



**HAL**  
open science

# Synthèse et évaluation de silices hybrides fonctionnalisées pour la récupération de l'uranium en milieu sulfurique

Tom Le Nedelec

► **To cite this version:**

Tom Le Nedelec. Synthèse et évaluation de silices hybrides fonctionnalisées pour la récupération de l'uranium en milieu sulfurique. Matériaux. Université Montpellier, 2019. Français. NNT : 2019MONT084 . tel-02931584

**HAL Id: tel-02931584**

**<https://theses.hal.science/tel-02931584>**

Submitted on 7 Sep 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 Sciences Chimiques Balard (ED 459)

## Synthèse et évaluation de silices hybrides fonctionnalisées pour la récupération de l'uranium en milieu sulfurique

Présentée par Tom LE NEDELEC

Le 6 Novembre 2019

Sous la direction de Agnès GRANDJEAN  
et l'encadrement de Frédéric CUER

### Devant le jury composé de

Monsieur Thierry LOISEAU, Directeur de recherche, UCCS Lille

Monsieur Hugues BRISSET, Professeur, Université de Toulon

Madame Dominique GUILLAUMONT, Directrice de recherche, CEA Marcoule

Madame Maria BOLTOEVA, Chargée de recherche, IPHC Strasbourg

Monsieur Antoine LEYDIER, Ingénieur-Chercheur, CEA Marcoule

Madame Agnès GRANDJEAN, Directrice de Recherche, CEA Marcoule

Monsieur Frédéric CUER, Ingénieur-Chercheur, CEA Marcoule

Rapporteur

Rapporteur

Présidente du jury

Examinatrice

Invité

Directrice de Thèse

Encadrant



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER



# Remerciements

Je souhaiterais remercier tous les gens qui m'ont aidé à aller jusqu'au bout de ces trois très longues années de thèse.

Je souhaiterais remercier tout d'abord mon jury de thèse, monsieur Thierry LOISEAU, monsieur Hugues BRISSET, madame Dominique GUILLAUMONT et madame Maria BOLTOEVA d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

Je souhaiterais également remercier les membres du projet NOPRA, Romain GRASTIEN et Jérôme LACQUEMENT de m'avoir aidé à diriger cette thèse selon des problématiques plus globales. Et merci à Jérôme SERP de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je souhaiterais à présent remercier ma directrice de thèse, Agnès GREANJEAN qui a su me communiquer son enthousiasme pour la recherche. Nos discussions (scientifique ou non) ont toujours été très constructives et ta capacité à savoir se concentrer sur l'essentiel m'a permis de mener cette thèse de façon plus agréable. Je souhaiterais également te remercier de m'avoir toujours facilité le quotidien en me donnant la possibilité de travailler efficacement. Ta vision moderne du travail m'a permis de mener cette thèse jusqu'au bout.

Je souhaiterais également remercier Frédéric CUER et Antoine LEYDIER pour leur encadrement tout au long de cette thèse. Fred, merci pour tes commentaires et tes corrections toujours très pertinentes qui m'ont permis d'améliorer la qualité de mes comptes rendus écrits et surtout celle de mes présentations orales. Cette compétence me permettra, je l'espère, d'être un meilleur enseignant. Antoine, merci à toi aussi pour toutes tes relectures très précises qui m'ont sauvée lorsque mon cerveau avait décidé de prendre congé. Merci d'avoir grandement participé au travail de recherche que je présente dans cette thèse. Et bien sûr, merci pour les moments labo-craquage qui rendent l'ambiance de travail bien plus agréable.

Je souhaiterais ensuite remercier les gens qui m'ont aidé à remplir ce manuscrit et à rendre ce travail le plus complet possible. Thomas DUMAS, merci pour le temps que tu m'as accordé pour réaliser le RUN EXAFS. La petite escapade au Synchrotron SOLEIL était très enrichissante. L'exploitation des résultats obtenus et ta vision des mécanismes d'extraction m'ont permis d'écrire le chapitre principal de ma thèse. Merci également aux alternants et stagiaires avec qui j'ai pu collaborer. Aurélie PIGUET, merci à toi pour la qualité et l'efficacité de ton travail. Merci surtout pour les délires quels qu'ils soient et aussi pour les discussions passionnées sur les croyances et religion. Chloé GUIGUET, merci pour ton travail de grande qualité et merci de d'avoir été ma première stagiaire (ce qui n'a pas été toujours facile). Cette expérience me permettra aussi, je pense, d'être un meilleur enseignant. Merci à Rajae FAKIRI d'avoir effectué des manip pour ma thèse et merci pour les bons délires avec toute la team !

Je souhaiterais également remercier toutes les équipes du LDPS et du LPSD pour l'aide qu'ils m'ont apporté dans mes recherches et l'ambiance agréable de travail au sein de ces deux laboratoires. Merci en particulier à Manon MARBET, ta patience, ton dévouement et ta pédagogie sont exemplaires !

Je souhaiterais à présent remercier les personnes qui m'ont soutenu moralement et qui ont su me faire oublier la thèse ! Ce qui est, je pense, paradoxalement essentiel pour effectuer une bonne thèse.



Un immense merci à ma Chouk ! Vivre avec un thésard n'est pas chose facile. Merci à toi d'avoir rendu nos 38 ans de vie commune (XD) si agréable : les soirées Saint-Patrick, les voyages chez Yousef, Misou la chicos et Lali l'omelette... on a même des vers de terre de compagnie... Merci aussi d'avoir écouté mes lamentations ! Tu devrais avoir ton nom en première page de ce manuscrit. Maintenant, promis la thèse c'est fini !

Un gros merci à Sylvain GERAN ! Soirées mémorables, discussions scientifique profonde, colocation, embrouille, petit-déj, aiguille contaminée, camion qui voulait ma peau, danse de l'enfer sous les tropiques. Naaaah on a tout fait je crois hein ?! On a même fait une thèse ensemble... et ça c'était pas gagné d'avance ! Sofyane BOUALI, pareil pour toi coach ! Merci d'avoir été la ! On a survécu à une école d'été en Allemagne... plus rien ne peut nous arrêter la !

Merci à mon père et ma mère, à Cécé et Arnaud d'avoir été la dans les moments difficile. Merci de m'avoir donné ce caractère ! Merci de m'avoir donné la possibilité d'aller jusqu'à bac +8 sans jamais devoir me mettre dans la galère. Vous êtes les meilleurs ! Merci aussi à la famille MATA d'avoir été à mes côtés !

Merci à toute la team rocket : Gaby, Javier, P.A, Laeti et même Ibra (RIP). Nouvel an, bassin, Binks, coupe du monde... On a failli passer du côté obscur à de nombreuses reprises !

Merci à mes collègues de bureau Nidal et Clement ! Je crois que ce qui s'est passé dans ce bureau doit rester sous silence pour notre intérêt à tous ! A nous trois on a un QI acceptable je pense... Merci à Nassima, Btisse et valentin pour la bonne ambiance dans l'autre bureau ! T'inquiète pas nass je vais te le payer ce tacos !

Merci aussi aux membres du Muy Coal (Amelys, David et JB) j'aurais aimé pouvoir m'investir plus dans ce groupe ! Merci à vous de m'avoir permis de faire une pause musicale dans mes journées pleine de cassage de tête ! Jouer à la MOBA avec vous restera une grande expérience !

# Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	<b>7</b>
<b>I Chapitre I : Étude bibliographique</b> .....	<b>13</b>
<i>I.1 L'uranium, une ressource devenue stratégique</i> .....	15
<i>I.2 Les sources d'uranium</i> .....	16
I.2.1 Extraction de nouvelles ressources .....	16
I.2.2 Recyclage de l'uranium & décontamination .....	20
I.2.3 Conclusion : deux milieux d'intérêt. ....	21
<i>I.3 Enjeux de l'extraction chimique de l'uranium dans le cycle du combustible</i> .....	22
I.3.1 Pour la fabrication du combustible .....	22
I.3.2 Pour la décontamination et le stockage des déchets.....	24
<i>I.4 L'Extraction de l'uranium</i> .....	24
I.4.1 Sélection du procédé d'extraction.....	24
I.4.2 Principe de l'extraction sur support solide.....	25
I.4.3 Sélection des matériaux extractants .....	26
<i>I.5 Conclusion</i> .....	36
<b>II Chapitre II : Screening des molécules extractantes</b> .....	<b>39</b>
<i>II.1 Introduction</i> .....	41
<i>II.2 Choix des nouvelles familles de ligands</i> .....	41
<i>II.3 Matériaux extractants</i> .....	43
II.3.1 Méthodologie .....	43
II.3.2 Synthèse et caractérisation des ligands organiques.....	51
II.3.3 Synthèse et caractérisation des matériaux .....	59
II.3.4 Conclusion .....	73
<i>II.4 Évaluation des performances d'extraction</i> .....	74
II.4.1 Milieux d'extraction.....	74
II.4.2 Mode opératoire de l'extraction sur support solide .....	75
II.4.3 Résultats .....	76
<i>II.5 Conclusion</i> .....	80
<b>III Chapitre III : Optimisation des performances d'extraction des Amidophosphonates sur support solide</b> <b>81</b>	
<i>III.1 Introduction</i> .....	83
<i>III.2 Concepts d'optimisations des amidophosphonates</i> .....	84
III.2.1 Nature des chaînes alkyles sur l'amide terminal.....	84
III.2.2 Longueur de pont entre l'Apo et l'amide de greffage.....	85
III.2.3 Type de l'amide de greffage issu du couplage peptidique.....	85
<i>III.3 Synthèses et caractérisations</i> .....	86
III.3.1 Méthodologie.....	86
III.3.2 Synthèses et caractérisations des ligands organiques .....	86
III.3.3 Synthèses et caractérisations des matériaux .....	98
<i>III.4 Evaluation des performances d'extraction</i> .....	114

III.4.1	Nature des chaînes alkyles sur l'amide terminal.....	114
III.4.2	Longueur de pont entre l'Apo et l'amide de greffage.....	115
III.4.3	Type de l'amide de greffage issu du couplage peptidique.....	116
III.5	<i>Conclusion</i> .....	119
<b>IV</b>	<b>Chapitre IV : Influence de la méthode d'incorporation du ligand.....</b>	<b>123</b>
IV.1	<i>Introduction</i> .....	124
IV.2	<i>Matériaux synthétisés</i> .....	124
IV.2.1	Choix du ligand.....	124
IV.2.2	Méthode d'incorporation du ligand.....	125
IV.3	<i>Capacité d'extractions des matériaux</i> .....	133
IV.3.1	Mode opératoire de l'extraction.....	133
IV.3.2	Résultats des tests.....	133
IV.4	<i>Spéciation de l'uranium</i> .....	136
IV.4.1	Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS).....	136
IV.5	<i>Etudes cinétiques</i> .....	147
IV.5.1	Mode opératoire.....	147
IV.5.2	Résultats.....	147
IV.6	<i>Conclusions</i> .....	150
<b>V</b>	<b>Chapitre V : Etude prospective de la voie de synthèse par co-condensation et empreinte ionique .....</b>	<b>153</b>
V.1	<i>Introduction</i> .....	155
V.2	<i>Développement de la méthode de synthèse par empreinte ionique</i> .....	155
V.2.1	Co-condensation en présence d'uranium.....	155
V.2.2	Choix du ligand.....	157
V.2.3	Synthèse des matériaux.....	157
V.3	<i>Caractérisation des matériaux</i> .....	160
V.3.1	Spectroscopie infrarouge du solide.....	160
V.3.2	Résonance magnétique nucléaire sur solide & analyse thermogravimétrique.....	161
V.3.3	Adsorption-désorption d'azote.....	165
V.3.4	Concentration en uranium après synthèse et traitement.....	167
V.4	<i>Conclusions &amp; perspectives</i> .....	168
	<b>Conclusion générale</b> .....	<b>169</b>
	<b>Figures, tableaux &amp; équations</b> .....	<b>177</b>
	<i>Liste des Figures</i> .....	179
	<i>Liste des Tableaux</i> .....	186
	<i>Liste des équations</i> .....	187
	<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>189</b>
	<b>Annexes</b> .....	<b>195</b>

# **Introduction générale**



*Recommandations de lecture :* Pour que l'expérience de lecture de cette thèse soit la plus confortable possible il est recommandé d'imprimer séparément le récapitulatif des molécules et matériaux utilisés (annexe 2) pour pouvoir s'y référer plus aisément.

Cette thèse trouve sa place dans un ensemble de recherche ayant comme finalité l'extraction de l'uranium. Cette thématique de recherche a plus de 70 ans et continue de susciter un intérêt au vingt-et-unième siècle. En 2017 près de 3 millions de tonnes auront été extrait depuis la découverte de cet élément [1].

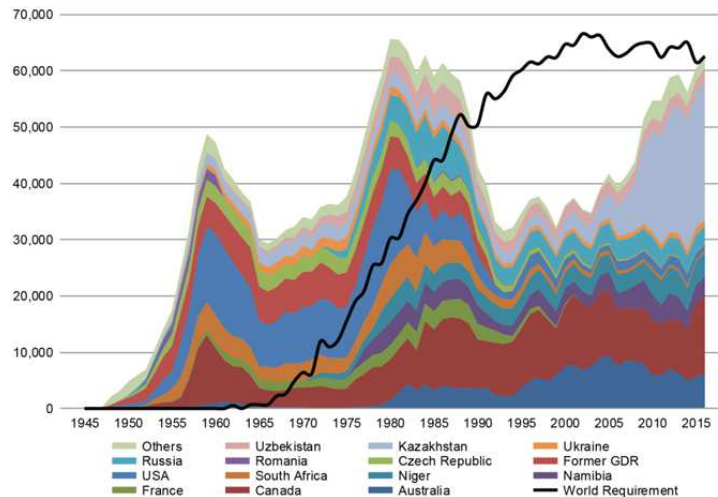


Figure 1 : Production d'uranium mondiale et besoins pour la production d'électricité thermonucléaire. [2] (Tonnes U)

Pour définir avec précision l'objectif de cette thèse et aussi dans un but de développement intellectuel il est important de prendre du recul sur le sujet et de comprendre pourquoi les êtres humains cherchent à extraire l'uranium. La théorie de l'évolution de Charles Darwin permet d'expliquer pourquoi l'uranium est une ressource si convoitée de nos jours.

Charles Darwin explique que toute l'évolution humaine est basée sur le hasard et la sélection naturelle. Une mutation génétique survient chez un individu de façon aléatoire. Si celle-ci permet d'améliorer sa capacité à survivre ou à se reproduire alors cette mutation sera transmise et répliquée au point de devenir une caractéristique propre à l'être humain. Au cours du développement de l'humanité les individus utilisant les ressources présentes dans leur environnement ont eu tendance à survivre mieux que les autres. L'humain a donc conservé cette tendance à utiliser ce qui l'entoure, dans le but de survivre (besoin primaires, supériorité militaire) mais aussi pour améliorer son confort. Ce comportement amènera l'homme à utiliser l'uranium pour produire de l'énergie qui sera utilisée pour la production d'armes nucléaires (supériorité militaire) mais également pour la production d'électricité et ainsi augmenter son niveau de vie.

Jusqu'au XVII siècle l'humain utilise ce qui l'entoure sans vraiment comprendre l'origine des propriétés des matériaux qu'il emploie ou l'origine des énergies qu'il utilise. Puis la chimie, la physique, les mathématiques et autres sciences permettront une approche inversée de l'utilisation de l'environnement. Comprendre la matière et ses transformations permet de découvrir de nouvelles applications pour les éléments déjà identifiés et incitera l'homme à découvrir toujours plus d'éléments chimiques. L'intérêt pour une substance dépend dans bien des cas de propriétés physico-chimiques des éléments qui la constitue et donc chaque élément chimique a des propriétés spécifiques qui autorisent des applications spécifiques. Par exemple, les éléments métalliques ont pour la plupart la particularité d'établir des liaisons fortes et omnidirectionnelles entre chaque atome permettant d'obtenir des matériaux solides mais malléables. Des particularités existent pour chaque élément métallique ce qui

donne lieu à des nuances de propriété au sein des matériaux métalliques. Ainsi le Fer, l'aluminium, le cuivre ou l'or ne seront pas destinés aux mêmes usages.

L'uranium est un élément dont l'intérêt a été découvert plus tardivement que celui des autres métaux. Une compréhension avancée de la structure de la matière est nécessaire pour découvrir ses propriétés spécifiques et ainsi envisager son exploitation. Cet élément est découvert en 1789 et ne comporte à cette époque qu'un intérêt artistique, il donne un aspect jaune fluorescent lorsqu'il est incorporé dans un verre. En 1896 la propriété de radioactivité de l'uranium est découverte par Henri Becquerel mais encore une fois cette propriété ne présente pas un grand intérêt d'autant plus que celle-ci, encore méconnu à l'époque se révèle dangereuse dans les années 1930. Il faudra attendre 1939 pour que la propriété de l'uranium la plus utilisée actuellement soit découverte. L'uranium est un atome dit fissile, lorsqu'il est bombardé de neutron son noyau se scinde en deux noyaux plus petits. Cette réaction est accompagnée d'un dégagement d'énergie. Toujours dans le but d'améliorer le confort quotidien des humains cette énergie sera utilisée pour produire de la chaleur et de l'électricité grâce à des systèmes thermoélectriques. Au XXème siècle l'humain comprend que l'énergie permet un développement plus rapide (industrie) et une supériorité militaire. L'uranium devient donc une ressource stratégique, d'autant plus qu'il possède une densité énergétique nettement supérieure aux autres carburants tels que le pétrole ou le charbon. A partir des années 1970 la construction de réacteurs nucléaires s'accélère faisant augmenter la consommation d'uranium qui devient une ressource toujours plus recherchée. En 2017, 449 réacteurs nucléaires produisent de l'électricité dans le monde et requièrent plus de 62 000 tonnes d'uranium par an pour leur fonctionnement [1].

La volonté de l'être humain de vouloir se développer toujours plus et plus vite l'a donc amené à s'intéresser à l'extraction de l'uranium.

#### Pourquoi alors continuer les recherches alors que l'extraction de l'uranium est déjà efficace ?

Ici la réponse proposée se compose de deux parties dont la philosophie s'oppose mais dont la conclusion est la même : de nouvelles techniques d'extraction de l'uranium sont nécessaires.

La première approche consiste à rester dans la vision du XXème siècle et penser que l'humain doit toujours se développer plus et plus vite et donc extraire toujours plus d'uranium des ressources disponibles, dans ce cas de figure l'extraction de l'uranium devient de plus en plus compliquée puisque les gisements d'uranium « facile d'accès » ont été exploités en premier. De nouvelles techniques d'extraction adaptées aux milieux moins concentrés en uranium doivent donc être développées.

La deuxième approche consiste à penser qu'un développement trop hâtif est néfaste pour l'être humain et donc vouloir adopter un développement plus raisonné. Dans ce cadre il est donc important de recycler l'uranium autant que possible. Des techniques spécifiques d'extraction de l'uranium adaptée au recyclage de déchets contenant cet élément sont donc à développer.

Dans le cadre de cette thèse les deux approches sont considérées et l'extraction de l'uranium est donc étudiée dans deux milieux chimiques différents. Une approche scientifique de compréhension des phénomènes d'extraction sera également menée dans le but de faciliter l'application de ces recherches à d'autres milieux d'intérêt.

#### Pourquoi l'extraction sur support solide ?

Le CEA mène en parallèle des recherches sur l'amélioration de plusieurs techniques d'extraction de l'uranium. Actuellement la méthode la plus utilisée pour extraire l'uranium est l'extraction liquide-liquide qui consiste à utiliser un solvant organique et un ligand associé pour récupérer l'uranium contenu dans une phase aqueuse. Cette technique présente de très bonnes performances d'extraction

mais a des désavantages. L'utilisation de solvant organique peut poser des problèmes d'inflammabilité et de toxicité, et de recyclabilité. Le développement d'un procédé de substitution basé sur l'extraction sur support solide semble donc justifié puisqu'elle permet de s'affranchir de ces désavantages. Cette technique est mise en œuvre sous forme de cartouche de solide ce qui permet une gestion plus aisée que celle de grosse quantité de solvant organique (stockage, transport, mise en déchet). Pour finir, ce procédé étant plus modulable il permettra d'extraire l'uranium du minerai en un point et de le désextraire en un autre. L'extraction ayant souvent lieu dans des pays souffrant de pénurie d'eau il est très intéressant de pouvoir déplacer les cartouches contenant l'uranium avant d'effectuer la désextraction.

Cette thèse est consacrée à l'étude de supports solides hybrides à base de silice mésoporeuse pour l'extraction de l'uranium en milieu sulfurique à haute acidité. La silice est fonctionnalisée par des ligands organiques permettant une extraction sélective de l'uranium. Cette thèse comporte deux objectifs principaux :

- Maximiser la quantité d'uranium extraite sur les matériaux hybrides
- Relier les performances d'extraction des matériaux aux analyses du solide dans le but d'apporter des informations sur les phénomènes et les mécanismes d'extraction mis en jeu.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres ayant chacun un but précis exprimé ci-après.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique qui a pour but d'aider le lecteur à comprendre le cheminement scientifique ayant été effectué pour mener à bien ce travail de thèse. Le contexte général de recherche y est détaillé puis les prérequis nécessaires pour appréhender ce manuscrit. Enfin un regroupement structuré de données bibliographique permet de comprendre quel a été le point de départ des recherches menées durant ces 3 années de thèse.

Le deuxième chapitre présente une étude comparant les performances d'extraction de l'uranium de différents ligands organiques fonctionnalisés à la surface de la silice par greffage. Ce chapitre a pour but de compléter les données de la littérature concernant les performances d'extraction de l'uranium pour différents motifs organiques phosphorés. Les méthodes de synthèse et les caractérisations des matériaux utilisés tout au long de cette thèse y sont également détaillées. Ce chapitre a également pour rôle d'introduire toutes les spécifications des milieux dans lesquels l'étude de l'extraction de l'uranium est menée.

Le chapitre trois est consacré à l'optimisation des ligands amidophosphonates greffés sur silice dans le but d'obtenir une extraction maximale de l'uranium. La structure moléculaire du ligand est étudiée selon 3 axes. L'influence de cette modification est reliée aux caractéristiques structurales et aux performances d'extraction du matériau pour aboutir à un matériau optimisé en conclusion.

Le quatrième chapitre porte sur l'étude de l'influence de la méthode d'incorporation du ligand sur les caractéristiques structurales des matériaux et sur les mécanismes d'extraction de l'uranium. Une étude par spectroscopie d'adsorption des rayons X permet de déterminer d'une part, la spéciation de l'uranium dans les milieux étudiés et d'autre part, la spéciation au sein du solide. Une étude présentée à la fin de ce chapitre permet également de faire le lien entre la méthode d'incorporation du ligand au sein du matériau et la cinétique d'extraction de l'uranium.

Le dernier chapitre propose l'ébauche d'une étude de développement d'une méthode de synthèse avec empreinte ionique ayant pour but d'augmenter la quantité de ligand introduite sur le matériau tout en assurant une meilleure sélectivité de l'uranium.



Enfin la conclusion générale résume les résultats obtenus d'un point de vue de performance des matériaux pour l'extraction et également par les avancées scientifiques que ce travail a permis. Des perspectives de recherches sont également proposées dans le but de confirmer certaines des hypothèses présentées en conclusion.

# **Chapitre I : Étude bibliographique**



### I.1 L'uranium, une ressource devenue stratégique.

La quasi-totalité de la consommation d'uranium est liée à la production d'électricité nucléaire. Depuis les années 1950 le développement du parc nucléaire européen, nord-américain et japonais puis le développement accéléré des pays d'Asie tels que la Chine ou encore l'Inde a conduit à la construction de nombreux réacteurs nucléaires. Il est donc tout à fait logique de voir la demande en uranium augmenter ces dernières années (cf. Figure 2). D'après les prédictions de l'AIAE cette tendance se poursuivra dans les années à venir avec un développement de l'Asie toujours plus rapide. Une demande mondiale jusqu'à 105 000 tonnes d'uranium par an est attendue [3] pour 2035 soit deux fois plus qu'en 2015 (cf. Figure 3).

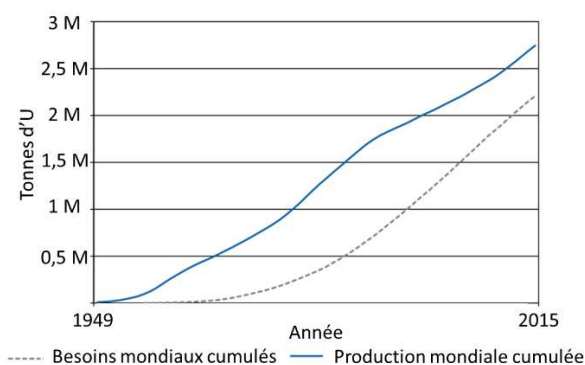


Figure 2 : Augmentation de la production et de la demande en uranium dans le monde de 1945 à 2015 [3]

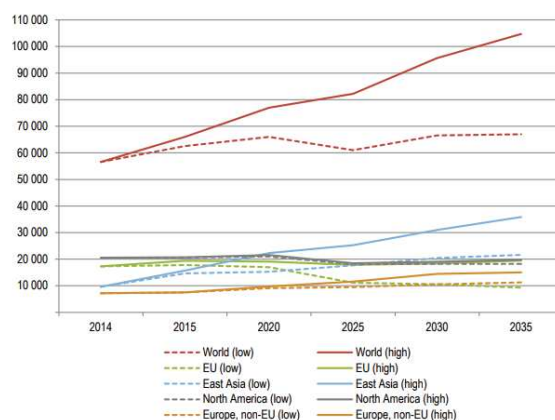


Figure 3 : Prévision de l'augmentation de la demande d'uranium dans le monde de 2014 à 2035 [3]

Pour subvenir à cette demande croissante, une grande quantité d'uranium supplémentaire est donc nécessaire.

Les sources d'uranium sont multiples [3] et peuvent être séparées en deux grandes catégories : (1) L'uranium provenant de l'extraction de nouvelles ressources disponibles dans des réserves naturelles dites conventionnelles (minerais) ou non conventionnelles (eau de mer, gisement de phosphate...). (2) l'uranium récupéré des effluents du cycle du combustible ou des solides issus de l'activité humaine (blindage militaire, production de radioéléments pour la médecine nucléaire, bombe A).

Quelle que soit l'origine de sa source l'uranium ne peut pas être utilisé directement pour la production d'électricité thermonucléaire. Pour permettre la fission et optimiser son rendement l'uranium doit donc être extrait de sa matrice d'origine, concentré, enrichi en isotopes fissile ( $^{235}\text{U}$ ) puis mis en forme pour être utilisé en réacteur nucléaire. Les différentes étapes permettant de parvenir à la fabrication du combustible sont détaillées dans la suite de ce chapitre. L'accent est porté sur l'extraction de l'uranium, le but étant de comprendre quel en est l'enjeu et quelles sont les spécifications à atteindre pour pouvoir fabriquer les pastilles de combustible nucléaire.

## 1.2 Les sources d'uranium

Le cycle du combustible est généralement divisé en trois parties distinctes : (1) Amont, (2) Production, (3) Aval. L'ensemble des processus permettant d'obtenir le combustible nucléaire correspondent à l'amont du cycle. L'aval du cycle participe également au processus de fabrication du combustible lorsque celui-ci est fabriqué à partir d'uranium recyclé.

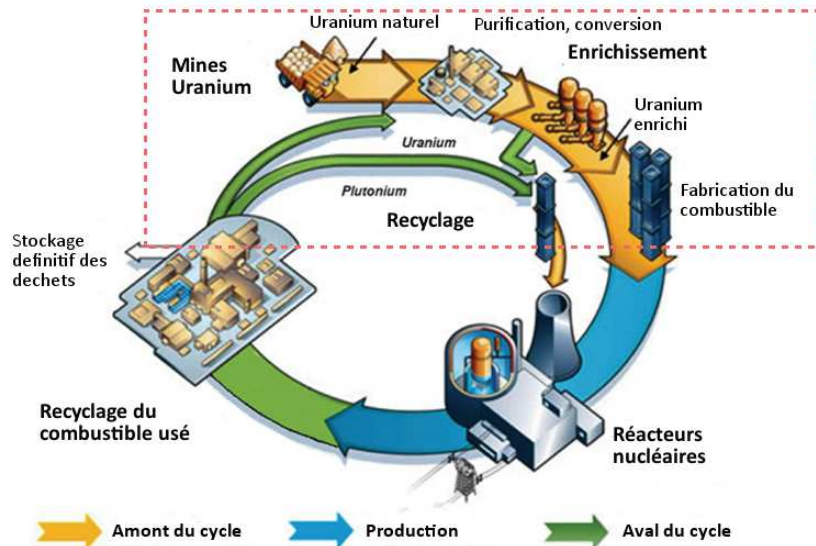


Figure 4 : Cycle du combustible nucléaire. Encadré en rouge : ensemble des étapes permettant d'obtenir le combustible nucléaire

La première étape consiste à conditionner la matrice contenant l'uranium en vue de l'extraction. Dans le cas où l'uranium est extrait de minerais celui-ci est broyé jusqu'à obtenir une poudre fine qui sera dissoute dans de l'acide concentré [4]. L'uranium, mais également d'autres éléments sont alors présents dans ces solutions de dissolution. Ces derniers peuvent alors devenir compétiteurs de l'uranium lors de l'extraction. Dans le cas où l'uranium est recyclé, les spécifications des matrices récupérées peuvent être très variables (solide, liquide, acidité variable, pureté variable, radioactivité...) chaque cas doit donc être étudié de manière spécifique. Quelle que soit la source, le choix du procédé d'extraction est crucial car il permet d'effectuer une séparation entre l'uranium et les autres éléments indésirables. Cependant ce choix ne peut se faire efficacement que si les spécifications de la matrice source sont bien définies.

Dans cette partie les différentes sources d'uranium sont présentées en se focalisant sur les deux traitées dans cette thèse : les sources provenant de l'extraction de nouvelles ressources naturelles sont présentées dans un premier temps puis celles provenant du recyclage de l'uranium.

### 1.2.1 Extraction de nouvelles ressources

L'uranium n'est pas un élément rare. Il peut être extrait de mines dédiées à cette activité mais aussi récupéré en tant que coproduit lors de l'extraction d'autres éléments comme les terres rares ou les métaux ou encore lors de la production de phosphates destinés au milieu agricole.

#### 1.2.1.1 Exploitation minière conventionnelle

La majorité de l'uranium consommé en centrale nucléaire provient d'exploitations minières dont le produit d'intérêt premier est le minerai d'uranium. La croûte terrestre contient en moyenne 2 à 3 grammes d'uranium par tonne soit 2 ppm avec des variations assez fortes de cette teneur selon les

lieux. Les gisements à très haute teneur peuvent contenir plus de 20% d'uranium soit 200 000 ppm. Les minerais à très basse teneur comptent eux seulement 100 ppm d'uranium. Les minerais à très haute teneur étant assez rares, l'intérêt est également porté sur les minerais ayant une proportion d'uranium plus faible.

Lorsque la roche contient une quantité suffisante d'uranium, le minerai est extrait mécaniquement (mine à ciel ouvert ou en souterrain selon la profondeur du gisement) puis broyé et enfin dissous en solution acide ou alcaline oxydante. Pour des concentrations en uranium plus faibles, la technique d'extraction mécanique n'étant pas rentable la lixiviation in-situ est alors utilisée. Elle consiste à injecter directement dans le sol la solution de dissolution grâce à des puits et à récupérer grâce à un autre puits dit d'extraction la solution chargée en uranium suite à la lixiviation du minerai.

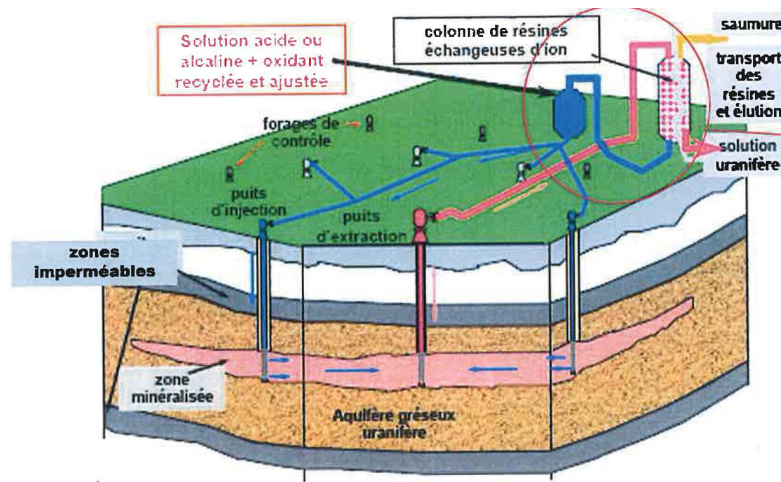
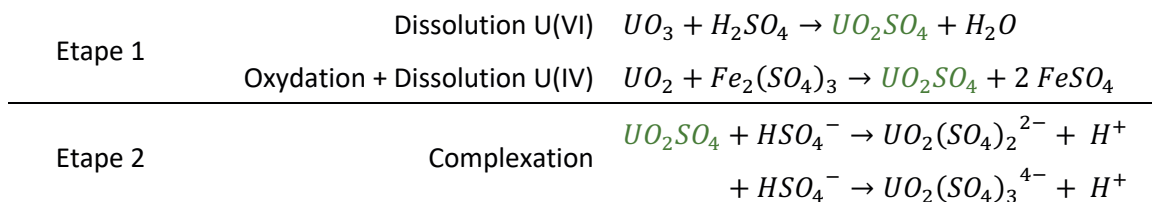


Figure 5 : Lixiviation In-situ [5]

Quelle que soit la méthode utilisée, deux milieux de dissolution du minerai sont possibles. L'acide sulfurique est utilisé autant que possible en raison de son prix relativement faible et également car les ions sulfates peuvent être éliminés rapidement en fin de procédé. Lorsque le minerai contient trop de minéraux consommateur d'acide (calcaires, phosphates) une voie de lixiviation basique par carbonate remplace souvent la lixiviation acide. Les compositions des solutions de dissolution sont donc impactées par la composition du minerai mais également par la technique de lixiviation employée. Dans le cas de cette thèse l'intérêt est porté uniquement sur la solution de lixiviation par voie acide.

La lixiviation par voie acide implique l'utilisation du fer comme oxydant pour conserver l'uranium soluble sous son degré d'oxydation VI, le fer étant bien souvent naturellement présent dans le minerai. Les réactions chimiques de lixiviation sont les suivantes :



Équation 1 : Réaction chimique ayant lieu lors de la dissolution du minerais d'uranium par voie acide

Lors de la lixiviation d'autres éléments en compétition avec l'uranium sont dissous tel que le fer (qui sert également à l'oxydation) mais aussi l'aluminium, le molybdène... La composition des solutions typique issues de la lixiviation acide du minerai d'uranium est présentée dans le Tableau 1 :

Elément	U	Fe	Al	P	Cl	SiO <sub>2</sub>	V	Th	Mo	SO <sub>4</sub>	pH
Concentration (g/L)	0,5-2	0,5-10	0,5-10	0-5	0-15	0-2	0-4	0-0,3	0-0,5	0,2-1,2	0,2-1,5

Tableau 1 : Composition typique d'une solution issue de la lixiviation sulfurique de minerais d'uranium

Dans le cadre de cette thèse l'intérêt est porté sur les solutions issues de mines à faible teneur en uranium. Le but est de trouver des techniques d'extraction ayant un coût réduit pour augmenter la rentabilité de ce type de mine. La composition de la solution à traiter est basée sur des essais de dissolution effectuée par ORANO pour la mine d'Imouraren au Niger. La solution aura été préalablement traitée pour diminuer la concentration d'ions indésirable (Al, Cu, As, Cl). Les spécifications de cette solution type sont présentées dans le Tableau 2.

Elément	U	Fe	Al	P	V	Na	Ca	Ti	K	Mg	Mo	SO <sub>4</sub>	pH
Concentration (g/L)	0,36	4,12	0,49	0,03	0,19	10,1	0,49	0,09	0,03	5,3	0,06	1,42 mol/L	1

Tableau 2 : Composition typique d'une solution type prétraitée issu de la dissolution d'un minerai à faible teneur en uranium par lixiviation sulfurique. En rouge : éléments à séparer par extraction sur support solide.

La technique d'extraction devra être adaptée à ce milieu type pour pouvoir espérer une extraction efficace et sélective de l'uranium.

### 1.2.1.2 L'uranium comme coproduit

L'uranium peut également être extrait de ressources dites non-conventionnelles, c'est-à-dire que l'uranium n'est pas le principal produit d'intérêt obtenu lors de l'extraction du minerai. Le graphique présenté en Figure 6 montre que la proportion d'uranium extrait comme un sous-produit est substantielle.

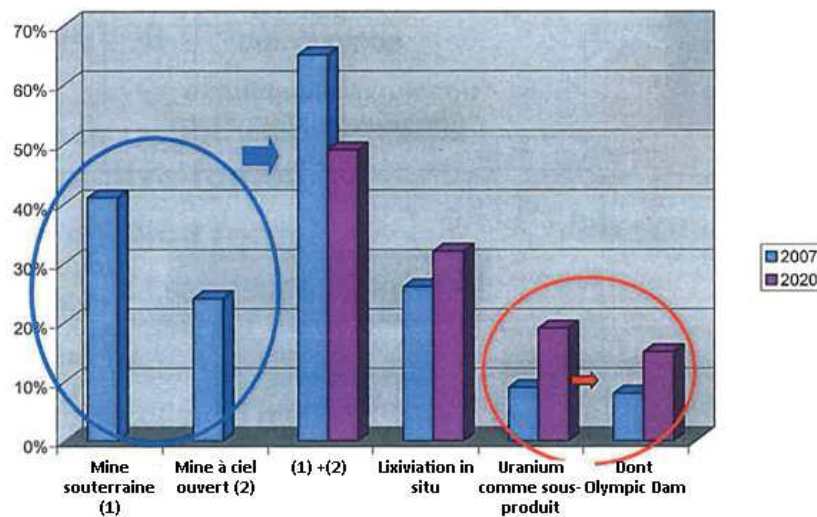
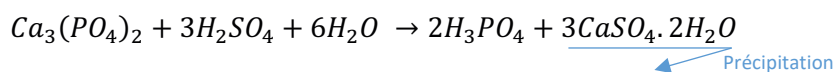


Figure 6 : Distribution de la production mondiale d'uranium en fonction de la technique de minage. Les valeurs pour 2020 sont des estimations [5]

Par exemple en 2017, la mine d'Olympic Dam située au sud de l'Australie, a produit près de 3700 tonnes d'Uranium soit 6% de la production mondiale alors que cet élément ne représente qu'une fraction de la production de l'usine (166 000 tonnes de cuivre extrait en 2017) [6]. La technique d'extraction de l'uranium est souvent dépendante de la technique d'extraction du métal majoritairement extrait (le cuivre ici). Dans le cas d'Olympic Dam l'uranium est séparé du cuivre par lixiviation sulfurique. Malgré une nature de minerai différente des mines d'Imouraren et donc une composition en métaux et

minéraux différentes, les solutions de lixiviation de la mine d'Olympic Dam ont une acidité comparable à celle d'Imouraren. Les techniques d'extraction utilisées sont donc semblables (extraction liquide-liquide par des amines tertiaires) [7]. Les techniques développées pendant cette thèse pourront donc être adaptées assez rapidement à l'extraction de l'uranium d'un minerai du type Olympic Dam.

Les phosphates représentent aussi une source non-conventionnelle potentielle. Chaque année l'industrie agricole consomme plus de 175 millions de tonnes de phosphate en tant que fertiliseur. Une tonne de phosphorite contient de 70 g à 200 g d'uranium et peut aller jusqu'à 800 gU/tonnes. Malgré cette concentration faible 20 000 tonnes d'uranium ont déjà été extraites des phosphates [8]. La baisse du prix de l'uranium des années 1990 a rendu l'exploitation de cette source non-rentable. Les phosphates restent donc aujourd'hui une source peu exploitée pour la production d'uranium. Le développement de nouvelles techniques d'extraction adaptées permettraient de diminuer le cout d'extraction et permettrait ainsi de rétablir la rentabilité de ces procédés et de pouvoir extraire plusieurs million de tonnes d'uranium [8]. La réaction de dissolution du minerai de phosphate est, comme pour le minerai d'uranium, effectué en présence d'acide sulfurique. En revanche, la présence de calcium dans la matrice créé une précipitation de sulfate de calcium comme présenté sur l'Équation 2. Dans le même temps l'uranium est libéré en solution.



Équation 2 : Réaction de dissolution des minerais de phosphates par l'acide sulfurique.

La solution de dissolution présente donc des caractéristiques assez éloignées des solutions type Imouraren puisqu'elle ne contient pas de sulfate mais une grande quantité de phosphates. Néanmoins le milieu restant fortement acide les phénomènes d'extraction et les réactions vis-à-vis du procédé d'extraction restent comparables. Des études très similaires à cette thèse centrées sur l'extraction de l'uranium des phosphates sont menées au CEA [9]. La démarche expérimentale de cette thèse pourra servir à ces études.

L'uranium peut être extrait dans bien d'autre cas comme sous-produit, par exemple lors de l'extraction des terres rares en Inde [10] ou en Chine [11] ou alors co-extrait avec de l'étain au Brésil [1]. Dans la majorité des cas la dissolution du minerai est effectuée en milieu acide (souvent sulfurique). Les techniques d'extraction développées pour le milieu type Imouraren pourront donc probablement servir de modèles pour d'autres types de milieu acide.

La dernière source potentielle considérée est l'eau de mer. La composition de la solution à traiter est assez éloignée de la composition des solutions de dissolution du minerai d'Imouraren. L'eau de mer contient de l'uranium en quantité très faible. On trouve en moyenne 3 milligrammes d'uranium par tonne d'eau de mer [12]. L'eau de mer contient également des chlorures, des sulfates, du sodium et bien d'autres ions en quantité assez faible comparativement aux solutions de dissolution des minerais d'uranium. De plus l'eau de mer est très légèrement basique alors que les solutions de dissolution de minerais sont très acides. Les matériaux développés pour l'extraction de l'uranium dans les milieux étudiés lors de cette thèse s'éloigneront donc probablement de ceux adaptés à l'eau de mer.

Pour résumer, dans le cadre de nouvelles ressources, cette thèse s'attachera à développer des méthodes d'extraction de l'uranium pour des milieux fortement acide chargés en sulfates. Les solutions modèles seront basées sur la composition des solutions de dissolution du minerai d'uranium de la mine d'Imouraren (cf. Tableau 2). En effet, les sources minières à faible teneur en uranium ont un potentiel économique certain. Les méthodes d'extraction développées pourront au mieux être employées directement pour l'extraction de l'uranium d'autres milieux fortement acides, sinon servir



de modèle pour le développement de méthodes adaptées aux milieux plus éloignés de ceux étudiés dans le cadre de cette thèse

## 1.2.2 Recyclage de l'uranium & décontamination

Envisager un développement raisonné de l'énergie nucléaire implique de s'intéresser au recyclage de l'uranium. Celui-ci est une ressource fossile qu'il convient de consommer avec parcimonie dans le but d'assurer une disponibilité des ressources pour les générations futures. Le recyclage permettrait de diminuer la consommation des ressources minières et ainsi de prolonger la période de production d'électricité thermonucléaire. Recycler l'uranium a également pour but la décontamination de nombreux effluents et donc la diminution de la quantité de déchets nucléaires.

### 1.2.2.1 Combustibles usés

La principale source d'uranium issue du recyclage provient du combustible usé. Une fois que le combustible nucléaire a été utilisé en centrale il contient plus d'une centaine de constituant dont 95 % d'uranium. Cet uranium est appauvri en isotope fissile, c'est-à-dire qu'il ne contient plus que 0.8 % d'uranium pouvant participer à la fission ( $^{235}\text{U}$ ). Son recyclage pour la réutilisation en centrale nucléaire de type REP fonctionnant à l'oxyde d'uranium (50% des centrales françaises) n'a donc comme intérêt que de diminuer la quantité de déchets nucléaires. En effet son cout de ré-enrichissement est supérieur à celui de l'uranium naturel, sa réutilisation n'est donc pas rentable. Néanmoins de plus en plus de centrales nucléaires fonctionnent avec un combustible mixte Uranium 235 et Plutonium 239 (MOX). Dans ce cas l'isotope de l'uranium non fissile ( $^{238}\text{U}$ ) présent en grande majorité dans le combustible usé peut être valorisé. L'uranium 238 n'est pas fissile mais il est dit fertile. Il subit lors du bombardement neutronique en centrale un phénomène de capture neutronique et devient une source précurseur de Plutonium 239 qui, lui, est fissile. Il peut ainsi participer de façon indirecte à la production d'énergie et son recyclage devient donc intéressant. Ce procédé est déjà mis en place dans près de la moitié des centrales françaises.

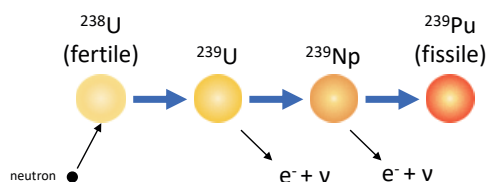


Figure 7 : Transmutation de l'uranium 238 en Plutonium 239

Le traitement du combustible usé en France est effectué à l'usine de la Hague par le procédé PUREX. Le combustible usé est dissout dans de l'acide nitrique concentré et permet une dissolution des éléments du combustible sans dissoudre la coque métallique (Zircaloy®) support du combustible. Cette dissolution sélective permet de séparer le combustible de son enveloppe par dissolution suivi d'une filtration grossière. Les solutions de dissolution du combustible usé contiennent énormément d'élément à séparer et l'uranium est présent sous forme de nitrate d'uranyle à haute concentration (200 g/L). La radioactivité étant très importante à cause de la présence des produits de fission, des phénomènes de dégradation par radiolyse peuvent survenir. L'extraction de l'uranium de ces solutions présente donc beaucoup de facteurs à prendre en compte et leur composition est très éloignée de celle des solutions type Imouraren. Ces milieux ne seront donc pas étudiés dans le cadre de cette thèse.

### 1.2.2.2 Effluents du cycle du combustible

Au cours de l'amont du cycle du combustible de nombreuses étapes produisent des effluents radioactifs, l'uranium est en grande partie responsable de cette radioactivité. Extraire l'uranium de ces effluents présente un double intérêt : (1) l'uranium peut être réutilisé pour produire du combustible nucléaire. (2) L'uranium étant extrait, les effluents sont décontaminés, leur gestion en tant que déchet est donc facilitée.

L'étape de conversion de l'uranium du cycle du combustible est l'une des étapes générant des effluents liquides uranifères [13]. Avant d'être utilisé comme combustible nucléaire l'uranium doit être enrichi en isotope fissile ( $^{235}\text{U}$ ) pour permettre la fission nucléaire autoentretenu. L'enrichissement se fait par un procédé d'ultracentrifugation qui nécessite d'avoir l'uranium sous forme  $\text{UF}_6$ . L'étape de conversion a pour objectif de transformer l'uranium de son état d'oxyde  $\text{U}_3\text{O}_8$  à sa forme  $\text{UF}_6$ . Deux voies de conversion de l'uranium existent : La première voie est celle utilisée actuellement dans le cycle du combustible français. Celle-ci présente le désavantage de générer une grande quantité d'effluent à retraiter où l'uranium se trouve sous la forme de nitrate. Une seconde voie est à l'étude et permettrait de diminuer la quantité d'effluent produits. Cette méthode, appelée procédé de conversion voie courte, ne permet pas de supprimer totalement le rejet d'effluent mais seulement de diminuer leur quantité. Il est donc tout de même nécessaire d'étudier le traitement de ces effluents. Pour la voie courte, l'uranium contenu dans les effluents se trouve sous la forme de sulfates d'uranyle à une concentration de 130 mg/L et un pH de 1,5. La composition de cette solution est présentée dans le Tableau 3 :

Elément	U	Fe	Al	P	As	Na	Ca	Zn	K	Mg	Mo	SO <sub>4</sub>	pH
Concentration (g/L)	0,13	0,015	0,015	0,003	0,004	0,08	0,09	0,41	0,019	0,006	0,034	0,031 mol/L	1,5

Tableau 3 : Composition de la solution type effluent Voie courte

On peut constater que la concentration en uranium et le pH sont assez proches de ceux des solutions type mine Imouraren. Le développement de la méthode d'extraction effectué durant cette thèse se base donc en parallèle sur la composition de ces deux solutions (Mine Imouraren et effluent de conversion voie courte).

Le cycle du combustible compte probablement d'autres sources de déchets uranifères pouvant être recyclés, les informations à ce sujet sont à ce jour assez peu disponibles dans littérature. Le recyclage de l'uranium se fait dans la majeure partie des cas suite à une demande de l'exploitant du procédé générateur d'effluent dans le but de se conformer aux règles de limite de rejets fixées par les organismes de contrôle du nucléaire (AIEA, IRSN, ASN, CRIIRAD...).

### 1.2.3 Conclusion : deux milieux d'intérêt.

Cette thèse se focalise sur le traitement des solutions uranifères à haute acidité. Deux milieux sont utilisés comme modèle :

- (1) les jus de dissolution de minerais à faible teneur en uranium issu de la lixiviation sulfurique (cf. Tableau 2).
- (2) Les effluents issus de la conversion de l'uranium par voie courte (cf. Tableau 3).

L'objectif est d'extraire l'uranium de ces milieux en vue de la fabrication du combustible nucléaire et également dans le but de décontaminer les milieux actuellement considérés comme déchets nucléaires.

### 1.3 Enjeux de l'extraction chimique de l'uranium dans le cycle du combustible

Les procédés d'extraction chimique (extraction liquide-liquide et extraction sur support solide) de l'uranium sont des sous-étapes du cycle du combustible. On les trouve aussi bien dans l'amont du cycle (mines, purification, conversion) que dans l'aval du cycle (retraitement du combustible, gestion des effluents, remédiation). Cette partie montre en quoi les procédés d'extraction sont indispensables et révèle l'intérêt de développer de nouvelles méthodes d'extraction.

#### 1.3.1 Pour la fabrication du combustible

Le rôle principal de l'extraction chimique est de concentrer l'uranium et de le séparer d'un maximum d'impuretés. L'intérêt est multiple et se situe quasiment dans toutes les étapes du cycle du combustible.

##### 1.3.1.1 Au niveau de la mine

L'extraction de l'uranium doit se faire dans les premières étapes du cycle du combustible. En effet concentrer l'uranium à la sortie des mines permet de diminuer grandement les coûts de transport. En sortie de mine la teneur en uranium dans le minerai est au maximum de quelques pourcents en masse. Une succession de traitement physicochimiques permet d'obtenir un concentré d'uranium appelé yellowcake avec une teneur de 75 %<sub>m</sub> en uranium. Le transport se fait sous cette forme jusqu'aux usines de purification.

##### 1.3.1.2 Pour la conversion/enrichissement

L'étape de conversion qui prépare l'uranium en vue de l'étape d'enrichissement nécessite une connaissance poussée des phénomènes chimiques mis en jeu afin de proposer des procédés les plus robustes et simples possible. Effectuer une extraction de l'uranium (séparation de ce dernier des autres éléments chimiques) permet de simplifier les réactions ayant lieu durant l'étape de conversion. De nombreuses réactions parasites sont ainsi évitées et la quasi-totalité des réactifs est consommée pour la conversion de l'uranium d' $\text{UO}_3$  en  $\text{UF}_6$  (cf. Équation 1).

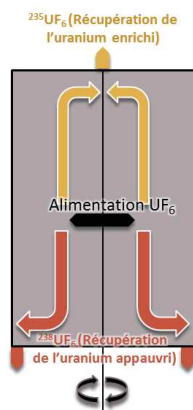


Figure 8 : Procédé d'enrichissement par ultra centrifugation

D'un point de vue du procédé d'enrichissement de l'uranium, il est également indispensable de maîtriser les spécifications chimiques des composés utilisés. L'enrichissement de l'uranium en France se fait aujourd'hui en centrifugeuse. L'uranium est injecté sous forme gazeuse  $\text{UF}_6$  dans la centrifugeuse (cylindre vertical) en rotation à plus de 50000 tours par minutes. La molécule  $^{238}\text{UF}_6$  ayant une masse plus élevée que  $^{235}\text{UF}_6$  est projetée à la périphérie de la centrifugeuse provoquant ainsi une séparation radiale. Dans un même temps s'opère une séparation axiale : les molécules ayant une masse plus élevée ( $^{238}\text{UF}_6$ ) vont tomber au bas du cylindre alors que les molécules plus légères ( $^{235}\text{UF}_6$ ) vont monter en tête du cylindre et être collectées (cf. Figure 8).

L'ultracentrifugation, est un procédé sensible qui implique un haut degré de pureté de l'uranium pour éviter la présence d'autres éléments pouvant compromettre la séparation isotopique ou encore provoquer une solidification dans le cylindre des centrifugeuses qui causerait des dommages irréversibles. Les étapes d'extraction préalable à l'ultracentrifugation ayant pour but de séparer l'uranium des autres composants ont donc un intérêt majeur.

### 1.3.1.3 Fabrication du combustible

Par la suite l'hexafluorure d'uranium est transformé sous forme d'oxyde ( $UO_2$ ) pour pouvoir confectionner les pastilles d'uranium destinées à être irradiées dans le cœur du réacteur nucléaire. Lors de la ré-oxydation des pastilles, une grande pureté permet encore une fois d'éviter la formation de composés indésirables. Ces derniers pourraient modifier les propriétés physiques et chimiques des pastilles formées et ainsi compromettre la fabrication du combustible.

### 1.3.1.4 Dans le réacteur nucléaire

Les pastilles sont ensuite introduites dans des tubes métalliques appelé crayons regroupés eux même en assemblage qui sont irradiés dans le cœur du réacteur nucléaire durant environ 3 ans. Pour comprendre l'intérêt de la purification de l'uranium il faut s'intéresser au principe de la fission nucléaire.

La fission nucléaire repose sur l'instabilité de certains noyaux atomiques. Le noyau atomique est composé de protons et de neutrons. Si la proportion entre le nombre de neutron et de protons devient trop éloignée d'une valeur d'équilibre (dilution neutronique, noyaux « magiques ») le noyau devient instable et peut se désintégrer. Plusieurs désintégrations permettent aux noyaux instables de se transformer ensuite en noyaux stables. Pour les noyaux très lourds la désintégration se fait généralement sous forme de fission. Le noyau lourd va se scinder en deux noyaux plus petits et libérer des neutrons ainsi que de l'énergie. La fission peut être spontanée ou alors comme pour le cas de l'uranium 235 être induite par un neutron. Les neutrons libres pourront servir à induire la fission d'un nouveau noyau créant ainsi une réaction en chaîne comme représenté dans la Figure 9.

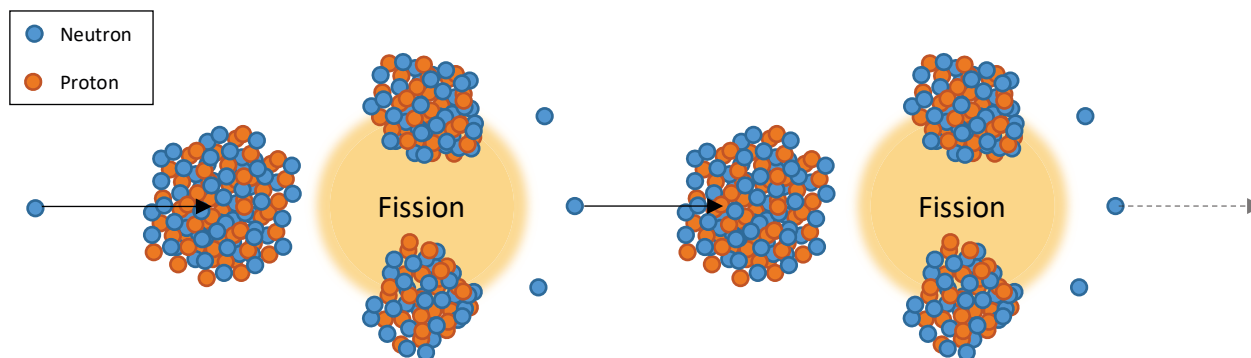


Figure 9 : Fission nucléaire induite, réaction en chaîne, absorption de neutron

La fission d'un noyau d'uranium par un neutron libère entre 2 et 3 neutrons. Pour maîtriser la réaction, le nombre de neutrons libres doit être maintenu à 1 par fission, des absorbeurs de neutron sont donc utilisés. Néanmoins si un trop grand nombre de neutron est adsorbé ou si l'énergie de ces neutrons ne permet pas d'effectuer la fission alors la réaction en chaîne s'arrête. Certains éléments chimiques indésirables du combustible nucléaire sont susceptibles de capturer des neutrons ou de modifier leur énergie. La purification par extraction de l'uranium en amont de la fabrication du combustible permet donc d'assurer un comportement standardisé pour chaque lot de pastille et ainsi de garantir la stabilité de l'irradiation du combustible dans le cœur. De nombreuses autres propriétés sont également modifiées si la pastille comporte des éléments indésirables (gonflement, craquèlement, composés produits par radiolyse...). De plus, une concentration élevée en uranium permet d'assurer un rendement maximal, c'est à dire de produire le maximum de fission (et donc d'électricité) par gramme de combustible. La purification par extraction chimique de l'uranium est donc indispensable dans le cadre de l'irradiation en réacteur pour assurer une rentabilité maximale et assurer la stabilité du procédé.

### 1.3.1.5 *Retraitement du combustible*

Après avoir été irradié le combustible est retraité par des procédés de séparation complexes comportant de nombreuses étapes. Lors de l'irradiation dans le réacteur de nombreux phénomènes vont survenir (fission, capture neutronique, activation) donnant lieu à la formation de plusieurs dizaines d'éléments différents. La séparation de ces éléments est délicate et coûteuse. Plus la composition du combustible neuf est complexe (éléments indésirables) plus la composition du combustible usé le sera. En effet, chaque élément est susceptible de subir des transformations dans le cœur du réacteur (irradiation, chaleur, dégagement gazeux). Ainsi le recyclage du combustible sera d'autant plus délicat. Il est donc essentiel de n'introduire que les composés nécessaires dans le cœur du réacteur et donc d'atteindre une pureté maximale durant l'amont du cycle du combustible.

### 1.3.1.6 *Conclusion*

La pureté de la matière première utilisée pour fabriquer le combustible est cruciale pour chaque étape du cycle du combustible nucléaire. Augmenter la pureté de l'uranium au plus tôt garantit une fabrication et un retraitement facilité ainsi qu'une stabilité du comportement des pastilles de combustible. Le rendement de la centrale nucléaire en est également amélioré. Seul des procédés d'extraction chimique de l'uranium comme l'extraction liquide-liquide ou sur support solide permettent à ce jour d'atteindre cette pureté.

## 1.3.2 *Pour la décontamination et le stockage des déchets*

Les procédés d'extractions sont également essentiels pour assurer la gestion de l'uranium en aval du cycle du nucléaire : lors de la gestion de déchets.

Les procédés d'extraction chimique permettent de transférer l'uranium d'une phase vers une autre. Pour l'extraction liquide-liquide, l'uranium passe par exemple d'un milieu aqueux vers un milieu organique. Pour l'extraction sur support solide, l'uranium peut être immobilisé sur une phase non dispersable. L'extraction chimique permet donc de décontaminer une source contenant de l'uranium. Dans le cadre de cette thèse, l'uranium contenu dans les effluents issus de la conversion du cycle du combustible peut être extrait et concentré pour éventuellement être recyclé. L'extraction permet également une gestion des déchets améliorée. En effet, concentrer l'uranium réduit le volume de déchets et l'immobilisation sur une phase solide assure un entreposage et un stockage plus sûrs.

## 1.4 *L'Extraction de l'uranium*

Dans le but de choisir le procédé et le système extractant permettant d'extraire l'uranium des milieux à traiter, une étude bibliographique a été menée. Cette partie présente le concept du procédé d'extraction sélectionné et les résultats de cette étude bibliographique.

### 1.4.1 *Sélection du procédé d'extraction*

Les critères de choix du procédé d'extraction sont nombreux. Les recherches menées durant cette thèse se restreignent volontairement à l'étude d'un seul procédé d'extraction de l'uranium. Dans le cas de ces recherches les critères les plus importants sont :

- Une méthode d'extraction adaptée aux deux milieux d'extraction choisis : milieux acides, concentration en uranium faible.
- Une capacité d'extraction élevée : la quantité d'uranium extrait doit être maximale. Le but est de concentrer l'uranium pour envisager la fabrication du combustible nucléaire.
- Une sélectivité élevée : l'uranium doit être extrait de façon efficace sans que les autres éléments le soient pour assurer une purification maximale.

- Un procédé d'extraction éco-responsable ayant le moins d'impact possible sur l'environnement et l'humain.

Parmi les procédés d'extraction étudiés et développés actuellement, la précipitation, l'extraction liquide-liquide (ELL) et l'extraction sur support solide (ESS) sont les plus courants [3, 4, 14, 15]. L'ESS est une méthode particulièrement intéressante en raison de sa facilité de mise en œuvre et de la forme sous laquelle l'uranium est isolé (cartouches compactes facilement déplaçables et entreposables). Cette technique a également l'avantage de ne pas poser de problème de toxicité et d'inflammabilité et de permettre une économie de solvant organique. L'ESS est un procédé qui est bien connu dans le domaine de la chimie analytique notamment pour séparer les composés chimiques, puis pour les concentrer afin de les identifier plus facilement. Ces procédés sont également beaucoup utilisés dans le domaine de la chimie de l'eau pour la rendre potable ou la déminéraliser. L'ESS est déjà présente dans le milieu du nucléaire au sein du cycle du combustible. Lors de son extraction l'uranium est obtenu en solution acide contenant beaucoup d'autres éléments indésirables, l'étape de raffinage de ces solutions peut être réalisée à l'aide de résines échangeuses d'ions [16] qui sont des procédés d'extraction sur support solide.

L'ESS est bien adaptée pour des solutions acides pour lesquelles la concentration en uranium n'est pas trop élevée (typiquement jusqu'à quelques centaines de mg/L).

Les études menées au cours de cette thèse se sont donc centrées sur l'extraction sur support solide en se focalisant sur les milieux acides sulfuriques provenant des mines d'uranium et d'effluents du cycle du combustible. Des études bibliographiques antérieures sur le sujet [17] [18], ont permis de définir les systèmes extractants d'intérêt.

#### 1.4.2 Principe de l'extraction sur support solide

Le principe d'extraction de l'ESS est le même que celui de l'extraction liquide-liquide, il diffère simplement par la nature des phases mises en contact. L'extraction sur support solide consiste à mettre en contact une phase fixe (solide) et une phase mobile (liquide ou gaz) les affinités des différents constituants pour chacune des phases sont le moteur du transfert de matière jusqu'à atteindre un équilibre. Les affinités étant propres à chaque espèce, une séparation des différents constituants peut être effectuée. La Figure 10 montre par exemple la séparation de deux espèces : l'espèce A a plus d'affinité avec la phase fixe, elle va donc être sorbée sur le solide alors que l'espèce B reste en phase mobile. L'espèce C à une affinité plus forte avec la phase mobile elle est donc désorbée de la phase fixe. Par la suite la phase fixe sera appelée solide ou matériau

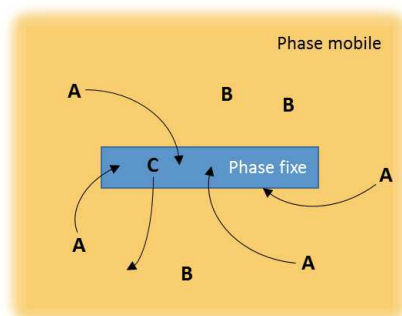


Figure 10 : Schématisation de l'extraction sur support solide. Séparation de l'espèce A et B

Deux grandeurs permettent d'évaluer les performances d'extraction du matériau vis-à-vis d'une espèce.

La capacité du matériau pour l'espèce A est notée  $q_A$ . Celle-ci représente la quantité de l'espèce A extraite par unité de matière de matériau. Elle est généralement exprimé en mg de A par gramme de matériau (notée  $mg_A/g$ ) (cf. Équation 3).

$$q_A = \frac{m_A}{m}$$

Équation 3 : Capacité du matériau pour l'espèce A ( $q_A$ ). Avec  $m_A$  : masse de l'espèce A extraite par le matériau,  $m$  : masse du matériau

La sélectivité du matériau pour l'espèce A par rapport à l'espèce B est notée  $FS_{A/B}$  elle représente l'affinité du matériau pour l'espèce A par rapport à l'espèce B compte tenu des concentrations initiales de chaque espèce en solution. (cf. Équation 4).

$$FS_{A/B} = \frac{q_A/q_B}{[A]_i/[B]_i}$$

Équation 4 : Facteur de sélectivité du matériau pour l'espèce A par rapport à l'espèce B ( $FS_{A/B}$ ). Avec  $q_A$  et  $q_B$  : capacité de l'espèce A et B respectivement,  $[A]_i$  et  $[B]_i$  : concentration initiale en solution de l'espèce A et B respectivement.

Si  $FS_{A/B} > 1$  alors l'affinité du matériau est plus importante pour A, si  $FS_{A/B} < 1$  alors l'affinité du matériau est plus importante pour B.

Le procédé peut être mis en place sous différentes formes : le contact peut se faire avec une seule face du solide ou alors celui-ci peut être immergé dans la phase mobile. La nature de la phase mobile peut changer (gaz, liquide organique, solution aqueuse) et celle du solide également (solide plein, solide poreux...). Dans le cadre de cette thèse, la phase mobile est constituée des solutions uranifères à extraire. Le choix du solide a été fait suite à une étude bibliographique présentée dans la partie suivante.

### 1.4.3 Sélection des matériaux extractants

Le solide est choisi de manière à maximiser la capacité et la sélectivité d'extraction de l'uranium. De nombreux paramètres influencent les performances du matériau pour l'extraction d'une espèce en particulier. L'étude bibliographique suivante a permis de sélectionner un matériau présentant le meilleur potentiel pour l'extraction de l'uranium des deux milieux considérés. Le choix s'est focalisé sur des matériaux hybrides poreux. Ces derniers sont constitués d'une charpente minérale présentant une surface fonctionnalisée par des molécules organiques extractantes. Cette fonctionnalisation permettra de maximiser les interactions chimiques entre la surface du matériau et l'uranium pour atteindre une capacité et une sélectivité plus élevées.

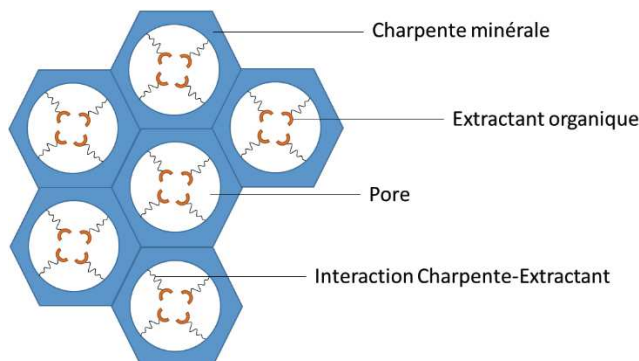


Figure 11 : Matériau hybride poreux.



La sélection du matériau a donc été effectuée en deux temps : le choix de la nature de la charpente puis le choix du motif organique extractant. L'influence de la nature de l'interaction Charpente-Extractant fera l'objet d'un chapitre de la thèse.

### *1.4.3.1 Charpente du matériau*

Le choix de la charpente (ou support) du matériau extractant est une étape cruciale. Le matériau de base doit avoir une nature physico-chimique lui permettant de conserver son intégrité lors de l'extraction, c'est-à-dire qu'il doit avant tout être résistant aux conditions chimiques des milieux à traiter et plus largement dans l'ensemble des conditions du procédé de purification. Dans le cadre de cette thèse il devra donc résister aux milieux fortement acides. Dans le but d'obtenir une efficacité maximale, le support doit également être fonctionnalisable de manière durable par un extractant organique. La surface de ce matériau doit donc comporter des fonctions chimiques réactives qui serviront de point d'ancrage pour les motifs extractants. Pour obtenir une capacité d'extraction maximisée, le matériau doit aussi avoir une grande surface spécifique (surface de contact entre la phase fixe et la phase mobile) et donc être poreux. Ceci permettra de maximiser le nombre d'interactions entre le motif extractant et la solution contenant l'uranium à extraire. Cette porosité doit être optimisée, c'est-à-dire comporter des pores ouverts pour avoir une bonne diffusion de la solution au sein du matériau, mais également comporter des pores de dimensions adaptées à l'extraction de l'uranium (pénétration de l'ion uranyle dans la cavité et complexation de l'uranium stabilisée par le motif extractant). Pour présenter un intérêt industriel, le matériau doit également être utilisable en procédé continu (colonne) et donc avoir une granulométrie adaptée pour éviter des pertes de charges trop importantes (tailles de l'ordre de plusieurs centaines de micron). Il doit aussi avoir un coût économique et écologique raisonnable. Ce coût peut être considérablement réduit si on tient compte de la régénéralité du matériau : ainsi un matériau qui peut être utilisé un grand nombre de cycle extraction/élution sans dégradation de ses propriétés est très favorable pour cette application.

Une étude comparative précédemment réalisée au sein du laboratoire [17] conclut que la silice mésoporeuse est un des matériaux qui convient le mieux à l'extraction de l'uranium sur support solide en raison de sa bonne tenue en milieu acide et de sa facilité de fonctionnalisation. Il a en effet été montré que la silice est un matériau qui se dégrade relativement lentement en milieu acide [19]. De plus la surface de la silice est recouverte de fonctions silanol (Si-OH) qui permettent d'effectuer une fonctionnalisation efficace du matériau selon différentes méthodes [20, 21]. La porosité de la silice est également contrôlable [22, 23]. Les études ont montrées qu'une silice mésoporeuse présente des pores d'un diamètre adapté à l'extraction de l'uranium [24]. La granulométrie de la silice est contrôlable ce qui permet d'obtenir un matériau qui peut être utilisable en colonne. Ce matériau est bon marché et a un impact environnemental faible. Enfin, il a été prouvé lors de précédentes études au sein du laboratoire que la silice fonctionnalisée pouvait être utilisée un grand nombre de fois sur des cycles extraction/élution en milieu acide phosphorique sans perte de ces propriétés extractives [9, 17].

Les études menées lors de cette thèse se sont donc focalisées sur l'utilisation de support solide à base de silice mésoporeuse. Dans l'objectif d'obtenir un matériau avec la plus grande capacité et la plus grande sélectivité possible, cette silice sera fonctionnalisée avec un motif organique très complexant de l'uranium et sélectif vis-à-vis des impuretés.

### *1.4.3.2 Motifs extractants*

L'affinité des molécules organiques pour l'uranium a été très étudiée lorsque les premiers systèmes d'extraction liquide-liquide du cycle du combustible ont vu le jour. Ceci a permis d'obtenir des données chiffrées sur l'efficacité d'un grand nombre de fonction organiques. Ces informations seront utiles pour choisir la nature des motifs extractants adaptés à l'extraction sur support solide.

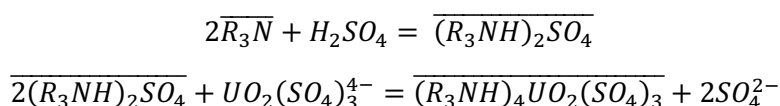


#### 1.4.3.2.1 Retour d'expérience de l'extraction liquide-liquide

De nombreuses molécules permettant l'extraction de l'uranium d'une phase acide vers une phase organique ont été testées. Les plus courantes restent néanmoins les molécules phosphorées pour leurs performances et les molécules azotées pour leur facilité de retraitement (molécules « CHON »).

##### 1.4.3.2.1.1 Extractants azotés

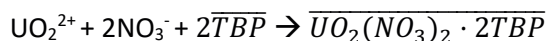
Dans le procédé AMEX, des amines tertiaires sont utilisées pour extraire l'uranium en milieu acide. Les différents types d'amine sont passés en revue par Mackenzie [25] et Ritcey [26] et les mécanismes d'extraction sont également étudiés. Il apparaît que contrairement aux amines primaires et secondaires, les amines tertiaires ont tendance à co-extraire l'uranium, le molybdène, le zirconium et le vanadium.



*Equation de solvation de l'uranium par un extractant azoté [25]*

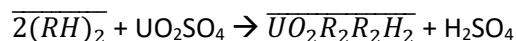
##### 1.4.3.2.1.2 Les extractants phosphorés

Les molécules phosphorées présentent une très grande affinité pour l'uranium lorsqu'il est sous forme d'uranyle [27]. Parmi celles-ci figurent les extractants solvatants comme l'oxyde de tri-octyle phosphine (TOPO) ou le TBP (tributylphosphate) utilisé dans le procédé PUREX [28] :



*Equation de solvation de l'uranium par le TBP [29]*

Il existe aussi des échangeurs cationiques acides comme les dialkyles phosphates (HDEHP) ou les acides phosphiniques (Cyanex 272) :



*Equation de solvation de l'uranium par le HDEHP [30]*

Des extractants très efficaces et très sélectifs ont été développés et leur immobilisation sur support pour l'extraction sur support solide a donc été envisagée. Les fonctions d'intérêts sont les suivantes : les oxydes de phosphines (TOPO [27]), les trialkyles phosphates (TBP), les phosphonates (DBBP [31]), les phosphinates [32], les dialkyles phosphates (HDEHP) et les acides phosphiniques (Cyanex 272 [33]).

Ces composés organiques ont servi de modèle pour sélectionner le motif extractant à introduire sur le matériau.

#### 1.4.3.2.2 Matériaux à base de silice fonctionnalisée

Au cours des dix dernières années, la recherche de matériaux pour extraire l'uranium à base de silice a connu un net regain d'intérêt. De nombreux matériaux ont été synthétisés et testés. Le choix du motif extractant se fera donc en tenant compte des résultats obtenus au cours de ces études.

La silice a été fonctionnalisée par divers groupements organiques, la plupart du temps, toujours avec cette même logique d'utiliser le retour d'expérience de l'extraction liquide-liquide, tout en gardant en mémoire que les mécanismes en ESS peuvent différer. En effet, dans le cadre de l'extraction liquide-liquide les molécules extractantes sont composées d'une fonction complexante de l'uranium mais également de longues chaînes carbonées diminuant leur affinité pour la phase aqueuse leur permettant de rester en phase organique. Ces chaînes n'ont a priori pas d'intérêt en extraction sur support solide. La fonction complexante sera donc la seule partie conservée pour l'ESS.

La silice brute a été testée pour mesurer la capacité d'extraction des silanols, puis elle a été fonctionnalisée par des groupements organiques plus ou moins complexes dans le but d'obtenir un matériau le plus efficace possible. Les groupements les plus étudiés sont les amines, les amides, les phosphonates et les phosphates. D'autres groupements moins conventionnels ont également été testés tels que les imidazoles et les oximes. Une liste non-exhaustive de ces recherches est présentée dans le Tableau 4.

Malgré la grande quantité des matériaux testés, il est difficile de tirer des conclusions générales sur les performances des différents extractants tant celles-ci sont dépendantes du pH, du caractère complexant du milieu d'extraction, des éléments en compétition, de la charpente du matériau et d'autres paramètres propres à chaque étude. La très grande majorité des recherches est menée en milieu aqueux neutre ou faiblement acide et en milieu faiblement complexant ce qui ne correspond pas à notre milieu d'intérêt. Un extractant efficace à pH = 5 ou même à pH = 3 peut se révéler totalement inefficace à une concentration de 1M en acide sulfurique. L'efficacité est encore diminuée si l'extraction est effectuée en milieu très complexant. Quelques recherches ont tout de même été menées dans un milieu inférieur à pH=2 ce qui se rapproche des solutions d'intérêt de cette thèse.

Chapitre I : Étude bibliographique

Année	Auteur	Réf.	Structure	Groupement extractant	Diamètre de pore (nm)	Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)	Ph	[U]ini (mg/L)	Milieu	$\frac{m_{\text{matériau}}}{V_{\text{solution}}}$ (mg/L)	Capacité uranium (mg/g)
2016	Dan	[34]	SBA-15 fibres	Silanol	6,7	713	2,0	50		100	25
2016	Dan	[34]	SBA-15 baguettes	Silanol	6,5	735	2,0	50		100	37
2016	Dan	[34]	SBA-15 plaquettes	Silanol	6,6	763	2,0	50		100	45
2016	Xiao	[35]	MCM41	Amine	1,5	662	2,0	60	NaCl	200	15
2015	Yin	[36]	silice commerciale	Amidoxime	3,7	453	2,0	100		1000	12
2016	Dolatyari	[37]	SBA-15	Ethylenediamine-propyl-salicylaldimine			2,0	10		1000	0
2016	Dolatyari	[37]	SBA-15	N-propyl-salicylaldimine			2,0	10		1000	0
2015	Gao	[38]	SBA-15	Silanol			2,0	30		200	15
2015	Gao	[38]	SBA-15	Polydopamine	7,1	484	2,0	30		200	40
2016	Wei	[39]	SBA-15	Triazolium phosphonate group	5,7	151	2,0	2		1000	0
2016	Ren	[40]	SBA-15	Phosphoramidate	9,5	365	3,0	28		200	10
2016	Zhu	[41]	KIT-6	8-hydroxyquinoline	4,5	299	1,5	48		260	0
2016	Zhu	[41]	KIT-6	8-hydroxyquinoline	4,7	310	1,5	48		450	0
2016	Zhu	[41]	KIT-6	Silanol	5,1	640	1,5	48		1800	15
2012	Yuan	[42]	SBA-15	Dihydroimidazole			5,0	168		400	260
2011	Yuan	[23]	Co cond	Phosphonate	2,7	920	6,9	90		400	303
2013	Zhang	[43]	SBA	Vinyl	4,2	566	2,0		HNO <sub>3</sub>		0
2013	Zhang	[43]	SBA	Di hexyl phosphine oxide	4,0	479	2,0		HNO <sub>3</sub>		5
2013	Zhang	[43]	SBA	Di pentyl phosphine oxide	4,0	445	2,0		HNO <sub>3</sub>		8
2013	Zhang	[43]	SBA	Di butyl phosphine oxide	3,8	447	2,0		HNO <sub>3</sub>		10
2013	Zhang	[43]	SBA	Di ethyl phosphine oxide	4,0	408	2,0		HNO <sub>3</sub>		12
2013	Zhang	[43]	SBA	Di propyl phosphine oxide	3,8	417	2,0		HNO <sub>3</sub>		12
2017	Huynh	[44]	SBA-15	Diamine	6,1	267	3,0	100		100	60
2017	Zou	[45]	Silice Co-condensée	Diamine	7,0	356	1,5	30	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	500	8
2017	Yin	[46]	MCM-41	Amidoxime			2,0	100		1000	4
2011	Liu	[47]	SBA-15	Amine	6,9	292	2,0	0		400	2
2012	Lebed	[48]	KIT-6	2-diethyl phosphatoethyl	9,4	635	4,0	0	HNO <sub>3</sub>	2	52
2012	Lebed	[48]	SBA-15	2-diethyl phosphatoethyl	9,4	614	4,0	0	HNO <sub>3</sub>	2	56
2014	Wang	[49]	SBA-15	diethylethylphosphonate	7,2	503	1,8	48	HNO <sub>3</sub>	2500	0
2014	Wang	[49]	SBA-15	acide ethylphosphonique	7,3	495	1,8	48	HNO <sub>3</sub>	150	54

## Chapitre I : Étude bibliographique

<b>2013</b>	Wang	<b>[50]</b>	<b>SBA-15</b>	Silanol	6,1	721	3,0	50	HCl	200	<b>17</b>
<b>2016</b>	Charlot	<b>[17]</b>	<b>Davisil 60</b>	Silanol	8,0	431	1,7	300	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5000	<b>0</b>
<b>2016</b>	Charlot	<b>[17]</b>	<b>Davisil 60</b>	Amide			1,7	300	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5000	<b>0</b>
<b>2016</b>	Charlot	<b>[17]</b>	<b>Davisil 60</b>	Monophosphonate			1,7	300	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5000	<b>2</b>
<b>2016</b>	Charlot	<b>[17]</b>	<b>Davisil 60</b>	Amidophosphonate			1,7	300	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5000	<b>2</b>
<b>2016</b>	Charlot	<b>[17]</b>	<b>Davisil 60</b>	Amine	6,9	375	1,7	300	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5000	<b>3</b>
<b>2016</b>	Charlot	<b>[17]</b>	<b>Davisil 60</b>	Diamidophosphonate (D) non saponifié			1,7	300	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5000	<b>5</b>
<b>2016</b>	Charlot	<b>[17]</b>	<b>Davisil 60</b>	Diamidophosphonate (D) di-saponifié			1,7	300	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5000	<b>9</b>
<b>2016</b>	Charlot	<b>[17]</b>	<b>Davisil 60</b>	Monoacide phosphonique			1,7	300	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5000	<b>18</b>
<b>2016</b>	Charlot	<b>[17]</b>	<b>Davisil 60</b>	Diamidophosphonate (A)	5,4	306	1,7	300	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5000	<b>27</b>
<b>2016</b>	Charlot	<b>[17]</b>	<b>Davisil 60</b>	Acide di amidophosphonique			1,7	300	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5000	<b>28</b>
<b>2016</b>	Charlot	<b>[17]</b>	<b>Davisil 60</b>	Diamidophosphonate (B)			1,7	300	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5000	<b>28</b>
<b>2016</b>	Charlot	<b>[17]</b>	<b>Davisil 60</b>	Diamidophosphonate (C)			1,7	300	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5000	<b>34</b>
<b>2016</b>	Charlot	<b>[17]</b>	<b>Davisil 60</b>	Diamidophosphonate (D) Mono-saponifié			1,7	300	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5000	<b>37</b>
<b>2016</b>	Charlot	<b>[17]</b>	<b>Davisil 60</b>	Acide mono amidophosphonique			1,7	300	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5000	<b>40</b>

Tableau 4 : Tableau comparatif des recherches concernant l'extraction de l'uranium sur matériau à base de silice. En rouge : études présentant des conditions expérimentales proches de celle étudiées durant cette thèse.

En représentant la capacité d'extraction de l'uranium des matériaux issus de la littérature en fonction du pH de la solution uranifère (cf. Figure 12), il semble que les matériaux ayant les plus grandes capacités d'extraction sont bien ceux qui ont été testés en milieu avec le pH le plus élevé et peu d'élément complexant en solution (cf. Tableau 4 Yuan 2012 et Yuan 2011).

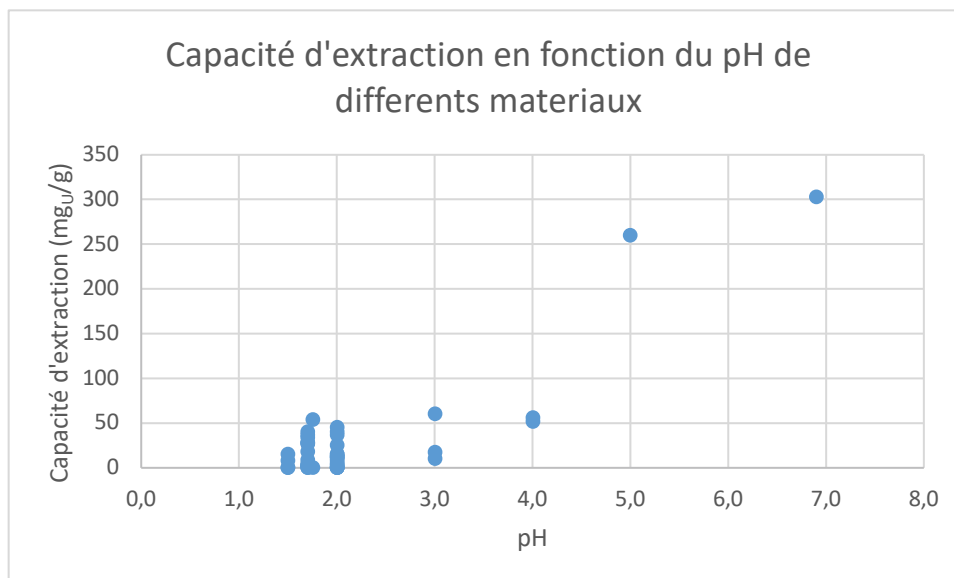


Figure 12 : Capacités d'extraction uranium des matériaux à base de silice en fonction du pH, conditions expérimentales multiples (voir Tableau 4).

Ces capacités d'extraction élevées à  $\text{pH} > 4$  restent néanmoins à nuancer car les seules expérimentations qui peuvent être prises en compte directement sont celles menées dans un milieu ayant un pH proche de celui d'intérêt et dans l'idéal, en milieu sulfate. Les études concernées par ces conditions sont celles de Zou 2017 [45] et celles issues de la thèse d'Alexandre Charlot [17] (en rouge dans le Tableau 4). L'extraction repose sur des matériaux fonctionnalisés par des amines, s'inspirant d'un mélange de molécules utilisée en ELL (l'alamine 336, mélange de tri-alkyles amines grasses). Pour un pH, une surface spécifique et une taille de pore quasi-identiques on obtient une capacité de 8 mg<sub>U</sub>/g pour les diamines de Zou et 3 mg<sub>U</sub>/g pour les amines d'A. Charlot. Les matériaux de Zou diffèrent par le fait que la silice est co-condensée autour d'une bille de polymère qui sert de support temporaire (hollow silica), le polymère est ensuite éliminé pour donner des billes creuses de silice fonctionnalisée, ce qui laisse supposer que la morphologie du matériau est différente. De plus le ligand utilisé n'est pas strictement identique dans les deux cas. Ces différences expliquent l'écart de capacité constaté. Ces études montrent que les amines présentent une capacité d'extraction de l'uranium non-nulle. Toutefois, les travaux de thèse d'Alexandre Charlot ont montré qu'une efficacité d'extraction bien plus élevée était obtenue avec des matériaux comportant des greffons de type amidophosphonates et les di-amidophosphonates, ces derniers présentant également une bonne sélectivité uranium/fer ce qui constitue un atout important pour les milieux étudiés.

Une famille d'extractant des plus efficaces qui a été testée pour l'extraction de l'uranium est donc celle des amidophosphonates et di-amidophosphonates.

Différents types d'extractants amidophosphonates ont été synthétisés en faisant varier la longueur de chaîne des différents groupements.

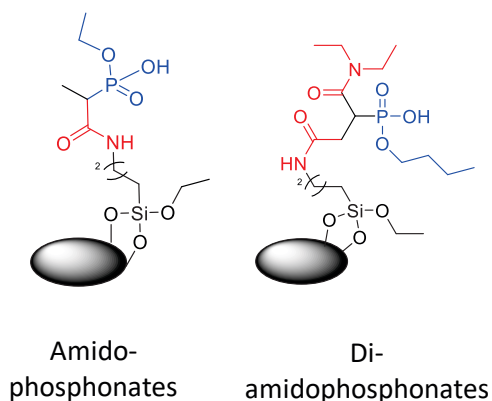


Figure 13 : Représentations moléculaires des amido et di-amido phosphonates greffés sur silice

Leurs capacités d'extraction et leurs sélectivités pour l'uranium vis-à-vis du fer et du molybdène ont été caractérisés après greffage sur silice. Les principaux résultats obtenus par A. Charlot [17] sont présentés dans le tableau 2.

	Capacité (mg <sub>U</sub> /g)	FS <sub>U/Mo</sub>	FS <sub>U/Fe</sub>
Amidophosphonate	31,4	2,8	5,6
Di-amidophosphonate	33,6	1,7	40

Tableau 5 : Résultats des tests d'extraction menés par A. Charlot pour les matériaux amido et di-amido phosphonate greffés sur silice Davisil 60. Conditions expérimentales : 50 mg de matériau pour 20 mL de solution, pH = 1,7, T = 25°C, agitation 24h à 500 rpm, [U]<sub>0</sub>=0,52 mmol/L, [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>0</sub>=0,26 mol/L, [Fe]<sub>0</sub>=0,27 mmol/L, [Mo]<sub>0</sub>=0,36 mmol/L

Malgré une bonne capacité d'extraction les amidophosphonates sont assez peu sélectifs du fer dans les conditions de l'étude (milieu effluent). Dans le cadre de cette thèse, les di-amidophosphonate ont donc été choisis comme motif extractant de base. En milieu effluent, la sélectivité U/Mo reste cependant faible pour les deux familles de ligand. Dans toute la suite de ce manuscrit les di-amidophosphonates seront appelé amidophosphonate ou Apo.

#### 1.4.3.3 Méthodes de fonctionnalisation

La méthode de fonctionnalisation fait référence à la manière dont le motif extractant est lié à la surface de la charpente du matériau. Ce paramètre est susceptible d'influencer la durabilité du matériau au fur et à mesure des cycles d'extraction et également d'influencer directement les performances d'extraction (capacité, sélectivité). L'étude de l'influence de ce paramètre est donc très importante et fera l'objet du chapitre IV de cette thèse. L'influence de la méthode de fonctionnalisation sur les performances d'extraction des matériaux à base de silice mésoporeuse n'a jamais été étudiée dans la littérature. L'étude bibliographique consistera donc en une simple présentation des différentes méthodes de fonctionnalisation sur silice. Les trois grandes méthodes de fonctionnalisation sont le greffage, la co-condensation et l'adsorption (ou imprégnation).

##### 1.4.3.3.1 Greffage

Le greffage consiste à relier de façon covalente la structure de la charpente d'un matériau au motif extractant. Il confère au matériau un caractère durable [21] : le motif extractant accroché de façon covalente ne se désorbe pas de la surface. Cela permet d'avoir une structure organisée et de fonctionnaliser le matériau avec une grande diversité de motif. Cette méthode présente également l'avantage de pouvoir être effectuée sur une silice commerciale et ainsi de s'affranchir des fluctuations structurales des silices formées en laboratoire. L'étude de l'influence d'un paramètre ciblé (nature du ligand, nature du milieu d'extraction, méthode de fonctionnalisation, etc...) est ainsi plus fiable.

I.4.3.3.1.1 Silanisation

Le greffage direct ou fonctionnalisation par silanisation, consiste à utiliser les fonctions silanols à la surface de la silice pour établir la liaison covalente directement entre la surface de la silice et le motif extractant. La synthèse du matériau est effectuée en une seule étape appelée silanisation.

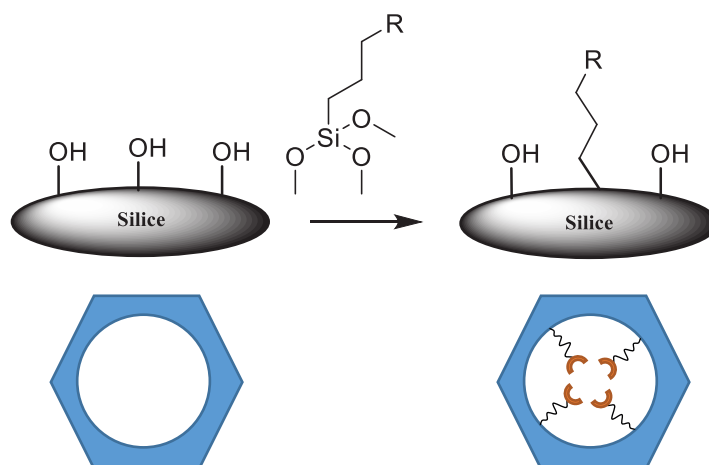


Figure 14 : Fonctionnalisation d'un matériau par greffage direct (réaction de silanisation), les groupements silanol (OH) naturellement présent à la surface de la silice

Seuls les motifs extractants ne présentant pas de fonctions susceptibles d'interférer lors de la silanisation peuvent être greffés directement. Une molécule comportant un proton labile (ex : fonction acide phosphorique, acétique...) a de fortes chances d'être instable. En effet le motif en question subira une réaction d'oligomérisation (réaction entre deux molécules de ligand ou plus) avant même que la molécule soit greffée à la surface de la silice. Le greffage ship in the bottle présenté ci-après doit dans ce cas être employé.

I.4.3.3.1.2 Ship in the Bottle

L'appellation Ship in the bottle a été donnée en référence à l'objet d'art consistant à insérer une maquette de bateau dans une bouteille. Il est impossible d'insérer une maquette complète directement par le goulot d'une bouteille. Il faut dans un premier temps insérer la coque du bateau avec les mâts et les voiles repliés sur la coque puis dresser les mâts à l'intérieur de la bouteille comme représenté dans la Figure 15.

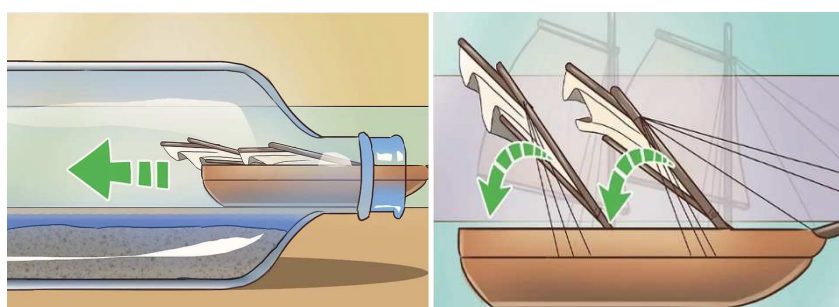


Figure 15 : Illustration ship in the bottle

Dans le cas de la synthèse de matériau le greffage est donc effectué en deux étapes. Une réaction de silanisation permet d'introduire une fonction intermédiaire à la surface de la silice. Puis une seconde réaction dont la nature dépend de la fonction intermédiaire est effectuée afin d'établir une liaison covalente entre la fonction intermédiaire et le motif extractant (cf. Figure 16).

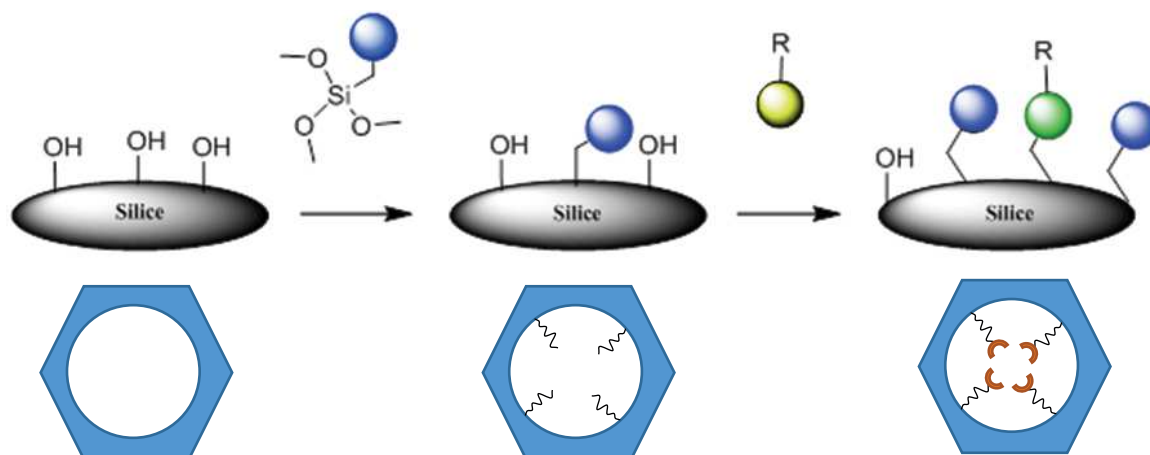


Figure 16 : Fonctionnalisation *ship in the bottle*. La sphère représente la fonction intermédiaire de greffage

Cette méthode a l'avantage de pouvoir greffer à la surface de la silice des motifs extractant comportant certaines fonctions impossibles de greffer directement (alcools par ex.), et de s'affranchir de la nécessité d'avoir une fonction silanol sur le motif extractant à greffer. Ceci simplifie fortement la synthèse du motif extractant, et donc le coût de production.

#### 1.4.3.3.2 Co-condensation

La co-condensation désigne une méthode de synthèse lors de laquelle le matériau hybride est formé en une seule étape. L'introduction du ligand organique est donc réalisée en même temps que la création de la charpente de la silice.

Lors de la synthèse le milieu réactionnel comporte tous les éléments permettant de former une silice (tetraétoxyasilane, tensioactif, acide) mais également le ligand avec une extrémité siloxane. Cette dernière permettra la condensation et donc l'incorporation de la molécule extractante dans la structure de la silice. Le matériau formé est similaire au cas de la synthèse par greffage direct. Néanmoins, l'introduction simultanée de tous les réactifs crée un matériau où le motif extractant peut être inséré à la surface de la charpente (comme dans le cas du greffage) mais également au sein de la charpente. La solidité du matériau peut en être altérée et l'accessibilité au motif extractant peut être amoindrie. L'avantage de cette méthode est de pouvoir incorporer une plus grande quantité de ligand sur le matériau.

##### 1.4.3.3.2.1 Co-condensation Standard

La co-condensation standard est mise en œuvre en introduisant dans un milieu réactionnel les réactifs nécessaires à la synthèse d'une silice par voie sol-gel ainsi que le motif extractant possédant une extrémité réactive à la condensation. La Figure 17 décrit cette réaction.

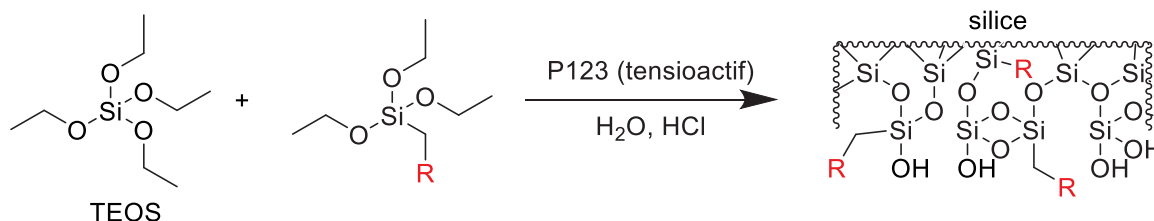


Figure 17: Fonctionnalisation de la silice par co-condensation. TEOS : tetraétoxyasilane, R : motif extractant, P123 : tensioactif.



#### 1.4.3.3.2 Co-condensation avec empreinte ionique

L'empreinte ionique consiste à introduire lors de la co-condensation une espèce ionique qui conditionnera la configuration spatiale des ligands condensés dans la silice. Dans le cadre de cette thèse, l'ion uranyle permettra d'optimiser la disposition des ligands de façon à obtenir une extraction spécifique à cet ion. Pour que cette technique soit efficace la spéciation de l'ion uranyle lors de la co-condensation doit être identique à celle durant l'extraction sur support solide. Le milieu de synthèse du matériau doit donc être similaire à la solution à traiter en ESS. Cette méthode permettrait d'augmenter la capacité et la sélectivité du matériau pour l'ion cible. La Figure 18 représente schématiquement le principe de cette méthode de fonctionnalisation.

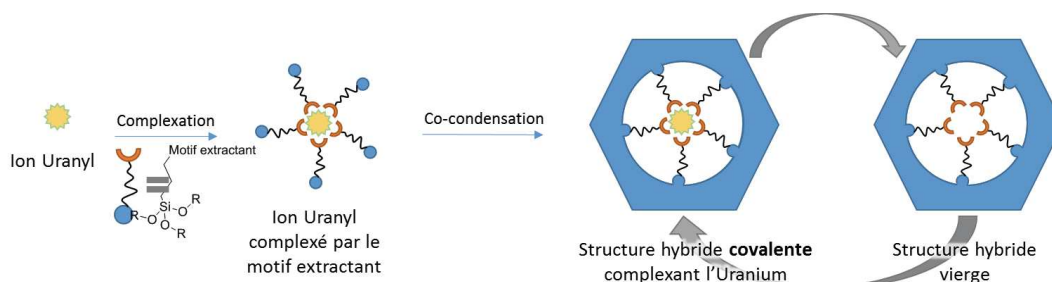


Figure 18 : Fonctionnalisation par co-condensation avec empreinte ionique

Cette technique consiste donc à complexer l'ion uranyle en solution avant d'initier la co-condensation silice – extractant. Une desorption de l'uranium permettrait ensuite d'obtenir une structure hybride avec des sites de complexation disponibles ayant une configuration adaptée à la complexation de l'uranium et défavorable pour les ions compétiteurs (augmentation de la sélectivité). Il faut néanmoins s'assurer de la faisabilité d'une telle synthèse en présence d'uranium dans les conditions d'acidité et de salinité correspondant aux milieux d'étude de cette thèse. L'idéal serait que la synthèse soit réalisée en milieu sulfurique pour avoir une spéciation de l'uranium qui correspond à celle du milieu d'extraction [21, 51]. Un des inconvénients de cette méthode est que la synthèse se fait en laboratoire « uranium ».

#### 1.4.3.3.3 Adsorption

L'adsorption est la dernière méthode de fonctionnalisation présentée dans cette thèse. De la même façon que pour le greffage, une silice déjà formée est utilisée mais le motif extractant n'est pas lié de façon covalente à la surface mais par interaction faible de type Van Der Waals. Le ligand est dilué dans un solvant puis la silice est mise en suspension dans cette solution. Le ligand va se déposer sur la surface de la silice et pénétrer à l'intérieur des pores, le solvant est ensuite évaporé permettant ainsi de conserver le ligand à la surface de la silice. L'avantage de cette technique est de laisser une plus grande mobilité au ligand et ainsi d'avoir un comportement qui pourrait être proche de l'extraction liquide-liquide puisqu'une couche de ligand organique est formée à la surface de la silice. De plus il est possible, a priori, grâce à cette technique d'incorporer une grande quantité de ligand sur la silice. Le procédé d'imprégnation est simple et rapide, toutefois, la durabilité du matériau obtenu est dépendante de la surface sur laquelle le motif extractant est adsorbé cet aspect est donc à surveiller.

L'adsorption peut se faire sur une silice nue (fonction silanol) ou alors sur une silice préalablement greffée par une fonction permettant d'accroître les interactions de Van der Waals afin de retenir le motif extractant afin d'augmenter la durabilité du matériau.

## 1.5 Conclusion

Ce chapitre a permis de définir le contexte dans lequel cette thèse est réalisée. L'uranium apparaît comme une ressource stratégique et est présent dans de multiples ressources. Les sources d'intérêt

sur lesquelles se porteront les recherches présentées dans ce manuscrit sont au nombre de deux : (1) les jus de dissolution de minerais à faible teneur en uranium issu de la lixiviation sulfurique (cf. Tableau 2), (2) Les effluents issus de la conversion de l'uranium par voie courte (cf. Tableau 3).

L'intérêt de l'extraction chimique pour la production du combustible nucléaire mais aussi pour la gestion des déchets a été démontrée. De nouvelles techniques d'extraction optimisées sont à développer pour les deux milieux d'intérêt considérés. L'étude bibliographique présentée dans ce chapitre a permis de désigner l'extraction sur support solide comme étant un procédé bien adapté aux milieux ciblés. Suite à cette étude bibliographique et en complément des travaux d'A. Charlot [17, 24, 52] et de S. El Mourabit [18], le choix du matériau de départ a été réalisé.

Cette thèse portera donc sur l'étude des performances d'extraction de l'uranium de matériaux à base de silice mésoporeuse fonctionnalisée par des extractants organiques.

Les principaux objectifs de ce travail de thèse sont :

- De maximiser les performances d'extraction des matériaux dans le cadre d'un greffage de la fonction extractante (Capacité U)
- D'étudier l'influence de la méthode d'incorporation du ligand sur la silice sur les propriétés d'extraction
- De mieux appréhender les mécanismes d'extraction sur support solide
- De développer une méthode de synthèse de co-condensation empreinte ionique adaptée aux milieux sulfurique fortement acide pour extraire l'uranium.



# **Chapitre II : Screening des molécules extractantes**



## II.1 Introduction

La fonctionnalisation d'un matériau consiste à introduire sur la surface du support (ici la silice) des molécules organiques afin d'augmenter la capacité et la sélectivité du matériau vis-à-vis de l'uranium. Le choix du motif organique incorporé sur la surface de la silice a été en parti guidé par l'étude bibliographique précédemment menée. De nombreuses équipes à l'international développent et étudient ce type de matériaux. Les données disponibles dans la littérature doivent donc être en permanence réactualisées et l'étude bibliographique ne peut donc pas être exhaustive. Le chapitre présenté ci-après a pour objectif de compléter au mieux les données de la littérature concernant les performances des matériaux pour l'extraction de l'uranium des milieux acides et donc d'affiner le choix du motif organique (ou ligand). Le mode d'insertion du ligand sera abordé dans les chapitres suivants.

Les études réalisées par Alexandre Charlot montrent le potentiel des amidophosphonates greffés sur support silice pour extraire de façon efficace l'uranium des milieux types « effluents » (Tableau 3). Cette famille de matériau sera donc également utilisée pour traiter le milieu mine, avec au préalable des essais en milieu effluent pour valider les synthèses réalisées. Enfin, l'évaluation des performances d'autres familles de ligands organiques azotés et phosphorés dans ces mêmes milieux sera effectuée afin d'élargir le spectre des matériaux extractants disponibles.

Les objectifs de ce chapitre sont donc:

- Choisir un ensemble de nouveaux ligands organiques susceptibles d'extraire efficacement l'uranium des milieux type effluent et mine.
- Synthétiser ces ligands organiques et effectuer une fonctionnalisation efficace de la silice.
- Caractériser les ligands organiques et les matériaux et proposer des hypothèses pour expliquer les variations des paramètres observées.
- Evaluer les performances des matériaux lors de tests d'extraction afin de sélectionner la famille de ligand la plus prometteuse.
- Proposer des hypothèses pour expliquer les variations de performance d'extraction entre les différents matériaux.

Les 4 grandes familles de molécule étudiées (cf. Tableau 6) sont les Amidophosphonates (Apo), les oxydes de phosphine amine (Opa), les oxydes de phosphine phosphonate (Opp) et les amidophosphates (Apa). Ce choix sera justifié dans la première partie de ce chapitre.

Ces motifs extractants sont greffés de façon covalente sur une silice commerciale mésoporeuse dont la taille de pore est égale à 60 Å (Davisil60 ou D60). Les méthodes de greffage utilisées, qui peuvent différer d'un ligand à l'autre, seront décrites dans la seconde partie de ce chapitre consacré à la synthèse des ligands et des matériaux.

Enfin une comparaison de l'efficacité de l'extraction de l'U par ces différents matériaux sera présentée en dernière partie de ce chapitre.

## II.2 Choix des nouvelles familles de ligands

La famille des groupements de type amidophosphonate a été développée dans le cadre de l'extraction liquide/liquide sélective de l'uranium des milieux phosphates [53]. Le procédé d'extraction de l'uranium utilisé dans les années 60 repose sur un système synergique de deux molécules (cf. paragraphe I.4.3.2.1.2) : l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) ayant le rôle de solvatants et l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique (HDEHP) ayant le rôle d'extractant par échange d'ion. Plus récemment des recherches ont été menées pour simplifier le procédé d'extraction. Le concept qui suivi a été d'associer les fonctions réactives en une seule molécule et donc de former un oxyde de phosphine-phosphate.

La faisabilité de la synthèse de telles molécules a été étudiée en prenant des fonctions proches dont les synthèses étaient mieux décrites et robustes : la fonction phosphate et oxyde de phosphine ont été respectivement substituées par les fonctions phosphonate et amide. Après une étude des performances d'extraction de l'uranium (procédé L/L), la famille des amidophosphonates s'est avérée présenter d'excellentes capacités et sélectivités pour l'uranium en milieu phosphates [54] mais également en milieu sulfates.

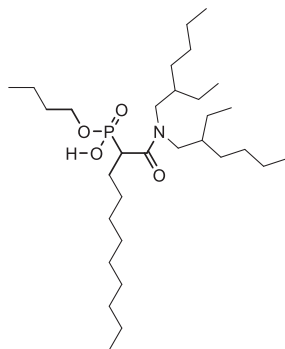


Figure 19 : Un ligand amidophosphonate

Le pouvoir extractant de ces molécules a été optimisé selon 4 critères :

- Les chaînes présentes sur l'amide sont préférentiellement longues et ramifiées
- Les fonctions amides et phosphates sont séparées par un pont d'un seul atome de carbone
- Ce pont doit être substitué (Aryle, alkyle)
- Le phosphonate doit présenter une fonction acide, et une seule idéalement.

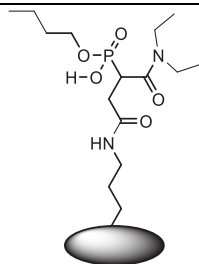
Les meilleurs représentants de cette famille ont alors été immobilisés sur support solide et les matériaux obtenus ont été évalués pour l'extraction de l'uranium des sulfates [52]. Les résultats obtenus se sont alors révélés très encourageants (cf. Tableau 5).

Les études spectroscopiques menées par A. Charlot [55] ont montré que la complexation de l'uranium en milieu type effluent par un amidophosphonate greffé sur silice se fait par interaction avec un atome d'oxygène du groupement phosphonate, à raison de 2 groupements phosphonate pour un ion uranyle.

En se basant sur les études déjà réalisées en extraction liquide-liquide, trois autres familles de ligands comportant une ou plusieurs liaisons Oxygène-Phosphore ont donc été sélectionnées dans le but de mieux comprendre l'influence de chaque fonction sur la complexation de l'uranium. L'objectif à ce stade étant d'essayer de maximiser la quantité d'uranium complexé.

Les matériaux sélectionnés et les raisons de leurs choix sont présentés ci-après (cf. Tableau 1)

Amidophosphonate  
de type D  
Apo(D)@D60



Constitue le matériau de référence

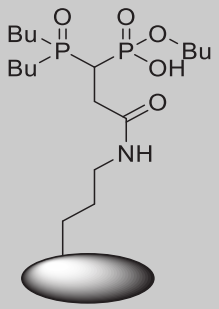
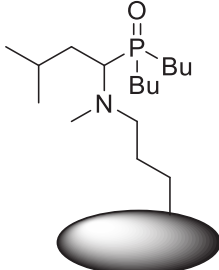
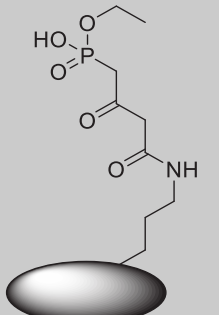
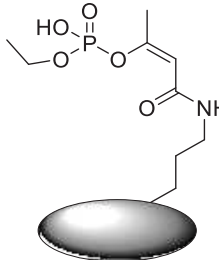
<p>Oxydes de phosphine phosphonate Opp@D60</p>		<p>Ici l'amide de l'amidophosphonate est remplacé par une phosphine permettant de se rapprocher du système TOPO/HDEHP initialement étudié en ELL. L'objectif est d'apporter des réponses aux deux questions suivantes :</p> <p>(1) l'amide de l'amidophosphonate joue-t-il un rôle dans la complexation de l'uranium ?</p> <p>(2) La fonction phosphine est plus électro-donneuse que l'amide. Cette caractéristique permet-elle d'améliorer l'extraction de l'uranium ?</p>
<p>Oxyde de phosphine amine Opa@D60</p>		<p>Cette fonction présente de bonne performance d'extraction de l'uranium de milieu sulfate en extraction liquide-liquide [56]. Elle permet d'étudier la fonction oxyde de phosphine isolée.</p>
<p>Les Cétophosphonates (Cpo)</p>		<p>Ce motif organique voit l'amide de l'amidophosphonate remplacé par une cétone l'objectif est d'apporter des réponses aux deux questions suivantes :</p> <p>(1) L'amide de l'amidophosphonate joue-t-il un rôle dans la complexation de l'uranium ?</p> <p>(2) La fonction cétone (moins électro-donneuse qu'un amide) est-elle intéressante pour l'extraction de l'uranium ?</p> <p><b>Toutefois, la voie de synthèse empruntée pour les Cpo n'a pas abouti au composé désiré mais a conduit à l'obtention du motif organique Apa présenté ci-dessous</b></p>
<p>Les Amidophosphates Apa@D60</p>		<p>Ici le phosphate est distant de 3 atomes de la fonction amide, le but est de voir si l'augmentation du nombre d'atomes séparant les deux fonctions impacte le nombre d'uranium complexés.</p>

Tableau 6 : Matériau de référence amidophosphonate et nouveaux matériaux sélectionnés pour améliorer l'extraction de l'uranium.

En plus d'évaluer d'autres familles de ligands greffés sur support solide pour extraire l'uranium et de pouvoir comparer les résultats aux études d'extraction liquide-liquide, cette étude a pour but d'apporter des résultats permettant de mieux connaître les interactions ayant lieu entre l'uranium et les ligands phosphorés lors de l'extraction par ce procédé.

## II.3 Matériaux extractants

### II.3.1 Méthodologie

Cette partie présente la méthodologie utilisée pour synthétiser, purifier et caractériser les différents matériaux étudiés. Les synthèses détaillées, et les résultats des caractérisations sont présentés dans les parties suivantes.



La synthèse organique des ligands est effectuée à partir de composés commerciaux puis ces ligands sont greffés sur la silice D60. Le processus est schématisé sur la Figure 20.

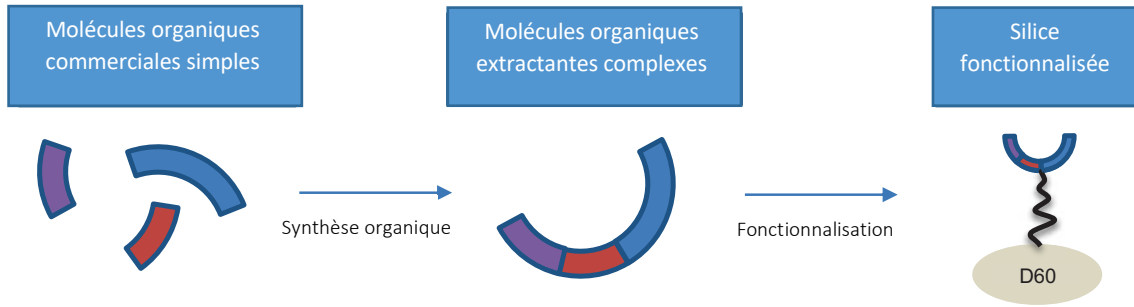


Figure 20 : Processus de synthèse des matériaux hybrides à base de silice

Cette méthode permet donc d'obtenir assez aisément des matériaux hybrides fonctionnalisés possédant des caractéristiques structurales basées sur celle de la silice commerciale utilisée (Davisil 60). La surface des pores de la silice est couverte de fonctions organiques dans le but de rendre le matériau plus efficace pour extraire l'uranium. Une illustration d'un pore de silice greffé est présentée en Figure 21.

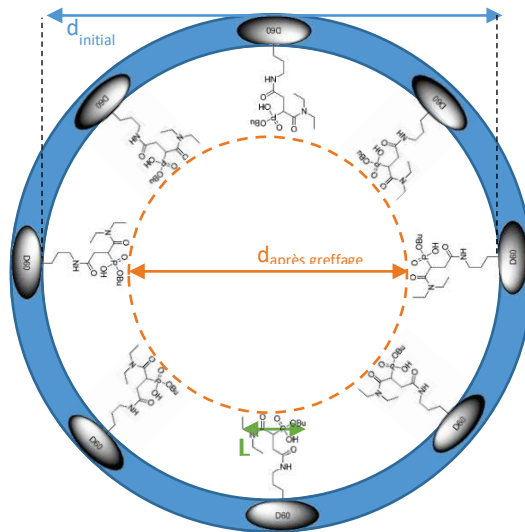


Figure 21 : Illustration d'un pore de silice après greffage. Avec  $L$  : largeur théorique de la molécule,  $d_{initial}$  = diamètre du pore avant greffage et  $d_{après greffage}$  = diamètre de pore après greffage.

### II.3.1.1 Voies de synthèse des ligands et des matériaux

Quatre types de ligands ont été synthétisés : les amidophosphonates (Apo), les oxydes de phosphine amine (Opa), les oxydes de phosphine phosphonate (Opp) et les amidophosphates (Apa) (cf. Tableau 6).

Dans ce chapitre, les matériaux sont tous synthétisés à partir de silice commerciale Davisil 60 (D60). L'utilisation d'une silice commerciale permet de conserver les caractéristiques de structure de la charpente du matériau et ainsi d'étudier uniquement l'effet du motif extractant sur les performances d'extraction de l'uranium. La silice D60 a été choisie suite au retour d'expérience de la thèse d'A. Charlot. Elle permet d'avoir une taille de pore dans le domaine de la mesoporosité et présente une bonne surface spécifique. Un maximum de quantité de ligand organique peut alors être incorporé sur la charpente, tout en assurant une fonctionnalisation homogène en surface du matériau [17].

Pour pouvoir comparer l'efficacité des ligands avec les résultats de la littérature, la fonctionnalisation est uniquement effectuée par greffage covalent dans ce chapitre. Les 4 ligands à greffer comportent une fonction avec un hydrogène labile, le greffage est donc effectué par la méthode ship in the bottle (cf. paragraphe I.4.3.3.1.2). Cette technique implique la réaction entre la silice ayant été pré-greffée par silanisation et une fonction de greffage du ligand. La fonction de greffage sera introduite lors de la synthèse organique du ligand. (cf. Figure 22)

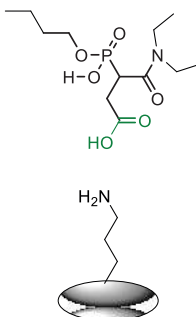


Figure 22 : La fonction acide carboxylique (en vert) des amidophosphonates est utilisée uniquement dans le but de greffer le motif organique sur le support solide.

Pour les matériaux Apo(D), Opp et Apa, le greffage se fait par couplage peptidique entre le ligand et la silice préalablement aminée. Cela implique la présence de groupement carboxylique comme « fonction de greffage » sur le motif organique à greffer.

Pour le matériau Opa, une réaction de Kabachnik–Fields à partir de précurseurs commerciaux du motif organique est utilisée. La synthèse organique est donc directement effectuée au sein du matériau, sur la fonction amine « pré-greffée » en surface de la silice.

Lors de la description de la méthode de synthèse de chaque ligand organique, les fonctions de greffage sont identifiées clairement (en vert sur les figures). Les techniques de fonctionnalisation détaillées sont décrites dans le paragraphe qui porte sur la fonctionnalisation des matériaux (cf. II.3.3.1).

### II.3.1.2 Techniques de purification des motifs organiques

Lors de la synthèse organique des motifs extractants, de nombreuses espèces présentes dans le milieu réactionnel sont considérées comme indésirables (résidu de solvant, produit de réaction secondaire, sels...). Une purification est mise en œuvre pour obtenir des composés organiques avec une pureté maximale avant de procéder à la synthèse du matériau. Ce paragraphe décrit les protocoles généraux des méthodes utilisées pour purifier les composés organiques.

La pureté d'un produit est déterminée qualitativement par une chromatographie sur couche mince. Si le produit contient des impuretés en quantité non-négligeable alors une purification est mise en œuvre.

Pour séparer deux produits ayant une température d'ébullition inférieure à 200°C et assez éloignée l'une de l'autre un processus de distillation est utilisé. Sa mise en œuvre se présente sous la forme d'un four chauffant et d'une succession de ballons horizontaux sous vide et en rotation comme représenté dans la Figure 23. Deux ballons à l'extrémité de la ligne de distillation sont refroidis (à l'air puis dans l'eau glacée) afin de récupérer les fractions les plus volatiles.

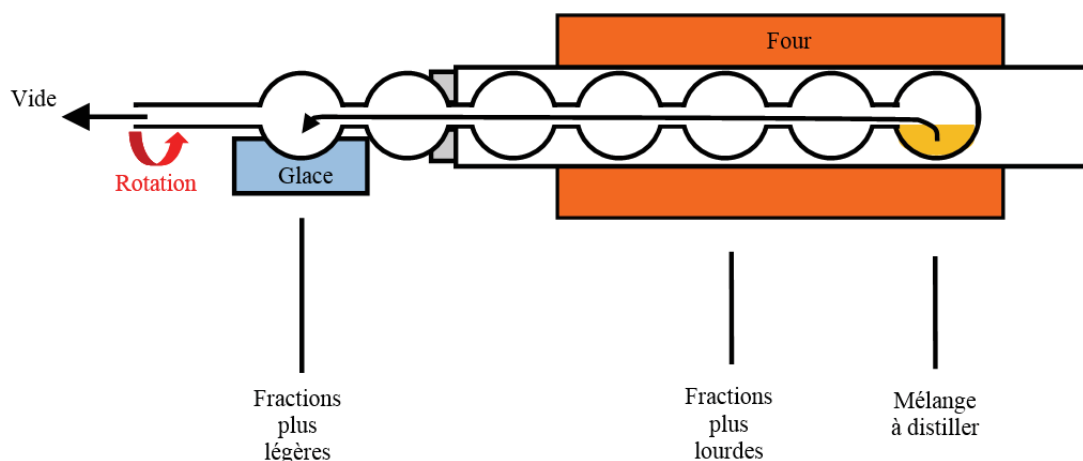


Figure 23 : Processus de distillation sous vide horizontale

Le produit cible est séparé des impuretés et est récupéré dans un ou plusieurs des ballons selon sa volatilité. Les fractions correspondant au produit cible sont ensuite rassemblées.

La purification peut également se faire en utilisant un processus de filtration/séparation sur silice. Cette technique utilise la différence de polarité de chaque composé organique dans le but de séparer le produit cible des impuretés. Cette technique de séparation repose sur le même principe que l'extraction sur support solide. La Figure 24 représente la mise en œuvre de la séparation sur colonne. Le milieu réactionnel est introduit sur la colonne puis l'élution des composés est effectuée par un mélange de solvants polaire et apolaire. Ce mélange est déterminé selon les composés à séparer. Sur l'exemple de la Figure 24 le composé cible est polaire. Un solvant apolaire va donc entraîner dans un premier temps les impuretés alors que la cible reste sur la colonne (qui elle est polaire) puis la percolation d'un solvant polaire permettra d'obtenir une autre fraction contenant le produit cible purifié.

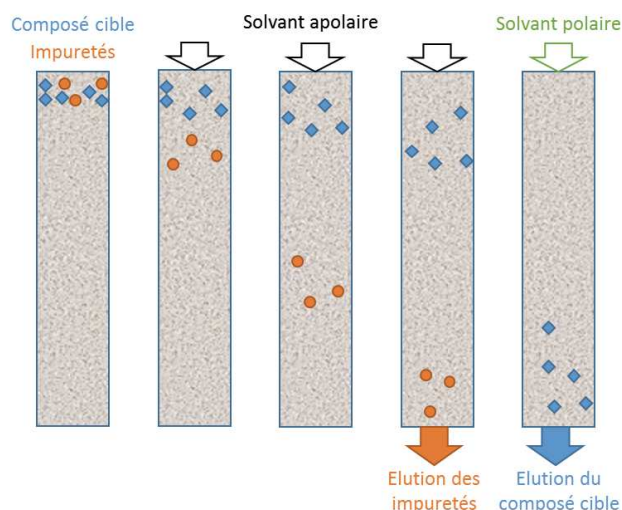


Figure 24 : Séparation de composés organiques sur colonne de silice

Ce procédé permet de séparer un grand nombre de composés à condition que leurs polarités soient différentes.

### II.3.1.3 Techniques de caractérisation

Après synthèse, les molécules organiques et les matériaux sont caractérisés par différentes méthodes afin de s'assurer de la conformité des composés. Ces méthodes sont présentées ci-après.

#### II.3.1.3.1 Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations sur les fonctions chimiques présentes dans un échantillon, qu'il soit un liquide organique ou un matériau greffé par des ligands organiques. Cette technique permet donc une identification qualitative des motifs organiques synthétisés et des matériaux. Néanmoins un matériau hybride compte une faible proportion de ligand organique par rapport à sa structure minérale, les signaux des liaisons organiques sont donc nettement plus faible que pour un composé organique pur. La forte proportion de liaison Si-O de la silice masque tous les signaux des ligands inférieurs à  $1300\text{ cm}^{-1}$ . L'interprétation sera donc faite de  $1300$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$  pour tous les matériaux. L'interprétation des spectres infrarouges est effectuée grâce aux données issues de la littérature résumées dans le Tableau 7.

Longueurs ondes	Liaison	Interaction	Groupement
3357	OH	vibration	Silanol
3150-3088	=C-H	vibration	Imidazole aromatique
2980-2850	CH	vibration	Alkyle
2793	N-C	vibration	RNHMe
2793	N-C	vibration	Amine tertiaire
1735	C=O	vibration	Ester éthylique
1644	P-OH	vibration	Phosphonate
1634	OH	vibration	Eau
1609-1640	C=O	vibration	Amide tertiaire
1603	C=C	vibration	Alcène conjugué amide
1573	=C-H	vibration	Imidazolium
1555	N-H	déformation	RNH <sub>2</sub> ou RNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
1550	C=O	vibration	Amide secondaire
1472	C-N	vibration	C-N ou C-N <sup>+</sup>
1457	C-C	déformation	C-CH <sub>2</sub>
1382	C-C	déformation	C-CH <sub>3</sub>
1051	Si-O	vibration	Siloxane
950-1050	P-O	vibration	Phosphonate
957	Si-O	vibration	Siloxane
796	Si-O	vibration	Siloxane
433	Si-O	déformation	Siloxane

Tableau 7 : Table d'interprétation des spectres IR [57-61]

#### II.3.1.3.2 Spectroscopie RMN des liquides organiques

L'analyse des spectres des composés organiques obtenus par résonance magnétique nucléaire permet d'obtenir des données structurales précises pour un élément chimique choisi. Ici l'analyse de trois noyaux atomiques sera effectuée : le proton ( $^1\text{H}$ ), le carbone ( $^{13}\text{C}$ ) et le phosphore ( $^{31}\text{P}$ ).

##### RMN du proton ( $^1\text{H}$ )

L'analyse d'un spectre RMN  $^1\text{H}$  permet de consolider les données structurales obtenues par infrarouge et d'attribuer chaque signal à un type d'hydrogène présent dans la molécule à identifier. L'attribution des signaux est effectuée grâce à des tables de la littérature et par comparaison avec les spectres des réactifs de synthèse. La RMN du proton permet de valider le bon fonctionnement d'une étape réactionnelle assez rapidement.

##### RMN du carbone ( $^{13}\text{C}$ )

L'analyse d'un spectre RMN  $^{13}\text{C}$  repose sur le même principe mais pour l'identification des carbones. Elle a été utilisée durant cette thèse pour confirmer les structures proposées suite aux analyses IR et RMN  $^1\text{H}$ .

#### RMN du phosphore ( $^{31}\text{P}$ )

L'analyse d'un spectre RMN du phosphore permet d'évaluer la pureté des composés formés. L'analyse d'un composé doit donner le même nombre de signal sur le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  que le nombre de phosphore présent sur la molécule. Par exemple pour les amidophosphonates un seul signal doit être observé. Des signaux supplémentaires révèlent la présence d'impuretés dans le produit synthétisé.

#### II.3.1.3.3 Spectroscopie RMN des solides

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) avec rotation de l'échantillon (« Magic Angle Spinning (MAS)») est effectué par le Dr Fabio Ziarelli au sein du spectropole de Marseille. La RMN-MAS permet d'apporter des informations sur l'environnement électronique d'un élément atomique défini au sein du matériau et ainsi de déduire la nature et l'abondance des liaisons avec cet élément.

#### RMN-MAS du carbone ( $^{13}\text{C}$ )

Elle permet de mesurer un signal par type de carbone dans le matériau. Comparer les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  du ligand libre et du matériau sur lequel le ligand a été greffé permet de s'assurer que la structure organique n'a pas été dégradée lors du greffage.

#### RMN-MAS du phosphore ( $^{31}\text{P}$ )

Le but de la fonctionnalisation est d'incorporer un composé unique à la surface de la silice. Si le composé organique utilisé lors de la synthèse contient des impuretés alors celles-ci peuvent être greffées à la surface de la silice. Le motif organique peut également subir une dégradation pendant l'étape de couplage peptidique créant ainsi un motif indésirable à la surface de la silice. Dans les deux cas la RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  permet d'évaluer la quantité d'éléments phosphorés indésirables à la surface de la silice. Une grandeur appelé pureté phosphore qui représente la proportion de l'élément phosphoré cible par rapport à la totalité des éléments phosphorés en est déduite.

Cette technique est également utilisée pour évaluer la concentration organique de ligand phosphoré greffé à la surface de la silice (noté  $C_{\text{org}}$ ). Un capillaire scellé contenant une quantité connue d'un composé étalon (acide phosphorique dans notre cas) est introduit dans l'appareil RMN en même temps que le composé à analyser. Un signal proportionnel à la masse de phosphore est obtenu pour le composé étalon et un autre pour le composé à analyser. La masse de phosphore dans le composé étalon étant connu, un simple produit en croix permet de déterminer celle du composé à analyser. Cette masse de phosphore est ensuite reliée à une quantité de ligand par gramme de matériau ou concentration en ligand  $C_{\text{org}}$ .

#### RMN-MAS du silicium ( $^{29}\text{Si}$ )

Elle permet de vérifier que le ligand a bien été greffé à la surface de la silice en observant l'apparition de nouveaux signaux entre le spectre de la silice D60 vierge et celui de la D60 greffée. Ces signaux correspondent à la liaison silicium-carbone formée lors du greffage. Pour une silice vierge seul les signaux propre à l'état de condensation de la silice sont observés (cf. Tableau 8)

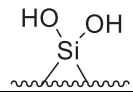
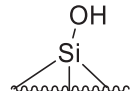
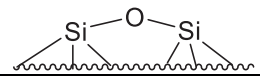
Groupe	Déplacement chimique (ppm)	Intensité
	-91 à -95	faible
	-99 à -103	majoritaire
	-110	majoritaire

Tableau 8 : Déplacement chimique des fonctions de condensation de la silice en RMN-MAS <sup>29</sup>Si

II.3.1.3.4 Analyse d'Adsorption/désorption d'azote des matériaux

L'adsorption/désorption d'azote permet d'accéder aux propriétés structurales d'un solide poreux par la mesure de la quantité de gaz pouvant être adsorbé à la surface et dans les pores de ce solide. De l'azote est injectée à une température proche de sa température de condensation (77K) dans le solide. La quantité de gaz (cm<sup>3</sup>/g) introduite est suivie en fonction de la pression relative appliquée à l'enceinte contenant le solide (P/P<sub>0</sub>). Des méthodes mathématiques permettent ensuite de retrouver les propriétés structurales du solide comme la surface spécifique (méthode BET), le volume poreux et la distribution de taille de pore (méthode BJH).

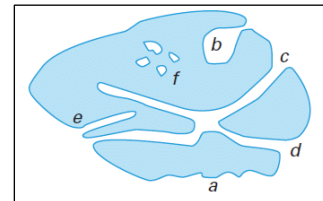


Figure 25 : Représentation d'un matériau poreux. Avec a = irrégularités, b, c, d, e = pore ouverts et f = pore fermés

La surface spécifique d'un matériau correspond à la somme de la surface externe de ce matériau et de la surface interne accessible (pores ouverts, cf. Figure 25).

Sans même utiliser de méthodes mathématiques la forme de l'isotherme d'adsorption - désorption donne des informations sur la nature du matériau [62]. On peut par exemple évaluer la quantité de micropore avec le volume de gaz adsorbé à basse pression. Plus le volume de gaz adsorbé à P/P<sub>0</sub><0.1 est élevé plus la quantité de micropores est importante. De plus l'hystérésis qui existe entre l'adsorption et la désorption est typique des matériaux mésoporeux. Sur la Figure 26, on peut donc identifier un matériau mésoporeux comportant des micropores en faible quantité. L'obtention de données de caractérisation chiffrées se fait par calcul mathématique.

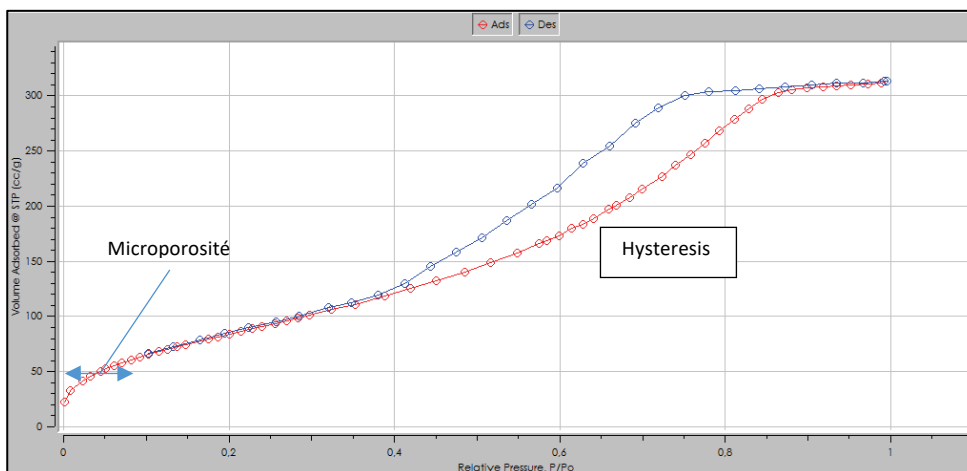


Figure 26 : Exemple d'isotherme d'adsorption (rouge)- désorption (bleu) d'azote sur matériau mésoporeux

II.3.1.3.5 Analyse thermogravimétrique (ATG) des matériaux

L'ATG consiste à faire subir au matériau une rampe de température jusqu'à la dégradation de celui-ci tout en mesurant sa masse. Au cours de cette dégradation différents phénomènes peuvent survenir (déshydratation, réorganisation de la structure, décomposition des espèces organiques, changement d'état...). Les variations de masse au cours de ce processus donnent des indications sur ces différents phénomènes. Pour les matériaux étudiés, seuls deux phénomènes surviennent : la déshydratation avant 200°C et l'oxydation du carbone organique en gaz au-delà de 200°C. L'ATG est donc utilisée pour connaître la quantité de matière organique incorporée à la surface de la silice. Le thermogramme présenté Figure 27 représente la masse d'un matériau hybride en fonction de sa température. Dans ce cas la perte de masse observée entre 200 et 700°C correspond à la dégradation de la matière organique présente à la surface du matériau. En connaissant la masse molaire du composé organique en question il est possible de calculer sa quantité de matière  $n_{org}$  puis la concentration en motif organique sur le matériau  $C_{org}$

$$C_{org} = \frac{n_{org}}{m_{matériaux}} = \frac{m(T_A) - m(T_B)}{M_{org} \cdot m_{matériaux}}$$

Avec  $C_{org}$  : Concentration en molécule organique dans le matériau (en mol/g),  $n_{org}$  : quantité de matière organique dans l'échantillon analysé par ATG (en mol).  $m(T_A)$  et  $m(T_B)$  : masse du composé à la température A et B respectivement (en g),  $M_{org}$  : masse molaire du composé organique introduit sur la silice (g/mol) et  $m_{matériau}$  : la masse de l'échantillon analysé par ATG (en g).

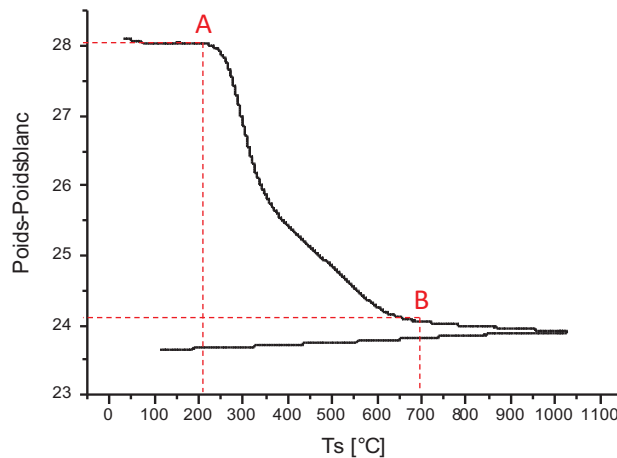


Figure 27 : Thermogramme d'analyse par ATG d'un matériau hybride

Malheureusement, cette technique d'analyse n'est pas utilisable sur les composés contenant du phosphore car lors du processus de chauffage celui-ci forme des composés phosphorés non volatiles qui compliquent le calcul de la concentration en matière organique au sein du matériau (on ne connaît pas la nature des espèces phosphorées créées lors du traitement thermique). Pour ces composés la RMN  $^{31}\text{P}$  sera utilisée.

Si un matériau subit deux étapes successives de fonctionnalisation (pré-greffage + couplage peptidique) une analyse ATG sera effectuée entre les deux étapes pour quantifier la matière introduite à chaque étape.

II.3.1.3.6 Calcul de la densité surfacique en ligand

En faisant l'hypothèse que toutes les molécules de ligand se trouvent à la surface des pores (mésopores) et se disposent préférentiellement sous forme de monocouche, il est possible de calculer la densité surfacique de molécule organique  $\alpha_{exp}$  au sein de la porosité. Cette grandeur est exprimée en molécules par nanomètre carré.

$$\alpha_{exp} = \frac{C_{org} \aleph_A}{S_{meso-silica} 10^{18}}$$

Avec  $\alpha_{exp}$  : densité surfacique expérimentale (en  $nm^{-2}$ ),  $C_{org}$  : concentration du ligand dans le matériau (en mol/g) ;  $\aleph_A$  : nombre d'Avogadro ;  $S_{BET}$  : surface spécifique BET du support avant fonctionnalisation.

Cette densité surfacique expérimentale peut alors être comparée en première approximation à la densité surfacique maximale théorique  $\alpha_{th}$  et donc par ce biais appréhender l'efficacité du recouvrement de la surface du support par la molécule organique.

Cette densité surfacique maximale théorique ( $\alpha_{th}$ ) se calcule comme proposé par A. Charlot [17] à partir de la surface théorique occupée par chaque molécule ( $A_{th}$ ). Pour cela on considère que la molécule occupe une aire à la surface du matériau égale à celle d'un cercle de diamètre L (largeur de la molécule, cf. Figure 21) estimée par la formule empirique de Tanford [63]. On obtient alors la formule suivante :

$$\alpha_{th} = \frac{1}{A_{th}} = \frac{4}{\pi L^2} \quad \text{avec } L = 0,154 + 0,1265n \text{ [63]}$$

Avec  $\alpha_{th}$  : densité surfacique théorique,  $A_{th}$  : aire théorique projetée de la molécule sur la surface de la silice, L : largeur de la molécule (en nm), et n le nombre de liaison dans la largeur du motif (cf. Figure 21).

Les méthodes présentées dans cette partie seront utilisées pour caractériser les molécules organiques et les matériaux synthétisés.

### II.3.2 Synthèse et caractérisation des ligands organiques

Cette partie présente la synthèse et la caractérisation des ligands Apo, Opp, Apa et Opa.

#### II.3.2.1 Amidophosphonates (Apo)

La synthèse des motifs amidophosphonates (fonction de greffage comprise) est réalisée en 4 étapes. Le motif organique final comporte un amide tertiaire, un phosphonate mono-saponifié et une fonction acide carboxylique utilisée pour le greffage sur la silice (en vert sur la Figure 28). Pour former l'amide une réaction d'addition d'une amine secondaire (**A**) sur chlorure de 2-chloroacéthyle (**B**) est effectuée en présence de triéthylamine. Puis une réaction entre le 2-chloro-amide formé (**C**) et une trialkylphosphite (**D**) donne l'amidophosphonate (**E**). Les étapes suivantes servent à ajouter au motif amidophosphonate la fonction de greffage. L'amidophosphonate (**E**) réagit avec un 2-halogénoacetate d'éthyle (**F**) en présence d'hydrure de sodium pour former un pont de greffage avec une extrémité ester. La dernière étape consiste à mono-saponifier le phosphonate et l'ester de greffage. La monosaponification est faite sous micro-ondes dans l'éthanol en présence de potasse. Le composé (**H**) est ainsi formé. Après purification et caractérisations il pourra être greffé sur le solide. Le schéma réactionnel est présenté sur la Figure 28 et le protocole complet de cette synthèse est décrit en Annexe 1.



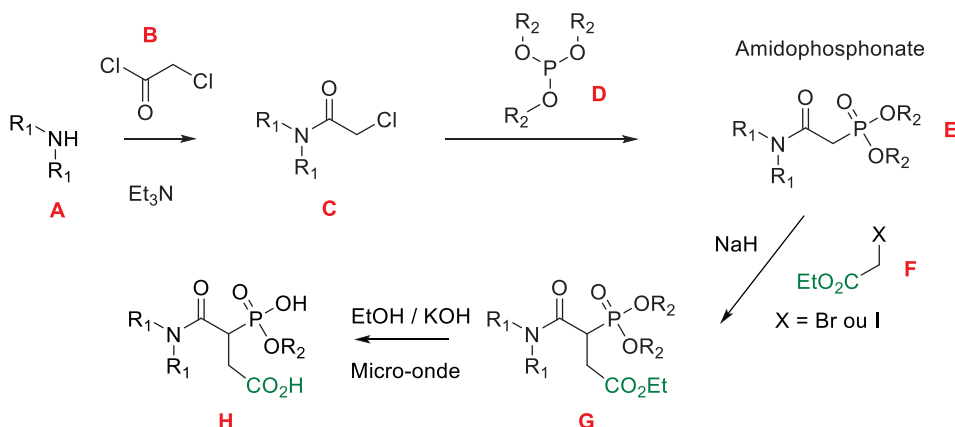


Figure 28 : Schéma de synthèse des ligands pour matériaux greffés amidophosphonate (fonction de greffage en vert) [5, 6]. Avec  $R_1$ =éthyle,  $R_2$ =butyle.

Dans notre cas le groupement  $R_1$  est un éthyle et le groupement  $R_2$  un butyle. Le composé (E) est appelé Apo(D) en référence à la molécule TR(D) étudiée dans la thèse d'A. Charlot [17].

A chaque étape de synthèse les composés organiques obtenus sont analysés par spectroscopie infrarouge et par RMN liquide du proton, du carbone et du phosphore ; pour s'assurer de l'obtention de la molécule souhaitée et pour évaluer sa pureté.

### Spectroscopie IR

La Figure 29 montre les spectres Infrarouges pour les composés formés lors des trois premières étapes de la synthèse du motif amidophosphonate.

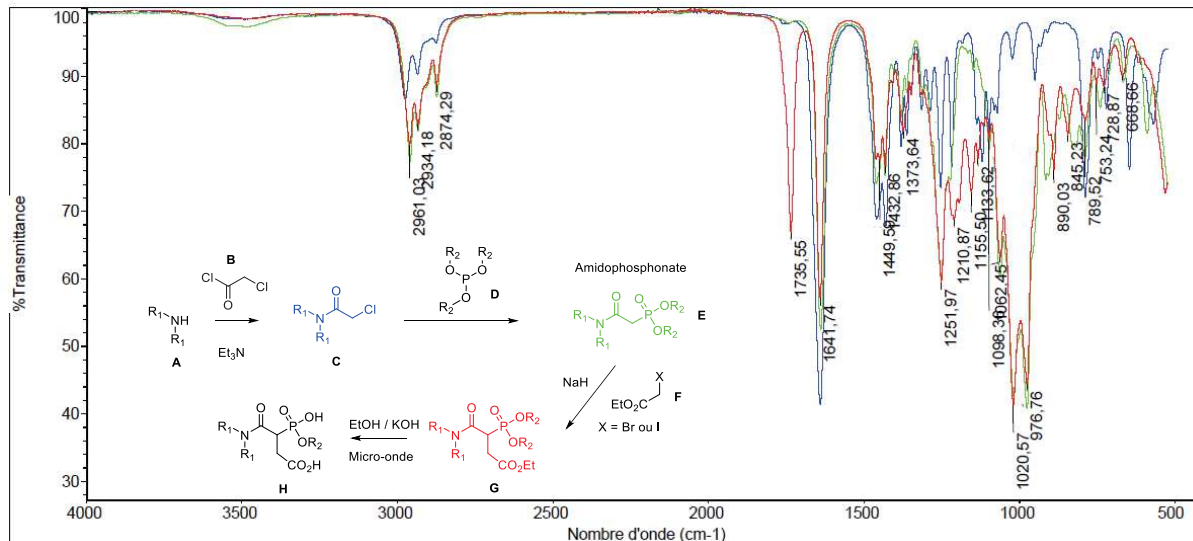


Figure 29 : Superposition des spectres infrarouge des composés formés lors des trois premières étapes de la synthèse de matériaux type Amidophosphonate (composé C en bleu, E en vert (Apo(D)) et G en rouge). Avec  $R_1$  = éthyle et  $R_2$ =butyle.

Pour le composé C (en bleu) le pic à  $1641\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de la liaison carbonyle de l'amide on retrouve ce même pic sur les composés E (en vert) et G (en rouge). Lors de la synthèse du composé E on voit un double signal large supplémentaire vers  $1000\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison phosphore oxygène P-O de du phosphonate. Ce signal est également présent sur le spectre du composé G. Enfin un autre signal correspondant à une fonction carbonyle à  $1735\text{ cm}^{-1}$  est observé lors de l'étape d'ajout du pont de greffage qui donne le composé G. Ce signal correspond à la vibration de la liaison carbonyle de l'ester éthylique.

**RMN**

Le spectre RMN du proton permet d'identifier les motifs amidophosphonates. L'attribution de chaque signal à un type d'hydrogène est illustrée sur la Figure 30, et confirme l'obtention de l'amidophosphonate Apo(D).

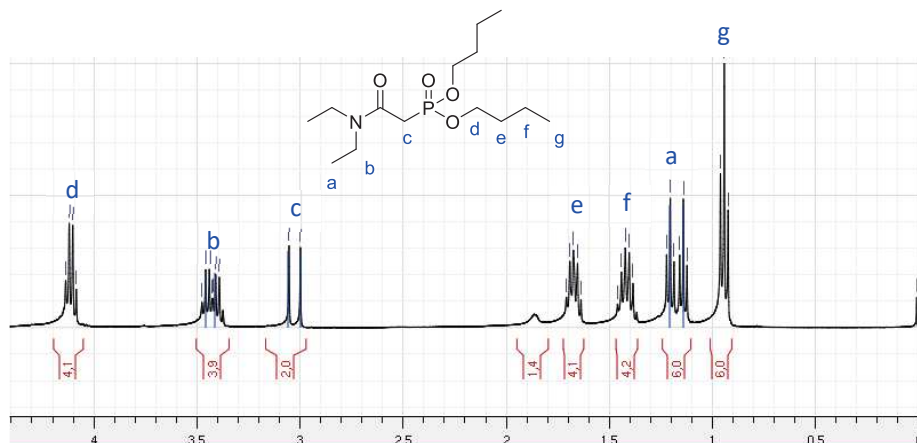


Figure 30 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de Apo(D)

La RMN du proton permet également de suivre les différentes étapes réactionnelles. Ainsi lors de l'étape de l'ajout du pont de greffage, la RMN permet clairement d'observer la diminution du nombre d'hydrogène (en rouge) sur le carbone entre l'amide et le phosphonate. Les spectres RMN proton des composés E (en haut) et G (en bas) sont représentés sur la Figure 31.

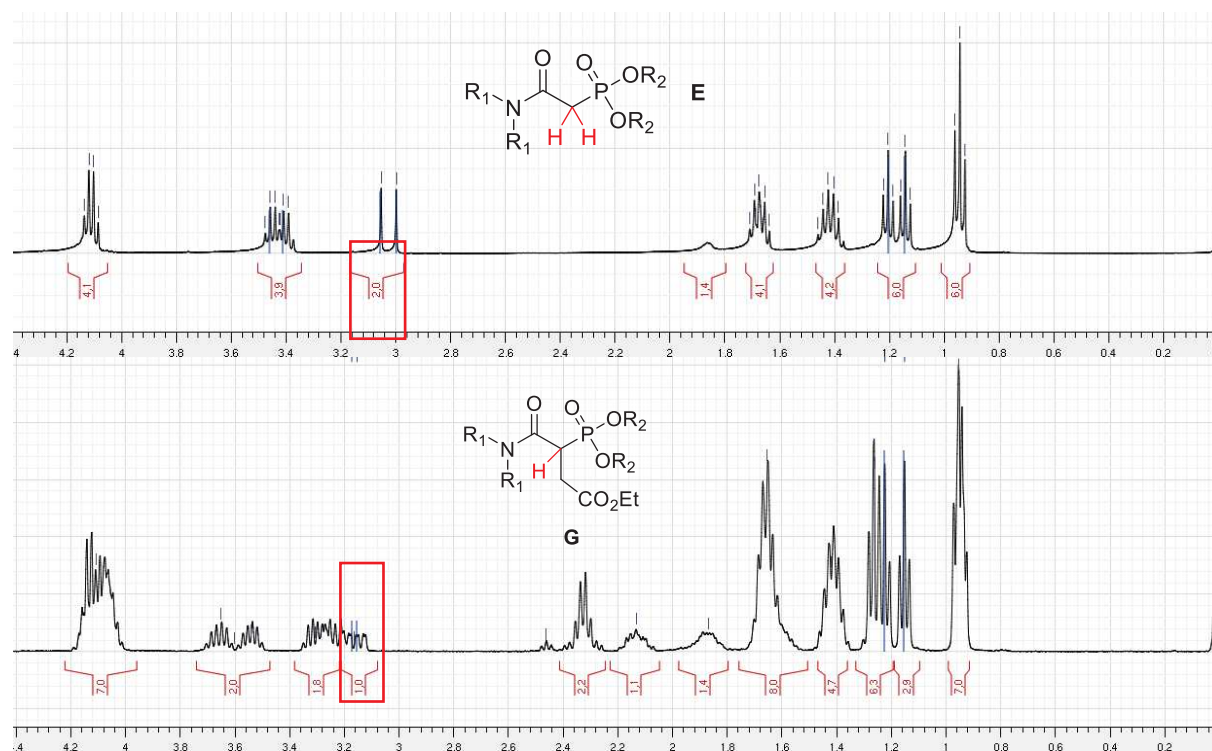


Figure 31 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  des composés E (en haut) et G (en bas) illustrant la diminution du nombre d'hydrogène lors de l'ajout du pont de greffage. Avec  $R_1$ =éthyle,  $R_2$ =butyle

Pour le composé **E**, le signal intègre à une valeur de 2 alors que pour le composé **H** l'intégration est de 1. On a donc bien une substitution d'un hydrogène par un carbone. La réaction d'addition du pont de greffage a donc bien eu lieu.

Le pic correspondant à ce type d'hydrogène est identifié aisément puisque qu'un couplage a lieu avec le phosphore ce qui provoque le doublement du signal.

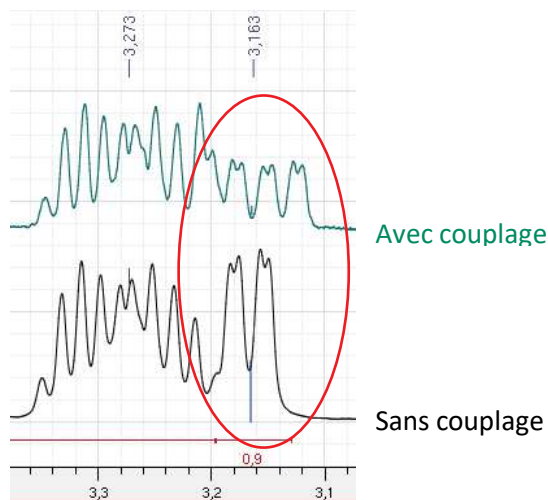


Figure 32 : Illustration du dédoublement du signal dû au couplage proton-phosphore en RMN  $^1\text{H}$

L'analyse des spectres obtenus par RMN  $^1\text{H}$  permet également de suivre la réaction de saponification. Lors de cette réaction deux groupements O-Alkyle sont transformés en OH provoquant l'apparition de deux nouveaux signaux hydrogène (Figure 33, en rouge) avec un déplacement chimique très élevé compte tenu de l'électronégativité de l'oxygène. Ces signaux peuvent ne pas être observés lorsque le proton de l'alcool est échangé avec le deutérium du  $\text{CDCl}_3$  (solvant). La diminution du nombre d'hydrogène appartenant aux groupements Alkyles (Figure 33, en bleu) est également observée. La Figure 33 présente les spectres RMN proton des composés **G** (en haut) et **H** (en bas).

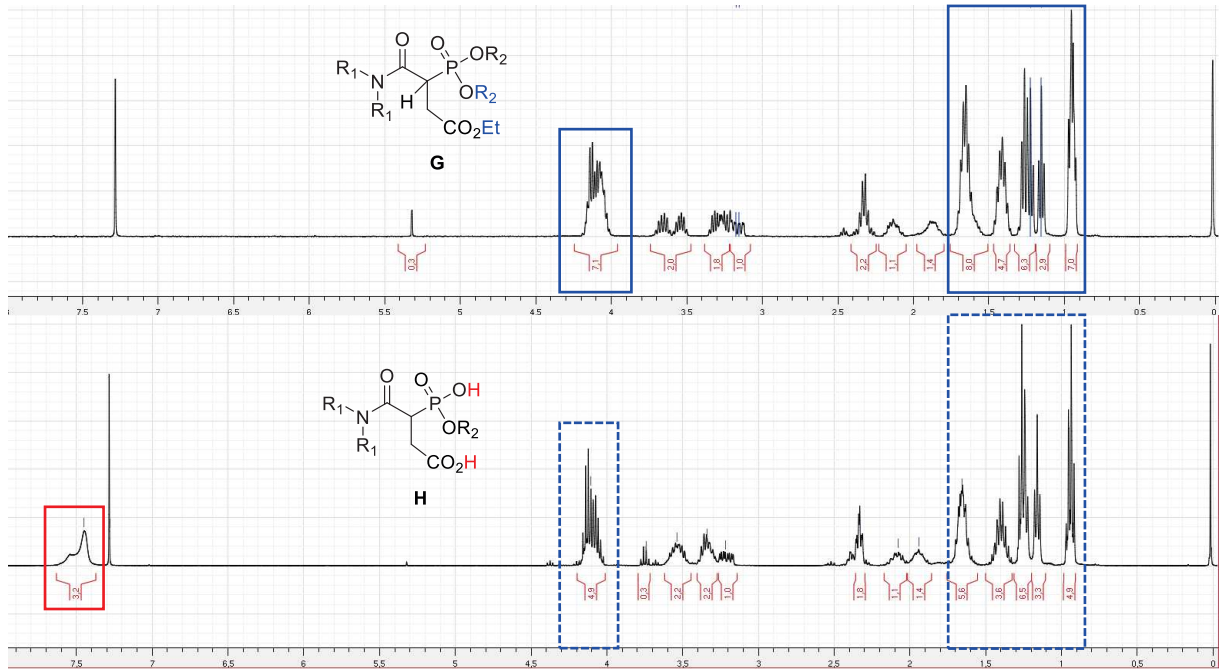


Figure 33 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  des composés G (en haut) et H (en bas) illustrant les modifications du à la saponification. Avec  $R_1$ =éthyle,  $R_2$ =butyle

L'intégration des signaux de 0,5 ppm à 4,5 ppm correspondant aux hydrogènes alkyle pour un composé non saponifié (composé G) est de 45,56, après saponification ce signal est de seulement 38,5 (composé H). Le nombre de chaîne alkyle a donc bien diminué. Le signal large à 7,5 ppm indique que les alkyles ont été remplacé par des hydrogènes. Un doublement de ce signal est observé ce qui suppose que les deux hydrogènes n'ont pas le même environnement. En effet l'un provient de l'acide phosphonique (phosphonate mono-saponifié) et l'autre provient de l'acide carboxylique. L'ensemble observations indique que la saponification a bien été effectuée

La Figure 34 représente les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  des composés E (en noir), G (en vert) et H (en rouge). Le déplacement chimique du signal du phosphore évolue au fil de la synthèse montrant le bon déroulement de la synthèse. Le spectre du composé H permet de détecter la présence d'impureté.

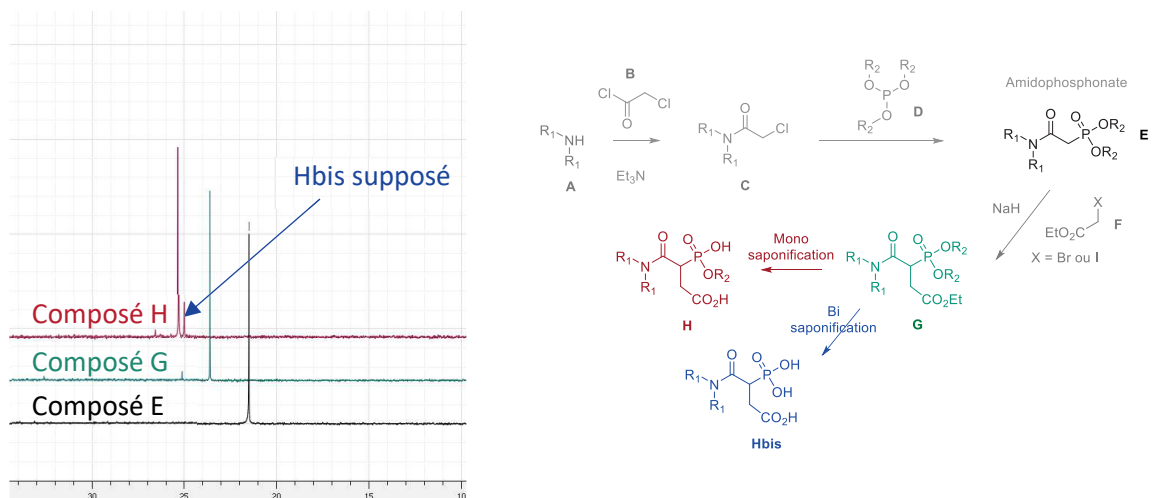


Figure 34 : Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  des composés E, G et H (A gauche). Schéma de synthèse des amidophosphonates illustrant la formation d'un composé bi-saponifié (en bleu) indésirable. Avec  $R_1$ =éthyle,  $R_2$ =butyle (A droite)

Chacun des spectres comporte un pic très majoritaire qui correspond au composé cible (identifié par IR et RMN  $^1\text{H}$ ). Sur les spectres des composé G et H des pics supplémentaires considérés comme négligeables car inférieurs à 5% du pic principal sont également observés. Néanmoins le pic présent à droite du pic principal pour le composé H ne peut pas être considéré comme négligeable. Compte tenu de sa proximité avec le pic principal il pourrait s'agir du composé Bi-saponifié H bis formé lorsque la réaction de saponification se poursuit trop longtemps (en bleu sur la Figure 34).

La Figure 35 présente le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du composé final H, confirmant l'obtention du produit voulu.

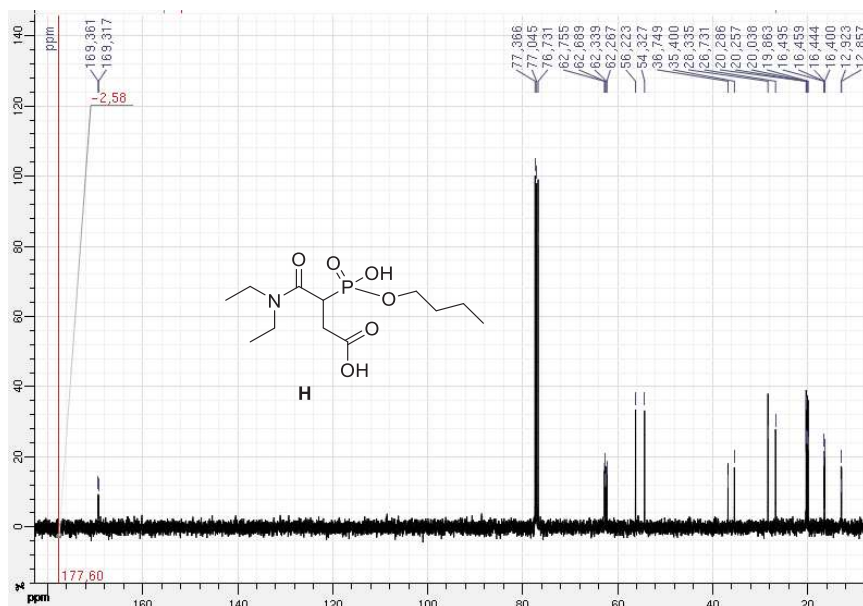


Figure 35 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du composé H, Apo(D)@COOH

### II.3.2.2 Oxydes de phosphine phosphonate (Opp)

L'oxyde de phosphine phosphonate est synthétisé en 5 étapes successives. La première étape consiste à faire réagir la di-butyle phosphite avec l'acétaldéhyde pour obtenir le composé (A) comportant une fonction alcool. Cette fonction est ensuite transformée en chlorure par l'action du pentachlorure de phosphore (B) pour ensuite effectuer l'addition de la tributylphosphite (C). L'oxyde de phosphine phosphonate (D) est ainsi obtenu. L'addition de la fonction de greffage (en vert sur la Figure 36) et la saponification est faite de la même façon que pour les amidophosphonates (cf. II.3.2.1). Le schéma réactionnel est présenté sur la Figure 36.

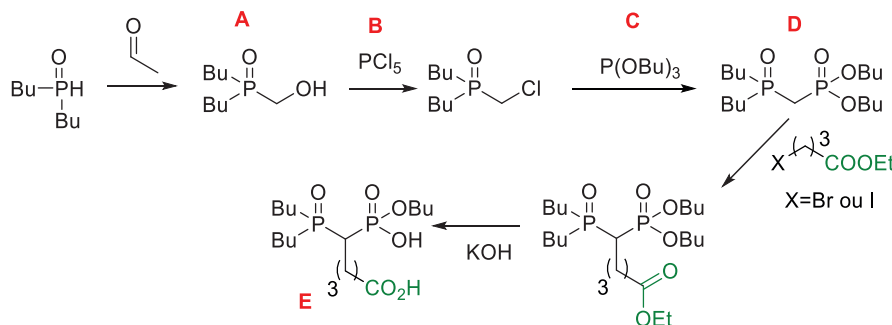


Figure 36 : Schéma de synthèse des matériaux greffés par des oxydes de phosphine phosphonate (Fonction de greffage en vert)

Comme pour les amidophosphonates, après purification et caractérisation le composé (E) peut être greffé sur le solide.

Entre chaque étape de synthèse les composés organiques formés sont analysés pour s'assurer d'obtenir la molécule souhaitée et pour évaluer la pureté avant de passer à l'étape de synthèse suivante. Les Figure 37, Figure 38 et Figure 39 représentent les spectres RMN  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$  du composé final **E** et confirment l'obtention du produit voulu.

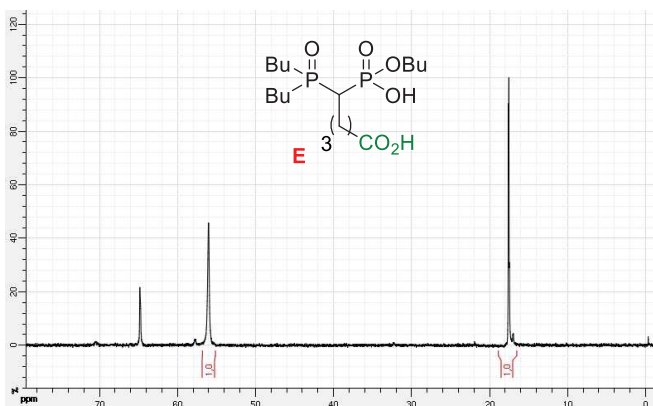


Figure 37 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du composé E, Opp@COOH. Présence d'une impureté à 65 ppm

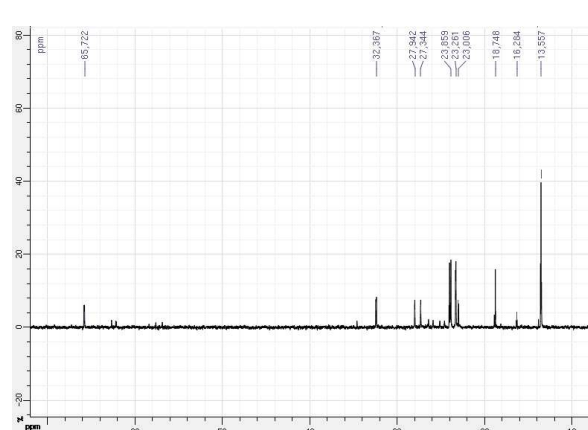


Figure 38 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du composé E, Opp@COOH

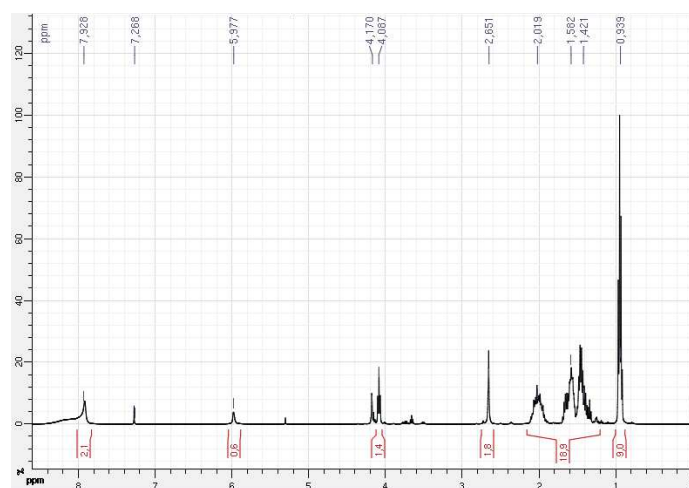


Figure 39 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé E, Opp@COOH

### II.3.2.3 Amidophosphates (Apa)

Initialement pensée pour obtenir des motifs cétophosphonate, la synthèse du motif amidophosphate comporte 2 étapes à partir du 4-chloroacetoacetate d'éthyle commercial (A). L'addition de triéthylphosphite (B) puis une saponification par la soude donne le composé (C). L'amidophosphate est obtenu après l'étape de greffage par couplage peptidique décrit dans le paragraphe traitant de la fonctionnalisation (cf. II.3.3.1). Le schéma réactionnel est présenté en Figure 40.

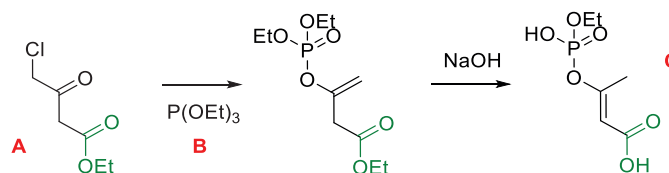


Figure 40 : Schéma de synthèse des matériaux greffés amidophosphate (Fonction de greffage en vert).



Les Figure 41, Figure 42 et Figure 43 représentent les spectres RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$  du composé final C et confirme l'obtention du produit voulu.

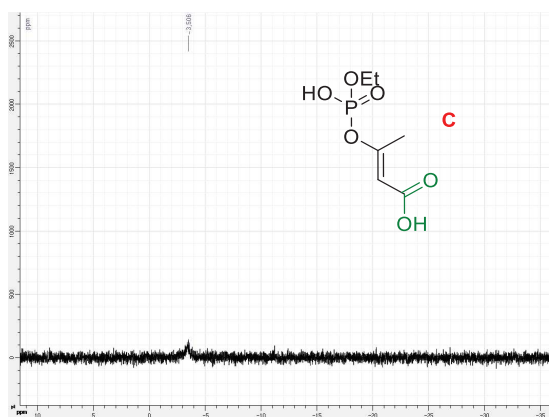


Figure 41 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du composé E, Apa@COOH

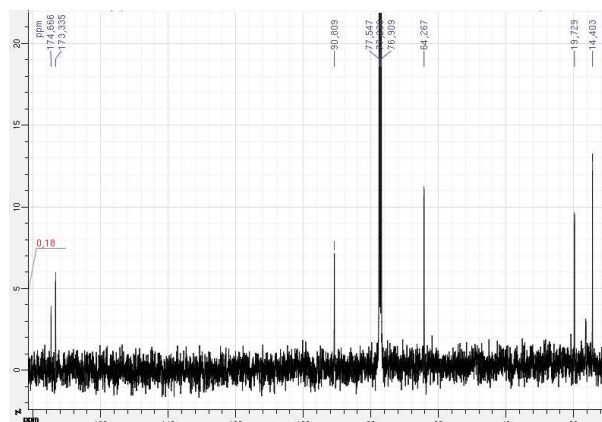


Figure 42 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du composé E, Apa@COOH

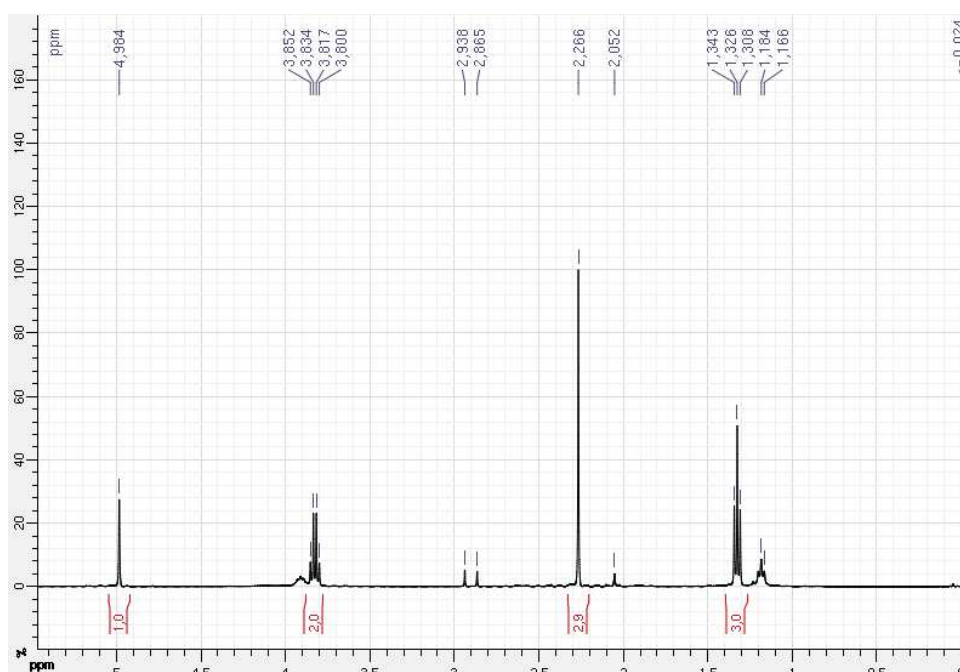


Figure 43 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé E, Apa@COOH

#### II.3.2.4 Oxydes de phosphine amine (Opa)

Pour former l'oxyde de phosphine amine, aucune étape préalable de synthèse organique n'est nécessaire. Le composé est formé pendant l'étape de greffage sur support solide à partir de l'oxyde de dibutylphosphine, de 3-methylbutanal, d'acide 4-methylbenzenesulfonique dans le toluène. Tous ces composés étant commerciaux aucune étape de synthèse organique de laboratoire n'est nécessaire. La formation du matériau sera détaillée dans le paragraphe traitant de la synthèse des matériaux (cf. II.3.3.1.2.2).

### II.3.3 Synthèse et caractérisation des matériaux

#### II.3.3.1 Greffage

Comme expliqué dans la partie méthodologie (cf. paragraphe II.3.1), la méthode ship in the bottle en deux étapes est utilisée pour obtenir les matériaux finaux. Un pré-greffage de la silice pour obtenir le point d'accroche sur la charpente sera effectué dans un premier temps puis un couplage peptidique entre la surface du matériau pré-greffé et le ligand dans un deuxième temps.

##### II.3.3.1.1 Pré-greffage

Le couplage peptidique est une réaction empruntée de la chimie du vivant qui consiste à faire une addition-élimination d'une amine sur un acide carboxylique formant ainsi un amide. La réaction est représentée sur la Figure 44.

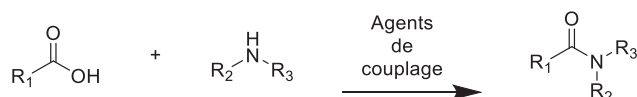


Figure 44 : Réaction de couplage peptidique. Avec R1, R2 = Alk et R3 = Alk ou H

Dans le cas de la fonctionnalisation d'un support solide, l'acide carboxylique est la fonction de greffage présente sur le motif organique. Il faut donc introduire à la surface de la silice une fonction amine pour pouvoir réaliser le couplage.

L'ajout d'une fonction de greffage à la surface de la silice en vue d'une fonctionnalisation par un ligand organique est appelée pré-greffage. Une amine est pré-greffée à la surface de la silice par une réaction de silanisation classique, ici avec l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) pour les matériaux Apo, Opp et Apa ou le N-méthylaminopropyltriéthoxysilane (MAPTES) pour le matériau Opa comme représenté sur la Figure 45.

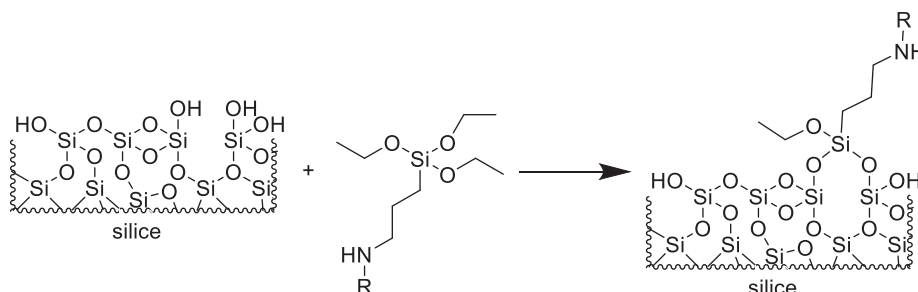


Figure 45 : Silanisation de la silice par l'aminopropyltriéthoxysilane. Avec R = H (APTES) ou Me (MAPTES)

La silice Davisil 60 pré-greffée par une propylamine sera appelée NH<sub>2</sub>@D60 et celle greffée par une N-méthylpropylamine sera NHMe@d60.

##### II.3.3.1.2 Greffage du ligand extractant

Après l'étape de pré-greffage, le greffage du ligand peut être effectué. Cette réaction est effectuée par couplage peptidique pour les Apo, Apa et Opp et par une réaction de Kabachnik–Fields pour les Opa.

###### II.3.3.1.2.1 Couplage peptidique

Le couplage peptidique entre la silice pré-greffée et le ligand est réalisée de la façon suivante : le ligand obtenu à l'issue de la synthèse organique est introduit dans un flacon en verre contenant du tétrahydrofurane (THF), les agents de couplage sont ajoutés (Dicyclohexylcarbodiimide DCC, Hydroxybenzotriazole HOBt, N,N-Diisopropyléthylamine DIPEA), puis la silice pré-greffé NH<sub>2</sub>@D60 en



suspension dans le THF. Le flacon est fermé hermétiquement et mis sous agitation non intrusive (pour préserver la structure de la silice) pendant 2 jours. Une fois la réaction terminée le milieu réactionnel est trouble et plus épais.

La réaction est représentée pour chacun des différents motifs organiques sur la Figure 46.

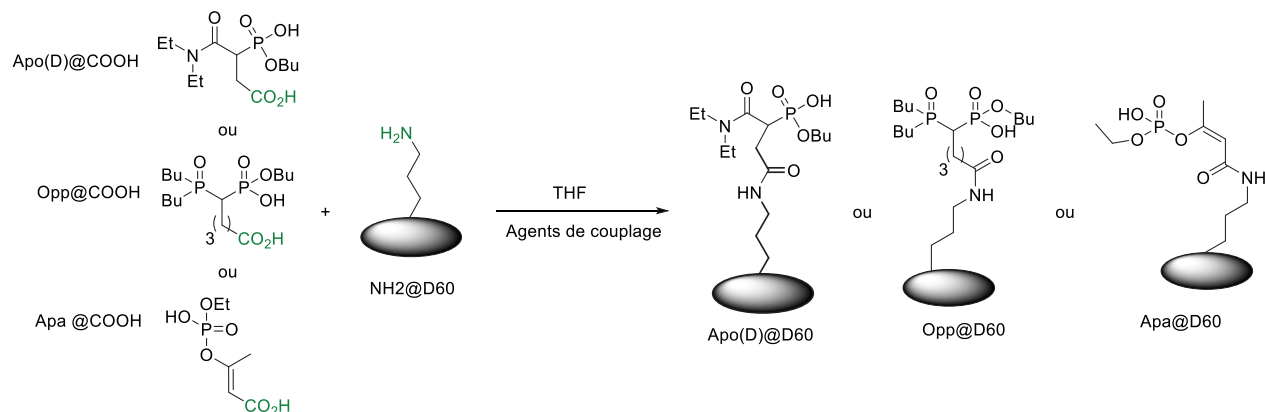


Figure 46 : Réaction de couplage peptidique pour le greffage de ligand organique sur silice.

Les trois matériaux synthétisés sont appelés Apo(D)@D60, Opp@D60 et Apa@D60.

#### II.3.3.1.2.2 Réaction de Kabachnik–Fields

La synthèse de matériaux fonctionnalisés par des oxydes de phosphine amine diffère du couplage peptidique classique. Comme précisé dans le paragraphe II.3.2.4 aucune étape préalable de synthèse organique n'est nécessaire. Tous les réactifs utilisés pour procéder à la synthèse sont commerciaux. Seule la silice pré-greffée NHMe@D60 doit être synthétisée. La synthèse passe par une réaction de Kabachnik–Fields entre la silice pré-greffée NHMe@D60, l'oxyde de dibutylphosphine, le 3-methylbutanal et l'acide 4-méthylbenzenesulfonique dans le toluène.

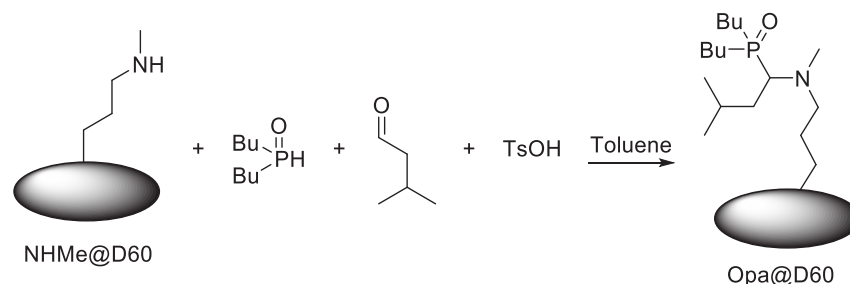


Figure 47 : Schéma de synthèse des matériaux greffés par des oxydes de phosphine amine

Le matériau obtenu est appelé Opa@D60.

#### II.3.3.2 Traitement des matériaux

Au total quatre matériaux sont synthétisés. Après synthèse chaque matériau est lavé afin de retirer tous les résidus de réactif et de solvant. Le traitement se fait en quatre étapes : (1) Le matériau est filtré sur une cartouche de cellulose, (2) puis rincé sur la cartouche avec de l'acétate d'éthyle puis de l'éthanol, (3) Ensuite le matériau est lavé à chaud sur soxlet avec un mélange Dichlorométhane/THF (1/1) pendant 2 jours (4) et séché à l'étuve à 90°C pendant 2 jours.

#### II.3.3.3 Caractérisation des matériaux

Après purification les matériaux sont caractérisés. L'objectif est multiple :

- S'assurer que la synthèse des matériaux a bien été effectuée (greffage efficace, pas de dégradation des motifs organiques)
- Connaître les propriétés du matériau formé (surface spécifique, taille et volume de pore, quantité de ligand incorporé...) afin d'évaluer l'efficacité du greffage et de relier les variations de capacité d'extraction de l'uranium à la structure du matériau.

Les quatre techniques de caractérisation du solide utilisées sont la RMN-MAS du carbone, du phosphore et du silicium, la spectrométrie infrarouge ATR, l'adsorption-désorption d'azote et l'analyse thermogravimétrique, comme décrit précédemment.

#### II.3.3.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La quantité de matière de motif organique est calculée grâce aux mesures de perte de masse par ATG pour les matériaux NH<sub>2</sub>@D60 et NHMe@D60 (composés sans phosphore). La quantité de matière organique est de 0,87 mmol/g pour NH<sub>2</sub>@D60 et de 1,1 mmol/g pour NHMe@D60.

#### II.3.3.3.2 Spectroscopie infrarouge du solide

Techniquement, l'analyse par spectroscopie IR du solide consiste à broyer l'échantillon finement dans un mortier et à placer la poudre obtenue sur un diamant pour effectuer la mesure de la transmittance infrarouge par ATR-FTIR. Au préalable l'acquisition du bruit de fond est effectuée et soustraite au signal de l'échantillon.

##### II.3.3.3.2.1 Silice vierge

Comme expliqué précédemment, la proportion de ligand dans le solide étant assez faible, l'analyse IR sur support à base de silice se révèle moins sensible que pour un composé organique liquide pur. Le signal infrarouge est donc très majoritairement composé de signaux attribués aux liaisons siloxane et silanol de la charpente de la silice. La Figure 48 représente le spectre infrarouge de la silice commerciale D60 vierge et d'une silice vierge type SBA-15 (synthèse de laboratoire).

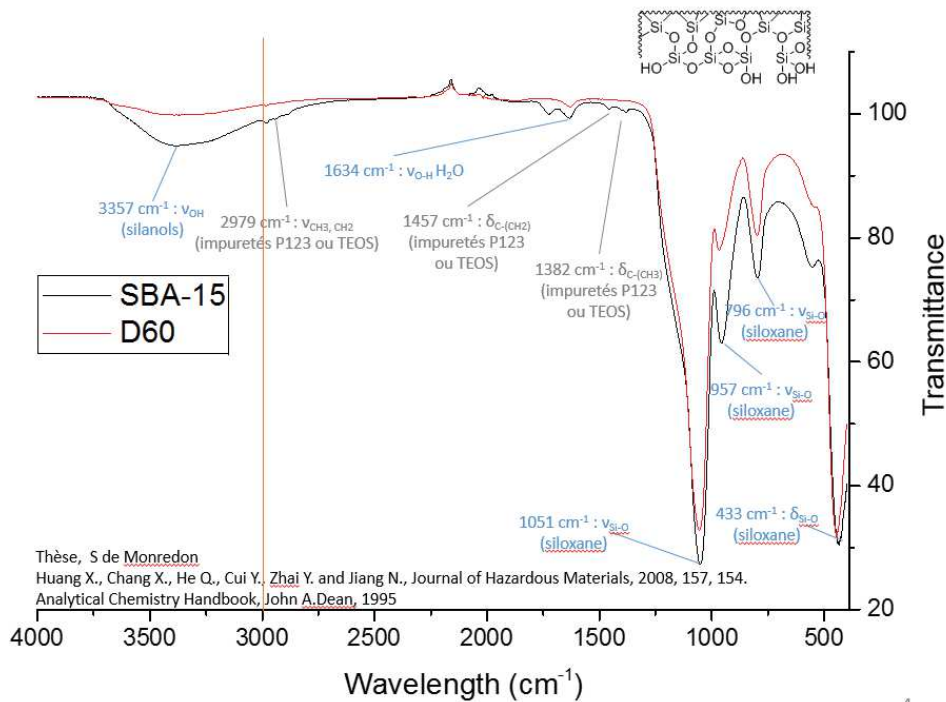


Figure 48 : Spectre infrarouge de la silice D60 et d'une silice synthétisée par co-condensation type SBA-15.

Les signaux attribués à la charpente de la silice sont prédominants dans la zone 400 cm<sup>-1</sup> à 1300 cm<sup>-1</sup> ces signaux varient énormément en fonction de la nature de la silice, de son humidité, de la finesse du

broyage de l'échantillon, etc. Il sera donc impossible de tirer des informations sur la nature des ligands dans cette zone. Les interprétations seront faites sur la plage de longueur d'onde  $1300\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$  après soustraction du spectre de la silice vierge.

### II.3.3.3.2.2 Matériaux pré-greffé

La Figure 48 représente la superposition des spectres IR du matériau pré-greffé  $\text{NH}_2@D60$  (en bleu) et du matériau pré-greffé  $\text{NHMe}@D60$  (en rouge).

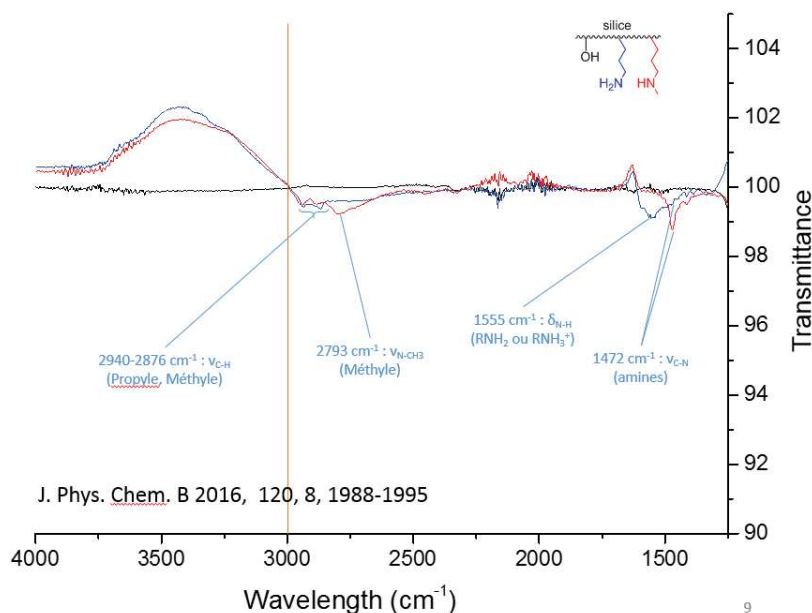


Figure 49: Superposition des spectres IR de la silice D60 (en noir), du matériau pré-greffé  $\text{NH}_2@D60$  (en bleu) et du matériau pré-greffé  $\text{NHMe}@D60$  (en rouge)

La présence des amines secondaires pour le matériau  $\text{NHMe}@D60$  est indiquée par la bande d'absorption de la déformation de la liaison N-H à  $1555\text{ cm}^{-1}$ . Les amines secondaires présentent elles une bande d'adsorption à  $2793\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration de la liaison  $\text{H}_3\text{C-N}$ . Le pré-greffage se révèle donc efficace.

### II.3.3.3.2.3 Matériaux avec ligand

La Figure 50, représente la superposition des spectres IR de la silice D60, du matériau pré-greffé  $\text{NH}_2@D60$  et d'un matériau  $\text{Apo(D)}@D60$ . Les bandes d'absorption des amides ( $1609\text{ cm}^{-1}$  et  $1550\text{ cm}^{-1}$ ) et du phosphonate ( $1644\text{ cm}^{-1}$ ) attestent de la présence de l'amidophosphonate sur le matériau. La bande à  $1550\text{ cm}^{-1}$  indique que l'amidophosphonate est bien greffé à la silice puisque que ce signal correspond à l'amide secondaire formé lors du couplage peptidique. L'augmentation des bandes d'absorption des alkyles (juste en dessous de  $3000\text{ cm}^{-1}$ ) sur ce même spectre (Figure 50, en rouge) par rapport au signal de  $\text{NH}_2@D60$  (en bleu) confirme encore la présence de l' $\text{Apo(D)}$ .

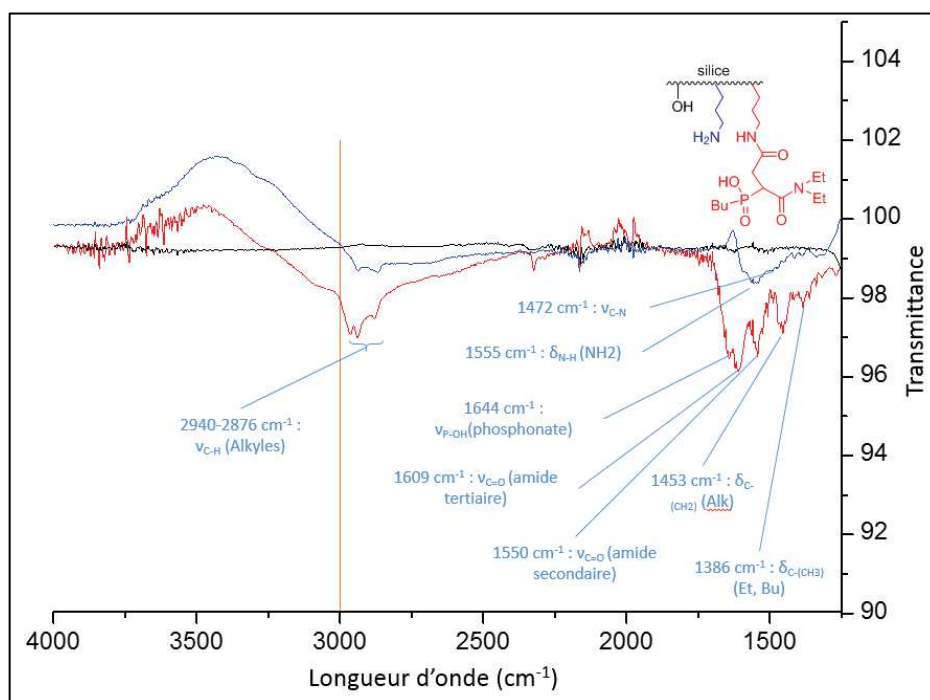


Figure 50 : Superposition des spectres IR de la silice D60 (en noir), du matériau pré-greffé  $\text{NH}_2@D60$  (en bleu) et d'un matériau Apo(D) $@D60$  (en rouge)

La Figure 51 représente la superposition des spectres IR pour les trois autres matériaux avec les différents ligands greffés : Opa@D60 (en bleu), Opp@D60 (en rouge) et Apa@D60 (en noir). Sur le tracé noir apparaissent la bande à  $1603 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique des alcènes conjugués, les bandes du phosphonate et de l'amide secondaire qui démontrent le greffage de l'Apa à la surface de la silice. Le tracé rouge présente la bande de l'amide secondaire de greffage montrant que le ligand Opp a été greffé. Néanmoins le signal étant assez faible, il n'est pas possible d'observer la présence du phosphonate. Le tracé bleu montre la présence d'amine tertiaire avec la bande à  $2793 \text{ cm}^{-1}$  et il est possible de confirmer que cette contribution est due au ligand Opa car les bandes d'absorption des alkyles, juste au-dessous de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , sont plus intenses que pour le matériau pré-greffé type  $\text{NH}_2@D60$ .

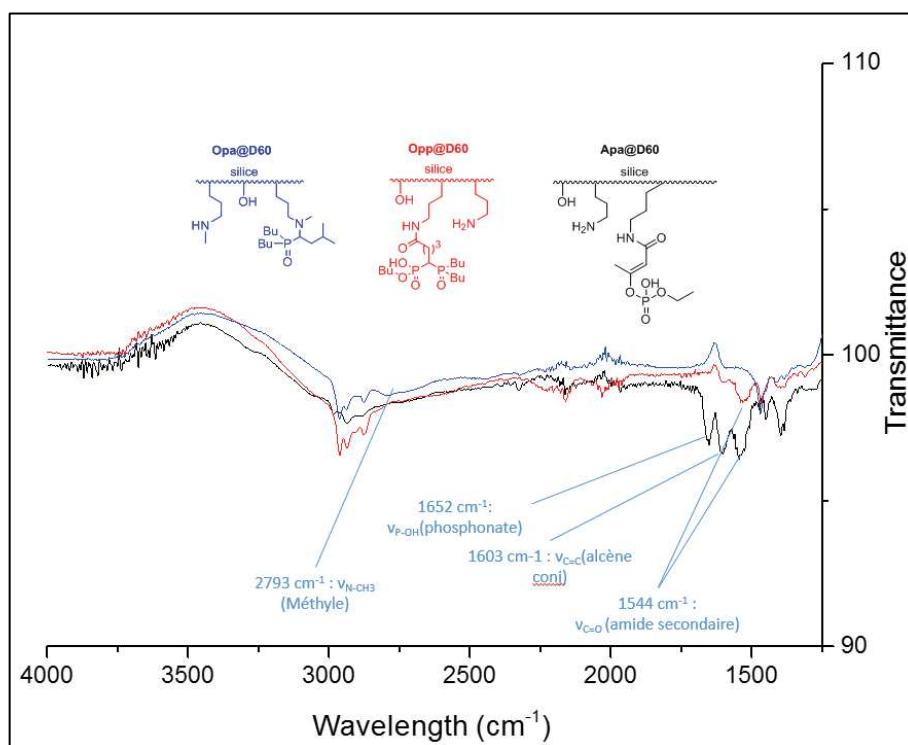


Figure 51 : Superposition des spectres IR du matériau Opa@D60 (en bleu), Opp@D60 (en rouge) et Apa@D60 (en noir)

L'analyse par infrarouge permet donc une première confirmation de la conformité des structures qui est complétée par la RMN du solide.

### II.3.3.3.3 Résonance magnétique nucléaire sur solide

#### II.3.3.3.3.1 RMN-MAS <sup>13</sup>C

La Figure 52 présente un aperçu des spectres RMN <sup>13</sup>C (RMN-MAS pour le solide) d'un ligand amidophosphonate libre (en bas) et du même ligand après greffage sur silice D60 (en haut).

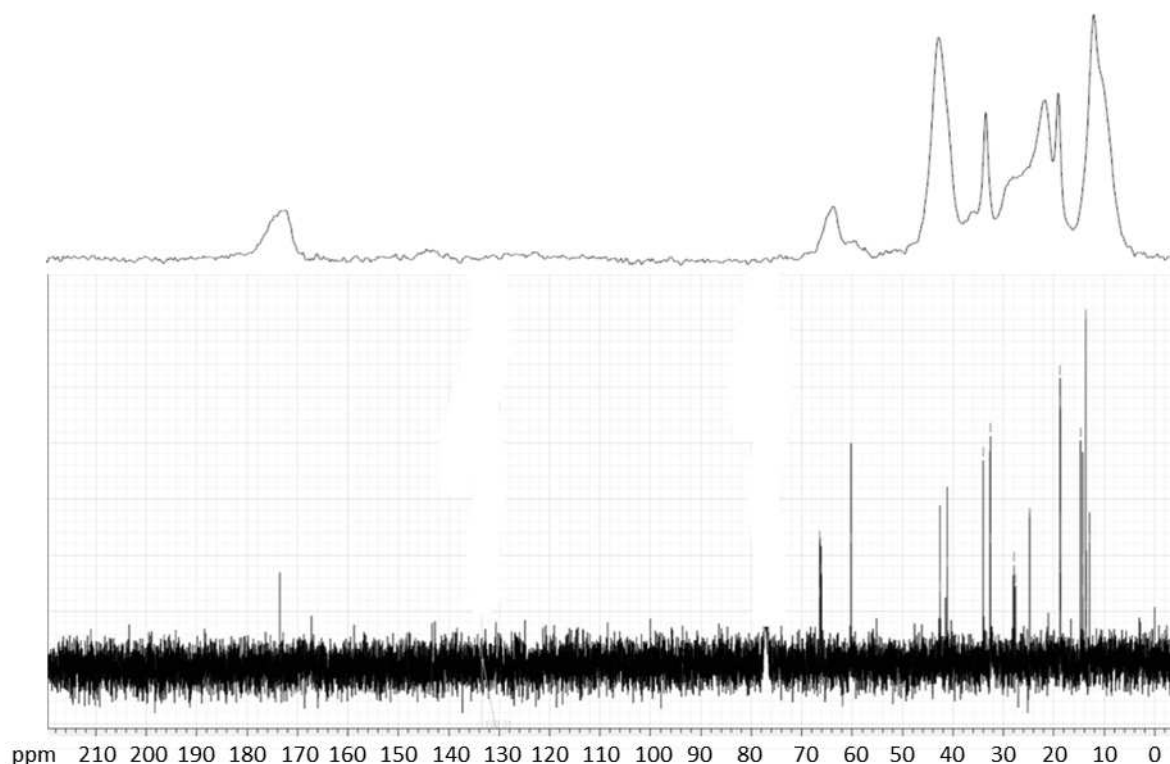


Figure 52 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  d'un amidophosphonate libre (en bas) et Spectre RMN-MAS  $^{13}\text{C}$  du même amidophosphonate greffé (en haut)

Malgré la plus faible résolution de la RMN-MAS par rapport à la RMN liquide, la similarité des spectres laisse penser que le ligand n'a pas été dégradé lors du greffage.

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  des 4 matériaux finaux sont présentés Figure 53, Figure 54, Figure 55 et Figure 56 et confirme l'obtention des matériaux Apo@D60, Opa@d60 et Opp@D60. Concernant le matériau Apa@D60 un grand nombre de pics non attribués subsiste et la comparaison avec le spectre du composé organique avant greffage (cf. Figure 42) présente de grandes différences. La conformité du matériau ne peut donc pas être validée à partir de ces analyses.

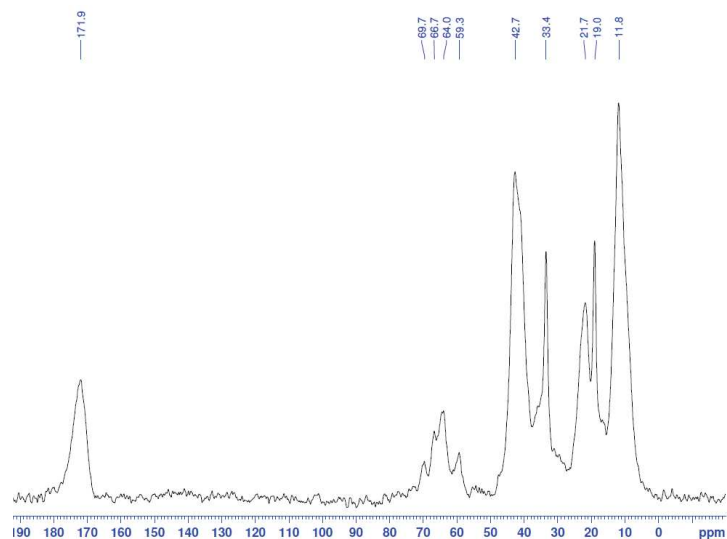


Figure 53 : Spectre RMN-MAS  $^{13}\text{C}$  du composé Apo(D)@D60

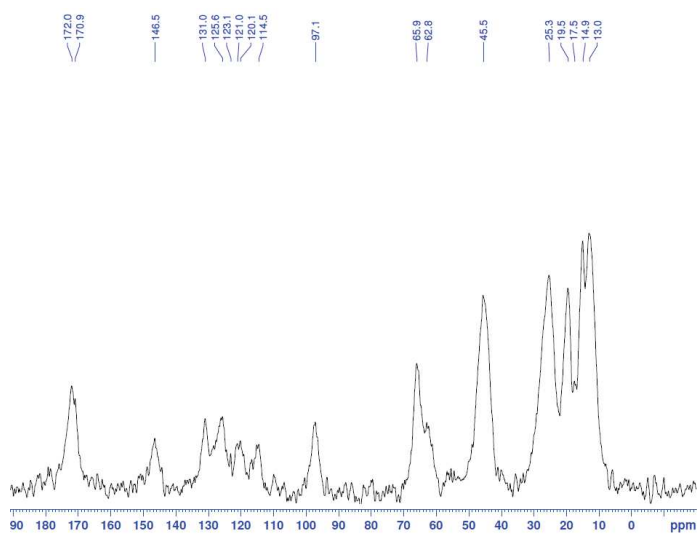


Figure 54 : Spectre RMN-MAS  $^{13}\text{C}$  du composé Apa@D60

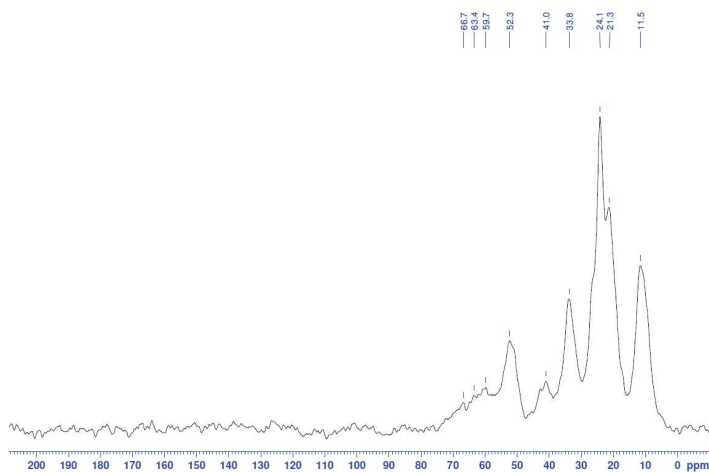


Figure 55 : Spectre RMN-MAS  $^{13}\text{C}$  du composé Opa@D60

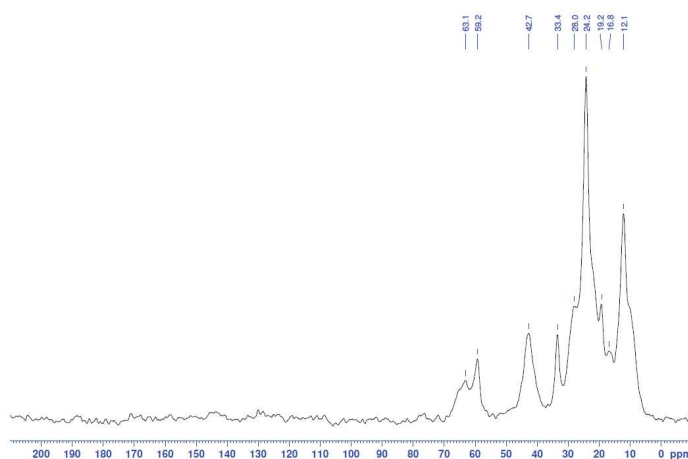


Figure 56 : Spectre RMN-MAS  $^{13}\text{C}$  du composé Opp@D60

### II.3.3.3.2 RMN-MAS $^{31}\text{P}$

Les Figure 57, Figure 58, Figure 59 et Figure 60 représente les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  pour les quatre matériaux finaux.

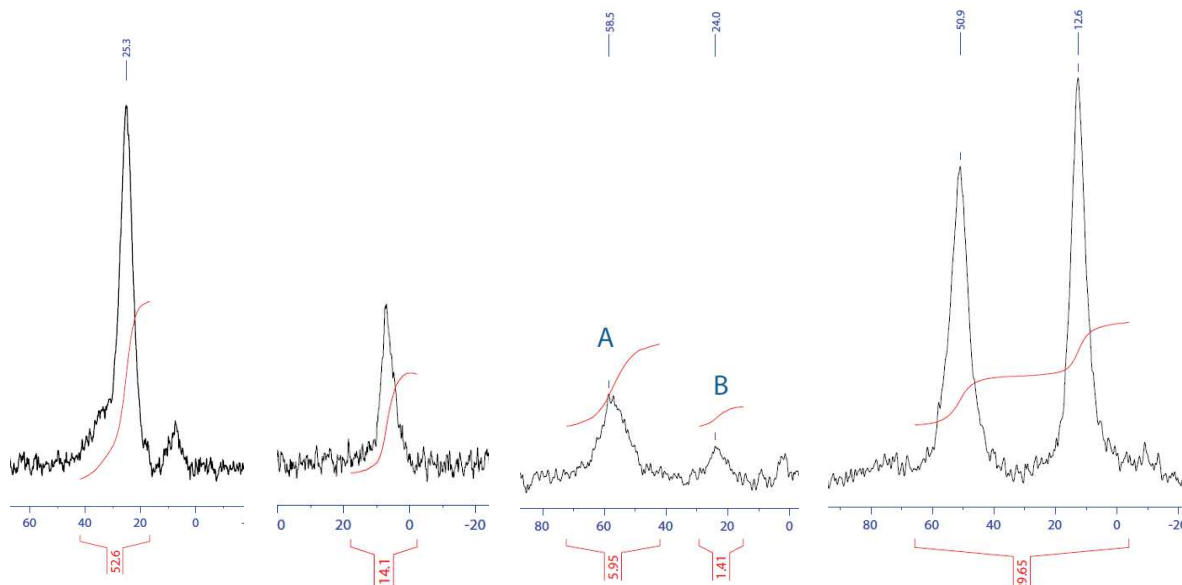


Figure 57 : Spectre RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  du composé Apo(D)@D60

Figure 58 : Spectre RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  du composé Apa@D60

Figure 59 : Spectre RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  du composé Opa@D60. Avec A : signal du phosphore de l'Apa cible, B : signal du phosphore d'une impureté

Figure 60 : Spectre RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  du composé Opp@D60. Le motif organique contient deux phosphores, les deux signaux sont donc attribués à Opp

Le spectre d'Opa@D60 (cf. Figure 59) comporte deux signaux. Le pic A correspond au composé cible (identifié par RMN  $^1\text{H}$  et IR) et le pic B correspond à une impureté comportant un atome de phosphore. Ici les intégrations révèlent la proportion d'amidophosphate cible greffé sur la silice :  $5,95/(5,95+1,41) \times 100 = 80\%$ . On peut donc conclure que 80% des fonctions phosphorées à la surface du matériau correspondent à l'Apa cible.

Les résultats de pureté de tous les composés calculés par cette méthode et les concentrations en ligand greffé sur le support  $C_{\text{org}}$  (mmol/g) (cf. II.3.1.3.3) sont présentés dans le Tableau 9 :

Composé	Pureté RMN $^{31}\text{P}$ (%P)	$C_{\text{org}}$ (mmol/g)
Apo(D)@D60	>95%	0,29
Opp@D60	>95%	0,30
Apa@D60	>95%	0,08
Opa@D60	80%	0,16

Tableau 9 : Pureté des composés greffés par un ligand déterminé par RMN  $^{31}\text{P}$

Les concentrations organiques d'Apo(D)@D60 et Opp@D60 sont très proches en raison de la similarité du motif organique Apo et Opp. Ces concentrations organiques sont plus faibles que la concentration de la fonction de greffage  $\text{NH}_2$ @D60 sur laquelle le couplage peptidique est effectué (0.87 mmol/g, obtenue par ATG) mais reste très bonne compte tenu de l'encombrement de ces deux ligands (plus de 3 ligands par fonction de pré-greffage).

Concernant le matériau Opa@D60, il y a seulement 1 ligand Opa pour 7 fonctions de pré-greffage Hme. Cette faible valeur s'explique sans doute par un faible rendement dû à des conditions de synthèse non optimisées lors de la réaction Kabachnik–Fields.

Pour le matériau Apa@D60 la concentration est encore plus faible. 1 ligand Apa est greffé pour 11 fonctions de pré-greffage  $\text{NH}_2$ . Une mesure de la concentration organique mesurée par ATG sur le



matériau Apa@D60 donne une valeur de 0,36 mmol/g alors que cette valeur devrait être inférieure à celle mesurée en RMN (le phosphore n'est pas dégradé par ATG). Ceci indique que d'autres molécules non-phosphorées sont greffées sur le matériau Apa@D60. Une dégradation d'une partie des ligands Apa peut avoir eu lieu ce qui expliquerait la présence de pics non attribués sur la RMN-MAS  $^{13}\text{C}$  de ce composé (cf. Figure 54). La pureté phosphore de 100% calculée grâce au spectre RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  de ce composé permet d'affirmer que le composé issu de la dégradation de Apa n'est pas phosphoré. La dégradation du ligand aurait lieu lors du couplage peptidique, le composé phosphoré issu de la dégradation serait donc perdu dans le milieu réactionnel du couplage.

Le matériau comporterait donc une faible proportion d'Apa greffés et une majorité du composé non phosphoré issu de la dégradation d'Apa. La Figure 61 illustre l'hypothèse de dégradation du motif Apa.

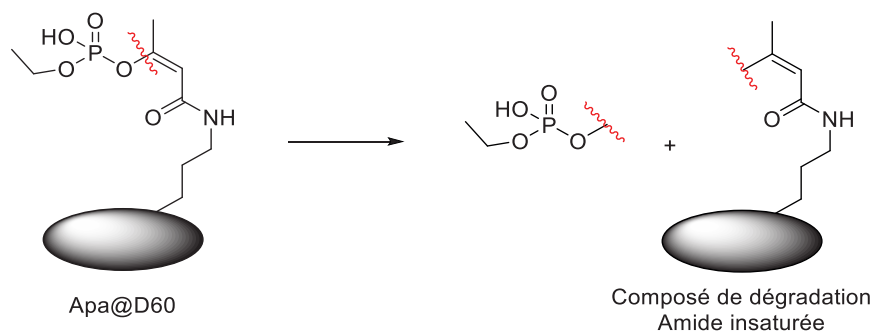


Figure 61 : Hypothèse de dégradation du ligand Apa sur silice.

Compte tenu des très faibles quantités organiques de ligand Opa et Apa incorporée sur les matériaux Opa@D60 et Apa@D60 et de la possible dégradation des ligands Apa, l'efficacité de ces ligands pour l'extraction de l'uranium sera difficilement caractérisable.

#### II.3.3.3.3 RMN-MAS $^{29}\text{Si}$

En comparant le spectre de la silice vierge (cf. Figure 62 en trait noir) à celui d'une silice ayant subi une étape de greffage (cf. Figure 62 en trait rouge) de nouveaux signaux qui correspondent aux atomes de silicium liés au ligand organique (-75 à -50 ppm) peuvent être observés et permettent de confirmer le greffage.

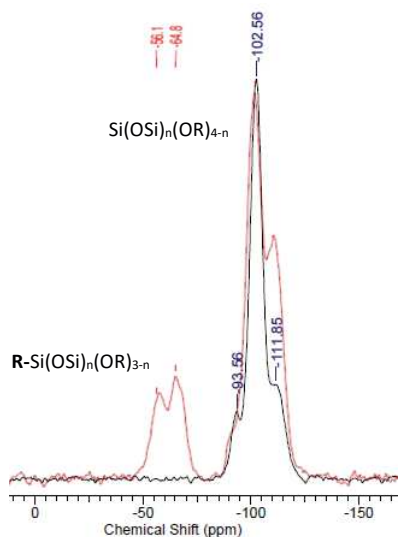


Figure 62 : Spectre RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  d'une silice D60 vierge (en noir) et d'une silice D60 greffée par un amidophosphonate (en rouge).

La confirmation du greffage a été effectuée pour tous les matériaux, les spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  sont présentés en Figure 63, Figure 64, Figure 65 et Figure 66

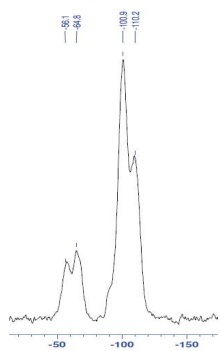


Figure 63 : Spectre RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  de Apo(D)@D60

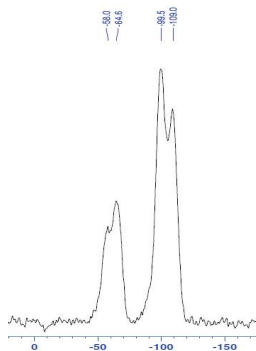


Figure 64 : Spectre RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  de Apa@D60

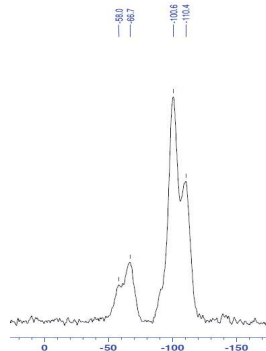


Figure 65 : Spectre RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  de Opa@D60

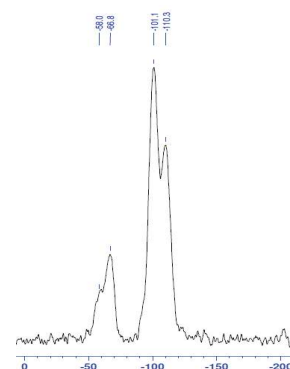


Figure 66 : Spectre RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  de Opp@D60

#### II.3.3.3.4 Adsorption - Désorption d'azote

L'analyse par Adsorption - Désorption d'azote permet d'obtenir la surface spécifique, le volume poreux total, et la distribution de taille de pore des matériaux.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des quatre matériaux finaux et leurs matériaux précurseurs sont représentés en Figure 67, Figure 68, Figure 69 et Figure 70.

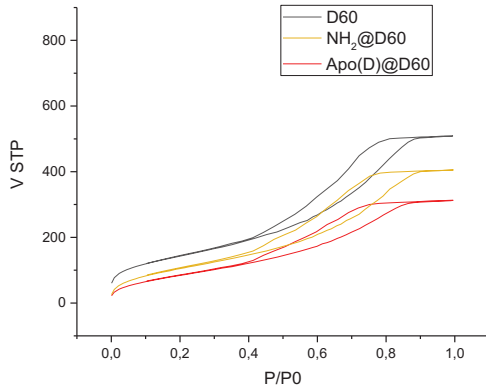


Figure 67 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de D60, NH<sub>2</sub>@D60 et Apo(D)@60.

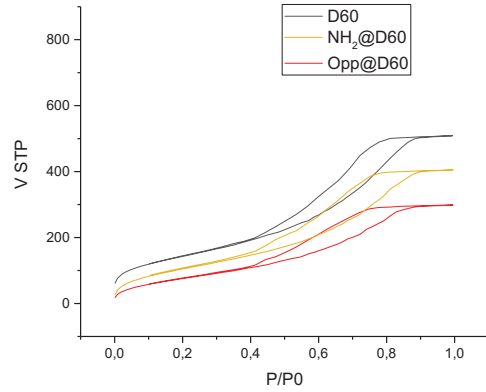


Figure 68 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de D60, NH<sub>2</sub>@D60 et Opp@D60

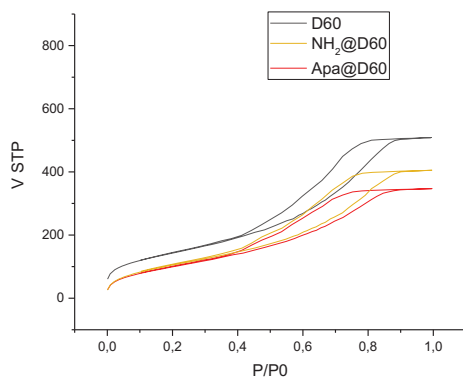


Figure 69 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de D60, NH<sub>2</sub>@D60 et Apa@D60

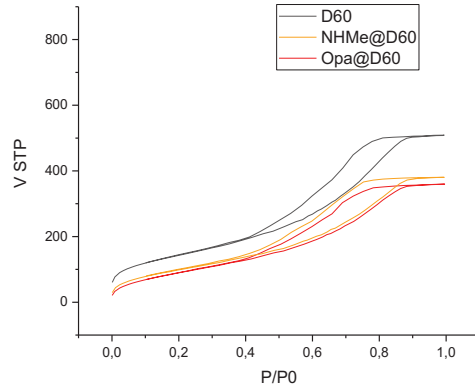


Figure 70 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de D60, NHMe@D60 et Opa@60.

L'hystérisis sur chaque isotherme montre que tous les matériaux sont mésoporeux. Une première diminution du volume de pore lors du pré-greffage est observée puis une seconde lors de l'incorporation du ligand.

La Figure 71 représente le volume poreux total et la surface spécifique pour chaque matériau. Ces deux grandeurs évoluent globalement de la même façon puisqu'une réduction du volume de pore provoque généralement la diminution de la surface du pore et donc de la surface spécifique. La réduction de la taille de pore au fur et à mesure de la synthèse du matériau est illustrée sur la Figure 72.

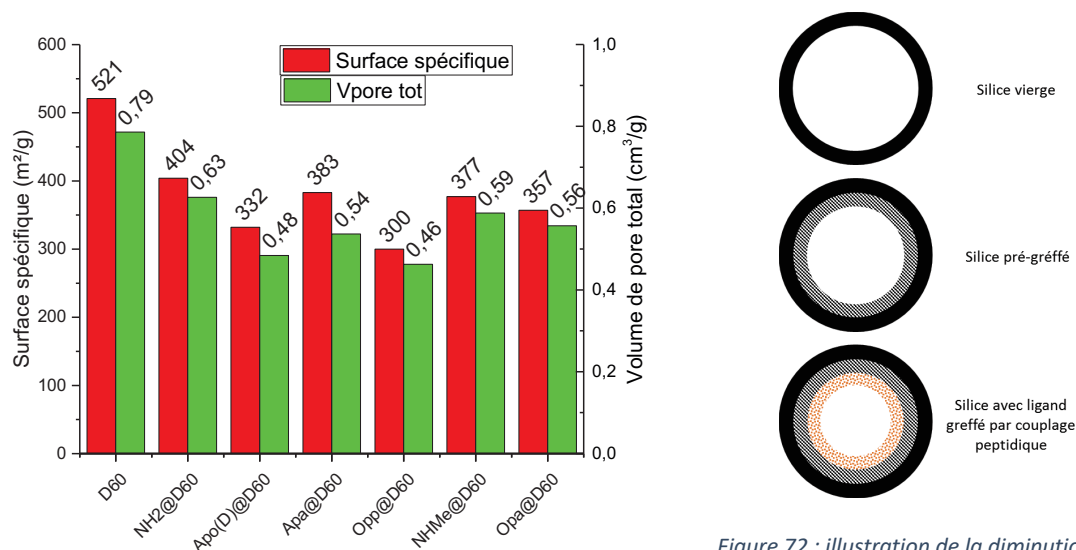


Figure 71 : Surface spécifique et volume de pore total des matériaux

Figure 72 : illustration de la diminution de la taille de pore lors des différentes étapes de la fonctionnalisation

La Figure 71 montre que la variation entre le volume de pore de la silice D60 et le matériau pré-greffé NH<sub>2</sub>@D60 est de 0,16 cm<sup>3</sup>/g contre 0,2 cm<sup>3</sup>/g pour NHMe@D60. Cette différence observée s'explique par le fait que la concentration de matière organique greffée est plus grande pour NHMe@D60 que pour NH<sub>2</sub>@D60 (1,1 et 0,87 mmol/g respectivement).

Pour le matériau Apa@D60, malgré un taux de greffage RMN très faible (0,08 mmol/g), une diminution significative du volume poreux est observé lors du couplage peptidique (0,09 cm<sup>3</sup>/g soit 25% du volume initial) cette observation confirme l'hypothèse émise dans le paragraphe II.3.3.3.2 qui supposait qu'une espèce organique autre que l'Apa était greffée sur la surface du matériau.

La faible diminution du volume poreux pour le matériau Opa@D60 est attribuée à la faible concentration organique de ligand Opa (0,16 mmol/g) et à la petite taille de la molécule.

Les figures Figure 73, Figure 74, Figure 75 et Figure 76 représentent les distributions de taille de pore pour les 4 matériaux finaux, de la silice D60 et du matériau pré-greffé associé.

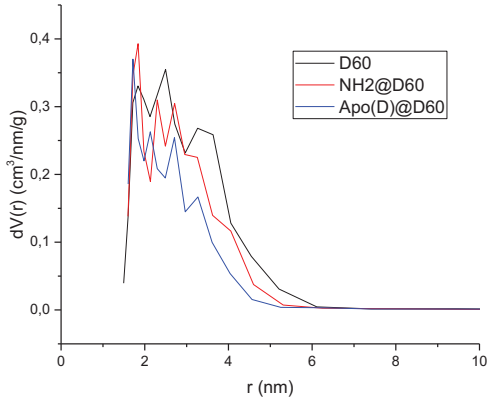


Figure 73 : Distribution de taille de pore de D60, NH<sub>2</sub>@D60 et Apo(D)@60.

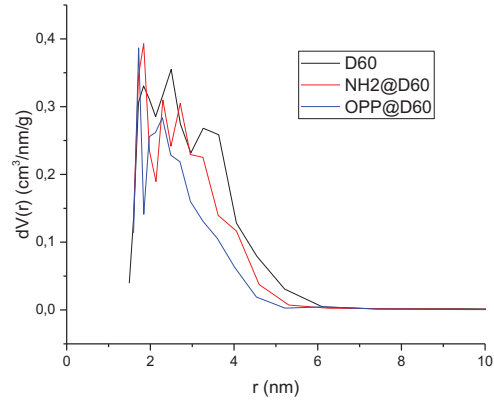


Figure 74 : Distribution de taille de pore de D60, NH<sub>2</sub>@D60 et Opp@60.

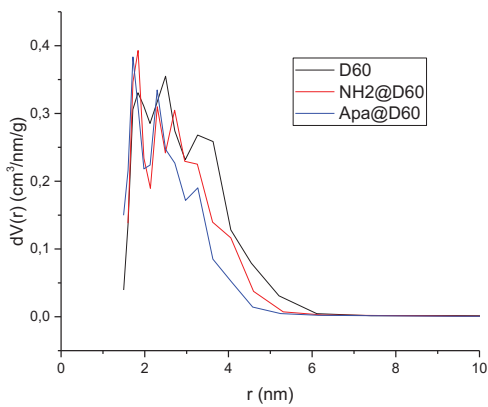


Figure 75 : Distribution de taille de pore de D60, NH<sub>2</sub>@D60 et Apa@60.

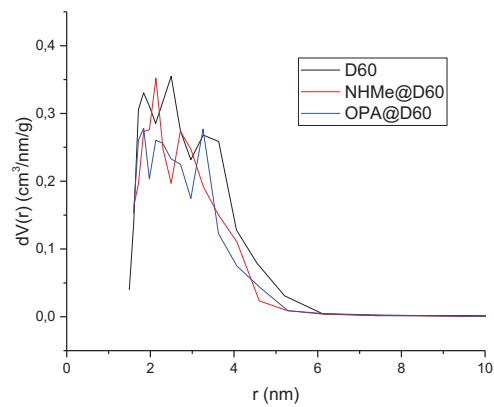


Figure 76 : Distribution de taille de pore de D60, NHMe@D60 et Opa@60.

Pour les matériaux Apo(D)@D60 et Opp@D60 une réduction de la taille moyenne des pores est observée (la distribution est décalée vers la gauche). En effet, les pores ayant un diamètre élevé sont recouverts de ligand créant ainsi une diminution du diamètre.

Pour le matériau Apa@D60 la même observation que pour le volume poreux totale est faite. La diminution de la taille de pore est significative alors que la concentration organique est très faible. L'hypothèse d'un autre motif organique greffé est donc encore une fois appuyée.

Pour le matériau Opa@D60 la diminution de la taille de pore est moins significative. Comme pour le volume poreux la petite taille de la molécule greffée et la faible concentration organique explique la variation très faible de la taille de pore.

### II.3.3.3.5 Interprétation des analyses structurales

Les données obtenues par analyse du solide permettent de calculer les densités surfaciques expérimentales en ligand. Le calcul des densités théoriques est également effectué suite à l'estimation

de la largeur de chaque ligand (en nombre d'atome). Le Tableau 10 présente les résultats de ces calculs. Les valeurs de densité surfacique sont représentées sur la Figure 77.

	Apo(D)@D60	Apa@D60	Opp@D60	Opa@D60
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	332	383	300	357
C <sub>org</sub> (mmol/g)	0,29	0,08	0,3	0,16
<b>α<sub>exp</sub> (nm<sup>-2</sup>)</b>	<b>0,43</b>	<b>0,12</b>	<b>0,45</b>	<b>0,26</b>
n <sub>L</sub>	11	9	12	9
L (nm)	1,55	1,29	1,67	1,29
<b>α<sub>th</sub> (nm<sup>-2</sup>)</b>	<b>0,5</b>	<b>0,8</b>	<b>0,5</b>	<b>0,8</b>

Tableau 10 : Données structurales expérimentales et théoriques des matériaux synthétisés. Avec n<sub>L</sub> : le nombre d'atome dans la largeur du motif, L=largeur du motif (cf. Figure 21), C<sub>org</sub> : concentration du ligand dans le matériau, α<sub>A<sup>th</sup> ou exp</sub> densité surfacique théorique ou expérimentale.

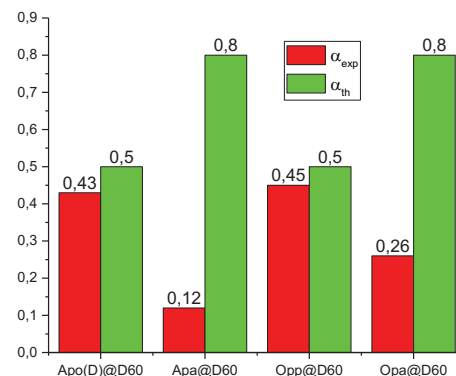


Figure 77 : Représentation des valeurs de densité surfacique. Avec α<sub>A<sup>th</sup> ou exp</sub> densité surfacique théorique ou expérimentale.

Les matériaux Apo(D)@D60 et Opp@D60 présentent une quantité de ligand greffée égale à la densité théorique. Le support est donc saturé en ligand. Les matériaux Apa@D60 et Opa@D60 comporte trop peu de ligand greffé sur leur surface. L'optimisation de la réaction Kabachnik–Fields ou l'utilisation d'une autre méthode de fonctionnalisation permettrait d'augmenter la quantité de ligand Opa. Pour le ligand Apa, ces calculs ne tiennent pas compte des autres ligands présents à la surface du matériau. Dans ce cas, des investigations pour comprendre les mécanismes de dégradation restent à réaliser. Un nouveau ligand de type Amidophosphate pourrait ensuite être synthétisé et greffé sur silice.

### II.3.4 Conclusion

La synthèse de matériaux hybrides met en jeu dans ce chapitre deux grandes étapes : la synthèse de ligands organiques et le greffage du ligand à la surface de la silice. Durant ces étapes de synthèse, des techniques analytiques du liquide et du solide sont utilisées pour contrôler la conformité et caractériser les produits formés. Cette caractérisation a pour but de faciliter l'interprétation des résultats des tests d'extraction effectués dans les deux milieux d'intérêt de cette thèse.

Ici les résultats de la caractérisation montrent que les matériaux Apo@D60 et Opp@D60 ont été synthétisé avec succès et avec une quantité de ligand introduite sur le matériau maximale (monocouche dense). Par ailleurs, les paramètres de structure mesurés pour le matériau Apo(D)@D60 concorde avec les résultats obtenus par A. Charlot et valide ainsi la synthèse du matériau.

Le matériau Opa@D60 révèle une concentration en ligand trop faible, le matériau n'est donc pas représentatif des oxydes de phosphine amine. Il en est de même pour Apa@D60 puisque celui-ci comporte à sa surface des ligands en partie dégradés dont la nature est inconnue. Les tests d'extraction de l'uranium ont tout de même été faits sur ces matériaux mais aucune conclusion quant à l'efficacité des ligands Apa et Opa sera avancée.

## II.4 Évaluation des performances d'extraction

L'extraction sur support solide met en jeu des transferts de matière entre une phase fixe et une phase mobile. Le chapitre I a permis de définir la nature des phases mobiles d'intérêt (milieu type mine (cf. Tableau 2) et milieu type effluent de conversion voie courte (cf. Tableau 3)) et le type de phase fixe adaptée à l'extraction de l'uranium de ces milieux. La première partie du chapitre II a permis de définir précisément la nature la phase fixe (4 matériaux hybrides). Les tests d'extraction menés au cours de ce chapitre ont pour objectif d'évaluer les performances d'extraction des quatre matériaux hybrides choisis dans les deux milieux d'intérêt de cette thèse.

Dans le but de simplifier les études et pour mieux répondre à la problématique de la thèse les tests d'extraction ont lieu sur des solutions qui modélisent le milieu effluent voie courte et le milieu mine. Ces solutions sont préparées à partir d'acide et de sels commerciaux avec ajout d'uranium appauvri

Cette partie présente la composition et les méthodes de préparation des solutions modèles utilisées puis le mode opératoire des tests d'extraction et enfin les résultats de ces tests.

### II.4.1 Milieux d'extraction

Les milieux d'intérêt comportent une grande diversité d'éléments chimiques (cf. Tableau 2 et Tableau 3). Le fer et le molybdène sont les deux éléments dont la gestion pose le plus de problème lors du retraitement de l'uranium. Pour simplifier les études les solutions modèles sont donc uniquement constituées d'uranium, de fer et de molybdène dans une solution aqueuse sulfurique à laquelle est ajoutée du sulfate de sodium.

Les compositions cibles des deux solutions modèles sont présentées dans le Tableau 11

	Effluent voie courte	Mine
$C_{U(VI)}$ (mg/L)	119	400
$C_{Fe}$ (mg/L)	12,5	5000
$C_{Mo}$ (mg/L)	29,5	57
pH	1,5	1
$C_{SO_4}$ (mol/L)	0,025	1,5

Tableau 11 : Composition cible des solutions modèles pour le milieu Effluent voie courte et le milieu mine

Pour préparer ces solutions les réactifs chimiques suivants ont été utilisés :

- Solution mère d'uranium
  - $[U(VI)] = 113 \text{ g/L}$
  - $[H^+]_U = 1,1 \text{ mol/L}$
  - $[SO_4^{2-}]_U = 0,61 \text{ mol/L}$
- Sulfate de fer pentahydrate  $Fe_2(SO_4)_3, 7H_2O$
- Molybdate de sodium :  $Na_2MoO_4$
- Acide sulfurique :  $H_2SO_4$  95% dilué en solution 0,5 M
- Sulfate de sodium  $Na_2SO_4$
- Eau ultra pure

Les composés sont introduits dans une fiole jaugée, le niveau est complété avec de l'eau ultra pure et le mélange est mis sous agitation jusqu'à dissolution complète (1h).

La préparation de ces solutions est faite par volume de 1 litre. La composition de chaque lot de solution est donc susceptible de varier de quelques pourcents. Pour connaître précisément la composition de

ces solutions, une analyse ICP-AES des teneurs en ions est effectuée pour chaque série de test d'extraction.

#### II.4.2 Mode opératoire de l'extraction sur support solide

Les tests d'extractions impliquent plusieurs étapes. Dans un premier temps, un contact est effectué entre un matériau hybride et une solution modèle puis un traitement de ces phases est effectué avant de les analyser pour déterminer les performances d'extraction des matériaux.

##### II.4.2.1 Mise en contact des phases et traitement

L'extraction sur support solide peut être effectuée selon plusieurs procédés. Les deux principaux sont les suivantes :

- L'extraction Batch : Procédé discontinu. Mise en suspension du solide hybride dans la solution à extraire par agitation non intrusive (cf. Figure 78).
- L'extraction sur colonne : Procédé continu. Percolation de la solution à traiter sur une colonne remplie avec un lit fixe de solide hybride (cf. Figure 79)

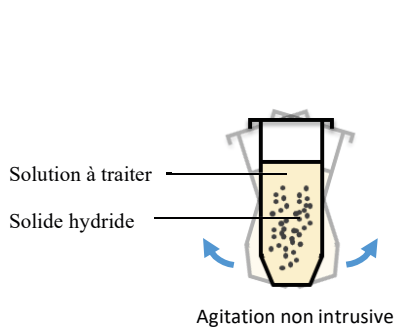


Figure 78 : Extraction sur support solide procédé batch

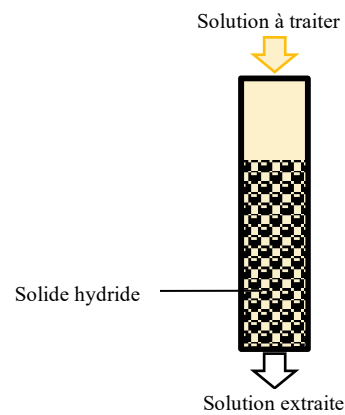


Figure 79 : Extraction sur support solide procédé colonne.

L'extraction en colonne est plus compliquée à mettre en œuvre et nécessite une grande quantité de solide. De plus, pour un procédé en colonne la capacité d'extraction est dépendante de plus de paramètres que lors d'une extraction batch (hydrodynamique, densité et homogénéité du lit de solide...) ce qui rend l'étude d'un paramètre isolé plus compliquée. Le procédé batch est donc choisi pour toutes les études d'extraction effectuées au cours de cette thèse.

Le protocole utilisé est le suivant : 50 mg de matériau sont introduits dans un tube de type FALCON de 15 mL puis 10 ml de solution à traiter sont ajoutées dans le but d'obtenir un ratio liquide/solide de 200 ml/g. Les tubes sont agités 48h (équilibre atteint) de façon non-intrusive à 25°C avec une plaque vibrante à 500 rpm. Après la mise en contact, le liquide surnageant est séparé du solide par filtration sous vide (filtre polyéthersulfone 0,45  $\mu\text{m}$ ). Le solide est lavé avec 50 mL d'eau ultrapure. Le surnageant est analysé par ICP-AES et le solide est conservé en vue d'une minéralisation suivie d'une analyse ICP-AES si nécessaire.

##### II.4.2.2 Analyses

L'analyse des surnageants est effectuée par ICP-AES. Cette technique permet l'analyse simultanée d'un grand nombre d'éléments avec une sensibilité de l'ordre de 1 mg/L (hors dilution).



### II.4.3 Résultats

Cette partie présente les résultats des tests d'extraction effectués sur les quatre matériaux étudiés ici : Apo(D)@D60, Opp@D60, Apa@D60 et Opa@D60. Des tests d'extraction ont également été effectués sur les matériaux précurseurs : NH<sub>2</sub>@D60, NHMe@D60 et D60.

#### II.4.3.1 Concepts

Les concepts de mesure des performances d'extraction sur support solide ont été présentés dans le paragraphe I.4.2. Les méthodes détaillées sont décrites dans ce chapitre.

La capacité est l'une des grandeurs qui permet d'évaluer les performances d'extraction d'un matériau. Elle est définie par l'Équation 3. La masse de l'élément extrait  $m_A$  n'est pas accessible directement. Deux méthodes illustrées par la Figure 80 sont utilisées pour y accéder :

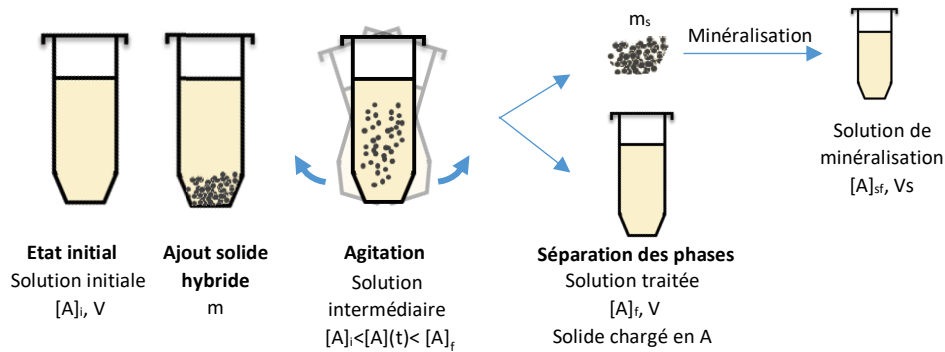


Figure 80 : Protocole de détermination de la capacité du matériau pour un élément A, Avec  $[A]_i$  et  $[A]_f$  : concentration en A dans la solution initiale et traitée respectivement, V : volume de la solution, m : masse du solide en équilibre avec la solution contenant A,  $m_s$  : masse du solide minéralisé,  $V_s$  volume de la solution de minéralisation,  $[A]_s$  concentration en A dans la solution de minéralisation.

**Méthode 1 :** Consiste à déterminer la capacité par la mesure de la différence de concentration de l'élément A dans la phase mobile avant extraction et après extraction. Une analyse ICP-AES de la solution initiale et de la solution traitée donne les concentrations  $[A]_i$  et  $[A]_f$ . La capacité est exprimée de la façon suivante :  $q_A = \frac{([A]_i - [A]_f) \times V}{m}$ . Avec V le volume de la solution et m la masse du solide introduit.

**Méthode 2 :** Consiste à déterminer la capacité par minéralisation d'une portion du solide après extraction. Après lavage le solide est séché, une masse  $m_s$  est minéralisée dans un volume  $V_s$  de solution. Une analyse ICP-AES donne la concentration de la solution de minéralisation notée  $[A]_{sf}$ . La capacité est exprimée de la façon suivante :  $q_A = \frac{[A]_{sf} \times V_s}{m_s}$ . La minéralisation implique l'utilisation de l'acide fluorhydrique, un acide très puissant dont l'utilisation au laboratoire est restreinte.

Dans la majorité des cas, la détermination de la concentration est donc effectuée uniquement par la méthode 1. En toute rigueur, ces deux méthodes doivent conduire à la même valeur de capacité d'extraction.

La capacité d'extraction permet d'évaluer la performance d'un matériau mais ne permet pas d'évaluer la performance d'un ligand en particulier. En effet, si un matériau comporte une grande quantité d'un ligand efficace sa capacité sera élevée, si celui-ci en comporte peu alors sa capacité sera plus faible alors que le ligand peut être tout aussi efficace. Pour s'affranchir de la variation de la quantité de ligand introduite sur le matériau une nouvelle grandeur est calculée à partir de la capacité : le ratio de la

quantité d'élément A extrait et de quantité de ligand L incorporé sur le matériau (noté A/L avec A : élément chimique extrait).

Le calcul du ratio A/L est simplement effectué en faisant le rapport de  $q_A$  la capacité du matériau pour l'élément A (en mmol/g) et de  $C_{org}$  la quantité de ligand introduit sur la silice (en mmol/g) :

$$\frac{A}{L} = \frac{q_A}{C_{org}}$$

Ce ratio est utilisé pour évaluer la performance d'un ligand au niveau microscopique, l'intérêt est principalement la compréhension des mécanismes d'extraction.

#### II.4.3.2 Milieu Effluent

Dans ce chapitre, la détermination de la capacité des matériaux a été effectuée par la mesure des concentrations des surnageants (méthode 1), les résultats sont présentés en Figure 81. Les ratios U/L ont été calculés à partir de la concentration organique en ligand et de la capacité uranium. Les résultats sont présentés en Figure 82.

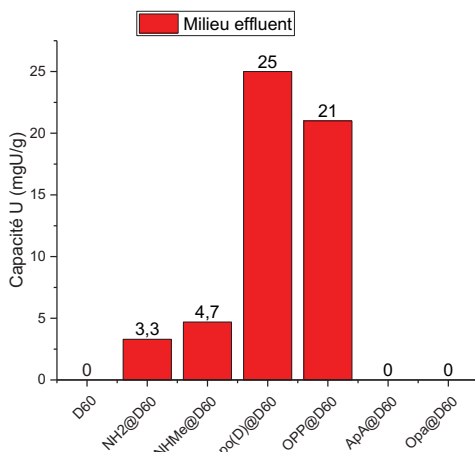


Figure 81 : Capacités d'extraction de l'uranium pour la silice vierge, les matériaux pré-greffés et les matériaux finaux en milieu effluent.

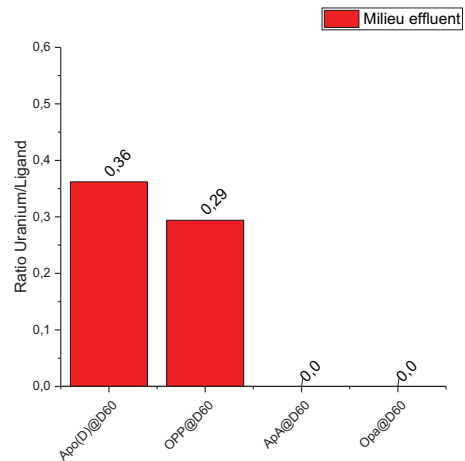


Figure 82 : Ratio U/L pour les matériaux finaux en milieu effluent

Les capacités d'extraction de l'uranium de la silice brute (silanol) est nulle et celles des fonctions pré-greffées (NH<sub>2</sub> et NHMe) sont inférieures à 6 mg<sub>U</sub>/g. Ces valeurs doivent être prises en compte lors de l'interprétation des résultats des capacités des matériaux avec ligand. Ces résultats sont en accord avec les études précédentes. Comme expliqué dans le paragraphe II.3.3.3.1, lors de l'introduction du ligand sur le matériau, une partie des fonctions silanol et de pré-greffage (NH<sub>2</sub> et NHMe) reste disponible. Les capacités d'extraction de l'uranium des groupements NH<sub>2</sub> et NHMe n'étant pas nulle, lors des tests sur les matériaux avec ligand, une proportion non négligeable pourrait être extraite par ces groupements intermédiaires.

La Figure 81 montre que la capacité d'extraction de l'uranium en milieu effluent des matériaux Apo(D)@D60 et Opp@D60 vaut respectivement 25 et 21 mg<sub>U</sub>/g. Avec un U/L de 0,36 et 0,29 respectivement soit 2,8 et 3,4 ligand par uranium. Les études spectroscopiques dans ce milieu [55] montre un ratio U/L maximal de 0,5 soit 2 ligands par uranium pour les amidophosphonates. Les

valeurs mesurées dans ces études sont obtenues avec des solutions sans Fer et sans molybdène. Ceci pourrait expliquer les ratios U/L un peu plus faible obtenues dans le cadre de cette thèse. En présence de fer et de molybdène une partie des ligands est employé pour l'extraction de ces éléments compétiteurs. Les capacités d'extraction des oxydes de phosphine phosphonates (Opp) sont quasiment équivalentes à celles des amidophosphonates, ces matériaux pourraient donc présenter une bonne alternative en milieu effluents. Ces résultats montrent que la fonction amide des amidophosphonate peut être remplacée par une fonction phosphine sans changer la capacité d'extraction.

La capacité nulle du matériau Opa@D60 semble montrer que les fonctions oxydes de phosphines amines n'ont pas d'affinité avec l'uranium et par extension que l'amide de l'amidophosphonate non plus ce qui a été confirmée par des étude d'extraction sur des motifs amides par A. Charlot [17]. Il convient de rester prudent quant à cette interprétation de l'inefficacité des oxydes de phosphines amines : compte tenu de la faible concentration de ligand incorporé sur Opa@D60, les performances de ce matériau ne sont pas réellement représentatives des performances d'extraction des oxydes de phosphines. Une amélioration de la méthode de greffage de ces motifs pourrait être mise en place pour augmenter la concentration en ligand et ainsi pouvoir conclure sur l'efficacité des Opa.

Pour le matériau Apa@D60 une capacité nulle et donc un ratio U/L nul sont relevés. Le faible taux de greffage aurait pu expliquer une capacité faible puisqu'une extraction par les fonctions de pré-greffage résiduelle mène à une capacité entre 3 et 5 mg<sub>U</sub>/g mais ici la capacité est nulle. Cette constatation confirme encore l'hypothèse faite lors de l'interprétation des résultats de la caractérisation du solide. Le motif Apa s'est probablement dégradé en amide insaturée libérant de l'acide phosphorique. Compte tenu de la quantité de matière organique relevée par ATG (0,36 mmol/g) une proportion significative de fonction NH<sub>2</sub> aurait réagi pour donner des Apa puis se serait dégradée en amide. Les amides n'ayant pas d'affinité pour l'uranium [24] et les fonctions NH<sub>2</sub> ayant réagi ou étant indisponibles, la capacité d'extraction du matériau est nulle. Ceci est d'autant plus vrai que la quantité de matière organique ATG a été sous-estimé (Phosphore non volatile, masse molaire du ligand inexacte). Pour étudier efficacement les performances d'extraction des amidophosphates, il faudrait donc synthétiser un matériau avec un ligand Apa plus stable et arriver à l'immobiliser avec un taux de greffage suffisant.

#### *II.4.3.3 Milieu Mine*

Les résultats de tests d'extraction pour le milieu mine sont représentés en Figure 83 et Figure 84.

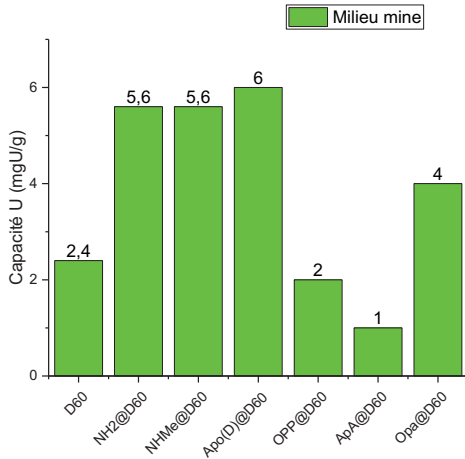


Figure 83 : Capacités d'extraction de l'uranium pour la silice vierge, les matériaux pré-greffés et les matériaux finaux en milieu mine

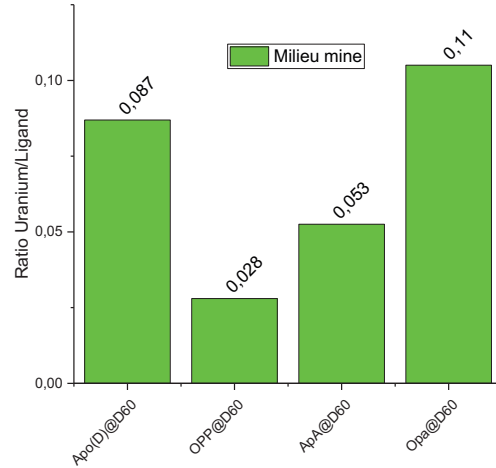


Figure 84 : Ratio U/L pour les matériaux finaux en milieu mine

Globalement en milieu mine, les capacités d'extraction de l'uranium sont plus faibles que celles en milieu effluent. Elles se situent entre 1 et 6 mgU/g. Cette évolution est en accord avec la tendance relevée lors de l'étude bibliographique. Néanmoins, une étude de la capacité d'extraction de l'uranium en milieu effluent pour les Apo montre que pour un pH entre 0,5 et 3, la capacité d'extraction reste quasiment inchangée. Ce paramètre ne permet donc pas d'expliquer convenablement la diminution de la capacité en milieu mine.

La forte salinité du milieu mine (sulfate et fer) permettrait d'expliquer cette diminution. L'étude spectroscopique menée par A. Charlot en milieu effluent sur des matériaux greffés par des amidophosphonates montre une compétition lors de l'extraction entre le ligand Apo(D) et les sulfates. En milieu mine l'augmentation de la quantité de sulfate déplacerait l'équilibre dans le sens de la formation de complexe très sulfatés ce qui rendrait la complexation de l'uranium par l'Apo(D) et l'Opp plus difficile. Une étude spectroscopique sur le milieu mine menée dans le chapitre IV appuie cette hypothèse en montrant que l'uranium est complexé par des sulfates bi-dentates au lieu de sulfate mono-dentates en milieu effluent.

Néanmoins les différences de performance d'extraction ne s'arrêtent pas à une diminution générale de la capacité. La silice vierge extrait 2,4 mgU/g en milieu mine contre 0 mgU/g en milieu effluent et la capacité des matériaux Apa@D60 et Opa@D60 n'est pas nulle. Le ligand Opa présente même le ratio U/L le plus élevé parmi les trois matériaux finaux. Malheureusement, la faible concentration en ligand sur ces matériaux et la dégradation des motifs organiques Apa ne permet pas de conclure sur une potentielle efficacité des ligands Opa et Apa en milieu mine. Effectuer de nouveaux tests d'extraction sur un matériau avec une densité plus élevée de Opa présente donc un intérêt certain.

## II.5 Conclusion

Ce chapitre a fait l'étude des performances de 4 matériaux hybrides pour l'extraction de l'uranium dans deux milieux différents.

Les matériaux testés ont été choisis dans le but d'apporter des informations sur les mécanismes d'extraction des ligands phosphorés type amidophosphonate et également pour tenter de maximiser les capacités d'extraction de l'uranium en milieu effluent et milieu mines. Les quatre familles de ligands choisis sont les Amidophosphonates (Apo), les oxydes de phosphine amine (Opa), les oxydes de phosphine phosphonate (Opp) et les amidophosphates (Apa)

La synthèse organique et la purification de ces ligands ont été effectuées au laboratoire. Différentes méthodes de caractérisation (RMN, IR) ont permis de vérifier la conformité de tous les motifs organiques avant greffage.

Les 4 ligands ont été greffés sur la silice D60 pré-fonctionnalisée par couplage peptidique ou par réaction de Kabachnik–Fields puis purifiés par lavages et séchage. Différentes méthodes de caractérisation du solide ont ensuite été utilisées pour vérifier la conformité des matériaux et évaluer leurs caractéristiques structurales. Les analyses des matériaux Apo(D)@D60 et Opp@D60 ont révélé une quantité organique maximale de ligand greffé à la surface de la silice pré-fonctionnalisée. Malheureusement les analyses pour les matériaux Apa@D60 et Opa@D60 ont révélé une quantité organique greffée trop faible pour considérer le matériau comme pleinement satisfaisant. L'origine de ce faible taux de greffage s'explique soit par un rendement de la méthode de greffage trop faible (Opa) ou alors par une dégradation du motif extractant (Apa). Le matériau Apa@D60 comporte donc à sa surface une minorité de motif Apa et d'autres motifs extractant probablement issu de la dégradation d'Apa.

Des tests d'extraction batch en milieu effluent et milieu mine ont été effectués et ont permis de déterminer la capacité uranium et le ratio Uranium/Ligand des 4 matériaux. Les résultats montrent que les matériaux Apo(D)@D60 et Opp@D60 sont les plus efficaces en milieu effluent avec une capacité uranium de 25 et 21 mg<sub>U</sub>/g respectivement. Les matériaux Apa@D60 et Opa@D60 ont une capacité d'extraction nulle mais les faibles concentrations en ligand et la présence d'autres motifs extractant non identifiés pour Apa@D60 ne permettent pas de tirer de conclusion sur l'efficacité de ces deux motifs organiques. Une optimisation de synthèse pour ces matériaux serait indispensable pour conclure définitivement sur leurs performances en milieu effluent.

En milieu mine les capacités d'extraction chutent pour Apo(D) et Opp (6 et 2 mg<sub>U</sub>/g respectivement). Des études spectroscopiques menées dans le chapitre IV permettent d'expliquer cette chute de capacité par la forte augmentation de la teneur en sulfate entre le milieu effluent et le milieu mine. Comme pour le milieu effluent les performances d'extraction des matériaux Apa@D60 et Opa@D60 ne permettent pas de tirer des conclusions sur l'efficacité de ces ligands en raison de la concentration en ligand Apa et Opa très faible.

Le ligand Apo(D)@D60 présente les meilleures capacités d'extraction dans les deux milieux. L'objectif du chapitre suivant a donc été de chercher à optimiser encore les performances en milieu mines en faisant varier la structure du motif en se focalisant sur cette fonction amidophosphonate.

# **Chapitre III : Optimisation des performances d'extraction des Amidophosphonates sur support solide**



### III.1 Introduction

Le chapitre II a montré que les matériaux incorporant des motifs amidophosphonates sont à ce jour les matériaux ayant les meilleures performances d'extraction de l'uranium en milieu effluent et milieu mine. Toujours en ayant pour objectif l'amélioration des performances des matériaux hybrides à base de silice pour l'extraction de l'uranium, la compréhension de l'effet de la morphologie du ligand sur les mécanismes de complexation/extraction est primordiale et fait l'objet de ce chapitre. La famille de ligand amidophosphonate est conservée et différentes modifications de la structure moléculaire sont effectuées dans le but de trouver un greffon Apo optimisé pour chaque condition d'extraction (milieu mine et milieu effluent).

L'influence de l'encombrement stérique de l'amide terminale, le type de l'amide de greffage et la longueur entre l'amide de greffage est l'amidophosphonate (pont espaceur) sont les trois paramètres structuraux qui seront étudiés. Au-delà de cet objectif de performance, cette étude vise à comprendre l'influence de chaque paramètre sur l'extraction de l'uranium. Des hypothèses mécanistiques visant à expliquer les variations de comportement et des performances des matériaux sont donc proposées.

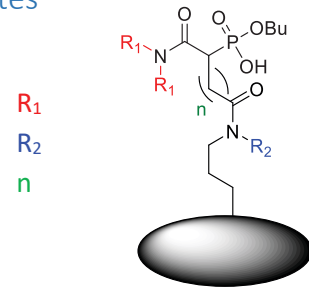
La première partie de ce chapitre présente les différents concepts d'optimisation des performances des amidophosphonates, la seconde partie expose les méthodes de synthèse des ligands et des matériaux ainsi que les caractérisations associées à chacun des composés synthétisés. L'influence de chacune des variations de morphologie du ligand sur les caractéristiques structurales des matériaux (porosité, concentration organique greffé...) est étudiée. La troisième et dernière partie présente les résultats des tests d'extraction effectués à partir de ces matériaux synthétisés et propose des hypothèses pour expliquer les comportements observés.



### III.2 Concepts d'optimisations des amidophosphonates

Trois types de modification structurale sont étudiés ici :

- Nature des chaînes alkyles sur l'amide terminal
- Type de l'amide de greffage issu du couplage peptidique
- Longueur de pont entre l'Apo et l'amide de greffage



#### III.2.1 Nature des chaînes alkyles sur l'amide terminal

A. Charlot a montré que les performances des amidophosphonates monosaponifiés en milieu « effluent » varient avec la substitution de l'amide terminale (cf. Tableau 12)

Nom du matériau	Apo(A)@D60	Apo(D)@D60
Matériau		
Capacité U (mg <sub>U</sub> /g)	21,18	33,55
$FS_{Fe}^U$	15	40
$FS_{Mo}^U$	1,2	1,7

Tableau 12 : Influence de la substitution de l'amide terminale sur les performances des matériaux hydrides. Avec  $FS_{Fe}^U$  et  $FS_{Mo}^U$  les facteurs de sélectivité uranium/fer et uranium/molybdène respectivement.

La capacité d'extraction augmente lorsque les chaînes 2-éthylhexyle sont remplacées par des chaînes éthyles ayant un encombrement stérique plus faible de manière proportionnelle à l'augmentation de la quantité de ligand greffé en surface. Toutefois les facteurs de sélectivité varient, ce qui suggère que l'encombrement stérique des chaînes aliphatiques présentes sur l'amide a un impact sur les performances d'extraction de l'uranium.

Pour étendre cette étude au milieu mine les matériaux Apo(A) et Apo (D) seront synthétisés une nouvelle fois et testé dans ce milieu. Pour compléter cette étude un matériau de type Apo(E) avec un amide comportant des groupements isobutyles sera synthétisé et également testé dans les deux milieux (cf. Figure 85). Le groupement isobutyle présente un encombrement stérique en beta de l'amide comme celui du 2-éthylhexyle de l'Apo(B) et un encombrement du phosphonate limité avec un groupement éthyle.

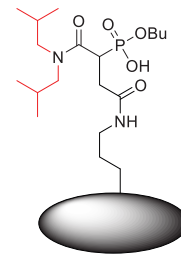


Figure 85 : Matériau greffé par un ligand Apo(E)

En résumé, les performances des amidophosphonates Apo(A), Apo(D) et Apo(E) seront donc évaluées en milieu mine et en milieu effluent.

### III.2.2 Longueur de pont entre l'Apo et l'amide de greffage

La deuxième partie de l'étude consiste à étudier l'influence de la longueur du pont entre l'amide de greffage et le ligand amidophosphonate. Ce pont est appelé pont espaceur (cf. Figure 86).

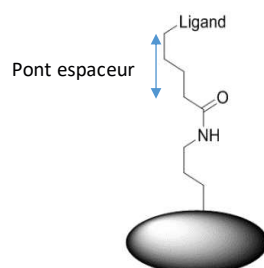


Figure 86 : Illustration du pont espaceur

L'objectif est ici de synthétiser et tester des matériaux avec un pont espaceur de 2, 3 et 4 carbones. L'allongement de ce pont pourrait avoir une influence sur plusieurs paramètres :

- La mobilité du ligand Apo : la longueur de la chaîne totale liant la fonction extractante Apo à la silice étant plus importante, les mouvements moléculaires décrits par celui-ci sont susceptibles d'être plus amples.
- L'aire du greffon à la surface de la silice : ce paramètre est lié au précédent. Si le degré de liberté de la chaîne greffée à la surface de la silice augmente alors l'aire occupée par ce ligand à la surface de la silice est susceptible d'augmenter
- La distance entre l'amide de greffage et la fonction extractante : Le phosphonate étant le pôle de complexation de l'uranium si l'amide de greffage se trouve éloigné du ligand Apo alors les interactions indirectes entre l'Amide de greffage et l'uranium sont réduites.

L'influence de ces paramètres sur les caractéristiques structurales et sur les performances d'extraction des matériaux en milieu effluent et en milieu mine est évaluée dans ce chapitre.

### III.2.3 Type de l'amide de greffage issu du couplage peptidique

La troisième partie de l'étude porte sur la substitution de l'amide de greffage. L'atome d'hydrogène lié à l'azote pourrait avoir un impact sur la capacité d'extraction de l'uranium et sur la sélectivité des matériaux. Pour étudier l'influence de l'hydrogène de l'amide de greffage celui-ci sera remplacé par un groupement méthyle comme représenté sur la Figure 87.

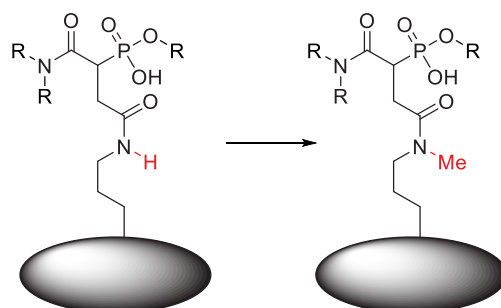


Figure 87 : Substitution de l'hydrogène par un méthyle sur des matériaux greffés amidophosphonate

Cet effet de substitution de l'hydrogène de l'amide de greffage par un méthyle est étudié sur deux types d'amidophosphonate différents : Apo(D) et Apo(A). Les noms des matériaux comportant un amide tertiaire comporte la mention « NMe ». Apo(A)@D60 devient Apo(A)@NMe@D60.

11 matériaux ont été synthétisés et testés pour mener ces études, ceux-ci sont présentés sur la Figure 88.

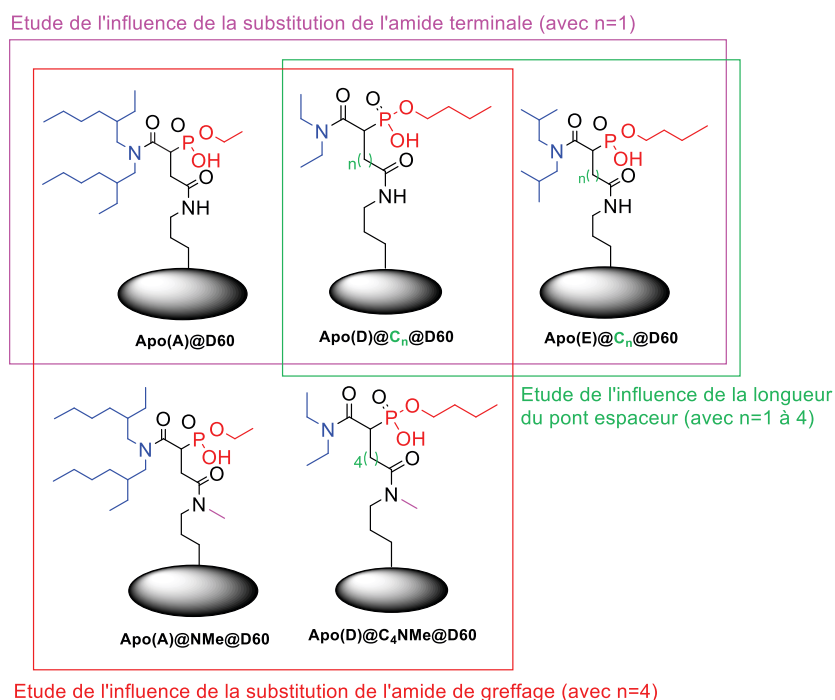


Figure 88 : Matériaux synthétisés pour l'optimisation des amidophosphonates.

### III.3 Synthèses et caractérisations

#### III.3.1 Méthodologie

Les méthodes de synthèse et de caractérisations sont basées sur celles présentées dans le chapitre II. Le protocole de synthèse détaillé est présenté en Annexe 1.

La démarche de recherche est la suivante : la synthèse des ligands organiques est effectuée puis, après avoir été caractérisés, les motifs sont greffés sur silice D60 pré-fonctionnalisé par couplage peptidique. La caractérisation des matériaux est ensuite effectuée.

#### III.3.2 Synthèses et caractérisations des ligands organiques

Ce paragraphe présente la synthèse et la caractérisation des ligands organiques pour chacun des volets d'étude de ce chapitre.

##### III.3.2.1 Nature des chaînes alkyles sur l'amide terminal

###### III.3.2.1.1 Synthèse

La synthèse d'amidophosphonates avec différents groupements sur l'amide terminale Apo(A), Apo(D) et Apo(E) est effectuée en faisant varier l'amine de départ, selon le schéma réactionnel présenté dans le paragraphe II.3.2.1. La bis(2-ethylhexyl)amine est utilisée pour la synthèse de Apo(A), la diéthylamine pour Apo(D) et la diisobutylamine pour Apo(E) (cf. Figure 89).

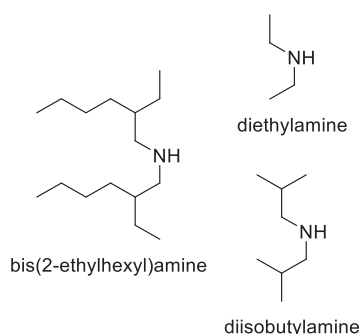


Figure 89 : Amines utilisées pour la synthèse des amidophosphonate dans le cadre de l'étude de l'influence de la substitution de l'amide terminale sur les performances d'extraction des matériaux.

Les étapes de synthèse permettant d'obtenir les composés organiques prêt à être greffés par couplage peptidique entre Apo(A)@COOH, Apo(D)@COOH et Apo(E)@COOH (cf. Figure 90) et les amines de surface de la silice sont présentées dans le paragraphe II.3.2.1.

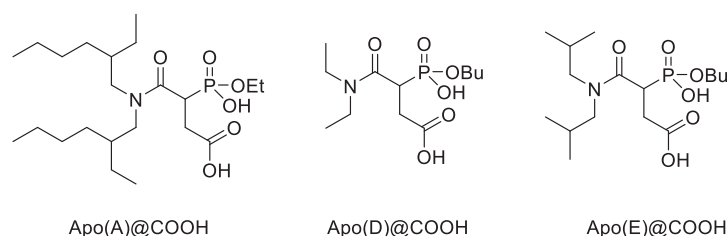


Figure 90 : Ligands organiques finaux synthétisés pour l'étude de substitution de l'amide terminale.

### III.3.2.1.2 Caractérisation

Avant greffage, les ligands Apo(A)@COOH et Apo(D)@COOH et leurs précurseurs ont été caractérisés par RMN afin de valider la conformité chimique des produits synthétisés. Les caractérisations du ligand Apo(E)@COOH n'ont pas été effectuées, la validité du matériau Apo(E)@D60 sera donc uniquement faite par analyse du solide.

#### III.3.2.1.2.1 Apo(A)@COOH

Le spectre RMN du proton présenté sur la Figure 91 correspond à l'analyse du composé Apo(A)@COOH celui-ci présente 12 hydrogènes peu déblindés correspondant aux CH<sub>3</sub> des deux groupements 2-ethylhexyle de l'Apo(A). Le spectre RMN <sup>13</sup>C de la Figure 92 permet également d'observer entre 0 et 60 ppm les carbones correspondant aux groupements alkyles du ligand Apo (A). Sur la Figure 91, la présence d'un signal à environ 10 ppm intégrant pour deux hydrogènes confirme que la monosaponification du composé a bien été effectuée et que le ligand est prêt à être greffé par couplage peptidique.

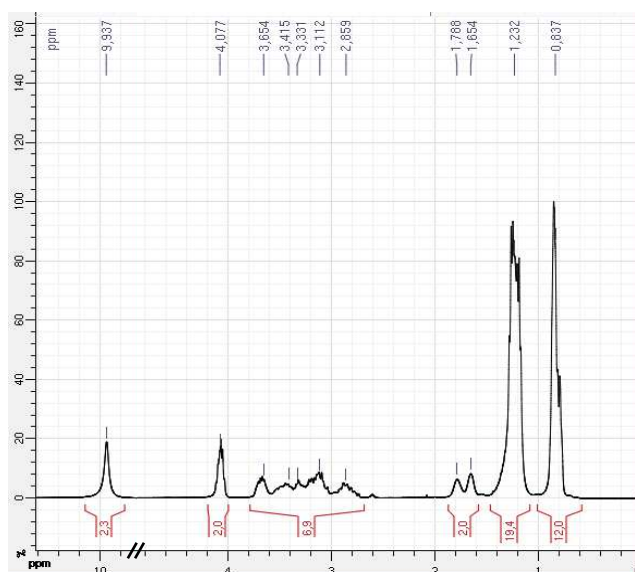


Figure 91 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé Apo(A)@COOH.

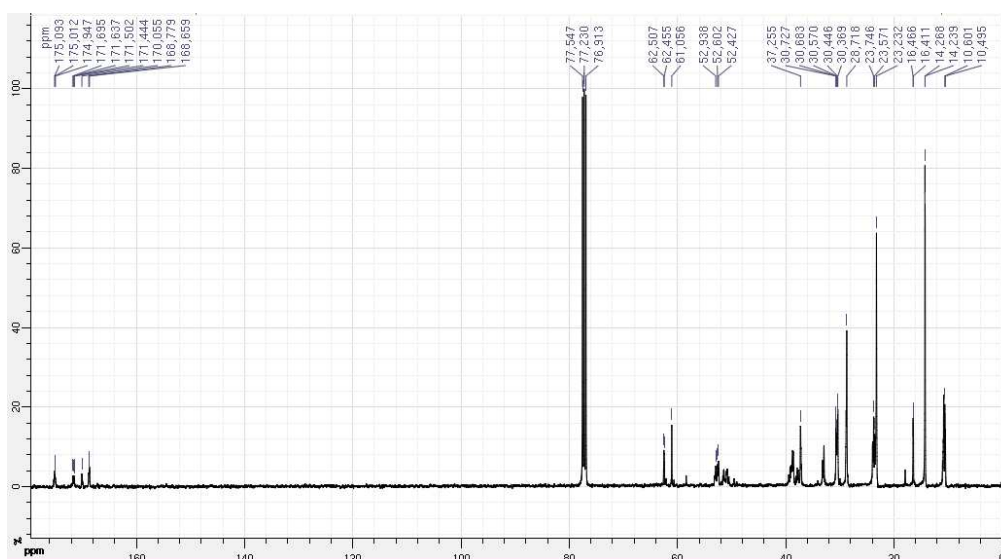


Figure 92 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du composé Apo(A)@COOH

Le spectre RMN du phosphore du composé révèle une grande quantité d'impuretés phosphorées. Lors de l'étape de greffage de la molécule organique sur le matériau seules les molécules possédant une fonction acide carboxylique seront greffées assurant ainsi une purification. La pureté phosphore du matériau Apo(A)@D60 est de plus de 95 % ce qui confirme cette hypothèse.

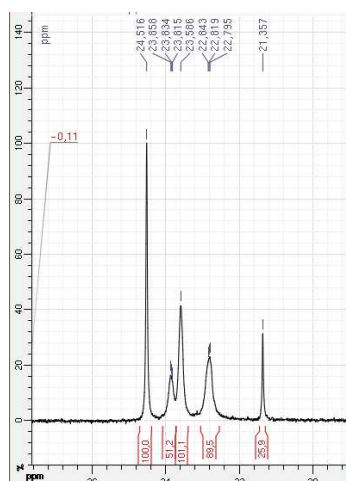


Figure 93 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du composé Apo(A)@COOH

### III.3.2.1.2.2 Apo(D)@COOH

Sur le spectre RMN du proton du composé Apo(D)@COOH présenté en Figure 94, les signaux inférieurs à 2 ppm sont plus faibles que pour Apo(A) puisque l'amide est uniquement substitué par 2 groupements éthyles. Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (cf. Figure 95) comporte également moins de carbone que pour Apo(A).

Sur le spectre RMN  $^1\text{H}$ , le signal à 2.77 ppm intégrant pour une valeur de 1 correspond à l'hydrogène du CH entre l'amide et le phosphonate. Le signal vers 10 ppm intégrant pour deux hydrogènes confirme la monosaponification du motif.

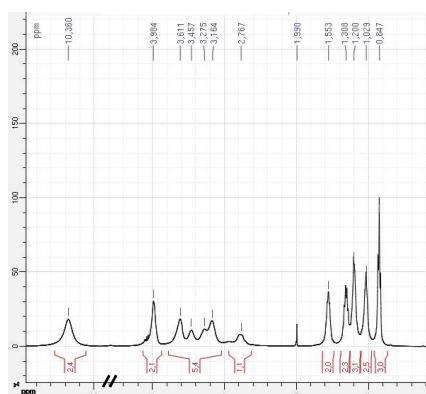


Figure 94 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé Apo(D)@COOH

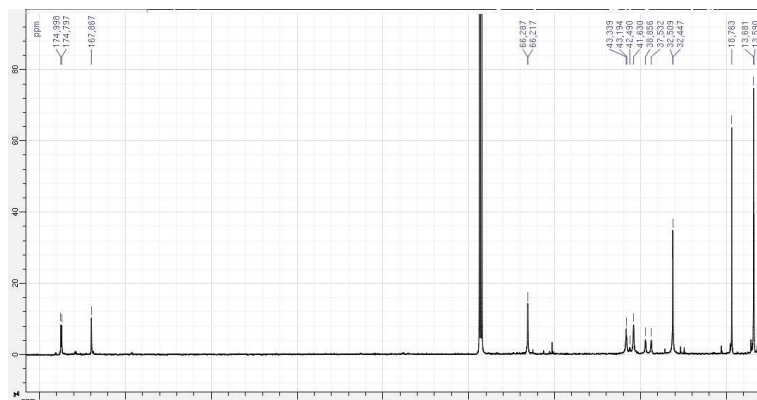


Figure 95 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du composé Apo(D)@COOH

Le spectre RMN du phosphore (cf. Figure 96) révèle la présence d'impuretés phosphorées minoritaires. La pureté du composé principal Apo(D)@COOH est de quasiment 90% ce qui permet d'obtenir une

quantité suffisante de ligand greffé lors du couplage peptidique. Comme expliqué précédemment l'étape du couplage peptidique permet d'éliminer ces impuretés.

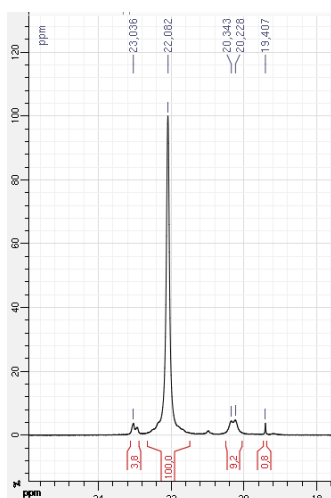


Figure 96 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du composé Apo(D)@COOH

### III.3.2.2 Longueur de pont entre l'Apo et l'amide de greffage

#### III.3.2.2.1 Synthèse

La synthèse des Apo dont la longueur de pont espaceur est comprise entre 2 et 4 carbones est faite selon le même schéma réactionnel que celle des Apo avec une longueur de pont de 1 carbone. La variation de la longueur de pont vient de la nature des composés halogénés utilisés lors de l'étape de l'ajout du pont de greffage sur l'amidophosphonate. (Cf. Figure 97). Le 2-halogénoacetate d'éthyle est utilisé pour l'obtention d'un pont à 1 carbone, le 3-halogenopropanoate d'éthyle pour le pont à 2 carbones, le 4-halogenobutanoate d'éthyle pour le pont à 3 carbones et enfin le 5-halogenopentanoate d'éthyle pour le pont à 4 carbones.

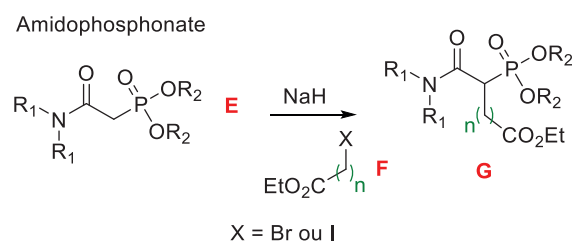


Figure 97 : Schéma réactionnel illustrant la variation de la longueur du pont espaceur sur des matériaux greffés Amidophosphonate. Avec  $n = 1$  à 4

Après monosaponification les composés Apo(D)@C<sub>n</sub>@COOH et Apo(E)@C<sub>n</sub>@COOH avec  $n = 1$  à 4 sont obtenus (cf. Figure 98).

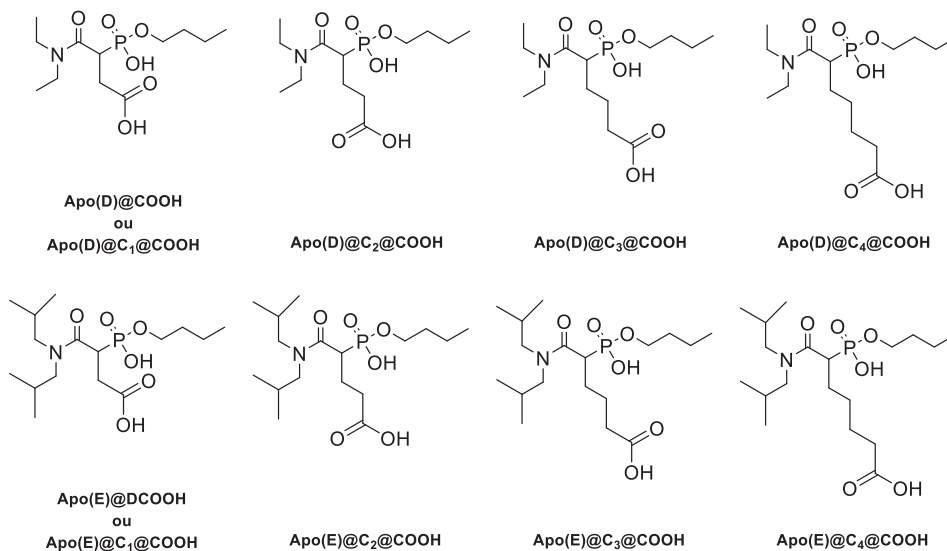


Figure 98 : Ligands synthétisés pour l'étude de l'influence la longueur de pont

La désignation Apo(D)@C1@COOH et Apo(D)@COOH représente un seul et unique ligand. Il en est de même pour Apo(E)@C1@COOH et Apo(E)@COOH.

### III.3.2.2.2 Caractérisation

La caractérisation des composés organiques est effectuée par spectroscopie infrarouge et par RMN.

#### III.3.2.2.2.1 Spectroscopie IR

L'identification des amidophosphonates par spectroscopie infrarouge est détaillée dans le paragraphe II.3.2.1 . Ici les composés Apo(D)C<sub>n</sub>@D60 ont été analysés. La Figure 99 présente une superposition des spectres obtenus. Les bandes caractéristiques des amidophosphonates sont observés (975, 1020, 1640 et 1735 cm<sup>-1</sup>). L'incorporation de l'amidophosphonate sur la silice est donc confirmée. En revanche, aucune différence significative n'est observée entre ces trois spectres. Les signaux des alkyles en dessous de 3000 cm<sup>-1</sup> et à 1380 et 1450 cm<sup>-1</sup> restent inchangés malgré l'augmentation du nombre de carbone sur la molécule. La spectroscopie infrarouge ne permet donc pas de différencier des composés amidophosphonates possédant des ponts espaceur de longueurs différentes.

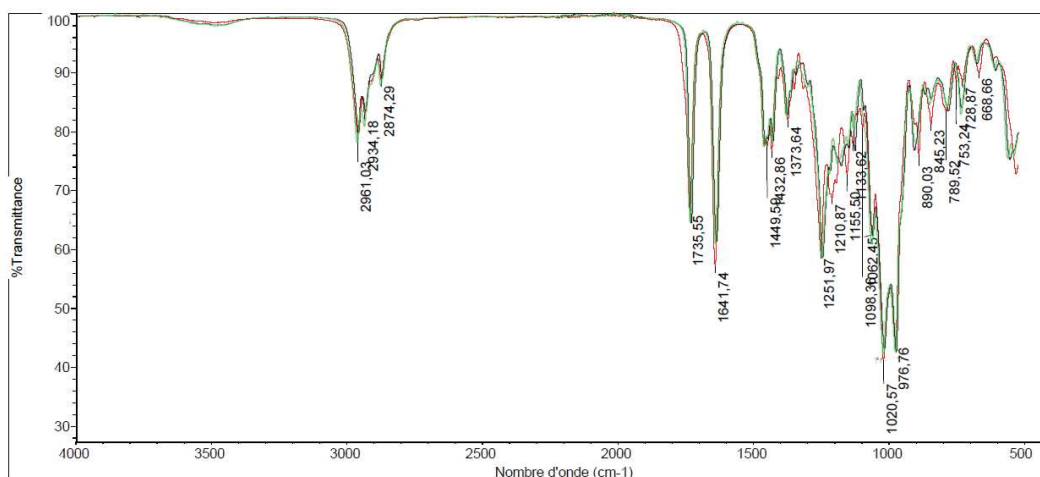


Figure 99 : Superposition des spectres infrarouge des composés Apo(D)C<sub>1</sub>@COOH (en rouge), Apo(D)C<sub>3</sub>@COOH (en noir) et Apo(D)C<sub>4</sub>@COOH (en Vert).



III.3.2.2.2 RMN

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des molécules Apo(D)@C<sub>n</sub>@COOH présentés en Figure 100, Figure 101, Figure 102, Figure 103 permettent de valider leur synthèse. Le signal correspondant aux deux fonctions OH issues de la saponification semble prendre différente valeur de déplacement chimique. Ce phénomène n'a pas pu être expliqué. Certains de ces spectres comportent un signal à 5,3 ppm attribué au solvant dichlorométhane [64] ne posant pas de problème pour synthèse des matériaux.

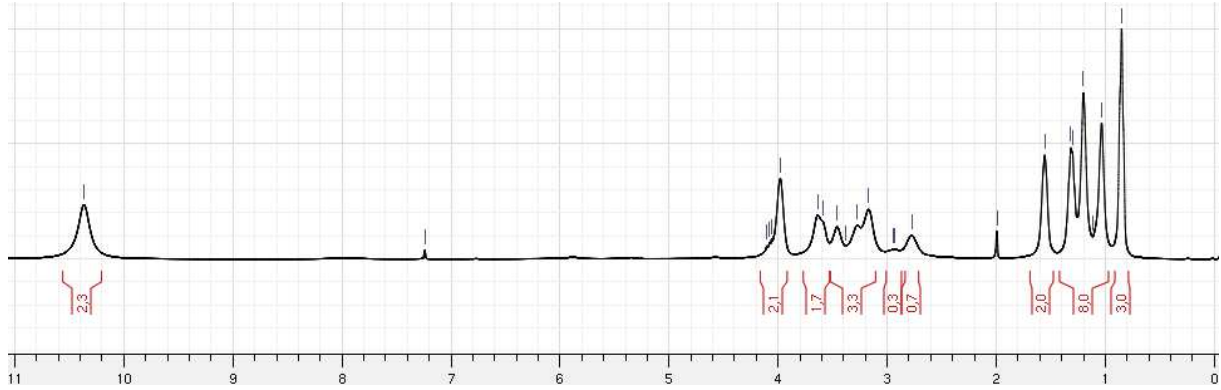


Figure 100 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'Apo(D)@C<sub>1</sub>@COOH

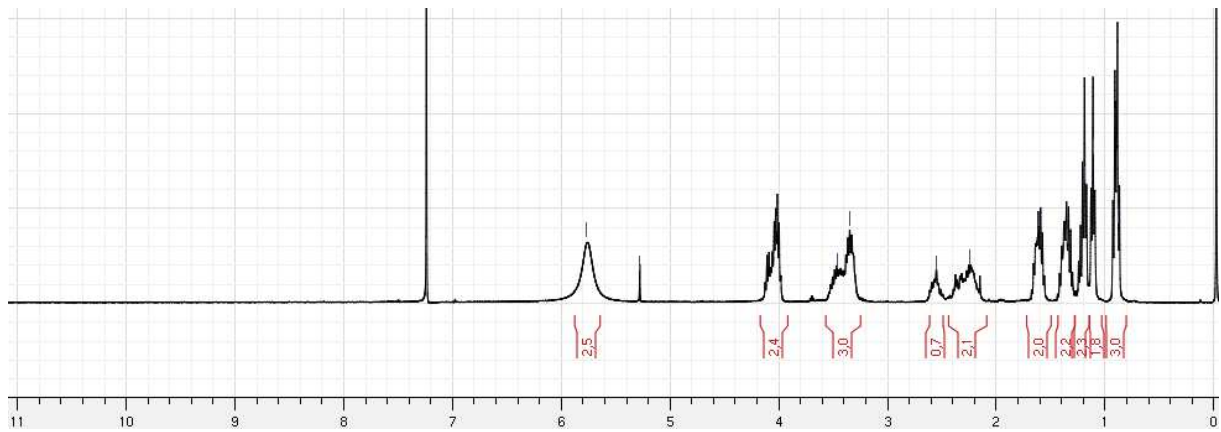


Figure 101 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'Apo(D)@C<sub>2</sub>@COOH

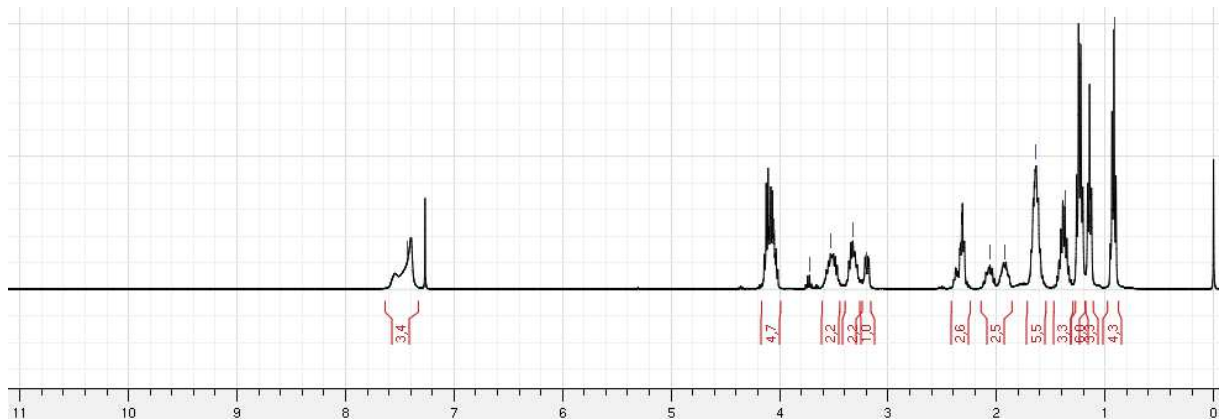


Figure 102 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'Apo(D)@C<sub>3</sub>@COOH

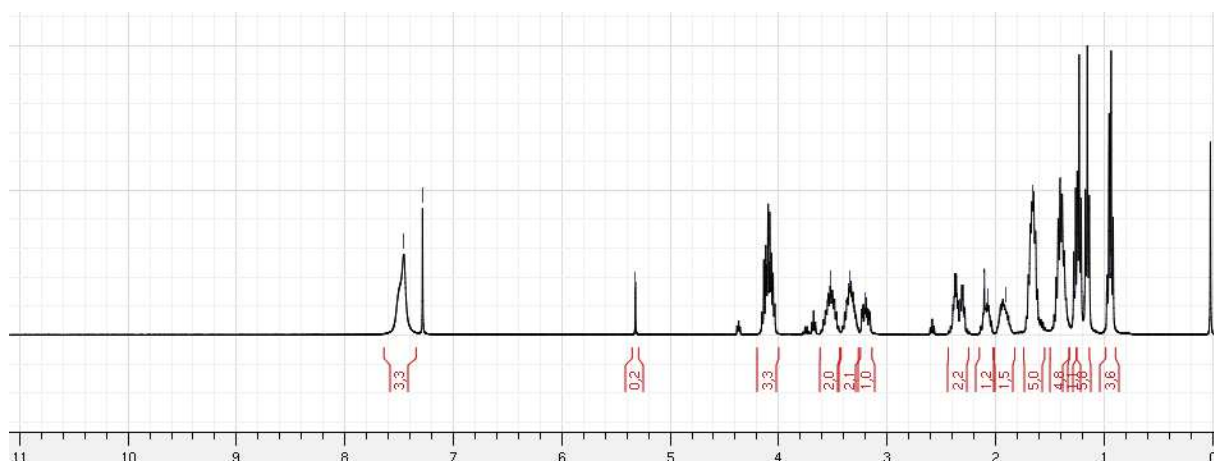


Figure 103 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'Apo(D) $@\text{C}_4@\text{COOH}$

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des molécules Apo(E) $@\text{C}_n@\text{COOH}$  présentés en Figure 104, Figure 105, Figure 106, Figure 107 permettent de la même façon de valider leur synthèse.

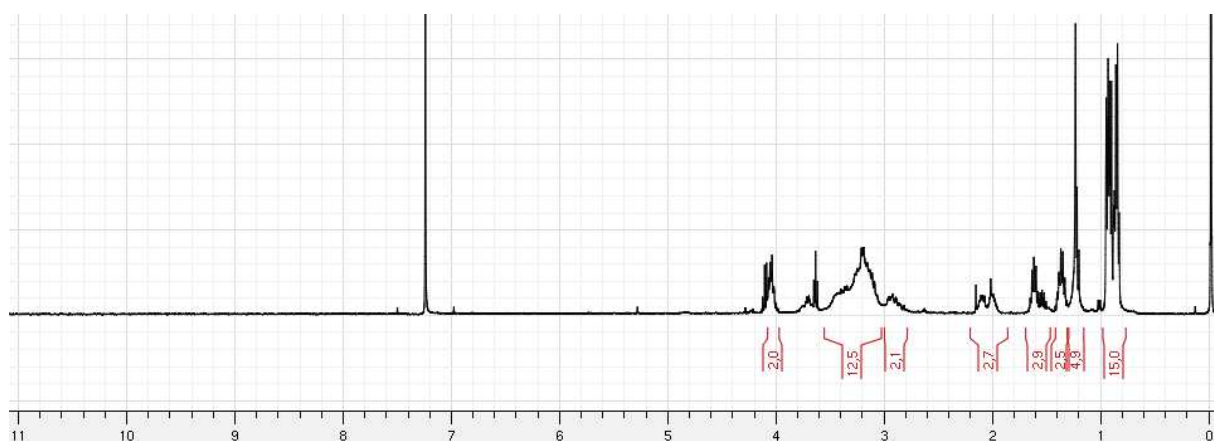


Figure 104 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'Apo(E) $@\text{C}_1@\text{COOH}$

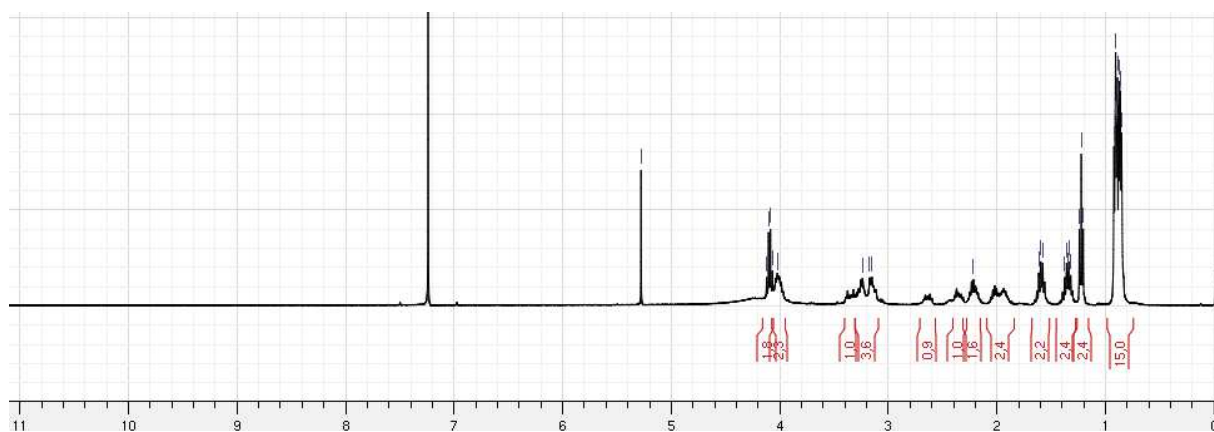


Figure 105 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'Apo(E) $@\text{C}_2@\text{COOH}$

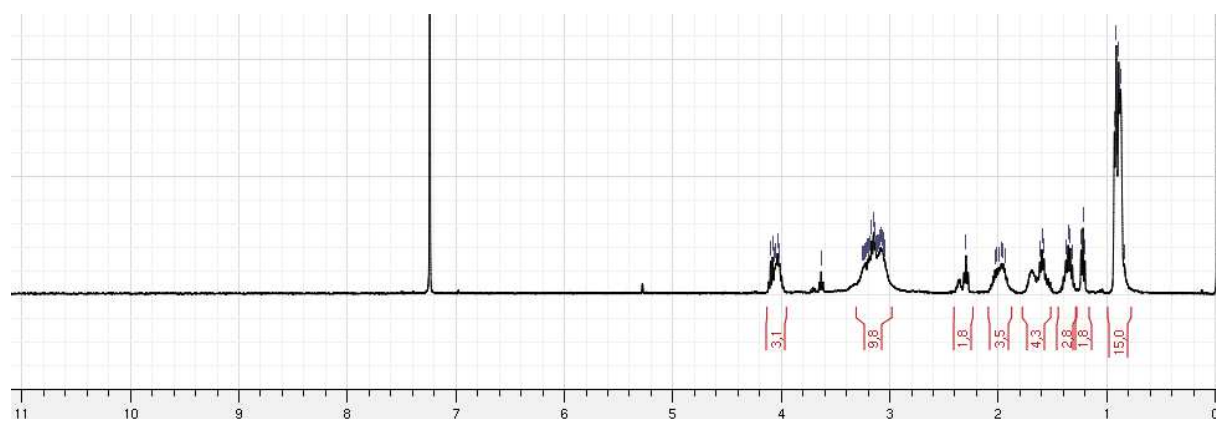


Figure 106 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'Apo(E)@C<sub>3</sub>@COOH

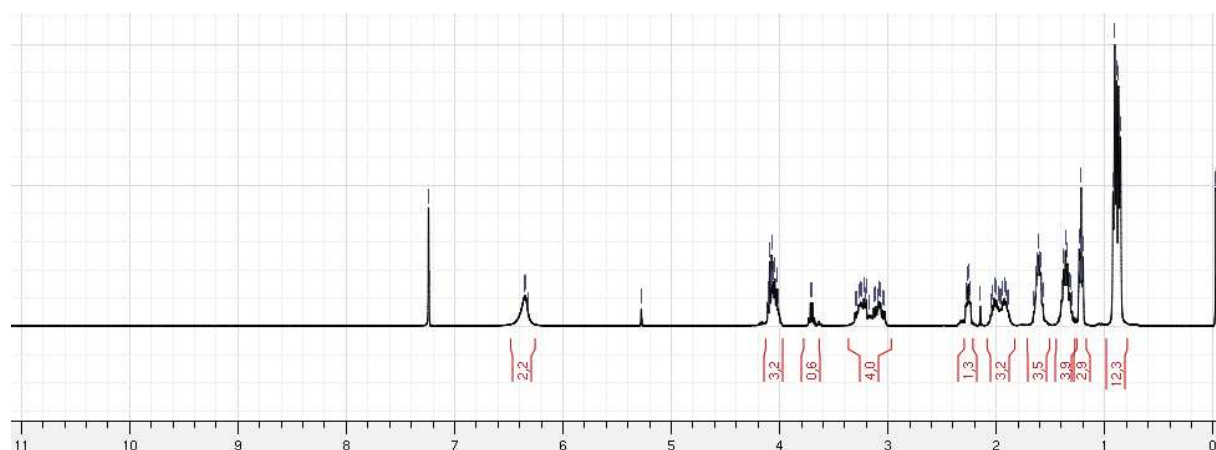


Figure 107 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'Apo(E)@C<sub>4</sub>@COOH

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  permettent également de confirmer la formation des 8 molécules précurseurs des matériaux avec une longueur de pont variable. Le spectre DEPT représenté en vert sur chaque spectre RMN  $^{13}\text{C}$  permet de discriminer les carbones de type CH/CH<sub>3</sub> (signal positif) des carbones de type CH<sub>2</sub> (signal négatif). Les carbones quaternaires (C) disparaissent.

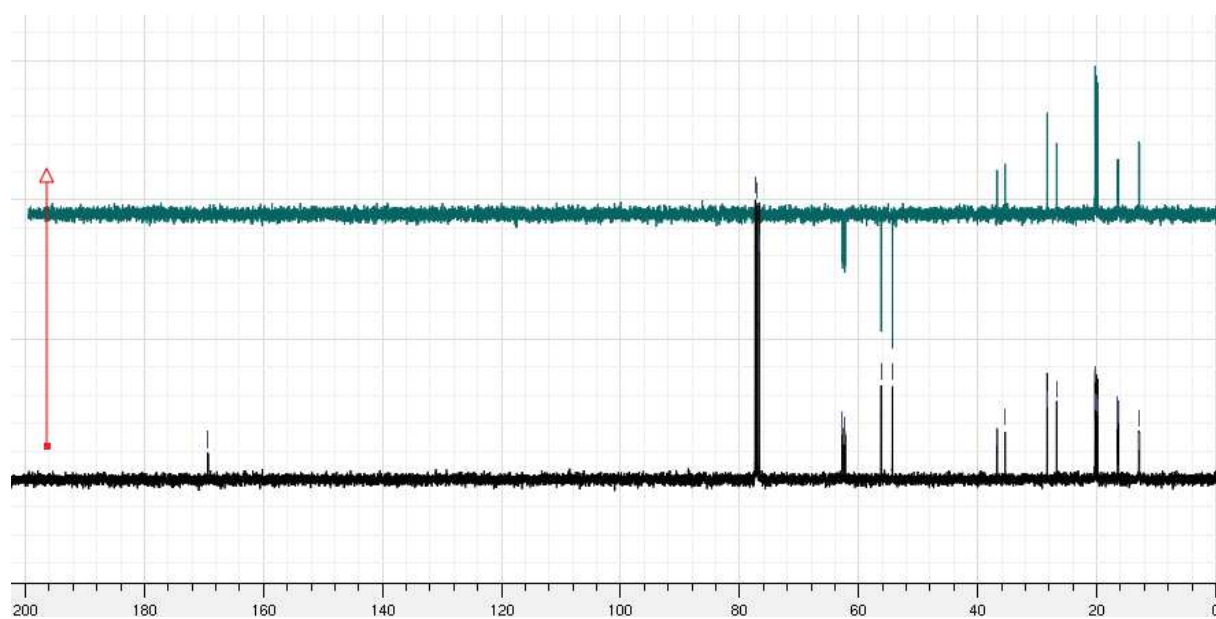


Figure 108 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  d'Apo(D)@C<sub>1</sub>@COOH

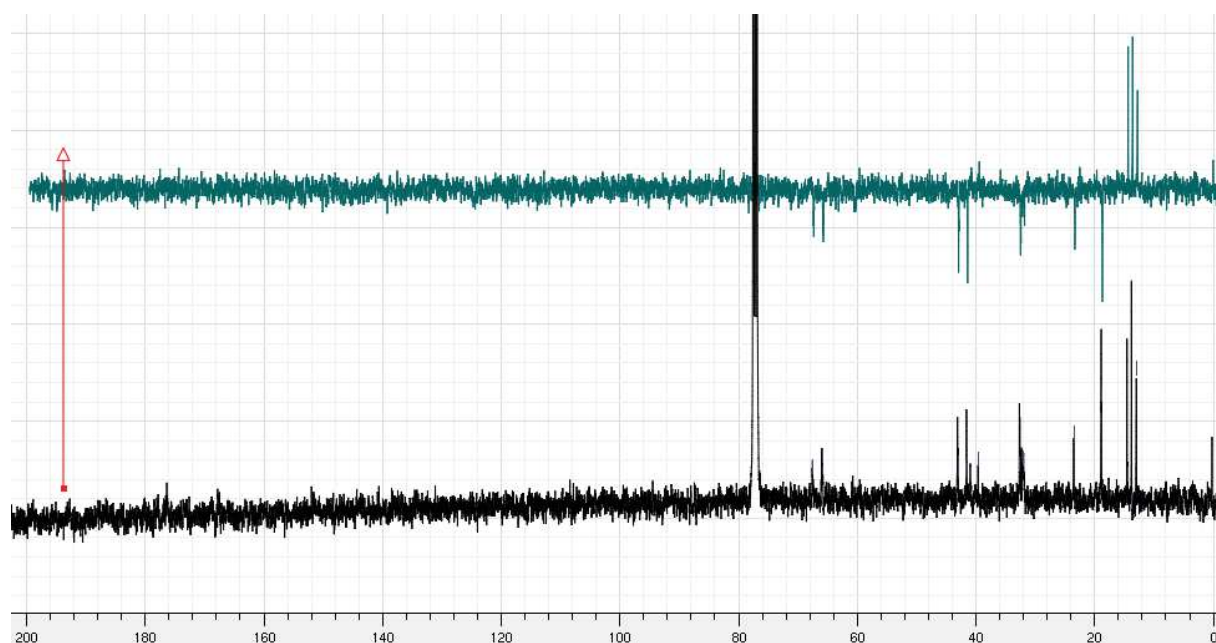


Figure 109 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  d'Apo(D)@C<sub>2</sub>@COOH

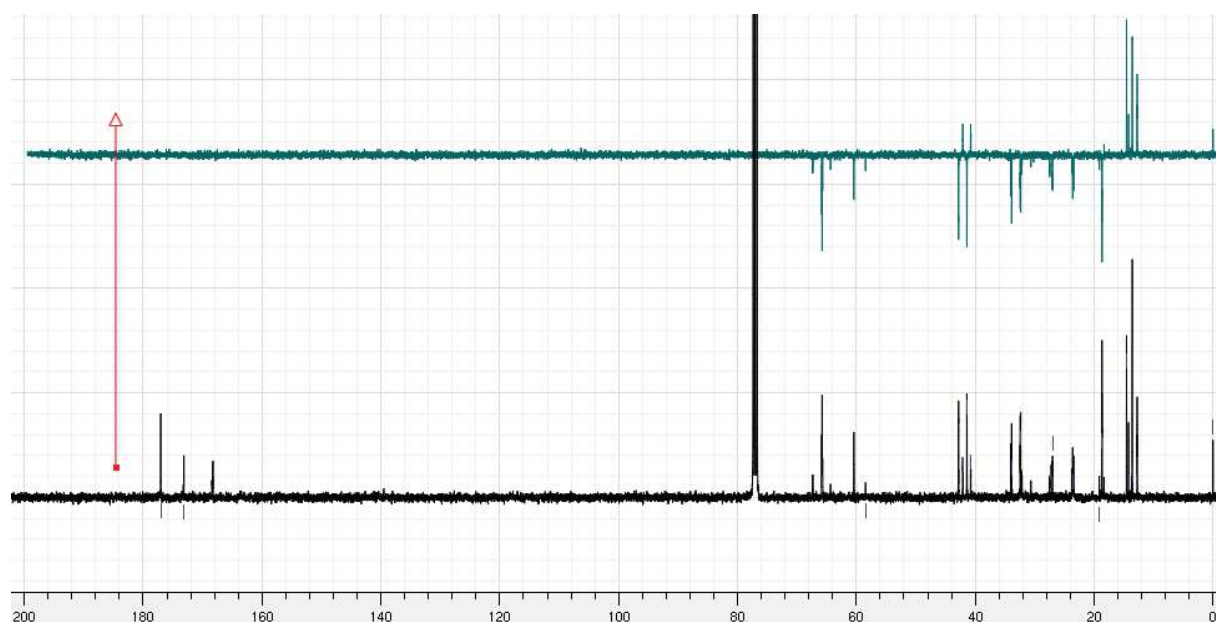


Figure 110 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  d'Apo(D)@C<sub>3</sub>@COOH

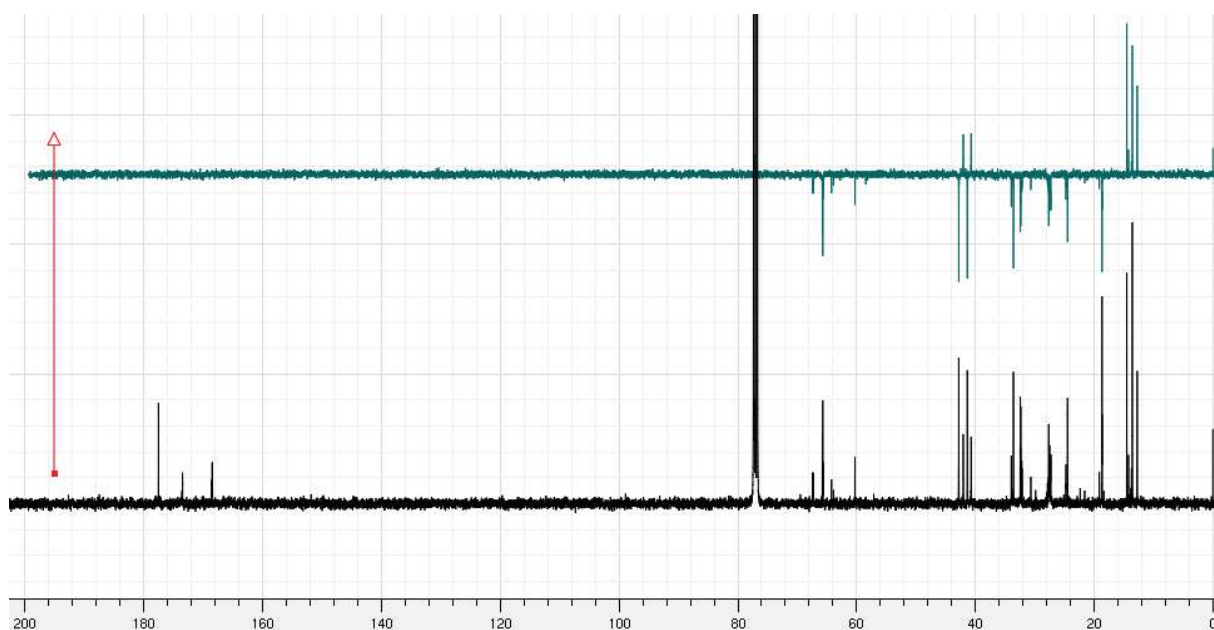


Figure 111 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  d'Apo(D)@C<sub>4</sub>@COOH

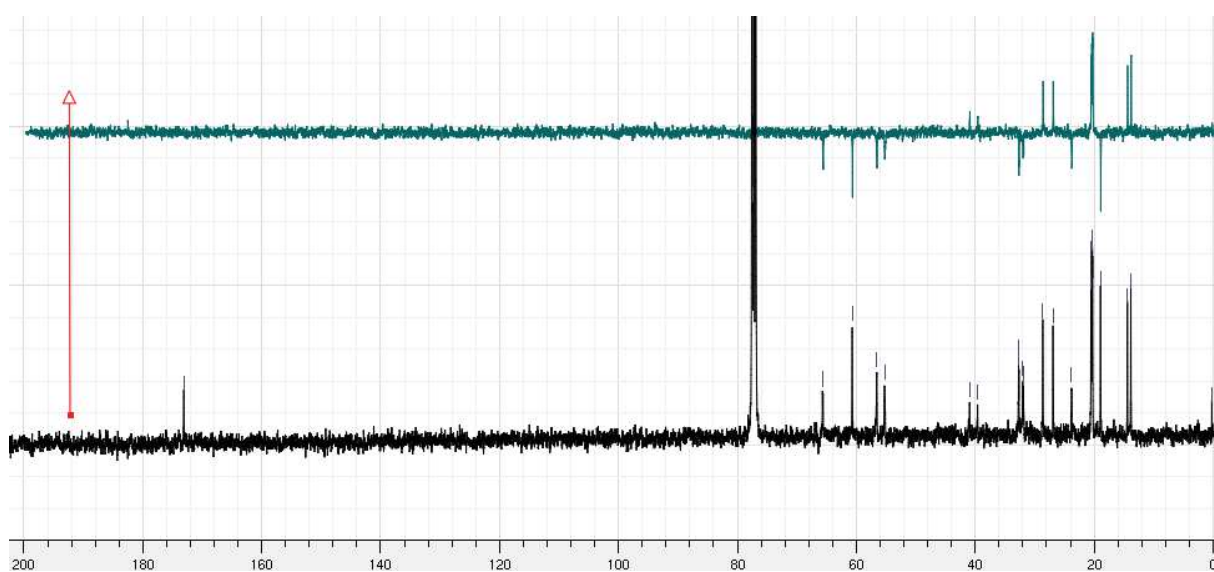


Figure 112 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  d'Apo(E)@C<sub>2</sub>@COOH

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  pour les composés Apo(E)@C<sub>1</sub>@COOH, Apo(E)@C<sub>3</sub>@COOH et Apo(E)@C<sub>4</sub>@COOH n'ont pas pu être obtenus. La caractérisation est donc effectuée directement sur solide

#### III.3.2.2.2.1 $^{31}\text{P}$

Les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  représentés ci-dessous permettent de déterminer la pureté phosphore des composants organiques synthétisés. Les résultats sont présentés dans le Tableau 13.



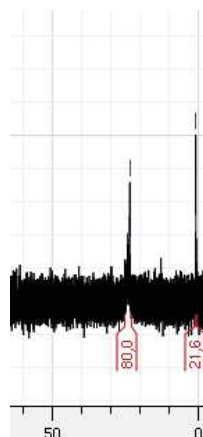
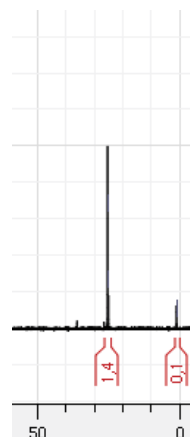

 Figure 113 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  d'Apo(D)@C<sub>1</sub>@COOH

 Figure 114 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  d'Apo(D)@C<sub>2</sub>@COOH

 Figure 115 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  d'Apo(D)@C<sub>3</sub>@COOH

 Figure 116 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  d'Apo(D)@C<sub>4</sub>@COOH

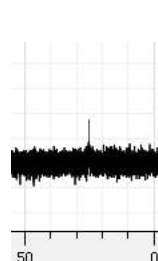
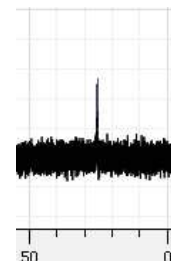
 Figure 117 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  d'Apo(E)@C<sub>1</sub>@COOH

 Figure 118 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  d'Apo(E)@C<sub>2</sub>@COOH

 Figure 119 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  d'Apo(E)@C<sub>3</sub>@COOH

 Figure 120 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  d'Apo(E)@C<sub>4</sub>@COOH

Pureté Phosphore	n=1	n=2	n=3	n=4
Apo(D)@C <sub>n</sub> @COOH	>95%	80%*	93%	90%
Apo(E)@C <sub>n</sub> @COOH	>95%*	>95%*	>95%*	>95%*

 Tableau 13 : Pureté phosphore mesurée par RMN  $^{31}\text{P}$ . \* Valeurs à nuancer car signal/bruit faible.

L'ensemble des produits sont considérés comme suffisamment purs pour effectuer la synthèse des matériaux et négliger l'influence des impuretés sur l'extraction de l'uranium.

### III.3.2.3 Type de l'amide de greffage issu du couplage peptidique

#### III.3.2.3.1 Synthèse

L'influence du type de l'amide de greffage est étudiée en synthétisant d'une part un matériau avec un amide comportant un hydrogène (amide secondaire) et d'autre part un matériau avec un amide sans hydrogène (amide tertiaire). Pour ce dernier, l'hydrogène est remplacé par un méthyle ajouté lors de l'étape de pré-greffage du matériau, la synthèse du motif organique reste donc inchangée. Le protocole de synthèse des matériaux est décrit dans la partie III.3.3.1 de ce chapitre.

L'étude est effectuée sur les motifs organiques Apo(D)@C<sub>4</sub>@COOH et Apo(E)@C<sub>1</sub>@COOH dont les caractérisations ont déjà été présentées précédemment.

### III.3.2.4 Récapitulatif

Pour mener à bien les recherches présentées dans ce chapitre, les 9 motifs organiques présentés dans le Tableau 14 ont été synthétisés. Ce tableau rappelle les réactifs spécifiques ayant été utilisés pour faire varier la substitution de l'amide terminale et la longueur de pont.

Nom du composé	Amine de départ utilisé	Composé halogéné utilisé
Apo(A)@COOH	bis(2-ethylhexyl)amine	2-bromoacetate d'éthyle
Apo(D)@COOH	diéthylamine	2-bromoacetate d'éthyle
Apo(D)@C <sub>2</sub> @COOH	diéthylamine	3-iodopropanoate d'éthyle
Apo(D)@C <sub>3</sub> @COOH	diéthylamine	4-iodobutanoate d'éthyle
Apo(D)@C <sub>4</sub> @COOH	diéthylamine	5-iodopentanoate d'éthyle
Apo(E)@COOH	diisobutylamine	2-bromoacetate d'éthyle
Apo(E)@C <sub>2</sub> @COOH	diisobutylamine	3-iodopropanoate d'éthyle
Apo(E)@C <sub>3</sub> @COOH	diisobutylamine	4-iodobutanoate d'éthyle
Apo(E)@C <sub>4</sub> @COOH	diisobutylamine	5-iodopentanoate d'éthyle

Tableau 14 : Motifs organiques synthétisés pour l'optimisation de l'efficacité des amidophosphonates. Description des composés utilisés pour faire varier la substitution de l'amide terminale et la longueur du pont espaceur.

Ces composés organiques ont été purifiés suivants les techniques détaillées dans le chapitre II.

### III.3.3 Synthèses et caractérisations des matériaux

#### III.3.3.1 Greffage

Comme pour le chapitre II, la synthèse des matériaux consiste à greffer par un couplage peptidique les motifs amidophosphonates sur une silice commerciale Davisil 60 pré-greffée par une amine primaire.

Dans le cadre de l'influence de la substitution de l'amide intermédiaire, l'objectif est de remplacer l'hydrogène de l'amide de greffage par un méthyle. Dans ce cas uniquement, le couplage du motif organique Apo sera effectué sur une silice pré-greffé par une amine secondaire.

Pour résumer, la synthèse des 9 matériaux destinés à étudier l'influence de la substitution de l'amide terminale et l'influence de la longueur du pont espaceur est réalisée par un couplage peptidique sur une silice pré-greffé par une amine primaire (NH<sub>2</sub>@D60). La synthèse des 2 matériaux destinés à étudier l'influence de la substitution de l'amide de greffage est effectuée par couplage peptidique sur la silice pré-greffé par une amine secondaire (NHMe@D60) comme illustré sur la Figure 121. L'étude est par la suite effectuée sur Apo(A)@COOH et Apo(D)@C<sub>4</sub>@COOH.

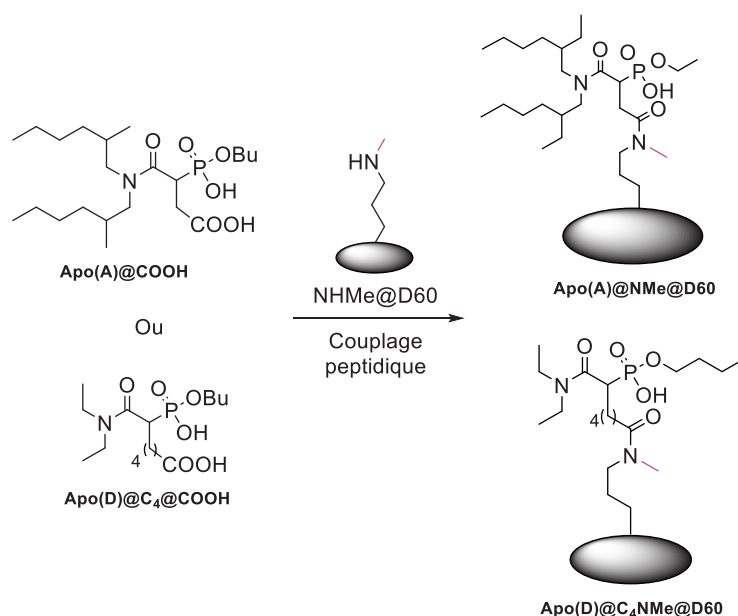


Figure 121 : Couplage peptidique des composés organiques Apo(A)@COOH et Apo(C)@C<sub>4</sub>@COOH pour la synthèse des matériaux destinés à l'étude de l'influence de la fonctionnalisation de l'amide de greffage sur les caractéristiques et les performances d'extraction des matériaux hybrides Apo.

Après chaque synthèse, les 11 matériaux sont purifiés puis caractérisés grâce aux techniques décrites dans le chapitre II.

### III.3.3.2 Caractérisations chimiques

Les matériaux synthétisés sont caractérisés par Spectroscopie IR, RMN-MAS ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) et analyse d'adsorption/désorption d'azote.

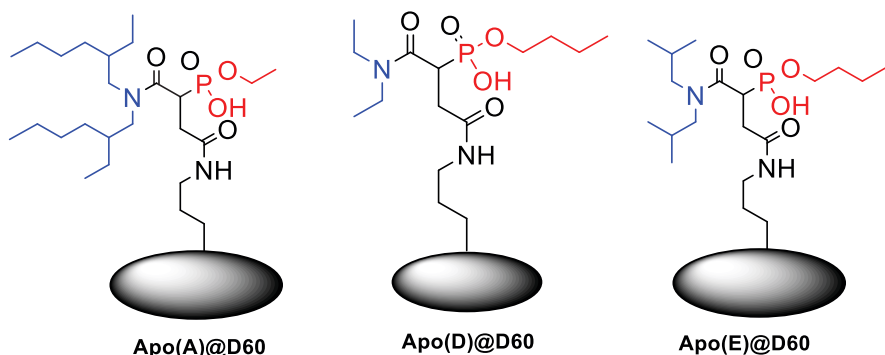
Pour rappel la caractérisation de la silice D60 vierge et des matériaux pré-greffés  $\text{NH}_2@D60$  et  $\text{NHMe}@D60$  sont présentées dans le chapitre II.

Les caractérisations sont présentées de façon thématique dans le but d'identifier au mieux l'influence de chaque modification de la structure moléculaire du motif extractant sur les caractéristiques structurales et texturales des matériaux. Les résultats sont présentés dans l'ordre suivant :

- (1) Influence de la substitution de l'amide terminale,
- (2) Influence de la longueur du pont espaceur,
- (3) Influence de la substitution de l'amide de greffage.

#### III.3.3.2.1 Nature des chaînes alkyles sur l'amide terminal.

La substitution de l'amide terminal par différents alkyles implique la variation du nombre et du type de carbone, du nombre d'hydrogène mais aussi une variation du volume moléculaire du motif. Cette étude de l'effet des chaînes alkyles sur l'amide terminal est réalisée à partir de  $\text{Apo(A)}@D60$ ,  $\text{Apo(D)}@D60$  et  $\text{Apo(E)}@D60$ .



#### III.3.3.2.1.1 Spectroscopie infrarouge du solide

Les spectres infrarouge des matériaux  $\text{Apo(A)}@D60$ ,  $\text{Apo(D)}@D60$  et  $\text{Apo(E)}@D60$  (cf. Figure 123) révèlent les bandes caractéristiques des Amidophosphonate (cf. Chapitre II). Ces fonctions sont donc bien présentes pour les 3 matériaux ce qui permet de confirmer que le motif amidophosphonate a bien été introduit. En revanche, cette technique ne permet pas clairement d'observer une différence entre les trois matériaux. L'évolution des bandes d'adsorption des alkyles ( $1380$ ,  $1450$ ,  $2900-3000\text{ cm}^{-1}$ ) n'est pas suffisamment forte pour pouvoir identifier les substituants de l'amide terminal.



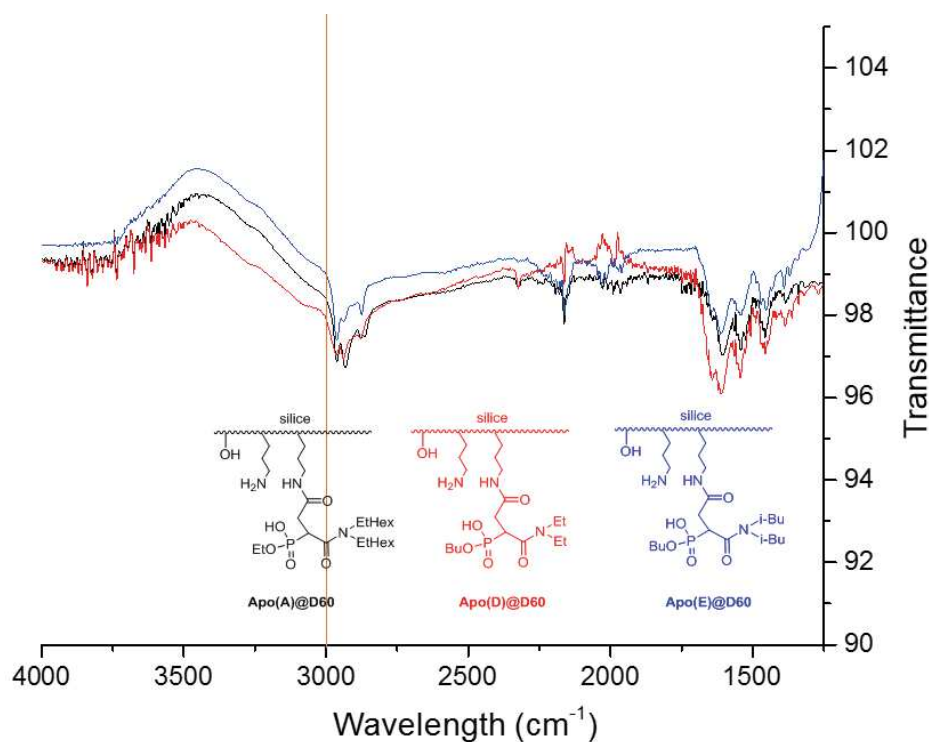


Figure 123 : Superposition des spectres IR des matériaux Apo(A)@D60 (en noir), Apo(D)@D60 (en rouge) et Apo(E)@D60 (en bleu)

### III.3.3.2.1.2 Résonance magnétique nucléaire sur solide

#### RMN-MAS $^{13}\text{C}$ :

Les spectres RMN-MAS du carbone des matériaux Apo(A)@D60, Apo(D)@D60 et Apo(E)@D60 (cf. Figure 124) permettent de confirmer le greffage du motif extractant sur la silice.

Le signal entre 170 et 180 ppm correspond aux carbones de l'amide de greffage et de l'amide terminal. Les autres signaux correspondent aux chaînes alkyles du motif extractant. Ils sont peu intenses pour le matériau Apo(D)@D60, puis un peu plus pour Apo(E)@D60 et enfin l'intensité et le nombre de pic sont au maximum pour Apo(A)@D60. La RMN-MAS du carbone permet donc de valider l'incorporation sur la silice de trois ligands avec une substitution de l'amide terminale différente.

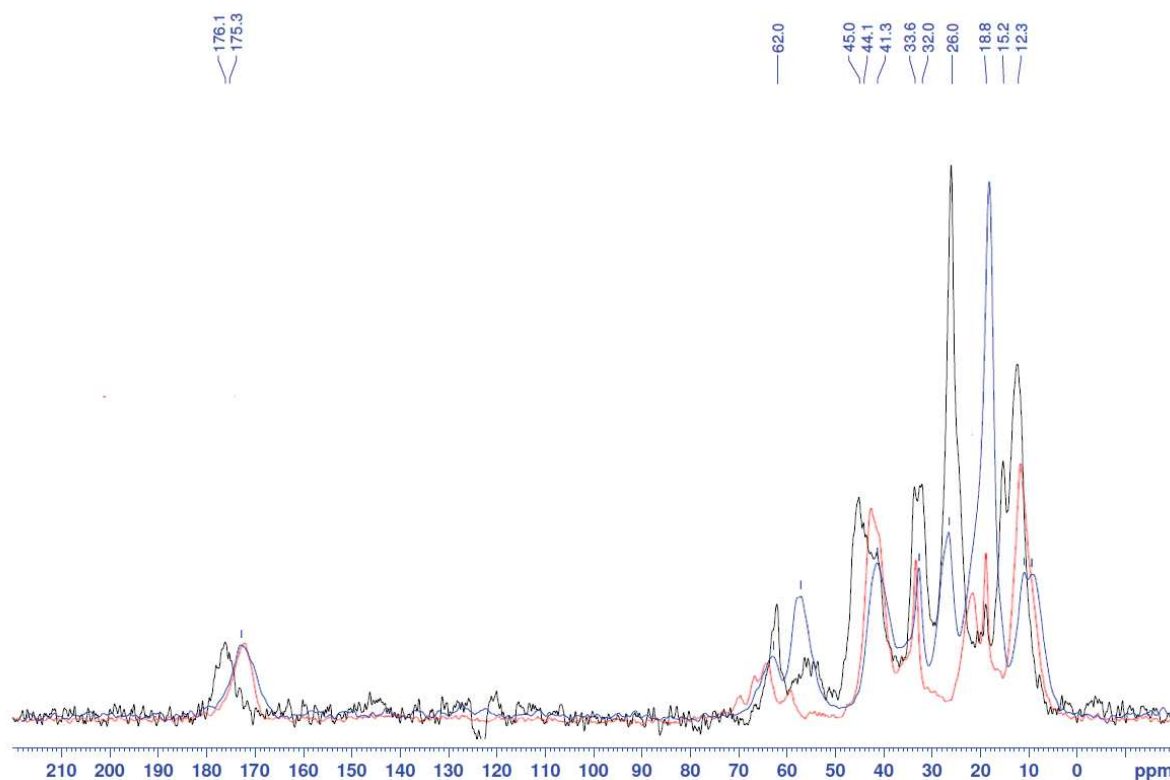


Figure 124 : Superposition des spectres RMN-MAS  $^{13}\text{C}$  du matériau Apo(A)@D60, Apo(D)@D60 et Apo(E)@D60

#### RMN-MAS $^{29}\text{Si}$ :

Le signal à environ -60 ppm sur la RMN-MAS du silicium (cf. Figure 125, Figure 126, Figure 127) permet pour les trois matériaux de confirmer que les ligands Apo sont liés de façon covalente à la structure de la silice. Aucune différence de signal ne permet de distinguer les matériaux entre eux. Les atomes de silicium sont trop éloignés de l'amide terminal pour voir un effet de la substitution de celui-ci.

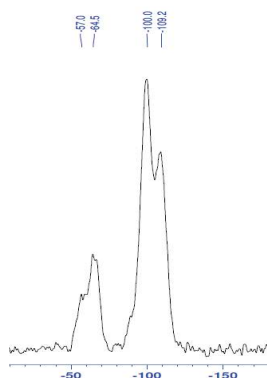


Figure 125 : Spectre RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  du matériau Apo(A)@D60

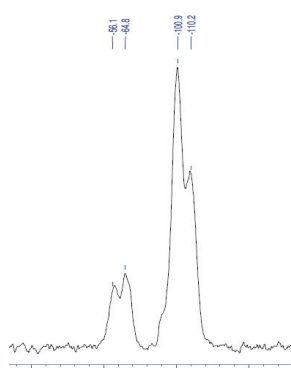


Figure 126 : Spectre RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  du matériau Apo(D)@D60

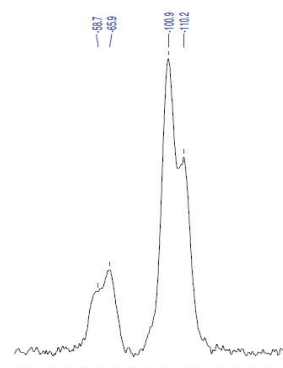


Figure 127 : Spectre RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  du matériau Apo(E)@D60

#### RMN-MAS $^{31}\text{P}$ :

La RMN-MAS du phosphore permet d'évaluer (comme expliqué dans le chapitre II) la pureté des matériaux synthésés et également la concentration en motif extractant organique incorporé dans le

matériau. Les spectres sont présentés en Figure 128, Figure 129, Figure 130 et les résultats des calculs dans le Tableau 15.

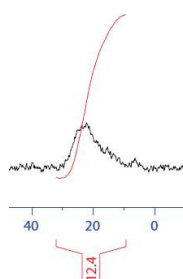


Figure 128 : Spectre RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  du matériau Apo(A)@D60

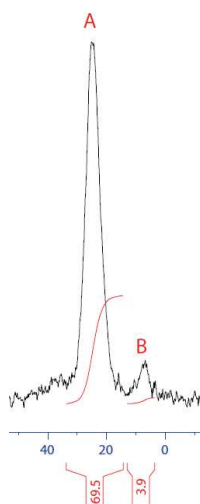


Figure 129 : Spectre RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  du matériau Apo(D)@D60

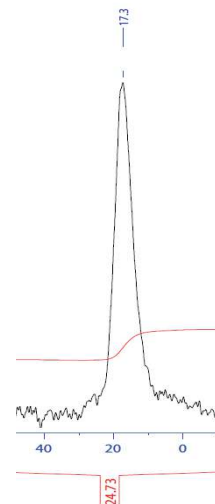


Figure 130 : Spectre RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  du matériau Apo(E)@D60

Les spectres montrent une pureté très satisfaisante pour les 3 matériaux.

L'amidophosphonate cible est donc le composé phosphoré très majoritairement incorporé sur la silice. L'impact des composés minoritaires sur l'extraction de l'uranium est donc considéré comme négligeable.

Composé	Pureté RMN $^{31}\text{P}$ (%P)	$C_{\text{org}}$ (mmol/g)
Apo(A)@D60	>95%	0,15
Apo(D)@D60	94%	0.29
Apo(E)@D60	>95%	0.28

Tableau 15 : Résultats des calculs de pureté et de concentration organique déterminés par RMN-MAS  $^{13}\text{C}$ .

La concentration organique  $C_{\text{org}}$  semble dépendre du volume moléculaire occupé par le motif extractant. Pour le composé Apo(A)@D60 les chaînes 2-ethylhexyle occupent un espace plus important que les chaînes éthyles de Apo(D) et que les chaînes isobutyles de Apo(E). Il en résulte une diminution logique de la concentration de motif extractant dans le matériau. La réduction de l'encombrement du motif extractant permet donc d'incorporer une quantité plus importante de motif extractant.

#### III.3.3.2.1.3 Adsorption-désorption d'azote

La réduction de la surface spécifique et du volume de pore total mesurés par adsorption/désorption d'azote (cf. Figure 132) par rapport à la silice pré-gréffée  $\text{NH}_2$ @D60 est significative ce qui suggère une bonne incorporation du ligand à la surface de la silice. L'hystérésis sur les isothermes (cf. Figure 131) confirme la conservation de la mesoporosité des matériaux. Malgré une concentration organique plus faible pour Apo(A)@D60, le volume de pore total et la surface spécifique ne sont pas significativement différents entre les trois matériaux finaux. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que même si la quantité organique diminue pour Apo(A), le ligand ayant un volume plus important, le volume total de la couche organique est inchangé.

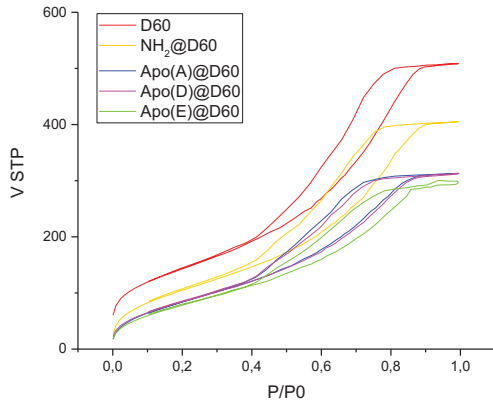


Figure 131 : isotherme d'adsorption-désorption d'azote, pour les matériaux Apo(A)@D60, Apo(D)@D60 et Apo(E)@D60

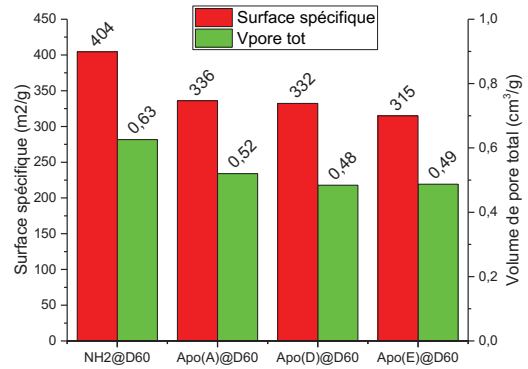


Figure 132 : Surface spécifique et volume de pore total pour les matériaux Apo(A)@D60, Apo(D)@D60 et Apo(E)@D60

Le paramètre qui différencie Apo(A), Apo(D) et Apo(E) est le nombre d'atome dans leur largeur. La distribution de taille de pore (cf. Figure 133) montre un profil très similaire pour les trois matériaux finaux. La taille de pore est donc peu impactée par la largeur du ligand. On aurait donc une monocouche organique pour chaque ligand à la surface de la silice.

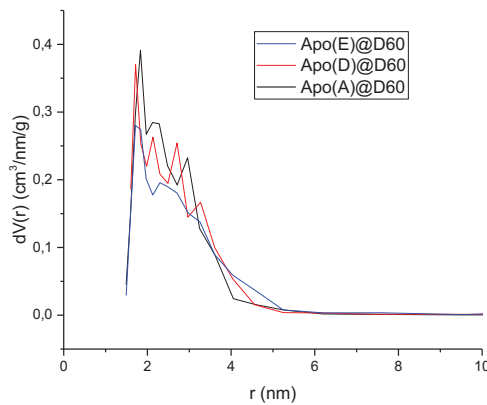


Figure 133 : Distribution de taille de pore pour les matériaux Apo(A)@D60, Apo(D)@D60 et Apo(E)@D60.

#### III.3.3.2.1.4 Interprétation des analyses structurales

Les calculs de densité surfacique théorique et expérimentale (cf. chapitre II) présentés dans le Tableau 16 confirment l'hypothèse d'obtention d'une monocouche organique. Pour chacun des matériaux la densité expérimentale est très proche de la densité théorique, le ligand occupe donc tout l'espace disponible à la surface des pores de la silice. La densité expérimentale n'étant pas supérieure à celle théorique, on peut penser que la couche organique est sous forme de monocouche.

	Apo(A)@D60	Apo(D)@D60	Apo(E)@D60
Surface spécifique (m²/g)	336	332	315
C <sub>org</sub> (mmol/g)	0,15	0,29	0,28
<b>α<sub>exp</sub> (nm<sup>-2</sup>)</b>	<b>0,22</b>	<b>0,43</b>	<b>0,42</b>
n <sub>L</sub>	15	11	12
L (nm)	2,05	1,55	1,67
<b>α<sub>th</sub> (nm<sup>-2</sup>)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,53</b>	<b>0,46</b>

Tableau 16 : Résultats des calculs de densité théorique et expérimentale pour les matériaux Apo(A)@D60, Apo(D)@D60 et Apo(E)@D60.

Les matériaux Apo(A)@D60, Apo(D)@D60 et Apo(E)@D60 utilisés pour l'étude de l'influence de l'amide terminal montrent une structure conforme à celle attendue. Le ligand est bien greffé à la surface de la silice et reste intact durant le greffage. Les matériaux sont mésoporeux et présentent à priori une monocouche de motif extractant à la surface de la silice.

### III.3.3.2.2 Longueur de pont entre l'Apo et l'amide de greffage

Modifier la longueur du pont entre l'amidophosphonate et l'amide de greffage implique l'ajout de motifs CH<sub>2</sub> sur la molécule organique. L'allongement de la longueur du pont espaceur modifie également la hauteur totale du motif extractant et sa mobilité. Pour rappel cette étude porte sur 2 amidophosphates (Apo(D) et Apo(E) possédant 4 longueurs de chaîne (de 1 à 4 carbones) différentes ceci implique donc la synthèse de 8 nouveaux matériaux.

#### III.3.3.2.2.1 Spectroscopie infrarouge du solide

Les spectres obtenus par spectroscopie infrarouge sont très similaires pour les huit matériaux. La Figure 134 présente la superposition des spectres IR des matériaux Apo(D)@C<sub>n</sub>@D60 et la Figure 135 de Apo(E)@C<sub>n</sub>@D60 avec n = 1 à 4. Sur chaque spectre, les fonctions caractéristiques d'un amidophosphonate greffé sont identifiées. En revanche, cette technique d'analyse ne permet pas d'observer la variation de la longueur du pont espaceur pour un même Apo. En effet les signaux correspondant aux liaisons C-H du CH<sub>2</sub> (2900-3000 cm<sup>-1</sup> et 1450 cm<sup>-1</sup>) ne varient pas de façon significative.

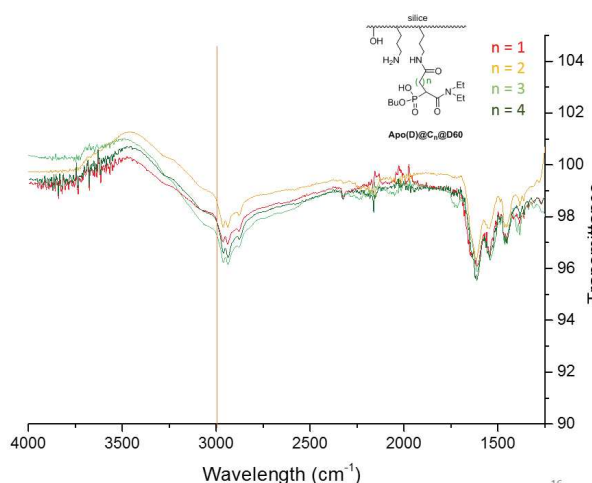


Figure 134 : Spectre IR des matériaux Apo(D)@C<sub>n</sub>@D60 avec n = 1 à 4.

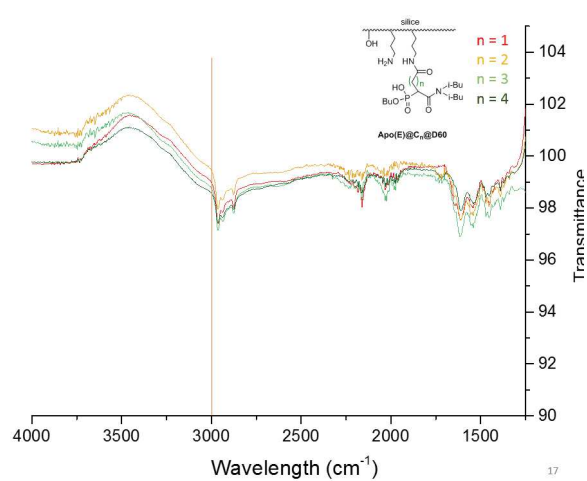


Figure 135 : Spectre IR des matériaux Apo(E)@C<sub>n</sub>@D60 avec n = 1 à 4.

#### III.3.3.2.2.2 Résonance magnétique nucléaire sur solide

##### RMN-MAS <sup>13</sup>C :

En plus de caractériser la structure de chaque motif extractant incorporé, la RMN-MAS du carbone permet de valider l'évolution de la longueur du pont espaceur. Les Figure 136 et Figure 137 permettent d'observer clairement l'augmentation de l'intensité des signaux inférieurs à 50 ppm suite à l'augmentation du nombre de carbone né de à l'allongement du pont espaceur. La synthèse de matériaux fonctionnalisés par des ligands Apo avec une longueur de pont espaceur variable est donc confirmée. Pour le matériau Apo(D)@C<sub>3</sub>@D60, les signaux autour de 120 ppm (cf. Figure 136) sont dus à des impuretés.

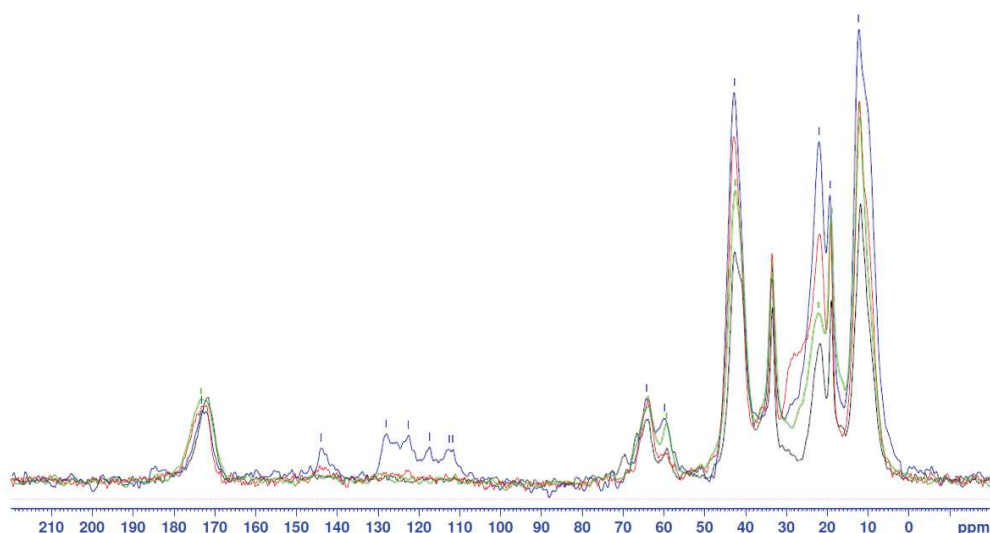


Figure 136 : Superposition des spectres RMN-MAS  $^{13}\text{C}$  pour les matériaux Apo(D)@D60 (en noir), Apo(D)@C<sub>2</sub>@D60 (en vert), Apo(D)@C<sub>3</sub>@D60 (en bleu), Apo(D)@C<sub>4</sub>@D60 (en rouge)

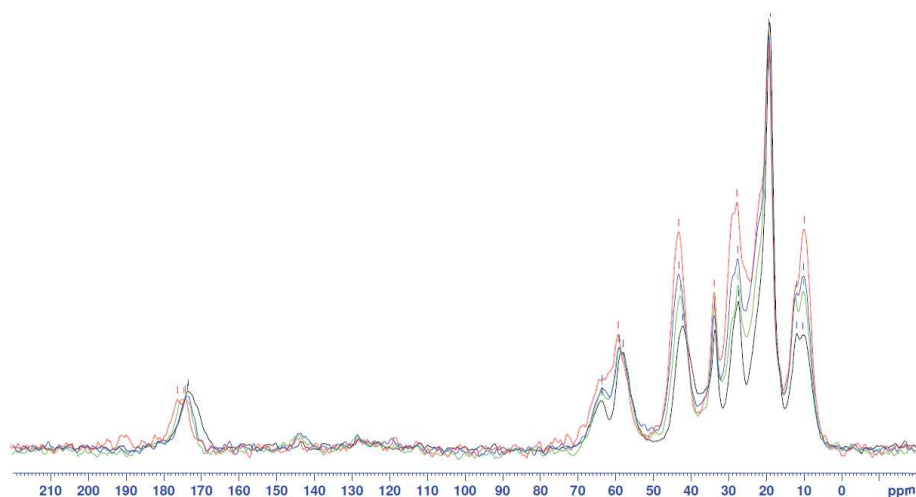


Figure 137 : Superposition des spectres RMN-MAS  $^{13}\text{C}$  pour les matériaux Apo(E)@D60 (en noir), Apo(E)@C<sub>2</sub>@D60 (en vert), Apo(E)@C<sub>3</sub>@D60 (en bleu), Apo(E)@C<sub>4</sub>@D60 (en rouge)

#### RMN-MAS $^{29}\text{Si}$ :

La RMN-MAS du silicium permet de s'assurer que le ligand Apo quelle que soit sa longueur de pont espaceur est bien greffé à la surface de la silice. Les spectres RMN des 8 matériaux finaux sont présentés en Figure 138. Le signal à - 60 ppm indique la présence de la liaison Si-C qui confirme la création d'une liaison covalente entre la silice et l'Apo.

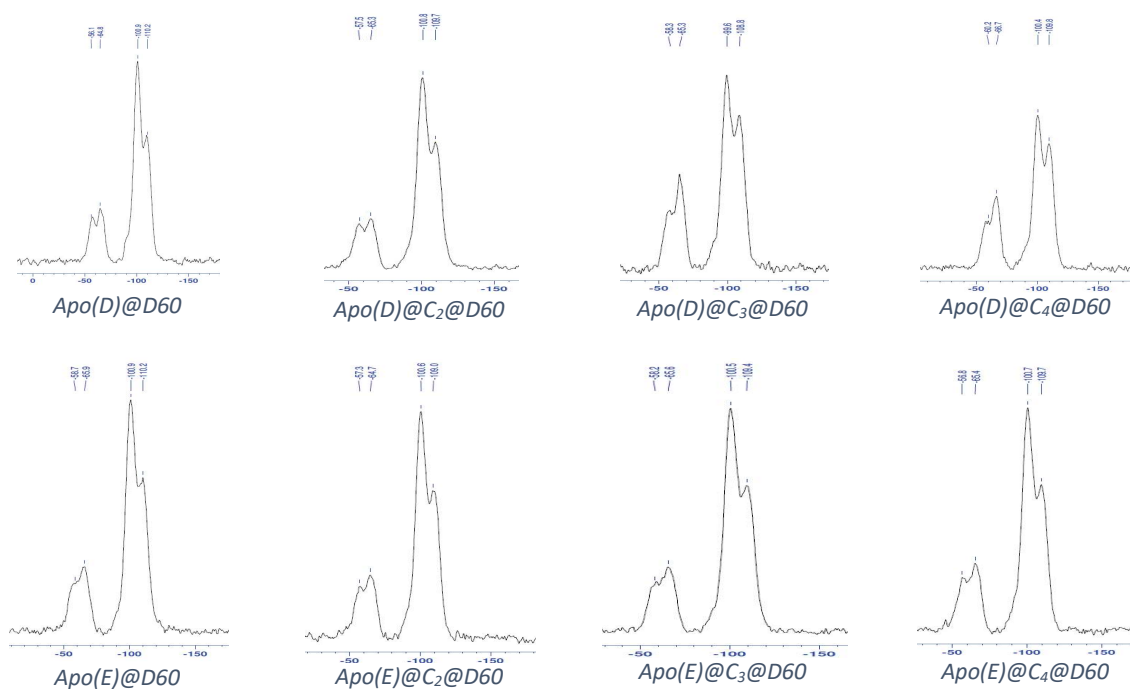


Figure 138 : Spectres RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  des 8 matériaux finaux synthétisés pour l'étude de l'influence de la longueur du pont espaceur.

#### RMN-MAS $^{31}\text{P}$ :

Les spectres RMN-MAS du phosphore pour les 8 matériaux finaux sont présentés en figure 55. Les spectres obtenus montrent que les matériaux Apo(D)@D60, Apo(E)@C<sub>2</sub>@D60, Apo(E)@C<sub>3</sub>@D60 et Apo(E)@C<sub>4</sub>@D60 contiennent une impureté minoritaire. Cette impureté est très probablement un motif bi-saponifié de l'amidophosphonate. Les performances d'extraction pourront être légèrement affectées pour les matériaux concernés.

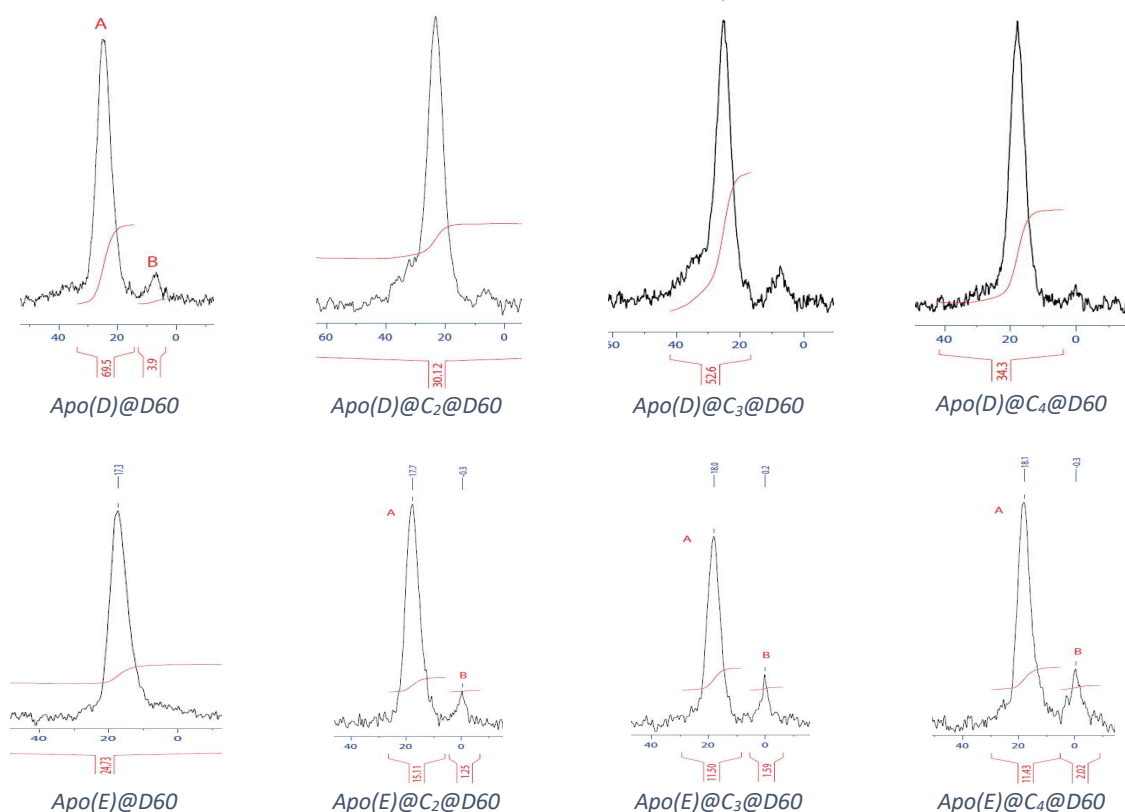


Figure 139 : Spectres RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  des 8 matériaux finaux synthétisés pour l'étude de l'influence de la longueur du pont espaceur.

Les puretés et concentrations en motif extractant organique mesurées par cette technique sont reportées dans le Tableau 17. Les concentrations en motif extractant organique sont également reportées sur la Figure 140.

Composé	Pureté RMN $^{31}\text{P}$ (%P)	$C_{\text{org}}$ (mmol/g)
Apo(D)@C <sub>1</sub> @D60	95%	0,29
Apo(D)@C <sub>2</sub> @D60	>95%	0,38
Apo(D)@C <sub>3</sub> @D60	>95%	0,18
Apo(D)@C <sub>4</sub> @D60	>95%	0,26
Apo(E)@C <sub>1</sub> @D60	>95%	0,28
Apo(E)@C <sub>2</sub> @D60	92%	0,22
Apo(E)@C <sub>3</sub> @D60	88%	0,14
Apo(E)@C <sub>4</sub> @D60	85%	0,12

Tableau 17 : Puretés et concentrations en motif extractant organiques mesurées par RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  pour les 8 matériaux finaux.

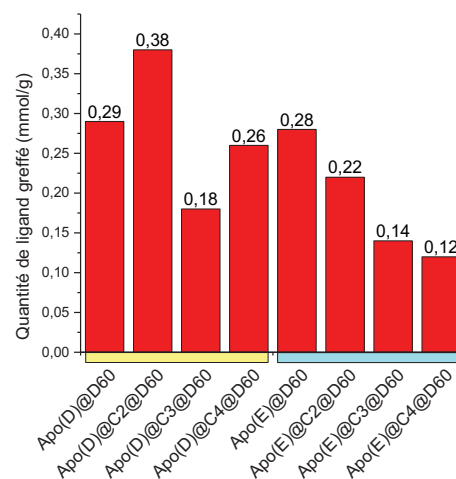


Figure 140 : Concentration en motif extractant organique pour les 8 matériaux finaux

L'évolution de la concentration en motif extractant en fonction de la longueur de pont espaceur n'évolue pas de la même façon pour Apo(D) et Apo(E). Dans le cas d'Apo(E) l'allongement de la longueur de pont crée une diminution de concentration en ligand greffé sur le matériau. L'augmentation du nombre de carbone du pont espaceur donne plus de flexibilité au motif extractant.



La molécule pourrait ainsi se « coucher » sur la surface de la silice et ainsi occulter un espace plus important à la surface de la silice. Ceci pourrait expliquer pourquoi la quantité de molécule pouvant être greffée à la surface de la silice diminue. Pour Apo(D) le greffage avec un pont de 1 et 2 carbones semblent plus efficace que celle avec un pont de 3 et 4 carbones mais la tendance est moins régulière que pour Apo(E). Les résultats obtenus ne permettent pas d'expliquer l'effet de l'allongement du pont espaceur sur la quantité de ligand incorporé sur la silice. Etudier l'évolution de ce paramètre sur d'autre type d'amidophosphonate (Apo(A) par exemple) permettra d'apporter plus de résultats et éventuellement d'observer une tendance plus claire.

### III.3.3.2.2.3 Adsorption-désorption d'azote

Les isothermes (cf. Figure 141, Figure 142) et les données calculées (cf. Figure 143) par adsorption/désorption d'azote montrent une diminution de la surface spécifique et du volume de pore pour les matériaux finaux par rapport au matériau pré-greffé NH<sub>2</sub>@D60. Le ligand a donc bien été introduit sur la structure de silice. Les hystérésis des isothermes montrent que pour chacun des matériaux, la mesoporosité a été conservée.

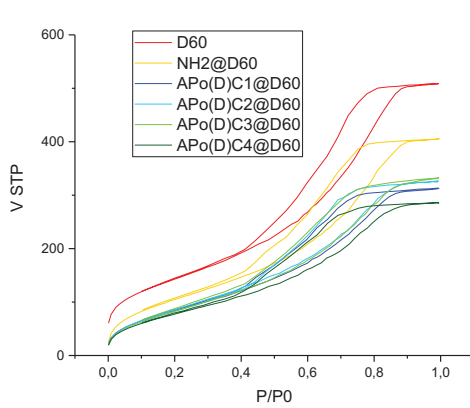


Figure 141 : Isotherme d'adsorption/désorption d'azote Pour les matériaux pré-greffés et les matériaux finaux Apo(D)@C<sub>n</sub>@D60

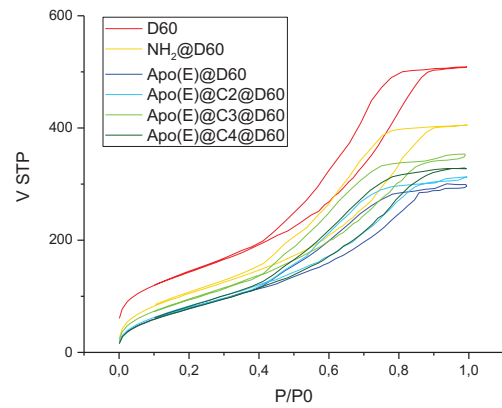


Figure 142 : Isotherme d'adsorption/désorption d'azote Pour les matériaux pré-greffés et les matériaux finaux Apo(E)@C<sub>n</sub>@D60

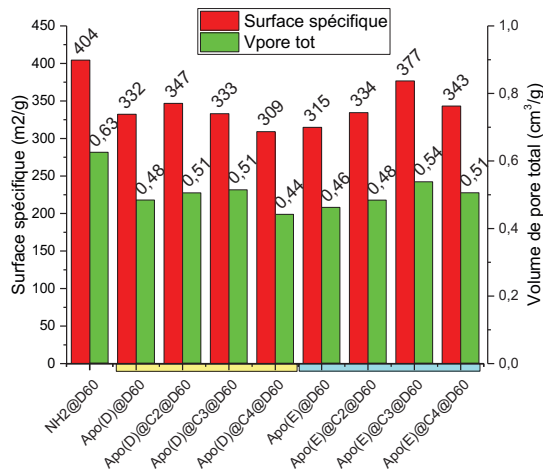


Figure 143 : Données calculées à partir de l'adsorption/désorption d'azote pour les matériaux pré-greffés et les matériaux finaux

A partir de ces résultats il est difficile de relier de façon simple l'évolution de la surface et du volume de pore total à la longueur du pont espaceur. En supposant que les ligands sont rigides, l'augmentation de la longueur du pont espaceur devrait conduire à une diminution du diamètre de pores et donc du volume poreux total. Or on observe dans les deux cas que le volume poreux total est similaire pour l'ensemble des échantillons. Comme déjà évoqué précédemment, en augmentant la longueur du point espaceur, on donne plus de flexibilité au ligand qui peut alors se recroqueviller à la surface la silice. Cela conduit alors à une variation non linéaire de la surface spécifique, cette dernière tenant compte également de la surface des micropores au sein de la couche organique. Cette complexité de la texture de la couche organique obtenue à cause de la flexibilité des ligands conduit à une surface spécifique et un volume total de pore qui ont tendance à osciller autour d'une valeur moyenne pour Apo(D)@C<sub>n</sub>@D60 et Apo(E)@C<sub>n</sub>@D60.

#### III.3.3.2.2.4 Interprétation des analyses structurales

Notons en préambule que l'interprétation des analyses de structures présentées ici repose sur les analyses de surface spécifiques qui ont montré leur limite pour ces ligands très mobiles. Ces interprétations sont donc à prendre avec précaution.

Les calculs de la densité surfacique de motif extractant (cf. Tableau 18) montrent pour Apo(E) que plus le motif extractant à une longueur de pont élevé moins la densité surfacique est élevée. L'hypothèse du repli du motif sur la surface semble donc correcte. En outre, plus le nombre de carbone du pont espaceur augmente, plus  $\alpha_{exp}$  s'éloigne de  $\alpha_{th}$ . En effet  $\alpha_{th}$  est calculé à partir de la largeur de la molécule, or si la molécule est repliée à la surface, sa largeur projetée à la surface de la silice est plus importante (cf. Figure 144).

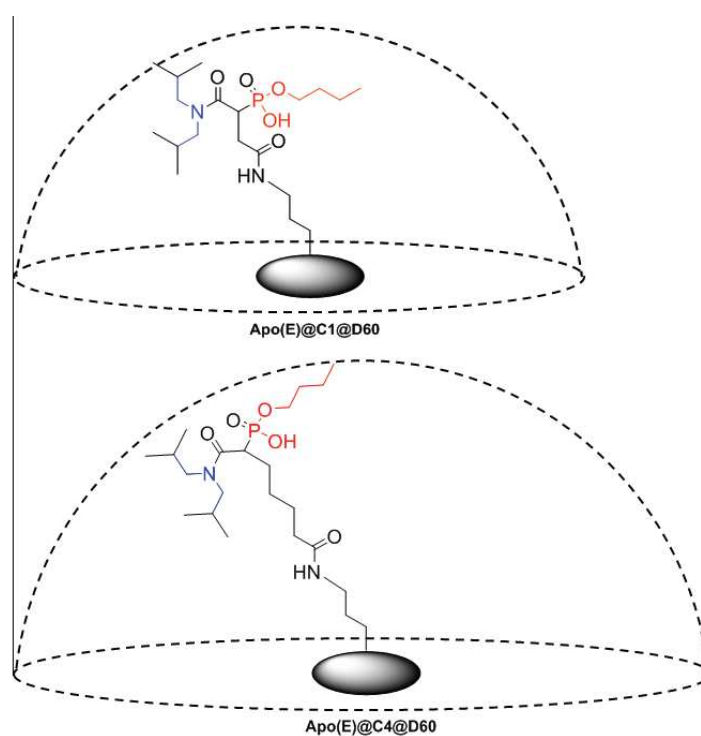


Figure 144 : Illustration de l'espace occupé par les motifs à la surface de la silice. Un pont espaceur plus long offre une plus grande mobilité, la molécule occupe donc plus de place à la surface de la silice. La largeur maximale de la molécule est approximativement égale au rayon de la demi-sphère.

La grandeur  $n_{\text{equivalent}}$  représente la largeur équivalente occupée par la molécule repliée à partir de la densité  $\alpha_{\text{exp}}$ . La largeur équivalente pour Apo(E)@C<sub>4</sub>@D60 serait de plus 19 liaisons atomiques alors que la largeur théorique d'Apo (E) est seulement de 12 liaisons atomiques.

Pour les matériaux Apo(D)@C<sub>n</sub>@D60, les évolutions ne suivent pas réellement de tendance, ceci pourrait être expliqué par le fait que l'allongement du pont espaceur amène de la mobilité. L'organisation de la couche organique greffée est donc plus difficilement prévisible. Cette méthode de calcul peut également ne pas être adaptée pour cette molécule.

n=	Apo(D)@C <sub>n</sub> @D60				Apo(E)@C <sub>n</sub> @D60			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	332	347	333	309	315	334	377	343
C <sub>org</sub> (mmol/g)	0,29	0,38	0,18	0,35	0,28	0,22	0,14	0,12
$\alpha_{\text{exp}}$ (nm <sup>-2</sup> )	<b>0,43</b>	<b>0,57</b>	<b>0,27</b>	<b>0,52</b>	<b>0,42</b>	<b>0,33</b>	<b>0,21</b>	<b>0,18</b>
$n_{\text{equivalent}}$	12,5	10,5	16	11	12,5	14,5	18	19,5
$n_L$	11	11	11	11	12	12	12	12
L (nm)	1,55	1,55	1,55	1,55	1,67	1,67	1,67	1,67
$\alpha_{\text{th}}$ (nm <sup>-2</sup> )	<b>0,53</b>	<b>0,53</b>	<b>0,53</b>	<b>0,53</b>	<b>0,46</b>	<b>0,46</b>	<b>0,46</b>	<b>0,46</b>

Tableau 18 : Résultats des calculs de densité théorique et expérimentale pour les matériaux Apo(D)@C<sub>n</sub>@D60 et Apo(E)@C<sub>n</sub>@D60.

La synthèse des 8 matériaux utilisés pour étudier l'influence de la longueur du pont espaceur a été effectuée. Les ligands amidophosphonates ont bien été greffés sur la silice avec une variation de la longueur du pont espaceur de 1 à 4 carbones.

### III.3.3.2.3 Type de l'amide de greffage issu du couplage peptidique

L'étude de l'influence de la fonctionnalisation de l'amide intermédiaire met en jeu la substitution de l'hydrogène de cet amide par un groupement méthyle. L'amide secondaire de greffage devient donc un amide tertiaire.

#### III.3.3.2.3.1 Spectroscopie infrarouge du solide

Comme précédemment la spectroscopie IR permet de valider l'incorporation de l'amidophosphonate sur le matériau. De plus cette technique permet de déterminer si un composé comporte un amide de greffage présentant un hydrogène ou un méthyle. La Figure 145 montre que les composés ayant un amide de greffage comportant un hydrogène présentent un signal à 1550 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration de la liaison N-H. Ce signal n'est pas présent si l'hydrogène est remplacé par un méthyle, confirmant ainsi la présence d'un amide tertiaire.

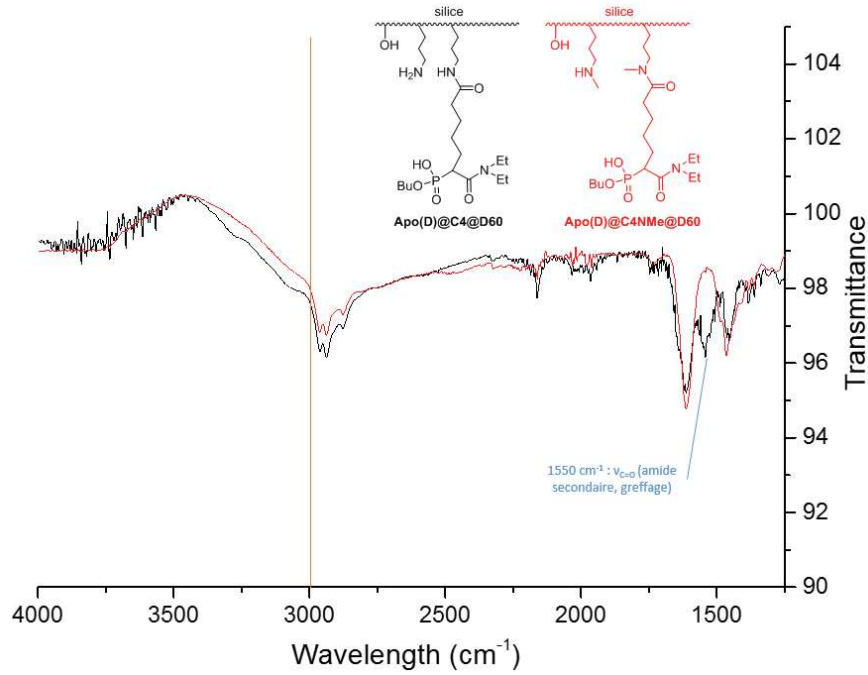


Figure 145 : Superposition des spectres infrarouge d'Apo(D)@C<sub>4</sub>@D60 (en noir) et d'Apo(D)@C<sub>4</sub>NMe@D60 (en rouge).

### III.3.3.2.3.2 Résonance magnétique nucléaire sur solide

#### RMN-MAS <sup>13</sup>C :

La RMN-MAS <sup>13</sup>C permet également de faire la distinction entre un matériau comportant un hydrogène et un méthyle. La Figure 146 montre que les composés ayant un amide de greffage comportant un méthyle présentent un signal à 55 ppm correspondant carbone du méthyle. Ce signal n'est pas présent si l'amide comporte un hydrogène.

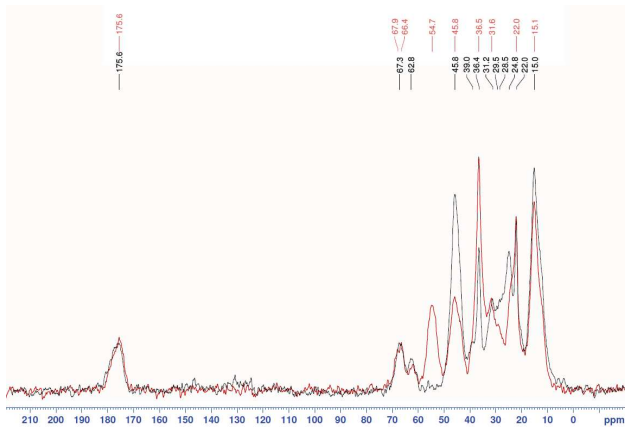


Figure 146 : Spectre RMN-MAS <sup>13</sup>C des matériaux Apo(D)@C<sub>4</sub>@D60 (en noir) et Apo(D)@C<sub>4</sub>NMe@D60 (en rouge)

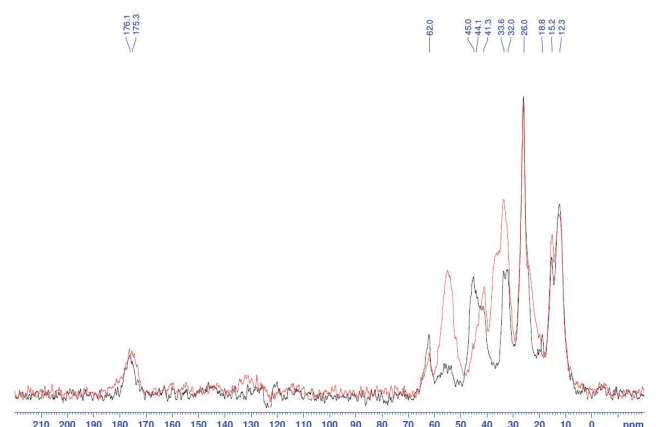


Figure 147 : Spectre RMN-MAS <sup>13</sup>C des matériaux Apo(A)@D60 (en noir) et Apo(A)@NMe@D60 (en rouge)

Ces spectres permettent d'affirmer que 2 matériaux ayant un amide de greffage tertiaire ont été synthétisés.

#### RMN-MAS <sup>29</sup>Si :

La RMN-MAS du silicium (cf. Figure 148, Figure 149, Figure 150, Figure 151) ne permet pas de discriminer un matériau avec un amide de greffage secondaire et tertiaire. Néanmoins cette analyse permet de confirmer que les ligands ont bien été incorporés par greffage (liaison Si-C) par l'apparition du signal à environ -60 ppm. Le couplage peptidique sur silice pré-greffé par une amine secondaire (NHMe@D60) est efficace.

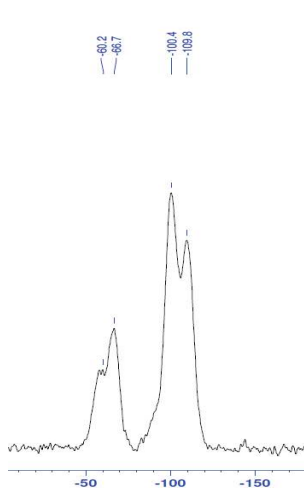


Figure 148 : Spectre RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  du matériau Apo(D)@C<sub>4</sub>@D60

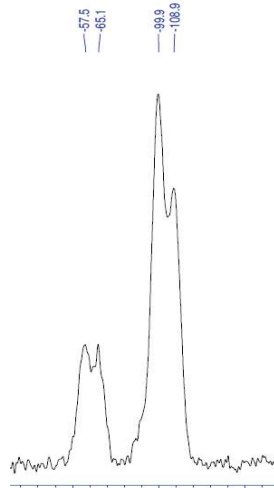


Figure 149 : Spectre RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  du matériau Apo(D)@C<sub>4</sub>NMe@D60

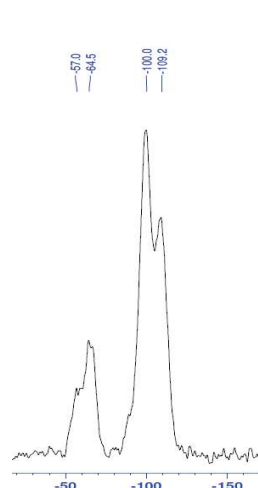


Figure 150 : Spectre RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  du matériau Apo(A)@D60

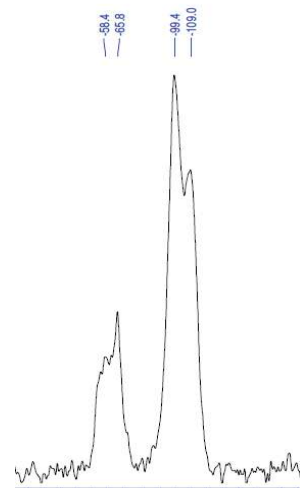


Figure 151 : Spectre RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  du matériau Apo(A)@NMe@D60

#### RMN-MAS $^{31}\text{P}$ :

Les spectres RMN-MAS du phosphore (cf. Figure 152, Figure 153, Figure 154, Figure 155) permettent de s'assurer de la pureté des quatre matériaux synthétisés et de calculer la concentration en motif extractant pour chacun d'eux. Les résultats des interprétations sont présentés dans le Tableau 19.

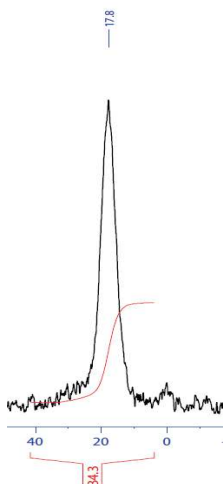


Figure 152 : Spectre RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  du matériau Apo(D)@C<sub>4</sub>@D60



Figure 153 : Spectre RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  du matériau Apo(D)@C<sub>4</sub>NMe@D60

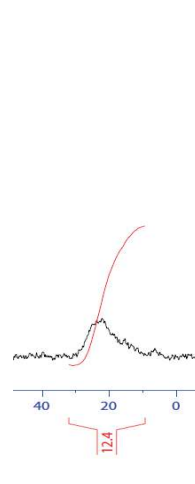


Figure 154 : Spectre RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  du matériau Apo(A)@D60

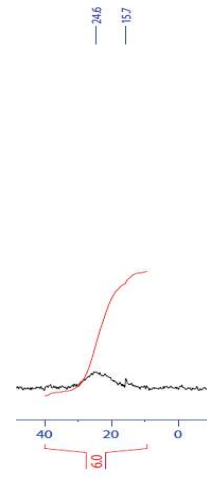


Figure 155 : Spectre RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  du matériau Apo(A)@NMe@D60

La substitution de l'amide de greffage par un méthyle ne semble pas avoir d'impact significatif sur la quantité de ligand greffé à surface la silice. Le seul impact sur la variation de la concentration organique est dû au type d'Apo greffée et donc à la largeur de la molécule. Apo(A) est plus large qu'Apo(D) la quantité greffée est donc moindre.

Composé	Pureté RMN <sup>31</sup> P (%P)	C <sub>org</sub> (mmol/g)
Apo(D)@C <sub>4</sub> @D60	>95%	0,26
Apo(D)@C <sub>4</sub> NMe@D60	>95%	0,24
Apo(A)@D60	>95%	0,15
Apo(A)@NMe@D60	>95%	0,16

Tableau 19 : Pureté et concentration organique obtenue par RMN-MAS <sup>31</sup>P.

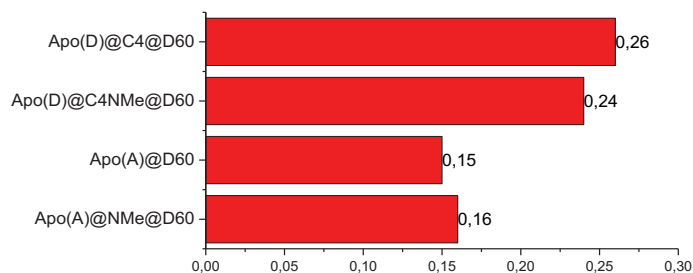


Figure 156 : Concentration organique en motif extractant sur les quatre matériaux finaux.

### III.3.3.2.3.3 Adsorption-désorption d'azote

Les isothermes (cf. Figure 157), la surface spécifique et le volume de pore total (cf. Figure 158) obtenus par adsorption-désorption d'azote montrent qu'il n'y a pas d'influence du méthyle sur ces paramètres. La diminution de la surface spécifique est limitée par la quantité de ligand greffée et donc par la largeur de la molécule.

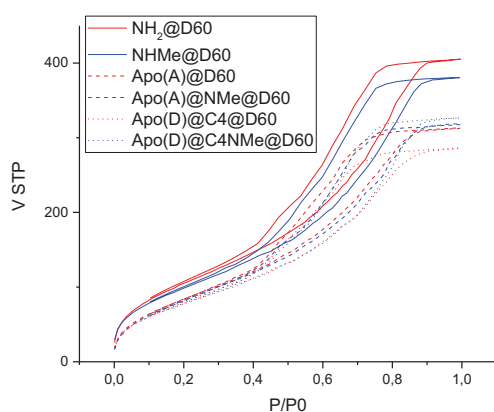


Figure 157 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote pour les matériaux pré-greffés et les matériaux finaux

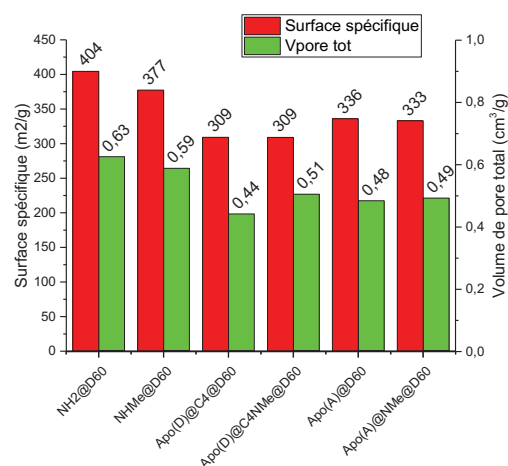


Figure 158 : Données calculées à partir de l'adsorption-désorption d'azote pour les matériaux pré-greffés et les matériaux finaux

### III.3.3.2.3.4 Interprétation des analyses structurales

Le calcul des densités surfaciques théoriques et expérimentales permet de montrer que la densité de matière organique pour un matériau avec un amide secondaire et un amide tertiaire est très proche. Ceci montre que la densité est contrôlée essentiellement par la largeur du motif extractant. Avoir un matériau pré-greffé avec une concentration en motif de pré-greffage plus élevée ou ajouter un méthyle sur l'amide de greffage ne modifie pas la densité de motif extractant finale, qui est uniquement fonction de la taille du motif extractant.

	Apo(D)@C <sub>4</sub> @D60	Apo(D)@C <sub>4</sub> NMe@D60	Apo(A)@D60	Apo(A)@NMe@D60
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	309	309	336	333
C <sub>org</sub> (mmol/g)	0,26	0,24	0,15	0,16
α <sub>exp</sub> (nm <sup>-2</sup> )	<b>0,39</b>	<b>0,38</b>	<b>0,22</b>	<b>0,26</b>

$n_L$	11	11	15	15
L (nm)	1,55	1,55	2,05	2,05
$\alpha_{th}$ (nm <sup>-2</sup> )	<b>0,53</b>	<b>0,53</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>

Tableau 20 : Résultats des calculs de densité théorique et expérimentale pour les matériaux Apo(D)@C<sub>4</sub>@D60, Apo(D)@C<sub>4</sub>NMe@D60, Apo(A)@D60, Apo(A)@NMe@D60

Les densités surfaciques expérimentales sont ici légèrement inférieures aux théoriques. On peut conclure ici que dans les quatre cas une monocouche organisée de ligand est greffée à la surface de la silice.

Les matériaux Apo(D)@C<sub>4</sub>@D60, Apo(D)@C<sub>4</sub>NMe@D60, Apo(A)@D60 et Apo(A)@NMe@D60 ont été synthétisés avec succès. Les ligands Apo ont été greffés à la surface de deux matériaux pré-greffés différents NH<sub>2</sub>@D60 et NHMe@D60 ce qui a permis d'obtenir une variation de la substitution de l'amide de greffage pour un même ligand Apo. Quel que soit le matériau de pré-greffage employé la densité de ligand greffé à la surface du matériau est équivalente pour un même type de ligand Apo (sans modification du pont espaceur). Cette dernière dépend uniquement de la taille du motif extractant.

### III.4 Evaluation des performances d'extraction

Les tests d'extraction réalisés sur les 11 matériaux synthétisés sont effectués sur les deux milieux d'extraction. Les résultats et les interprétations sont regroupés en 3 parties. Dans un premier temps, l'influence de la substitution de l'amide terminal est présentée puis l'influence de la fonctionnalisation de l'amide intermédiaire de greffage et enfin l'influence de la longueur du pont espaceur.

#### III.4.1 Nature des chaînes alkyles sur l'amide terminal.

Les capacités d'extraction de l'U mesurées et le ratio U/L des matériaux sont présentés en Figure 159 et Figure 160.

En milieu effluent, la capacité d'extraction des matériaux Apo(D)@D60 et Apo(E)@D60 sont identiques alors que celle d'Apo(A)@D60 est plus faible. Pour rappel, la caractérisation des matériaux indique qu'une monocouche de motif extractant avec une densité maximale est obtenue pour ces trois matériaux. Le ligand Apo(A) étant beaucoup plus encombrant, la concentration en motif extractant sur le matériau est plus faible. Ceci expliquerait une capacité plus faible du matériau Apo(A)@D60. Le ratio U/L corrige les variations de concentration de motif extractant et montre donc l'efficacité du motif extractant (et pas du matériau). Selon les résultats obtenus, le motif extractant est plus efficace lorsque l'amide terminal est substitué par un groupement encombrant tel qu'Apo (A). Le chapitre IV propose une explication à cette observation.

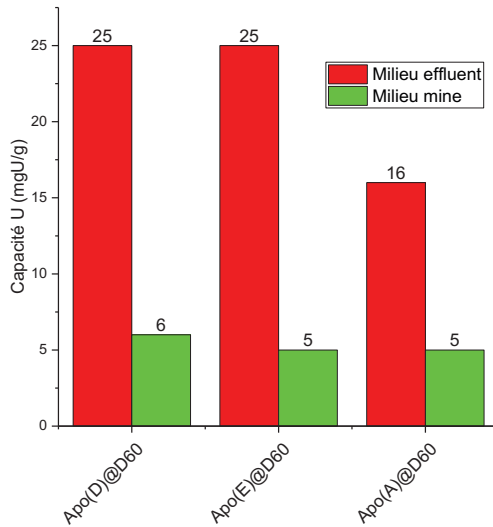


Figure 159 : Capacité uranium des matériaux pour l'étude de l'influence de la substitution de l'amide terminale en milieu effluent (en rouge) et milieu mine (en vert)

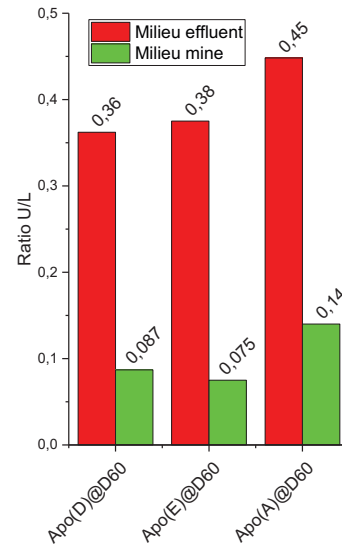


Figure 160 : Ratio U/L des matériaux pour l'étude de l'influence de la substitution de l'amide terminale milieu effluent (en rouge) et milieu mine (en vert)

Malgré une efficacité du motif greffé plus élevée pour Apo(A), les matériaux Apo(D)@D60 et Apo(E)@D60 restent les plus efficaces en absolu du fait de la concentration en motif extractant plus élevée, avec des capacités d'extraction de 25 mg<sub>U</sub>/g. Pour obtenir un matériau ayant une grande capacité d'extraction il vaut donc mieux privilégier le greffage d'un ligand de petite taille menant à une concentration organique en motif extractant élevé plutôt qu'un ligand plus efficace mais trop large. Les ratios U/L des matériaux correspondent à 2 à 3 motif extractant Apo par uranium, ces valeurs sont cohérentes avec les études spectroscopiques menées par A. Charlot en milieu Effluent et seront reprises lors de l'étude mécanistiques du chapitre IV.

Comme constaté dans le chapitre II, en milieu mine les capacités d'extraction sont nettement inférieures au milieu effluent. Les capacités entre les 3 matériaux ne sont pas significativement différentes. Néanmoins le ratio U/L montre ici encore que le motif extractant Apo(A) semble plus efficace.

### III.4.2 Longueur de pont entre l'Apo et l'amide de greffage

Les capacités d'extraction mesurées et le ratio U/L des matériaux pour l'étude de l'influence de la longueur du pont espaceur en milieu mine et milieu effluent sont présentés en Figure 161 et Figure 163.

La capacité d'extraction de l'uranium des matériaux Apo(D)@C<sub>n</sub>@D60 semble très dépendante de la densité surfacique en motif extractant dans les deux milieux (cf. Figure 162). Plus la densité expérimentale  $\alpha_{exp}$  est éloignée de la densité théorique  $\alpha_{th}$  plus la capacité uranium est faible.



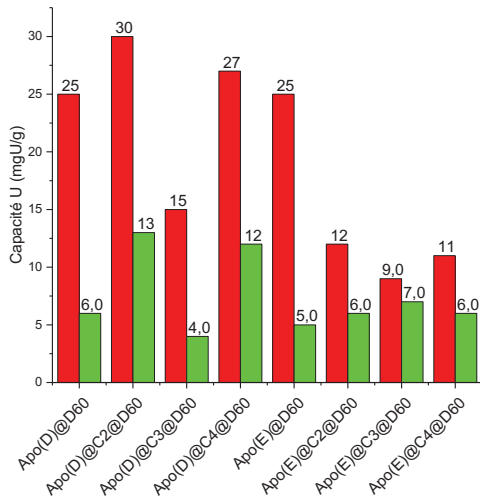


Figure 161 : Capacité d'extraction uranium des matériaux pour l'étude de l'influence de la longueur du pont espaceur milieu effluent (en rouge) et milieu mine (en vert)

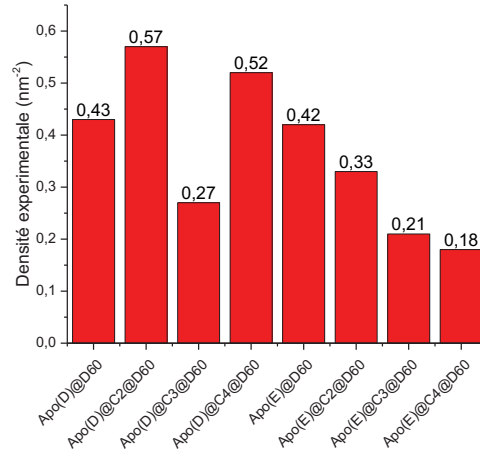


Figure 162 : Densité surfacique expérimentale des matériaux pour l'étude de l'influence de la longueur du pont espaceur

Pour le milieu effluent, l'Apo(D)@D60, l'Apo(D)@C<sub>2</sub>@D60, Apo(D)@C<sub>4</sub>@D60 et l'Apo(E)@D60 offrent de bonnes capacités d'extraction de l'uranium. En milieu mine, seul Apo(D)@C<sub>2</sub>@D60 et Apo(D)@C<sub>4</sub>@D60 présentent des capacités intéressantes.

Les ratios U/L (cf. Figure 163) montre que l'efficacité du motif extractant est très variable et ne semble pas suivre de tendance particulière. Ces résultats laissent penser que l'allongement du pont espaceur mène à l'augmentation de la mobilité du motif extractant qui peut mener à une désorganisation de la structure organique. La variation de l'efficacité du motif extractant est donc plus difficile à prévoir.

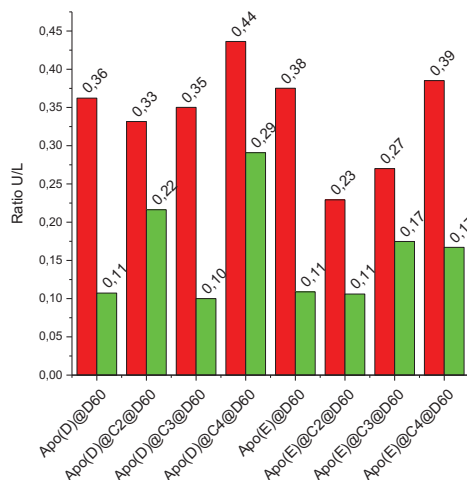


Figure 163 : Ratio U/L des matériaux pour l'étude de l'influence de la longueur du pont espaceur milieu effluent (en rouge) et milieu mine (en vert)

### III.4.3 Type de l'amide de greffage issu du couplage peptidique

Les capacités d'extraction mesurées et le ratio U/L des matériaux pour l'étude de l'influence de la fonctionnalisation de l'amide intermédiaire de greffage en milieu mine et milieu effluent sont présentés en Figure 164 et Figure 165.

Les capacités d'extraction montrent clairement que les matériaux avec un amide de greffage comportant un méthyle permettent une meilleure extraction de l'uranium. Les ratios U/L montre que le remplacement du H par un méthyle améliore l'efficacité intrinsèque du motif extractant. Ce constat est effectué sur deux motifs extractants Apo différents et pour les deux milieux d'extraction.

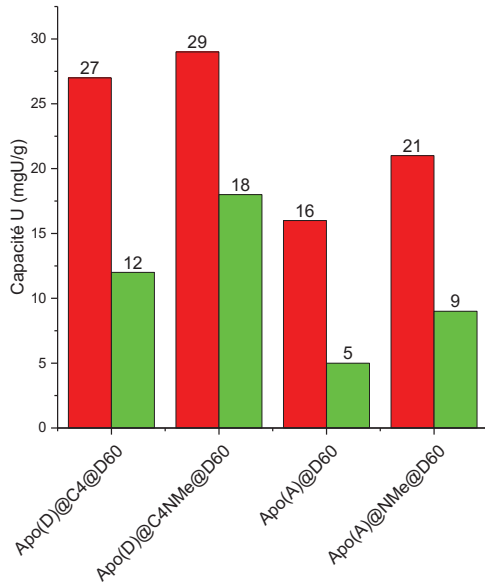


Figure 164 : Capacité uranium des matériaux pour l'étude de l'influence de la fonctionnalisation de l'amide de greffage en milieu effluent (en rouge) et milieu mine (en vert)

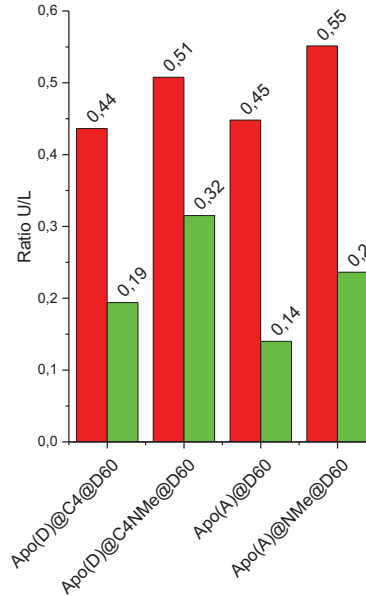


Figure 165 : Ratio U/L des matériaux pour l'étude de l'influence de la fonctionnalisation de l'amide de greffage en milieu effluent (en rouge) et milieu mine (en vert)

L'hypothèse proposée pour expliquer ce phénomène est détaillée ci-après et illustrée en Figure 166.

La présence d'un hydrogène sur l'amide intermédiaire permet une interaction par liaison hydrogène entre celui-ci et les fonctions silanol à la surface. Cette interaction aurait tendance à courber la molécule à la surface de la silice. L'oxygène oxo du phosphonate responsable de l'extraction de l'uranium devient donc moins disponible. Si l'amide comporte un méthyle, le motif extractant se redresse ce qui permet une meilleure interaction entre le phosphonate et l'uranium provoquant ainsi une augmentation de la capacité d'extraction. Cette hypothèse est la même pour les deux types d'Apo considérés et dans les deux milieux d'extraction.

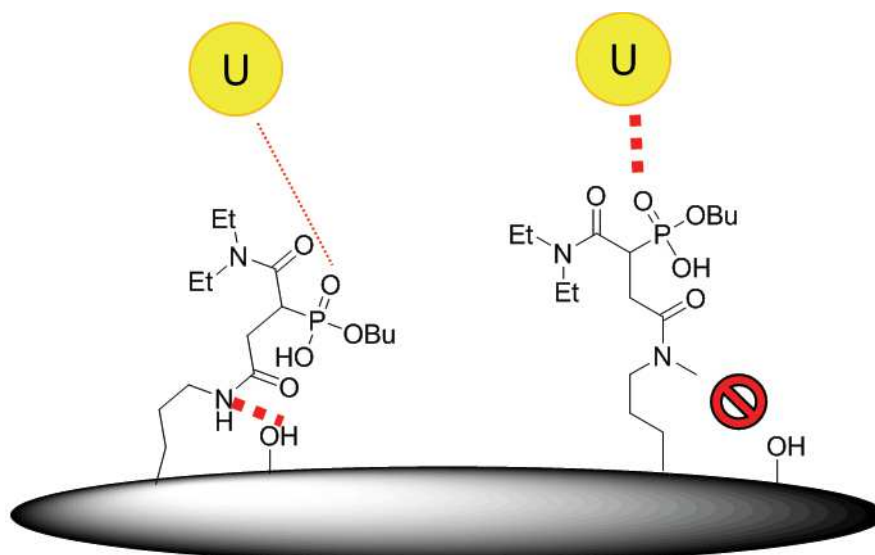


Figure 166 : Interaction entre le motif extractant Apo et la surface de la silice

Des analyses par spectroscopie infrarouge ont été réalisées pour prouver l'existence de cette liaison hydrogène. Malheureusement la faible sensibilité de cette méthode sur des solides hybrides n'a pas permis d'aboutir à la consolidation de cette hypothèse.

Les matériaux méthylés permettent d'atteindre des capacités d'extraction intéressantes même en milieu mine avec 18 mg<sub>U</sub>/g pour Apo(D)@C<sub>4</sub>NMe@D60. Les ratios U/L montre que la méthylation de l'amide intermédiaire permet également de se rapprocher d'une proportion de 2 Apo par uranium (U/L = 0,5) en milieu mine.

### III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, 11 matériaux ont été synthétisés pour étudier l'influence de la structure moléculaire du motif extractant sur les performances d'extraction de l'uranium dans deux milieux différents. La modification d'un des paramètres de structure moléculaire du motif extractant peut avoir un effet sur la structure du matériau (concentration en motif extractant, surface spécifique...) ou un effet sur l'efficacité intrinsèque du motif extractant.

La Figure 167 présente l'évolution de la capacité d'extraction de l'uranium dans le milieu effluent en fonction de la concentration en motif extractant déterminé par RMN  $^{31}\text{P}$ . Les matériaux Apo(B) et Apo(C) ont été testés en milieu effluent dans des études menées par A. Charlot [17]. Les molécules sont représentées en annexe 2.

Les capacités d'extraction de l'ensemble des matériaux sont distribuées autour d'une droite (en rouge) ce qui montre que la capacité des matériaux greffés par des Apo en milieu effluent évolue globalement selon une fonction linéaire croissante avec la concentration en motif extractant du matériau. Seul l'ajout du méthyle sur l'amide de greffage permet d'augmenter significativement la performance du motif extractant Apo et d'atteindre une valeur du ratio U/L de 0,5 (droite noire). La modification du type d'Amidophosphonate (Apo(A à E)) ne permet pas de s'écarter significativement de la droite de tendance. On peut donc considérer que la substitution de l'amide terminale et du phosphonate (cf. étude A. Charlot) n'a pas d'influence sur l'efficacité intrinsèque du motif extractant mais uniquement sur la quantité de ligand incorporée sur le matériau. La longueur du pont espaceur semble avoir un impact modéré sur l'efficacité du motif extractant (écart à la droite rouge). Un recourbement de la molécule à la surface du matériau expliquerait ce comportement lorsqu'on augmente la longueur de l'espaceur de façon modérée.

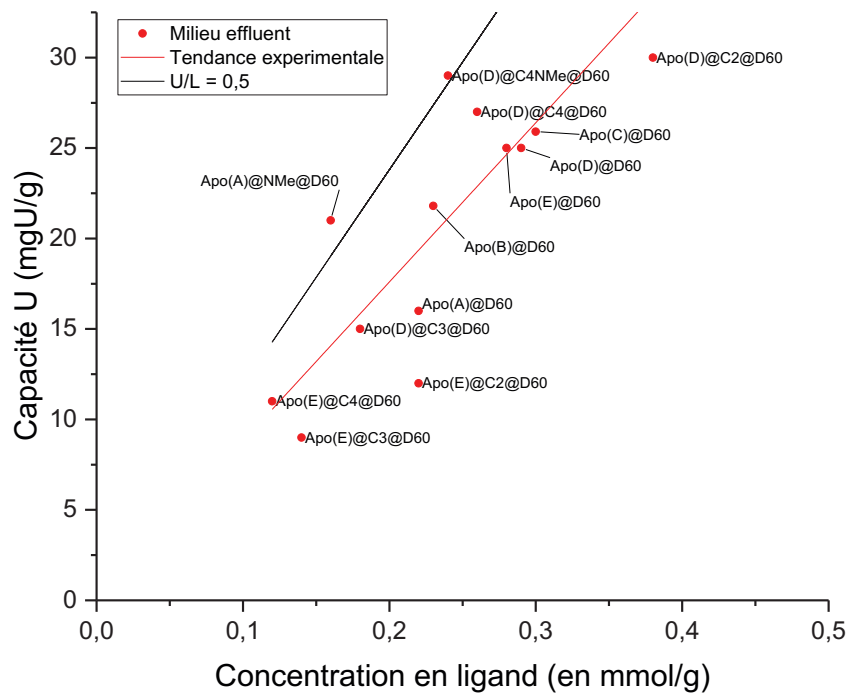


Figure 167 : Evolution de la capacité uranium dans le milieu effluent en fonction de la concentration en motif extractant déterminé par RMN  $^{31}\text{P}$

En milieu mine (cf. Figure 168) la dispersion des valeurs est beaucoup plus forte et la droite moyenne est plus éloignée de la droite  $U/L=0,5$ . Cette observation démontre une efficacité globale des amidophosphonates plus faible en milieu mine pour extraire l'uranium. L'ajout d'un méthyle sur l'amide de greffage a tout de même un effet positif sur l'efficacité du groupement fonctionnel.

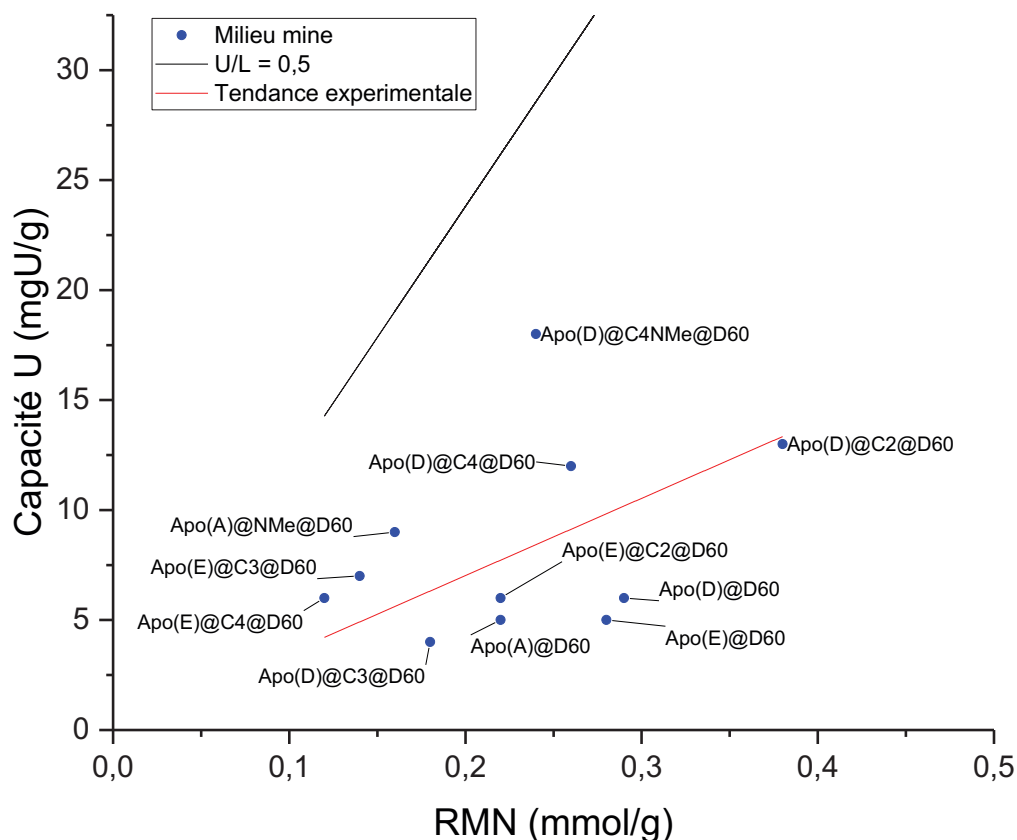


Figure 168 : Evolution de la capacité uranium dans le *milieu mine* en fonction de la concentration en motif extractant déterminé par RMN  $^{31}P$

En résumé, les matériaux les plus efficaces dans les deux milieux sont ceux ayant un Apo de type (D). La largeur du motif permet en effet de maximiser la concentration en motif extractant et donc la capacité d'extraction de l'uranium. La substitution de l'hydrogène de l'amide de greffage par un méthyle semble être également avantageuse. En revanche l'évolution de la longueur de pont espaceur a un effet assez complexe sur les performances d'extraction et pourrait désorganiser la structure de la couche organique, il serait donc plus judicieux de conserver un pont à un carbone. Le matériau optimal est représenté sur la Figure 169.

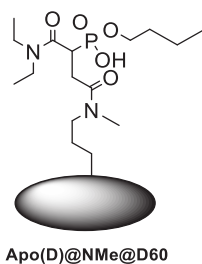


Figure 169 : Matériau optimal pour l'extraction de l'uranium en milieu effluent et milieu mine

Les capacités d'extraction des matériaux Apo(D)@C<sub>4</sub>NMe@D60 et Apo(A)@NMe@D60 en milieu effluent correspondent à environ 2 ligands par uranium, (valeur optimale selon les études mécanistiques de la complexation [55]). Pour augmenter la capacité des matériaux il faudrait donc augmenter la concentration en motif extractant du matériau ou modifier les mécanismes d'extraction de l'uranium pour passer la limite de 0,5 uranium par ligand.

En milieu mine l'optimisation semble encore possible mais une limite semble atteinte avec les amidophosphonates greffés. Un autre type de fonctionnalisation du matériau par adsorption a donc été étudiée. Une étude spectroscopique en milieu mine a également permis de mieux appréhender les mécanismes d'extraction dans ce milieu.



# **Chapitre IV : Influence de la méthode d'incorporation du ligand**



## IV.1 Introduction

Un matériau hybride est composé de plusieurs phases au sein du même solide :

- Une phase minérale constituant le corps du matériau donnant les propriétés structurales voulues
- Une phase organique au contact de la solution à traiter ayant des propriétés physico-chimiques en adéquation avec le procédé de traitement à effectuer.

La liaison entre ces deux phases peut être de plusieurs natures. Celle-ci influence à la fois les propriétés structurales et texturales du matériau mais aussi le comportement chimique vis-à-vis de la solution à traiter et vis-à-vis des propriétés d'extraction (cinétique, capacité).

L'étude bibliographique présentée dans le chapitre I a permis de sélectionner la phase minérale constituant la structure du matériau. La silice permet d'avoir un matériau solide résistant aux milieux acides tout en présentant une porosité et une granulométrie contrôlées, à un coût acceptable. De la même façon cette étude a permis de choisir plusieurs familles de ligand potentiellement efficaces pour l'extraction de l'uranium des sulfates. Cette sélection a été affinée grâce aux études présentées dans le chapitre II et III ce qui a permis de sélectionner une seule famille de ligand. Ce chapitre IV présente maintenant les résultats de l'étude de l'influence de la méthode de fonctionnalisation sur les performances d'extraction de l'uranium pour un matériau hybride à base de silice comportant un motif de type amidophosphonate.

L'influence de la méthode de fonctionnalisation sera étudiée selon trois axes:

- la structure du matériau
- les performances d'extraction
- la spéciation de l'uranium et les mécanismes d'extraction.

Deux voies de fonctionnalisation sont étudiées : (1) le greffage qui consiste à lier le ligand de façon covalente au support, (2) l'adsorption qui utilise des interactions électrostatiques pour retenir le ligand sur le support.

La première partie décrit les différentes voies de fonctionnalisation, les techniques de synthèse et la caractérisation des matériaux.

La deuxième partie repose sur des tests d'extraction de l'uranium en batch qui permettent de mesurer la capacité uranium de chaque matériau. Ces essais montrent les différences de performance entre les matériaux fonctionnalisés par adsorption et par greffage.

La troisième partie s'appuie sur une étude spectroscopique par rayon X et montre la différence de spéciation observée en fonction de la méthode de fonctionnalisation. L'étude montre de façon assez probante l'évolution de la spéciation de l'uranium en fonction de la nature de la surface du matériau issue des différentes voies de fonctionnalisation.

Enfin la dernière partie présente les effets de la méthode de fonctionnalisation sur la cinétique d'extraction de l'uranium.

## IV.2 Matériaux synthétisés

### IV.2.1 Choix du ligand

Les études menées dans le chapitre II et III et la bibliographie ont démontré l'efficacité des amidophosphonates pour extraire l'uranium, ce ligand a donc été sélectionné pour réaliser l'étude sur l'influence de la méthode de greffage. Au vu des résultats présentés dans le chapitre III, il aurait été

idéal de travailler sur le matériau Apo(D)C2Me@D60 (cf. Figure 170). Néanmoins l'étude de la méthode de fonctionnalisation peut impliquer la suppression du pont espaceur et de l'amide intermédiaire notamment lorsque l'amidophosphonate n'est pas greffé mais adsorbé à la surface de la silice. Il n'est donc pas nécessaire de sélectionner un amidophosphonate avec une longueur de pont particulière ou un amide de greffage méthylé. De plus, la capacité d'extraction de l'uranium en milieu effluent est du même ordre de grandeur quel que soit le type d'amidophosphonate sélectionné et la fonctionnalisation par adsorption nécessite la présence de longues chaînes hydrocarbonées sur le ligand pour avoir des matériaux durables. Les ligands Apo(A) et Apo(B) représentés sur la Figure 170 ont donc été sélectionnés

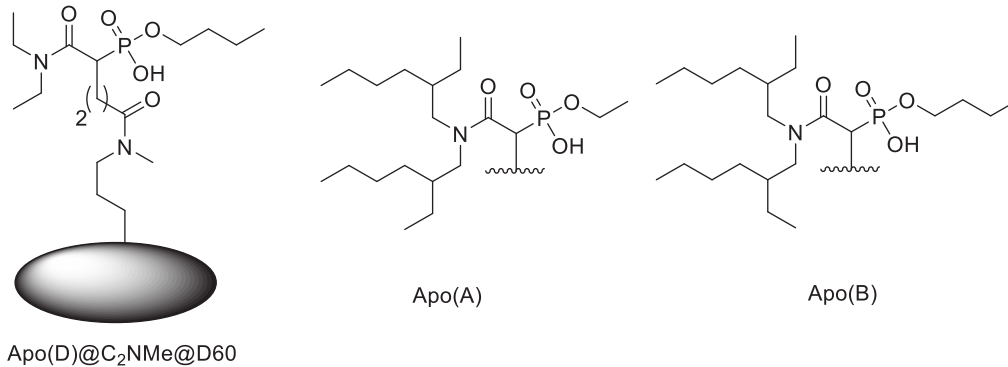


Figure 170 : Représentation moléculaire du matériau Apo(D)C<sub>2</sub>NMe@D60 (à gauche) et des ligands utilisés pour l'étude de l'influence de la méthode de fonctionnalisation (au milieu et à droite)

#### IV.2.2 Méthode d'incorporation du ligand

Dans ce chapitre, deux modes d'incorporation différents sont étudiés : le greffage et l'adsorption. Dans un premier temps les différentes méthodes de greffage ainsi que les supports utilisés pour la préparation des matériaux sont présentés. Les méthodes de caractérisation sont ensuite détaillées ainsi que les résultats et leurs interprétations.

##### IV.2.2.1 Greffage

Pour rappel le greffage consiste à lier de manière covalente le ligand à la structure du matériau. Le greffage est effectué de la même façon que dans les études précédentes. Dans un premier temps la silice est greffée avec une fonction amide primaire par silanisation puis une réaction de couplage peptidique permet de lier le ligand à la surface du matériau comme représenté sur la Figure 171

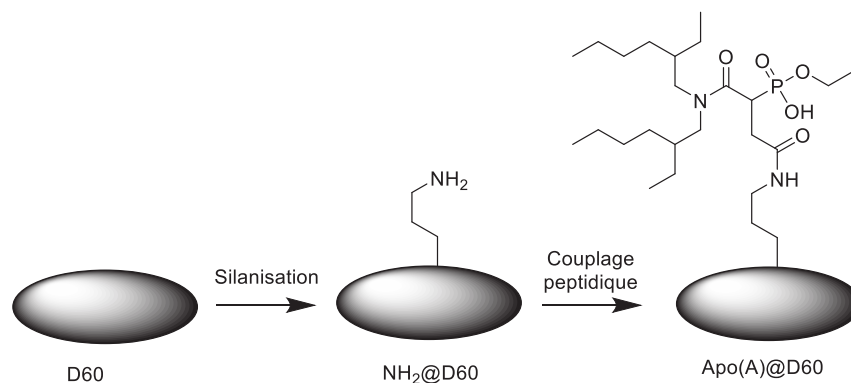


Figure 171 : Schéma réactionnel de la synthèse d'un matériau ship in the bottle fonctionnalisé par couplage peptidique

La silice D60 ainsi que le matériau intermédiaire NH<sub>2</sub>@D60 seront également soumis aux tests d'extraction dans le but de déterminer la contribution de chaque fonction sur l'extraction de l'uranium.

IV.2.2.2 Adsorption

A l'inverse du greffage l'adsorption ne consiste pas à lier le ligand sur la structure du matériau de façon covalente. Cette méthode utilise les interactions électrostatiques (Van der Waals, Liaison Hydrogène, Force ionique) pour maintenir le ligand à la surface de la silice. Pour avoir une adsorption efficace et durable il convient donc de bien sélectionner la surface sur laquelle adsorber le ligand.

IV.2.2.2.1 Support utilisé

IV.2.2.2.1.1 D60

La démarche la plus simple consiste à adsorber directement le ligand à la surface d'une silice nue. Celle-ci comporte des fonctions silanols à sa surface pouvant établir des liaisons hydrogènes avec les atomes d'azote ou d'oxygène du ligand amidophosphonate. Les propriétés d'extraction et de régénération de matériaux adsorbés sur silice nue ont déjà été étudiées lors de tests en colonne en milieu phosphorique [9]. Cette étude a révélé que la capacité en uranium de ce type de matériau diminue de 25% lors du premier cycle d'extraction et devient nulle au bout de 5 cycles, ce qui peut être expliqué par une perte de ligand dans la phase aqueuse.

La durabilité du matériau est gouvernée par un équilibre qui s'établit entre les interactions [Structure-Ligand] et les interactions [Ligand-Solution]. Le ligand peut être sous sa forme libre ou alors sous forme de complexe (U, Fe, Mo...). La Figure 172 représente schématiquement cet équilibre

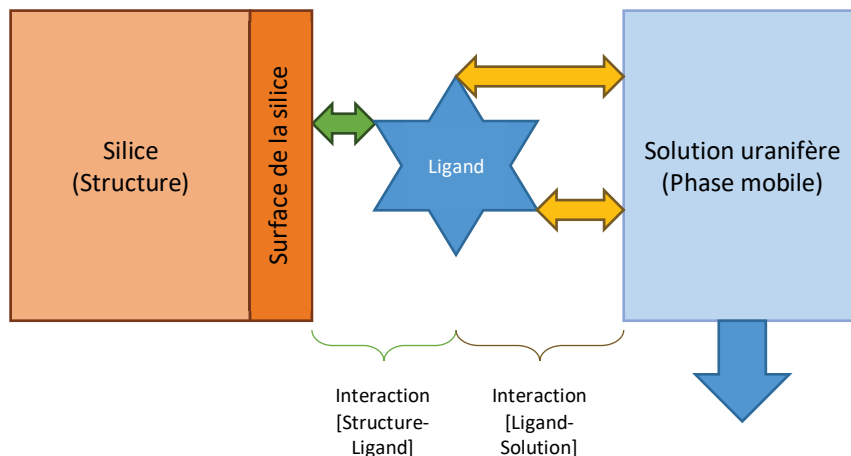


Figure 172 : Illustration des interactions existant entre la structure du matériau, le ligand (sous toute ces formes) et la solution aqueuse mobile.

Les interactions [Structure-Ligand] sont en constante compétition avec les interactions [Ligand-Solution]. Afin de conserver le matériau le plus longtemps intact, les interactions [Structure-Ligand] doivent être largement supérieures aux interactions [Ligand-Solution], sinon la désorption du ligand par la solution aqueuse aura lieu. Le matériau sera donc dégradé et les performances d'extraction chuteront comme dans le cas de l'adsorption sur silice nue.

Pour pallier ce problème il convient de renforcer les interactions [Structure-Ligand], ce qui peut être fait en travaillant sur la nature du ligand ou sur la nature de la surface du matériau. La structure du ligand étant fixée pour assurer la capacité de celui-ci à extraire efficacement l'uranium, il a été choisi de modifier la surface du matériau de structure. Dans notre cas la surface de la silice est greffée avec des fonctions pouvant renforcer les interactions [Structure-Ligand Libre] et [Structure-Complexe(Ligand-U)]. Ces fonctions n'ont pas de propriétés extractante vis-à-vis de l'uranium mais constituent une surface d'adsorption pour le ligand qui lui extrait l'uranium.

## IV.2.2.2.1.2 C8@D60

La première solution consiste à greffer des chaînes alkyles à la surface de la silice permettant aux chaînes 2-EthylHexyl du ligand Apo(A) ou Apo(B) d'établir des interactions de Van der Waals avec la surface du matériau.

La synthèse du matériau intermédiaire (appelé matériau pré-greffé) se fait par silanisation

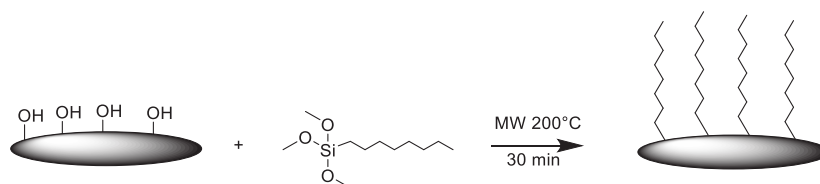


Figure 173 : Réaction de silanisation pour obtenir C8@D60

Cette méthode a été utilisée lors d'études précédentes en milieu phosphorique [9] et a montré que le matériau conservait 75% de sa capacité d'extraction au bout de 7 cycles. Ce résultat montre que cette voie de fonctionnalisation est robuste.

## IV.2.2.2.1.3 LI@D60

La seconde solution consiste à greffer la silice avec un motif dont la structure est empruntée à la chimie des liquides ioniques ([65]). Un bromure d'imidazolium a été utilisé dans notre cas. Le but étant de rendre la surface du matériau polaire. Des interactions dipôle/dipôle pourront donc avoir lieu entre la surface du matériau et le ligand Apo. L'objectif d'utilisation d'un liquide ionique est d'avoir une surface plus hydrophile que la surface alkyle et donc pourrait permettre d'améliorer la cinétique d'extraction (meilleure diffusion au sein de la porosité du matériau).

Le matériau intermédiaire sera synthétisé de la même façon que pour le C8@D60. Une silanisation permet le greffage de l'imidazolium à la surface de la silice. Le matériau obtenu est appelé LI@D60 (LI : Liquide Ionique).

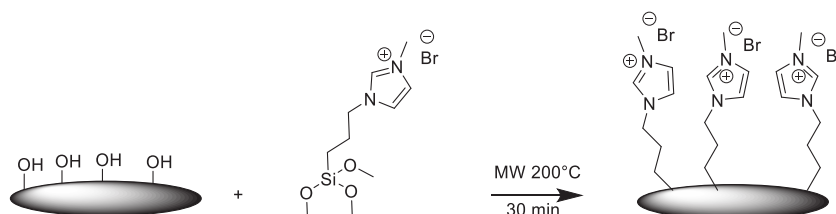


Figure 174 : Réaction de silanisation pour obtenir LI@D60

## IV.2.2.2.2 Mode opératoire de l'adsorption

L'incorporation de l'amidophosphonate sélectionné (Apo(A) et Apo(B)) sur le matériau dont la surface a été modifiée se fait de la même façon quel que soit la nature du groupement greffé à la surface du matériau.

Le ligand est dissous dans le dichlorométhane puis le mélange est mis en contact sous agitation non-intrusive pendant 15 minutes avec le matériau support (C8@D60 ou LI@D60). Le solvant est évaporé pour obtenir le matériau final après séchage sous vide poussé (rampe à vide).

## IV.2.2.2.3 Récapitulatif des matériaux synthétisés

Les matériaux synthétisés sont donc Apo(A)@D60 où le ligand est greffé et Apo(B)/C8@D60 et Apo(B)/LI@D60 où le ligand est adsorbé sur une silice pré-greffée par un motif organique (respectivement alkyl C8 et liquide ionique). Les trois matériaux sont représentés sur la Figure 175.

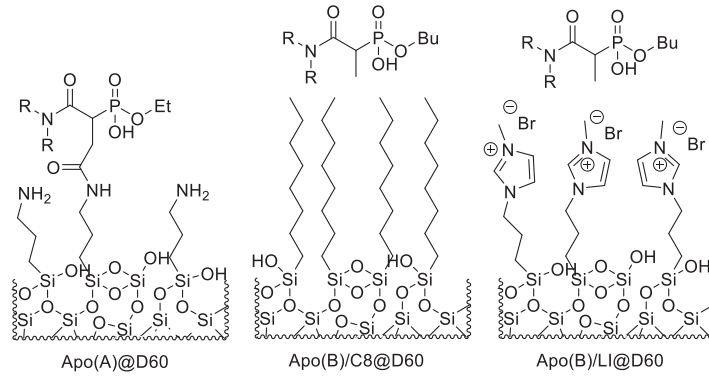


Figure 175 : Représentation moléculaire des matériaux finaux synthétisés. Avec R=2-ethylhexyl

#### IV.2.2.3 Caractérisation des matériaux

Après synthèse, les matériaux sont caractérisés afin de s'assurer qu'ils sont bien conformes aux attentes (matériaux poreux, greffages et fonctionnalisations effectifs et efficaces). Les mêmes techniques que dans les chapitres précédents sont utilisées.

##### IV.2.2.3.1 Spectroscopie infrarouge du solide

Les spectres infrarouges des 3 matériaux (cf. Figure 176) comportent un signal vers  $1644\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison P-OH du phosphonate de l'Apo. Ce qui permet d'apporter une première confirmation de la présence du motif extractant pour les 3 matériaux.

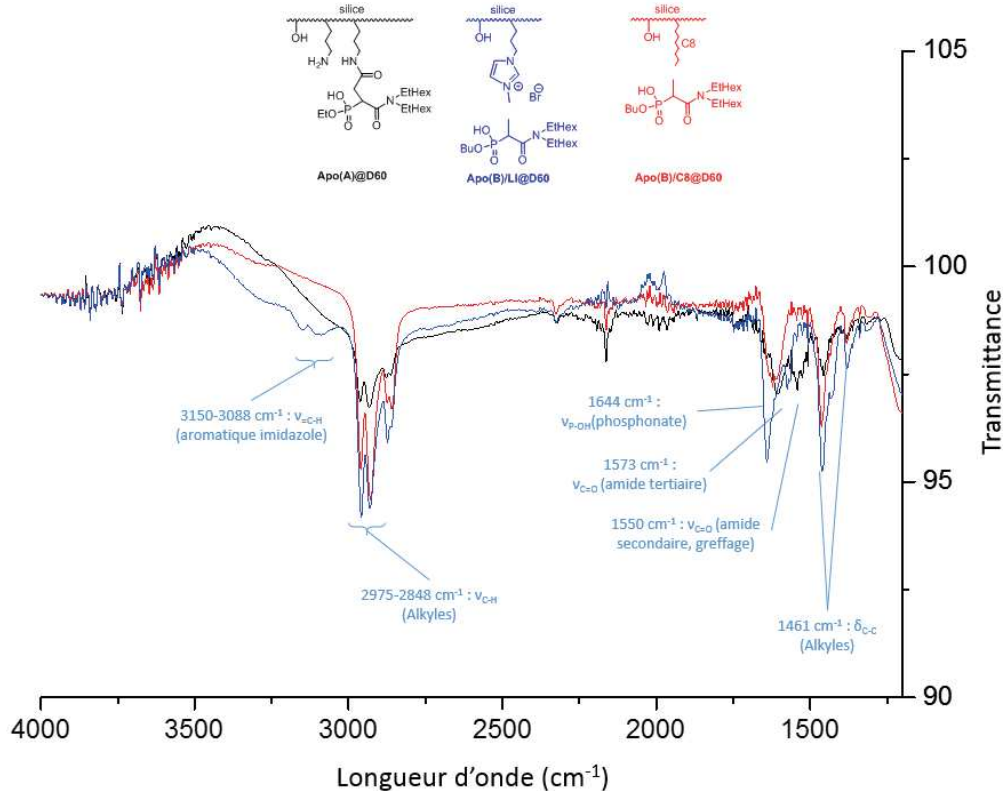


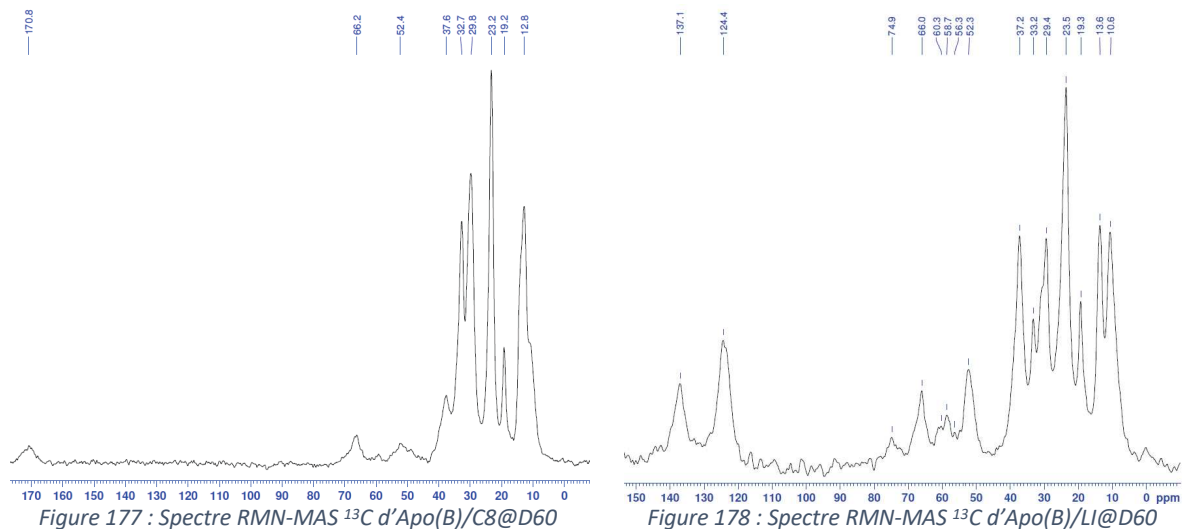
Figure 176 : Spectre IR de 3 matériaux fonctionnalisés par un amidophosphonate. Apo(A)@D60 (en noir), Apo(B)/LI@D60 (en bleu), Apo(B)/C8@D60 (en rouge)

Deux différences majeures sont observées entre ces trois spectres. Le spectre d'Apo(B)/LI@D60 (en bleu) comporte un signal entre  $3088$  et  $3150\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux insaturations de l'aromatique

imidazolium. La seconde particularité est observée sur le spectre d'Apo(A)@D60. Un signal à 1550  $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'amide de greffage présent uniquement lorsque la molécule Apo est greffée sur la silice.

#### IV.2.2.3.2 Résonance magnétique nucléaire sur solide

Les spectres RMN-MAS  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  et  $^{31}\text{P}$  du matériau Apo(A)@D60 sont présentés dans le chapitre III. Il confirme l'obtention et la pureté de celui-ci. Les spectres des matériaux Apo(B)/C8@D60 et Apo(B)/LI@D60 sont présentés en Figure 177 et Figure 178. Deux signaux sont observés à environ 120 et 140 ppm sur la Figure 178, ils correspondent aux signaux des carbones de l'imidazolium.



Le grand nombre de signaux observé entre 0 et 60 ppm suggère que l'Apo a bien été adsorbé sur la surface du matériau.

Les spectres RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  des matériaux Apo(B)/C8@D60 et Apo(B)/LI@D60 sont présentés en Figure 179 et Figure 180. La pureté phosphore de ces composés et la concentration organique en ligand phosphoré sont calculées à partir de ces spectres et présentées dans le Tableau 21. Deux signaux sont observés sur le spectre d'Apo(B)/C8@D60 (cf. Figure 179). La synthèse de ce matériau engage un Apo dont la pureté de 100% a été vérifiée. Le second pic observé ne peut donc pas être attribué à une impureté. L'Apo(B) serait alors présent sous deux formes différentes donnant lieu à deux signaux phosphores : (1) Adsorbé à la surface des C8 du matériau et (2) sous forme d'agrégat de molécule Apo.

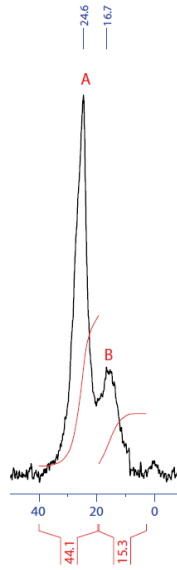


Figure 179 : Spectre RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  d'Apo(B)/C8@D60

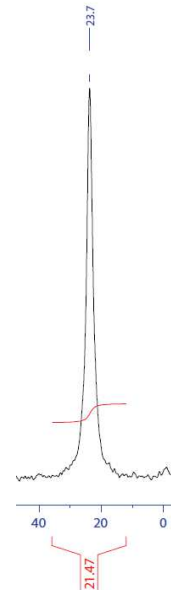


Figure 180 : Spectre RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  d'Apo(B)/LI@D60

Composé	Pureté RMN $^{31}\text{P}$ (%P)	C <sub>org</sub>
Apo(B)/C8@D60	>95%	0,28
Apo(B)/LI@D60	>95%	0,38
Apo(A)@D60	>95%	0,15

Tableau 21 : Pureté et Concentration organique calculées par RMN-MAS  $^{31}\text{P}$ .

Lors de chaque étape de fonctionnalisation (greffage et adsorption) une certaine quantité de matière va être incorporée à la silice nue D60 initiale. Dans le cadre de l'étude de l'influence de la méthode de fonctionnalisation, évaluer cette quantité de matière permet d'obtenir les informations suivantes :

- Savoir si la fonctionnalisation a bien été effectuée et connaître son rendement.
- Formuler des hypothèses sur les mécanismes de fonctionnalisation des matériaux.
- Relier la quantité de matière incorporée à la capacité d'extraction de l'uranium du matériau.
- Pouvoir sélectionner la méthode de fonctionnalisation la plus intéressante.
- Optimiser les conditions de fonctionnalisation pour maximiser la quantité de ligand ajouté.

La Figure 181 présente les quantités de matière organique à la surface de chaque matériau. En bleu est indiquée la quantité de greffon intermédiaire incorporé sur la silice nue Davisil 60 calculé par ATG (étape 1 : pré-greffage). Dans le cadre d'un greffage ship in the bottle il s'agit de la fonction amine permettant d'effectuer le couplage peptidique. Dans le cadre d'un matériau fonctionnalisé par adsorption il s'agit de la couche organique greffée (C8 ou LI) sur la silice permettant une meilleure rétention du ligand par interaction électrostatique. En rouge est indiquée la quantité de ligand amidophosphonate incorporé à la surface des matériaux pré-greffés calculé par RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  (étape 2 : couplage peptidique ou adsorption).

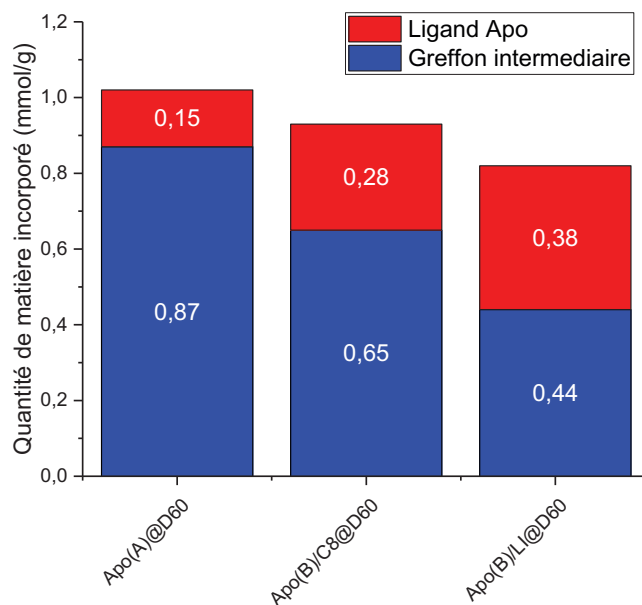


Figure 181 : Quantité de matière incorporée (mmol) par gramme de matériau lors de la fonctionnalisation. En bleu : 1<sup>ère</sup> étape de synthèse (pré-greffage), en rouge : 2<sup>ème</sup> étape de synthèse (couplage peptidique ou adsorption)

Pour les trois matériaux la première étape de fonctionnalisation (greffon intermédiaire) consiste en une silanisation de la surface de la silice nue. La fonctionnalisation a bien été effectuée dans les trois cas puisque la quantité greffée est non nulle (cf. Figure 181). De plus chaque cas présente une quantité de matière incorporée différente. Étant donné que la méthode de fonctionnalisation est la même dans les trois cas, la différence de quantité de matière greffée peut s'expliquer par l'encombrement stérique de chaque greffon. La propylamine (chaîne linéaire de 3 atomes de carbone et 1 azote) occupe le moins d'espace donc le greffage est maximal, puis la chaîne octyle (chaîne linéaire de 8 atomes de carbone) étant un peu plus encombrante entraîne une quantité greffée un peu plus faible et enfin le bromure d'imidazolium (aromatique cyclique azoté ionique) ayant un encombrement stérique latéral important implique la quantité de matière greffée la plus faible.

La seconde étape de fonctionnalisation consiste pour Apo(A)@D60 en un couplage peptidique et pour les deux autres matériaux en une adsorption du ligand amidophosphonate sur le matériau pré-greffé. Dans tous les cas la fonctionnalisation permet l'incorporation de ligand à la surface du matériau puisque la quantité de matière ajoutée est non nulle (cf. Figure 181). Dans le cas du greffage covalent, la quantité d'amidophosphonate incorporée est moins élevée que pour la voie « adsorption ». On peut donc s'attendre à voir une capacité d'extraction supérieure pour les matériaux avec un ligand adsorbé. Dans le cas de l'adsorption de l'Apo(B) sur LI@D60 et sur C8@D60 un écart de quantité de matière incorporée est observé. La valeur plus élevée d'Apo incorporée sur LI@D60 pourrait être dû à plus grande affinité du ligand pour la surface LI@D60.

#### IV.2.2.3.3 Adsorption-désorption d'azote

Les résultats d'adsorption/désorption d'azote sont présentés dans les Figure 182, Figure 183, Figure 184 et Figure 185 pour chaque matériau avec Apo, le matériau intermédiaire pré-greffé et la silice D60 nue.



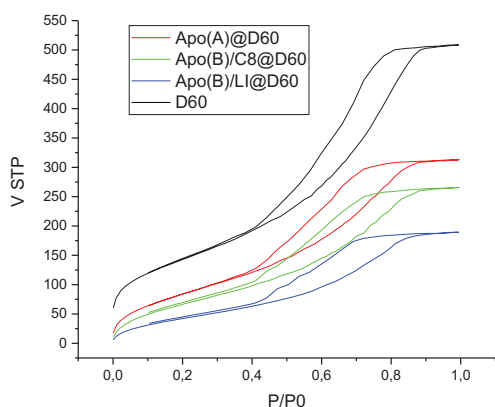


Figure 182 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote

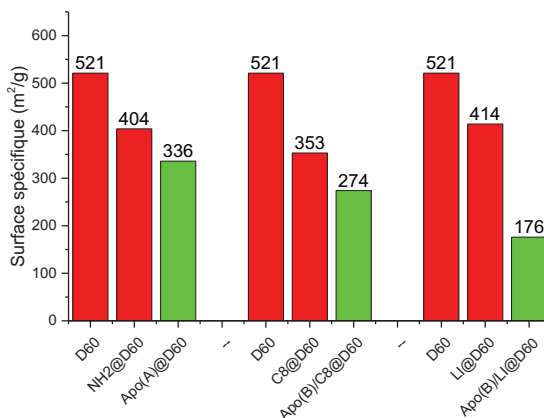


Figure 183 : Surface spécifique des matériaux utilisés. En vert : matériau final

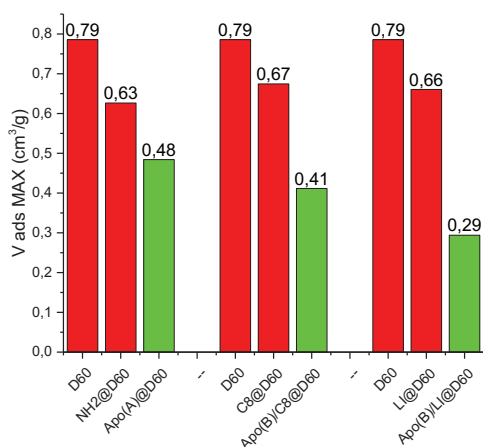


Figure 184 : Volume total de pore des matériaux utilisés. En vert : matériau final

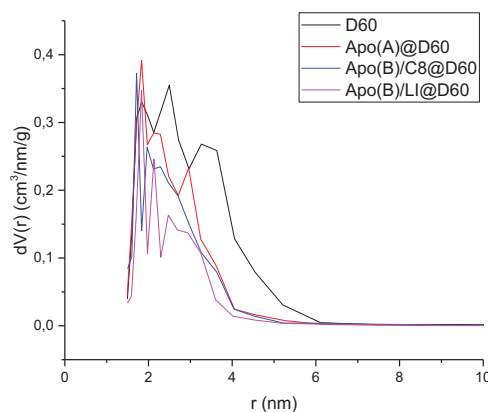


Figure 185 : Distribution des rayons de pore

A chaque étape de fonctionnalisation la diminution de volume de pore total (Figure 184) semble dépendre de la quantité de matière incorporée sur la silice. Pour l'étape de pré-greffage, la quantité greffée est plus forte pour  $\text{NH}_2$ @D60 la diminution du volume est donc maximale. Pour l'étape de fonctionnalisation par Apo, l'incorporation est maximale pour Apo(B)/LI@D60 la diminution du volume est donc plus marquée pour ce matériau. La diminution de la taille de pore (Figure 185) semble dépendre de la quantité de ligand Apo incorporé plutôt que de la quantité de matière organique totale. En effet le matériau avec la plus forte diminution de porosité est Apo(B)/LI@D60 alors que sa quantité organique totale est la plus faible, en revanche l'incorporation de Apo y est maximale. La diminution du volume de pore suggère que les motifs extractant Apo sont à la surface de la couche pré-greffée et réduisent donc la porosité.

Trois matériaux ont été synthétisés avec deux méthodes de fonctionnalisation différentes. La quantité de matière pré-greffée ( $\text{NH}_2$ , C8 ou LI) sur la silice nue semble dépendre uniquement de l'espace occupé par le motif greffé. En revanche la quantité de ligand Apo incorporée sur la surface de ces matériaux est plus importante par adsorption que par greffage. De plus la surface d'adsorption semble jouer un rôle sur la quantité de ligand adsorbé, une plus grande affinité entre le motif pré-greffé et le ligand Apo pourrait, en effet, expliquer une plus grande quantité adsorbée.

Les données structurales mesurées sont reliées dans le paragraphe suivant aux capacités uranium de chaque matériau afin de déterminer le mode de fonctionnalisation le plus performant et de mesurer l'influence de la surface d'adsorption (C8 ou Imidazolium) sur les capacités d'extraction.

### IV.3 Capacité d'extractions des matériaux

#### IV.3.1 Mode opératoire de l'extraction

Les 3 matériaux fonctionnalisés avec les amidophosphonates ainsi que les matériaux intermédiaires et la silice nue sont testés dans les deux milieux uranifères dont les caractéristiques sont détaillées dans le Tableau 11

La capacité d'extraction est mesurée par test batch. 50 mg de matériaux sont introduit dans un tube à centrifuger de 15 mL. 10 mL de solution uranifère sont ajoutés, le tube est mis sous vive agitation pendant 2 jours à 25°C. Le solide est séparé par filtration, la concentration en uranium est mesurée dans le filtrat par ICP-AES, la capacité uranium est obtenu par différence de concentration entre le filtrat et la solution initiale rapportée à la masse de matériau utilisée.

#### IV.3.2 Résultats des tests

De la même façon que dans les chapitres précédents, les résultats des tests d'extraction sont donnés en exprimant la capacité uranium du matériau (masse d'uranium par masse de matériau) et également en calculant le ratio Uranium/Ligand permettant de comparer les matériaux en s'affranchissant de la quantité de motif extractant incorporé à la surface. Pour rappel ceci permet de rendre compte de l'efficacité du motif extractant isolé et non pas de l'efficacité du matériau (sous réserve que l'ensemble de l'extractant est accessible à l'uranium).

Dans un premier temps les tests d'extraction ont été effectués sur les matériaux pré-greffés sans Apo (cf. Tableau 22). L'objectif est de connaître la contribution de chaque fonction de pré-greffage à l'extraction de l'uranium et ainsi de pouvoir comparer cette contribution aux résultats des tests d'extraction pour les matériaux avec Apo.

Matériaux	Q <sub>U</sub> (effluent) (mg <sub>U</sub> /g)	Q <sub>U</sub> (mine) (mg <sub>U</sub> /g)
NH <sub>2</sub> @D60	3,3	5,6
C8@D60	1,5	4
LI@D60	7	8,8

Tableau 22 : Résultats des tests d'extraction pour les matériaux pré-greffé et sans Apo. (Valeurs précises à 3 mg/g près)

En milieu effluent l'uranium est complexé essentiellement par les sulfates, le complexe à extraire est donc polaire et a une meilleure affinité pour les matériaux ayant une surface de la même nature. Ceci pourrait expliquer que les matériaux comportant des ligands polaires (NH<sub>2</sub>@D60 et LI@D60) présente des capacités d'extraction plus élevées dans les deux milieux.

##### IV.3.2.1 Milieu Effluent

La Figure 186 montre que les matériaux avec le ligand adsorbé en milieu effluent montrent une plus grande capacité d'extraction de l'uranium que les matériaux avec le ligand greffé. Le ratio Uranium/Ligand en Figure 186 montre que l'efficacité des matériaux greffés est uniquement due à la plus grande quantité de ligand Apo incorporé à leur surface. En milieu effluent le ratio U/L est plus élevé pour Apo(A)@D60. Il faudrait donc moins de ligand pour extraire un ion uranyle, le motif extractant serait donc plus efficace lorsqu'il est greffé que lorsqu'il est adsorbé. Il faut tout de même considérer que lors de l'adsorption certains motifs extractant pourraient être indisponibles pour l'extraction de l'uranium (Agrégation entre Apo ou piégeage dans la couche C8 ou LI). Le ratio U/L du matériaux fonctionnalisés par greffage se rapproche de 0,5 (soit 2 ligands Apo par uranium) ce qui correspond à la spéciation de l'uranium déterminé par EXAFS en milieu effluent [55].

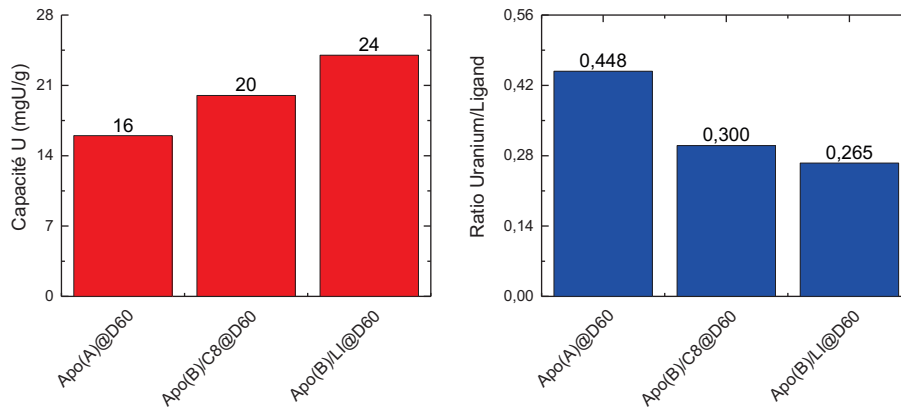


Figure 186 : Capacité d'extraction uranium (en rouge) et ratio Uranium/Ligand (en bleu) en milieu Effluent.

La méthode d'incorporation du ligand par adsorption est donc plus intéressante uniquement parce qu'elle permet d'introduire plus de motif extractant sur le matériau et ainsi d'en augmenter sa capacité. Outre la capacité du matériau, la durabilité de ce dernier devra être prise en considération pour choisir le matériau le plus intéressant. A priori un motif extractant greffé permet d'obtenir un matériau avec une durabilité supérieure mais seules des études complètes sur l'ensemble du processus en colonne à échelle réelle permettront de choisir un matériau.

#### IV.3.2.2 Milieu Mine

Les capacités uranium en milieu mine des matériaux sont également mesurées. Les résultats sont présentés dans la Figure 187.

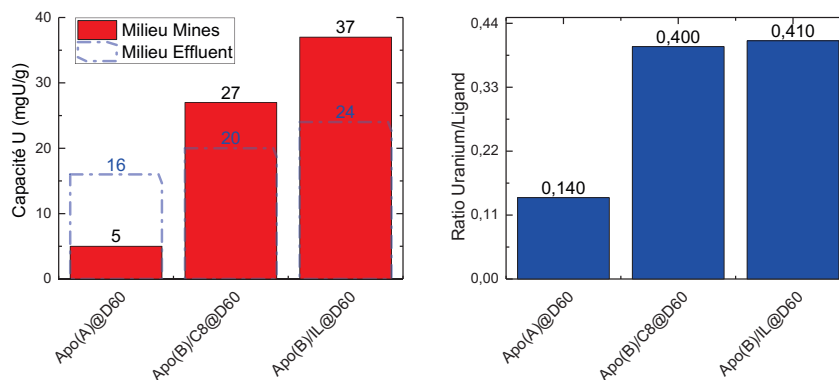


Figure 187 : Capacité d'extraction uranium (en rouge) et ratio Uranium/Ligand (en bleu) en milieu Mine. Capacité d'extraction uranium en milieu Effluent (en pointillés bleus).

Les matériaux ont des capacités d'extraction de l'uranium très différentes selon le milieu d'extraction. La Figure 187 présente sur le graphique de gauche une superposition des capacités uranium en milieu Mine (plein rouge) et en milieu effluent (pointillés bleus).

Les principales différences entre le milieu mine et le milieu effluent susceptibles d'influencer l'extraction sont : la diminution du pH (1,7 pour le milieu effluent et 1 pour le milieu mine),

l'augmentation de la concentration en sulfate et enfin l'augmentation de la concentration en Fer. Des études préliminaires paramétriques [17], ont montré que le pH dans la gamme de pH 0,5 à 3 avait peu d'influence sur la capacité d'extraction de l'uranium (solution mono élémentaire) par un matériau amidophosphonate de même type greffé à la surface d'une silice. Toutefois une diminution du pH conduit à une diminution significative de la capacité d'extraction du Fe (solution mono-élémentaire) et du Mo par ce même type de matériau. Cette étude préliminaire a également montré une forte influence du ratio  $[SO_4^{2-}]/[U]$ , avec une capacité d'extraction pouvant varier de 38 mgU/g à 14 mgU/g pour une variation de ce ratio respectivement égal à 50 (type effluent) et 500.

On constate en premier lieu que, dans le milieu mine, le matériau avec le ligand amidophosphonate greffé perd toute sa capacité à extraire l'uranium (la capacité mesurée ici pourrait être due en grande partie aux fonctions amines pré-greffé résiduelle, cf. Tableau 22) alors que celle-ci est améliorée dans le cas des deux matériaux avec Apo adsorbé. Les mécanismes d'extraction diffèrent donc pour les matériaux Apo greffé et Apo adsorbé dans ce milieu mine alors que ce n'était pas le cas dans le milieu effluent.

La seconde observation concerne une augmentation de la capacité d'extraction des matériaux adsorbés en milieu mine relativement au milieu effluent. Le ratio Uranium/Ligand sur le graphique de droite en Figure 187 montre que, pour le matériau avec Apo greffé, de nombreux motifs extractants ne sont pas utilisés pour la complexation de l'uranium. En revanche pour les matériaux adsorbés, on obtient un ratio Uranium/Ligand qui tend vers 0,5 (2 ligands par uranium) en milieu mine à comparer à 0,1 en milieu effluent. L'adsorption du ligand permet donc d'augmenter l'efficacité de la complexation de l'uranium en milieu mine.

Les différentes hypothèses qui peuvent être faites pour interpréter ces résultats sont les suivantes :

- En milieu mine, la spéciation des complexes U-sulfate serait différente de celles en milieu effluent du fait de la différence de teneur en sulfate. En effet, il a été montré dans la littérature [66], qu'une augmentation du ratio  $SO_4^{2-}/U$  en solution conduisait à passer d'une spéciation complexe U-sulfate monodente à un complexe U-sulfate bidente. Lorsqu'il est adsorbé l'amidophosphonate est plus libre que lorsqu'il est greffé de façon covalente. En milieu mine, la configuration U-sulfate bidente ne serait pas adaptée à la rigidité des ligands phosphonates greffés alors qu'un ligand adsorbé pourrait mieux s'adapter à cette configuration. Cette hypothèse sera discutée lors des analyses EXAFS de spéciation de l'Uranium au sein de ces matériaux.
- L'adsorption confère une plus grande mobilité aux ligands Apo, les ligands seraient donc incorporés à la surface de la silice sous plusieurs formes : Adsorption d'un motif extractant isolé à la surface de la couche de pré-greffage (C8 ou LI) ou formation d'agrégat ligand-ligand. Pour les matériaux Apo(B)/C8@D60 les affinités de la surface C8 (apolaire) et du ligand Apo (polaire) sont faibles le ligand va donc avoir une tendance à s'agréger avec d'autre espèce de ligand. Des micro-phases organiques seraient donc créées au sein des pores (analogie avec une dispersion organique dans une phase aqueuse continue en ELL)
- En milieu mine, à pH faible, la compétition avec les autres éléments comme le Fe ou le Mo est moindre. A. Charlot a observé que les capacités d'extraction du Fer (solution mono élémentaire et matériau greffé) sont quasi-nulles aux pH inférieurs à 2 ; de même la capacité d'extraction du Mo par ce type de matériau greffé est bien plus faible à pH égal à 0,5 qu'à pH égal à 2. On pourrait donc expliquer l'augmentation de la capacité d'extraction de l'uranium en milieu mine par les matériaux adsorbés relativement au milieu effluent, par une diminution de la compétition avec les éléments Fe et Mo. Des mesures de sélectivités seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

La préparation de matériaux hybrides à base de silice avec différentes méthodes d'incorporation du ligand amidophosphonate a permis de déterminer l'influence de cette méthode sur les propriétés structurales et sur les performances d'extraction des matériaux.

L'adsorption permet d'avoir une quantité de motif extractant incorporée supérieure au greffage, il en résulte une capacité plus élevée pour ce type de matériaux. En revanche le ratio L/U plus faible du matériau Apo(A)@D60 révèle une plus grande efficacité du motif extractant lorsque celui-ci est greffé à la surface de la silice. En milieu mine l'adsorption se révèle beaucoup plus adaptée et permet d'obtenir une capacité uranium allant jusqu'à 37 mg/g et un ratio L/U proche de 2.

Le passage du milieu « effluent » au milieu « mine » plus acide, plus concentré en fer et en sulfates impacte les performances des matériaux étudiés drastiquement selon la méthode d'incorporation utilisée. En milieu mine l'efficacité des matériaux avec Apo greffé devient quasiment nulle alors que celle des matériaux avec Apo adsorbé est décuplée. Des études de spéciations de l'uranium dans le support solide en contact avec le milieu mine ont permis d'apporter des informations sur ces phénomènes.

#### IV.4 Spéciation de l'uranium

L'étude de la spéciation de l'uranium lors de l'extraction sur silice avec Apo greffé a été effectuée pour le milieu effluent lors de la thèse d'Alexandre Charlot. Cette étude propose que l'uranium, sous forme uranyle, est complexé par deux oxygènes oxo de sulfates monodentes, une molécule d'eau et deux oxygènes de phosphonate monodentes (Apo). Les capacités d'extraction de l'uranium en milieu mine pour le même matériau greffé sont beaucoup plus faibles on s'attend donc à avoir une différence de spéciation autour de l'uranium. Cette étude porte également sur l'influence de la méthode d'incorporation du ligand sur la spéciation de l'uranium. Les effets de l'influence de la surface d'adsorption sont également étudiés.

##### IV.4.1 Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)

L'analyse d'un échantillon par XAS permet d'accéder au degré d'oxydation et la spéciation d'un élément de manière sélective et à faible concentration. Les considérations mathématiques décrivant les phénomènes sur lesquelles repose cette technique sont très complexes et sortent du champ d'application de cette thèse elles ne seront donc pas détaillées ici. Néanmoins une approche schématique permet de comprendre assez aisément le fonctionnement de cette méthode d'analyse.

Une analyse XAS consiste à bombarder un échantillon avec un faisceau de photons ayant une énergie comprise entre 0,1 keV – 100 keV (Photons X) et à mesurer l'intensité lumineuse transmise. Le coefficient d'absorption du matériau est ensuite relié à l'intensité mesurée par la loi de Beer-Lambert (Cf. Équation 5)

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

*Équation 5 : Loi de Beer-Lambert, avec I : intensité du faisceau transmis, I<sub>0</sub> : intensité du faisceau incident, x : épaisseur du matériau, μ : Coefficient d'absorption du matériau.*

Dans notre cas l'intérêt porte sur la variation du coefficient d'absorption du matériau μ en fonction de l'énergie des photons incidents. Dans la gamme d'énergie correspondant aux rayons X, l'absorption des photons par le matériau est due à l'effet photoélectrique (cf. Figure 188). Le photon va pénétrer l'échantillon et transmettre intégralement son énergie à un électron des couches profondes du cortège électronique d'un atome, provoquant ainsi une diminution de l'intensité transmise.

Plus l'énergie des photons incidents est élevée, moins l'effet photoélectrique est important, par conséquent on observe également une diminution du coefficient d'absorption (cf. Figure 189).

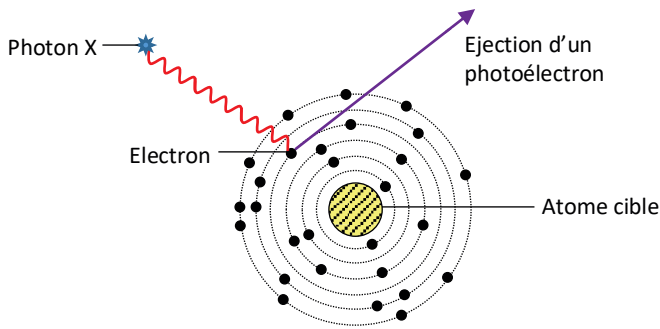


Figure 188 : Représentation schématique illustrant l'effet photoélectrique

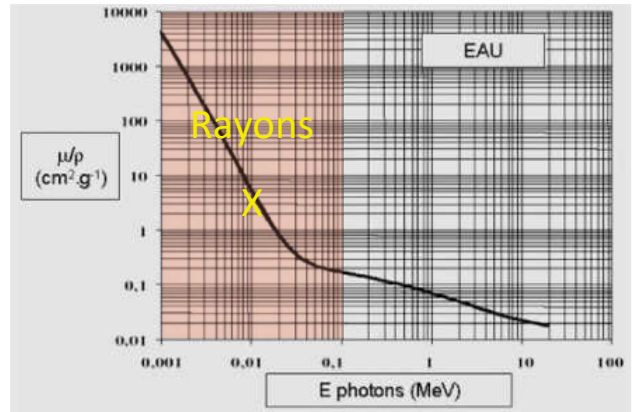


Figure 189 : Spectre d'absorption des rayons X de l'eau. Avec  $\mu$  : coefficient d'absorption due à l'effet photoélectrique,  $\rho$  : masse volumique du matériau.

Pour un matériau composé d'éléments légers tel que l'eau la variation du coefficient d'absorption sur cette plage d'énergie est monotone mais pour un matériau constitué d'éléments ayant un numéro atomique plus élevé comme le Plomb (cf. Figure 190) des augmentations ponctuelles brutales du coefficient d'absorption sont observées.

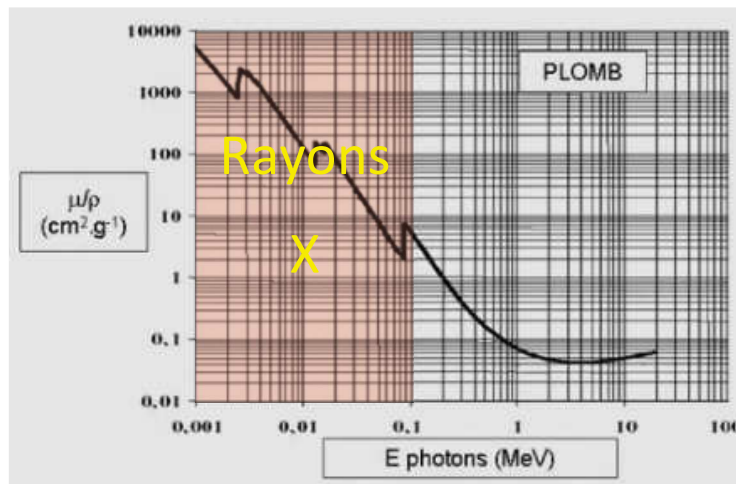


Figure 190 : Spectre d'absorption des rayons X du plomb. Avec  $\mu$  : coefficient d'absorption due à l'effet photoélectrique,  $\rho$  : masse volumique du matériau. Exemple de seuil en Figure 192

Ce phénomène s'explique au niveau microscopique par la règle d'or de Fermi. La transmission de l'énergie du photon incident n'est possible que si son énergie est égale ou légèrement supérieure à l'énergie nécessaire pour éjecter l'électron du cortège électronique (au-delà du niveau de Fermi). Lorsque ce seuil est atteint une population d'électrons devient subitement concernée par l'effet photoélectrique ce qui se traduit par l'augmentation brusque du coefficient d'absorption.

La partie de la courbe XAS autour du seuil est appelée XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), elle permet l'identification des éléments présents dans le matériau et apporte également des informations sur le degré d'oxydation de l'élément. Néanmoins le XANES n'apporte pas d'informations relatives à l'environnement de l'élément cible.

Pour accéder à ces informations il faut considérer l'aspect de la courbe quelques centaines d'eV après le seuil. Pour un gaz la décroissance se poursuit de manière monotone après le seuil mais pour un



matériau dense (liquide & solide) on observe des oscillations amorties. Pour expliquer ce phénomène il faut considérer l'électron comme une onde. Lors de l'analyse XAS le photon incident diffuse dans la matière et peut transmettre à un électron une énergie légèrement supérieure à celle de son énergie de liaison. L'énergie en surplus correspond à l'énergie cinétique de l'électron et lui permet de diffuser à son tour dans la matière, il est dès lors appelé photoélectron et doit être considéré comme une onde (dualité onde-corpuscule de l'électron). L'atome touché devient donc une source d'ondes. Ces ondes diffusent et sont réfléchies sur les atomes voisins de l'atome émetteur créant ainsi des interférences comme représentées sur la Figure 191

Ces interférences influencent le coefficient d'absorption de l'atome émetteur ce qui explique donc les oscillations amorties observées sur la partie appelé EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) du spectre XAS (cf. Figure 192). La fréquence et l'amplitude de ces oscillations sont fonction de l'environnement local de l'atome. Une étude EXAFS permet donc d'obtenir des informations sur la nature et le nombre d'atome au sein de la première et de la deuxième sphère de coordination.

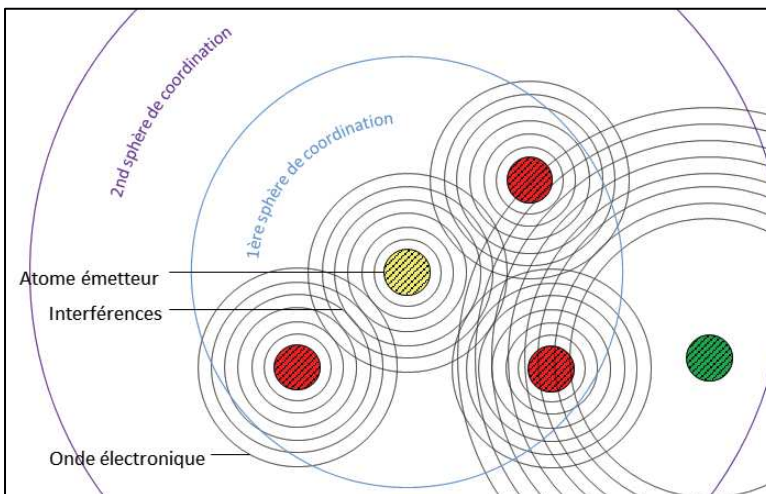


Figure 191 : Illustration du phénomène d'interférences électroniques lors de l'analyse EXAFS expliquant la génération d'oscillation constituant le spectre EXAFS

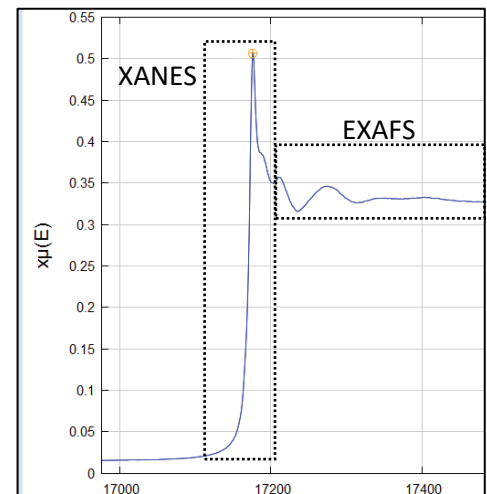


Figure 192 : Spectre d'absorption de rayon X centré sur le seuil  $L_{III}$  de l'uranium

Dans le cadre de cette thèse, l'EXAFS permet de répondre à plusieurs problématiques autour de la spéciation de l'uranium. Dans un premier temps la spéciation de l'uranium en solution type mine est comparée à celle observé par A. Charlot en solution type effluent [55]. L'influence de la présence du molybdène sur la spéciation de l'uranium est également étudiée. L'intérêt principal de cette analyse est l'étude de la spéciation de l'uranium au sein du solide hybride. En effet la détermination de la spéciation de l'uranium dans les différents matériaux permet de comprendre l'influence de la surface du matériau et ainsi d'expliquer les différences de capacités d'extraction observées lors des tests effectués précédemment.

Les études EXAFS ont été réalisées au Synchrotron SOLEIL de Saclay sur la ligne MARS, en collaboration avec Thomas Dumas (DRMC/SPDS/LILA).

#### IV.4.1.1 Echantillons analysés

Les 10 échantillons présentés dans le Tableau 23 ont été analysés dans le cadre de cette étude.

Nom	Phase solide	Phase liquide à l'équilibre
<b>D60 U</b>	Silice Davisil 60	Solution Mine sans Mo
<b>C8@D60 U</b>	Silice Davisil 60 greffé C8	Solution Mine sans Mo
<b>LI@D60 U</b>	Silice Davisil 60 greffé bromure de propylimidazolium	Solution Mine sans Mo
<b>Apo(A)@D60 U</b>	Silice Davisil 60 greffé Amidophosphonate(A) par couplage peptique	Solution Mine sans Mo
<b>Apo/C8@D60 U</b>	Apo(B)@Me adsorbé sur C8@D60	Solution Mine sans Mo
<b>Apo/LI@D60 U</b>	Apo(B)@Me adsorbé sur LI@D60	Solution Mine sans Mo
<b>Apo(A)@D60 U Mo</b>	Silice Davisil 60 greffé Amidophosphonate(A) par couplage peptique	Solution Mine
<b>Apo/C8@D60 U Mo</b>	Apo(B)@Me adsorbé sur C8@D60	Solution Mine
<b>Apo/LI@D60 U Mo</b>	Apo(B)@Me adsorbé sur LI@D60	Solution Mine
<b>Solution Mine</b>	-	Solution Mine

Tableau 23 : Liste des échantillons analysés par absorption des rayons X. Les trois matériaux finaux sont représentés en Figure 175.

L'analyse de la solution type mine permet dans un premier temps d'observer la différence de spéciation de l'uranium par rapport au milieu effluent [55]. Puis les 3 matériaux hydrides amidophosphonates (Apo(A)@D60, Apo/C8@D60 et Apo/LI@D60) ainsi que leurs 3 précurseurs (D60, C8@D60 et LI@D60) sont également analysés après avoir été mis en équilibre avec la solution uranifère type mine sans Molybdène. L'influence de la méthode de greffage et de la nature de la surface du matériau sur la spéciation sera ainsi étudiée. Les trois matériaux hybrides amidophosphonate sont également analysés avec la solution mine originale (avec U, Fe et Mo) dans le but d'évaluer l'influence de la présence du molybdène sur la spéciation de l'uranium.

#### IV.4.1.2 Mode opératoire

##### IV.4.1.2.1 Confection des pastilles

Dans le but de satisfaire les critères de sécurité du synchrotron SOLEIL les échantillons solides sous forme de poudre ont été pressés sous forme de pastille avant d'être analysés. Une mise au point de la méthode de pressage a été faite dans le but d'obtenir une pastille homogène et non-friable. Les conditions optimisées de formulation et de pressage sont détaillées ci-après.

Un contact entre le matériau hybride et la solution uranifère est établi dans les mêmes conditions que lors d'un test d'extraction classique pour permettre à l'uranium d'être extrait et complexé au sein du matériau. Puis le surnageant est séparé du solide. Le solide est gardé sous forme de pâte humide pour conserver le milieu tel qu'il est lors de l'extraction sur support solide.

Des tests de pressage ont été effectués sur une pastille composée à 100% de pâte humide mais donne des résultats non-satisfaisants. La pastille se révèle trop fragile. Un mélange de pâte humide et de Polyéthylène (plastifiant transparent aux RX) est donc préparé avec un ratio de 80/20 et broyé très finement dans un mortier en agate jusqu'à obtenir une pâte visqueuse. Quelques grammes de cette pâte sont introduits dans un moule à pastiller aux dimensions du porte-échantillon EXAFS pour obtenir une pastille de 0,2 à 0,5 cm d'épaisseur. La force appliquée sur le moule est inférieure à 500 kg. Le temps de pressage est un facteur important pour obtenir une pastille non-friable. Un temps de 2 minutes semble optimal. La pastille est ensuite démoulée lentement pour éviter de libérer trop rapidement les tensions résiduelles qui pourraient provoquer une cassure.



Les pastilles sont ensuite placées dans le porte-échantillon EXAFS en acier inoxydable comportant 12 emplacements pouvant accueillir des pastilles ou une solution. Les emplacements sont clos par des fenêtres en Kapton permettant au faisceau X de traverser l'échantillon sans interférences.

#### IV.4.1.2.2 Mesures XAS et traitement des données

L'acquisition des spectres XAS est faite au seuil  $L_{III}$  de l'Uranium à 17177 eV. La collecte de 3 à 6 scans par échantillon permet une réduction du bruit du signal. Le coefficient d'absorption est calculé pour chaque échantillon et tracé en fonction de l'énergie des photons X incident. Le signal EXAFS est extrait et une transformée de fourrier permet de visualiser la contribution au signal de chaque atome voisin de l'uranium. Le calcul d'un signal théorique par le programme FEFF et l'ajustement des différents paramètres grâce au programme Artémis permettent d'interpréter les résultats sur la base du modèle suivant :

- O yl, NC = 2 + MS
- O court, DW=0,0055
- O long, DW=0,0055
- L court, DW=0,006
- L long, DW=0,009

#### IV.4.1.3 Résultats

L'interprétation des résultats est en majorité basée sur l'étude menée par Hennig [66] traitant de la spéciation de Uranium dans les milieux sulfatés, sur l'étude bibliographique [17] et les études expérimentales [55] réalisée par Alexandre Charlot. Les données utilisées sont regroupées dans le Tableau 24.

	Atome	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )
1ère sphère	O du complexe monosilicate d'uranyle [67]	2,26	0,0057
	O des sulfates en mode monodente [66]	2,27	0,0075
	O du complexe disilicate d'uranyle [67]	2,29	0,0035
	O du phosphonate en mode monodente [68]	2,35	0,0024
	O des sulfates en mode bidente [66]	2,40	0,0055
	O du phosphonate en mode bidente [68]	2,50	0,0039
	O de la molécule d'eau [55]	2,49 – 2,55	0,006
2nd sphère	Si du complexe monosilicate d'uranyle [67]	2,72	0,0034
	P du phosphonate en mode bidente [69]	3,10	∅
	S des sulfates en mode bidente [66]	3,11	0,06
	Si du disilicate d'uranyle [70]	3,58	∅
	S des sulfates monodente [55]	3,65 – 3,67	0,009
	P du phosphonate en mode monodente [68]	3,92	0,0056

Tableau 24 : Données bibliographique permettant l'interprétation des résultats des analyses EXAFS. Avec R : distance U-Atome et  $\sigma^2$  : paramètre de Debye-Waller

Les spectres obtenus expérimentalement et les ajustements basés sur le modèle mathématique sont présentés en Figure 193. La qualité de l'ajustement est évaluée grâce à un paramètre R-factor qui doit être inférieur à 5 % pour considérer le modèle comme acceptable. Le Tableau 25 présente les résultats des ajustements et montre que les R-factor sont inférieurs ou égaux à 3,2%, le modèle est donc considéré comme satisfaisant.

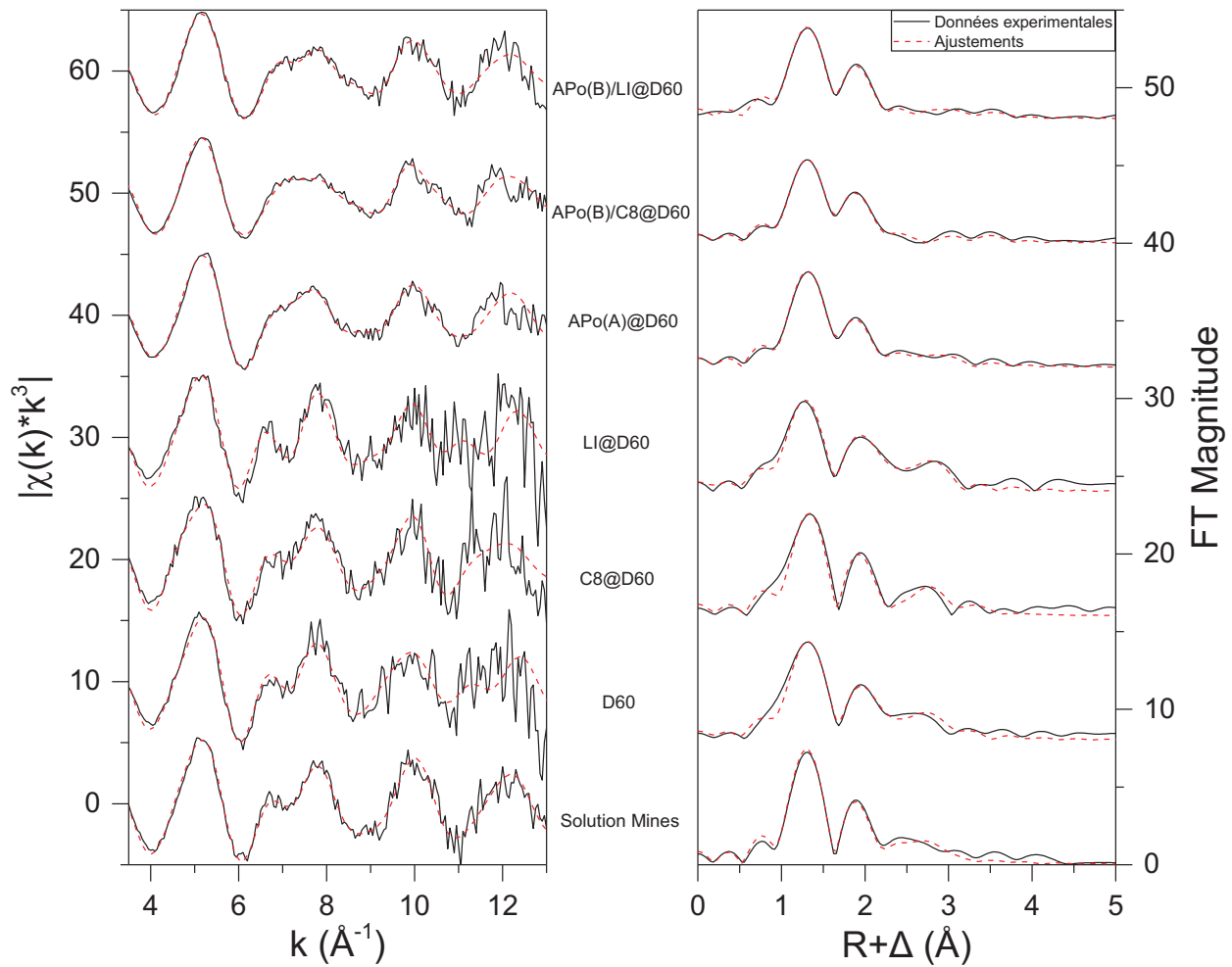


Figure 193 : Oscillation EXAFS au seuil  $L_{III}$  de l'uranium (à gauche) et fonctions de distributions pseudo-radiale (droite) des échantillons analysés. Données expérimentales en noir, ajustement en rouge

Les données expérimentales présentées sur la Figure 193, (graphique de droite en noir) montrent une variation de la contribution à 2,6  $\text{\AA}$  correspondant dans la littérature [66] aux sulfates liés à l'uranium. On devine donc clairement une différence de spéciation de l'uranium vis-à-vis du sulfate entre les différents échantillons sans même utiliser les données des ajustements mathématiques.

	U sol ini	D60	C8@D60	LI@D60	Apo(A)@D60	Apo(B)/C8@D60	Apo(B)/LI@D60
<b>R-factor (%)</b>	1,9	2,6	2,7	3,2	1,1	1,4	0,9
<b><math>\Delta E_0</math> (eV)</b>		-0,58	6,3	1,2	1,6	2,3	2,9
NC	2	2	2	2	2	2	2
<b>O<sub>yle</sub> <math>\sigma^2</math> (Å<sup>2</sup>)</b>	0,0014	0,0028	0,0023	0,0032	0,0025	0,0024	0,0031
R (Å)	1,76 ± 0,01	1,76 ± 0,01	1,78 ± 0,01	1,75 ± 0,01	1,76 ± 0,01	1,76 ± 0,01	1,76 ± 0,01
NC	2,9 ± 1	2,3 ± 0,74	3,3 ± 1,2	1,7 ± 0,3	2,9 ± 1	3,2 ± 1,2	2,3 ± 1,3
<b>O1 <math>\sigma^2</math> (Å<sup>2</sup>)</b>	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055
R (Å)	2,36 ± 0,04	2,25 ± 0,03	2,43 ± 0,04	2,28 ± 0,02	2,3 ± 0,05	2,3 ± 0,02	2,32 ± 0,07
NC	2,2 ± 0,4	4,8 ± 1,4	0,8 ± 1,3	4,6 ± 0,2	2,3 ± 1,5	3,0 ± 1,1	2,0 ± 2,1
<b>O2 <math>\sigma^2</math> (Å<sup>2</sup>)</b>	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055
R (Å)	2,5 ± 0,06	2,44 ± 0,02	2,6 ± 0,2	2,46 ± 0,01	2,45 ± 0,06	2,44 ± 0,03	2,44 ± 0,08
NC	1,8 ± 0,4	2,2 ± 0,5	1,8 ± 0,8	2,6 ± 0,4	1,0 ± 0,4	0,5 ± 0,3	0,4 ± 0,3
<b>L1 <math>\sigma^2</math> (Å<sup>2</sup>)</b>	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
R (Å)	3,13 ± 0,02	3,11 ± 0,02	3,15 ± 0,03	3,15 ± 0,01	3,14 ± 0,03	3,24 ± 0,06	3,14 ± 0,05
NC	0	1,2 ± 1	1,4 ± 1,7	0,5 ± 1	0,5 ± 0,5	1,7 ± 0,9	1,5 ± 0,7
<b>L2 <math>\sigma^2</math> (Å<sup>2</sup>)</b>	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009
R (Å)	3,77 ± 0,06	3,67 ± 0,07	3,76 ± 0,09	3,76 ± 0,06	3,89 ± 0,12	3,86 ± 0,04	3,91 ± 0,04

Tableau 25 : Paramètre structuraux après ajustement des spectres EXAFS au seuil L<sub>III</sub> de l'uranium. R-factor : paramètre d'évaluation de la qualité des ajustements,  $\Delta E_0$  : décalage par rapport à l'énergie du seuil d'absorption, NC : nombre de coordination,  $\sigma^2$  : Debye-Waller, R : distance uranium-atome

Les données de la littérature du Tableau 24 permettent d'interpréter les résultats des ajustements qui sont reportées dans le Tableau 25. Les résultats de l'interprétation des ajustements présentés dans le Tableau 25 sont décrits ci-après et synthétisés sur la Figure 194 permettant une meilleure visualisation des variations de spéciation pour chaque matériau.

- **Solution mines** : L'oxygène en première sphère de coordination (O1) est à 2,36 Å et le ligand L1 est à 3,13 Å. Cette solution ne contient que des ions sulfates et de l'eau. D'après les données de la littérature, un O1 à 2,36 correspondrait à un sulfate en mode bidente, compatible avec la complexation du S en 2<sup>nde</sup> sphère en mode bidente à 3,11. On observe également l'oxygène O2 à 2,50 Å correspond aux molécules d'eau en première sphère.

- D60 : Ce matériau correspond à la silice nue en contact avec la solution mine ; il y a donc uniquement des ions sulfates et de l'eau pour la complexation de l'uranium. L'O1 est à 2,25 Å et le L2 à 3,67 Å : cela correspondrait à une complexation de l'uranium par les sulfates monodentes (O des sulfates monodentes à 2,27 et S des sulfates monodentes à 3,65 d'après le tableau 24). Toutefois, on observe également O2 à 2,44 Å et L1 à 3,11 Å : il y aurait également une complexation de l'uranium par des sulfates bidentes dans ce matériau. On observe donc dès à présent une modification de la spéciation de l'uranium au sein de matériau par rapport à la solution « bulk ».
- C8@D60 : Ce matériau correspond à de la silice contenant des chaînes alkyle (C8) à sa surface en contact avec la solution mines : il n'y a donc que des sulfates et de l'eau pour complexer l'uranium présent. L'O1 est à 2,43 Å et le L1 à 3,11 Å correspondraient aux sulfates bidentes et on retrouve la contribution de l'eau malgré une distance un peu allongée avec O2 à 2,6 Å. La contribution L2 n'a pas été attribuée en raison de la trop grande incertitude sur le nombre de coordination. Dans ce cas l'uranium au sein du matériau aurait la même spéciation que celle dans la solution bulk.
- IL@D60 : Ce matériau correspond à de la silice contenant un liquide ionique (IL) greffé à sa surface en contact avec la solution « mines » : il n'y a donc que des sulfates et de l'eau pour complexer l'uranium présent. Les contributions sont proches de D60 (silice nue). O1 à 2,28 Å et L2 à 3,57 Å correspondent aux sulfates monodentes et O2 à 2,46 Å et L1 à 3,15 Å correspondent aux sulfates bidentes. Ici la spéciation de l'uranium dans le matériau semble différente de celle de l'uranium dans la solution « bulk ».
- Apo@D60 : La contribution des amidophosphonates complexant l'uranium est observé avec un oxygène O1 à 2,3 Å et un atome L2 à 3,89 Å pouvant correspondre respectivement à l'oxygène (O1) et au P (L2) du phosphonate monodente. On observe également la contribution des sulfates bidentes avec un oxygène O2 à 2,45 Å et le soufre L1 à 3,14 Å.
- Apo/C8@D60 : Les contributions sont les mêmes que dans le cas de Apo@D60 malgré un allongement de la distance Uranium-soufre des sulfates bidentes avec un L1 à 3,24 Å (Le O2 reste stable à 2,44 Å). Les phosphonates monodentes sont observés pour un O1 à 2,3 Å et un L2 à 3,86 Å.
- Apo/IL@D60 : De la même façon que précédemment on observe la coordination de l'uranium par les sulfates bidentes avec O2 à 2,44 Å et L1 à 3,14 Å et par les phosphonates monodentes avec O1 à 2,32 Å et L2 à 3,91 Å.

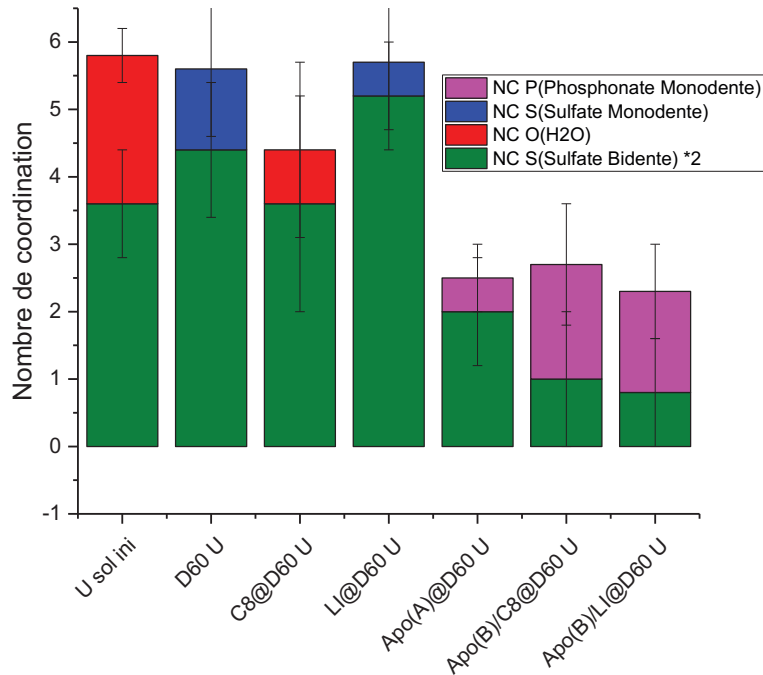


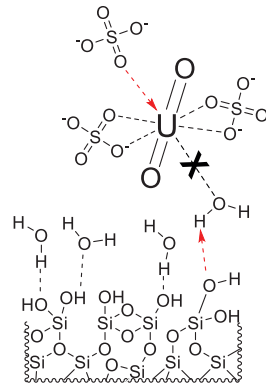
Figure 194 : Contribution de différents ligands à la spéciation de l'uranium déterminés par ajustements EXAFS. Avec NC= Nombre de coordination

#### IV.4.1.3.1 Spéciation en solution type mine

La première constatation est qu'en solution type mine l'uranium est complexé par des sulfates bidentes alors qu'en solution type effluent une complexation par des sulfates monodente était observée [55]. Ces résultats confirment ceux observés par Hennig [66] qui montre que le nombre de coordinations des sulfates bidentes s'accroît avec l'augmentation de la concentration en sulfate. La concentration en sulfate de la solution mine est de 1,5 mol/L contre 0,06 mol/L pour la solution effluent. La contribution des molécules d'eau à la complexation de l'uranium est observée en solution type mine. A. Charlot observait également cette contribution pour le milieu effluent.

#### IV.4.1.3.2 Spéciation dans les pores – effets de surface

L'uranium est complexé par des sulfates bidentes et par des molécules d'eau en solution mines, mais lorsque cette solution contenant l'uranium est mise au contact de la silice nue on observe une augmentation du nombre de sulfate (à la fois bidente et monodente) complexant l'uranium et une possible déshydratation de l'uranium. L'explication suivante est proposée pour expliquer ce phénomène : la surface de la silice (silanol) interagit avec l'eau (liaison H) et diminue donc l'activité de l'eau du point de vue de la réaction de complexation de l'uranyle par H<sub>2</sub>O [71]. On ne voit donc plus de contribution des atomes d'oxygène de l'eau en première sphère mais plutôt une augmentation des sulfates bidentes et l'apparition des sulfates monodentes. L'équilibre de formation de complexe uranyle sulfaté par déshydratation est représenté sur la Figure 195. Si la disponibilité de l'eau diminue la concentration en complexes sulfatés augmente.



$$k = \frac{[[UO_2(H_2O)_{x-y}(SO_4^{2-})_y]^{2-2y}][H_2O]^y}{[[UO_2(H_2O)_x]^{2+}][SO_4^{2-}]^y}$$

Figure 195 : Illustration représentant la déshydratation du complexe uranium au contact d'un matériau hydrophile.

Cette hypothèse est appuyée par le fait que la spéciation de l'uranium pour cette même solution mise en contact avec le matériau C8@D60 (silice recouverte de chaînes alkyls C8 fortement hydrophobes) ne contenant pas de silanol accessibles est similaire avec celle de la solution « bulk ». De même, cette hypothèse est confortée avec les résultats de la spéciation de l'uranium de cette solution mise en contact avec le matériau LI@D60 (silice recouverte de LI) est similaire à celle sur silice nue. En effet, sur les matériaux C8@D60 la présence de chaîne alkyle ne permet pas d'interaction de la surface du matériau avec l'eau on a donc un complexe hydraté. A l'inverse le matériau LI@D60 permet des liaisons hydrogène avec l'eau ce qui aurait pour effet de déshydrater le complexe et d'augmenter la part des sulfates dans la complexation de l'uranium, comme dans le cas d'une silice « nue » contenant des silanols.

#### IV.4.1.3.3 Efficacité des amidophosphonates

La seconde constatation est que la complexation de l'uranium est bien effectuée par les ligands amidophosphonates sur le matériau greffé Apo(A) et sur les deux matériaux adsorbés Apo(B). Ces ligands correspondraient à des phosphonates monodentes. Lors de la complexation par les phosphonates on observe simultanément une diminution de la contribution des sulfates (bidentes) et une diminution du nombre de coordination totale par rapport à la spéciation de l'uranium dans la solution (ou dans les matériaux sans ligands phosphonates). La précision de l'EXAFS concernant le nombre de coordination ne permet pas de déterminer un nombre de coordination précis, d'autant qu'un nombre de coordination inférieur à 3 semble peu probable.

##### IV.4.1.3.3.1 Effet de la méthode de fonctionnalisation

On observe une diminution plus importante du nombre de coordination des sulfates au profit des phosphonates pour les matériaux avec Apo adsorbés que pour les matériaux avec Apo greffé. Cette observation est cohérente avec les capacités d'extraction des matériaux mesurées (cf. IV.3.2.2). Le matériau Apo(A)@D60 présente une capacité d'extraction U de 5 mg/g avec 9,5 motifs extractants disponible pour 1 uranium. Pour un matériau avec Apo adsorbé un effet de désulfatation est donc observé. En milieu mine l'effet est très marqué car la concentration en sulfates est très élevée, en milieu effluent la concentration en sulfate est trop faible pour que l'on voit un effet de la méthode de fonctionnalisation.

Pour Apo(B)/C8@D60 et Apo(B)/LI@D60 la capacité est respectivement de 27 mg/g et 37 mg/g pour un nombre de motif extractant par uranium de 2,6 et 1,9. Les études EXAFS montre que 1 à 2 amidophosphonate entoure l'uranium, la complexation semble donc beaucoup plus efficace dans le cas d'un matériau avec Apo(B) adsorbé.

Les articles de Henning et al. [72, 73] décrivent la spéciation de l'uranium (VI) en solution aqueuse en présence de sulfate. Dans la gamme de pH 1-2,5, on peut distinguer deux type de configurations en fonction de la teneur en sulfate : un complexe monodente avec comme espèce prédominante  $\text{UO}_2\text{-SO}_4(\text{aq})$  pour une faible concentration en sulfate et un complexe bidente avec la prédominance de l'espèce  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$  lorsque la teneur en sulfate augmente. Dans notre cas, nous observons la présence d'espèces bidentes en solution type mine, en accord avec cette littérature, puisque la teneur en sulfate est élevée. Pour la solution type « effluent », d'après les précédents travaux sur les caractérisations dans les matériaux [55], il s'agit plutôt de sulfates monodentes.

L'uranium serait donc complexé par des sulfates bidentes en solution mine et par des sulfates monodentes en solution effluent. Il apparaît que le complexe bidente serait plus stable [72] qu'un complexe monodente. L'extraction de l'uranium en milieu sulfate fortement concentré implique donc de rompre l'interaction U-sulfate bidente, pour le remplacer par un amidophosphonate. Pour rompre cette interaction le ligand doit disposer d'une activité suffisamment élevée. Dans le cas où le ligand Apo est greffé à la surface de la silice, sa mobilité est réduite et par extension son énergie disponible pour complexer l'uranium. Ceci pourrait expliquer la faible capacité d'extraction du matériau Apo(A)@D60 en milieu mine. En revanche, l'adsorption met en jeu des interactions surface-ligand plus faibles, les ligands Apo sont donc plus mobiles et ont donc plus de facilité à s'accommoder à la configuration de l'uranium et à remplacer les ligands sulfates bidentes. Ceci explique ainsi la bonne capacité extraction de ces matériaux en milieu mine.

En milieu effluent, la teneur en sulfate est moindre, l'uranium est donc complexé par des sulfates monodente formant un complexe moins stable. La complexation par les amidophosphonate requière donc moins d'énergie. Cela expliquerait que, dans le cas d'une solution de type effluent, le mode d'insertion du ligand phosphonate n'a que peu d'influence sur la capacité d'extraction (relativement à la quantité de ligand). D'après la thèse d'A. Charlot, dans ce cas, avec un ligand lié de façon covalente, il y a 2 ligands phosphonates monodentes et un ligand sulfate monodente. Il serait intéressant de réaliser des analyses EXAFS sur les échantillons adsorbés pour ce milieu « effluent » afin de compléter cette étude.

#### IV.4.1.3.3.2 Effet de la surface d'adsorption des Apo

L'influence de la surface sur laquelle l'amidophosphonate est adsorbé n'est pas très marquée. Du point de vu de la capacité d'extraction uranium, le matériau Apo(B)/C8@D60 semble légèrement moins efficace qu'Apo(B)/IL@D60. L'étude EXAFS montre une spéciation similaire avec des nombres de coordination variant sensiblement (NC sulfate et NC phosphonate) néanmoins compte tenu des incertitudes de l'EXAFS concernant les nombres de coordinations il serait hasardeux de conclure sur un vrai effet de la surface d'absorption.

#### IV.4.1.4 Effet de la présence de molybdène sur la spéciation de l'uranium.

Les matériaux fonctionnalisés Apo ont été testés en condition mine avec et sans molybdène, le but étant notamment d'étudier l'influence du Mo sur la spéciation de l'uranium. La Figure 196 montre une superposition des spectres en milieu mine avec et sans Mo et de l'ajustement mathématique pour les trois matériaux testés. Les différences observées entre le milieu avec et sans Mo ne sont pas significatives. Pour un ratio molaire Mo/U autour de 1/4, le molybdène n'a donc pas d'influence sur la spéciation de l'uranium.

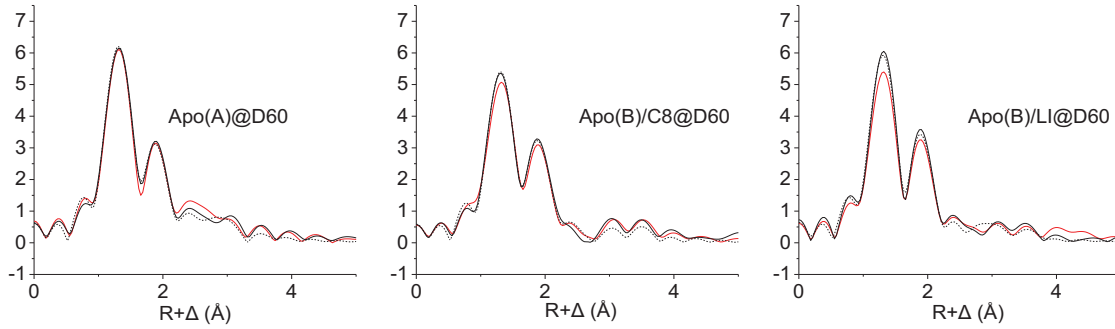


Figure 196 : Fonctions de distributions pseudo-radiale pour le matériaux finaux. Données expérimentales pour un matériau équilibré avec une solution mine en rouge, avec une solution mine sans molybdène en noir (plein : Données expérimentales, pointillés : ajustements).

## IV.5 Études cinétiques

Les études EXAFS révèlent une modification de la spéciation de l'uranium en milieu mine et en milieu effluent, expliquant les différences observées en termes d'extraction en fonction de la méthode d'insertion du ligand dans le matériau. En effet, la méthode d'incorporation du ligand Apo sur la silice influence de façon conséquente la capacité d'extraction de l'uranium. Pour compléter ces données une étude cinétique sur les matériaux Apo(A)@D60, Apo(B)/C8@D60 et Apo(B)/LI@D60 est menée.

La variation de la méthode de fonctionnalisation met en jeu la modification de la surface du matériau synthétisé ce qui modifie les interactions [Structure-Ligand] et les interactions [Ligand-Solution]. Ces modifications ont potentiellement un impact sur la cinétique d'extraction de l'uranium. Mesurer la cinétique d'extraction permet d'une part de mieux comprendre les mécanismes d'extraction de l'uranium et donc d'optimiser le développement des matériaux et d'autre part de développer un procédé continu à échelle industrielle avec une efficacité et une sélectivité d'extraction maximisée.

### IV.5.1 Mode opératoire

Les matériaux étudiés sont ceux présentés en Figure 175. Le mode opératoire de l'extraction est identique aux extractions batch présentées précédemment avec un temps d'agitation variable allant de 1 min à 10 jours. Cependant un pré-équilibre du matériau est ajouté avant de mettre en contact le matériau et la solution mine. La solution de pré-équilibre a la même composition que la solution mine mais sans uranium, fer et molybdène. L'objectif est de mesurer la cinétique d'adsorption de l'uranium dans ce milieu en s'affranchissant des étapes limitantes de mise en solution.

Pour chacun des trois matériaux étudiés, 12 tubes contenant une masse  $m$  d'environ 50 mg de solide sont préparés. Un volume  $V$  de solution de pré-équilibre est ajouté tel que  $V/m=200$  mL/g. Puis les tubes sont agités 24h. Une séparation solide-liquide est effectuée puis un volume  $V$  de solution type mine est ajouté avec le même ratio  $V/m=200$  mL/g.

Pour les temps d'agitation les plus brefs il est important de réduire au maximum le délai entre la mise en contact et le début d'agitation afin de ne pas fausser la valeur des temps d'extraction.

L'analyse est effectuée par ICP-AES après dilution 400 des échantillons en milieu sulfate (0,01M).

### IV.5.2 Résultats

La Figure 197 présente les résultats des études de cinétique d'extraction de l'uranium pour les matériaux Apo(A)@D60, Apo(B)/C8@D60 et Apo(B)/LI@D60. Les trois courbes semblent suivre une même tendance : Un premier régime d'extraction rapide de l'uranium, puis un second régime



d'extraction plus lent suivi d'une désorption de l'uranium pour enfin parvenir à un équilibre. Les hypothèses suivantes sont proposées pour expliquer les différents régimes :

- Le premier régime rapide correspondrait à l'extraction de l'uranium seul
- Le second régime plus lent correspondrait à la co-extraction de l'uranium et d'un ou plusieurs ions compétiteurs (Fe, Mo)
- Le régime de désorption de l'uranium pourrait s'expliquer par une compétition entre ce dernier et les ions compétiteur en défaveur de l'uranium. La capacité maximum de l'uranium correspondrait alors à une saturation des sites de complexation forçant la désorption de l'uranium en faveur de la sorption du Fer ou du molybdène.
- Enfin l'état d'équilibre quasi-stationnaire est atteint : la vitesse de sorption de l'uranium est identique à sa vitesse de désorption.

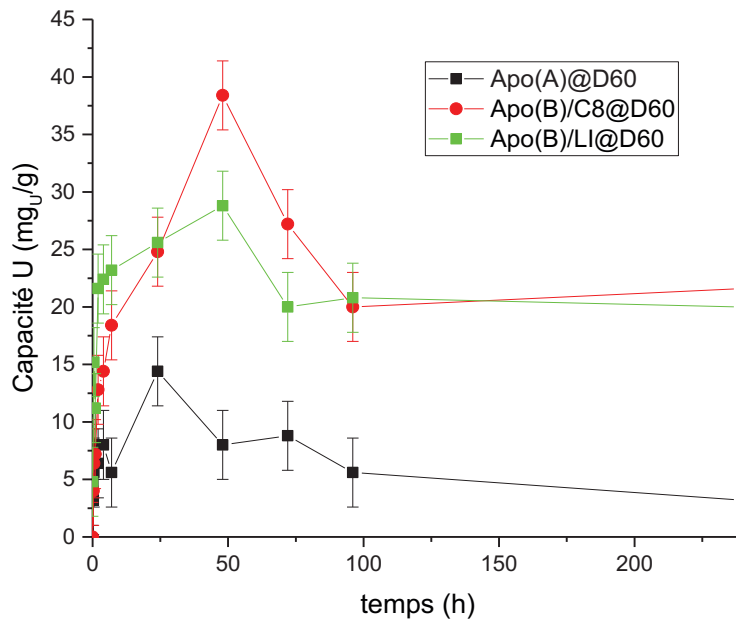


Figure 197 : Evolution de la capacité uranium en fonction du temps pour les matériaux Apo(A)@D60 (en noir), Apo(B)/C8@D60 (en rouge) et Apo(B)/LI@D60 (en vert) en milieu mine.

Les courbes de cinétique d'extraction comportent plusieurs points remarquables (Figure 198) :

- La capacité  $Q_U(1)$  représente la capacité atteinte lorsque le régime d'extraction rapide est achevé. Le temps  $t(1)$  est le temps associé à cette capacité.
- La capacité  $Q_U(eq)$  représente la capacité à l'équilibre (ou pseudo équilibre). Deux valeurs de temps y sont associées. Le temps  $t(eq_{1})$  qui représente la première valeur de temps pour laquelle  $Q_U(eq)$  est atteinte et  $t(eq_{2})$  qui représente la valeur de temps pour parvenir à l'équilibre thermodynamique (ou pseudo-équilibre)
- La capacité  $Q_U(max)$  représente la capacité maximale atteinte. Le temps  $t(max)$  est le temps associé à cette capacité.

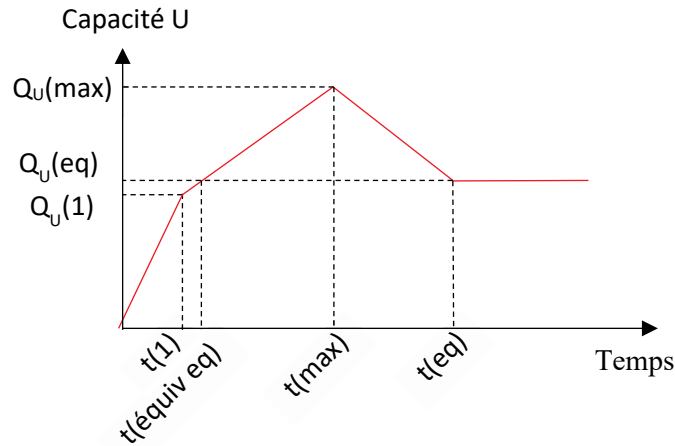


Figure 198 : Représentation de l'allure générale des courbes de cinétique d'extraction de l'uranium. Indication des valeurs remarquables.

Les valeurs remarquables de capacités et de temps sont relevées pour chaque matériau dans le Tableau 26.

Matériau	$Q_U(1)$ ( $mg_u/g$ )	$t(1)$ (h)	$Q_U(max)$ ( $mg_u/g$ )	$t(max)$ (h)	$Q_U(eq)$ ( $mg_u/g$ )	$t(eq)$ (h)	$t(equiv eq)$ (h)
Apo(A)@D60	7,7	1,1	14,1	24,3	7,27	93,6	0,9
Apo(B)/C8@D60	18,2	6,9	38,5	47,4	20,8	96,9	12,6
Apo(B)/LI@D60	21,7	1,9	28,9	46,6	20,8	73,0	1,1

Tableau 26 : Valeurs remarquables de capacités et de temps pour la cinétique d'extraction de l'uranium en milieu mine

Les valeurs de temps remarquables pour le matériau Apo(A)@D60 sont globalement les plus faibles, ce qui indiquerait une cinétique d'extraction très rapide. Au contraire, les valeurs remarquables relevées pour la cinétique du matériau Apo(B)/C8@D60 sont élevées ce qui semble indiquer une cinétique d'extraction plus lente pour ce matériau. Le matériau Apo(B)/LI@D60 a des caractéristiques intermédiaires.

L'hypothèse suivante propose d'expliquer la variation de cinétique entre les matériaux avec Apo greffé et ceux avec Apo adsorbé. Lorsque les ligands Apo sont adsorbés à la surface de la silice leur degré de liberté est plus élevé, des interactions ligand-ligand peuvent donc avoir lieu. Il en résulte la formation d'agglomérats d'amidophosphonates constituant des micro-phases organiques. Pour que la complexation de l'uranium par les Apo soit effectuée cette structure doit être préalablement détruite. Dans le cas du matériau Apo(A)@D60 les amidophosphonates sont greffés à la surface de la silice et ne peuvent donc pas former ces structures. La complexation de l'uranium est donc plus rapide.

Une différence entre Apo(B)/C8@D60 et Apo(B)/LI@D60 est également constatée. L'interaction entre la surface d'adsorption (C8 ou LI) et le ligand Apo pourrait modifier le degré de liberté des ligands et donc la formation d'agglomérats organiques. Si l'interaction entre Apo(B) et LI@D60 est plus forte que celle avec C8@D60 alors la formation d'agglomérats organiques est défavorisée pour Apo(B)/LI@D60. Il en résulte une cinétique d'extraction plus rapide.

Une seconde hypothèse pourrait expliquer ces résultats : si les fonctions de pré-greffage confèrent l'hydrophobicité globale au matériau alors les résultats obtenus sont cohérents. Les fonctions C8 sont

très hydrophobes, une cinétique lente pour le matériau Apo(B)/C8@D60 est donc observée. La fonction LI (Bromure d'imidazolium) est chargée et est donc plus hydrophile mais conserve un caractère organique (cycle aromatique) la cinétique de Apo(B)/LI@D60 est donc intermédiaire. Enfin le matériau Apo(A)@D60 comporte à sa surface des fonctions ammonium issu de la protonation des fonctions amine résiduelles une surface très hydrophile. Sa cinétique est donc la plus élevée. Malheureusement la faible capacité à l'équilibre de ce matériau le rend inintéressant pour une extraction optimale de l'uranium.

En revanche le matériau Apo(B)/LI@D60 présente à la fois une cinétique relativement rapide et une capacité d'extraction intéressante. Le temps  $t(\text{equiv eq})$  révèle que 20,8 mg d'uranium sont extraits en 1h pour un gramme de matériau (contre 13h pour Apo(B)/C8@D60). Si la durabilité du matériau est bonne alors celui-ci pourrait être un bon candidat pour l'extraction multicyclique.

Pour réellement comparer l'efficacité du motif extractant pour chaque méthode de fonctionnalisation le ratio Uranium/Ligand est tracé en fonction du temps pour les 3 matériaux en Figure 199.

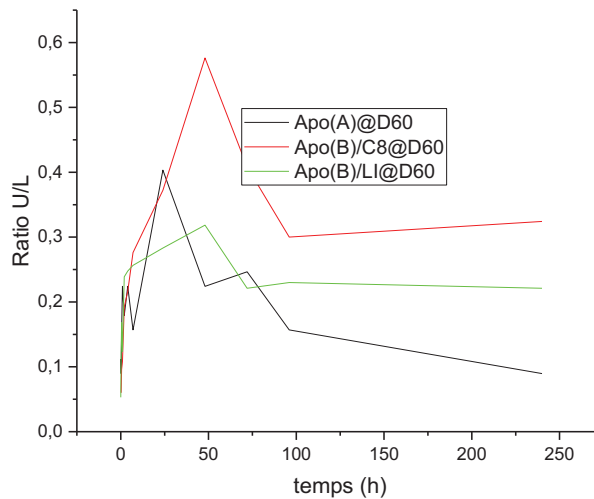


Figure 199 : Evolution du Ratio U/L en fonction du temps en milieu mine

La superposition des courbes lors du premier régime d'extraction (jusqu'à environ 7h) montre que la méthode de fonctionnalisation et la surface de fonctionnalisation n'influencent pas la quantité d'uranium extrait par ligand. En revanche à partir du second régime d'extraction les courbes ne sont plus superposées et le motif extractant présente une plus grande efficacité lorsqu'il est adsorbé sur C8. Si l'hypothèse de co-extraction des ions compétiteurs est validée ceci indique que la méthode et la surface de fonctionnalisation impactent l'efficacité d'extraction des ions compétiteurs. L'équilibre quasi-stationnaire en est donc modifié. La sélectivité de l'uranium pourrait donc être améliorée en choisissant un temps d'extraction inférieure à 25h. La mesure des capacités en Fer et en molybdène au cours du temps pourrait confirmer ces hypothèses.

#### IV.6 Conclusions

L'objectif de ce chapitre était principalement la compréhension des mécanismes d'extraction de l'uranium sur support solide. De nombreuses informations ont été apportées par les tests d'extraction et l'étude cinétique ainsi que par l'étude EXFAS réalisée en milieu mine.

La méthode de fonctionnalisation a tout d'abord un effet sur la nature du matériau. L'adsorption permet d'incorporer plus de ligand à la surface de la silice. Lors du greffage l'incorporation est effectuée sous forme de monocouche de ligand lié de façon covalente. Lorsque la densité maximale

de ligand pour une couche est atteinte le ligand n'est plus greffé à la surface de la silice. Pour un matériau avec Apo adsorbé, plusieurs couches de ligands fixés par des liaisons électrostatiques peuvent être déposées. Dans le cas de l'adsorption, la quantité de ligand incorporée dépend de l'affinité entre ce ligand et la surface d'adsorption. La limite d'incorporation serait fixée par la force des interactions surface-ligand et ligand-ligand. En effet, la quantité de ligand introduite sur le matériau Apo/C8@D60 est plus faible que sur Apo/LI@D60. Le ligand Apo a donc probablement une plus grande affinité pour une surface polaire comme celle de LI@D60 (N-methylimidazolium).

La méthode d'incorporation a également une influence sur la spéciation de l'uranium.

L'EXAFS a montré qu'en solution type mine l'uranium est sous forme de complexe de sulfate bidente. En solution effluent la concentration en sulfate est moindre, l'uranium est donc complexé par des sulfates monodente. Il faut également noter que le complexe bidente est plus stable que le complexe monodente. Lorsque l'uranium est dans les pores du matériau sa spéciation dépend donc à la fois du milieu d'extraction et de la nature de la surface du matériau. Lorsque la surface est apolaire les interactions surface-complexeU seront minimales, la spéciation de l'uranium sera donc identique à celle en solution. Lorsque la surface est polaire les interactions surface-complexeU sont plus fortes la spéciation est donc modifiée. On observe notamment une déshydratation du complexe Uranyle qui suggère une interaction entre l'eau et la surface polaire (silanol ou LI).

L'analyse EXAFS en milieu mines montre que la spéciation de l'uranium dépend également de la méthode d'incorporation du ligand. La complexation de l'uranyle par Apo implique une diminution du nombre de sulfate au sein du complexe. Cette désulfatation est plus efficace lorsque Apo adsorbé. La plus grande mobilité des ligands adsorbés par rapport aux ligands greffés pourrait expliquer cette plus grande facilité à désulfater. La surface d'adsorption du ligand Apo ne semble pas avoir d'influence sur la spéciation de l'uranium. Ce qui pourrait suggérer que les fonctions de pré-greffage (C8 et LI) sont inaccessible car recouvertes de ligand Apo.

En résumer, la variation de la méthode de fonctionnalisation entraîne des modifications sur la nature du matériau et donc sur la spéciation de l'uranium au contact de ce matériaux. Ceci entraîne une variation des performances d'extraction de l'uranium.

Les performances d'extraction de l'uranium sont évaluées dans notre cas par deux paramètres :

- Le ratio U/L à l'équilibre du matériau.
- La vitesse de l'extraction de l'uranium.

Le ratio U/L est influencé par le milieu d'extraction (mine ou effluent) et par la méthode de fonctionnalisation du matériau. Une différence de capacité important entre le milieu effluent et le milieu mine est observée pour le matériau avec Apo greffé (Apo(A)@D60). La difficulté qu'ont les ligands greffés à dissocier le complexe sulfaté explique cette différence. En milieu effluent le complexe [Uranyle-Sulfate monodente] est peu stable, un ligand greffé parviendra donc à effectuer la dissociation. La méthode de fonctionnalisation a donc peu d'influence sur le ratio U/L à l'équilibre en milieu effluent. En milieu mine, la dissociation du complexe [Uranyle-Sulfate bidente] nécessite plus d'énergie, le ligand Apo greffé n'en dispose pas suffisamment. La capacité diminue donc grandement pour le matériau Apo(A)@D60. Les matériaux avec ligands adsorbés (et donc mobiles) sont eux bien mieux adaptés au milieu mine. Le ratio U/L à l'équilibre semble en revanche indépendant de la surface d'adsorption de l'amidophosphonate.

La vitesse de l'extraction de l'uranium semble être conditionnée par la disponibilité immédiate des ligands Apo. Dans le cas d'un matériau avec Apo greffé le ligand est sous forme de monocouche, il est

disponible instantanément, la cinétique est donc rapide (Apo(A)@D60). Pour un matériau avec Apo adsorbé la disponibilité semble dépendre de l'organisation des couches d'amidophosphate. Si le ligand a une grande affinité pour la surface d'adsorption, celui-ci adopte une configuration proche d'une monocouche organique, la cinétique est donc rapide (Apo/LI@D60). Si au contraire, l'affinité [surface-ligand] est faible alors les ligands auront tendance à interagir préférentiellement entre eux et à former des agrégats organiques. L'extraction de l'uranium nécessitera donc la dissociation préalable de ces agrégats ce qui ralentira la cinétique d'extraction (Apo/C8@D60). La cinétique de l'extraction de l'uranium semble également dépendre de celle de l'extraction des ions compétiteurs (Fe et Mo). La quantité d'uranium extrait passe par un maximum puis diminue avant d'atteindre un équilibre. La désorption de l'uranium pourrait être due à la sorption du fer. Des mesures de sélectivités seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Le matériau le plus efficace en milieu mines est Apo(B)/LI@D60 avec une capacité uranium de 21 mg<sub>u</sub>/g atteinte en une heure. Arrêter l'agitation rapidement permettrait probablement d'empêcher l'extraction d'une quantité d'éléments compétiteurs trop importante et ainsi d'augmenter la sélectivité pour l'uranium.

# **Chapitre V : Etude prospective de la voie de synthèse par co- condensation et empreinte ionique**



## V.1 Introduction

Le chapitre bibliographique et le premier chapitre de cette thèse ont montré que les silices hybrides fonctionnalisées par des fonctions amidophosphonates sont efficaces pour extraire l'uranium de milieu type effluent et type mine. Le second chapitre propose d'autres fonctions efficaces telles que les oxydes de phosphine phosphonate. Le troisième chapitre montre que l'efficacité des amidophosphonates peut être optimisée en faisant varier la structure organique du ligand au sein du matériau. Enfin, le chapitre IV étudie l'influence de la méthode de fonctionnalisation du matériau et montre que les matériaux avec un ligand adsorbé à la surface d'une silice pré-fonctionnalisée peuvent offrir des très bonnes performances pour extraire l'uranium d'un milieu très chargé en sulfate et à pH=1. Tous ces chapitres montrent que la capacité des matériaux hybrides avec un motif extractant optimisé dépendent de la quantité de motif extractant disponible pour extraire l'uranium. L'objectif du chapitre V présenté ici est d'évaluer d'autres de voies de synthèse de matériaux hybrides permettant d'une part d'augmenter la quantité de ligand incorporée dans la silice et d'autre part d'offrir une configuration idéale des motifs extractants pour extraire l'uranium. Ainsi la capacité et la sélectivité des matériaux en seraient maximisées.

Cette méthode de synthèse proposée ici est inspirée des matériaux polymères synthétisés par empreinte ionique [74]. Elle consiste à synthétiser le matériau comprenant à la fois la silice et la fonction organique en une seule étape (one-pot en anglais). La silice n'est dans ce cas plus commerciale mais elle est formée par co-condensation au laboratoire en présence du ligand présentant des fonctions capables de réagir avec les précurseurs de silice pour avoir un taux d'incorporation maximal dans la structure. Pour avoir une configuration des motifs extractants optimale, l'uranium est également introduit dans le milieu réactionnel pendant la synthèse du matériau. Ainsi au cours de la synthèse l'uranium est incorporé au matériau. Après la synthèse, l'uranium est dé-extrait laissant ainsi les fonctions organiques dans une configuration qui serait totalement adaptée à la spéciation de l'uranium utilisée pour la synthèse, ce qui devrait permettre d'optimiser la sélectivité du matériau.

La première partie de ce chapitre présente le développement de cette méthode de synthèse par empreinte ionique adaptée aux silices hybrides pour l'extraction de l'uranium en milieu sulfate. Le choix du ligand pour cette application dans ce milieu est également exposé. La deuxième partie présente la caractérisation des différents matériaux synthétisés par empreinte ionique. Les résultats des caractérisations ont montré des matériaux avec des caractéristiques non adaptées à l'utilisation en extraction. Par manque de temps, nous n'avons pas pu explorer d'autres voies de synthèse par empreinte ionique et la dernière partie regroupe les premières conclusions issues de ces recherches et plusieurs perspectives de possible optimisation de cette méthode de synthèse par empreinte ionique.

## V.2 Développement de la méthode de synthèse par empreinte ionique

### V.2.1 Co-condensation en présence d'uranium

Le principe de co-condensation par empreinte ionique est décrit dans le paragraphe I.4.3.3.2.2. Le principe est rappelé succinctement ci-après.

La condensation est une méthode utilisée pour synthétiser la silice selon un procédé sol-gel de laboratoire. La co-condensation permet d'incorporer le motif extractant au sein de la structure minérale lors de la formation de la silice par voie sol-gel. L'uranium est également introduit lors de la synthèse du matériau pour permettre aux ligands d'établir une pré-structure autour de l'ion uranyle dans la spéciation du milieu de synthèse. La condensation de la silice autour de cette pré-structure permet alors de figer cette configuration. L'uranium utilisé pour synthétiser le matériau est ensuite dé-extrait pour obtenir un matériau hybride dont la configuration des motifs extractants est adaptée à



l'extraction de l'uranyle. Cette méthode suppose d'une part que la spéciation de l'uranium au cours de la synthèse est la même que celle du milieu d'extraction afin d'obtenir une configuration optimale des motifs extractants dans le matériau, et d'autre part que l'étape de dé-extraction n'impacte pas cette structure.

Cette méthode a été utilisée par S. Yang [51] pour synthétiser un matériau à base de silice hybride pour extraire l'uranium d'un milieu acide nitrique par des ligands phosphonates. Nous nous appuyons sur cette méthode de synthèse aux ligands et aux milieux d'extraction étudiés durant cette thèse.

Le protocole de synthèse des matériaux avec empreinte ionique décrit par Yang est schématisé sur la Figure 200.

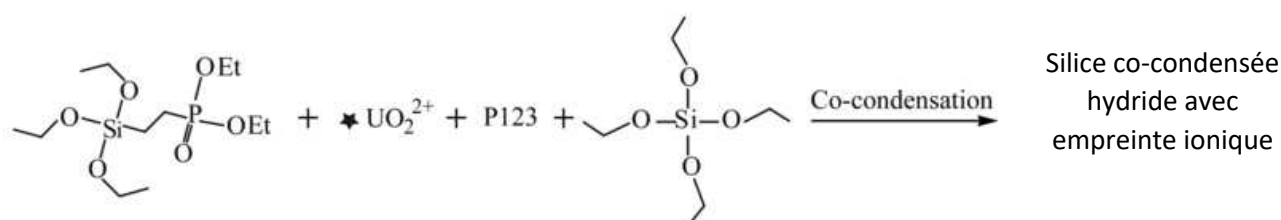


Figure 200 : Synthèse de matériaux hybrides par co-condensation avec empreinte ionique (Yang, 2017). Le P123 désigne le Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)

De gauche à droite, le composé phosphoré diéthylphosphate d'éthyltriéthoxysilane (DEPETEOS) correspond au ligand, il comporte une extrémité siloxane (-SiOEt<sub>3</sub>) qui permet au ligand d'être relié de façon covalente à la silice lors de la co-condensation. L'uranium est introduit sous forme de nitrate d'uranyle. Le P123 (triblock copolymère) est le tensioactif utilisé pour obtenir la mesoporosité au sein de la silice. Enfin le tétraéthoxysilane (TEOS) est le précurseur qui permet de former la structure (O-Si-O) de la silice. La condensation est ici effectuée en solution d'acide chlorhydrique.

Dans les deux milieux étudiés au cours de cette thèse, l'uranium est majoritairement complexé par des sulfates. L'acide sulfurique devra donc remplacer l'acide chlorhydrique lors de la co-condensation et l'uranium devra lui être introduit sous forme de sulfate et non pas de nitrate.

Dans la continuité du travail réalisé et afin de comparer les résultats, l'objectif est d'obtenir un matériau hybride possédant des ligands de type un Amidophosphonate. Pour effectuer cette synthèse par méthode par empreinte ionique, le ligand Apo doit contenir une extrémité siloxane (cf. Figure 201). Il est donc nécessaire en premier lieu de réaliser la synthèse de ce ligand « Amidophosphonate avec extrémité triéthoxysilane ». Cette synthèse est délicate puisque qu'en milieu acide une condensation interne peut avoir lieu entre les OH du phosphonate et les éthoxysilane, avec une cinétique plus rapide que celle de la co-condensation pour former le matériau (cf. Figure 201)

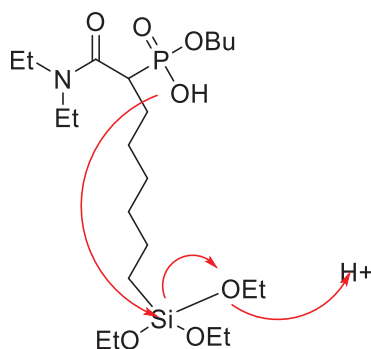


Figure 201 : Amidophosphonate avec extrémité triéthoxysilane

Pour simplifier l'étude et afin d'évaluer la voie « empreinte ionique », la mise au point de la méthode devra donc être, dans un premier temps, faite sur un ligand commercial qui ne présente pas cet inconvénient.

### V.2.2 Choix du ligand

Les amines tertiaires ont été choisies comme ligand pour développer la méthode de synthèse par empreinte ionique. Cette famille de ligand présente des bonnes performances d'extraction de l'uranium en extraction liquide-liquide (cf. paragraphe I.4.3.2.1.1). Elle n'engendre pas de réaction parasite lors de la réaction de co-condensation de la silice. Enfin le motif organique diéthylaminopropyltriméthoxysilane (DEAPTOS, cf. Figure 202) est disponible dans le commerce à un prix raisonnable.

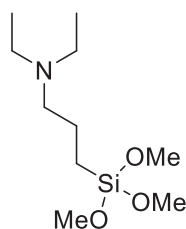


Figure 202 : Diéthylaminopropyltriméthoxysilane (DEAPTOS)

Avant de synthétiser des matériaux avec le ligand DEAPTOS, des tests d'extraction liquide-liquide ont été effectués pour confirmer les performances d'extraction de l'uranium des amines tertiaires en milieu mine.

#### V.2.2.1 Performances des amines tertiaire en extraction liquide-liquide

Ces essais d'extraction d'uranium sont réalisés à partir de la trioctylamine en utilisant le dodécane comme solvant organique et la solution mine comme solution aqueuse. Le protocole est le suivant : 5 mL de solution type mines (cf. Tableau 11) sont mis en contact avec 5 mL de dodécane contenant 10% de trioctylamine en volume et 2% en volume octanol afin d'éviter la formation d'une 3ème phase. La composition chimique de chaque phase est ensuite analysée par ICP-AES. Le coefficient de distribution de l'uranium est de 45,8, celui du fer de 8,2 et celui du Mo de 2,2. Les performances d'extraction sont donc très bonnes et en faveur de l'extraction de l'uranium. Les ligands amines tertiaires seront donc employés lors de la synthèse de matériaux co-condensés.

### V.2.3 Synthèse des matériaux

La démarche de mise au point consiste à modifier pas à pas la technique de synthèse développée par Yang [51] pour arriver à obtenir un matériau avec un ligand amine tertiaire en milieu sulfurique uranifère.

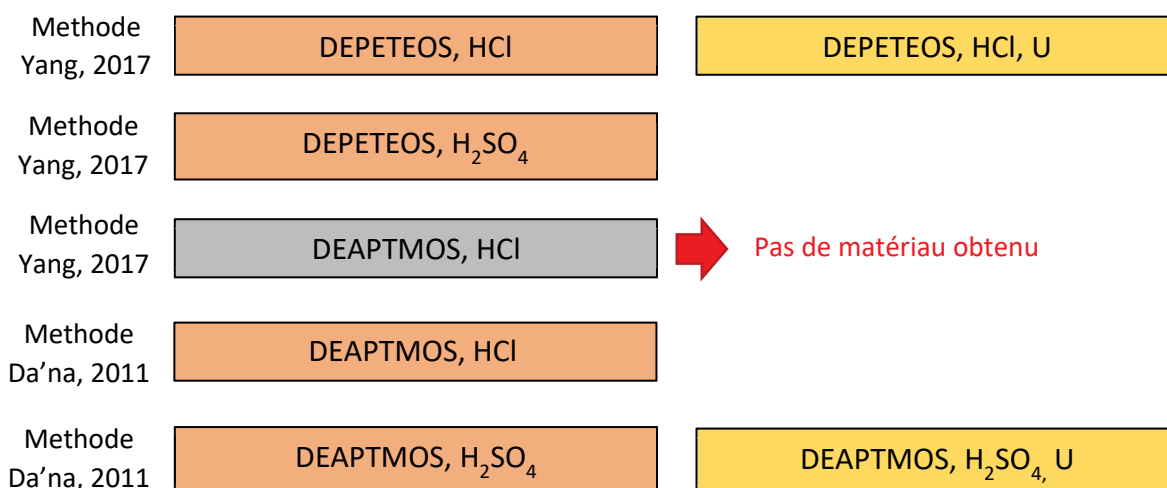


Figure 203 : Processus de la mise au point d'une méthode de synthèse de matériaux à base de silice et d'amines tertiaire co-condensés en milieu sulfurique avec empreinte ionique uranium.

La première étape du processus de synthèse consiste à reproduire la synthèse développée par Yang et al. [51] avec le même ligand phosphoré DEPETEOS pour appréhender cette technique de synthèse par co-condensation et valider les résultats de cette publication. La synthèse est donc effectuée en milieu chlorhydrique et sans uranium dans un premier temps. En parallèle la synthèse est effectuée en présence d'uranium pour former le même matériau que Yang avec empreinte ionique. La formation d'un solide est observée dans les deux cas. Le mode opératoire est résumé ci-dessous. Les détails sont donnés dans la publication de Yang [51].

- Solution A : Dissolution de nitrate d'uranyle (pour la synthèse avec empreinte ionique) et du DEPETEOS dans l'eau pure, agitation 16 heures à 35°C.
- Solution B : Dissolution du P123 dans une solution de HCl aqueuse, agitation 16 heures à 35°C.
- Mise en contact des deux solutions : ajout goutte à goutte pendant 1 heure puis agitation 2 heures supplémentaires
- Ajout du TEOS goutte à goutte sur 24h sous agitation
- Chauffage en autoclave à 100°C pendant 24h
- Filtration puis lavage avec 3\*500 mL d'eau
- Séchage sous vide 40°C
- Lavage Soxlet EtOH/HCl 2M (9/1), 50 mL/g<sub>solide</sub> 80°C, 24h
- Séchage sous vide 40°C

Les matériaux appelés « DEPETEOS, HCl » est « DEPETEOS, HCl, U » sont synthétisés avec succès. Les caractérisations de tous les matériaux sont présentées dans la partie V.3.

La deuxième étape consiste à effectuer la synthèse en milieu sulfurique en conservant le ligand DEPETEOS pour valider la faisabilité de la co-condensation en milieu sulfurique. Le matériau appelé « DEPETEOS, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> » est formé avec succès.

Lors de la troisième étape le ligand amine tertiaire DEAPTMOS remplace le ligand phosphonate DEPETEOS. La synthèse est faite en milieu chlorhydrique. Cette étape présente plusieurs difficultés. La méthode de Yang indique que le ligand phosphonate (DEPETEOS) est dilué dans de l'eau pure. Dans le cas présent le ligand amine utilisé est le DEAPTMOS qui se révèle insoluble dans l'eau. La dissolution a donc été effectuée dans 10 mL d'une solution de HCl 2M afin d'effectuer une protonation des amines

du DEPTMOS et ainsi d'assurer la solubilisation efficace de ce dernier. La suite de la synthèse est effectuée comme spécifié dans la publication de Yang mais aucune formation de solide n'est observée.

Une seconde tentative est effectuée selon la méthode de Yang en introduisant directement le DEPTMOS pur dans le milieu réactionnel (P123 + H<sub>2</sub>O + HCl) avant ajout de TEOS. Encore une fois la formation du solide n'est pas observée.

Un troisième essai est mis en œuvre avec l'ajout simultané du ligand DEPTMOS et du TEOS. Ici encore le solide n'est pas formé. Une hypothèse est proposée pour expliquer ces échecs : la protonation de l'amine de DEPTMOS forme des ions ammonium (HDEPTMOS<sup>+</sup>), l'organisation des molécules de TEOS autour des micelles de tensioactif de P123 serait défavorisée en présence d'espèce ionique la structuration de la silice est donc rendue impossible.

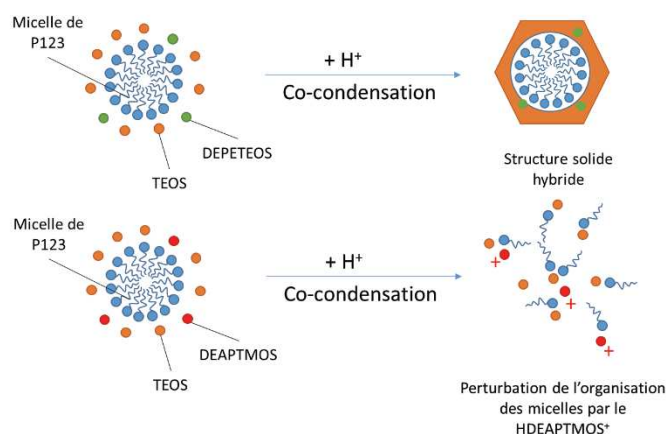


Figure 204 : illustration de l'hypothèse de déstabilisation de la structure micellaire par le DEPTMOS protoné.

L'étape quatre consiste alors à synthétiser un matériau co-condensé avec un ligand amine à partir d'une méthode issue d'une publication de Da'na [75]. Da'na montre que la co-condensation est possible entre le TEOS et une amine primaire, l'APTES (Aminopropyltriéthoxysilane). La méthode consiste à effectuer une pré-condensation du TEOS pendant 1h en présence de micelle de P123 avant d'ajouter le ligand APTES. Ceci permet d'obtenir une préformation de la structure autour des micelles de P123. L'ajout du ligand amine ne semble plus poser de problème. Cette méthode est utilisée ici pour effectuer la co-condensation du DEPTMOS et du TEOS. Le P123 et du KCl sont introduits dans une solution d'acide chlorhydrique et agités jusqu'à dissolution. Le TEOS est ensuite ajouté goutte à goutte pendant 1h. Le mélange est agité pendant 1h supplémentaire à 20 °C pour permettre la pré-condensation du TEOS. Le DEPTMOS est ajouté et l'agitation est maintenue pendant 20h. Le mélange est ensuite placé dans une étuve à 100°C pendant 24h sans agitation. Un matériau nommé « DEPTMOS, HCl » est finalement obtenu.

La cinquième étape consiste à utiliser la méthode de Da'na pour co-condenser le TEOS et le DEPTMOS mais en remplaçant l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique. Cette méthode est utilisée pour synthétiser deux matériaux : Le premier en absence d'uranium (« DEPTMOS, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ») et le deuxième en présence d'uranium (« DEPTMOS, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, U »). Le protocole est le suivant :

- Ajout du P123 dans une solution aqueuse de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, agitation jusqu'à dissolution.
- Ajout de la solution de sulfate d'uranyle (pour la synthèse avec empreinte ionique), du TEOS puis pré-condensation du TEOS pendant 1h sous agitation.
- Ajout du DEPTMOS et agitation 1h

- Chauffage en autoclave à 100°C pendant 24h
- La même procédure de purification que Yang est appliquée.

Ces différents essais de synthèse ont conduit à six matériaux obtenus par co-condensation dont deux d'entre eux en présence d'uranium donc avec effet d'empreinte ionique. La caractérisation de ces matériaux est présentée dans la partie suivante.

### V.3 Caractérisation des matériaux

Comme pour les chapitres précédents, les matériaux sont caractérisés par spectroscopie infrarouge, résonance magnétique nucléaire (uniquement pour les matériaux sans uranium) et adsorption/désorption d'azote. Une analyse thermogravimétrique est également effectuée pour les matériaux ne contenant pas de phosphore (cf. II.3.1.3.5).

#### V.3.1 Spectroscopie infrarouge du solide

Les spectres infrarouge des matériaux possédant un motif extractant phosphoré (DEPETEOS) présentés en Figure 205 ne permettent pas d'observer de liaison phosphore caractéristique. En effet, le signal d'un phosphonate n'est visible que lorsque celui-ci est saponifié (liaison P-OH) (Tableau 7). Les spectres comportent des signaux correspondant à la vibration et à la déformation de liaison C-C d'alkyle (2950, 1450 et 1380  $\text{cm}^{-1}$ ). Ces signaux peuvent correspondre aux chaînes alkyles du DEPTEOS mais également aux groupements ethoxy résiduels du TEOS. La présence de DEPTEOS ne peut pas être confirmée par cette analyse infrarouge.

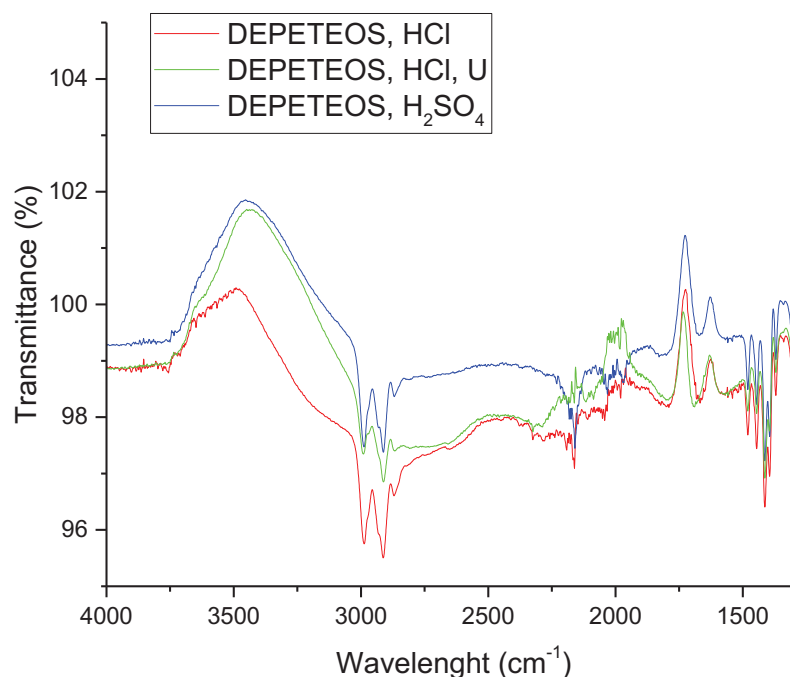


Figure 205 : Spectres infrarouge pour les matériaux avec ligand DEPTEOS.

Les similitudes entre les trois spectres représentés sur la Figure 205 montrent que quel que soit l'acide utilisé lors de la synthèse (HCl, ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et que l'uranium soit présent ou non, un matériau comportant des liaisons chimiques de même nature est obtenu.

Les spectres infrarouges des matériaux comportant un motif extractant amine (DEAPTMOS) sont présentés en Figure 206. Le signal à environ 2790  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux amines tertiaires (cf. Tableau 7) n'est présent que pour les matériaux synthétisés en milieu sulfurique. La synthèse de ce matériau a été effectuée une seule fois il est donc délicat de conclure sur l'efficacité de cette synthèse en milieu chlorhydrique, la quantité d'amine introduite sur le matériau pourrait être trop faible pour faire apparaître le signal IR. La présence d'uranium ne semble pas modifier la nature du matériau, les amines tertiaires ont été introduites sur la silice.

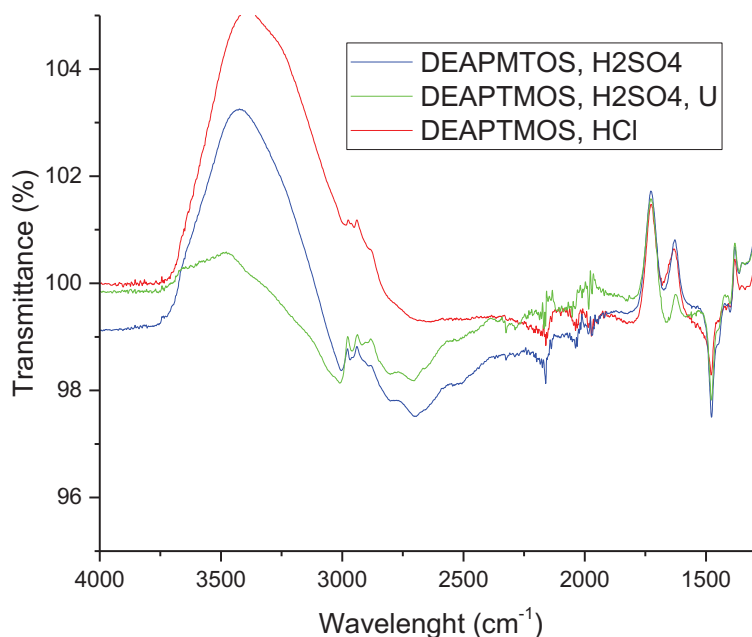


Figure 206 : Spectres infrarouge pour les matériaux avec ligand DEAPTMOS.

### V.3.2 Résonance magnétique nucléaire sur solide & analyse thermogravimétrique

Les spectres RMN-MAS  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$  d'une silice condensée vierge (type SBA-15) sont présentés en Figure 207 et Figure 208. Tous les signaux présents sur le spectre RMN-MAS  $^{13}\text{C}$  sont attribués aux carbones du P123 utilisé pour la synthèse de la silice [76]. Le signal sur le spectre RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  est attribué au silicium de la charpente de silice (cf. Tableau 8).

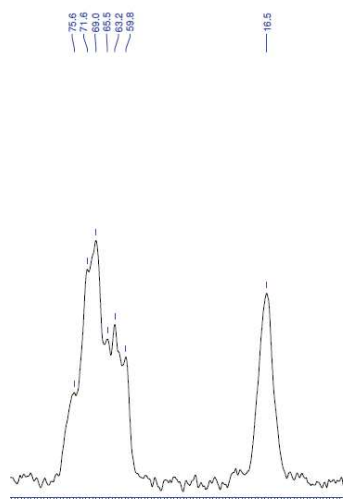


Figure 207 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  d'une silice condensée sans ligand.

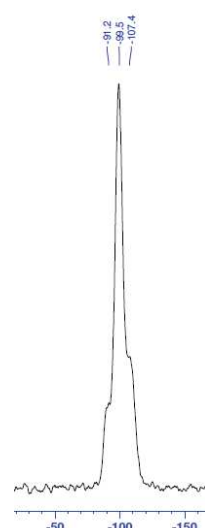


Figure 208 : Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  d'une silice condensée sans ligand.

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  du ligand DEPTEOS et des matériaux comportant ce motif extractant sont présentés en Figure 209, Figure 210 et Figure 211. La similarité des signaux entre les spectres du ligand seul et ceux des matériaux permet de confirmer l'incorporation de DEPTEOS lors de la co-condensation.

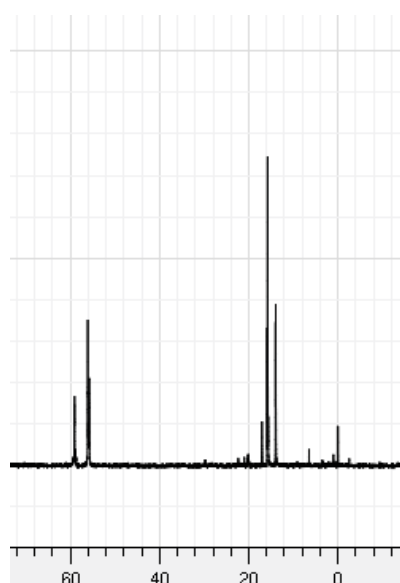


Figure 209 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  du ligand DEPTEOS

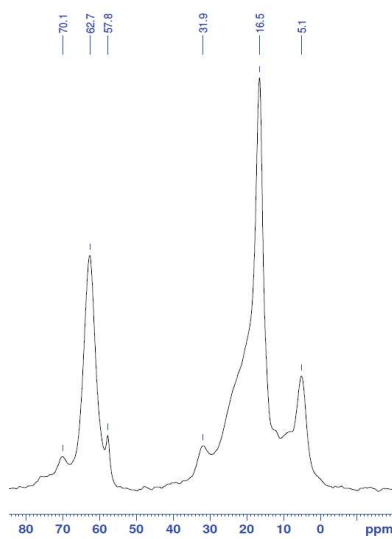


Figure 210 : Spectres RMN-MAS  $^{13}\text{C}$  du matériau DEPTEOS, HCl

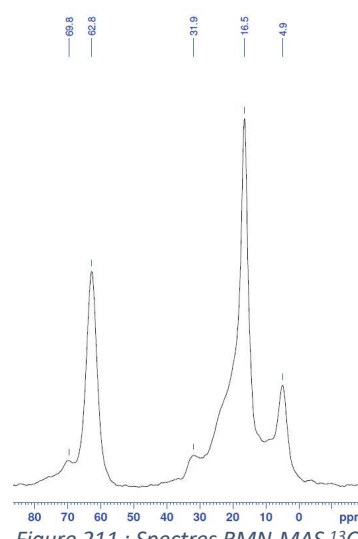


Figure 211 : Spectres RMN-MAS  $^{13}\text{C}$  du matériau DEPTEOS,  $\text{H}_2\text{SO}_4$

De la même façon les signaux observés sur le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du ligand DEPTMOS seul (cf. Figure 212) sont très similaire à ceux des spectres RMN-MAS  $^{13}\text{C}$  des matériaux comportant ce motif extractant (cf. Figure 213 et Figure 214). L'incorporation de l'amine tertiaire lors de la co-condensation est donc confirmée dans les deux cas.

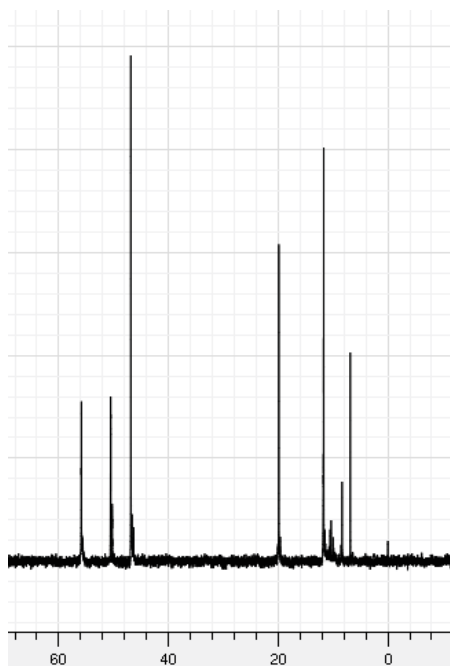


Figure 212 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  du ligand DEAPTMO

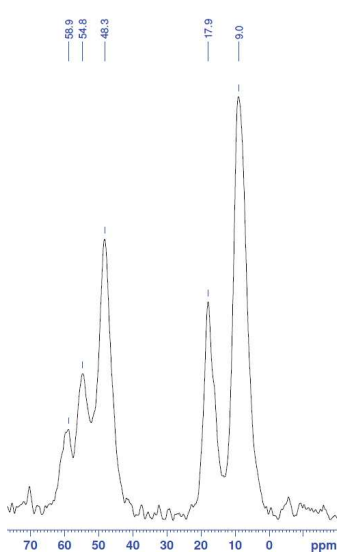


Figure 213 : Spectres RMN-MAS  $^{13}\text{C}$  du matériau DEAPTMO, HCl

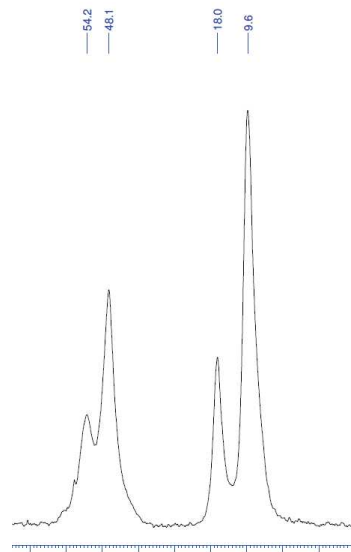
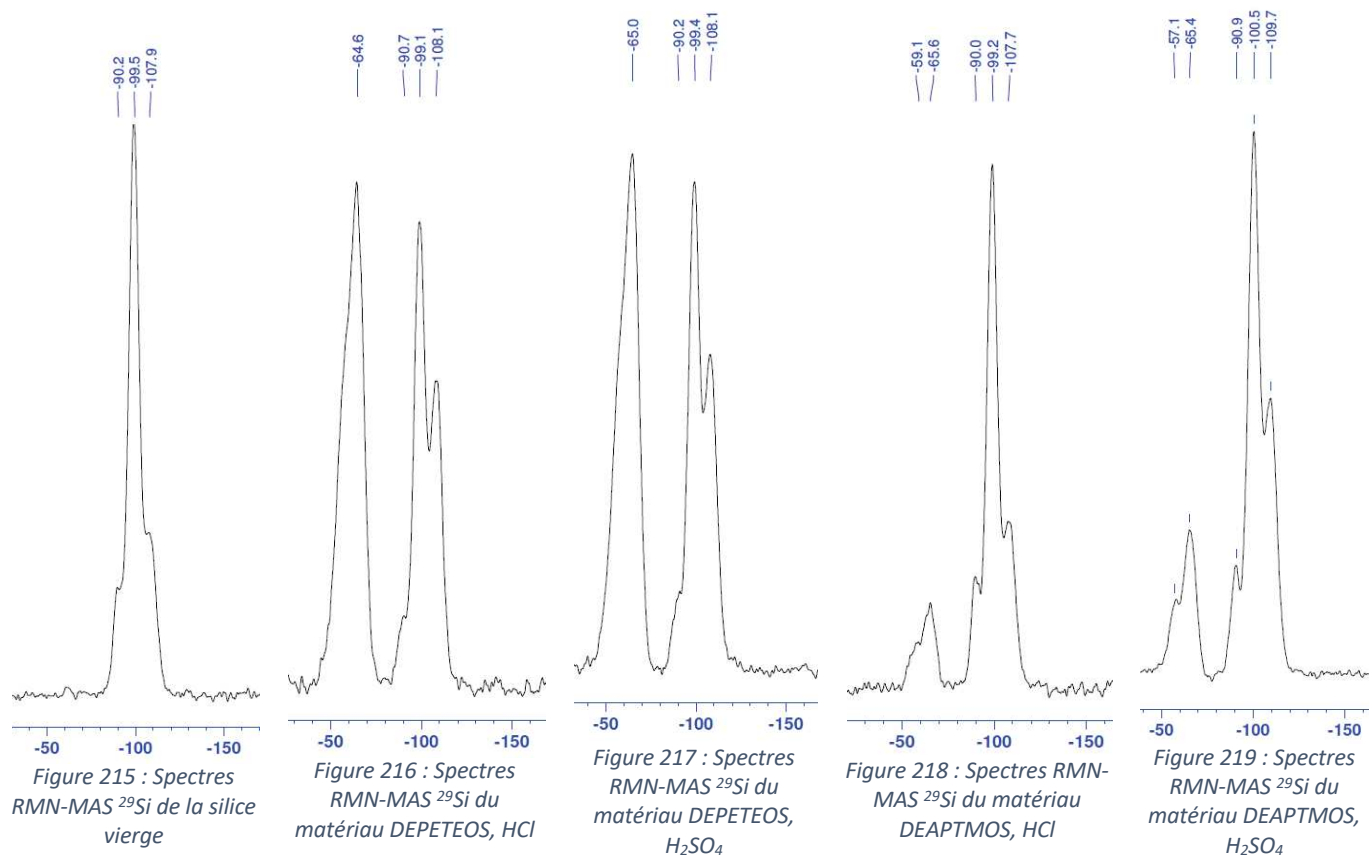


Figure 214 : Spectres RMN-MAS  $^{13}\text{C}$  du matériau DEAPTMO,  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Dans les deux cas (ligand phosphonate ou ligand amine) le remplacement de l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique ne semble pas avoir d'influence significative sur le spectre RMN du matériau.

Les spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  des 4 matériaux (cf. Figure 216, Figure 217, Figure 218 et Figure 219) montrent l'apparition d'un signal par rapport au spectre de la silice vierge (cf. Figure 215). Celui-ci correspond au silicium lié au motif extractant DEPTEOS ou DEAPTMO. Il est donc possible d'affirmer que dans les 4 cas, le ligand a bien été intégré de façon covalente à la structure du matériau lors de la co-condensation.





Le signal plus faible pour la synthèse avec le ligand DEAPTMOs indique une quantité de ligand incorporé sur le matériau plus faible que dans le cas d'une synthèse avec DEPTEOS. Cette hypothèse est vérifiée par la mesure de la quantité de motif extractant incorporé dans chaque matériau présenté ci-après. Pour les matériaux contenant du phosphore (DEPTEOS) celle-ci est déterminée par RMN-MAS  $^{31}\text{P}$ , pour les autres une analyse thermogravimétrique est effectuée.

Les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  pour les matériaux « DEPTEOS, HCl » et « DEPTEOS,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  » sont présentés en Figure 220 et Figure 221.

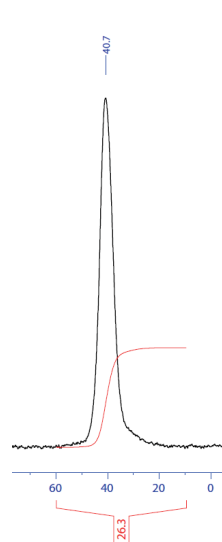


Figure 220 : Spectres RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  du matériau DEPTEOS, HCl

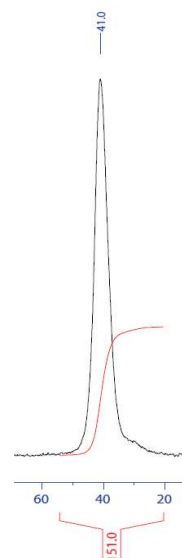


Figure 221 : Spectres RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  du matériau DEPTEOS,  $\text{H}_2\text{SO}_4$

La pureté phosphore de ces matériaux est supérieure à 95 %. La concentration en motif extractant pour « DEPTEOS, HCl » évaluée par cette analyse RMN est de 1,79 mmol/g et celle de « DEPTEOS,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  » est de 2,05 mmol/g. Ces résultats sont nettement supérieurs à ceux obtenus pour des matériaux synthétisés par silanisation sur silice commerciale ou par couplage peptidique (1,1 mmol/g au maximum). Comme attendue, la co-condensation permet d'incorporer une plus grande quantité de motif extractant au sein du matériau. En revanche ces motifs extractants ne se trouvent pas nécessairement tous à la surface des pores et peuvent être inaccessibles en étant, par exemple, au sein de la charpente de la silice. L'augmentation de la quantité de motif extractant ne garantit donc pas d'avoir une capacité d'extraction du matériau supérieure.

L'analyse thermogravimétrique montre que la concentration en motif extractant pour « DEAPTMOS, HCl » est de 0,14 mmol/g et pour « DEAPTMOS,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  » de 0,40 mmol/g. Cette concentration est inférieure à celle des matériaux avec DEPTEOS. Les résultats de la RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  sont donc confirmés par l'ATG. Cet écart peut s'expliquer par la variation du protocole de synthèse utilisée pour ces deux matériaux. L'utilisation de DEAPTMOS en milieu acide pour la synthèse de silice co-condensée implique obligatoirement une pré-condensation du TEOS avant d'introduire le ligand dans le milieu réactionnel. La synthèse de la silice est donc en partie réalisée en l'absence de ligand ce qui explique la faible concentration en DEAPTMOS dans le matériau final. Pour le matériau « DEAPTMOS,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , U » l'ATG donne une concentration en motif extractant de 1,28 mmol/L.

L'écart constaté entre « DEAPTMOS, HCl », « DEAPTMOS,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  » et « DEAPTMOS,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , U » pourrait être dû au mauvais contrôle de l'étape de pré-condensation du TEOS. Si le TEOS est pré-condensé plus lentement alors l'ajout du ligand est effectué plus en amont du processus de condensation de la silice, l'incorporation du ligand est donc meilleure. De nombreux paramètres pourraient influencer la cinétique de la pré-condensation (acide utilisé, température, agitation). Une étude de l'influence du temps de pré-condensation du TEOS sur la concentration de ligand incorporé avec un meilleur contrôle des autres paramètres de synthèse pourrait confirmer cette hypothèse.

### V.3.3 Adsorption-désorption d'azote

L'isotherme d'une silice vierge de type SBA15 (Figure 222, en noir) montre que la synthèse par condensation permet d'obtenir un matériau micro et mésoporeux avec une surface spécifique

supérieure à la silice commerciale Davisil 60 (729 contre 521 m<sup>2</sup>/g). La taille de pore est mono-disperse et centrée sur un rayon entre 3 et 4 nanomètres.

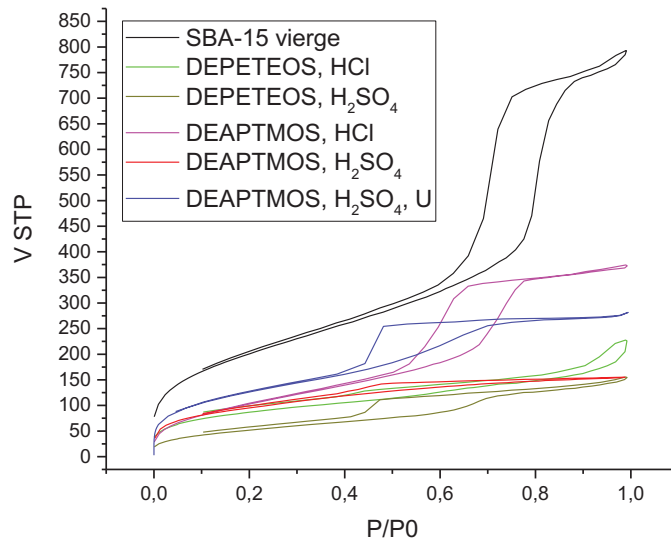


Figure 222 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote des matériaux co-condensés et d'une silice condensée vierge (SBA-15)

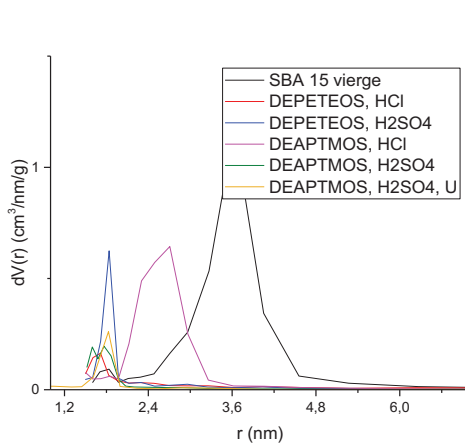


Figure 223 : Distribution du rayon de pore par désorption d'azote (methode BJH)

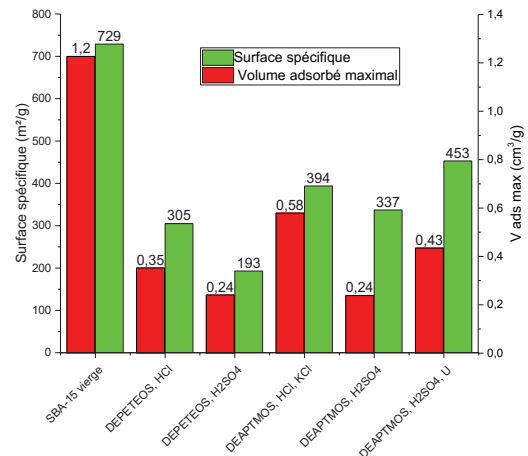


Figure 224 : Données calculé à partir de l'adsorption desorption d'azote pour les matériaux co-condensés.

L'allure des isothermes et les données d'adsorption-désorption d'azote montre que les matériaux avec DEPETEOS ont tendance à perdre leur mesoporosité (cf. Figure 222) avec des tailles de pore (Figure 223) et des surfaces spécifiques (cf. Figure 224) très fortement diminuées par rapport à la silice SBA-15 vierge. Il en est de même pour le matériau « DEAPTMOs, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, U ». Cette constatation pourrait s'expliquer par la grande concentration en motif extractant dans ces matériaux. La différence de surface spécifique entre le « DEPETEOS, HCl » et « DEPETEOS, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> » proviendrait également de la différence de quantité de motif extractant par gramme de matériaux. Pour les matériaux DEAPTMOs la diminution de la taille de pore et de la surface spécifique est moindre puisque la concentration organique est plus faible. Celle-ci reste tout de même significative. Ces hypothèses sont confirmées

par les étude de Yang [51] qui montre que la surface spécifique, le volume de pore et le rayon de pore dépend du ratio des quantités de matière TEOS/Ligand dans le milieu réactionnel de co-condensation.

### V.3.4 Concentration en uranium après synthèse et traitement

En théorie, à l'issue de l'étape de synthèse par empreinte ionique les matériaux formés contiennent de l'uranium. Dans le milieu réactionnel, cet uranium se trouve sous plusieurs formes. Il peut être complexé par le motif extractant (chemisorbé) ou être simplement en solution dans les pores du matériau (physisorbé). Pour obtenir un matériau vierge et ainsi évaluer sa capacité d'extraction de l'uranium, le matériau va subir une série d'étape de purification. Des analyses BET, IR et ICP-AES sont effectuée à chaque étape d'extraction pour quantifier la quantité d'uranium récupérée et pour vérifier l'intégrité du matériau. Le processus est décrit sur la Figure 225.

La première étape a pour objectif de retirer la solution uranifère et donc l'uranium physisorbé, de la porosité des matériaux. La seconde étape permet de dés extraire l'uranium complexé par les motifs extractant du matériau (uranium chemisorbé). L'uranium restant dans le matériau à l'issue de ces deux étapes est considéré comme bloqué dans la structure.

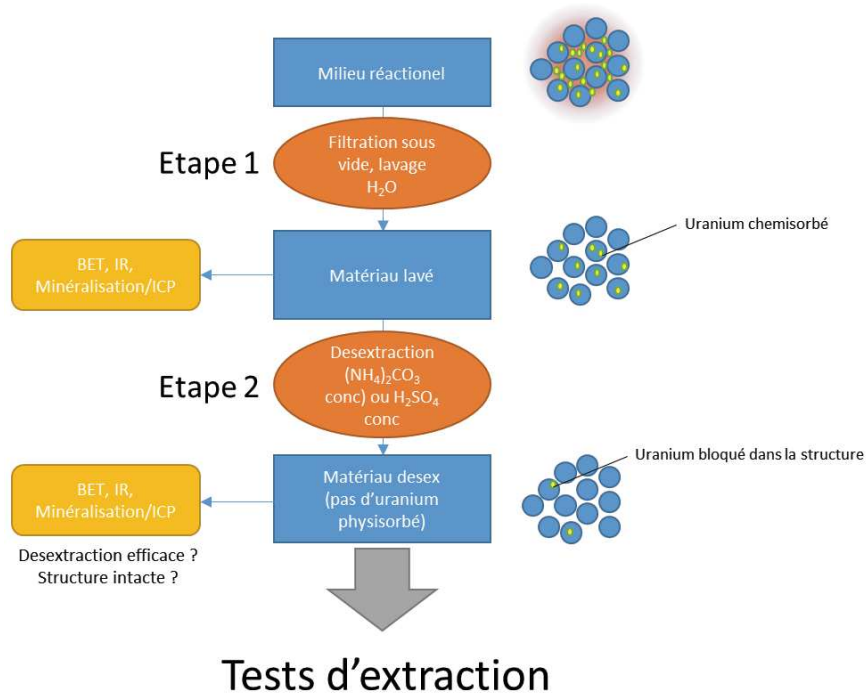


Figure 225 : Processus de purification et analyse des matériaux avec empreinte ionique.

#### V.3.4.1 Résultats pour les matériaux avec DEPTEOS

Les résultats des analyses ICP issu de la minéralisation pour les matériaux lavés révèlent une quantité d'uranium totale (chemisorbé + bloqué) dans les matériaux de 23 mg<sub>U</sub>/g pour le matériau « DEPTEOS, HCl, U » ; Cette capacité n'étant pas issu d'un test d'extraction il n'est pas judicieux de comparer ces valeurs à celles obtenues par Yang lors de l'extraction.

#### V.3.4.2 Résultats pour les matériaux avec DEAPTOS

La quantité d'uranium totale est nulle pour le matériau « DEAPTOS, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, U ». Le ligand DEAPTOS semble ne pas complexer l'uranium durant la synthèse par co-condensation. Ce motif ne permettrait

pas d'obtenir la structure ligand-uranium indispensable à la formation du matériau avec empreinte ionique. Cette quantité nulle pourrait aussi s'expliquer par désorption total de l'uranium lors de l'étape de lavage du matériau (étape 1). Pour confirmer la faible affinité des matériaux comportant des amines tertiaires des tests d'extraction seront effectués. La capacité en uranium obtenue apportera une confirmation sur l'efficacité du matériau pour la complexation de l'uranium.

#### V.4 Conclusions & perspectives

Les recherches menées ont permis de développer une méthode de synthèse de matériaux hybride co-condensés à base de silice en milieu acide sulfurique en présence d'uranium. La synthèse des matériaux cible a été effectuée. Les caractérisations révèlent une incorporation de motif extractant très faible lorsque le ligand utilisé est le DEAPTMOS. Une étude paramétrique autour de la méthode de synthèse développée en milieu sulfurique à partir de la synthèse de Da'na [75] permettrait probablement d'augmenter la quantité de motif extractant incorporé par co-condensation. L'influence de la durée de pré-condensation du TEOS semble notamment assez importante.

Les mesures de concentration en uranium dans les matériaux avec des motifs extractants amines tertiaires (DEAPTMOS) suggèrent une affinité des amines tertiaires pour l'uranium assez faible. Des tests d'extraction sur les matériaux co-condensés devront néanmoins être réalisés pour confirmer cette hypothèse.

Si la trop faible efficacité des amines tertiaire pour extraire l'uranium est confirmée alors un autre ligand devra être employé dans un milieu sulfurique. Trois options sont envisagées à ce jour :

- Synthétiser le matériau « DEPETOS, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, U » et comparer sa capacité avec « DEPETEOS, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ». Cette option présente l'avantage d'être simple et rapide à mettre en œuvre. Les résultats obtenus pourront être comparé directement aux travaux de Yang.
- Réaliser des matériaux co-condensés avec un ligand amidophosphonate (ApoTEOS) ce qui permettrait a priori d'obtenir une capacité et une sélectivité de l'uranium plus élevée. La synthèse des matériaux « ApoTEOS, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> » et « ApoTEOS, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, U » permettrait d'évaluer l'influence de la synthèse « empreinte ionique » sur les performances d'extraction de l'uranium.

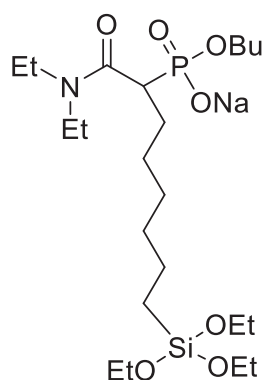


Figure 226 : ApoTEOS sous forme de sel de sodium

# Conclusion générale

Cette thèse s'est focalisée sur un procédé d'extraction de l'uranium encore relativement peu utilisé dans le cycle du combustible : l'extraction sur support solide. Ce procédé a l'avantage d'être plus modulable que l'extraction liquide-liquide (extraction sur cartouche) et de comporter moins de risque pour l'humain et l'environnement (inflammabilité, toxicité...).

Le premier chapitre de cette thèse a permis de passer en revues les principales sources d'uranium, qu'elles soient d'origine naturelle ou issues du cycle du combustible (recyclage). L'extraction sur support solide est particulièrement adaptée pour des milieux peu concentré en uranium. Deux sources présentant un fort intérêt ont été choisies :

- Les effluents uranifères issus de l'étape de conversion de l'uranium du cycle du combustible (appelé ici milieu effluent) : milieu peu concentré en uranium. Présente l'intérêt de recycler l'uranium et donc de décontaminer les effluents traités.
- Les solutions de dissolutions de minerais à faible teneur en uranium (appelé ici milieu mine) : L'abondance de type de minerais est très élevée mais la rentabilité de l'extraction doit être améliorée. La concentration en uranium y est du même ordre de grandeur que pour le milieu effluent. La matrice y est également assez proche, seule la concentration des différents sels varie.

Les caractéristique de ces deux milieux ont été utilisés pour préparer des solutions modèles qui ont permis d'évaluer les performances des matériaux synthétisés. Les compositions des solutions modèles sont rappelées ci-dessous.

	Milieu effluent	Milieu mine
C <sub>U(VI)</sub> (mg/L)	119	400
C <sub>Fe</sub> (mg/L)	12,5	5000
C <sub>Mo</sub> (mg/L)	29,5	57
pH	1,7	1
C <sub>SO4</sub> (mol/L)	0,025	1,5

Tableau 27 : Rappel de la composition des solutions modèles milieu effluent et milieu mine

L'étude bibliographique menée dans le premier chapitre a permis de choisir un matériau référence pour construire les études menées dans les chapitres suivants.

Les silices mésoporeuses ont été choisies pour leur bonne résistance en milieu acide et leur porosité permettant une extraction performante de l'uranium. Les études menées lors de la thèse d'Alexandre Charlot ont montré l'intérêt de fonctionnaliser ces silices par des ligands amidophosphonates pour l'extraction de l'uranium en milieu effluent. La capacité uranium atteinte pour un matériau de type Apo(D)@D60 est de 33,6 mg<sub>u</sub>/g en milieu effluent. Ce matériau a donc été choisi comme référence.

Les objectifs principaux de cette thèse sont :

- L'optimisation des performances d'extraction de l'uranium en milieu effluent et milieu mine.
- La compréhension des mécanismes d'extraction de l'uranium sur support solide.

Le deuxième chapitre avait pour but de comparer les performances d'extraction du matériau de référence Apo(D)@D60 et de trois matériaux fonctionnalisés par des nouvelles familles de ligand : les oxydes de phosphine amine (Opa), les oxydes de phosphine phosphonate (Opp) et les amidophosphates (Apa). La synthèse des ligands organiques a été effectuée avec succès, en revanche l'incorporation des ligands Opa et Apa a été problématique. La synthèse Kabachnik-Fields utilisée pour greffer Opa n'a pas permis d'incorporer une quantité suffisante de ligand sur la silice. Le ligand Apa a

subit une dégradation lors du couplage peptidique avec la silice. L'optimisation de la synthèse des matériaux Apo@D60 et Opa@D60 constitue donc l'une des perspectives de cette thèse. En revanche, les synthèses des matériaux Apo(D)@D60 et Opp@D60 ont été réalisées avec succès puisque la quantité de ligand incorporée est de 0,29 et 0,30 mmol/g respectivement et le ligand est introduit sous forme d'une monocouche organique dense. En milieu effluent ces matériaux présentent une capacité d'extraction similaire (25 et 21 mg<sub>U</sub>/g) ceci montre que les matériaux greffés par des oxydes de phosphines phosphonates sont également prometteurs. Une des perspectives de cette thèse serait d'étudier la sélectivité des Opp et de la comparer à celle des Opa.

Le chapitre II a également permis de montrer l'écart de performance d'extraction de l'uranium entre le milieu effluent et le milieu mines. Les capacités des matériaux Apo(D)@D60 et Opp@D60 sont de 6 et 2 mg<sub>U</sub>/g respectivement, soit une diminution de plus de 75% par rapport au milieu effluent. Cette observation suggère une modification des mécanismes d'extraction de l'uranium entre ces deux milieux ce qui a été confirmé par la littérature [66, 72] et par les études spectroscopiques menées dans le chapitre IV. En milieu effluent l'uranium est présent en solution sous forme de complexe [uranylsulfates monodentes]. En milieu mine le complexe est similaire mais les sulfates sont en configuration bidente, une configuration plus stable. L'extraction de l'uranium par le motif extractant fixé sur la silice implique la dissociation de ces complexes. Le complexe étant moins stable en milieu effluent sa dissociation est favorisée permettant une meilleure extraction de l'uranium. L'extraction de l'uranium par ligand greffé sur silice est donc plus efficace en milieu effluent (entre 0,3 à 0,4 uraniums par ligand) qu'en milieu mine (entre 0,03 et 0,09 uraniums par ligand).

A l'issue de ce deuxième chapitre, les matériaux greffés par des fonctions Apo ont semblés être légèrement plus efficace que les matériaux greffés par des Opp. Les études menées dans les chapitres suivants ont donc été effectuées sur des matériaux fonctionnalisés par des amidophosphonates. Mener ces mêmes études sur les oxydes de phosphine phosphonate constitue une autre perspective de cette thèse.

Le chapitre 3 a proposé d'étudier l'optimisation structurale des ligands Apo. Cette étude a consisté à modifier la structure du ligand selon trois paramètres (cf. Figure 227) : (1) La nature des chaînes alkyles sur l'amide terminal, (2) le type de l'amide de greffage issu du couplage peptidique, (3) la longueur de pont entre l'Apo et l'amide de greffage.

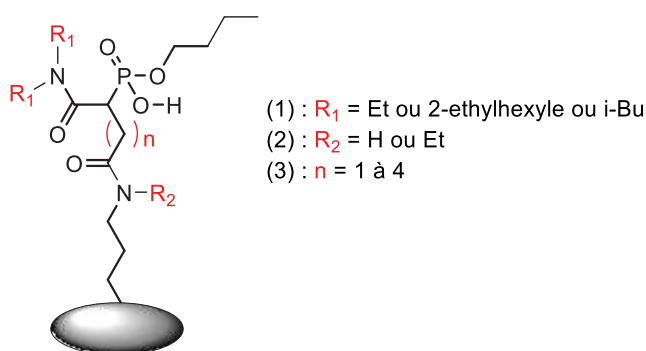


Figure 227 : Modification structurale des amidophosphonates

La modification de la nature des chaînes de l'amide terminal a eu une influence sur la quantité de ligand introduit à la surface de la silice. Plus les chaînes sur l'amide terminal sont longues, plus la largeur du ligand est importante et moins la quantité de ligand incorporé à la surface de la silice sera élevée. Une diminution de la capacité uranium de 36% a été mesurée entre le matériau ayant les chaînes alkyles les plus courtes (Apo(D)@D60) et celui ayant les chaînes alkyles les plus longues (Apo(A)@D60). Ceci a montré que la capacité d'un matériau greffé par des ligands Apo dépend en



grande partie de la quantité de ligand incorporé sur la silice. Il paraît donc plus intéressant de travailler avec des ligands faiblement encombrant comme Apo(D).

La modification du type d'amide de greffage (amide secondaire ou tertiaire) n'a pas montré d'influence sur les caractéristiques structurales du matériau. La quantité et la densité de ligand introduite à la surface de la silice est identique que l'amide comporte un hydrogène ou un méthyle. En revanche la capacité d'extraction est directement influencée par ce paramètre. Un matériau avec un Apo comportant un méthyle sur l'amide de greffage présente une capacité d'extraction plus élevée dans les deux milieux d'extraction étudiés. L'hypothèse proposée pour expliquer ce phénomène considère l'existence d'une interaction de type liaison hydrogène entre l'amide intermédiaire et les silanols surface de la silice. Pour un amide tertiaire ( $R_2NMe$ ) cette interaction n'existe pas puisque l'azote de l'amide ne comporte pas d'hydrogène. En revanche pour un amide secondaire ( $R_2NH$ ) l'interaction est possible et provoquerait un recourbement du motif extractant sur la surface de la silice. Le phosphonate, pôle extractant des Apo, serait alors moins disponible. Ceci provoquerait une diminution de la capacité des matériaux comportant un amide de greffage secondaire. Vérifier cette hypothèse implique de prouver l'existence de cette liaison hydrogène. Des analyses infrarouges ont été effectuées mais la faible sensibilité de cette technique n'a pas permis d'identifier l'existence de ces liaisons. Cet objectif fait donc parti des perspectives de cette thèse.

Le dernier paramètre étudié de modification structurale des Apo est l'allongement de la longueur de pont espaceur. L'effet de cet allongement est assez complexe à comprendre en l'état actuel des recherches, des hypothèses ont tout de même été proposées. L'augmentation du nombre de carbone entre le ligand Apo et l'amide de greffage provoque une diminution de la quantité de ligand greffé sur la silice. L'hypothèse formulée a considéré que l'allongement du pont espaceur augmente la mobilité du ligand permettant un repli de la molécule sur la surface de la silice. Ceci aurait pour effet d'augmenter la surface occupée par le ligand sur la silice et ainsi de diminuer la quantité de ligand incorporé. Toutefois cet effet n'est observé que pour un des deux types d'Apo étudiés. Cette hypothèse reste donc à confirmer par la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux greffés Apo avec une longueur de pont variable. Les tests d'extraction effectués sur ces matériaux montrent, comme précédemment, une dépendance de la capacité uranium et de la quantité de ligand greffé. En revanche le calcul des ratios U/L révèle également l'influence d'un autre paramètre. Il semblerait que l'augmentation de la longueur de pont jusqu'à 4 carbones permette une meilleure complexation de l'uranium en milieu effluent et en milieu mine. L'analyse d'absorption des rayons X menée dans le chapitre IV a permis de montrer qu'une plus grande mobilité de ligand permet une meilleure complexation de l'uranium. Un pont espaceur à 4 carbone permettrait donc de gagner en mobilité et augmenterait ainsi le nombre d'uranium extrait par ligand. La capacité dépend principalement de deux paramètres : la quantité de ligand incorporé à la surface de la silice et de l'efficacité du ligand à extraire l'uranium. Il faudrait donc trouver le meilleur compromis entre un pont court et donc une grande quantité de ligand incorporé ou un pont long et une meilleure efficacité du ligand. Actuellement la longueur de pont idéale semble dépendre du type d'amidophosphonate : 4 carbones pour Apo(D)@C<sub>n</sub>@D60 et 1 carbone pour Apo(E)@C<sub>n</sub>@D60. Étendre l'allongement du pont à plus de 4 carbones et réaliser cette étude sur Apo(A)@D60 permettrait d'apporter plus d'information sur la contribution de chaque paramètre à l'efficacité d'extraction. Ceci constitue donc également une perspective de recherche.

Le bilan du chapitre III est visualisable sur la Figure 228 : La capacité d'un matériau greffé par un amidophosphonate est principalement déterminée par la quantité de ligand incorporé sur la silice. Seule la modification de l'amide de greffage (ajout d'un méthyle) permet d'augmenter réellement l'efficacité du motif extractant et d'atteindre ainsi l'extraction de 0,5 uranium par ligand.

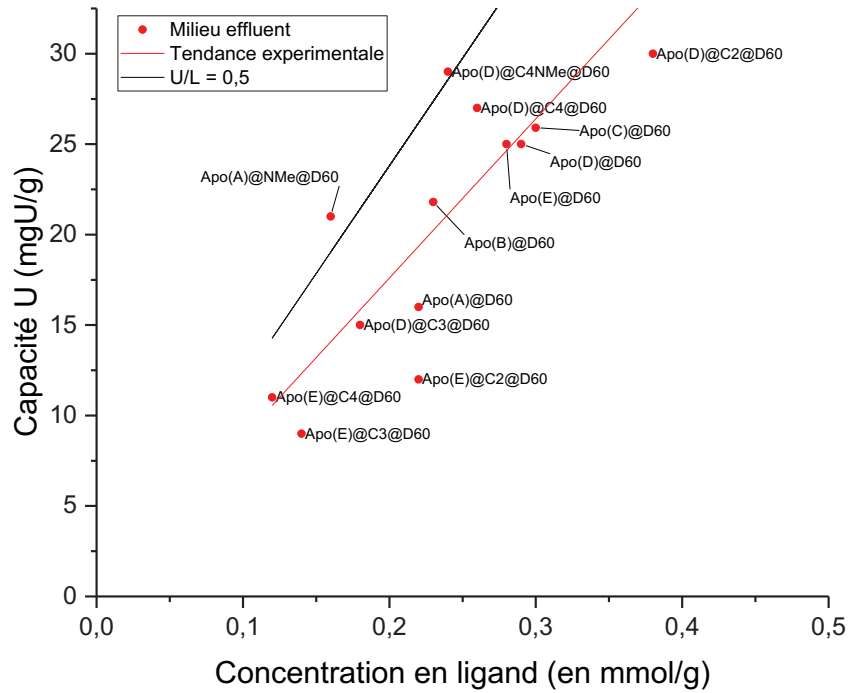


Figure 228 : Capacité des amidophosphonates en fonction de la concentration en ligand en milieu effluent

La capacité dépend donc de la quantité de ligand incorporé et de la disponibilité du pôle extractant (oxygène oxo du phosphonate). L'effet de la mobilité du ligand (allongement du pont espaceur) reste à confirmer.

Comme pour le chapitre II, le chapitre III montre une efficacité plus faible des Apo en milieu mine (cf. Figure 229).

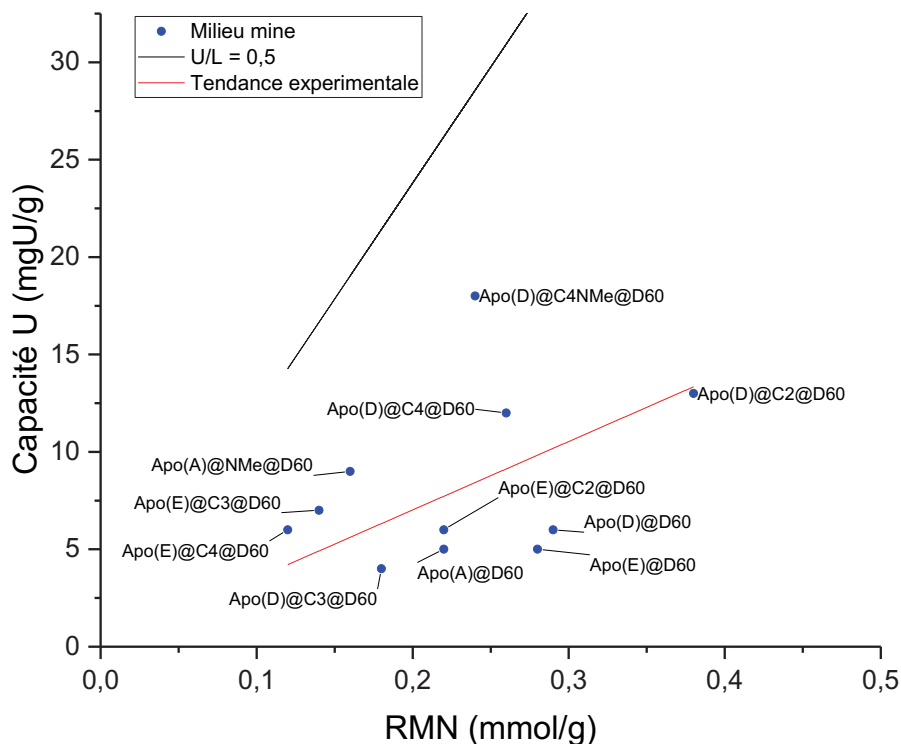


Figure 229 : Capacité des amidophosphonates en fonction de la concentration en ligand en milieu mine

L'allongement du pont espaceur semble avoir un effet positif assez marqué sur l'efficacité du motif extractant en milieu mine (cf. Figure 229).

Comme indiqué précédemment l'étude d'absorption des rayons X menées au cours du chapitre a permis de montrer une différence de spéciation de l'uranium en milieu mine et en milieu effluent dû à la quantité de sulfate en solution. Ceci a permis d'expliquer la faible efficacité des motifs extractant greffé en milieu mine. Mais le chapitre IV a également montré que cette faible capacité en milieu mine n'est pas observé lorsque le ligand amidophosphonate est adsorbé à la surface. L'adsorption de l'amidophosphonate à la surface de la silice permettrait d'accroître la mobilité du ligand. La dissociation du complexe [uranylsulfate bidenté] du milieu mine est ainsi facilité. Cet effet désulfatant des ligands adsorbés est confirmé par l'analyse EXAFS. Celle-ci montre un nombre de coordination de l'uranium par les sulfates bidentes inférieur pour un matériau avec Apo Adsorbé que lorsque celui-ci est greffé. La diminution du nombre de sulfate profite à la complexation de l'uranium par les ligands Apo, la capacité d'extraction en milieu mine est donc plus élevée pour un matériau avec Apo adsorbé que pour un matériau avec Apo greffé. Un phénomène similaire pourrait expliquer l'augmentation de l'efficacité de l'extraction en milieu mine pour un ligand greffé comportant un pont espaceur long. Celui-ci apporterait de la mobilité qui permettrait une désulfatation plus importante et donc une meilleure complexation par le ligand.

En plus d'avoir montré la plus grande efficacité du ligand Apo lorsqu'il est adsorbé, le chapitre IV montre que l'adsorption permet d'incorporer une quantité de ligand plus élevée sur la silice que le greffage. En effet l'adsorption provoque la formation de multicouche organiques lié entre elle par des interactions électrostatiques. Lors du greffage une simple monocouche est incorporée. Cette effet participe à l'augmentation de la capacité des matériaux greffé. En milieu mine les deux effets (quantité de ligand plus élevée, ligand plus efficace) s'additionne, la capacité des matériaux avec Apo adsorbé est

donc très élevé. Le matériau Apo(B)/LI@D60 (ligand adsorbé) à une capacité d'extraction de 37 mg<sub>U</sub>/g en milieu mine contre 5 mg<sub>U</sub>/g pour Apo(A)@D60 (ligand greffé).

Le chapitre IV a également montré que la nature de la surface d'adsorption (C8 ou LI) n'a pas d'influence sur la spéciation de l'uranium en milieu mine. En effet le nombre de coordination des sulfates bidentes et des Apo autour de l'uranium est identique au sein du matériau Apo(B)/C8@D60 et du matériau Apo(B)/LI@D60. On observe le même ratio U/L pour ces deux matériaux lors des tests d'extraction de l'uranium ce qui est cohérent avec une spéciation identique.

La dernière partie du chapitre IV a consisté à effectuer des tests de cinétique d'extraction de l'uranium sur les matériaux Apo(D)@D60, Apo(B)/C8@D60 et Apo(B)/LI@D60. Cette étude a montré que la vitesse d'extraction de l'uranium semble être gouvernée par deux paramètres principaux : la méthode de fonctionnalisation (Adsorption ou greffage) et la surface d'adsorption du ligand (C8 ou LI).

La cinétique d'extraction dépend de la méthode de fonctionnalisation car celle-ci pourrait influencer la disponibilité immédiate des ligands Apo. Dans le cas du greffage une monocouche organique structurée est formée à la surface de la silice, l'amidophosphonate peut donc complexer l'uranium immédiatement. A l'inverse, l'adsorption implique la création de multicouche désorganisée à la surface de la silice dans laquelle certains ligands peuvent interagir entre eux et former des agrégats organiques. Dans ce cas, l'extraction de l'uranium implique d'abord la diffusion de celui-ci dans la couche organique puis la dissociation des agrégats et enfin la complexation de l'uranium par les Apo. La cinétique mesurée est donc plus lente.

Pour résumer, la formation d'agrégat dépend des interactions [surface-ligand] et [ligand-ligand]. Si les interactions [ligand-ligand] sont plus fortes que les interactions [surface-ligand] alors la formation d'agrégat est favorisée. A l'inverse si l'interaction [surface-ligand] est très forte, la formation d'une monocouche de ligands à la surface de la silice sera favorisée. Le greffage représente un cas extrême où l'interaction [surface-ligand] est covalente donc maximale, de plus la mobilité du ligand est très réduite, les interactions [ligand-ligand] le sont donc également. La cinétique est donc très rapide. Dans le cas de l'adsorption d'amidophosphonate ces interactions dépendent de la surface d'adsorption. Si l'affinité du ligand Apo pour la surface d'adsorption est grande alors la formation d'agrégat est défavorisée, la cinétique est donc assez rapide. Dans le cas contraire la formation d'agrégat est favorisée la cinétique sera donc lente. Ceci pourrait expliquer la différence de cinétique observée entre Apo(B)/LI@D60 et Apo(B)/C8@D60. Cette différence indiquerait alors une interaction plus faible entre Apo(B) et C8 qu'entre Apo(B) et LI. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse de formation d'agrégats organiques. La modélisation de ces interactions par dynamique moléculaire constitue l'une des perspectives majeures de cette thèse.

Enfin l'étude cinétique effectuée au cours du chapitre IV permet d'obtenir le profil cinétique d'extraction de l'uranium pour les trois matériaux testés. Ce profil suggère une influence des ions compétiteurs sur l'adsorption de l'uranium. La cinétique d'extraction de l'uranium comporte quatre régimes différents. Le premier est positif et rapide ce qui indiquerait la sorption de l'uranium seul. Le deuxième est plus lent est pourrait correspondre à la co-extraction de l'uranium et d'éléments compétiteurs. Le troisième régime indique une désorption de l'uranium qui pourrait être expliqué par la saturation des sites de complexation. Un élément compétiteur ayant une constante de complexation avec le matériau supérieure à celle de l'uranium créerait alors une désorption de ce dernier. Le dernier régime correspond à l'équilibre quasi-stationnaire : la vitesse de sorption de l'uranium est identique à sa vitesse de désorption. Des études de sélectivités sont à réaliser pour confirmer cette hypothèse.

Le cinquième et dernier chapitre présente une ébauche du développement d'une méthode de synthèse de silices hybrides avec empreinte ionique. Le concept repose sur la synthèse de silice par co-

condensation (methode sol-gel en présence du motif extractant) en ajoutant lors de cette synthèse l'uranium. Celui-ci doit être présent dans le milieu réactionnel avec une spéciation identique à celle du milieu d'extraction. Dans notre cas la synthèse doit donc être effectuée en présence d'acide sulfurique. Les études menées dans ce chapitre montrent que l'utilisation d'acide sulfurique, en remplacement de l'acide chlorhydrique traditionnellement utilisé, ne perturbe pas la synthèse de la silice. En revanche, le bon déroulement de la synthèse semble très dépendant du ligand utilisé. La synthèse sol-gel met en jeu la formation de structures micellaires pouvant facilement être perturbé par l'ajout d'un composé ionique. Le choix du ligand doit donc être fait en prenant ce paramètre en compte. Si le ligand est sous forme ionique dans le milieu réactionnel. Une pré-condensation du TEOS (précurseur de la silice) doit être effectuée avant l'ajout du ligand.

Les études menées ont révélé une quantité de ligand incorporée et une surface spécifique très variable pour ces matériaux. Une étude paramétrique sur ce type de synthèse serait donc judicieuse (quantité de ligand incorporé dans le milieu réactionnel, temps de pré-condensation du TEOS...).

Les mesures de quantité d'uranium complexé par les matériaux lors de la synthèse montrent que le motif extractant amine tertiaire (DEAPTEOS) ne permet pas de complexer l'uranium. En revanche, le motif phosphonate (DEPETEOS) permet d'obtenir une rétention de l'uranium de 23 mg<sub>U</sub>/g. Les recherches futures seront donc préférentiellement menées sur ce type de ligand.

Les perspectives à plus long terme consistent à réaliser des tests de desextraction (élution) de l'uranium sur les matériaux les plus prometteurs pour ensuite pouvoir mettre en place un procédé en colonne avec un mécanisme carrousel (extraction, élution, régénération).

# Figures, tableaux & équations



## Liste des Figures

Figure 1 : Production d'uranium mondiale et besoins pour la production d'électricité thermonucléaire. [2] (Tonnes U) .....	9
Figure 2 : Augmentation de la production et de la demande en uranium dans le monde de 1945 à 2015 [3] .....	15
Figure 3 : Prédiction de l'augmentation de la demande d'uranium dans le monde de 2014 à 2035 [3]	15
Figure 4 : Cycle du combustible nucléaire. Encadré en rouge : ensemble des étapes permettant d'obtenir le combustible nucléaire.....	16
Figure 5 : Lixiviation In-situ [5] .....	17
Figure 6 : Distribution de la production mondiale d'uranium en fonction de la technique de minage. Les valeurs pour 2020 sont des estimations [5] .....	18
Figure 7 : Transmutation de l'uranium 238 en Plutonium 239.....	20
Figure 8 : Procédé d'enrichissement par ultra centrifugation .....	22
Figure 9 : Fission nucléaire induite, réaction en chaîne, absorption de neutron .....	23
Figure 10 : Schématisation de l'extraction sur support solide. Séparation de l'espèce A et B.....	25
Figure 11 : Matériau hybride poreux.....	26
Figure 12 : Capacités d'extraction uranium des matériaux à base de silice en fonction du pH, conditions expérimentales multiples (voir Tableau 4). .....	32
Figure 13 : Représentations moléculaires des amido et di-amido phosphonates greffés sur silice.....	33
Figure 14 : Fonctionnalisation d'un matériau par greffage direct (réaction de silanisation), les groupements silanol (OH) naturellement présent à la surface de la silice.....	34
Figure 15 : Illustration ship in the bottle .....	34
Figure 16 : Fonctionnalisation ship in the bottle. La sphère représente la fonction intermédiaire de greffage .....	35
Figure 17: Fonctionnalisation de la silice par co-condensation. TEOS : tetraéthoxysilane, R : motif extractant, P123 : tensioactif.....	35
Figure 18 : Fonctionnalisation par co-condensation avec empreinte ionique .....	36
Figure 19 : Un ligand amidophosphonate .....	42
Figure 20 : Processus de synthèse des matériaux hybrides à base de silice.....	44
Figure 21 : Illustration d'un pore de silice après greffage. Avec L : largeur théorique de la molécule, $d_{initial}$ = diamètre du pore avant greffage et $d_{après\ greffage}$ = diamètre de pore après greffage. ....	44
Figure 22 : La fonction acide carboxylique (en vert) des amidophosphonates est utilisée uniquement dans le but de greffer le motif organique sur le support solide. ....	45
Figure 23 : Processus de distillation sous vide horizontale .....	46
Figure 24 : Séparation de composés organiques sur colonne de silice .....	46
Figure 25 : Représentation d'un matériau poreux. Avec a = irrégularités, b, c, d, e = pore ouverts et f = pore fermés .....	49
Figure 26 : Exemple d'isotherme d'adsorption (rouge)- désorption (bleu) d'azote sur matériau mésoporeux.....	49
Figure 27 : Thermogramme d'analyse par ATG d'un matériau hybride .....	50
Figure 28 : Schéma de synthèse des ligands pour matériaux greffés amidophosphonate (fonction de greffage en vert) [5, 6]. Avec R <sub>1</sub> =éthyle, R <sub>2</sub> =butyle. ....	52
Figure 29 : Superposition des spectres infrarouge des composés formés lors des trois premières étapes de la synthèse de matériaux type Amidophosphonate (composé C en bleu, E en vert (Apo(D)) et G en rouge). Avec R <sub>1</sub> = éthyle et R <sub>2</sub> =butyle. ....	52
Figure 30 : Spectre RMN <sup>1</sup> H de Apo(D) .....	53



Figure 31 : Spectre RMN <sup>1</sup> H des composés E (en haut) et G (en bas) illustrant la diminution du nombre d'hydrogène lors de l'ajout du pont de greffage. Avec R <sub>1</sub> =éthyle, R <sub>2</sub> =butyle .....	53
Figure 32 : Illustration du dédoublement du signal dû au couplage proton-phosphore en RMN <sup>1</sup> H ...	54
Figure 33 : Spectres RMN <sup>1</sup> H des composés G (en haut) et H (en bas) illustrant les modifications du à la saponification. Avec R <sub>1</sub> =éthyle, R <sub>2</sub> =butyle .....	55
Figure 34 : Spectres RMN <sup>31</sup> P des composés E, G et H (A gauche). Schéma de synthèse des amidophosphonates illustrant la formation d'un composé bi-saponifié (en bleu) indésirable. Avec R <sub>1</sub> =éthyle, R <sub>2</sub> =butyle (A droite).....	55
Figure 35 : Spectre RMN <sup>13</sup> C du composé H, Apo(D)@COOH.....	56
Figure 36 : Schéma de synthèse des matériaux greffés par des oxydes de phosphine phosphonate (Fonction de greffage en vert).....	56
Figure 37 : Spectre RMN <sup>31</sup> P du composé E, Opp@COOH. Présence d'une impureté à 65 ppm.....	57
Figure 38 : Spectre RMN <sup>13</sup> C du composé E, Opp@COOH.....	57
Figure 39 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du composé E, Opp@COOH.....	57
Figure 40 : Schéma de synthèse des matériaux greffés amidophosphate (Fonction de greffage en vert).....	57
Figure 41 : Spectre RMN <sup>31</sup> P du composé E, Apa@COOH .....	58
Figure 42 : Spectre RMN <sup>13</sup> C du composé E, Apa@COOH .....	58
Figure 43 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du composé E, Apa@COOH .....	58
Figure 44 : Réaction de couplage peptidique. Avec R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> = Alk et R <sub>3</sub> = Alk ou H .....	59
Figure 45 : Silanisation de la silice par l'aminopropyltriéthoxysilane. Avec R = H (APTES) ou Me (MAPTES).....	59
Figure 46 : Réaction de couplage peptidique pour le greffage de ligand organique sur silice.....	60
Figure 47 : Schéma de synthèse des matériaux greffés par des oxydes de phosphine amine.....	60
Figure 48 : Spectre infrarouge de la silice D60 et d'une silice synthétisée par co-condensation type SBA-15.....	61
Figure 49: Superposition des spectres IR de la silice D60 (en noir), du matériau pré-greffé NH <sub>2</sub> @D60 (en bleu) et du matériau pré-greffé NHMe@D60 (en bleu).....	62
Figure 50 : Superposition des spectres IR de la silice D60 (en noir), du matériau pré-greffé NH <sub>2</sub> @D60 (en bleu) et d'un matériau Apo(D)@D60 (en rouge).....	63
Figure 51 : Superposition des spectres IR du matériau Opa@D60 (en bleu), Opp@D60 (en rouge) et Apa@D60 (en noir).....	64
Figure 52 : Spectre RMN <sup>13</sup> C d'un amidophosphonate libre (en bas) et Spectre RMN-MAS <sup>13</sup> C du même amidophosphonate greffé (en haut).....	65
Figure 53 : Spectre RMN-MAS <sup>13</sup> C du composé Apo(D)@D60.....	66
Figure 54 : Spectre RMN-MAS <sup>13</sup> C du composé Apa@D60.....	66
Figure 55 : Spectre RMN-MAS <sup>13</sup> C du composé Opa@D60.....	66
Figure 56 : Spectre RMN-MAS <sup>13</sup> C du composé Opp@D60 .....	66
Figure 57 : Spectre RMN-MAS <sup>31</sup> P du composé Apo(D)@D60.....	67
Figure 58 : Spectre RMN-MAS <sup>31</sup> P du composé Apa@D60.....	67
Figure 59 : Spectre RMN-MAS <sup>31</sup> P du composé Opa@D60. Avec A : signal du phosphore de l'Apa cible, B : signal du phosphore d'une impureté .....	67
Figure 60 : Spectre RMN-MAS <sup>31</sup> P du composé Opp@D60. Le motif organique contient deux phosphores, les deux signaux sont donc attribués à Opp .....	67
Figure 61 : Hypothèse de dégradation du ligand Apa sur silice.....	68
Figure 62 : Spectre RMN-MAS <sup>29</sup> Si d'une silice D60 vierge (en noir) et d'une silice D60 greffée par un amidophosphonate (en rouge).....	69
Figure 63 : Spectre RMN-MAS <sup>29</sup> Si de Apo(D)@D60.....	69

Figure 64 : Spectre RMN-MAS <sup>29</sup> Si de Apa@D60.....	69
Figure 65 : Spectre RMN-MAS <sup>29</sup> Si de Opa@D60.....	69
Figure 66 : Spectre RMN-MAS <sup>29</sup> Si de Opp@D60.....	69
Figure 67 : Isotherme d'adsorption désorption d'azote de D60, NH <sub>2</sub> @D60 et Apo(D)@60. ....	70
Figure 68 : Isotherme d'adsorption désorption d'azote de D60, NH <sub>2</sub> @D60 et Opp@D60 .....	70
Figure 69 : Isotherme d'adsorption désorption d'azote de D60, NH <sub>2</sub> @D60 et Apa@D60 .....	70
Figure 70 : Isotherme d'adsorption désorption d'azote de D60, NHMe@D60 et Opa@60. ....	70
Figure 71 : Surface spécifique et volume de pore total des matériaux .....	71
Figure 72 : illustration de la diminution de la taille de pore lors des différentes étapes de la fonctionnalisation.....	71
Figure 73 : Distribution de taille de pore de D60, NH <sub>2</sub> @D60 et Apo(D)@60. ....	72
Figure 74 : Distribution de taille de pore de D60, NH <sub>2</sub> @D60 et Opp@60. ....	72
Figure 75 : Distribution de taille de pore de D60, NH <sub>2</sub> @D60 et Apa@60. ....	72
Figure 76 : Distribution de taille de pore de D60, NHMe@D60 et Opa@60. ....	72
Figure 77 : Représentation des valeurs de densité surfacique. Avec <i><b><math>\alpha_{Ath}</math> ou <math>\alpha_{exp}</math></b></i> densité surfacique théorique ou expérimentale.....	73
Figure 78 : Extraction sur support solide procédé batch .....	75
Figure 79 : Extraction sur support solide procédé colonne .....	75
Figure 80 : Protocole de détermination de la capacité du matériau pour un élément A, Avec [A] <sub>i</sub> et [A] <sub>f</sub> : concentration en A dans la solution initiale et traitée respectivement, V : volume de la solution, m : masse du solide en équilibre avec la solution contenant A, m <sub>s</sub> : masse du solide minéralisé, V <sub>s</sub> volume de la solution de minéralisation, [A] <sub>s</sub> concentration en A dans la solution de minéralisation. 76	76
Figure 81 : Capacités d'extraction de l'uranium pour la silice vierge, les matériaux pré-greffé et les matériaux finaux en <b>milieu effluent</b> .....	77
Figure 82 : Ratio U/L pour les matériaux finaux en <b>milieu effluent</b> .....	77
Figure 83 : Capacités d'extraction de l'uranium pour la silice vierge, les matériaux pré-greffés et les matériaux finaux en <b>milieu mine</b> .....	79
Figure 84 : Ratio U/L pour les matériaux finaux en <b>milieu mine</b> .....	79
Figure 85 : Matériau greffé par un ligand Apo(E) .....	84
Figure 86 : Illustration du pont espaceur.....	85
Figure 87 : Substitution de l'hydrogène par un méthyle sur des matériaux greffés amidophosphonate .....	85
Figure 88 : Matériaux synthétisés pour l'optimisation des amidophosphonates. ....	86
Figure 89 : Amines utilisées pour la synthèse des amidophosphonate dans le cadre de l'étude de l'influence de la substitution de l'amide terminale sur les performances d'extraction des matériaux. .....	87
Figure 90 : Ligands organiques finaux synthétisés pour l'étude de substitution de l'amide terminale. .....	87
Figure 91 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du composé Apo(A)@COOH. ....	88
Figure 92 : Spectre RMN <sup>13</sup> C du composé Apo(A)@COOH .....	88
Figure 93 : Spectre RMN <sup>31</sup> P du composé Apo(A)@COOH .....	89
Figure 94 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du composé Apo(D)@COOH .....	89
Figure 95 : Spectre RMN <sup>13</sup> C du composé Apo(D)@COOH .....	89
Figure 96 : Spectre RMN <sup>31</sup> P du composé Apo(D)@COOH .....	90
Figure 97 : Schéma réactionnel illustrant la variation de la longueur du pont espaceur sur des matériaux greffés Amidophosphonate. Avec n= 1 à 4.....	90
Figure 98 : Ligands synthétisés pour l'étude de l'influence la longueur de pont .....	91

Figure 99 : Superposition des spectres infrarouge des composés Apo(D)C <sub>1</sub> @COOH (en rouge), Apo(D)C <sub>3</sub> @COOH (en noir) et Apo(D)C <sub>4</sub> @COOH (en Vert).....	91
Figure 100 : Spectre RMN <sup>1</sup> H d'Apo(D)@C <sub>1</sub> @COOH.....	92
Figure 101 : Spectre RMN <sup>1</sup> H d'Apo(D)@C <sub>2</sub> @COOH.....	92
Figure 102 : Spectre RMN <sup>1</sup> H d'Apo(D)@C <sub>3</sub> @COOH.....	92
Figure 103 : Spectre RMN <sup>1</sup> H d'Apo(D)@C <sub>4</sub> @COOH.....	93
Figure 104 : Spectre RMN <sup>1</sup> H d'Apo(E)@C <sub>1</sub> @COOH .....	93
Figure 105 : Spectre RMN <sup>1</sup> H d'Apo(E)@C <sub>2</sub> @COOH .....	93
Figure 106 : Spectre RMN <sup>1</sup> H d'Apo(E)@C <sub>3</sub> @COOH .....	94
Figure 107 : Spectre RMN <sup>1</sup> H d'Apo(E)@C <sub>4</sub> @COOH .....	94
Figure 108 : Spectre RMN <sup>13</sup> C d'Apo(D)@C <sub>1</sub> @COOH.....	94
Figure 109 : Spectre RMN <sup>13</sup> C d'Apo(D)@C <sub>2</sub> @COOH.....	95
Figure 110 : Spectre RMN <sup>13</sup> C d'Apo(D)@C <sub>3</sub> @COOH.....	95
Figure 111 : Spectre RMN <sup>13</sup> C d'Apo(D)@C <sub>4</sub> @COOH.....	96
Figure 112 : Spectre RMN <sup>13</sup> C d'Apo(E)@C <sub>2</sub> @COOH .....	96
Figure 113 : Spectre RMN <sup>31</sup> P d'Apo(D)@C <sub>1</sub> @COOH.....	97
Figure 114 : Spectre RMN <sup>31</sup> P d'Apo(D)@C <sub>2</sub> @COOH.....	97
Figure 115 : Spectre RMN <sup>31</sup> P d'Apo(D)@C <sub>3</sub> @COOH.....	97
Figure 116 : Spectre RMN <sup>31</sup> P d'Apo(D)@C <sub>4</sub> @COOH.....	97
Figure 117 : Spectre RMN <sup>31</sup> P d'Apo(E)@C <sub>1</sub> @COOH .....	97
Figure 118 : Spectre RMN <sup>31</sup> P d'Apo(E)@C <sub>2</sub> @COOH .....	97
Figure 119 : Spectre RMN <sup>31</sup> P d'Apo(E)@C <sub>3</sub> @COOH .....	97
Figure 120 : Spectre RMN <sup>31</sup> P d'Apo(E)@C <sub>4</sub> @COOH .....	97
Figure 121 : Couplage peptidique des composés organiques Apo(A)@COOH et Apo(C)@C <sub>4</sub> @COOH pour la synthèse des matériaux destinés à l'étude de l'influence de la fonctionnalisation de l'amide de greffage sur les caractéristiques et les performances d'extraction des matériaux hybrides Apo... 98	
Figure 122 : Rappel des représentations moléculaires des matériaux Apo(A)@D60, Apo(D)@D60 et Apo(E)@D60. ....	99
Figure 123 : Superposition des spectres IR des matériaux Apo(A)@D60 (en noir), Apo(D)@D60 (en rouge) et Apo(E)@D60 (en bleu) .....	100
Figure 124 : Superposition des spectres RMN-MAS <sup>13</sup> C du matériau Apo(A)@D60, Apo(D)@D60 et Apo(E)@D60 .....	101
Figure 125 : Spectre RMN-MAS <sup>29</sup> Si du matériau Apo(A)@D60 .....	101
Figure 126 : Spectre RMN-MAS <sup>29</sup> Si du matériau Apo(D)@D60 .....	101
Figure 127 : Spectre RMN-MAS <sup>29</sup> Si du matériau Apo(E)@D60.....	101
Figure 128 : Spectre RMN-MAS <sup>31</sup> P du matériau Apo(A)@D60 .....	102
Figure 129 : Spectre RMN-MAS <sup>31</sup> P du matériau Apo(D)@D60.....	102
Figure 130 : Spectre RMN-MAS <sup>31</sup> P du matériau Apo(E)@D60 .....	102
Figure 131 : isotherme d'adsorption-désorption d'azote, pour les matériaux Apo(A)@D60, Apo(D)@D60 et Apo(E)@D60.....	103
Figure 132 : Surface spécifique et volume de pore total pour les matériaux Apo(A)@D60, Apo(D)@D60 et Apo(E)@D60.....	103
Figure 133 : Distribution de taille de pore pour les matériaux Apo(A)@D60, Apo(D)@D60 et Apo(E)@D60. ....	103
Figure 134 : Spectre IR des matériaux Apo(D)@C <sub>n</sub> @D60 avec n = 1 à 4. ....	104
Figure 135 : Spectre IR des matériaux Apo(E)@C <sub>n</sub> @D60 avec n = 1 à 4. ....	104
Figure 136 : Superposition des spectres RMN-MAS <sup>13</sup> C pour les matériaux Apo(D)@D60 (en noir), Apo(D)@C <sub>2</sub> @D60 (en vert), Apo(D)@C <sub>3</sub> @D60 (en bleu), Apo(D)@C <sub>4</sub> @D60 (en rouge).....	105

Figure 137 : Superposition des spectres RMN-MAS <sup>13</sup> C pour les matériaux Apo(E)@D60 (en noir), Apo(E)@C <sub>2</sub> @D60 (en vert), Apo(E)@C <sub>3</sub> @D60 (en bleu), Apo(E)@C <sub>4</sub> @D60 (en rouge) .....	105
Figure 138 : Spectres RMN-MAS <sup>29</sup> Si des 8 matériaux finaux synthétisés pour l'étude de l'influence de la longueur du pont espaceur.....	106
Figure 139 : Spectres RMN-MAS <sup>31</sup> P des 8 matériaux finaux synthétisés pour l'étude de l'influence de la longueur du pont espaceur.....	107
Figure 140 : Concentration en motif extractant organique pour les 8 matériaux finaux.....	107
Figure 141 : Isotherme d'adsorption desorption d'azote Pour les matériaux pré-gréfé et les matériaux finaux Apo(D)@C <sub>n</sub> @D60.....	108
Figure 142 : Isotherme d'adsorption desorption d'azote Pour les matériaux pré-gréfé et les matériaux finaux Apo(E)@C <sub>n</sub> @D60 .....	108
Figure 143 : Données calculées a partir de l'adsorption desorption d'azote pour les matériaux pré-gréfé et les matériaux finaux.....	108
Figure 144 : Illustration de l'espace occupé par les motifs à la surface de la silice. Un pont espaceur plus long offre une plus grande mobilité, la molécule occupe donc plus de place à la surface de la silice. La largeur maximale de la molécule est approximativement égale au rayon de la demi-sphère. ....	109
Figure 145 : Superposition des spectres infrarouge d'Apo(D)@C <sub>4</sub> @D60 (en noir) et d'Apo(D)@C <sub>4</sub> NMe@D60 (en rouge).....	111
Figure 146 : Spectre RMN-MAS <sup>13</sup> C des matériaux Apo(D)@C <sub>4</sub> @D60 (en noir) et Apo(D)@C <sub>4</sub> NMe@D60 (en rouge) .....	111
Figure 147 : Spectre RMN-MAS <sup>13</sup> C des matériaux Apo(A)@D60 (en noir) et Apo(A)@NMe@D60 (en rouge) .....	111
Figure 148 : Spectre RMN-MAS <sup>29</sup> Si du matériau Apo(D)@C <sub>4</sub> @D60 .....	112
Figure 149 : Spectre RMN-MAS <sup>29</sup> Si du matériau Apo(D)@C <sub>4</sub> NMe@D60 .....	112
Figure 150 : Spectre RMN-MAS <sup>29</sup> Si du matériau Apo(A)@D60 .....	112
Figure 151 : Spectre RMN-MAS <sup>29</sup> Si du matériau Apo(A)@NMe@D60.....	112
Figure 152 : Spectre RMN-MAS <sup>31</sup> P du matériau Apo(D)@C <sub>4</sub> @D60.....	112
Figure 153 : Spectre RMN-MAS <sup>31</sup> P du matériau Apo(D)@C <sub>4</sub> NMe@D60 .....	112
Figure 154 : Spectre RMN-MAS <sup>31</sup> P du matériau Apo(A)@D60 .....	112
Figure 155 : Spectre RMN-MAS <sup>31</sup> P du matériau Apo(A)@NMe@D60.....	112
Figure 156 : Concentration organique en motif extractant sur les quatre matériaux finaux. ....	113
Figure 157 : Isotherme d'adsorption desorption d'azote Pour les matériaux pré-gréfé et les matériaux finaux.....	113
Figure 158 : Données calculé a partir de l'adsorption desorption d'azote pour les matériaux pré-gréfé et les matériaux finaux.....	113
Figure 159 : Capacité uranium des matériaux pour l'étude de l'influence de la substitution de l'amide terminale en <b>milieu effluent (en rouge) et milieu mine (en vert)</b> .....	115
Figure 160 : Ratio U/L des matériaux pour l'étude de l'influence de la substitution de l'amide terminale <b>milieu effluent (en rouge) et milieu mine (en vert)</b> .....	115
Figure 161 : Capacité d'extraction uranium des matériaux pour l'étude de l'influence de la longueur du pont espaceur <b>milieu effluent (en rouge) et milieu mine (en vert)</b> .....	116
Figure 162 : Densité surfacique expérimentale des matériaux pour l'étude de l'influence de la longueur du pont espaceur .....	116
Figure 163 : Ratio U/L des matériaux pour l'étude de l'influence de la longueur du pont espaceur <b>milieu effluent (en rouge) et milieu mine (en vert)</b> .....	116
Figure 164 : Capacité uranium des matériaux pour l'étude de l'influence de la fonctionnalisation de l'amide de greffage en <b>milieu effluent (en rouge) et milieu mine (en vert)</b> .....	117

Figure 165 : Ratio U/L des matériaux pour l'étude de l'influence de la fonctionnalisation de l'amide de greffage en <b>milieu effluent (en rouge) et milieu mine (en vert)</b> .....	117
Figure 166 : Interaction entre le motif extractant Apo et la surface de la silice .....	118
Figure 167 : Evolution de la capacité uranium dans le <b>milieu effluent</b> en fonction de la concentration en motif extractant déterminé par RMN <sup>31</sup> P .....	119
Figure 168 : Evolution de la capacité uranium dans le <b>milieu mine</b> en fonction de la concentration en motif extractant déterminé par RMN <sup>31</sup> P .....	120
Figure 169 : Matériau optimal pour l'extraction de l'uranium en milieu effluent et milieu mine.....	121
Figure 170 : Représentation moléculaires du matériaux Apo(D)C <sub>2</sub> NMe@D60 (à gauche) et des ligands utilisés pour l'étude de l'influence de la méthode de fonctionnalisation (au milieu et à droite) .....	125
Figure 171 : Schéma réactionnel de la synthèse d'un matériaux ship in the bottle fonctionnalisé par couplage peptidique .....	125
Figure 172 : Illustration des interactions existant entre la structure du matériau, le ligand (sous toutes ces formes) et la solution aqueuse mobile.....	126
Figure 173 : Réaction de silanisation pour obtenir C8@D60.....	127
Figure 174 : Réaction de silanisation pour obtenir LI@D60 .....	127
Figure 175 : Représentation moléculaire des matériaux finaux synthétisés. Avec R=2-ethylhexyl ...	128
Figure 176 : Spectre IR de 3 matériaux fonctionnalisés par un amidophosphonate. Apo(A)@D60 (en noir), Apo(B)/LI@D60 (en bleu), Apo(B)/C8@D60 (en rouge).....	128
Figure 177 : Spectre RMN-MAS <sup>13</sup> C d'Apo(B)/C8@D60 .....	129
Figure 178 : Spectre RMN-MAS <sup>13</sup> C d'Apo(B)/LI@D60 .....	129
Figure 179 : Spectre RMN-MAS <sup>31</sup> P d'Apo(B)/C8@D60 .....	130
Figure 180 : Spectre RMN-MAS <sup>31</sup> P d'Apo(B)/LI@D60 .....	130
Figure 181 : Quantité de matière incorporée (mmol) par gramme de matériau lors de la fonctionnalisation. En bleu : 1 <sup>ère</sup> étape de synthèse (pré-greffage), en rouge : 2 <sup>nd</sup> étape de synthèse (couplage peptidique ou adsorption) .....	131
Figure 182 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote .....	132
Figure 183 : Surface spécifique des matériaux utilisés. En vert : matériau final .....	132
Figure 184 : Volume total de pore des matériaux utilisés. En vert : matériau final .....	132
Figure 185 : Distribution des rayons de pore .....	132
Figure 186 : Capacité d'extraction uranium (en rouge) et ratio Uranium/Ligand (en bleu) en <b>milieu Effluent</b> .....	134
Figure 187 : Capacité d'extraction uranium (en rouge) et ratio Uranium/Ligand (en bleu) en <b>milieu Mine</b> . Capacité d'extraction uranium en <b>milieu Effluent</b> (en pointillés bleus). .....	134
Figure 188 : Représentation schématique illustrant l'effet photoélectrique .....	137
Figure 189 : Spectre d'absorption des rayons X de l'eau. Avec $\mu$ : coefficient d'adsorption due à l'effet photoélectrique, $\rho$ : masse volumique du matériau.....	137
Figure 190 : Spectre d'absorption des rayons X du plomb. Avec $\mu$ : coefficient d'adsorption due à l'effet photoélectrique, $\rho$ : masse volumique du matériau. Exemple de seuil en Figure 192 .....	137
Figure 191 : Illustration du phénomène d'interférences électroniques lors de l'analyse EXAFS expliquant la génération d'oscillation constituant le spectre EXAFS.....	138
Figure 192 : Spectre d'absorption de rayons X centré sur le seuil L <sub>III</sub> de l'uranium .....	138
Figure 193 : Oscillation EXAFS au seuil L <sub>III</sub> de l'uranium (à gauche) et fonctions de distributions pseudo-radiale (droite) des échantillons analysés. Données expérimentales en noir, ajustement en rouge .....	141
Figure 194 : Contribution de différents ligands à la spéciation de l'uranium déterminés par ajustements EXAFS. Avec NC= Nombre de coordination .....	144



Figure 195 : Illustration représentant la déshydratation du complexe uranium au contact d'un matériau hydrophile.....	145
Figure 196 : Fonctions de distributions pseudo-radiale pour le matériaux finaux. Données expérimentales pour un materiau équilibré avec une solution mine en rouge, avec une solution mine sans molybdène en noir (plein : Données expérimentales, pointillés : ajustements).....	147
Figure 197 : Evolution de la capacité uranium en fonction du temps pour les matériaux Apo(A)@D60 (en noir), Apo(B)/C8@D60 (en rouge) et Apo(B)/LI@D60 (en vert) en <b>milieu mine</b> . ....	148
Figure 198 : Représentation de l'allure générale des courbes de cinétique d'extraction de l'uranium. Indication des valeurs remarquables.....	149
Figure 199 : Evolution du Ratio U/L en fonction du temps <b>en milieu mine</b> .....	150
Figure 200 : Synthèse de matériaux hybrides par co-condensation avec empreinte ionique (Yang, 2017). Le P123 désigne le Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol) .....	156
Figure 201 : Amidophosphonate avec extrémité triéthoxysilane.....	157
Figure 202 : Diéthylaminopropyltriméthoxysilane (DEAPTMOS) .....	157
Figure 203 : Processus de la mise au point d'une méthode de synthèse de matériaux à base de silice et d'amines tertiaire co-condensés en milieu sulfurique avec empreinte ionique uranium.....	158
Figure 204 : illustration de l'hypothèse de déstabilisation de la structure micellaire par le DEAPTMOS protoné.....	159
Figure 205 : Spectres infrarouge pour les matériaux avec ligand DEPTEOS.....	160
Figure 206 : Spectres infrarouge pour les matériaux avec ligand DEAPTMOS. ....	161
Figure 207 : Spectre RMN <sup>13</sup> C d'une silice condensée sans ligand. ....	162
Figure 208 : Spectre RMN <sup>29</sup> Si d'une silice condensée sans ligand.....	162
Figure 209 : Spectres RMN <sup>13</sup> C du ligand DEPTEOS .....	162
Figure 210 : Spectres RMN-MAS <sup>13</sup> C du matériau DEPTEOS, HCl.....	162
Figure 211 : Spectres RMN-MAS <sup>13</sup> C du matériau DEPTEOS, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	162
Figure 212 : Spectres RMN <sup>13</sup> C du ligand DEAPTMOS.....	163
Figure 213 : Spectres RMN-MAS <sup>13</sup> C du matériau DEAPTMOS, HCl.....	163
Figure 214 : Spectres RMN-MAS <sup>13</sup> C du matériau DEAPTMOS, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	163
Figure 215 : Spectres RMN-MAS <sup>29</sup> Si de la silice vierge .....	164
Figure 216 : Spectres RMN-MAS <sup>29</sup> Si du matériau DEPTEOS, HCl.....	164
Figure 217 : Spectres RMN-MAS <sup>29</sup> Si du matériau DEPTEOS, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	164
Figure 218 : Spectres RMN-MAS <sup>29</sup> Si du matériau DEAPTMOS, HCl.....	164
Figure 219 : Spectres RMN-MAS <sup>29</sup> Si du matériau DEAPTMOS, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	164
Figure 220 : Spectres RMN-MAS <sup>31</sup> P du matériau DEPTEOS, HCl.....	165
Figure 221 : Spectres RMN-MAS <sup>31</sup> P du matériau DEPTEOS, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	165
Figure 222 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote des matériaux co-condensés et d'une silice condensée vierge (SBA-15).....	166
Figure 223 : Distribution du rayon de pore par désorption d'azote (méthode BJH) .....	166
Figure 224 : Données calculé à partir de l'adsorption desorption d'azote pour les matériaux co-condensés.....	166
Figure 225 : Processus de purification et analyse des matériaux avec empreinte ionique.....	167
Figure 226 : ApoTEOS sous forme de sel de sodium .....	168
Figure 227 : Modification structurale des amidophosphonates.....	171
Figure 228 : Capacité des amidophosphonates en fonction de la concentration en ligand <b>en milieu effluent</b> .....	173
Figure 229 : Capacité des amidophosphonates en fonction de la concentration en ligand <b>en milieu mine</b> .....	174

Figure 230 : Schéma de synthèse des ligands pour matériaux greffés amidophosphonate (fonction de greffage en vert) [5, 6].	197
Figure 231 : Apo(D)	198
Figure 232 : Apo(D)@COOEt	199
Figure 233 : Apo(D)@COOH	199
Figure 234 : Schéma de synthèse des matériaux greffés par des oxydes de phosphine phosphonate (Fonction de greffage en vert)	200
Figure 235 : Schéma de synthèse des matériaux greffés amidophosphate (Fonction de greffage en vert)	202
Figure 236 : Réaction de couplage peptidique pour le greffage de ligand organique sur silice.	203
Figure 237 : Apo(D)@D60	203
Figure 238 : Couplage peptidique des composés organiques Apo(A)@COOH et Apo(C)@C4@COOH pour la synthèse des matériaux destinés à l'étude de l'influence de la fonctionnalisation de l'amide de greffage sur les caractéristiques et les performances d'extraction des matériaux hybrides Apo.	204
Figure 239 : Schéma de synthèse des matériaux greffés par des oxydes de phosphine amine	204
Figure 240 : Apo(B)/C8@D60	205

### Liste des Tableaux

Tableau 1 : Composition typique d'une solution issue de la lixiviation sulfurique de minerais d'uranium	18
Tableau 2 : Composition typique d'une solution type prétraitée issu de la dissolution d'un minerai à faible teneur en uranium par lixiviation sulfurique. En rouge : éléments à séparer par extraction sur support solide.	18
Tableau 3 : Composition de la solution type effluent Voie courte	21
Tableau 4 : Tableau comparatif des recherches concernant l'extraction de l'uranium sur matériau à base de silice. En rouge : études présentant des conditions expérimentales proches de celle étudiées durant cette thèse.	31
Tableau 5 : Résultats des tests d'extraction menés par A. Charlot pour les matériaux amido et di-amido phosphonate greffés sur silice Davisil 60. Conditions expérimentales : 50 mg de matériau pour 20 mL de solution, pH = 1.7, T = 25°C, agitation 24h à 500 rpm, $[U]_0=0.52$ mmol/L, $[SO_4^{2-}]_0=0.26$ mol/L, $[Fe]_0=0.27$ mmol/L, $[Mo]_0=0.36$ mmol/L	33
Tableau 6 : Matériau de référence amidophosphonate et nouveaux matériaux sélectionnés pour améliorer l'extraction de l'uranium.	43
Tableau 7 : Table d'interprétation des spectres IR [57-61]	47
Tableau 8 : Déplacement chimique des fonctions de condensation de la silice en RMN-MAS $^{29}Si$	49
Tableau 9 : Pureté des composés greffés par un ligand déterminé par RMN $^{31}P$	67
Tableau 10 : Données structurales expérimentales et théoriques des matériaux synthétisés. Avec $n_L$ : le nombre d'atome dans la largeur du motif, L=largeur du motif (cf. Figure 21), $C_{org}$ : concentration du ligand dans le matériau, $\alpha_{Ath ou exp}$ densité surfacique théorique ou expérimentale.	73
Tableau 11 : Composition cible des solutions modèles pour le milieu Effluent voie courte et le milieu mine	74
Tableau 12 : Influence de la substitution de l'amide terminale sur les performances des matériaux hybrides. Avec $FSFeU$ et $FSMoU$ les facteurs de sélectivité uranium/fer et uranium/molybdène respectivement.	84
Tableau 13 : Pureté phosphore mesurée par RMN $^{31}P$ . * Valeurs à nuancer car signal/bruit faible.	97

Tableau 14 : Motifs organiques synthétisés pour l'optimisation de l'efficacité des amidophosphonates. Description des composés utilisés pour faire varier la substitution de l'amide terminale et la longueur du pont espaceur. ....	98
Tableau 15 : Résultats des calculs de pureté et de concentration organique déterminés par RMN-MAS <sup>13</sup> C. ....	102
Tableau 16 : Résultats des calculs de densité théorique et expérimentale pour les matériaux Apo(A)@D60, Apo(D)@D60 et Apo(E)@D60. ....	104
Tableau 17 : Puretés et concentrations en motif extractant organiques mesurées par RMN-MAS <sup>31</sup> P pour les 8 matériaux finaux. ....	107
Tableau 18 : Résultats des calculs de densité théorique et expérimentale pour les matériaux Apo(D)@C <sub>n</sub> @D60 et Apo(E)@C <sub>n</sub> @D60. ....	110
Tableau 19 : Pureté et concentration organique obtenue par RMN-MAS <sup>31</sup> P. ....	113
Tableau 20 : Résultats des calculs de densité théorique et expérimentale pour les matériaux Apo(D)@C <sub>4</sub> @D60, Apo(D)@C <sub>4</sub> NMe@D60, Apo(A)@D60, Apo(A)@NMe@D60. ....	114
Tableau 21 : Pureté et Concentration organique calculées par RMN-MAS <sup>31</sup> P. ....	130
Tableau 22 : Résultats des tests d'extraction pour les matériaux pré-greffé et sans Apo. (Valeurs précises à 3 mg/g près). ....	133
Tableau 23 : Liste des échantillons analysés par absorption des rayons X. Les trois matériaux finaux sont représenté en Figure 175. ....	139
Tableau 24 : Données bibliographique permettant l'interprétation des résultats des analyses EXAFS. Avec R : distance U-Atome et $\sigma^2$ : paramètre de Debye-Waller. ....	140
Tableau 25 : Paramètre structuraux après ajustement des spectres EXAFS au seuil L <sub>III</sub> de l'uranium. R-factor : paramètre d'évaluation de la qualité des ajustements, $\Delta E_0$ : décalage par rapport à l'énergie du seuil d'absorption, NC : nombre de coordination, $\sigma^2$ : Debye-Waller, R : distance uranium-atome. ....	142
Tableau 26 : Valeurs remarquables de capacités et de temps pour la cinétique d'extraction de l'uranium en <b>milieu mine</b> . ....	149
Tableau 27 : Rappel de la composition des solutions modèles milieu effluent et milieu mine. ....	170

### Liste des équations

Équation 1 : Réaction chimique ayant lieu lors de la dissolution du minerais d'uranium par voie acide. ....	17
Équation 2 : Réaction de dissolution des minerais de phosphates par l'acide sulfurique. ....	19
Équation 3 : Capacité du matériau pour l'espèce A ( $q_A$ ). Avec $m_A$ : masse de l'espèce A extraite par le matériau, $m$ : masse du matériau. ....	26
Équation 4 : Facteur de sélectivité du matériau pour l'espèce A par rapport à l'espèce B ( $FS_{A/B}$ ). Avec $q_A$ et $q_B$ : capacité de l'espèce A et B respectivement, $[A]_i$ et $[B]_i$ : concentration initiale en solution de l'espèce A et B respectivement. ....	26
Équation 5 : Loi de Beer-Lambert, avec $I$ : intensité du faisceau transmis, $I_0$ : intensité du faisceau incident, $x$ : épaisseur du matériau, $\mu$ : Coefficient d'absorption du matériau. ....	136





# Références bibliographiques



1. AIEA, N., *Uranium 2018 - Resources, Production and Demand*. 2018.
2. OECD-NEA/IAEA, W.N.A. *World uranium production and reactor requirements (tonnes U)*. 2017; Available from: <http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/mining-of-uranium/world-uranium-mining-production.aspx>.
3. IAEA, *Uranium 2016 : Resources, Production and Demand*. NEA, 2016(7301).
4. Michel, P., *Production de concentrés d'uranium naturel*. Techniques de l'ingénieur, 1997. **BE3580 V1**.
5. SEROND, A.-P., *Front end activities of the uranium fuel cycle AREVA vision*. 2015, AREVA.
6. BHP, *OPERATIONAL REVIEW FOR THE YEAR ENDED 30 JUNE 2017*. 2017. p. p12.
7. association, W.n. *Australia's Uranium Mines*. 2019; Available from: <http://www.world-nuclear.org/information-library/country-profiles/countries-a-f/appendices/australia-s-uranium-mines.aspx>.
8. Association, W.N. *Uranium from Phosphates*. 2015; Available from: <http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/uranium-resources/uranium-from-phosphates.aspx>.
9. GRANDJEAN, A., et al., *Bilan des études relatives aux matériaux hybrides pour l'extraction de l'Uranium en milieu sulfurique et phosphorique*. NT CCEA, 2017. **01**.
10. Energy, P.D.-D.o.A. *Exploitation of Atomic Minerals*. 2018; Available from: <http://pib.nic.in/PressReleaselframePage.aspx?PRID=1540268>.
11. association, W.n. *Uranium from Rare Earth Deposits*. 2019; Available from: <http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/uranium-resources/uranium-from-rare-earths-deposits.aspx>.
12. CEA. *L'ESSENTIEL SUR... L'uranium*. 2017; Available from: <http://www.cea.fr/comprendre/Pages/radioactivite/essentiel-sur-uranium.aspx>.
13. CAZAL, F. *Areva Narbonne : dépollution des effluents du traitement de l'uranium, quel risque ?* 2017; Available from: <https://blogs.mediapart.fr/felip-cazal/blog/020117/areva-narbonne-depollution-des-effluents-du-traitement-de-l-uranium-quel-risque>.
14. Bertin, J., G. Capus, and B. Morel, *Raffinage et conversion des concentrés d'uranium*. Techniques de l'ingénieur, 2011. **BN3590**.
15. Seidel, D., *Récupération de l'uranium à partir des minerais uranifères*. AIEA BULLETIN, 1981. **23(2)**.
16. AREVA-Mines, *Inauguration de l'usine de dessalement de Wlotzkasbaken Namibie*. Communication AREVA, 2010.
17. Charlot, A., *Synthèse et évaluation de silices hybrides mésoporeuses pour l'extraction de l'uranium en milieu sulfurique*. 2016, ENSCM.
18. El Mourabit, S., *Matériaux hybrides inorganiques-organiques pour l'extraction d'uranium en milieu acide phosphorique*. 2013.
19. El Mourabit, S., et al., *Stability of mesoporous silica under acidic conditions*. RSC Advances, 2012. **2(29)**: p. 10916.
20. Montalbetti, C. and V. Falque, *Amide bond formation and peptide coupling*. Tetrahedron, 2005. **61(46)**: p. 10827-10852.
21. Hoffmann, F., et al., *Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials*. Angew Chem Int Ed Engl, 2006. **45(20)**: p. 3216-51.
22. Johansson, E., *Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica in Studies in Science and Technology* 2010, Linköping University.
23. Yuan, L.Y., et al., *High performance of phosphonate-functionalized mesoporous silica for U(VI) sorption from aqueous solution*. Dalton Trans, 2011. **40(28)**: p. 7446-53.

24. Charlot, A., F. Cuer, and A. Grandjean, *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): p. 503-511.
25. Mackenzie, J.M.W., *Uranium solvent extraction using tertiary amines, presented at uranium ore yellow cake seminar*. 1997.
26. Ritcey, G.M., *Solvent Extraction - Principles and Applications to Process Metallurgy*. 2nd ed. 2006: G. M. Ritcey and Associates.
27. Singh, S.K., S.C. Tripathi, and D.K. Singh, *Studies on the Separation and Recovery of Uranium from Phosphoric Acid Medium Using a Synergistic Mixture of (2-Ethylhexyl)phosphonic Acid Mono 2-Ethyl Hexyl Ester (PC-88A) and Tri-n-octylphosphine Oxide (TOPO)*. Separation Science and Technology, 2010. **45**(6): p. 824-831.
28. Dinh, B. and S. Grandjean, *Généralités sur les procédés de traitement*. Monographie CEA.
29. Stas, J., A. Dahdouh, and H. Shlewit, *Extraction of uranium (VI) from nitric acid and nitrate solutions by tributylphosphate/kerosene*. Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng. , 2005. **49**(1): p. 3-18.
30. Sato, T., *The extraction of uranium (VI) from sulphuric acid solutions by di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid*. J. Inorg. Nucl. Chem., 1962. **24**: p. 699-706.
31. Abdel-Khalek, A., et al., *Chemical studies on uranium extraction from concentrated phosphoric acid by using PC88A and DBBP mixture*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2011. **290**(2): p. 353.
32. Morgalyuk, V.P., et al., *Alkyl (N,N-dibutylcarbamoylmethyl)methylphosphinates as new reagents for extraction and sorption of f-elements and technetium(VII) from acidic solutions*. Russian Chemical Bulletin, 2014. **63**(11): p. 2541-2545.
33. Quinn, J.E. and K.H. Soldenhoff, *Process for uranium recovery using Cyanex 272*. Hydrometallurgy, 2015. **152**(Supplement C): p. 7-12.
34. Dan, H., et al., *Adsorption of uranium from aqueous solution by mesoporous SBA-15 with various morphologies*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2016. **310**(3): p. 1107-1114.
35. Xiao, J., et al., *Synthesis of amine-functionalized MCM-41 and its highly efficient sorption of U(VI)*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2016. **310**(3): p. 1001-1011.
36. Yin, X., et al., *Amidoximed silica for uranium(VI) sorption from aqueous solution*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2015.
37. Dolatyari, L., M.R. Yaftian, and S. Rostamnia, *Removal of uranium(VI) ions from aqueous solutions using Schiff base functionalized SBA-15 mesoporous silica materials*. J Environ Manage, 2016. **169**: p. 8-17.
38. Gao, J.K., et al., *Facile functionalized of SBA-15 via a biomimetic coating and its application in efficient removal of uranium ions from aqueous solution*. J Hazard Mater, 2015. **286**: p. 325-33.
39. Wei, Y., et al., *Positively charged phosphonate-functionalized mesoporous silica for efficient uranium sorption from aqueous solution*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **221**: p. 1231-1236.
40. Ren, Y., et al., *The removal of aqueous uranium by SBA-15 modified with phosphoramidate: a combined experimental and DFT study*. RSC Advances, 2016. **6**(73): p. 68695-68704.
41. Zhu, L., et al., *Mesoporous silica (KIT-6) derivatized with hydroxyquinoline functionalities as a selective adsorbent of uranium(VI)*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2016. **308**(2): p. 381-392.
42. Yuan, L.-Y., et al., *A novel mesoporous material for uranium extraction, dihydroimidazole functionalized SBA-15*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(33): p. 17019.
43. Zhang, W., G. Ye, and J. Chen, *Novel mesoporous silicas bearing phosphine oxide ligands with different alkyl chains for the binding of uranium in strong HNO<sub>3</sub> media*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(41): p. 12706.

44. Huynh, J., et al., *Adsorption of Uranium over NH<sub>2</sub>-Functionalized Ordered Silica in Aqueous Solutions*. ACS Appl Mater Interfaces, 2017. **9**(18): p. 15672-15684.
45. Zou, H., et al., *Characteristics of equilibrium and kinetic for U(VI) adsorption using novel diamine-functionalized hollow silica microspheres*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017. **311**(1): p. 269-278.
46. Yin, X., et al., *Uranium sorption from saline lake brine by amidoximated silica*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017. **313**(1): p. 113-121.
47. Liu, Y., et al., *A high efficient sorption of U(VI) from aqueous solution using amino-functionalized SBA-15*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2011. **292**(2): p. 803-810.
48. Lebed, P.J., et al., *Large Pore Mesoporous Organosilica-Phosphonate Hybrids as Highly Efficient and Regenerable Sorbents for Uranium Sequestration*. Chemistry of Materials, 2012. **24**(21): p. 4166-4176.
49. Wang, Y.-L., et al., *Mesoporous silica SBA-15 functionalized with phosphonate derivatives for uranium uptake*. New J. Chem., 2014. **38**(8): p. 3853-3861.
50. Wang, X., G. Zhu, and F. Guo, *Removal of uranium (VI) ion from aqueous solution by SBA-15*. Annals of Nuclear Energy, 2013. **56**: p. 151-157.
51. Yang, S., et al., *Ion-Imprinted Mesoporous Silica for Selective Removal of Uranium from Highly Acidic and Radioactive Effluent*. ACS Appl Mater Interfaces, 2017. **9**(34): p. 29337-29344.
52. Charlot, A., et al., *From phosphate rocks to uranium raw materials: hybrid materials designed for selective separation of uranium from phosphoric acid*. RSC Adv., 2014. **4**(109): p. 64138-64141.
53. Miguiditchian, M., et al., *Development of a new solvent extraction process based on butyl-1-[N,N-bis(2-ethylhexyl)carbamoyl]nonyl phosphonic acid for the selective recovery of uranium(VI) from phosphoric acid*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2016. **34**(3): p. 274-289.
54. Turgis, R., et al., *Uranium Extraction from Phosphoric Acid Using Bifunctional Amido-Phosphonic Acid Ligands*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2014. **32**(5): p. 478-491.
55. Charlot, A., et al., *A Spectroscopic Study of Uranium and Molybdenum Complexation within the Pore Channels of Hybrid Mesoporous Silica*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2017(3): p. 563-573.
56. PELLET-ROSTAIN, S., et al., *Composés à fonctions oxyde de phosphine et amine, utiles comme ligands de l'uranium(vi), et leurs utilisations, notamment pour extraire l'uranium(vi) de solutions aqueuses d'acide sulfurique*. 2016.
57. A. Dean, J., *Analytical Chemistry Handbook*. 1995: McGraw-Hill.
58. de Monredon, S., *Interaction Organosilanes / Silice de précipitation : Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux*. 2004.
59. Huang, X., et al., *Tris(2-aminoethyl) amine functionalized silica gel for solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cd(II) and Pb(II) from waters*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **157**(1): p. 154-160.
60. Hahn, M.W., et al., *Role of Amine Functionality for CO<sub>2</sub> Chemisorption on Silica*. The Journal of Physical Chemistry B, 2016. **120**(8): p. 1988-1995.
61. Grondin, J., et al., *Revisited vibrational assignments of imidazolium-based ionic liquids*. Journal of Raman Spectroscopy, 2011. **42**(4): p. 733-743.
62. Rouquerol, F., et al., *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*. Techniques de l'ingénieur, 2003. **P1050 V3**.
63. Tanford, C., *The Hydrophobic Effect. Formation of Micelles and Biological Membranes*. VIII ed, ed. Wiley-Interscience. 1973, New York.
64. Gottlieb, H.E., V. Kotlyar, and A. Nudelman, *NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities*. The Journal of Organic Chemistry, 1997. **62**(21): p. 7512-7515.
65. Freire, M.G., et al., *An overview of the mutual solubilities of water-imidazolium-based ionic liquids systems*. Fluid Phase Equilibria, 2007. **261**(1-2): p. 449-454.

66. C. Hennig, et al., *EXAFS Investigation of U(VI), U(IV), and Th(IV) Sulfato Complexes in Aqueous Solution*. Inorg. Chem., 2007. **15**: p. 5882-5892.
67. T. Reich, H.M., T. Arnold, M.A. Denecke, C. Hennig, G. Geipel, G. Bernhard, and P.G.A. H. Nitsche, J.J. Bucher, N.M. Edelstein, D.K. Shuh, *An EXAFS study of uranium(VI) sorption onto silica gel and ferrihydrite*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1998. **96** p. 237-243.
68. Pecheur, O., et al., *Uranium Extraction by a Bifunctional Amido-Phosphonic Acid: Coordination Structure and Aggregation*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2016: p. 1-14.
69. Kubicki, J.D., et al., *Quantum mechanical calculation of aqueous uranium complexes: carbonate, phosphate, organic and biomolecular species*. Chem Cent J, 2009. **3**: p. 10.
70. Wheaton, V., et al., *A comparative theoretical study of uranyl silicate complexes*. Chemical Physics Letters, 2003. **371**(3-4): p. 349-359.
71. Monnin, C. and Y. Tardy, *Recherches sur les mécanismes du concrétionnement. Coefficients d'activité des ions, solubilité des sels et de la silice dans les pores de petite taille*. Bulletin de Minéralogie, 1983: p. 321-328.
72. Hennig, C., et al., *The relationship of monodentate and bidentate coordinated uranium(VI) sulfate in aqueous solution*, in *Radiochimica Acta International journal for chemical aspects of nuclear science and technology*. 2008. p. 607.
73. Hennig, C., et al., *EXAFS Investigation of U(VI), U(IV), and Th(IV) Sulfato Complexes in Aqueous Solution*. Inorganic Chemistry, 2007. **46**(15): p. 5882-5892.
74. Biju, V.M., J.M. Gladis, and T.P. Rao, *Ion imprinted polymer particles: synthesis, characterization and dysprosium ion uptake properties suitable for analytical applications*. Analytica Chimica Acta, 2003. **478**(1): p. 43-51.
75. Da'na, E. and A. Sayari, *Adsorption of copper on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: Equilibrium properties*. Chemical Engineering Journal, 2011. **166**(1): p. 445-453.
76. Benamor, T., *Synthesis and characterization of hydrophobic mesoporous silicas with controlled porosity*. 2011, Université de Haute Alsace - Mulhouse.

# Annexes





# Annexe 1 : Synthèse, purification & caractérisations

## Ligands organiques

### Amidophosphonate (Apo)

Cette méthode est utilisée pour synthétiser toutes les molécules de type Amidophosphonate. La variation du type d'amine terminale est décrite dans le manuscrit paragraphe III.3.2.1, celle du pont espaceur dans le paragraphe III.3.2.2.

Les molécules finales (avant greffage) synthétisées sont les suivantes :

Nom du composé	Amine de départ utilisé (A)	Composé halogéné utilisé (F)
Apo(A)@COOH	bis(2-ethylhexyl)amine	2-halogénoacetate d'éthyle
Apo(D)@COOH	diéthylamine	2-halogénoacetate d'éthyle
Apo(D)@C2@COOH	diéthylamine	3-halogenopropanoate d'éthyle
Apo(D)@C3@COOH	diéthylamine	4-halogenobutanoate d'éthyle
Apo(D)@C4@COOH	diéthylamine	5-halogenopentanoate d'éthyle
Apo(E)@COOH	diisobutylamine	2-halogénoacetate d'éthyle
Apo(E)@C2@COOH	diisobutylamine	3-halogenopropanoate d'éthyle
Apo(E)@C3@COOH	diisobutylamine	4-halogenobutanoate d'éthyle
Apo(E)@C4@COOH	diisobutylamine	5-halogenopentanoate d'éthyle

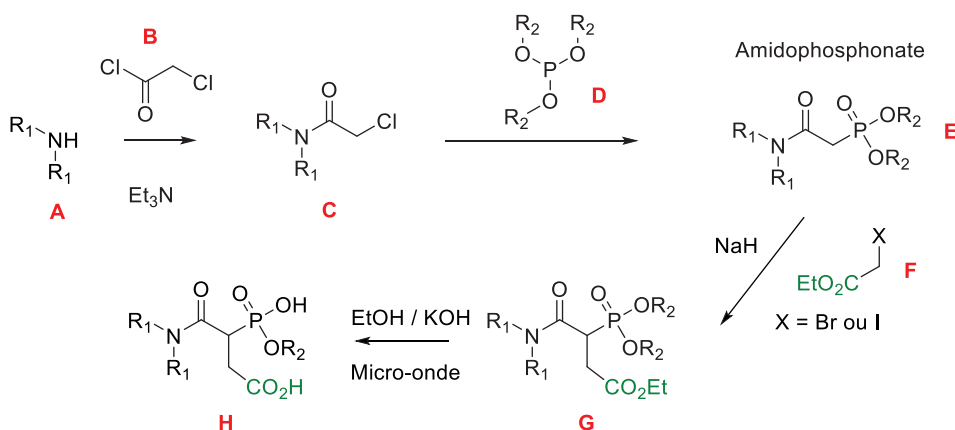
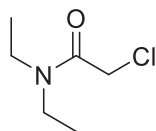


Figure 230 : Schéma de synthèse des ligands pour matériaux greffés amidophosphonate (fonction de greffage en vert) [5, 6].

### Exemple : synthèse de Apo(D)COOH ( $\text{R}_1$ =éthyle, $\text{R}_2$ = butyle)

#### 1. Synthèse du composé **C** :



Le chlorure de 2-chloroacétyl (B) (8,25g, 70 mmol, 1éq.) est introduit dans un ballon de 1L avec 200 mL d'éther. La Diéthylamine (A) (5,20 g, 70 mmol, 1 éq) et la triéthylamine (8,03 g, 80 mmol, 1,12 eq) sont dilués dans 30 mL d'éther puis ajoutés au goutte à goutte dans le ballon sous agitation. Le mélange est agité 12h supplémentaires puis filtré et lavé sur lit de silice (Cyclohexane, Ether). Le 3-chloro-N,N-diéthylacetamide (C) est obtenu

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm): 4,0 (s, 2H, OC- $\text{CH}_2$ -Cl), 3,4-3,3 (m, 4H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 1,2-1,0 (2t,  $J_{\text{H-H}} = 7,2$  Hz, 6H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm): 165,4 (O-C- $\text{CH}_2$ ), 42,2 ( $\text{CH}_2$ ), 41,0 ( $\text{CH}_2$ ), 40,3 ( $\text{CH}_2$ ), 14,0 ( $\text{CH}_3$ ), 12,4 ( $\text{CH}_3$ )

## 2. Synthèse du composé E :

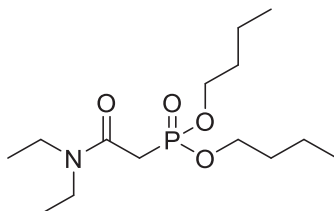


Figure 231 : Apo(D)

Le 2-chloro-N,N-diéthylacetamide (C) (1,4 g, 9,4 mmol, 1 Eq) et la tributyl phosphite (D) (18,5 g, 73,9 mmol, 7,9 Eq) sont introduit dans un réacteur micro-onde. Le mélange est chauffé au four micro-onde pendant 30 min à 180°C sous agitation à 600 rpm. Le mélange est distillé à 120°C pour retirer l'excès de Tributylphosphite. Le composé cible est récupéré dans le bouilleur. L'Apo(D) (E) est obtenu (1,14 g, 81%)

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz)  $\delta$  (ppm): 21,4

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm): 4,01-3,96 (m, 4H, O- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ), 3,33-3,25 (m, 4H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 2,90 (d, 2H,  $J_{\text{H-P}}=21,6$  Hz, P- $\text{CH}_2$ -CON), 1,59-1,51(m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1,33-1,24(m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1,09 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7,5$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ -N), 1,01 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7,5$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ -N), 0,82 (t, 6H,  $J_{\text{H-H}} = 7,7$  Hz,  $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm): 164,2 ( $\text{CH}_2$ -C-ON), 66,5 ( $\text{CH}_2$ ), 43,3 ( $\text{CH}_2$ ), 40,8 (P- $\text{CH}_2$ -CON), 34,2 ( $\text{CH}_2$ ), 32,8 ( $\text{CH}_2$ ), 14,9 ( $\text{CH}_3$ ), 13,9 (2  $\text{CH}_3$ ), 13,2 ( $\text{CH}_3$ )

## 3. Synthèse du composé G :

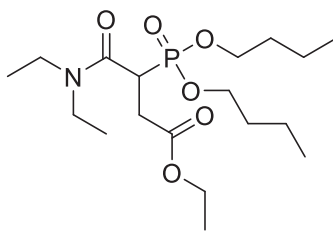


Figure 232 : Apo(D)@COOEt

L'Apo(D) (**E**) (1,02 g, 3,3 mmol, 1 Eq) et 20 mL de THF sec sont introduit dans un tricol de 100 mL. De l'hydrure de sodium (0,118 g, 4,92 mmol, 1,49 Eq) à 60% et le bromoacetate d'éthyle (**F**) (0,98 g, 5,9 mmol, 1,77 Eq) sont ajouté. Le mélange est agité sous argon pendant 24h puis lavé avec une petite quantité de HCl 1M, avec de l'eau et enfin avec une solution de NaCl saturée. Le composé est ensuite séché avec MgSO<sub>4</sub>. L'Apo(D)@COOEt (**G**) (1,1g, 96%) est obtenu.

<sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz) δ (ppm): 24,2

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25°C) δ (ppm): 4,07-4,01 (m, 6H, O-CH<sub>2</sub>), 3,59-3,57 (m, 1H, OC-CH-PO), 3,47-3,45 (m, 1H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3,26-3,21 (m, 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2,42-2,15 (m, 2H, CH-CH<sub>2</sub>-CO), 1,60-1,58 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1,40-1,07 (m, 13H), 0,89-0,86 (t, 6H, J<sub>H-H</sub> = 7,6 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, 25°C) δ (ppm): 172,7 (N-CO-CH), 166,6 (CH<sub>2</sub>-CO-O), 66,5 (CH<sub>2</sub>), 65,8 (CH<sub>2</sub>), 67,7 (CH<sub>2</sub>), 60,3 (CH<sub>2</sub>), 42,4 (CH<sub>2</sub>), 41,3 (CH), 40,9 (CH<sub>2</sub>), 39,9 (CH<sub>3</sub>), 32,2 (CH<sub>2</sub>), 31,7 (CH<sub>2</sub>), 23,1 (CH<sub>2</sub>), 20,8 (CH<sub>3</sub>), 18,5 (CH<sub>2</sub>), 14,3 (CH<sub>3</sub>), 13,4 (CH<sub>3</sub>), 12,7 (CH<sub>3</sub>)

#### 4. Synthèse du composé **H** :

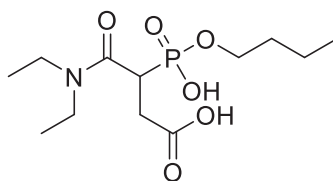


Figure 233 : Apo(D)@COOH

L'Apo(D)@COOEt (**G**) (0,98g, 2,6 mmol, 1 Eq) est introduit dans un réacteur micro-onde avec 10 mL d'éthanol, de l'hydroxyde de sodium (0,9g, 22,5 mmol, 8,7 Eq) et quelques goutte d'eau. Le mélange est agité durant 20 min à 120°C au four à micro-onde puis dilué avec 10 mL d'éthanol et acidifié avec HCl 14M jusqu'à pH=1. Ensuite le mélange est évaporé, re-dissout dans le dichlorométhane et enfin séché avec MgSO<sub>4</sub>, filtré et séché sous vide. L'Apo(D)@COOH (**H**) (0,63g, 78%) est obtenu.

<sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz) δ (ppm): broad s 18,6

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25°C) δ (ppm): 4,01-3,88 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>), 3,27-3,01 (m, 6H), 2,73-2,65 (m, 1H, CO-CH<sub>2</sub>-P), 1,48, 1,51 (m, 2H, CH-CH<sub>2</sub>), 1,38-1,10 (m, 5H), 1,08-1,00 (m, 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0,93-0,87 (t, 3H, J<sub>H-H</sub> = 7,5 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, 25°C) δ (ppm): 175,7 (CO<sub>2</sub>H), 170,4 (CON), 67,6 (O-CH<sub>2</sub>), 66,0 (CH<sub>2</sub>), 43,1 (CH<sub>2</sub>), 41,6 (CH<sub>2</sub>), 39,3 (CH), 38,0 (CH), 32,7(CH<sub>2</sub>), 21,1 (CH<sub>2</sub>), 18,9 (CH<sub>2</sub>), 14,6 (CH<sub>3</sub>), 13,8 (CH<sub>3</sub>), 12,9 (CH<sub>3</sub>),

## Oxydes de phosphine phosphonate (Opp)

Cette méthode est utilisée pour synthétiser Opp@COOH

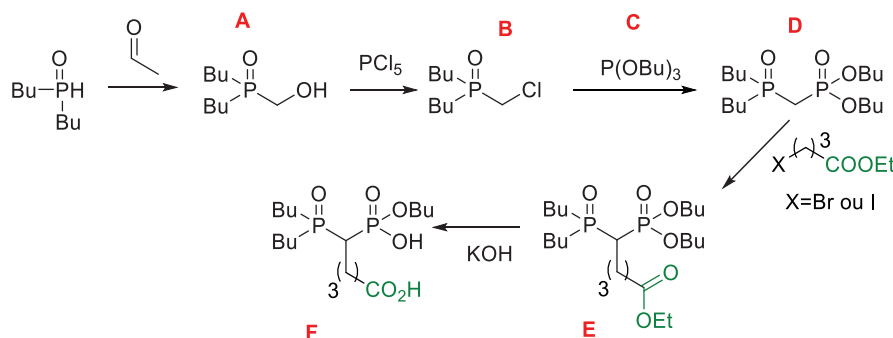


Figure 234 : Schéma de synthèse des matériaux greffés par des oxydes de phosphine phosphonate (Fonction de greffage en vert)

### 1. Synthèse du composé **A** :

À une solution de  $n$  mmol d'oxyde de dibutyle phosphine (SpecificPolymers) dans 3n mL de cyclohexane, 1,3n mmol de paraformaldéhyde et 0,06n mmol de  $K_2CO_3$  sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation pendant 48 h. Le mélange est ensuite filtré sur une petite quantité de silice et le filtrat est concentré sous pression réduite. Le composé **A** est obtenu sous forme d'huile incolore (rendement : 90%)

RMN  $^{31}P$  ( $CDCl_3$ , 162 MHz)  $\delta$  (ppm): 49,1

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 400 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm): 3,91-3,85 (m, 2H, P-CH<sub>2</sub>-OH), 1,78-1,68 (m, 4H), 1,60-1,49 (m, 4H), 1,45-1,36 (m, 4H), 0,94-0,88 (m, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)

RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 100 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm): 59,5 & 58,8 (d,  $J_{C-P}=70$  Hz, P-CH<sub>2</sub>-OH), 25,9, 25,3, 24,4, 24,2, 23,52, 23,48, 13,6 (CH<sub>3</sub>)

### 2. Synthèse du composé **B** :

À une solution de  $n$  mmol de **A** dans 3,6n mL de toluène, 1,6n mmol de  $PCl_5$  sont ajoutés. Le mélange est chauffé 2h au reflux. Le mélange est alors quenché par une solution de carbonate de potassium (3,6n mL). Le mélange est ensuite lavé par de l'acétate d'éthyle (2\*2,7n mL). Les phases organiques sont réunies, lavées par une solution de NaCl saturée (2,7n mL), séchées sur  $MgSO_4$  et concentrées sous pression réduite. Le composé **B** est obtenu sous forme d'huile légèrement jaune (rendement 93%)

RMN  $^{31}P$  ( $CDCl_3$ , 162 MHz)  $\delta$  (ppm): 49,6.

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 400 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm): 3,55 (s, 2H, P-CH<sub>2</sub>-Cl), 1,91-1,77 (m, 4H), 1,68-1,55 (m, 4H), 1,48-1,38 (m, 4H), 0,96-0,90 (m, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 100 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm): 34,7 & 34,1 (d,  $J_{C-P}=60$  Hz, P-CH<sub>2</sub>-Cl), 25,9, 25,2, 24,2, 24,1, 23,1, 23,0, 13,6 (CH<sub>3</sub>)

### 3. Synthèse du composé **D** :

Dans un tube adapté (G30) pour le micro-onde (Monowave 300 de chez Anton Paar),  $n$  mmol de **B** et 10n mmol de tributylphosphite sont ajoutés successivement. Le réacteur est ensuite chauffé sous micro-onde pendant 1 heure à 180°C. Le mélange est alors purifié par une distillation sous vide (Glass

Oven B-585 Kugelrohr). Le composé **D** est obtenu sous forme d'huile légèrement colorée (rendement 90%).

RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz)  $\delta$  (ppm): 43,7 ((Bu) $_2$ P=O), 20,9 ((BuO) $_2$ P=O).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm): 4,2-4,1 (m, 4H, O=P-O-CH $_2$ -CH $_2$ ), 2,41-2,28 (m, 2H, P-CH $_2$ -P), 1,94-1,8 (m, 4H, O=P-CH $_2$ -CH $_2$ ), 1,65-1,37 (m, 12H), 0,92 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7,0$  Hz, 12H, CH $_3$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm): 63,4 & 62,4 (P-O-CH $_2$ -CH $_2$ ), 29,5 & 28,9 (d,  $J_{\text{C-P}}=60$  Hz, P-CH $_2$ -P), 27,7, 27,2, 26,4, 25,9, 24,3, 24,1, 23,5, 23,4, 16,4, 16,3, 13,7.

#### 4. Synthèse du composé **E** :

À une solution de n mmol de (**D**) dans 10n mL de THF sec, 1,3n mmol de NaH sont ajoutés sous flux d'azote, suivi d'un ajout de 1,6n mmol d'iodobutyrate d'éthyle après 10 minutes d'agitation. Le mélange est laissé sous agitation à 50°C pendant 16h. Le mélange réactionnel est alors quenché avec 25n mL d'une solution de HCl (1M). Le mélange réactionnel est lavé à l'acétate d'éthyle (2\*25n mL) puis les phases organiques réunies sont séchées sur MgSO $_4$  et concentrées sous vide. Le brut réactionnel est purifié par une colonne chromatographique sur gel de silice (AcOEt/MeOH) avec suivi CCM (révélation acide phosphomolybdique 10% dans l'éthanol par chauffage). Le composé **E** est obtenu sous la forme d'une huile légèrement colorée (rendement 70%)

RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz)  $\delta$  (ppm): 47,2 & 47,1 ((Bu) $_2$ P=O), 23,82 & 23,79 ((BuO) $_2$ P=O).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm): 4,16-3,94 (m, 6H, CH $_2$ ), 3,14-2,92 (m, 2H, CH $_2$ ), 2,73-2,58 (m, 1H, CH), 2,02-1,74 (m, 4H, CH $_2$ ), 1,66-1,31 (m, 19H, CH $_2$ , CH $_3$ ), 0,92-0,78 (m, 12H, CH $_3$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm): 171 (C=O), 62,8 & 62,4 (P-O-CH $_2$ -CH $_2$ ), 61,5 (CH-CH $_2$ -COOEt), 34-32,3 (m), 32,2, 29,9-28,1 (m), 24,7-24,3 (m), 23,8-23,5 (m), 22,9, 16,4, 16,3, 13,7.

#### 5. Synthèse du composé **F** :

Dans un tube adapté (G30) pour le micro-onde (Monowave 300 de chez Anton Paar), de n mmol de l'intermédiaire (**5**) dans 20n mL d'éthanol, 4n mmol de soude et 0,5n ml d'eau sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 1 h 120°C. Le milieu est ensuite concentré sous pression réduite puis le résidu est repris dans un mélange H $_2$ O/HCl (1M) et à nouveau concentré sous pression réduite. Le résidu obtenu est alors dissout dans du dichlorométhane, filtré et concentré sous pression réduite. Le composé **F** est obtenu sous forme d'un solide pâteux (rendement 80%)

RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz)  $\delta$  (ppm): 56,1 ((Bu) $_2$ P=O), 23,82 et 20,9 ((BuO) $_2$ P=O).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm): 4,2-4,0 (m, 2H, CH $_2$ ), 3,20-2,86 (m, 2H, CH $_2$ ), 2,84-2,7 (m, 1H, CH), 2,1-1,8 (m, 4H, CH $_2$ ), 1,66-1,32 (m, 16H, CH $_2$ ), 0,92-0,80 (m, 9H, CH $_3$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm): 174 (C=O), 63,2 & 61,7 (P-O-CH $_2$ -CH $_2$ ), 61,2 (CH-CH $_2$ -COOH), 35-33,3 (m), 29,4, 28,1-27,4 (m), 27,3-26,7 (m), 24,6-24,2 (m), 23,9-23,4 (m), 16,5, 13,7.

Cette méthode est utilisée pour synthétiser Opp@COOH

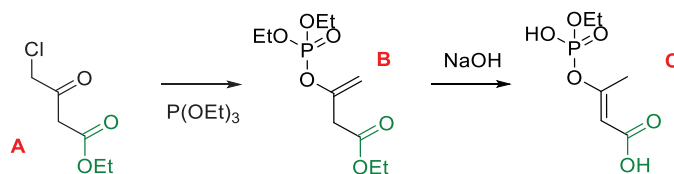


Figure 235 : Schéma de synthèse des matériaux greffés amidophosphate (Fonction de greffage en vert).

### 1. Synthèse du composé **B** :

Dans un tube adapté (G30) pour le micro-onde (Monowave 300 de chez Anton Paar), n mmol de chloroacétate d'éthyle et 10n mmol de triéthylphosphite sont ajoutés successivement. Le réacteur est ensuite chauffé sous micro-onde pendant 1 heure à 180°C. Le mélange est alors purifié par une distillation sous vide (Glass Oven B-585 Kugelrohr). Le composé **B** est obtenu sous la forme d'une huile légèrement colorée (rendement 90%)

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz)  $\delta$  (ppm): -7,1 ((EtO) $_2$ P=O).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm): 4,98 (m, 1H, H-CH=C), 4,65 (m, 1H, H-CH=C), 4,12, (m, 6H, O=P-O-CH $_2$ -CH $_3$  & CH $_2$ -CO $_2$ CH $_2$ -CH $_3$ ), 3,18 (s, 2H, CH $_2$ -COOEt), 1,37 (m, 6H, O=P-O-CH $_2$ -CH $_3$ ), 0,92 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7,1$  Hz, 3H, CH $_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm): 169,0 (CO), 148,5 (H $_2$ C=C), 100,9(H $_2$ C=C), 64,5 & 64,4 (P-O-CH $_2$ -CH $_3$ ), 62,3 (CO $_2$ CH $_2$ -CH $_3$ ), 40,9 (CH $_2$ -CO), 16,2 & 16,1 (P-O-CH $_2$ -CH $_3$ ), 13,7 (CO $_2$ CH $_2$ -CH $_3$ ).

### 2. Synthèse du composé **C** :

Dans un tube adapté (G30) pour le micro-onde (Monowave 300 de chez Anton Paar), de n mmol de l'intermédiaire (**B**) dans 20n mL d'éthanol, 4n mmol de soude et 0,5n ml d'eau sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 1 h 120°C. Le milieu est ensuite concentré sous pression réduite puis le résidu est repris dans un mélange H $_2$ O/HCl (1M) et à nouveau concentré sous pression réduite. Le résidu obtenu est alors dissout dans du dichlorométhane, filtré et concentré sous pression réduite. Le composé **C** est obtenu sous la forme d'un solide pâteux (rendement quantitatif)

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz)  $\delta$  (ppm): -3,5 ((EtO) $_2$ HP=O).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm): 4,98 (m, 1H, CH=CO $_2$ H), 4,12, (m, 2H, O=P-O-CH $_2$ -CH $_3$ ), 2,26 (s, 3H, CH $_3$ -C=C), 1,34 (m, 3H, O=P-O-CH $_2$ -CH $_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm): 174,7, 173,5 (CO & C=C(CH $_3$ )-OP), 90,8 (HC=C), 64,3 (P-O-CH $_2$ -CH $_3$ ), 19,7 (P-O-CH $_2$ -CH $_3$ ), 14,4 (CH $_3$ -C=C).

## Oxydes de phosphine amine (Opa)

Voir Réaction de Kabachnik-Fields dans la partie Matériaux

## Matériaux

### Couplage peptidique (Apo@D60, Opp@D60, Apa@D60)

Cette méthode est utilisée pour obtenir les matériaux Apo(A)@D60, Apo(D)@Cn@D60 (avec n = 1 à 4), Apo(E)@Cn@D60 (avec n = 1 à 4), Opp@D60 et Apa@D60.

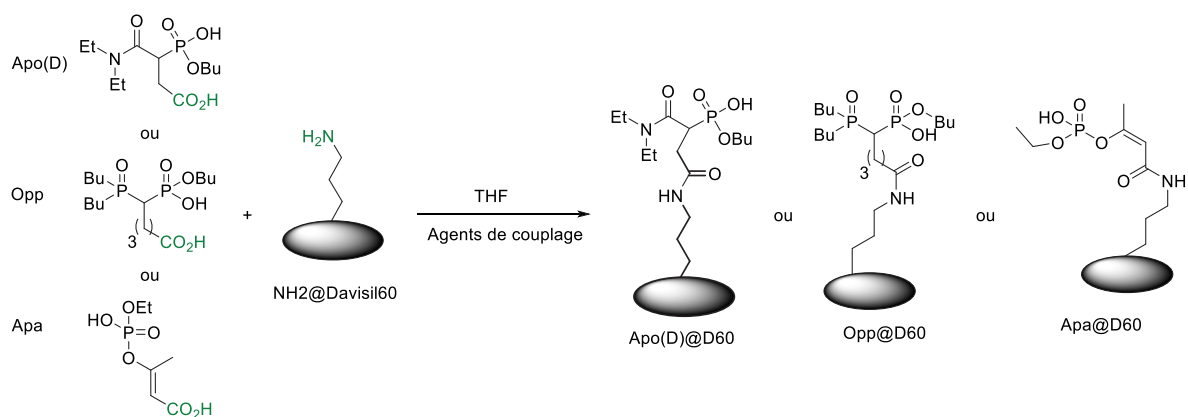


Figure 236 : Réaction de couplage peptidique pour le greffage de ligand organique sur silice.

### Exemple : synthèse d'Apo(D)@D60

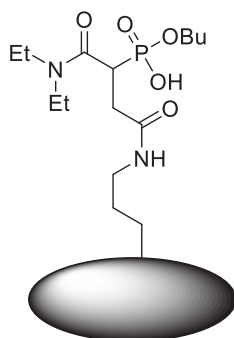


Figure 237 : Apo(D)@D60

L'Apo(D)@COOH (0,63 g, 2 mmol, 1 Eq) et 25 mL de THF sont introduit dans un flacon de 50 mL. La Dicyclohexylcarbodiimide (0,84 g, 4,1 mmol, 2 Eq), le 1-hydroxybenzotriazole (0,55 g, 4,1 mmol, 2 Eq) et la N, N-diisopropyléthylamine (1,05g, 8,1 mmol, 4 Eq) sont introduit. Enfin le matériau NH<sub>2</sub>@D60 (2,24g, 2 mmol<sub>NH<sub>2</sub></sub>, 1Eq) en suspension dans 20 mL de THF est ajouté. Le flacon est fermé hermétiquement et agité pendant 2 jours sous agitation non-intrusive. Le matériau obtenu est lavé au soxlet (1/1, dichlorométhane/THF) pendant 2 jours puis séché à l'étuve à 80°C pendant 2 jours. Le matériau Apo(D)@D60 est obtenu.



Le protocole pour obtenir les matériaux Apo(A)@NMe@D60 et Apo(D)C4NMe@D60 est identique mais la silice NH<sub>2</sub>@D60 est remplacée par une silice NHMe@D60.

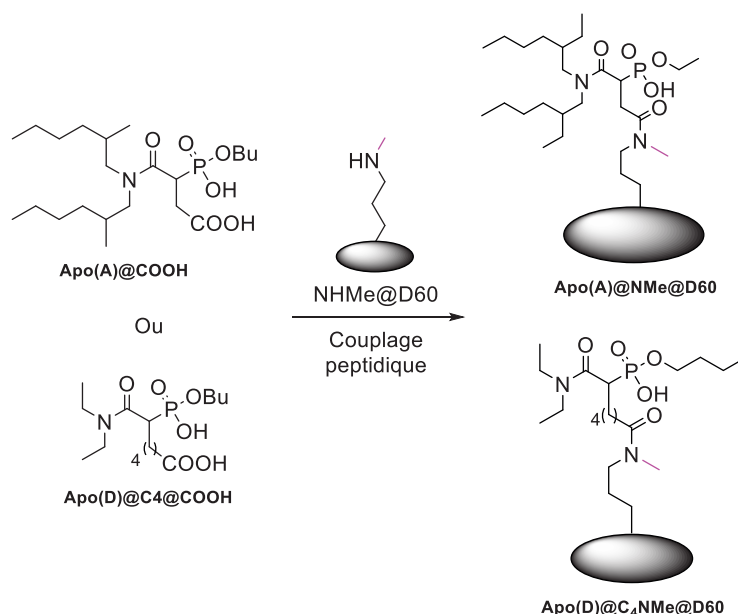


Figure 238 : Couplage peptidique des composés organiques Apo(A)@COOH et Apo(C)@C4@COOH pour la synthèse des matériaux destinés à l'étude de l'influence de la fonctionnalisation de l'amide de greffage sur les caractéristiques et les performances d'extraction des matériaux hybrides Apo.

## Réaction de Kabachnik–Fields (Opa@D60)

Cette méthode est utilisée pour obtenir le matériau Opa@D60.

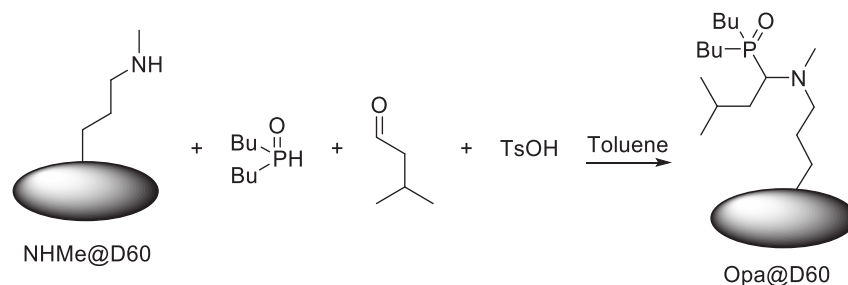


Figure 239 : Schéma de synthèse des matériaux greffés par des oxydes de phosphine amine

A une quantité de matériau aminé NHMe@D60 comportant  $n$  mmol de fonction amine de surface sont ajoutés  $1,2 n$  mmol de composé phosphorylée,  $1,2 n$  mmol d'aldéhyde,  $10 n$  ml de toluène (+50 ml pour remplir le dean stark) et environ 250 mg d'acide *p*-toluène sulfonique. Le mélange est port au reflux pendant 24 à 76 h. Le matériau est ensuite nettoyé au soxhlet (EtOH 48h) et mis à sécher à l'étuve.

## Adsorption (Apo/C8@D60 et Apo/LI@D60)

Cette méthode est utilisée pour obtenir les matériaux Apo(B)/C8@D60 et Apo(B)/LI@D60.

Un exemple est donné pour Apo(B)/C8@D60. La synthèse d'Apo(B)/LI@D60 est effectuée de la même façon en remplaçant C8@D60 par LI@D60.

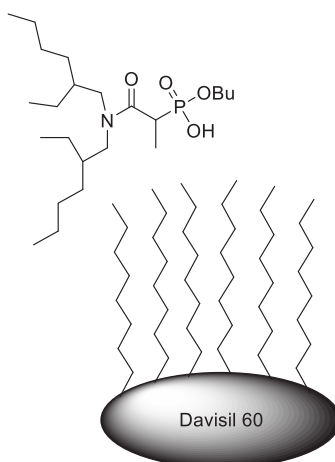
**Exemple : synthèse de Apo(B)/C8@D60**

Figure 240 : Apo(B)/C8@D60

Le matériau C8@D60 (0,734 g, 3,7 mmol) est introduit dans un ballon de 50 mL, 2,338 g d'Apo(B)@Me sont dissous dans 25 mL of dichlorométhane. 18,94 mL (1,77 g, 3,68 mmol) de ce mélange sont ajoutés dans le ballon. Le mélange est agité sous agitation non-intrusive pendant 10 min puis séché sous vide pendant 12h. Le matériau Apo(B)/C8@D60 est obtenu (8,4196 g).

**Co-condensation**Avec ligand DEPETEOS

Les matériaux synthétisés par cette methode sont « DEPETEOS, HCl », « DEPETEOS, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> », « DEPETEOS, HCl, U »

L'étape en rouge concerne uniquement la synthèse de « DEPETEOS, HCl, U ».

Le ligand DEPETEOS (3,28 g, 10 mmol) dissous dans 5 mL d'eau pure est introduit dans un flacon. **Le nitrate d'uranyle est ajouté (251 mg)** et le mélange est agité 16 heures à 35°C. Dans un autre flacon le P123 est introduit (2 g, 0,345 mmol) avec 15 mL d'eau pure et 60 mL de solution acide.

Pour « DEPETEOS, HCl » et « DEPETEOS, HCl, U » la solution acide est de l'acide chlorhydrique à 2 mol/L. Pour « DEPETEOS, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> » la solution est de l'acide sulfurique à 2 mol/L.

Le mélange est agité 16 heures à 35°C. Les deux solutions sont mises en contact par un ajout goutte à goutte pendant 1 heure. A l'issu de 2 heures d'agitation supplémentaires le TEOS (4,17 g, 20 mmol) et ajouté au goutte à goutte sur 24h sous agitation. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé en autoclave à 100°C pendant 24h. Après formation du solide une filtration est effectuée puis un lavage avec 3\*500 mL d'eau. Après séchage sous vide à 40°C le matériau obtenu est lavé au Soxlet avec un mélange EtOH/HCl 2M (9/1) et une quantité de 50 mL/g<sub>solide</sub>. Le reflux est fixé à 80°C pendant 24h. Enfin le matériau est séché sous vide à 40°C

Avec ligand DEAPTMOS

### Synthèse de « DEAPTMOS, HCl » :

4 g de P123 et du chlorure de potassium (8 g) sont dissous dans un mélange de 30 mL d'eau et 120 mL d'acide chlorhydrique à 2 mol/L. Le mélange est agité jusqu'à dissolution complète du P123. Le TEOS (8,5 g) est ajouté goutte à goutte pendant 1h puis l'agitation est maintenue 1h supplémentaire. Puis le DEAPTMOS (1,15 g) est introduit goutte à goutte rapidement. L'agitation est maintenue 24h le mélange réactionnel est chauffé en autoclave à 100°C pendant 24h. Après formation du solide une filtration est effectuée puis un lavage avec 3\*500 mL d'eau. Après séchage sous vide à 40°C le matériau obtenu est lavé au Soxlet avec un mélange EtOH/HCl 2M (9/1) et une quantité de 50 mL/g<sub>solide</sub>. Le reflux est fixé à 80°C pendant 24h. Enfin le matériau est séché sous vide à 40°C.

### Synthèse de « DEAPTMOS, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> » et « DEAPTMOS, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, U » :

L'étape en rouge concerne uniquement la synthèse de « DEAPTMOS, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, U »

4 g de P123 sont dissous dans 120 mL d'acide sulfurique à 2 mol/L, **0,69 mL de solution mère d'uranium (cf. Manuscrit paragraphe II.4.1) sont également ajoutés.** Le mélange est agité jusqu'à dissolution complète du P123. Le TEOS (8,5 g) est ajouté goutte à goutte pendant 1h puis l'agitation est maintenue 1h supplémentaire. Puis le DEAPTMOS (1,15 g) est introduit goutte à goutte rapidement. L'agitation est maintenue 24h le mélange réactionnel est chauffé en autoclave à 100°C pendant 24h. Après formation du solide une filtration est effectuée puis un lavage avec 3\*500 mL d'eau. Après séchage sous vide à 40°C le matériau obtenu est lavé au Soxlet avec un mélange EtOH/HCl 2M (9/1) et une quantité de 50 mL/g<sub>solide</sub>. Le reflux est fixé à 80°C pendant 24h. Enfin le matériau est séché sous vide à 40°C.

## Méthodes de caractérisation :

Les réactifs utilisés ont été achetés chez Sikémia, Spécific Polymers, Aldrich, Acros ou Alfa Aesar et utilisés sans purification. Les solvants ont été achetés chez Carlo Erba, Aldrich, Acros ou Alfa Aesar et les solvants anhydres chez Acros (acroseal). Les réactions sensibles à l'humidité ont été réalisées sous atmosphère inerte avec des solvants anhydres et une verrerie séchées sous vide.

Les réactions sont suivies par CCM (Merck TLC Silica Gel 60 F<sub>254</sub>) en utilisant différents révélateurs : l'acide phosphomolybdique (25 g / 500 ml d'éthanol).

Les purifications par colonnes chromatographiques ont été réalisées sur par Flash chromatographie Agela.

Les taux d'incorporation ont été évalués par analyse thermogravimétrique (Mettler Toledo). Environ exactement 20 mg de matériau sont laces dans un creuset en alumina, chauffée de 303 à 1273 K à 5 K·min<sup>-1</sup> sous flux d'air (30 ml·min<sup>-1</sup>).

Les analyses RMN liquide, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et <sup>31</sup>P, ont été réalisées sur un spectromètre Bruker 400 ultrashield VS. Les déplacements chimiques sont rapportés en partie par million (ppm) en utilisant la référence interne du solvant (CDCl<sub>3</sub> : 7,26 ppm <sup>1</sup>H ; 77,16 ppm <sup>13</sup>C).

Les analyses RMN liquide, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si et <sup>31</sup>P, ont été réalisées sur un spectromètre 400 MHz Bruker Avance, à la vitesse de rotation de 10 kHz. La triphényl phosphine a été utilisée comme étalon interne pour évaluer les concentrations en <sup>31</sup>P.

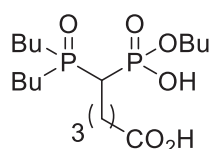
Les masses HRMS ont été obtenues par infusion directe ESI sur un système TSQ Quantum Access Max.

Les isothermes d'adsorption désorption d'azote ont été mesurées à  $-196^{\circ}\text{C}$  en utilisant un analyseur de surface et porosimétrie Novatouch Lx3 (Quantachrome). Les échantillons ont été dégazés à  $90^{\circ}\text{C}$  pendant 24h avant d'être immédiatement analysés. Les surfaces spécifiques ont été évaluées en utilisant la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET). Les tailles de pores ont été prises au maximum des distributions correspondantes, calculées selon la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), ainsi que le logiciel Quantachrome en utilisant un modèle DFT «  $\text{N}_2$  @ 77K on carbon (slit/cyl. pore)(QSDFT Equ. model) ».

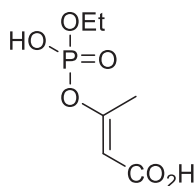


# Annexe 2 : Récapitulatif des molécules et des matériaux utilisés

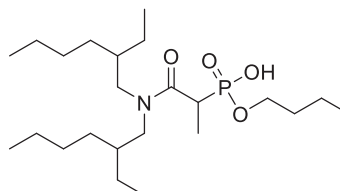
## MOLECULES ORGANIQUES



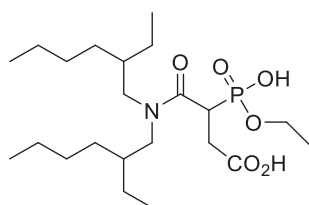
Opp@COOH



Apa@COOH

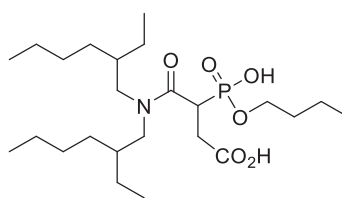


Apo(B)@Me



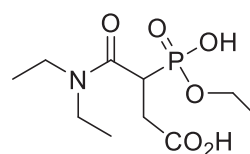
Apo(A)@COOH

Ou

Apo(A)@C<sub>1</sub>@COOH

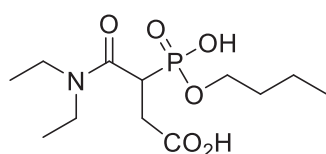
Apo(B)@COOH

Ou

Apo(B)@C<sub>1</sub>@COOH

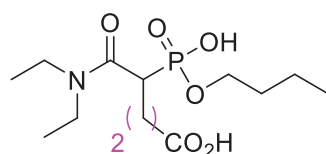
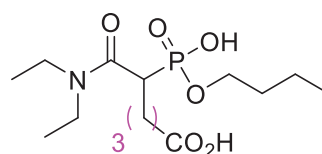
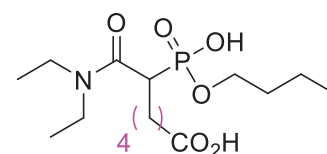
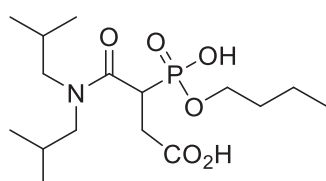
Apo(C)@COOH

Ou

Apo(C)@C<sub>1</sub>@COOH

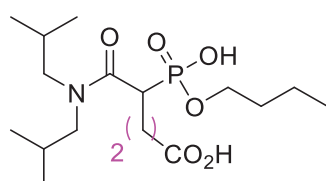
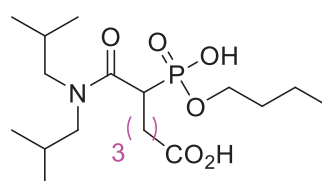
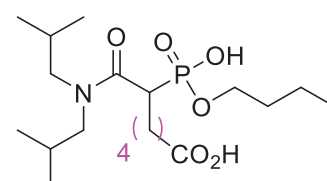
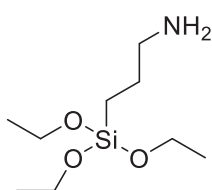
Apo(D)@COOH

Ou

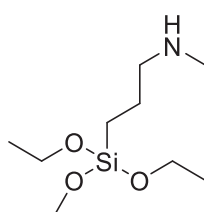
Apo(D)@C<sub>1</sub>@COOHApo(D)@C<sub>2</sub>@COOHApo(D)@C<sub>3</sub>@COOHApo(D)@C<sub>4</sub>@COOH

Apo(E)@COOH

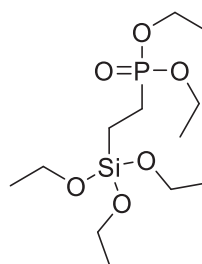
Ou

Apo(E)@C<sub>1</sub>@COOHApo(E)@C<sub>2</sub>@COOHApo(E)@C<sub>3</sub>@COOHApo(E)@C<sub>4</sub>@COOH

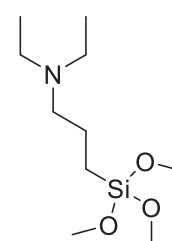
APTES



MAPTES

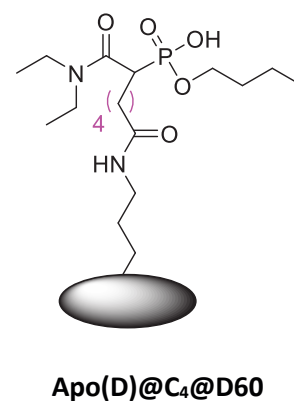
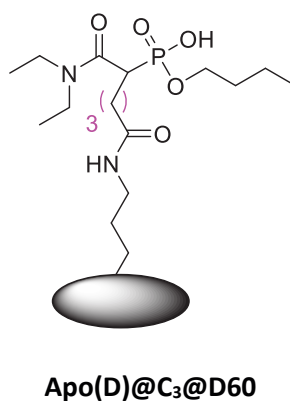
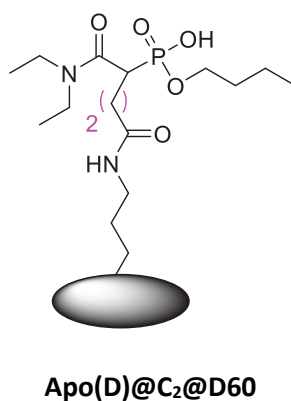
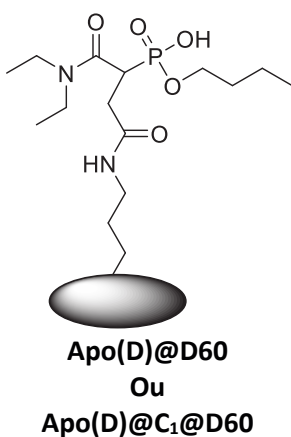
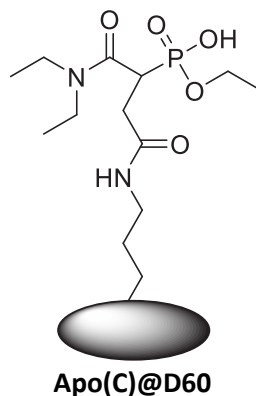
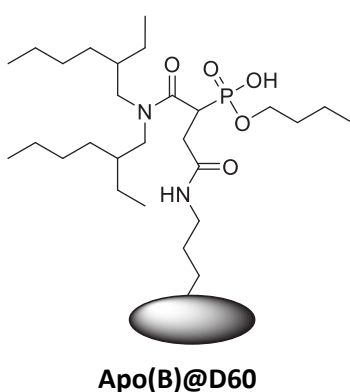
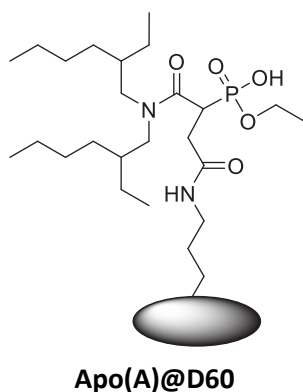
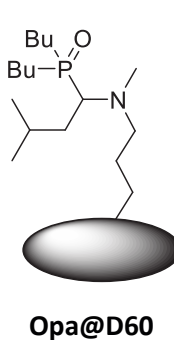
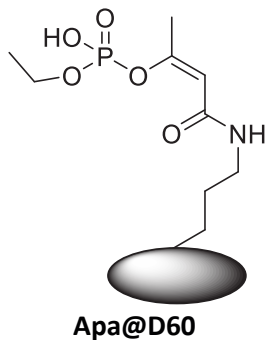
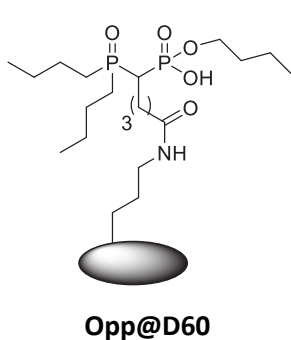
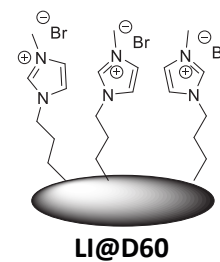
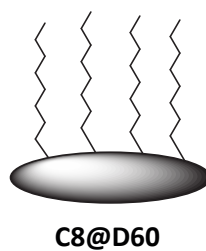
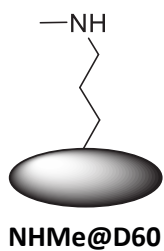
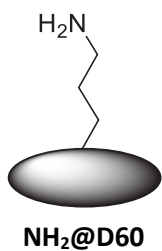


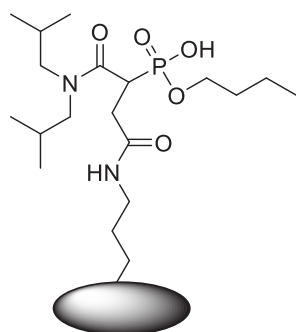
DEPTEOS



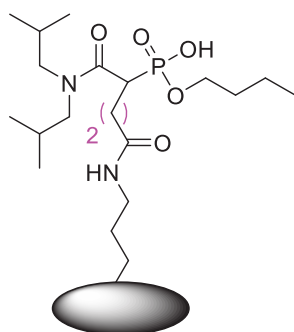
DEAPMTOS

MATERIAUX

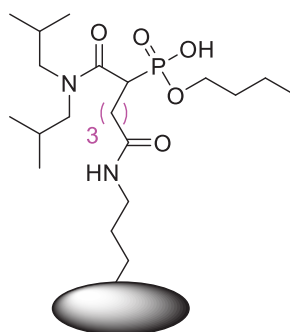




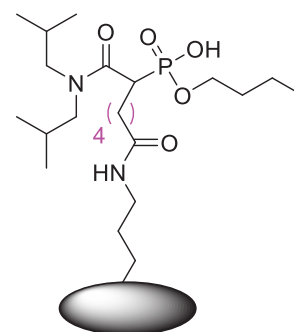
**Apo(E)@D60**  
Ou  
**Apo(E)@C<sub>1</sub>@D60**



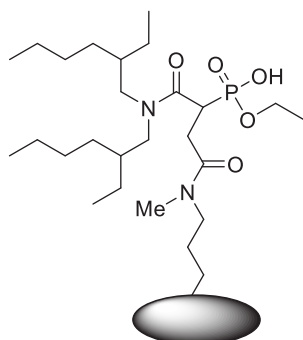
**Apo(E)@C<sub>2</sub>@D60**



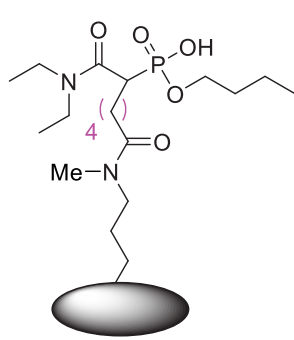
**Apo(E)@C<sub>3</sub>@D60**



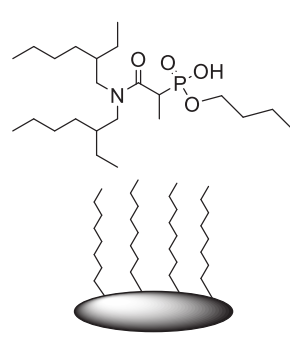
**Apo(E)@C<sub>4</sub>@D60**



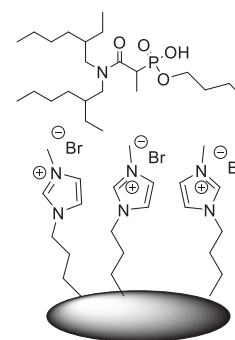
**Apo(A)@NMe@D60**



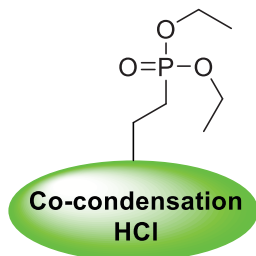
**Apo(D)@C<sub>4</sub>NMe@D60**



**Apo(B)/C<sub>8</sub>@D60**

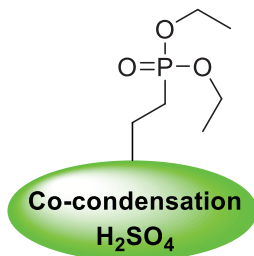


**Apo(B)/LI@D60**



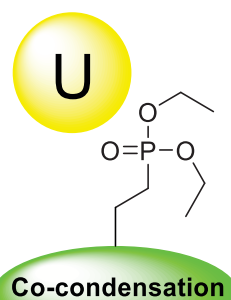
**Co-condensation  
HCl**

DEPETEOS, HCl



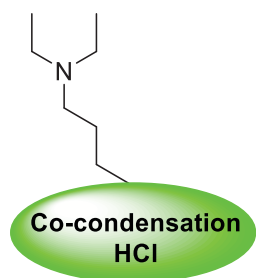
**Co-condensation  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

DEPETEOS, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



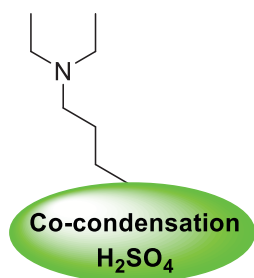
**Co-condensation  
HCl**

DEPETEOS, HCl, U



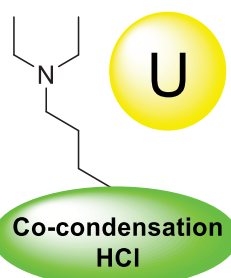
**Co-condensation  
HCl**

DEAPTOS, HCl



**Co-condensation  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

DEAPTOS, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



**Co-condensation  
HCl**

DEAPTOS, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, U