTM.C967-13, Standard Specification for Uranium Ore Concentrate. ASTM International: West Conshohocken, 2013.
16. Kumar, J. R.; Kim, J.-S.; Lee, J.-Y.; Yoon, H.-S., A brief review on solvent extraction of uranium from acidic solutions. *Sep. Purif. Rev.* **2011**, *40* (2), 77-125.
17. Leybros, J.; Frémeaux, P., Extraction solide-liquide. Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : extractions fluide/fluide et fluide/solide* **1990**.
18. Peacock, M.; McDougall, S.; Boshoff, P.; Butcher, D.; Ford, M.; Donegan, S.; Bukunkwe, D. In *Paladin Energy Ltd - Nano-filtration technology for reagent recovery*, ALTA 2016 Uranium-REE Conference: 12th Annual Uranium Event, Australia, Australia, 2016; p 302.
19. Cote, G., Extraction liquide-liquide Présentation générale. *Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : extractions fluide/fluide et fluide/solide* **2017**.
20. Bourgeois, M., Retraitement du combustible Procédés, ingénierie et usines. *Techniques de l'ingénieur Cycle du combustible nucléaire : combustibles usés et déchets radioactifs* **2000**.
21. Descouls, N.; Morisseau, J.-C.; Musikas, C. Process for the extraction of uranium (VI) and/or plutonium (IV) present in an aqueous solution by means of N,N-dialkylamides. US4772429A, 1985.
22. Rout, A.; Venkatesan, K. A.; Srinivasan, T. G.; Vasudeva Rao, P. R., Liquid-liquid extraction of Pu(IV), U(VI) and Am(III) using malonamide in room temperature ionic liquid as diluent. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *221-222*, 62-67.

23. Horwiltz, E. P.; Martin, K. A.; Diamond, H.; Kaplan, L., Extraction of Am from nitric acid by carbamoyl-phosphoryl extractants: The influence of substituents on the selectivity of Am over Fe and selected fission products. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1986**, 4 (3), 449-494.
24. Beltrami, D.; Cote, G.; Mokhtari, H.; Courtaud, B.; Chagnes, A., Modeling of the extraction of uranium (VI) from concentrated phosphoric acid by synergistic mixtures of bis-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid and tri-n-octylphosphine oxide. *Hydrometallurgy* **2012**, 129-130, 118-125.
25. Singh, R. K.; Dhadke, P. M., Extraction of U(VI), Zr(IV) and Th(IV) from perchlorate media, by PC-88A. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2002**, 254 (3), 607-612.
26. Yakubu, N. A.; Dudeney, A. W. L., A study of uranium solvent extraction equilibria with Alamine 336 in kerosene. *Hydrometallurgy* **1987**, 18 (1), 93-104.
27. Coleman, C. F.; Brown, K. B.; Moore, J. G.; Crouse, D. J., Solvent Extraction with Alkyl Amines. *Industrial & Engineering Chemistry* **1958**, 50 (12), 1756-1762.
28. Woo, C.; Wagner, W. F.; Sands, D. E., Synergistic solvent extraction of rare earths by mixtures of thenoyltrifluoroacetone and acetylacetone. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1971**, 33 (8), 2661-2666.
29. El-Reefy, S. A.; Awwad, N. S.; Aly, H. F., Liquid-Liquid Extraction of Uranium from Phosphoric Acid by HDEHP-CYANEX-921 Mixture. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **1997**, 69 (2), 271-275.
30. Arrachart, G.; Aychet, N.; Bernier, G.; Burdet, F.; Leydier, A.; Miguiditchian, M.; Pellet-Rostaing, S.; Plancque, G.; Turgis, R.; Zekri, E. Nouveaux composés bifonctionnels utiles comme ligands de l'uranium(vi), leurs procédés de synthèse et leurs utilisations. WO2013EP59352, 2013.
31. Pecheur, O.; Guillaumont, D.; Dourdain, S.; Berthon, L.; Raphaël, T.; Fillaux, C.; Arrachart, G.; Testard, F., *Uranium Extraction by a Bifunctional Amido-Phosphonic Acid: Coordination Structure and Aggregation*. 2016; Vol. 34, p 1-14.
32. Vercouter, T.; Vitorge, P.; Amekraz, B.; Moulin, C., Stoichiometries and Thermodynamic Stabilities for Aqueous Sulfate Complexes of U(VI). *Inorganic Chemistry* **2008**, 47 (6), 2180-2189.
33. Dartiguelongue, A.; Provost, E.; Chagnes, A.; Cote, G.; Fürst, W., Experimental Determination and Modeling of the Speciation of Uranium(VI) in Phosphoric Acid Medium. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2016**, 34 (3), 241-259.
34. Andrade-Eiroa, A.; Canle, M.; Leroy-Cancellieri, V.; Cerdà, V., Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I). *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2016**, 80, 641-654.
35. Kumar, P.; Pournara, A.; Kim, K.-H.; Bansal, V.; Rapti, S.; Manos, M. J., Metal-organic frameworks: Challenges and opportunities for ion-exchange/sorption applications. *Progress in Materials Science* **2017**, 86, 25-74.
36. Sohrabi, M. R., Preconcentration of mercury(II) using a thiol-functionalized metal-organic framework nanocomposite as a sorbent. *Microchim. Acta* **2014**, 181 (3-4), 435-444.
37. Dardel, F., Échange d'ions Applications. *Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : extractions fluide/fluide et fluide/solide* **2016**.
38. Yamamoto, N.; Nakakuki, I.; Matubayasi, N., Free-energy analysis of physisorption on solid-liquid interface with the solution theory in the energy representation. *The Journal of Chemical Physics* **2018**, 149 (1), 014504.
39. Amphlett, J. T. M.; Ogden, M. D.; Foster, R. I.; Syna, N.; Soldenhoff, K.; Sharrad, C. A., Polyamine functionalised ion exchange resins: Synthesis, characterisation and uranyl uptake. *Chemical Engineering Journal* **2018**, 334, 1361-1370.
40. Charlot, A.; Dumas, T.; Solari, P. L.; Cueur, F.; Grandjean, A., A Spectroscopic Study of Uranium and Molybdenum Complexation within the Pore Channels of Hybrid Mesoporous Silica. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, 2017 (3), 563-573.
41. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, 60 (2), 309-319.
42. Sing, K. S.; Everett, D. H.; Haul, R. A.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T., Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2008; pp 1217-1230.

43. Yilmaz, B.; Müller, U., Catalytic Applications of Zeolites in Chemical Industry. *Topics in Catalysis* **2009**, 52 (6), 888-895.
44. Townsend, R. P.; Coker, E. N., Chapter 11 Ion exchange in zeolites. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, van Bekkum, H.; Flanigen, E. M.; Jacobs, P. A.; Jansen, J. C., Eds. Elsevier: 2001; Vol. 137, pp 467-524.
45. Hong, M.; Yu, L.; Wang, Y.; Zhang, J.; Chen, Z.; Dong, L.; Zan, Q.; Li, R., Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture. *Chemical Engineering Journal* **2019**, 359, 363-372.
46. Weitkamp, J., Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics* **2000**, 131 (1), 175-188.
47. Camacho, L. M.; Deng, S.; Parra, R. R., Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 175 (1), 393-398.
48. IAEA, Application of Ion Exchange Processes for Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers. *Technical Reports Series No. 408* **2002**.
49. Mellah, A.; Chegrouche, S.; Barkat, M., The removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 296 (2), 434-441.
50. Najib, N.; Christodoulatos, C., Removal of arsenic using functionalized cellulose nanofibrils from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **2019**, 367, 256-266.
51. Sayed, S.; Jardine, A., *Chitosan Derivatives as Important Biorefinery Intermediates. Quaternary Tetraalkylammonium Chitosan Derivatives Utilized in Anion Exchange Chromatography for Perchlorate Removal*. 2015; Vol. 16, p 9064-9077.
52. IAEA, Uranium Extraction Technology. *Technical Reports Series No. 359* **1993**.
53. Solgy, M.; Taghizadeh, M.; Ghoddocynejad, D., Adsorption of uranium(VI) from sulphate solutions using Amberlite IRA-402 resin: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Annals of Nuclear Energy* **2015**, 75, 132-138.
54. Rahmati, A.; Ghaemi, A.; Samadfam, M., Kinetic and thermodynamic studies of uranium(VI) adsorption using Amberlite IRA-910 resin. *Annals of Nuclear Energy* **2012**, 39 (1), 42-48.
55. Abney, C. W.; Das, S.; Mayes, R. T.; Kuo, L. J.; Wood, J.; Gill, G.; Piechowicz, M.; Lin, Z.; Lin, W.; Dai, S., A report on emergent uranyl binding phenomena by an amidoxime phosphonic acid co-polymer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18 (34), 23462-23468.
56. Satilmis, B.; Isik, T.; Demir, M. M.; Uyar, T., Amidoxime functionalized Polymers of Intrinsic Microporosity (PIM-1) electrospun ultrafine fibers for rapid removal of uranyl ions from water. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 467-468, 648-657.
57. Chi, F.; Zhang, S.; Wen, J.; Xiong, J.; Hu, S., Functional polymer brushes for highly efficient extraction of uranium from seawater. *Journal of Materials Science* **2019**, 54 (4), 3572-3585.
58. Park, J.-W.; Park, Y. J.; Jun, C.-H., Post-grafting of silica surfaces with pre-functionalized organosilanes: new synthetic equivalents of conventional trialkoxysilanes. *Chemical Communications* **2011**, 47 (17), 4860-4871.
59. Feinle, A.; Leichtfried, F.; Straßer, S.; Hüsing, N., Carboxylic acid-functionalized porous silica particles by a co-condensation approach. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2017**, 81 (1), 138-146.
60. El Mourabit, S.; Guillot, M.; Toquer, G.; Cambedouzou, J.; Goettmann, F.; Grandjean, A., Stability of mesoporous silica under acidic conditions. *RSC Advances* **2012**, 2 (29), 10916-10924.
61. Kouraim, M. N.; Sheta, M. E. S.; Abd Elaal, M. M., Investigation of uranium sorption from acidic sulfate solution using organosilicate compound and Amberlite IRA 402. *European Journal of Chemistry* **2014**, 5 (3), 446-450.
62. Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-i., Functional porous coordination polymers. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43 (18), 2334-2375.
63. Hoskins, B. F.; Robson, R., Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, 111 (15), 5962-5964.
64. James, S. L., Metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2003**, 32 (5), 276-288.

65. Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H., Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework. *Nature* **1995**, 378 (6558), 703-706.
66. Yaghi, O. M.; Suzuki, M.; Deng, H.; Wang, L. Preparation of transition metal organic frameworks comprising a plurality of sbus with different metal ions and/or a plurality of organic linking ligands with different functional groups. WO2015195179A2, 2015.
67. Zheng, S.; Li, X.; Yan, B.; Hu, Q.; Xu, Y.; Xiao, X.; Xue, H.; Pang, H., Transition-Metal (Fe, Co, Ni) Based Metal-Organic Frameworks for Electrochemical Energy Storage. *Advanced Energy Materials* **2017**, 7 (18), 1602733.
68. Cheng, P., *Lanthanide Metal-Organic Frameworks*. Springer: 2015.
69. Loiseau, T.; Mihalcea, I.; Henry, N.; Volkringer, C., The crystal chemistry of uranium carboxylates. *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, 266-267, 69-109.
70. Banerjee, D.; Simon, C. M.; Plonka, A. M.; Motkuri, R. K.; Liu, J.; Chen, X.; Smit, B.; Parise, J. B.; Haranczyk, M.; Thallapally, P. K., Metal–organic framework with optimally selective xenon adsorption and separation. *Nat. Commun.* **2016**, 7, ncomms11831.
71. Janiak, C.; Vieth, J. K., MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). *New Journal of Chemistry* **2010**, 34 (11), 2366-2388.
72. Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M., Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, 73 (1–2), 3-14.
73. Butova, V. V.; Soldatov, M. A.; Guda, A. A.; Lomachenko, K. A.; Lamberti, C., Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. *Russ. Chem. Rev.* **2016**, 85 (3), 280-307.
74. Feng, M.; Zhang, P.; Zhou, H.-C.; Sharma, V. K., Water-stable metal-organic frameworks for aqueous removal of heavy metals and radionuclides: A review. *Chemosphere* **2018**, 209, 783-800.
75. Burtch, N. C.; Jasuja, H.; Walton, K. S., Water Stability and Adsorption in Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2014**, 114 (20), 10575-10612.
76. Zhao, X.; Wang, Y.; Li, D.-S.; Bu, X.; Feng, P., Metal–Organic Frameworks for Separation. *Advanced Materials* **2018**, 30 (37), 1705189.
77. Farrusseng, D., *Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage*. Wiley-VCH: 2011.
78. Yang, D.; Gates, B. C., Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research. *ACS Catalysis* **2019**, 9 (3), 1779-1798.
79. Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastré, J., Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, 16 (7), 626-636.
80. Stock, N.; Biswas, S., Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev.* **2012**, 112 (2), 933-969.
81. Schaate, A.; Roy, P.; Godt, A.; Lippke, J.; Waltz, F.; Wiebcke, M.; Behrens, P., Modulated Synthesis of Zr-Based Metal-Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals. *Chem. - Eur. J.* **2011**, 17 (24), 6643-6651, S6643/1-S6643/11.
82. Ke, F.; Qiu, L.-G.; Yuan, Y.-P.; Peng, F.-M.; Jiang, X.; Xie, A.-J.; Shen, Y.-H.; Zhu, J.-F., Thiol-functionalization of metal-organic framework by a facile coordination-based postsynthetic strategy and enhanced removal of Hg²⁺ from water. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 196, 36-43.
83. Hayes, B. L., *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*. CEM Pub.: 2002.
84. S. H. Jhung; J.-H. Lee; Chang, J.-S., Microwave Synthesis of a Nanoporous Hybrid Material, Chromium Trimesate. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2005**, 26 (6), 880-881.
85. Jhung, S. H.; Lee, J.-H.; Yoon, J. W.; Serre, C.; Férey, G.; Chang, J.-S., Microwave Synthesis of Chromium Terephthalate MIL-101 and Its Benzene Sorption Ability. *Advanced Materials* **2007**, 19 (1), 121-124.
86. Akhbari, K.; Morsali, A.; Retailleau, P., Effect of two sonochemical procedures on achieving to different morphologies of lead(II) coordination polymer nano-structures. *Ultrasonics Sonochemistry* **2013**, 20 (6), 1428-1435.

87. Qiu, L.-G.; Li, Z.-Q.; Wu, Y.; Wang, W.; Xu, T.; Jiang, X., Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal–organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines. *Chemical Communications* **2008**, (31), 3642–3644.
88. Khan, N. A.; Haque, M. M.; Jhung, S. H., Accelerated Syntheses of Porous Isostructural Lanthanide–Benzenetricarboxylates (Ln–BTC) Under Ultrasound at Room Temperature. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, 2010 (31), 4975–4981.
89. Li, Z.-Q.; Qiu, L.-G.; Xu, T.; Wu, Y.; Wang, W.; Wu, Z.-Y.; Jiang, X., Ultrasonic synthesis of the microporous metal–organic framework Cu₃(BTC)₂ at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method. *Materials Letters* **2009**, 63 (1), 78–80.
90. Boldyrev, V. V.; Tkáčová, K., Mechanochemistry of Solids: Past, Present, and Prospects. *Journal of Materials Synthesis and Processing* **2000**, 8 (3), 121–132.
91. Pichon, A.; Lazuen-Garay, A.; James, S. L., Solvent-free synthesis of a microporous metal–organic framework. *CrystEngComm* **2006**, 8 (3), 211–214.
92. Yuan, W.; Friščić, T.; Apperley, D.; James, S. L., High Reactivity of Metal–Organic Frameworks under Grinding Conditions: Parallels with Organic Molecular Materials. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49 (23), 3916–3919.
93. Pichon, A.; James, S. L., An array-based study of reactivity under solvent-free mechanochemical conditions—insights and trends. *CrystEngComm* **2008**, 10 (12), 1839–1847.
94. U. Mueller; H. Puetter; M. Hesse; Wessel, H. Method for electrochemical production of a crystalline porous metal organic skeleton material. WO2004EP13236 20041122, 2005.
95. Stassen, I.; Styles, M.; Van Assche, T.; Campagnol, N.; Fransaer, J.; Denayer, J.; Tan, J.-C.; Falcato, P.; De Vos, D.; Ameloot, R., Electrochemical Film Deposition of the Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66 and Application in a Miniaturized Sorbent Trap. *Chemistry of Materials* **2015**, 27 (5), 1801–1807.
96. Sun, Y.; Zhou, H.-C., Recent progress in the synthesis of metal–organic frameworks. *Science and Technology of Advanced Materials* **2015**, 16 (5), 054202.
97. Martinez Joaristi, A.; Juan-Alcañiz, J.; Serra-Crespo, P.; Kapteijn, F.; Gascon, J., Electrochemical Synthesis of Some Archetypical Zn²⁺, Cu²⁺, and Al³⁺ Metal Organic Frameworks. *Crystal Growth & Design* **2012**, 12 (7), 3489–3498.
98. Czaja, A. U.; Trukhan, N.; Müller, U., Industrial applications of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, 38 (5), 1284–1293.
99. Richter, I.; Schubert, M.; Mueller, U. Porous Metal Organic Framework based on Pyrroles and Pyridinones. WO2007131955, 2007.
100. Carboni, M.; Abney, C. W.; Liu, S.; Lin, W., Highly porous and stable metal-organic frameworks for uranium extraction. *Chem. Sci.* **2013**, 4 (6), 2396–2402.
101. Yang, W.; Bai, Z.-Q.; Shi, W.-Q.; Yuan, L.-Y.; Tian, T.; Chai, Z.-F.; Wang, H.; Sun, Z.-M., MOF-76: from a luminescent probe to highly efficient UVI sorption material. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2013**, 49 (88), 10415–10417.
102. Feng, Y.; Jiang, H.; Li, S.; Wang, J.; Jing, X.; Wang, Y.; Chen, M., Metal-organic frameworks HKUST-1 for liquid-phase adsorption of uranium. *Colloids Surf., A* **2013**, 431, 87–92.
103. Song, L. L.; Chen, C.; Luo, F.; Huang, S. Y.; Wang, L. L.; Zhang, N., Isorecticular MOFs functionalized in the pore wall by different organic groups for high-performance removal of uranyl ions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2016**, 310 (1), 317–327.
104. Luo, B.-C.; Yuan, L.-Y.; Chai, Z.-F.; Shi, W.-Q.; Tang, Q., U(VI) capture from aqueous solution by highly porous and stable MOFs: UiO-66 and its amine derivative. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2015**, 307 (1), 269–276.
105. Zheng, T.; Yang, Z.; Gui, D.; Liu, Z.; Wang, X.; Dai, X.; Liu, S.; Zhang, L.; Gao, Y.; Chen, L.; Sheng, D.; Wang, Y.; Diwu, J.; Wang, J.; Zhou, R.; Chai, Z.; Albrecht-Schmitt, T. E.; Wang, S., Overcoming the crystallization and designability issues in the ultrastable zirconium phosphonate framework system. *Nat Commun* **2017**, 8, 15369.

106. Wu, Y.; Pang, H.; Yao, W.; Wang, X.; Yu, S.; Yu, Z.; Wang, X., Synthesis of rod-like metal-organic framework (MOF-5) nanomaterial for efficient removal of U(VI): batch experiments and spectroscopy study. *Science Bulletin* **2018**, *63* (13), 831-839.
107. Walker, T. L., Schoepite, a New Uranium Mineral from Kasolo, Belgian Congo¹. *American Mineralogist* **1923**, *8* (4), 67-69.
108. Bai, Z.-Q.; Yuan, L.-Y.; Zhu, L.; Liu, Z.-R.; Chu, S.-Q.; Zheng, L.-R.; Zhang, J.; Chai, Z.-F.; Shi, W.-Q., Introduction of amino groups into acid-resistant MOFs for enhanced U(vi) sorption. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (2), 525-534.
109. Wang, L. L.; Luo, F.; Dang, L. L.; Li, J. Q.; Wu, X. L.; Liu, S. J.; Luo, M. B., Ultrafast high-performance extraction of uranium from seawater without pretreatment using an acylamide- and carboxyl-functionalized metal-organic framework. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (26), 13724-13730.
110. Zhang, J.-Y.; Zhang, N.; Fang, Y.; Deng, W.; Zhang, J.-Y.; Zhang, L.; Yu, M.; Wang, Z.; Liu, X.; Li, J.; Li, L., Adsorption of Uranyl ions on Amine-functionalization of MIL-101(Cr) Nanoparticles by a Facile Coordination-based Post-synthetic strategy and X-ray Absorption Spectroscopy Studies. *Sci Rep* **2015**, *5*, 13514.
111. Min, X.; Yang, W.; Hui, Y.-F.; Gao, C.-Y.; Dang, S.; Sun, Z.-M., Fe₃O₄@ZIF-8: a magnetic nanocomposite for highly efficient UO₂²⁺ adsorption and selective UO₂²⁺/Ln³⁺ separation. *Chemical Communications* **2017**, *53* (30), 4199-4202.
112. Zhang, L.; Wang, L. L.; Gong, L. L.; Feng, X. F.; Luo, M. B.; Luo, F., Coumarin-modified microporous-mesoporous Zn-MOF-74 showing ultra-high uptake capacity and photo-switched storage/release of UVI ions. *Journal of Hazardous Materials* **2016**, *311*, 30-36.
113. Liu, S. J.; Luo, M. B.; Li, J. Q.; Luo, F.; Ke, L.; Ma, J. G., Adsorption equilibrium and kinetics of uranium onto porous azo-metal-organic frameworks. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2016**, *310* (1), 353-362.
114. Li, L.; Ma, W.; Shen, S.; Huang, H.; Bai, Y.; Liu, H., A Combined Experimental and Theoretical Study on the Extraction of Uranium by Amino-Derived Metal-Organic Frameworks through Post-Synthetic Strategy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (45), 31032-31041.
115. Li, J. Q.; Gong, L. L.; Feng, X. F.; Zhang, L.; Wu, H. Q.; Yan, C. S.; Xiong, Y. Y.; Gao, H. Y.; Luo, F., Direct extraction of U(VI) from alkaline solution and seawater via anion exchange by metal-organic framework. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *316*, 154-159.
116. De Decker, J.; Rochette, J.; De Clercq, J.; Florek, J.; Van Der Voort, P., Carbamoylmethylphosphine Oxide-Functionalized MIL-101(Cr) as Highly Selective Uranium Adsorbent. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2017**, Ahead of Print.
117. Han, B.; Zhang, E.; Cheng, G., Facile Preparation of Graphene Oxide-MIL-101(Fe) Composite for the Efficient Capture of Uranium. *Applied Sciences* **2018**, *8* (11), 2270.
118. Li, J. H.; Yang, L. X.; Li, J. Q.; Yin, W. H.; Tao, Y.; Wu, H. Q.; Luo, F., Anchoring nZVI on metal-organic framework for removal of uranium(VI) from aqueous solution. *Journal of Solid State Chemistry* **2019**, *269*, 16-23.
119. Liu, J.-m.; Yin, X.-h.; Liu, T., Amidoxime-functionalized metal-organic frameworks UiO-66 for U(VI) adsorption from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2019**, *95*, 416-423.
120. Liu, R.; Wang, Z.-Q.; Liu, Q.-Y.; Luo, F.; Wang, Y.-L., A Zinc MOF with Carboxylate Oxygen-Functionalized Pore Channels for Uranium(VI) Sorption. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2019**, *2019* (5), 735-739.
121. Zhang, H.; Xue, J.; Hu, N.; Sun, J.; Ding, D.; Wang, Y.; Li, L., Selective removal of U(VI) from low concentration wastewater by functionalized HKUST-1@H₃PO₄. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2016**, *308* (3), 865-875.
122. Alqadami, A. A.; Naushad, M.; Alothman, Z. A.; Ghfar, A. A., Novel Metal–Organic Framework (MOF) Based Composite Material for the Sequestration of U(VI) and Th(IV) Metal Ions from Aqueous Environment. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9* (41), 36026-36037.

123. Zhu, J.; Zhang, H.; Liu, Q.; Wang, C.; Sun, Z.; Li, R.; Liu, P.; Zhang, M.; Wang, J., Metal-organic frameworks (MIL-68) decorated graphene oxide for highly efficient enrichment of uranium. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2019**, *99*, 45-52.
124. Sun, Y.; Shao, D.; Chen, C.; Yang, S.; Wang, X., Highly Efficient Enrichment of Radionuclides on Graphene Oxide-Supported Polyaniline. *Environmental Science & Technology* **2013**, *47* (17), 9904-9910.
125. Song, W.; Wang, X.; Wang, Q.; Shao, D.; Wang, X., Plasma-induced grafting of polyacrylamide on graphene oxide nanosheets for simultaneous removal of radionuclides. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (1), 398-406.
126. Hafizovic Cavka, J.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P., A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (42), 13850-13851.
127. Bai, G.; Roesky, H. W.; Li, J.; Labahn, T.; Cimpoesu, F.; Magull, J., Synthesis, Structural Characterization, and Theoretical Treatment of an Unusual Organozirconium Hydroxide with the $[\text{Zr}_6(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_8]$ Core. *Organometallics* **2003**, *22* (15), 3034-3038.
128. Kandiah, M.; Nilsen, M. H.; Usseglio, S.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Tilset, M.; Larabi, C.; Quadrelli, E. A.; Bonino, F.; Lillerud, K. P., Synthesis and Stability of Tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (24), 6632-6640.
129. Bai, Y.; Dou, Y.; Xie, L.-H.; Rutledge, W.; Li, J.-R.; Zhou, H.-C., Zr-based metal-organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45* (8), 2327-2367.
130. Wang, T. C.; Bury, W.; Gómez-Gualdrón, D. A.; Vermeulen, N. A.; Mondloch, J. E.; Deria, P.; Zhang, K.; Moghadam, P. Z.; Sarjeant, A. A.; Snurr, R. Q.; Stoddart, J. F.; Hupp, J. T.; Farha, O. K., Ultrahigh Surface Area Zirconium MOFs and Insights into the Applicability of the BET Theory. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (10), 3585-3591.
131. Ragon, F.; Campo, B.; Yang, Q.; Martineau, C.; Wiersum, A. D.; Lago, A.; Guillerm, V.; Hemsley, C.; Eubank, J. F.; Vishnuvarthan, M.; Taulelle, F.; Horcajada, P.; Vimont, A.; Llewellyn, P. L.; Daturi, M.; Devautour-Vinot, S.; Maurin, G.; Serre, C.; Devic, T.; Clet, G., Acid-functionalized UiO-66(Zr) MOFs and their evolution after intra-framework cross-linking: structural features and sorption properties. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (7), 3294-3309.
132. Li, Y.-A.; Yang, S.; Li, Q.-Y.; Ma, J.-P.; Zhang, S.; Dong, Y.-B., UiO-68-ol NMOF-Based Fluorescent Sensor for Selective Detection of HClO and Its Application in Bioimaging. *Inorganic Chemistry* **2017**, *56* (21), 13241-13248.
133. Thacker, N. C.; Lin, Z.; Zhang, T.; Gilhula, J. C.; Abney, C. W.; Lin, W., Robust and Porous β -Diketiminato-Functionalized Metal-Organic Frameworks for Earth-Abundant-Metal-Catalyzed C-H Amination and Hydrogenation. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (10), 3501-3509.
134. Kutzscher, C.; Nickerl, G.; Senkovska, I.; Bon, V.; Kaskel, S., Proline Functionalized UiO-67 and UiO-68 Type Metal-Organic Frameworks Showing Reversed Diastereoselectivity in Aldol Addition Reactions. *Chemistry of Materials* **2016**, *28* (8), 2573-2580.
135. Kaposi, M.; Cokoja, M.; Hutterer, C. H.; Hauser, S. A.; Kaposi, T.; Klappenberger, F.; Poethig, A.; Barth, J. V.; Herrmann, W. A.; Kuehn, F. E., Immobilisation of a molecular epoxidation catalyst on UiO-66 and -67: the effect of pore size on catalyst activity and recycling. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (36), 15976-15983.
136. Katz, M. J.; Brown, Z. J.; Colon, Y. J.; Siu, P. W.; Scheidt, K. A.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Farha, O. K., A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2013**, *49* (82), 9449-9451.
137. Navarro Amador, R.; Cirre, L.; Carboni, M.; Meyer, D., BTEX removal from aqueous solution with hydrophobic Zr metal organic frameworks. *Journal of Environmental Management* **2018**, *214*, 17-22.
138. Wang, B.; Lv, X.-L.; Feng, D.; Xie, L.-H.; Zhang, J.; Li, M.; Xie, Y.; Li, J.-R.; Zhou, H.-C., Highly Stable Zr(IV)-Based Metal-Organic Frameworks for the Detection and Removal of Antibiotics and Organic Explosives in Water. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (19), 6204-6216.

139. Brown, P. L.; Curti, E.; Grambow, B.; Ekberg, C., *Chemical thermodynamics of zirconium*. 2005; p 544.
140. Muesmann, T. W. T.; Wickleder, M. S.; Christoffers, J., Preparation of linear aromatic disulfonic acids: new linker molecules for metal-organic frameworks. *Synthesis* **2011**, (17), 2775-2780.
141. Hu, Z.; Castano, I.; Wang, S.; Wang, Y.; Peng, Y.; Qian, Y.; Chi, C.; Wang, X.; Zhao, D., Modulator Effects on the Water-Based Synthesis of Zr/Hf Metal–Organic Frameworks: Quantitative Relationship Studies between Modulator, Synthetic Condition, and Performance. *Crystal Growth & Design* **2016**, 16 (4), 2295-2301.
142. Ardila-Suárez, C.; Rodríguez-Pereira, J.; Baldovino-Medrano, V. G.; Ramírez-Caballero, G. E., An analysis of the effect of zirconium precursors of MOF-808 on its thermal stability, and structural and surface properties. *CrystEngComm* **2019**, 21 (9), 1407-1415.
143. Yücesan, G.; Zorlu, Y.; Stricker, M.; Beckmann, J., Metal-organic solids derived from arylphosphonic acids. *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, 369, 105-122.
144. Costantino, F.; Donnadio, A.; Casciola, M., Survey on the Phase Transitions and Their Effect on the Ion-Exchange and on the Proton-Conduction Properties of a Flexible and Robust Zr Phosphonate Coordination Polymer. *Inorganic Chemistry* **2012**, 51 (12), 6992-7000.
145. Taddei, M.; Costantino, F.; Vivani, R., Synthesis and Crystal Structure from X-ray Powder Diffraction Data of Two Zirconium Diphosphonates Containing Piperazine Groups. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (20), 9664-9670.
146. Taddei, M.; Costantino, F.; Marmottini, F.; Comotti, A.; Sozzani, P.; Vivani, R., The first route to highly stable crystalline microporous zirconium phosphonate metal-organic frameworks. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2014**, 50 (94), 14831-14834.
147. Gao, C.-Y.; Ai, J.; Tian, H.-R.; Wu, D.; Sun, Z.-M., An ultrastable zirconium-phosphonate framework as bifunctional catalyst for highly active CO₂ chemical transformation. *Chemical Communications* **2017**, 53 (7), 1293-1296.
148. Gagnon, K. J.; Perry, H. P.; Clearfield, A., Conventional and Unconventional Metal–Organic Frameworks Based on Phosphonate Ligands: MOFs and UMOFs. *Chemical Reviews* **2012**, 112 (2), 1034-1054.
149. Gao, S.; Zhao, L.; Zhao, P.; Huang, Y.; Zhao, H., Synthesis, structure and characterization of a new highly porous zirconium-based metal-organic frameworks. *Inorganica Chimica Acta* **2018**, 480, 173-176.
150. Salomon, C. J.; Breuer, E., Efficient and selective dealkylation of phosphonate diisopropyl esters using Me₃SiBr. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36 (37), 6759-60.
151. Silbernagel, R.; Martin, C. H.; Clearfield, A., Zirconium(IV) Phosphonate-Phosphates as Efficient Ion-Exchange Materials. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (4), 1651-1656.
152. Clearfield, A., Flexible MOFs under stress: pressure and temperature. *Dalton Trans.* **2016**, 45 (10), 4100-4112.
153. Luca, V.; Tejada, J. J.; Vega, D.; Arrachart, G.; Rey, C., Zirconium(IV)-Benzene Phosphonate Coordination Polymers: Lanthanide and Actinide Extraction and Thermal Properties. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (16), 7928-7943.
154. Rosi, N. L.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Chen, B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Rod Packings and Metal–Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (5), 1504-1518.
155. Firmino, A. D. G.; Mendes, R. F.; Ananias, D.; Vilela, S. M. F.; Carlos, L. D.; Tomé, J. P. C.; Rocha, J.; Almeida Paz, F. A., Microwave Synthesis of a photoluminescent Metal–Organic Framework based on a rigid tetraphosphonate linker. *Inorganica Chimica Acta* **2017**, 455, Part 2, 584-594.
156. Shimizu, G. K. H.; Vaidhyanathan, R.; Taylor, J. M., Phosphonate and sulfonate metal organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (5), 1430-1449.
157. Cai, K.; Zhao, N.; Zhang, N.; Sun, F.-X.; Zhao, Q.; Zhu, G.-S., A Homochiral Multifunctional Metal–Organic Framework with Rod-Shaped Secondary Building Units. *Nanomaterials* **2017**, 7 (4), 88.
158. Pagis, C.; Ferbinteanu, M.; Rothenberg, G.; Tanase, S., Lanthanide-Based Metal Organic Frameworks: Synthetic Strategies and Catalytic Applications. *ACS Catalysis* **2016**, 6 (9), 6063-6072.

159. Li, L.; Zou, J.-Y.; You, S.-Y.; Cui, H.-M.; Zeng, G.-P.; Cui, J.-Z., Tuning the luminescence of two 3d-4f metal-organic frameworks for the fast response and highly selective detection of aniline. *Dalton Transactions* **2017**, 46 (47), 16432-16438.
160. Amghouz, Z.; Garcia, J. R.; Garcia-Granda, S.; Clearfield, A.; Rodriguez Fernandez, J.; de Pedro, I.; Blanco, J. A., Lanthanide phosphonates: Synthesis, thermal stability and magnetic characterization. *J. Alloys Compd.* **2012**, 536 (Suppl. 1), S499-S503.
161. Wang, X.; Wang, Y.; Silver, M. A.; Gui, D.; Bai, Z.; Wang, Y.; Liu, W.; Chen, L.; Diwu, J.; Chai, Z.; Wang, S., Superprotonic conduction through one-dimensional ordered alkali metal ion chains in a lanthanide-organic framework. *Chemical Communications* **2018**, 54 (35), 4429-4432.
162. Liang, X.; Zhang, F.; Zhao, H.; Ye, W.; Long, L.; Zhu, G., A proton-conducting lanthanide metal-organic framework integrated with a dielectric anomaly and second-order nonlinear optical effect. *Chemical Communications* **2014**, 50 (49), 6513-6516.
163. He, Y.; Furukawa, H.; Wu, C.; O'Keeffe, M.; Krishna, R.; Chen, B., Low-energy regeneration and high productivity in a lanthanide-hexacarboxylate framework for high-pressure CO₂-CH₄-H₂ separation. *Chemical Communications* **2013**, 49 (60), 6773-6775.
164. Jiang, H.-L.; Tsumori, N.; Xu, Q., A Series of (6,6)-Connected Porous Lanthanide-Organic Framework Enantiomers with High Thermostability and Exposed Metal Sites: Scalable Syntheses, Structures, and Sorption Properties. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (21), 10001-10006.
165. Duan, J.; Higuchi, M.; Horike, S.; Foo, M. L.; Rao, K. P.; Inubushi, Y.; Fukushima, T.; Kitagawa, S., High CO₂/CH₄ and C₂ Hydrocarbons/CH₄ Selectivity in a Chemically Robust Porous Coordination Polymer. *Advanced Functional Materials* **2013**, 23 (28), 3525-3530.
166. Duan, J.; Higuchi, M.; Krishna, R.; Kiyonaga, T.; Tsutsumi, Y.; Sato, Y.; Kubota, Y.; Takata, M.; Kitagawa, S., High CO₂/N₂/O₂/CO separation in a chemically robust porous coordination polymer with low binding energy. *Chem. Sci.* **2014**, 5 (2), 660-666.
167. Mu, W.; Huang, X.; Zhong, R.; Xia, W.; Liu, J.; Zou, R., Lanthanide contraction effects on the structures, thermostabilities, and CO₂ adsorption and separation behaviors of isostructural lanthanide-organic frameworks. *CrystEngComm* **2015**, 17 (7), 1637-1645.
168. Boatner, L. A.; Abraham, M. M., Electron paramagnetic resonance from actinide elements. *Reports on Progress in Physics* **1978**, 41 (1), 87-155.
169. Robinson, I.; Tweet, D., Surface X-ray diffraction. *Reports on Progress in Physics* **1992**, 55 (5), 599.
170. WEN Yi-Hang; CHENG Jian-Kai; FENG Yun-Long; ZHANG Jian; LI Zhao-Ji; Yuan-Gen, Y., Synthesis and Crystal Structure of [La(BTC)(H₂O)₆]_n. *Chinese J. Struct. Chem* **2005**, (12), 1440.
171. Wang, F.; Deng, K.; Wu, G.; Liao, H.; Liao, H.; Zhang, L.; Lan, S.; Zhang, J.; Song, X.; Wen, L., Facile and Large-Scale Syntheses of Nanocrystal Rare Earth Metal-Organic Frameworks at Room Temperature and Their Photoluminescence Properties. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2012**, 22 (4), 680-685.
172. Smith, J. A.; Singh-Wilmot, M. A.; Carter, K. P.; Cahill, C. L.; Lough, A. J.; Knee, C. S., Eight rare earth metal organic frameworks and coordination polymers from 2-nitroterephthalate: syntheses, structures, solid-state luminescence and an unprecedented topology. *New J. Chem.* **2016**, 40 (9), 7338-7349.
173. Amghouz, Z.; Garcia-Granda, S.; Garcia, J. R.; Clearfield, A.; Valiente, R., Organic-Inorganic Hybrids Assembled from Lanthanide and 1,4-Phenylenebis(phosphonate). *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11 (12), 5289-5297.
174. Han, Y.; Li, X.; Li, L.; Ma, C.; Shen, Z.; Song, Y.; You, X., Structures and Properties of Porous Coordination Polymers Based on Lanthanide Carboxylate Building Units. *Inorganic Chemistry* **2010**, 49 (23), 10781-10787.
175. Lin, J.-M.; Guan, Y.-F.; Wang, D.-Y.; Dong, W.; Wang, X.-T.; Gao, S., Syntheses, structures and properties of seven isomorphous 1D Ln³⁺-complexes Ln(BTA)(HCOO)(H₂O)₃ (H₂BTA = bis(tetrazoly)amine, Ln = Pr, Gd, Eu, Tb, Dy, Er, Yb) and two 3D Ln³⁺ complexes Ln(HCOO)₃ (Ln = Pr, Nd). *Dalton Transactions* **2008**, (44), 6165-6169.

176. Manna, K.; Ji, P.; Greene, F. X.; Lin, W., Metal–Organic Framework Nodes Support Single-Site Magnesium–Alkyl Catalysts for Hydroboration and Hydroamination Reactions. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (24), 7488–7491.
177. Feng, D.; Liu, T.-F.; Su, J.; Bosch, M.; Wei, Z.; Wan, W.; Yuan, D.; Chen, Y.-P.; Wang, X.; Wang, K.; Lian, X.; Gu, Z.-Y.; Park, J.; Zou, X.; Zhou, H.-C., Stable metal-organic frameworks containing single-molecule traps for enzyme encapsulation. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5979.
178. De Decker, J.; De Clercq, J.; Vermeir, P.; van der Voort, P., Functionalized metal-organic-framework CMPO@MIL-101(Cr) as a stable and selective rare earth adsorbent. *J. Mater. Sci.* **2016**, *51* (10), 5019–5026.
179. Saleem, H.; Rafique, U.; Davies, R. P., Investigations on post-synthetically modified UiO-66-NH₂ for the adsorptive removal of heavy metal ions from aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *221*, 238–244.
180. Trickett, C. A.; Gagnon, K. J.; Lee, S.; Gándara, F.; Bürgi, H.-B.; Yaghi, O. M., Definitive Molecular Level Characterization of Defects in UiO-66 Crystals. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (38), 11162–11167.
181. He, C.; Lu, K.; Liu, D.; Lin, W., Nanoscale Metal–Organic Frameworks for the Co-Delivery of Cisplatin and Pooled siRNAs to Enhance Therapeutic Efficacy in Drug-Resistant Ovarian Cancer Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (14), 5181–5184.
182. Chitre, K.; Batareseh, A.; Kopecky, A.; Fan, H.; Tang, H.; Lalancette, R.; Bartynski, R. A.; Galoppini, E., Synthesis of Zinc Tetraphenylporphyrin Rigid Rods with a Built-In Dipole. *The Journal of Physical Chemistry B* **2015**, *119* (24), 7522–7530.
183. Chen, Y.; Li, F.; Bo, Z., Facile Synthesis of 3,8-Dibromo-Substituted Phenanthridine Derivatives and Their Conjugated Polymers. *Macromolecules* **2010**, *43* (3), 1349–1355.
184. Li, Y.-A.; Yang, S.; Liu, Q.-K.; Chen, G.-J.; Ma, J.-P.; Dong, Y.-B., Pd(0)@UiO-68-AP: chelation-directed bifunctional heterogeneous catalyst for stepwise organic transformations. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2016**, *52* (39), 6517–6520.
185. Manna, K.; Zhang, T.; Carboni, M.; Abney, C. W.; Lin, W., Salicylaldimine-Based Metal–Organic Framework Enabling Highly Active Olefin Hydrogenation with Iron and Cobalt Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (38), 13182–13185.
186. Wu, H.; Chua, Y. S.; Krungleviciute, V.; Tyagi, M.; Chen, P.; Yildirim, T.; Zhou, W., Unusual and Highly Tunable Missing-Linker Defects in Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66 and Their Important Effects on Gas Adsorption. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (28), 10525–10532.
187. Li, J.; Liu, Y.; Wang, X.; Zhao, G.; Ai, Y.; Han, B.; Wen, T.; Hayat, T.; Alsaedi, A.; Wang, X., Experimental and theoretical study on selenate uptake to zirconium metal–organic frameworks: Effect of defects and ligands. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *330* (Supplement C), 1012–1021.
188. Carboni, M.; Lin, Z.; Abney, C. W.; Zhang, T.; Lin, W., A Metal–Organic Framework Containing Unusual Eight-Connected Zr–Oxo Secondary Building Units and Orthogonal Carboxylic Acids for Ultra-sensitive Metal Detection. *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20* (46), 14965–14970.
189. Valenzano, L.; Civalleri, B.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Nilsen, M. H.; Jakobsen, S.; Lillerud, K. P.; Lamberti, C., Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (7), 1700–1718.
190. Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P., The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73* (1), 373–380.
191. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T., REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem* **1985**, *57* (4), 603–619.
192. Stuart, B. H., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley: 2004.

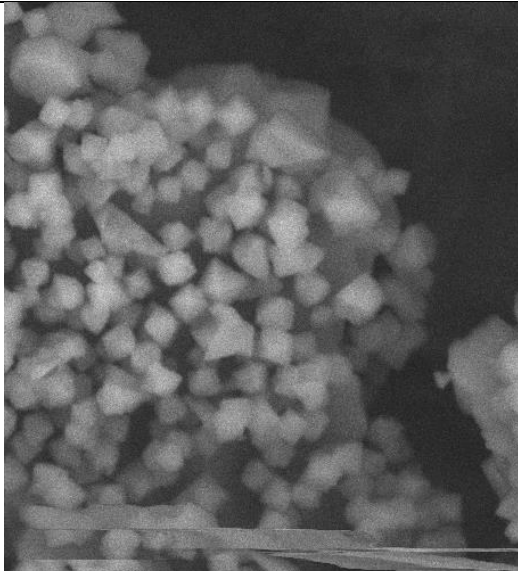
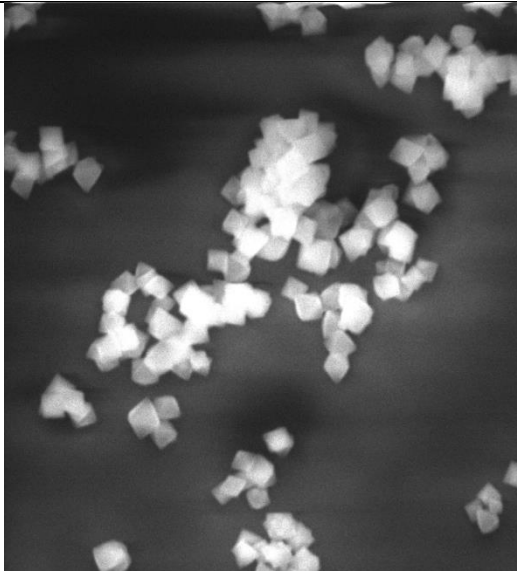
193. Turgis, R.; Leydier, A.; Arrachart, G.; Burdet, F.; Dourdain, S.; Bernier, G.; Miguirditchian, M.; Pellet-Rostaing, S., Carbamoylalkylphosphonates Type Ligand for Uranium Extraction from Phosphates Ores. *Procedia Engineering* **2016**, *138*, 258-266.
194. Joseph-McCarthy, D.; Parris, K.; Huang, A.; Failli, A.; Quagliato, D.; Dushin, E. G.; Novikova, E.; Severina, E.; Tuckman, M.; Petersen, P. J.; Dean, C.; Fritz, C. C.; Meshulam, T.; DeCenzo, M.; Dick, L.; McFadyen, I. J.; Somers, W. S.; Lovering, F.; Gilbert, A. M., Use of Structure-Based Drug Design Approaches to Obtain Novel Anthranilic Acid Acyl Carrier Protein Synthase Inhibitors. *J. Med. Chem.* **2005**, *48* (25), 7960-7969.
195. Salamończyk, G. M., Efficient synthesis of water-soluble, phosphonate-terminated polyester dendrimers. *Tetrahedron Letters* **2015**, *56* (52), 7161-7164.
196. Pu, Y. J.; Vaid, R. K.; Boini, S. K.; Towsley, R. W.; Doecke, C. W.; Mitchell, D., A Practical Method for Functionalized Peptide or Amide Bond Formation in Aqueous-Ethanol Media with EDC as Activator. *Organic Process Research & Development* **2009**, *13* (2), 310-314.
197. Pharmaceutica, J., Hetero-substituted acetanilide derivatives as analgesic agents. **2005**.
198. El-Faham, A.; Funosas, R. S.; Prohens, R.; Albericio, F., COMU: A Safer and More Effective Replacement for Benzotriazole-Based Uronium Coupling Reagents. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15* (37), 9404-9416.
199. Muranaka, K.; Ichikawa, S.; Matsuda, A., Design and synthesis of 3',5'-ansa-adenosines as potential Hsp90 inhibitors. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50* (36), 5102-5106.
200. Zhang, L.; Wang, X.-j.; Wang, J.; Grinberg, N.; Krishnamurthy, D.; Senanayake, C. H., An improved method of amide synthesis using acyl chlorides. *Tetrahedron Letters* **2009**, *50* (24), 2964-2966.
201. Zhao, S.; He, Y.-h.; Wu, D.; Guan, Z., A new general approach to 4-substituted-3-halo-2-quinolones. *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131* (5), 597-605.
202. Dziemidowicz, J.; Witt, D.; M, S.-K.; Rachon, J., *Potassium Trimethylsilanolate-Mediated Conversion of Dialkyl Phosphonates to Their Anhydrous Potassium Monoalkyl Phosphonates Under Mild, Non-Aqueous Conditions*. 2005; Vol. 2005, p 569-574.
203. Charlot, A.; Cuer, F.; Grandjean, A., The effect of pore diameter in the arrangement of chelating species grafted onto silica surfaces with application to uranium extraction. *New Journal of Chemistry* **2017**, *41* (2), 503-511.
204. Le Nedelec, T.; Charlot, A.; Calard, F.; Cuer, F.; Leydier, A.; Grandjean, A., Uranium adsorption from sulfuric acid media using silica materials functionalised with amide and phosphorous ligands. *New Journal of Chemistry* **2018**, *42* (17), 14300-14307.
205. Boyd, G. E.; Adamson, A. W.; Myers, L. S., The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics1. *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69* (11), 2836-2848.
206. Chien, S. H.; Clayton, W. R., Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils1. *Soil Science Society of America Journal* **1980**, *44* (2), 265-268.
207. Wu, F.-C.; Tseng, R.-L.; Juang, R.-S., Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *150* (2), 366-373.
208. Weber, W. J.; Morris, J. C., Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal Sanitary Engineering Division* **1963**, *89*, 31-59.
209. Langmuir, I., THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society* **1918**, *40* (9), 1361-1403.
210. Freundlich, H., Over the Adsorption in Solution. *The Journal of Physical Chemistry* **1906**, *57*, 385-471.
211. Tempkin, M. I.; Pyzhev, V. M., *Kinetic of ammonia synthesis on promoted iron catalyst*. 1940; Vol. 12, p 327-356.
212. Pursell, C. J.; Hartshorn, H.; Ward, T.; Chandler, B. D.; Boccuzzi, F., Application of the Temkin Model to the Adsorption of CO on Gold. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (48), 23880-23892.
213. Ayawei, N.; Ebelegi, A. N.; Wankasi, D., Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry* **2017**, *2017*, 11.

214. Mutavdžić Pavlović, D.; Ćurković, L.; Grčić, I.; Šimić, I.; Župan, J., Isotherm, kinetic, and thermodynamic study of ciprofloxacin sorption on sediments. *Environmental Science and Pollution Research* **2017**, *24* (11), 10091-10106.
215. Avelar, É. C.; Alvarenga, C. L. G.; Resende, G. P. S.; Morais, C. A.; Mansur, M. B., MODELING OF THE SOLVENT EXTRACTION EQUILIBRIUM OF URANIUM (VI) SULFATE WITH ALAMINE 336. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2017**, *34*, 355-362.
216. Guillaumont, R.; Fanghanel, T.; Jean Fuger, J.; I. Grenthe, I.; V. Neck, V.; Palmer, D. A.; Rand, M. H., *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*. Elsevier Science & Technology: 2003; Vol. 5.
217. Vopálka, D.; Štamberg, K.; Motl, A.; Drtinová, B., The study of the speciation of uranyl–sulphate complexes by UV–Vis absorption spectra decomposition. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2010**, *286* (3), 681-686.
218. Geipel, G.; Brachmann, A.; Brendler, V.; Bernhard, G.; Nitsche, H., Uranium(VI) Sulfate Complexation Studied by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS). *Radiochimica Acta* **1996**, *75*, 199-204.
219. Fries, B.; Marie, C.; Pacary, V.; Berthon, C.; Miguirditchian, M.; Mokhtari, H.; Charbonnel, M. C., Investigation of Uranium(VI) Extraction Mechanisms from Phosphoric and Sulfuric Media by ³¹P-NMR. *Procedia Chemistry* **2016**, *21*, 93-100.
220. Charlot, A. Synthèse et évaluation de silices hybrides mésoporeuses pour l'extraction de l'uranium en milieu sulfurique. Ecole nationale supérieure de chimie de Montpellier, 2016.
221. Cheira, M. F.; Atia, B. M.; Kouraim, M. N., Uranium(VI) recovery from acidic leach liquor by Ambersep 920U SO₄ resin: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* **2017**, *10* (4), 307-319.
222. Tutu, H.; Cukrowska, E. M.; McCarthy, T. S.; Hart, R.; Chimuka, L., Radioactive disequilibrium and geochemical modelling as evidence of uranium leaching from gold tailings dumps in the Witwatersrand Basin. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **2009**, *89* (8-12), 687-703.
223. Guggenheim, E. A.; Turgeon, J. C., Specific interaction of ions. *Transactions of the Faraday Society* **1955**, *51* (0), 747-761.
224. Fries, B. Compréhension des mécanismes d'extraction de l'uranium à partir des milieux phosphate et sulfate avec le DEHCNPB. Montpellier, 2019.
225. Lu, G. W.; Gao, P., CHAPTER 3 - Emulsions and Microemulsions for Topical and Transdermal Drug Delivery. In *Handbook of Non-Invasive Drug Delivery Systems*, Kulkarni, V. S., Ed. William Andrew Publishing: Boston, 2010; pp 59-94.
226. Hennig, C.; Tutschku, J.; Rossberg, A.; Bernhard, G.; Scheinost, A. C., Comparative EXAFS Investigation of Uranium(VI) and -(IV) Aquo Chloro Complexes in Solution Using a Newly Developed Spectroelectrochemical Cell. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44* (19), 6655-6661.
227. Hussein, A.; Youssef, W.; Taha, M.; El-Maadawy, M., *Uranium Adsorption from Aqueous Nitric Acid Solution by Solvent Impregnated Polypropylene*. 2017.
228. Ahuja, I. S., Synthesis and Structural Information on Uranyl Nitrate Complexes with Some Bidentate Ligands. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **1985**, *15* (1), 93-107.
229. Soderholm, L.; Skanthakumar, S.; Wilson, R. E., Structural Correspondence between Uranyl Chloride Complexes in Solution and Their Stability Constants. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115* (19), 4959-4967.
230. Sato, T., The extraction of uranium (VI) from nitric acid solutions by tri-n-octylamine. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1964**, *26* (7), 1295-1300.
231. Baroncelli, F.; Scibona, G.; Zifferero, M., The extraction of hexavalent uranium from nitric acid solutions by tri-n-dodecylamine nitrate. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1962**, *24* (5), 547-559.
232. Sato, T., The extraction of uranium (VI) from hydrochloric acid solutions by tri-n-octylamine. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1966**, *28* (6), 1461-1467.

233. Stas, J.; Dahdouh, A.; Shlewit, H., *Extraction of uranium (VI) from nitric acid and nitrate solutions by tributylphosphate/kerosene*. 2005; Vol. 49.
234. Song, L.; Liu, Y.; Ding, S.; Tan, M.; Li, Q.; Zhang, L.; Liu, C., Extraction kinetics of uranium(VI) and thorium(IV) with di(1-methyl-heptyl)methyl phosphonate from nitric acid medium using a Lewis cell. *Separation and Purification Technology* **2019**, 217, 258-264.
235. Mathur, J. N.; Ruikar, P. B.; Balarama Krishna, M. V.; Murali, M. S.; Nagar, M. S.; Iyer, R. H., Extraction of Np(IV), Np(VI), Pu(IV) and U(VI) with Amides, BEHSO and CMPO from Nitric Acid Medium. In *Radiochimica Acta*, 1996; Vol. 73, p 199.

Annexes

Annexe 1. *Clichés MEB obtenus pour l’UiO-66*

Cliché MEB de la synthèse de UiO-66 celons Schaate en pilulier	Cliché MEB de la synthèse de UiO-66 après optimisation																		
 <table><tr><td>SEM HV: 10.0 kV</td><td>WD: 9.00 mm</td><td>VEGA</td></tr><tr><td>View field: 20.3 µm</td><td>Det: BSE</td><td>5 µm</td></tr><tr><td>SEM MAG: 6.83 kx</td><td>Date(m/d/y): 11/02/16</td><td></td></tr></table>	SEM HV: 10.0 kV	WD: 9.00 mm	VEGA	View field: 20.3 µm	Det: BSE	5 µm	SEM MAG: 6.83 kx	Date(m/d/y): 11/02/16		 <table><tr><td>SEM HV: 10.0 kV</td><td>WD: 15.13 mm</td><td>VEGA</td></tr><tr><td>View field: 9.86 µm</td><td>Det: SE</td><td>2 µm</td></tr><tr><td>SEM MAG: 28.2 kx</td><td>Date(m/d/y): 03/27/17</td><td></td></tr></table>	SEM HV: 10.0 kV	WD: 15.13 mm	VEGA	View field: 9.86 µm	Det: SE	2 µm	SEM MAG: 28.2 kx	Date(m/d/y): 03/27/17	
SEM HV: 10.0 kV	WD: 9.00 mm	VEGA																	
View field: 20.3 µm	Det: BSE	5 µm																	
SEM MAG: 6.83 kx	Date(m/d/y): 11/02/16																		
SEM HV: 10.0 kV	WD: 15.13 mm	VEGA																	
View field: 9.86 µm	Det: SE	2 µm																	
SEM MAG: 28.2 kx	Date(m/d/y): 03/27/17																		

Annexe 2. Screening des conditions avec le Zr-BDS

Réacteur : Pilulier								
Cluster	Ligand (eq)	DMF mL/mmol Zr	Modulateur		Temps (°C)	temps	Aspect avant lavage	DRX
ZrCl ₄	1,4	23	30 eq	Sans modulateur	120	1 jour	Poudre blanche	Pic large à 20°, Deux pics à 43° et 44°
				HCl	120 (Jour 1) 150 (Jour 2)	2 jours	Formation d'un gel	Pas de signal
				Acide benzoïque			Pas de précipitation	
				Acide Acétique				
				Acide trifluoroacétique			Formation d'un gel	Pas de signal
				APTS			RAS	
			15 eq	HCl	120 (Jour 1) 150 (Jour 2)	2 jours	Poudre blanche	Pas de signal
				Acide benzoïque			Rien n'est récupéré	
				Acide Acétique				
				Acide trifluoroacétique			Formation d'un gel	Pas de signal
				APTS			Poudre blanche	
			8 eq	HCl	120	1 jour	Poudre blanche	Pic large à 20°, Deux pics à 43° et 44°
				Acide benzoïque	120 (Jour 1) 150 (Jour 2)	2 jours	Poudre blanche	Pas de signal
				Acide Acétique				Pic large à 20°, Deux pics à 43° et 44°
				Acide trifluoroacétique				Pas de signal
				APTS				

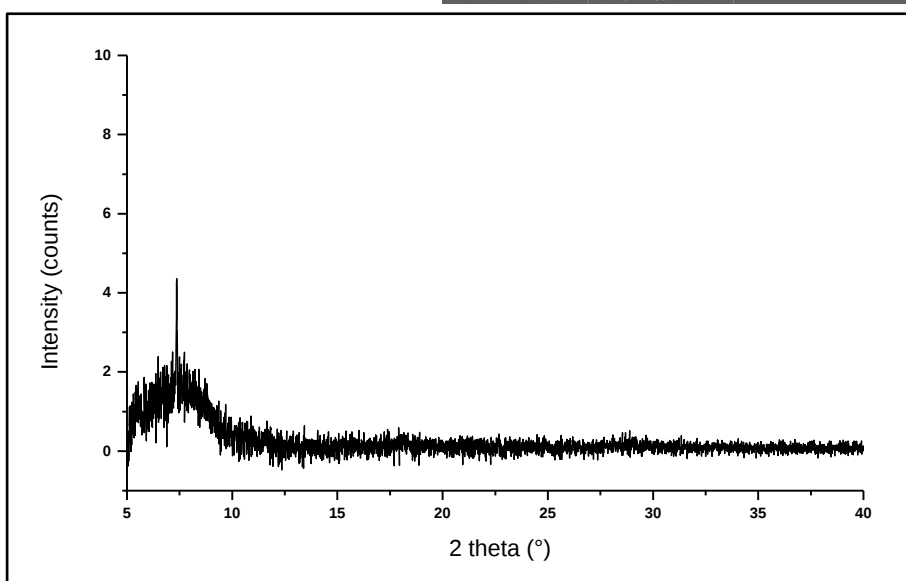
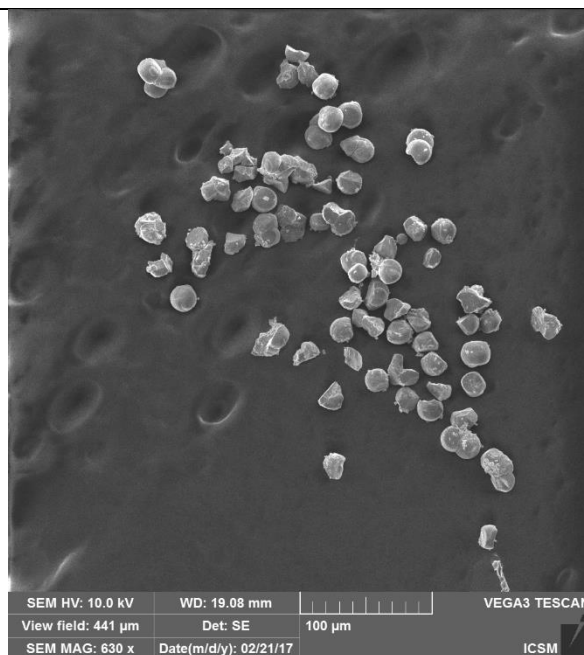
Réacteur : Pilulier (suite)														
ZrCl4	1	23	0	Sans modulateur	80	1 jour	Formation de cristaux	DRX monocristal						
	1,4					7 jours	Rien dans le pilulier							
	2													
	1	50				2 jours	Formation de cristaux	DRX monocristal						
	1,4						Formation de cristaux							
	2						7 jours	Rien dans le pilulier						
	1	23	8 eq	HCl	80	7 jours	Rien dans le pilulier							
	1,4						Poudre blanche	1 pic large et peu intense à 6°						
	2						Rien dans le pilulier							
	1	50					Rien dans le pilulier							
	1,4								Poudre blanche	1 pic large et peu intense à 6° avec un pic fin à 7° (Annexe 3)				
	2													
ZrCl4	1	23	0	Sans modulateur	100	7 jours	Rien dans le pilulier							
	1,4						Poudre blanche	1 pic large et peu intense à 6°						
	2						Rien dans le pilulier							
	1	50												
	1,4													
	2													
	1	23	8 eq	HCl	100	7 jours	Poudre blanche	1 pic large et peu intense à 6°						
	1,4													
	2													
	1	50				1 jour								
	1,4													
	2													

Réacteur : Pilulier (suite)								
ZrCl4	1	23	0	Sans modulateur	120	7 jours	Rien dans le pilulier	
	2							
	1	50						
	1,4							
	2	23	8 eq	HCl	120	7 jours	Poudre blanche	1 pic large et peu intense à 6°
	1							
	2	50						
	1							
	1,4							
	2							
ZrOCl2	0,5	25	Sans modulateur		80	5 jours	Poudre blanche	Pic large à 6° (Annexe 4)
	1							
	1,4							
	2							
ZrOCl2	0,5	50	Sans modulateur		80	5 jours		
	1							
	1,4							
	2							
ZrOCl2	0,5	25	Sans modulateur		120	5 jours		
	1							
	1,4							
	2							
ZrOCl2	0,5	50	Sans modulateur		120	5 jours		
	1							
	1,4							
	2							

Annexe 3. *Zr-BDS avec $ZrCl_4$, DMF, HCl, 80°C (Clichés MEB et DRX)*

$ZrCl_4$, DMF (1,4 eq), HCl, 80°C, 1 jour

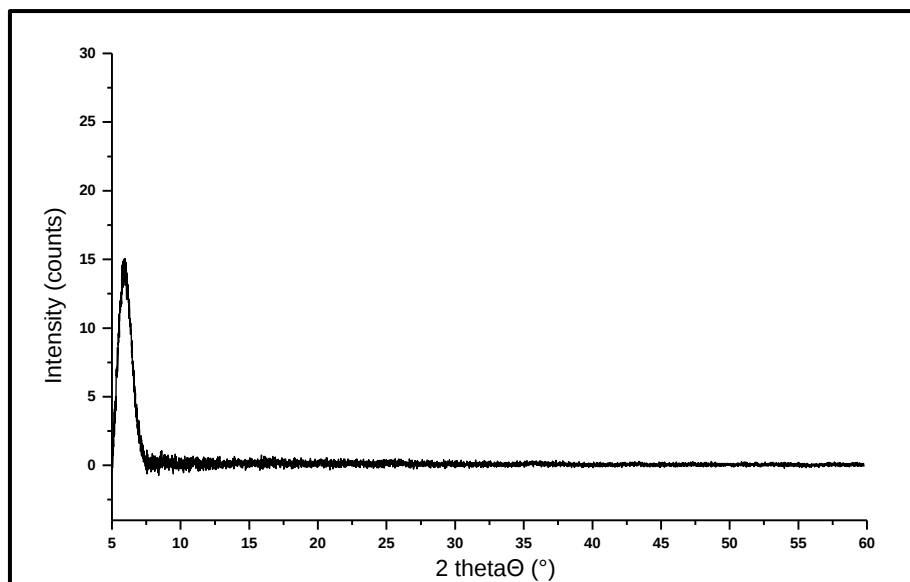
- Le cliché MEB montre des particules de morphologie non géométrique plutôt homogène
- La DRX poudre, présente un pic amorphe à 6° avec un pic de faible intensité fin à 7



Annexe 4. ***Zr-BDS avec ZrOCl_2 , eau, 100°C (DRX)***

ZrCl_4 , DMF (1,4 eq), HCl, 80°C, 1 jour

- La DRX poudre, présente un pic large à 6°



Annexe 5. Composition des solutions d'extraction d'uranium en milieu sulfate

Dosage des sulfates, nitrates et chlorures : Chromatographie ionique

Dosage de l'uranium, fer et molybdène : ICP-AES, deux dilutions par échantillon

Solution d'uranium en milieu sulfate				Méthode de préparation
Nom de la solution	Concentration en uranium (mg/L)	pH de la solution	Concentration en sulfate (mol/L)	
Solution mère	99,5 (g/L)	2,6	0,6	pH ajusté avec de faibles volumes de soude ou d'acide chlorhydrique concentrés à partir d’U1-S1-P1
U1-S1-P1	1016,7	0,99	1,03	
U1-S1-P2	1058,6	2,04		
U1-S1-P3	1054,5	3,08		
U1-S1-P4	1063,7	4,35		
U1-S1-P5	1057,9	5,11		
U1-S0-P2	1107,9	2,06	0,06	Solution préparées à partir de la solution mère en uranium, d'acide sulfurique à pH 2,01 et d'une solution d'acide sulfurique à pH 1,98 avec 1,55 M en sulfate
U1-S0,25-P2	1140,4	2,30	0,26	
U1-S0,5-P2	1075,7	2,24	0,53	
U1-S0,75-P2	1101,8	2,17	0,77	
U1-S1,25-P2	1061,8	2,06	1,30	
U1-S1,5-P2	1108,3	1,99	1,55	

Solution uranium, fer et molybdène					
Nom de la solution	Concentration en uranium (mg/L)	Concentration en fer (mg/L)	Concentration en molybdène (mg/L)	pH de la solution	Concentration en sulfate (mol/L)
U-Fe-Mo	1066,2	4079,2	97,2	2,03	0,96

Annexe 6. Composition des solutions d'extraction d'uranium en milieu chlorure et nitrate

Solution d'uranium en milieu chlorure				Méthode de préparation
Nom de la solution	Concentration en uranium (mg/L)	pH de la solution	Concentration en chlorure (mol/L)	
Solution mère	355 (g/L)	0,6	-	
U1-C1-P1	985,1	1,15	1,03	pH ajusté avec de faibles volumes de soude ou d'acide nitrique concentrés à partir d'U1-C1-P1
U1-C1-P2	1005,0	2,08		
U1-C1-P3	998,2	3,17		
U1-C1-P4	989,6	4,01		
U1-C3-P1	964,0	1,10	3,01	pH ajusté avec de faibles volumes de soude ou d'acide nitrique concentrés à partir d'U1-C3-P1
U1-C3-P2	942,3	1,98		
U1-C3-P3	961,4	3,24		
U1-C3-P4	977,9	3,97		

Solution d'uranium en milieu nitrate				Méthode de préparation
Nom de la solution	Concentration en uranium (mg/L)	pH de la solution	Concentration en nitrate (mol/L)	
Solution mère	355 (g/L)	0,6	0,25	
U1-N1-P1	1006,0	1,03	1,01	pH ajusté avec de faibles volumes de soude ou d'acide chlorhydrique concentrés à partir d'U1-N1-P1
U1-N1-P2	992,1	2,01		
U1-N1-P3	999,9	3,16		
U1-N1-P4	1011,7	4,04		
U1-N3-P1	968,2	1,12	3,15	pH ajusté avec de faibles volumes de soude ou d'acide chlorhydrique concentrés à partir d'U1-N3-P1
U1-N3-P2	954,1	1,98		
U1-N3-P3	962,6	3,08		
U1-N3-P4	968,4	4,02		

Annexe 7. Données d'extractions de l'uranium du fer et du molybdène

Isotherme d'adsorption

C_U eq (mg·L ⁻¹)	UiO-68-NMe ₂	C_U eq (mg·L ⁻¹)	UiO-69-NMe ₂	C_U eq (mg·L ⁻¹)	UiO-68-EAP
132	4	506	14	257	18
262	7	995	33	536	36
528	14	2024	111	1036	65
1059	26	5213	658	2170	100
1539	42	8271	1391	5282	189
3144	92				
8437	238				

Cinétique d'extraction

Temps (heure)	Capacité d'extraction en mmol·mol ⁻¹		
	UiO-68-NMe ₂	UiO-69-NMe ₂	UiO-68-EAP
0,5	31	28	31
1	40	33	40
3	39	32	-
6	41	31	50
24	37	31	65

Variation des sulfates

Concentration en ion sulfates (mol·L ⁻¹)	Capacité d'extraction en mmol·mol ⁻¹		
	UiO-68-NMe ₂	UiO-69-NMe ₂	UiO-68-EAP
0,06	20	25	31
0,26	48	57	60
0,53		43	
0,77	40	39	84
1,03	40	33	65
1,30	39	33	67
1,55		35	

Variation du pH en milieu sulfate

Capacité d'extraction en mmol·mol ⁻¹						
pH	UiO-68-NH ₂	UiO-68-NMe ₂	UiO-69-NMe ₂	UiO-68-EAP	pH	UiO-68-DEAP
0,99	14	22	34	42	1,05	32
2,01	27	40	33	65	2,04	31
3,14	40	46	46	62	2,95	51
4,02	69	66	59	64	3,99	65
5,10	160	215	115	83	4,96	140

Variation du pH en milieu sulfate, chlorure et nitrate

	Capacité d'extraction en mmol·mol ⁻¹					
	pH 2			pH 4		
	Sulfate	Chlorure	Nitrate	Sulfate	Chlorure	Nitrate
UiO-68-NH ₂	27	40	51	69	212	325
UiO-68-DEAP	31	58	61	65	252	331
UiO-68-NMe ₂	40	50	56	66	307	523
UiO-69-NMe ₂	33	58	56	59	260	374
UiO-68-EAP	65	67	104	64	136	135

Variation de la force ionique en milieu chlorure et nitrate avec UiO-68-NMe₂

Capacité d'extraction en mmol·mol ⁻¹				
pH	Nitrate 1 M	Chlorure 1 M	Nitrate 3 M	Chlorure 3 M
1,03	51	61	45	27
2,01	52	60	56	50
3,16	120	124	235	138
4,04	343	271	523	307

Sélectivité vis-à-vis du fer et du molybdène

MOF	Capacité d'extraction en mmol·mol ⁻¹				
	Uranium	Fer		Mo	
	q' _U	q' _{Fe}	FS _{U/Fe}	q' _{Mo}	FS _{U/Mo}
UiO-68-NMe ₂	43	873	0,8	14	0,7
UiO-69-NMe ₂	41	840	0,8	19	0,5
UiO-68-EAP	61	716	1,4	8	1,6

Annexe 8. Constantes de complexations de l'uranium corrigées par la théorie SIT

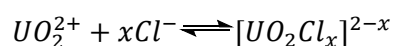
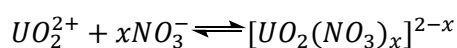
La théorie SIT (Specific Ion interaction Theory) est une extension du modèle de Debye-Hückel prenant en compte les interactions électrostatiques à courtes distances entre les différentes espèces en solution. Cette théorie permet de corriger les constantes de complexations entre deux espèces par la force ionique du milieu. Elle est représentée par l'équation ci-dessous.

$$\log \beta_{i,I} = \log \beta_{i,I=0} + \Delta z^2 D - \Delta \varepsilon I$$

Avec :

- la constante de Debye-Hückel, $D = 0.5091\sqrt{I} / (1 + 1.5\sqrt{I})$
- Δz^2 = la différence des charges des espèces en solution
- $\Delta \varepsilon$ = la différence des coefficients SIT

Les équilibres de complexations β_x étudiés sont présentés ci-dessous :

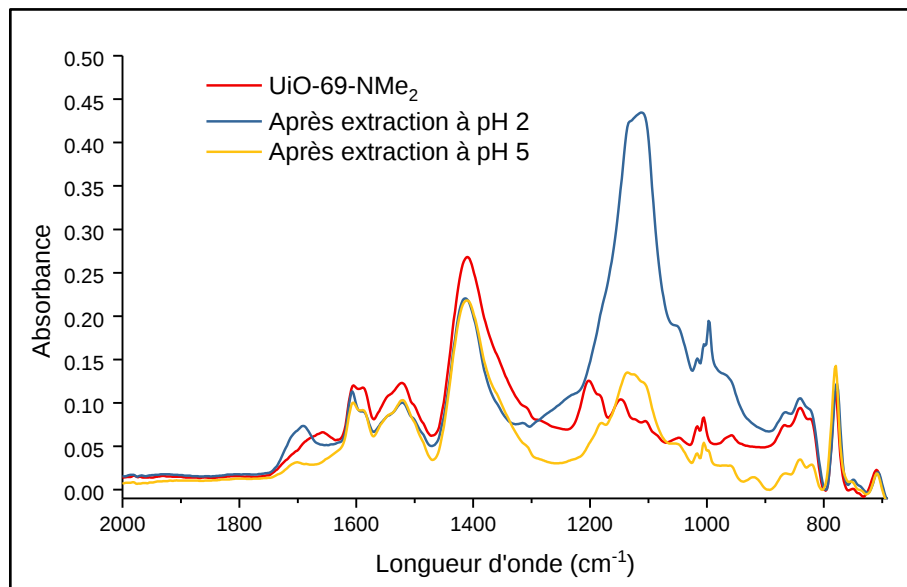


Les calculs des charges ont été effectués avec l'équation suivante :

$$\Delta z^2 = [z(UO_2^{2+}) - x \cdot z(X)]^2 - z(UO_2^{2+})^2 - zX^2$$

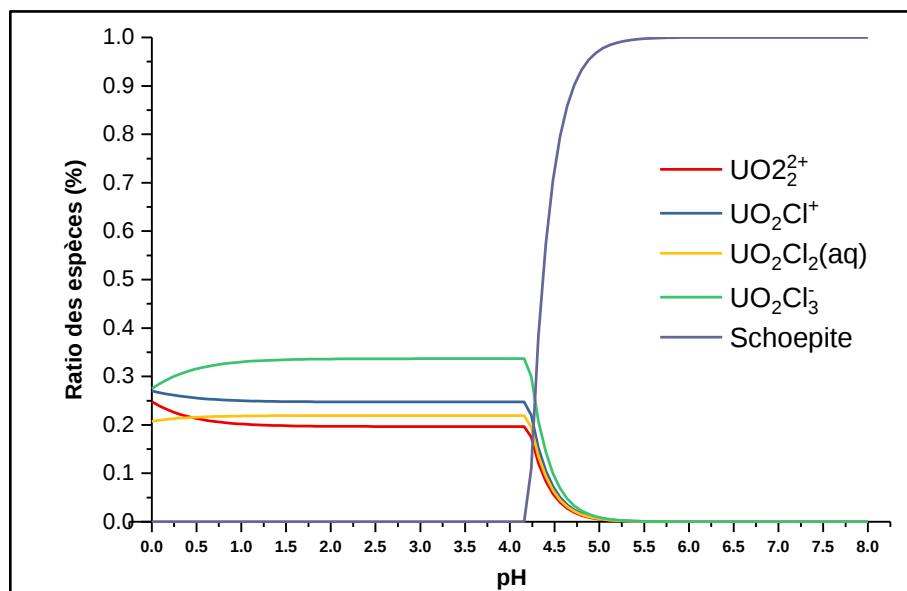
Annexe 9. Comparaison des spectres FT-IR pour UiO-69-NMe₂ après extraction

$C_U = 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 1 h de temps de contact, séchage sous vide pendant nuit

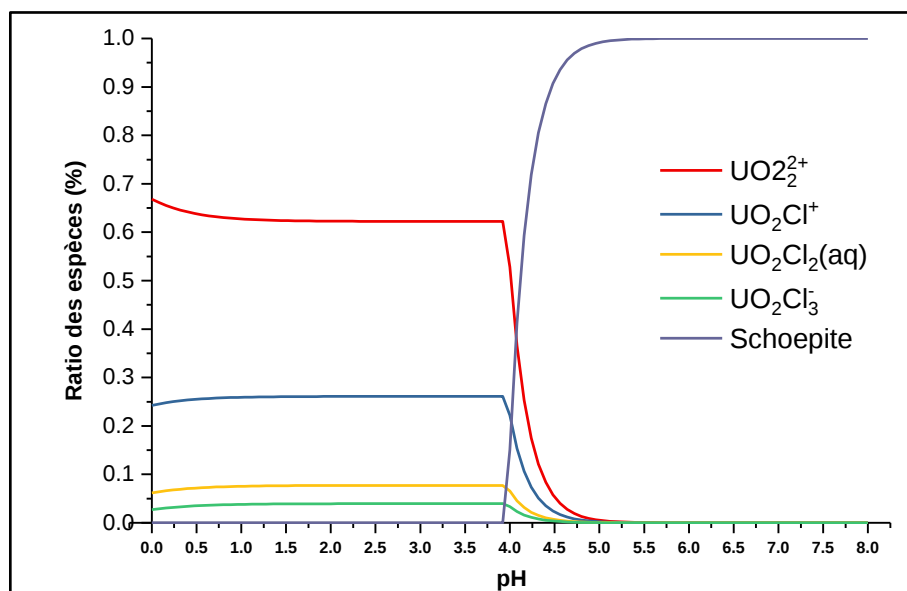


Annexe 10. Diagramme de spéciation de l'uranium en milieu chlorure

$C_U = 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Cl}^-] = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}^+] = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ modélisé à partir de CHESS et des constantes de complexations de Soderholm

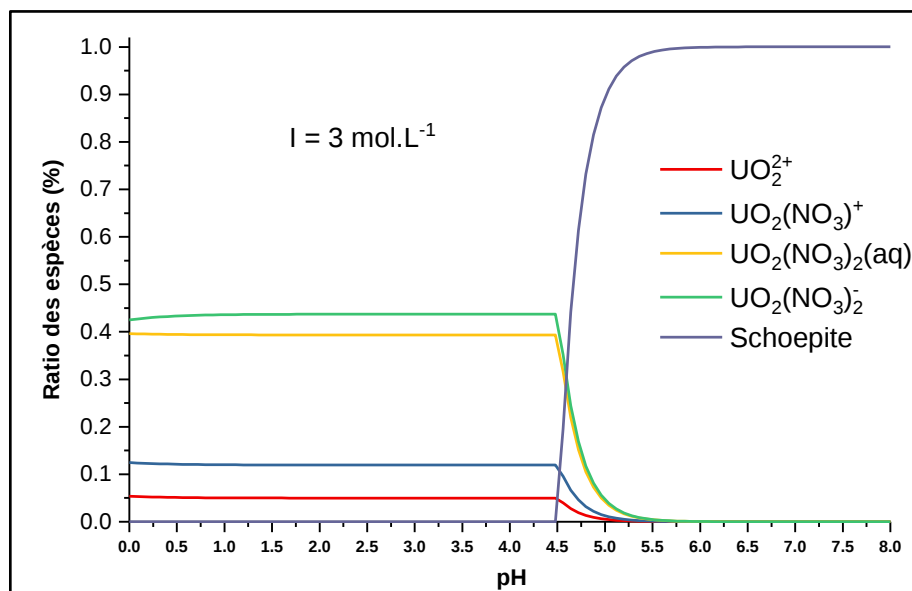


$C_U = 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}^+] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ modélisé à partir de CHESS et des constantes de complexations de Soderholm

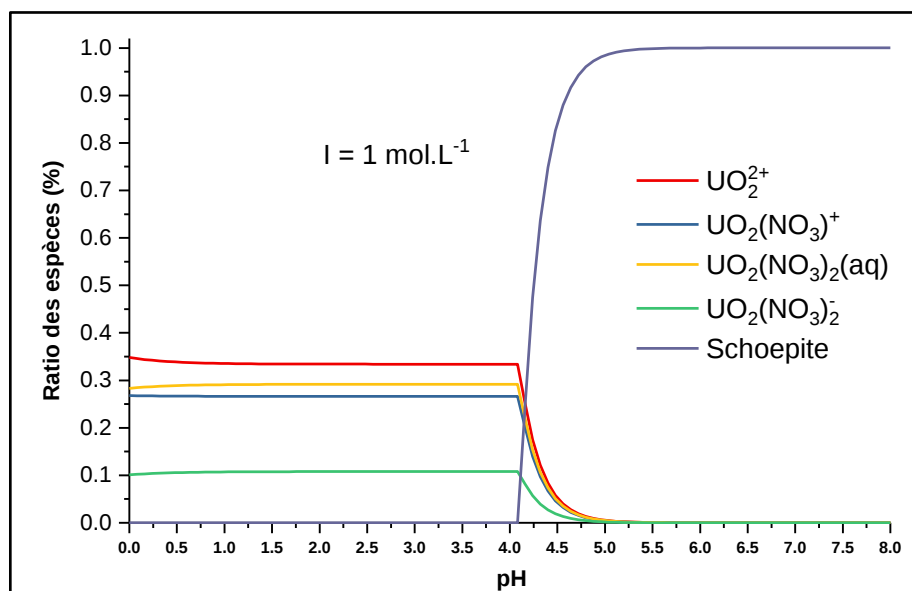


Annexe 11. Diagramme de spéciation de l'uranium en milieu nitrate

$C_U = 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}^+] = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ modélisé à partir de CHESS et des constantes de complexations de Vopálka



$C_U = 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}^+] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ modélisé à partir de CHESS et des constantes de complexations de Vopálka



Annexe 12. Suivi par DRX poudre de la cristallinité de l'UiO-69-NMe₂ après extraction à pH 2

$C_U = 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 1 h de temps de contact, séchage sous vide pendant nuit

