



(51) Classification internationale des brevets :
B01J 45/00 (2006.01) *B01J 20/28* (2006.01)
B01J 20/32 (2006.01) *C02F 101/00* (2006.01)
C22B 60/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/073429

(22) Date de dépôt international :
8 novembre 2013 (08.11.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
13 51639 25 février 2013 (25.02.2013) FR

(71) Déposants : COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25 rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3 rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR). UNIVERSITÉ MONTPELLIER 2 SCIENCES ET TECHNIQUES [FR/FR]; Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 05 (FR).

(72) Inventeurs : EL MOURABIT, Sabah; 6 Allée Pablo Neruda, F-84700 Sorgues (FR). GOETTMANN, Frédéric; Montée des Pins, F-30133 Les Angles (FR). TURGIS, Raphaël; 7 rue de vert bois, hameau de colombier, F-30200 Sabran (FR). GRANDJEAN, Agnès; Route d'Uzès, F-30330 Saint Marcel De Careiret (FR). ARRACHART, Guilhem; 619 route de St Genie de Comolas, F-30126 Saint-laurent-des Arbres (FR). PELLET-ROSTAING, Stéphane; 4 allée Marcel Achard, F-69100 Villeurbanne (FR).

(74) Mandataire : AHNER, Philippe; Brevaux, 95, rue d'Amsterdam, F-75378 Paris Cedex 8 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIAL OF USE FOR EXTRACTING URANIUM(VI) FROM AQUEOUS MEDIA CONTAINING PHOSPHORIC ACID, PROCESSES FOR PREPARING SAME AND USES THEREOF

(54) Titre : MATÉRIAU HYBRIDE ORGANIQUE-INORGANIQUE, UTILE POUR EXTRAIRE L'URANIUM(VI) DE MILIEUX AQUEUX COMPRENANT DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE, SES PROCÉDÉS DE PRÉPARATION ET SES UTILISATIONS

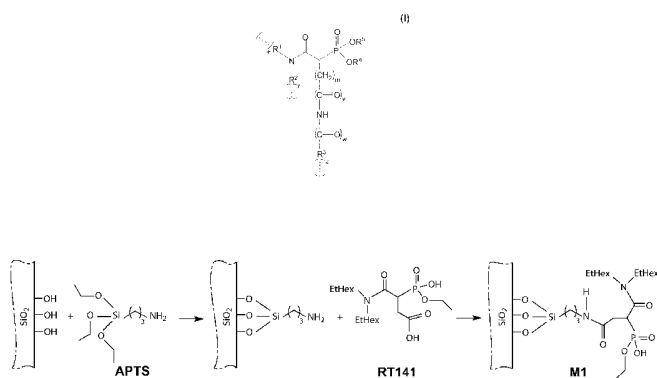


FIG. 1

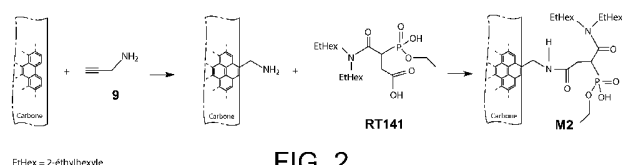


FIG. 2

(57) Abstract : The invention relates to an organic-inorganic hybrid material which comprises an inorganic solid substrate onto which are grafted organic molecules of general formula (I) hereinafter in which: x, y and z = 0 or 1, with at least one of x, y and z being other than 0; m = 1 to 6; v and w = 0 or 1, with v = 1 when w = 0, and v = 0 when w = 1; if x = 0, R¹ = H or a linear or branched, saturated or unsaturated C₁ to C₁₂ hydrocarbon-based group, whereas if x = 1, R¹ = a group bonded to the inorganic solid substrate by at least one covalent bond; if y = 0, R² = H or a linear or branched, saturated or unsaturated C₁ to C₁₂ hydrocarbon-based group, whereas if y = 1, R² = a group bonded to the inorganic solid substrate via at least one covalent bond; if z = 0, R³ = H or a linear or branched, saturated or unsaturated C₁ to C₁₂ hydrocarbon-based group, whereas if z = 1, R³ = a group bonded to the inorganic solid substrate via at least one covalent bond; R⁴ and R⁵ = H, a linear or branched, saturated or unsaturated C₂ to C₈ hydrocarbon-based group, or a monocyclic aromatic group. It also relates to processes for preparing this hybrid material and to the uses of said material for extracting uranium(VI) from an aqueous medium comprising phosphoric acid. Applications: treatment of natural phosphates.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

L'invention se rapporte à un matériau hybride organique-inorganique qui comprend un support solide inorganique sur lequel sont greffées des molécules organiques de formule générale (I) ci-après dans laquelle : x, y et z = 0 ou 1, avec l'un au moins de x, y et z différent de 0; m = 1 à 6; v et w = 0 ou 1, avec v = 1 quand w = 0, et v = 0 quand w = 1; si x = 0, R¹ = H ou un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₂, tandis que, si x = 1, R¹ = un groupe lié au support solide inorganique par au moins une liaison covalente; si y = 0, R² = H ou un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₂, tandis que, si y = 1, R² = un groupe lié au support solide inorganique par au moins une liaison covalente; si z = 0, R³ = H ou un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₂, tandis que, si z = 1, R³ = un groupe lié au support solide inorganique par au moins une liaison covalente; R⁴ et R⁵ = H, un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C₂ à C₈, ou un groupe aromatique monocyclique. Elle se rapporte aussi à des procédés permettant de préparer ce matériau hybride ainsi qu'aux utilisations dudit matériau pour extraire l'uranium (VI) d'un milieu aqueux comprenant de l'acide phosphorique. Applications : traitement des phosphates naturels.

**MATÉRIAU HYBRIDE ORGANIQUE-INORGANIQUE, UTILE POUR EXTRAIRE
L'URANIUM(VI) DE MILIEUX AQUEUX COMPRENANT DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE, SES
PROCÉDÉS DE PRÉPARATION ET SES UTILISATIONS**

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention se rapporte au domaine de l'extraction de l'uranium(VI) de milieux aqueux contenant de l'acide phosphorique.

10 Plus spécifiquement, l'invention se rapporte à un matériau hybride organique-inorganique qui permet d'extraire l'uranium(VI) présent dans un milieu aqueux comprenant de l'acide phosphorique et ce, à la fois très efficacement et avec une haute sélectivité vis-à-vis des autres cations métalliques susceptibles d'être présents dans ce milieu et, en particulier, vis-à-vis du fer(III).

15 Elle se rapporte aussi à des procédés qui permettent de préparer ce matériau hybride organique-inorganique.

Elle se rapporte également aux utilisations de ce matériau hybride organique-inorganique pour extraire l'uranium(VI) d'un milieu aqueux comprenant, outre cet uranium, de l'acide phosphorique tel qu'une solution issue de l'attaque d'un phosphate naturel par de l'acide sulfurique et ce, que ce soit en vue de valoriser ultérieurement cet uranium ou, au contraire, de le traiter comme un déchet.

20 L'invention trouve notamment application dans le traitement des phosphates naturels.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

25 Les phosphates naturels (ou minerais de phosphate), qui sont utilisés pour la fabrication de l'acide phosphorique et d'engrais, contiennent de l'uranium à des teneurs qui peuvent varier de quelques dizaines de ppm à plusieurs milliers de ppm ainsi que des quantités variables d'autres métaux.

L'uranium présent dans les phosphates naturels se retrouve presque intégralement dans les solutions aqueuses d'acide phosphorique qui sont issues de l'attaque sulfurique de ces phosphates.

Le potentiel de récupération de l'uranium contenu dans ces minerais de phosphate est de 14 000 tonnes/an, soit environ 25% de la production annuelle actuelle de l'uranium, ce qui représente une source d'approvisionnement en uranium non négligeable.

Aussi, de nombreuses équipes de recherche se sont-elles intéressées au problème de la récupération de l'uranium à partir d'une solution aqueuse d'acide phosphorique.

Trois principales techniques ont été proposées à ce jour, à savoir :

1°) l'extraction liquide-liquide, qui consiste à extraire l'uranium de la solution aqueuse d'acide phosphorique par mise en contact de cette solution aqueuse avec une solution organique qui comprend un ou plusieurs extractants spécifiques comme, par exemple, un mélange d'acide di-2-(éthylhexyl)phosphorique (ou HDEHP) et d'oxyde de trioctylphosphine (ou TOPO), en solution dans un diluant organique comme, par exemple, le *n*-dodécane. Cette technique est efficace et relativement simple à mettre en œuvre, ce qui fait qu'à ce jour, elle est la seule à avoir connu une application industrielle connue sous le nom de procédé URPHOS (cf., par exemple, Hurst et al., *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 1972, 11(1), 122-128, référence [1]). Toutefois, elle nécessite d'utiliser d'importants volumes de solutions organiques qu'il convient, après en avoir désextrait l'uranium pour le récupérer, de laver par différentes solutions aqueuses pour pouvoir les réutiliser, ce qui en fait une technique peu adaptée aux conditions climatiques arides qui règnent dans un certain nombre de régions à mines de phosphates naturels. En outre, se pose le problème d'une éventuelle contamination de l'uranium par des espèces chimiques issues des solutions organiques.

2°) la coprécipitation, qui consiste à former *in situ*, c'est-à-dire dans la solution aqueuse d'acide phosphorique, des particules solides qui comprennent l'uranium que l'on cherche à récupérer, par ajout d'une espèce chimique en solution puis, après décantation et filtration, à recueillir ces particules solides. Cette technique est efficace

mais elle est relativement onéreuse en raison des nombreux traitements auxquels les coprécipités doivent ensuite être soumis pour récupérer l'uranium seul.

3°) l'extraction solide-liquide, qui consiste à extraire l'uranium de la solution aqueuse d'acide phosphorique par mise en contact de cette solution aqueuse avec une résine formée d'un polymère organique insoluble dans l'eau qui comporte des groupes chimiques capables de retenir l'uranium soit par échange d'ions soit par complexation. Ont ainsi été proposées des résines porteuses de groupes aminophosphoniques, hydroxyphosphoniques, acides phosphoniques ou polyfonctionnels sulfonique/acide phosphonique (cf, par exemple, Gonzalez-Luque et Streat, *Hydrometallurgy* 1983, 11(2), 207-225, référence [2] ; Ketzinel, brevet US 4,599,221, référence [3] ; Kabay et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1998, 37(5), 1983-1990, référence [4]).

L'extraction solide-liquide présente l'avantage sur l'extraction liquide-liquide de ne pas utiliser de solutions organiques et donc d'être exempte des différents inconvénients liés à l'utilisation de ce type de solutions. Cependant, il s'avère que les applications des résines qui ont été proposées à ce jour pour extraire l'uranium d'une solution aqueuse d'acide phosphorique sont très limitées du fait que :

(1) la plupart de ces résines nécessite que l'uranium, qui est naturellement présent à l'état d'oxydation VI dans les solutions aqueuses d'acide phosphorique issues de l'attaque sulfurique des phosphates naturels, soit préalablement réduit à l'état d'oxydation IV ;

(2) leur aptitude à retenir de façon sélective l'uranium est généralement faible ; et

(3) elles ont tendance, de par leur nature organique, à gonfler et à flotter en milieu aqueux, ce qui est un frein à leur utilisation dans les équipements qui sont typiquement utilisés pour réaliser des extractions solide-liquide en continu tels que les lits fluidisés.

On connaît, par ailleurs, des matériaux à support solide inorganique, qui sont plus stables chimiquement que les matériaux à support solide organique et qui ont,

de ce fait, donné lieu récemment à un certain nombre de travaux quant à la possibilité de les utiliser pour extraire l'uranium de solutions aqueuses acides, typiquement nitriques.

Ont ainsi été notamment proposés :

- 5 – des matériaux à support inorganique fonctionnalisé par des molécules à groupes amines (Donia et al., *International Journal of Mineral Processing* 2011, 101(1-4), 81-88, référence [5] ; Sadeghi et al., *Microchemica Acta* 2012, 178(1-2), 89-97, référence [6]), ou imprégné de trioctylamine (Ahmed et al., *Hydrometallurgy* 2013, 134-135(0), 150-157, référence [7]) ; toutefois, ces matériaux s'avèrent ne pas être sélectifs pour l'uranium vis-à-vis des autres cations métalliques ;
- 10 – des matériaux à support inorganique fonctionnalisé par des molécules à groupes phosphorés : par exemple, Lebed et al. (*Chemistry of Materials* 2012, 24(21), 4166-4176, référence [8]) ont proposé une silice mésoporeuse fonctionnalisée par des groupes diéthylphosphonate éthyltriéthoxysilane à la surface des pores de cette silice, tandis que Yuan et al. (*Dalton Transactions* 2011, 40(28), 7446-7453, référence [9])
15 ont proposé une silice mésoporeuse fonctionnalisée par des groupes diéthylphosphatoéthyltriéthoxysilane ; toutefois, outre que les essais d'extraction décrits dans ces deux références sont réalisés sans ions en compétition, leurs résultats montrent une faible performance des matériaux à pH 2 ; et
- 20 – des matériaux à support inorganique fonctionnalisé par des molécules de type glycinyllurée, salicylamide, acétamide phosphonate (Fryxell et al., *Environmental Science & Technology* 2005, 39(5), 1324-1331, référence [10]) ou encore dihydroimidazole (Yuan et al., *Journal of Materials Chemistry* 2012, 22(33), 17019-17026, référence [11]) ; toutefois, les essais d'extraction décrits dans ces références sont peu concluants, soit parce que l'extraction de l'uranium est très faible voire nulle à des pH de
25 l'ordre de 2, soit parce que la sélectivité de l'extraction de l'uranium est peu sélective, notamment vis-à-vis du fer (référence [10]).

Les Inventeurs se sont donc fixé pour but de fournir de nouveaux matériaux qui permettent d'extraire, par la technique d'extraction solide-liquide, l'uranium(VI) présent dans un milieu aqueux comprenant de l'acide phosphorique et qui

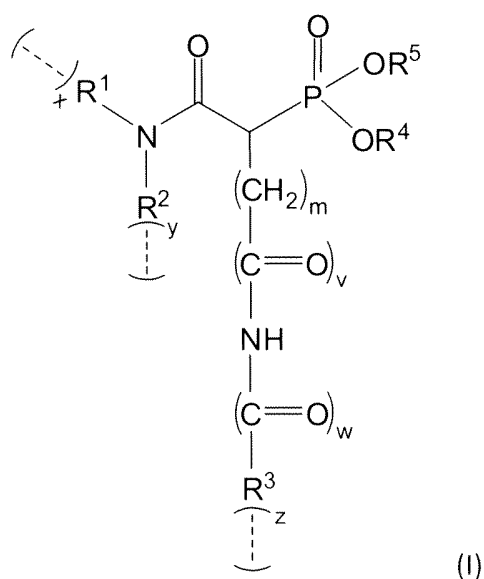
soient, d'une manière générale, dépourvus des inconvénients que présentent les matériaux solides proposés jusqu'à présent pour la mise en œuvre de cette technique.

Plus spécifiquement, les Inventeurs se sont fixé pour but que ces nouveaux matériaux permettent d'extraire l'uranium(VI) d'un milieu aqueux comprenant de l'acide phosphorique très efficacement et avec une haute sélectivité vis-à-vis des autres cations métalliques susceptibles d'être présents dans cette solution et, en particulier, vis-à-vis du fer(III) et ce, sans qu'il soit nécessaire de soumettre préalablement cet uranium à un quelconque traitement de réduction.

Ils se sont également fixé pour but que ces nouveaux matériaux soient stables en milieu aqueux et que leur préparation soit relativement simple à mettre en œuvre, notamment parce qu'elle ne fait appel qu'à des réactions qui sont classiquement mises en œuvre dans le domaine de la chimie de synthèse.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ces buts et d'autres encore sont atteints par l'invention qui propose en premier lieu un matériau hybride organique-inorganique, lequel comprend un support solide inorganique sur lequel est greffée de façon covalente une pluralité de molécules organiques répondant à la formule générale (I) ci-après :



dans laquelle :

x, y et z sont égaux à 0 ou 1, à la condition toutefois que l'un au moins de x, y et z soit égal à 1 ;

m est un nombre entier allant de 1 à 6 ;

5 v et w sont égaux à 0 ou 1, à la condition toutefois que v soit égal à 1 quand w est égal à 0 et que v soit égal à 0 quand w est égal à 1 ;

si x est égal à 0, R^1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, tandis que, si x est égal à 1, R^1 représente un groupe lié au support solide inorganique par au moins une liaison covalente (matérialisée par le trait en pointillés) ;

si y est égal à 0, R^2 représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, tandis que, si y est égal à 1, R^2 représente un groupe lié au support solide inorganique par au moins une liaison covalente (matérialisée par le trait en pointillés) ;

15 si z est égal à 0, R^3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, tandis que, si z est égal à 1, R^3 représente un groupe lié au support solide inorganique par au moins une liaison covalente (matérialisée par le trait en pointillés) ;

R^4 et R^5 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 8 atomes de carbone, ou un groupe aromatique monocyclique.

Ainsi, le matériau hybride organique-inorganique selon l'invention comprend un support solide de nature inorganique (qui est donc chimiquement plus stable que ne le sont typiquement les supports organiques), sur lequel sont fixées de façon covalente des molécules qui, elles, sont de nature organique et comprennent un motif diamidophosphonate qui est capable de complexer l'uranium(VI) lorsque celui-ci est présent dans un milieu aqueux comprenant de l'acide phosphorique et de le retenir par ce mécanisme de complexation.

Dans le cadre de la présente invention, on considère comme
30 « *inorganique* », tout élément (composé, matériau, etc.) qui est susceptible de se

décomposer à une température supérieure à 800°C, tandis que l'on considère comme « *organique* », tout élément qui est susceptible de se décomposer à une température inférieure ou égale à 800°C.

On entend par « *groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone* », tout groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, à chaîne linéaire ou ramifiée, qui comprend au moins 1 atome de carbone mais qui ne comprend pas plus de 12 atomes de carbone. Un tel groupe peut donc comprendre 1 atome de carbone, 2 atomes de carbone, 3 atomes de carbone, 4 atomes de carbone, etc., jusqu'à 12 atomes de carbone compris.

De manière analogue, on entend par « *groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 8 atomes de carbone* », tout groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, à chaîne linéaire ou ramifiée, qui comprend au moins 2 atomes de carbone mais qui ne comprend pas plus de 8 atomes de carbone. Un tel groupe peut donc comprendre 2 atomes de carbone, 3 atomes de carbone, 4 atomes de carbone, etc., jusqu'à 8 atomes de carbone compris.

On entend par « *groupe aromatique monocyclique* », tout groupe à un seul cycle et dont le cycle répond à la règle d'aromaticité de Hückel et présente donc un nombre d'électrons π délocalisés égal à $4n + 2$, par exemple un groupe phényle ou benzyle.

Conformément à l'invention, le support solide inorganique peut être constitué par tout matériau solide inorganique sur lequel il est possible de fixer de manière covalente des molécules organiques par une ou plusieurs réactions chimiques.

Ainsi, le support solide inorganique peut notamment être à base (1) d'un oxyde métallique et, en particulier, d'un oxyde de métal de transition comme un oxyde de titane ou un oxyde de zirconium (ou zircone), un oxyde de métal pauvre comme un oxyde d'aluminium (ou alumine), un oxyde de métalloïde comme un oxyde de silicium (ou silice), un verre de silice ou un oxyde de germanium, (2) d'un oxyde mixte métallique comme un aluminosilicate, un verre aluminosilicaté, un silicate de zirconium, un silicate d'étain ou un silicate de cérium, (3) un mélange d'oxydes métalliques comme un borosilicate ou un verre borosilicaté, ou (4) de carbone (graphite, fullerènes dont les

nanotubes, carbone mésoporeux, ...), et se présenter sous une grande diversité de formes (particules, granulés, billes, membranes, fibres, feutres, ...), de tailles (nano-, micro- ou macroscopiques) et de structures (poreuses ou non, à pores interconnectés ou non, ordonnées ou non, ...).

5 Toutefois, afin d'optimiser les performances d'extraction du matériau hybride organique-inorganique selon l'invention, on préfère que le support solide inorganique présente (après greffage des molécules organiques) une surface spécifique supérieure ou égale à 100 m²/g (telle que déterminée par adsorption-désorption de gaz avec la méthode BET), ce qui est rendu possible par l'utilisation d'un matériau poreux.

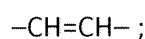
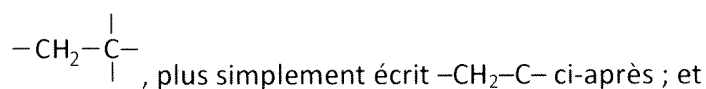
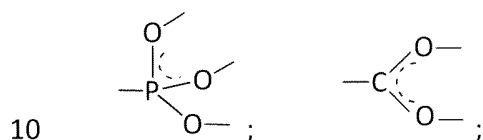
10 Ce matériau poreux peut être un matériau microporeux, c'est-à-dire d'un matériau dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm (conformément à la définition de l'International Union of Pure and Applied Chemistry), un matériau mésoporeux, c'est-à-dire d'un matériau dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm (également selon la définition de l'IUPAC), un matériau macroporeux, c'est-à-dire
15 un matériau dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm (toujours selon la définition de l'IUPAC), ou encore un matériau à double porosité, par exemple à la fois mésoporeux et macroporeux, voire à triple porosité. Il peut, par ailleurs, être ordonné ou désordonné.

 À titre d'exemples non-limitatifs de matériaux susceptibles de convenir,
20 on peut notamment citer les silices mésoporeuses ordonnées telle que les silices de type MCM et SBA, les silices poreuses désordonnées telles que les verres de silice poreux du type VYCOR™ (disponibles notamment auprès de la société Corning), les oxydes de titane mésoporeux, les zircons mésoporeux, les carbones poreux ordonnés tels que les carbones mésoporeux de type CMK et les nanotubes de carbone, et les carbones poreux
25 désordonnés tels que les charbons actifs.

 De préférence, le support solide inorganique est constitué d'un matériau mésoporeux ou macroporeux et est, en particulier, choisi parmi les silices mésoporeuses, les oxydes de titane mésoporeux, les zircons mésoporeux et les carbones mésoporeux.

Parmi ces matériaux, les silices mésoporeuses et les carbones mésoporeux sont tout particulièrement préférés, en particulier les silices mésoporeuses ordonnées de type SBA et les carbones mésoporeux ordonnés de type CMK.

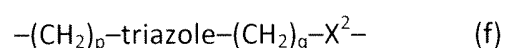
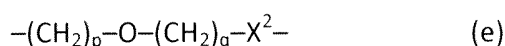
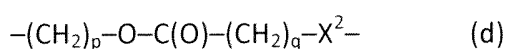
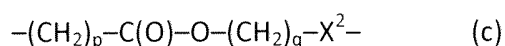
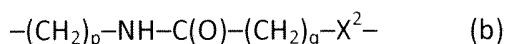
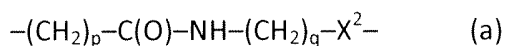
Conformément à l'invention, les molécules organiques peuvent être greffées sur le support solide inorganique par l'intermédiaire de R^3 , auquel cas R^3 représente, de préférence, un groupe de formule $-(CH_2)_q-X^1-$ dans laquelle q est un nombre entier allant de 0 à 12, tandis que X^1 représente un groupe choisi parmi les groupes :



en fonction de la nature du support solide inorganique.

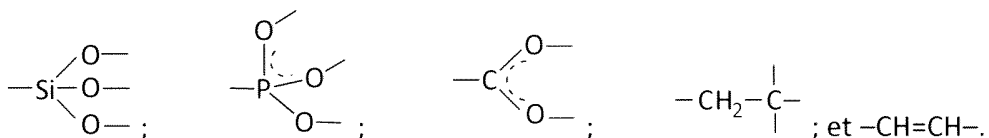
Il doit bien être compris que, lorsque R^3 représente un groupe de formule $-(CH_2)_q-X^1-$, la ou les liaisons covalentes entre R^3 et le support solide inorganique est (sont) assurée(s) par le groupe $-X^1-$ et non par le groupe $-(CH_2)_q-$.

En variante ou complémentaiement, les molécules organiques peuvent également être greffées au support solide inorganique par l'intermédiaire de l'un au moins de R^1 et R^2 , auquel cas R^1 et/ou R^2 représente(nt), de préférence, un groupe de formule (a), (b), (c), (d), (e), (f) ou (g) ci-après :





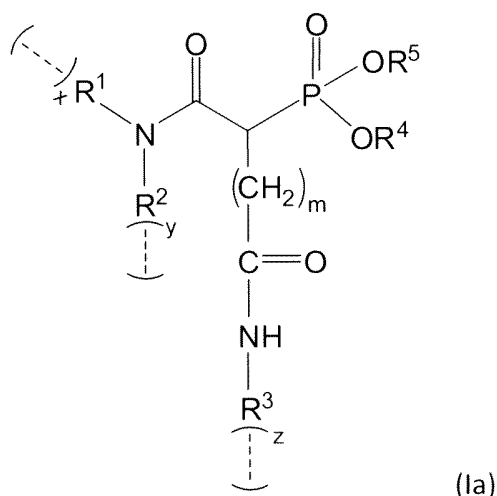
dans laquelle p est un nombre entier allant de 1 à 6, q est un nombre entier allant de 0 à 12, tandis que X^2 représente un groupe choisi parmi les groupes :



5 Là également, il doit bien être compris que, lorsque R^1 et/ou R^2 représente(nt) un groupe de formule (a), (b), (c), (d), (e), (f) ou (g) ci-avant, la ou les liaisons covalentes existant entre R^1 et/ou R^2 d'une part, et le support solide inorganique d'autre part, est (sont) assurée(s) par le groupe $-\text{X}^2-$ et non par le groupe $-(\text{CH}_2)_p-$.

10 Dans le cas où les molécules organiques sont greffées sur le support solide inorganique à la fois par l'intermédiaire de R^3 et par l'intermédiaire de l'un au moins de R^1 et R^2 , alors X^1 (qui appartient à R^3) est, de préférence, identique à X^2 (qui appartient à R^1 et/ou R^2). Ainsi, par exemple, si R^3 représente un groupe $-(\text{CH}_2)_q-\text{SiO}_3-$, alors R^1 et/ou R^2 peut (peuvent) répondre à l'une quelconque des formules (a) à (g) ci-avant mais dans laquelle X^2 représente préférentiellement un groupe $-\text{SiO}_3-$. De manière
15 similaire, si R^3 représente un groupe $-(\text{CH}_2)_q-\text{CH}_2-\text{C}-$, alors R^1 et/ou R^2 peut (peuvent) répondre à l'une quelconque des formules (a) à (g) ci-avant mais dans laquelle X^2 représente préférentiellement un groupe $-\text{CH}_2-\text{C}-$.

20 Conformément à l'invention, les molécules organiques répondent, de préférence, à la formule générale (I) ci-avant dans laquelle v est égal à 1, w est égal à 0, auquel cas ces molécules organiques répondent à la formule particulière (Ia) ci-après :



dans laquelle x , y , z , m , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 et R^5 ont la même signification que précédemment.

Plus encore, on préfère les molécules de formule particulière (Ia) ci-avant dans laquelle x et y valent 0, R^1 et R^2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; z vaut 1 et R^3 représente un groupe lié au support solide inorganique par au moins une liaison covalente, tandis que R^4 et R^5 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 8 atomes de carbone.

Avantageusement, R^1 et R^2 sont identiques entre eux et représentent un groupe alkyle ramifié, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone, le groupe 2-éthylhexyle étant tout particulièrement préféré.

Quant à R^4 et R^5 , ils représentent préférentiellement, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 4 atomes de carbone tel qu'un groupe éthyle, *n*-propyle, isopropyle, *n*-butyle, *sec*-butyle, isobutyle ou *tert*-butyle, les groupes éthyle et *n*-butyle étant, parmi ces groupes alkyles, tout particulièrement préférés.

Selon une disposition particulièrement préférée, le support solide inorganique est à base d'un oxyde métallique, d'un oxyde mixte métallique ou d'un mélange d'oxydes métalliques, auquel cas R^3 représente un groupe de formule $-(CH_2)_q-SiO_3-$ dans laquelle q vaut de 1 à 5.

En variante, le support solide inorganique est à base de carbone, auquel cas R^3 représente un groupe de formule $-(CH_2)_q-CH_2-C-$ dans laquelle q vaut de 0 à 5.

Conformément à l'invention, le greffage covalent des molécules organiques sur le support solide inorganique peut être obtenu par un procédé en une seule étape, qui consiste à faire réagir une ou plusieurs fonctions réactives F1 appartenant au support solide inorganique avec une ou plusieurs fonctions réactives F2 d'un composé organique qui comprend, outre ces fonctions réactives F2, le motif complexant diamidophosphonate, de manière à obtenir la fixation covalente de ce composé organique sur le support solide inorganique par réaction des fonctions réactives F1 et F2 entre elles. Dans ce cas, les molécules organiques de formule générale (I) ci-avant correspondent à ce qui subsiste du composé organique après que les fonctions réactives F1 et F2 ont réagi ensemble.

Ainsi, par exemple, dans le cas où le support solide inorganique est à base de silice, le greffage covalent des molécules organiques sur le support solide inorganique peut être obtenu en faisant réagir des fonctions silanols ($-SiOH$) de la silice avec une fonction trialkoxysilane (par exemple, triméthoxy-, triéthoxy- ou tripropoxysilane) d'un composé organique qui comprend aussi le motif complexant diamidophosphonate.

En variante, le greffage des molécules organiques sur le support solide inorganique peut être obtenu par un procédé en deux étapes, qui consiste :

- à faire réagir tout d'abord une ou plusieurs fonctions réactives F1 appartenant au support solide inorganique avec une ou plusieurs fonctions réactives F2 d'un premier composé organique, qui comprend deux types différents de fonctions réactives, respectivement F2 et F3, de manière à obtenir la fixation covalente du premier composé organique sur le support solide inorganique par réaction desdites fonctions réactives F1 et F2 entre elles et la fonctionnalisation du support solide inorganique avec la ou les fonctions réactives F3 ; puis

- à faire réagir ensuite cette ou ces fonctions réactives F3 avec une ou plusieurs fonctions réactives F4 appartenant à un deuxième composé organique qui comprend, outre ces fonctions réactives F4, le motif complexant diamidophosphonate, de

manière à obtenir la fixation covalente du deuxième composé organique sur le premier par réaction desdites fonctions réactives F3 et F4 entre elles. Dans ce cas, les molécules organiques de formule générale (I) ci-avant correspondent à l'ensemble moléculaire formé par ce qui subsiste des premier et deuxième composés organiques après que les
5 fonctions réactives F1 et F2, puis F3 et F4 ont réagi ensemble.

Cette deuxième façon de procéder est bien adaptée au greffage de molécules organiques sur des supports solides inorganiques à base d'un ou plusieurs oxydes métalliques ou de carbone et sera donc privilégiée pour ce type de supports.

Ainsi, par exemple, dans le cas où le support solide inorganique est à
10 base de silice, le greffage covalent des molécules organiques sur le support solide inorganique peut être obtenu en faisant réagir tout d'abord des fonctions silanols ($-\text{SiOH}$) de la silice avec une fonction trialcoxysilane d'un premier composé organique qui comprend aussi une fonction amine, puis en faisant réagir cette fonction amine avec une fonction acide carboxylique d'un deuxième composé organique qui comprend aussi le
15 motif complexant diamidophosphonate.

Le matériau hybride organique-inorganique selon l'invention présente une affinité et une sélectivité particulièrement élevées pour l'uranium(VI) lorsqu'il est présent dans un milieu aqueux comprenant de l'acide phosphorique.

Aussi, l'invention a-t-elle également pour objet l'utilisation d'un
20 matériau hybride organique-inorganique tel que précédemment défini pour extraire l'uranium(VI) d'un milieu aqueux comprenant de l'acide phosphorique et dans lequel cet uranium est présent.

Conformément à l'invention, ce milieu aqueux peut comprendre de l'acide phosphorique dans une très grande gamme de concentrations et, en particulier,
25 de 0,01 à 9 mol/L d'acide phosphorique.

Un tel milieu aqueux peut notamment être une solution aqueuse résultant de l'attaque d'un phosphate naturel par de l'acide sulfurique.

L'extraction de l'uranium(VI) d'un milieu aqueux au moyen d'un matériau hybride organique-inorganique est extrêmement simple à mettre en œuvre
30 puisqu'il suffit de mettre ce matériau en contact avec le milieu aqueux, par exemple dans

un réacteur sous agitation ou dans une colonne, pendant un temps suffisant pour permettre à l'uranium(VI) d'être complexé par le matériau, puis de séparer ce dernier du milieu aqueux. Typiquement, on utilisera de 0,01 à 1 L de solution aqueuse pour 0,05 à 5 kg de matériau.

5 Selon l'objectif dans lequel on extrait l'uranium(VI) du milieu aqueux (récupération de l'uranium en vue de sa valorisation ou épuration du milieu aqueux en uranium), il est ensuite possible soit de désextraire l'uranium(VI) du matériau hybride organique-inorganique, par exemple au moyen d'une solution aqueuse basique du type solution aqueuse de potasse, pour le récupérer en vue de le valoriser, soit de traiter le
10 matériau hybride organique-inorganique comme un déchet.

Aussi, l'invention a-t-elle également pour objet un procédé de récupération de l'uranium(VI) présent dans un milieu aqueux comprenant de l'acide phosphorique, lequel procédé comprend :

a) l'extraction de l'uranium(VI) du milieu aqueux, par mise en contact
15 de ce milieu aqueux avec un matériau hybride organique-inorganique tel que précédemment défini, puis séparation du milieu aqueux et du matériau hybride organique-inorganique ; et

b) la désextraction de l'uranium(VI) du matériau hybride organique-inorganique obtenu à l'issue de l'étape a) par mise en contact du matériau hybride
20 organique-inorganique avec une solution aqueuse basique, par exemple une solution aqueuse de potasse, puis séparation du matériau hybride organique-inorganique et de la solution aqueuse basique.

Dans ce procédé, le milieu aqueux comprenant de l'acide phosphorique, qui est utilisé à l'étape a), est avantageusement une solution aqueuse résultant de
25 l'attaque d'un phosphate naturel par de l'acide sulfurique.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture du complément de description qui suit, qui se rapporte à des exemples de préparation de matériaux hybrides organiques-inorganiques selon l'invention ainsi qu'à des exemples de démonstration des propriétés de ces matériaux.

Bien entendu, ces exemples ne sont donnés qu'à titre d'illustrations de l'objet de l'invention et ne constituent en aucun cas une limitation de cet objet.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 illustre schématiquement la préparation d'un premier matériau hybride organique-inorganique selon l'invention, dans lequel le support solide inorganique est une silice mésoporeuse et dans lequel les molécules organiques répondent à la formule générale (I) ci-avant dans laquelle R^1 et R^2 représentent tous deux un groupe 2-éthylhexyle, R^3 représente un groupe $-(CH_2)_3-SiO_3-$, R^4 représente un groupe éthyle, tandis que R^5 représente un atome d'hydrogène.

La figure 2 illustre schématiquement la préparation d'un deuxième matériau hybride organique-inorganique selon l'invention dans lequel le support solide inorganique est un carbone mésoporeux et dans lequel les molécules organiques répondent à la formule générale (I) ci-avant dans laquelle R^1 et R^2 représentent tous deux un groupe 2-éthylhexyle, R^3 représente un groupe $-CH_2-C-$, R^4 représente un groupe éthyle, tandis que R^5 représente un atome d'hydrogène.

La figure 3 illustre schématiquement les schémas réactionnels de la synthèse de composés organiques utiles pour la préparation des matériaux hybrides organique-inorganique montrés sur les figures 1 et 2.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

EXEMPLE 1 : PRÉPARATION D'UN PREMIER MATÉRIAU HYBRIDE ORGANIQUE-INORGANIQUE SELON L'INVENTION

On prépare un premier matériau hybride organique-inorganique selon l'invention, dénommé ci-après matériau M1, qui comprend une silice mésoporeuse à structure périodique hexagonale, de type SBA-15, sur laquelle sont greffées des molécules organiques répondant à la formule générale(I) ci-avant dans laquelle :

- m vaut 1 ;
- v vaut 1 (et donc w vaut 0) ;
- R^1 et R^2 représentent tous deux un groupe 2-éthylhexyle,

- R^3 représente un groupe $-(CH_2)_3-SiO_3-$,
- R^4 représente un groupe éthyle, tandis que
- R^5 représente un atome d'hydrogène.

Ce matériau hybride organique-inorganique est préparé par le procédé illustré sur la figure 1, qui comprend :

(1) la fonctionnalisation de la silice mésoporeuse avec des fonctions amines, que l'on réalise par une réaction de silanisation, c'est-à-dire en faisant réagir des fonctions silanols ($Si-OH$) de cette silice avec les fonctions éthoxysilanes du 3-aminopropyltriéthoxysilane (disponible commercialement), noté APTS sur la figure 1 ;

(2) le greffage de l'acide 3-(*N,N*-di(2-éthylhexyl)carbamoyl)-3-(éthoxy)-hydroxyphosphono)propanoïque, ou composé RT141, sur les fonctions amines de la silice ainsi fonctionnalisée, que l'on réalise par un couplage peptidique, c'est-à-dire en faisant réagir lesdites fonctions amines avec les fonctions acides carboxyliques de ce composé.

1.1 - Synthèse de la silice mésoporeuse

La silice mésoporeuse est synthétisée en suivant un protocole opératoire identique à celui décrit par Zhao et *al.* dans *Science* 1998, 279, 548-552, référence [12]. Elle présente des pores de 9,1 nm de diamètre (tel que déterminé selon la méthode BJH) et une surface spécifique BET de $800 \text{ m}^2/\text{g}$ (telle que déterminée par adsorption-désorption d'azote).

1.2 - Fonctionnalisation de la silice mésoporeuse

Après activation (c'est-à-dire chauffage sous vide à 130°C pendant 24 heures), la silice mésoporeuse (1,8 g) est mise en suspension dans une solution contenant 0,5 g de 3-aminopropyltriéthoxysilane dans 20 mL de toluène. Le mélange est chauffé à 90°C pendant 48 heures sous azote, puis filtré et lavé à l'acétone avant d'être traité à l'acétone au soxhlet pendant 48 heures. L'aminosilice ainsi obtenue est séchée à l'étuve (80°C) pendant 20 heures.

Ses caractéristiques physico-chimiques sont les suivantes :

- diamètre des pores (méthode BJH) : 8,4 nm ;

- surface spécifique BET (adsorption-désorption d'azote) : 460 m²/g ;
- perte de masse (analyse ATG) : 9% ;
- analyse élémentaire trouvée : C : 5,0%, N : 1,7%, P : 0% ;
- quantité de fonctions amines greffées : 1,4 mmol/g de silice

5 mésoporeuse.

1.3 - Synthèse du composé RT141

Le composé RT141 est synthétisé en utilisant le schéma réactionnel comprenant les étapes A, B, C et D qui est illustré sur la figure 3.

10 Comme visible sur cette figure, cette synthèse consiste à faire réagir dans une première étape, notée A, de la 2,2'-diéthylhexylamine, notée 1, avec du chlorure de chloroacétyle, noté 2, pour obtenir le 2-chloro-*N,N*-diéthylhexylacétamide, noté 3 sur cette figure.

15 Pour ce faire, on ajoute sous agitation, à une solution de 2,2'-diéthylhexylamine à 0,7 mol/L dans le dichlorométhane, du carbonate de potassium (2 équ.). On refroidit la suspension ainsi obtenue à 0°C et on lui ajoute goutte à goutte le chlorure de chloroacétyle (1,5 équ.). On laisse le mélange revenir à la température ambiante. Une fois l'amine consommée (ce que l'on vérifie par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant de l'acétate d'éthyle comme éluant et de la ninhydrine comme révélateur), on ajoute goutte à goutte 4 équivalents d'eau au mélange, ce qui produit une effervescence.

20 Lorsque cette effervescence est terminée, on ajoute à ce mélange une quantité d'eau égale à la moitié du volume de dichlorométhane ayant été utilisé pour dissoudre l'amine. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 15 minutes. Les phases aqueuse et organique sont ensuite séparées et la phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée et concentrée. On obtient ainsi le composé attendu (Rdt : 97%) dont les caractérisations par

25 RMN ¹H et ¹³C sont données ci-après.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0,85 – 0,91 (m, 12H, CH₃) ; 1,23 – 1,33 (m, 16H, CH₂) ; 1,55 – 1,60 (m, 1H, CH-CH₂-N) ; 1,67 – 1,73 (m, 1H, CH-CH₂-N) ; 3,18 (d, 2H, J = 7,5 Hz, CH₂-N) ; 3,22 – 3,32 (m, 2H, CH₂-N) ; 4,09 (s, 2H, CH₂-Cl) ;

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 10,7 ; 11,0 ; 14,1 (CH_3) ; 23,1 ; 23,9 ; 24,0 ; 28,7 ; 28,9 ; 30,4 ; 30,6 (CH_2) ; 36,8 ; 38,5 (CH) ; 41,6 ($\text{CH}_2\text{-Cl}$) ; 48,8 ($\text{CH}_2\text{-N}$) ; 51,7 ($\text{CH}_2\text{-N}$) ; 167,1(C=O).

5 Dans une deuxième étape, notée B sur la figure 3, le 2-chloro-*N,N*-diéthylhexylacétamide est soumis à une réaction d'Arbuzov pour obtenir le 1-(*N,N*-diéthylhexylcarbamoyl)méthylphosphonate de diéthyle, noté 4 sur cette figure.

Cette réaction d'Arbuzov est réalisée en portant un mélange composé de 2-chloro-*N,N*-diéthylhexylacétamide (1 équ.) et de triéthylphosphite (1,2 équ.) à 160°C à
10 reflux pendant 3 heures. Une fois l'acétamide consommé (ce que l'on vérifie par CCM en utilisant du dichlorométhane comme éluant et des UV ou de l'acide phosphomolybdique comme révélateur), l'excès de phosphite est distillé sous pression réduite. On obtient ainsi le composé attendu (Rdt : quantitatif) dont les caractérisations par RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P sont données ci-après.

15

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 0,81 – 0,86 (m, 12H, CH_3) ; 1,21 – 1,32 (m, 22H, CH_2 , $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$) ; 1,51 – 1,57 (m, 1H, $\text{CH-CH}_2\text{-N}$) ; 1,64 – 1,71 (m, 1H, $\text{CH-CH}_2\text{-N}$) ; 3,02 (d, 2H, $\text{J} = 22,0$ Hz, $\text{CO-CH}_2\text{-P}$) ; 3,21 – 3,27 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$) ; 4,08 – 4,16 (m, 4H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$) ;

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 10,6 ; 11,0 ; 14,1 ; 14,2 (CH_3) ; 16,3 ; 16,4 ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$) ; 23,1 ; 23,2 ; 23,5 ; 23,9 ; 28,8 ; 28,9 ; 30,4 ; 30,6 (CH_2) ; 33,1 ; 34,5 (d, $\text{J} = 134,0$ Hz, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 37,0 ; 38,6 (CH) ; 48,9 ; 52,3 ($\text{CH}_2\text{-N}$) ; 62,5 (d, $\text{J} = 6,5$ Hz, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$) ; 165,2 (d, $\text{J} = 6,0$ Hz, C=O) ;

RMN ^{31}P (160 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 21,8.

25 Dans une troisième étape, notée C sur la figure 3, on soumet le 1-(*N,N*-diéthylhexylcarbamoyl)méthylphosphonate de diéthyle à une réaction de C-alkylation pour obtenir le 3-(*N,N*-di(2-éthylhexyl)carbamoyl)-3-(diéthoxy)phosphono)-propanoate d'éthyle, noté 5 sur cette figure.

Pour ce faire, on ajoute, goutte à goutte et sous agitation, une solution
30 de 1-(*N,N*-diéthylhexylcarbamoyl)méthylphosphonate de diéthyle (préalablement séché

pendant 2,5 heures à 80°C sous vide) dans le tétrahydrofurane anhydre (THF – 1 éq. – 1 mol/L) à une suspension d'hydruure de sodium (1,5 éq. – préalablement lavé au pentane) dans le THF anhydre (2 mol/L). Le mélange est agité pendant 1 heure à température ambiante puis on refroidit la solution à 0°C et on ajoute goutte à goutte une solution de
5 bromure d'acétate d'éthyle (1,5 éq.). On laisse ce mélange revenir à la température ambiante qui est alors agité pendant 1 heure, après quoi le brut est acidifié jusqu'à pH 1 à l'aide d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 1 mol/L et extrait au dichlorométhane. Les phases aqueuse et organique sont séparées et la phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée et concentrée. L'excès de bromure est éliminé par
10 distillation sous vide. On obtient ainsi le composé attendu (Rdt : quantitatif) dont les caractérisations par RMN ¹H, ¹³C et ³¹P sont données ci-après.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0,77 – 0,89 (m, 12H) ; 1,16 – 1,28 (m, 27H) ; 1,63 – 1,70 (m, 1H) ; 1,74 – 1,83 (m, 1H) ; 2,68 – 2,76 (m, 1H) ; 2,70 – 2,90 (m, 1H) ; 3,01 – 3,18
15 (m, 2H) ; 3,50 – 3,75 (m, 3H) ; 4,01 – 4,13 (m, 6H) ;

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 10,3 ; 10,5 ; 10,6 ; 10,9 ; 14,0 ; 14,1 ; 16,3 ; 16,4 ; 23,1 ; 23,5 ; 23,7 ; 24,0 ; 28,6 ; 28,7 ; 28,8 ; 28,9 ; 30,2 ; 30,3 ; 30,6 ; 30,7 ; 32,7 ; 37,0 ; 37,1 ; 37,2 ; 37,3 ; 37,7 – 39,1 (d, J = 132,0 Hz) ; 38,6 ; 38,7 ; 38,9 ; 50,2 ; 50,6 ; 50,9 ; 51,2 ; 51,9 ; 52,4 ; 60,8 ; 62,4 ; 62,5 ; 63,1 ; 63,2 ; 63,3 ; 167,4 ; 168,5 ; 171,3 – 171,5 (dd, J =
20 18,5 Hz, d = 4,5 Hz) ;

RMN ³¹P (160 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 23,1.

Dans une dernière étape, notée D sur la figure 3, on soumet le 3-(N,N-di(2-éthylhexyl)carbamoyl)-3-(diéthoxy)phosphono)propanoate d'éthyle à une réaction
25 de saponification pour obtenir le composé RT141.

Cette saponification est réalisée en ajoutant, à une solution de 3-(N,N-di(2-éthylhexyl)carbamoyl)-3-(diéthoxy)phosphono)propanoate d'éthyle à 0,4 mol/L dans l'éthanol, une solution de soude à 20% (6 éq.). Le mélange est porté à reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, le mélange est acidifié jusqu'à pH 1 à l'aide d'une
30 solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 1 mol/L, puis extrait deux fois au

dichlorométhane. Les phases aqueuse et organique sont séparées et la phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée et concentrée. On obtient ainsi le composé attendu (Rdt : quantitatif) dont les caractérisations par RMN ¹H, ¹³C et ³¹P sont données ci-après.

- 5 **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0,82 – 0,92 (m, 12H) ; 1,22 – 1,38 (m, 19H) ; 1,66 – 1,73 (m, 1H) ; 1,74 – 1,82 (m, 1H) ; 2,88 – 3,0 (m, 2H) ; 3,01 – 3,23 (m, 2H) ; 3,46 – 3,80 (m, 3H) ; 4,07 – 4,17 (m, 2H) ; 8,96 (ls, 2H) ;
- RMN ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 10,3 ; 10,5 ; 10,7 ; 10,8 ; 14,0 ; 16,2 ; 16,3 ; 23,0 ; 23,4 ; 23,6 ; 23,8 ; 28,5 ; 28,6 ; 28,7 ; 30,2 ; 30,3 ; 30,4 ; 32,9 ; 37,1 ; 37,7 – 39,0 (d, J = 132,0 Hz) ; 38,5 ; 38,6 ; 50,4 ; 50,6 ; 52,3 ; 52,8 ; 62,4 168,8 ; 174,2 (d, J = 9,0 Hz) ; 174,4 (d, J = 9,0 Hz) ;
- 10 **RMN ³¹P** (160 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 24,0.

1.4 - Greffage du composé RT141 sur l'aminosilice

- L'aminosilice (1 éq. de fonctions amines) et le composé RT141 (2 éq.)
- 15 sont mis à réagir dans du THF anhydre en présence de dicyclohexylcarbodiimide (DDC – 2 éq.), de *N*-hydroxybenzotriazole (HOBt – 2 éq.) et de diisopropyléthylamine (DIPEA – 1,5 éq.) pendant 48 heures, à température ambiante et sous flux d'argon.

Après quoi, on filtre le milieu réactionnel, on lave le résidu plusieurs fois au dichlorométhane et au méthanol et on le sèche sous vide à 90°C.

- 20 On obtient ainsi le matériau 1 dont les caractérisations par RMN CPMAS ¹³C, ³¹P et ²⁹Si et les caractéristiques physico-chimiques sont données ci-après.

- RMN ¹³C** δ (ppm) : 8,5 ; 11,73 ; 15,23 ; 22,39 ; 28,34 ; 37,23 ; 40,74 ; 48,30 ; 60,07 ; 172,44 ;
- 25 **RMN ³¹P** δ (ppm) : 18,11 ;
- RMN ²⁹Si** δ (ppm) : -59,01 ; -66,05 (sites T² et T³) ; -101,12 ; -110,01 (sites Q³ et Q⁴) ;
- Diamètre des pores (modèle BJH) : 5,5 nm ;
- Surface spécifique BET (adsorption-désorption d'azote) : 400 m²/g ;
- Perte de masse (analyse ATG) : 19% ;
- 30 Analyse élémentaire trouvée : C : 12,4%, N : 1,9%, P : 1,1% ;

Quantité de molécules du composé RT141 greffées : 0,46 mmol/g de matériau M1.

EXEMPLE 2 : PRÉPARATION D'UN DEUXIÈME MATÉRIAU HYBRIDE ORGANIQUE-INORGANIQUE SELON L'INVENTION

On prépare un deuxième matériau hybride organique-inorganique selon l'invention, dénommé ci-après matériau M2, qui comprend un carbone mésoporeux à structure périodique hexagonale, de type CMK-3, sur lequel sont greffées des molécules organiques répondant à la formule générale (I) ci-avant dans laquelle :

- m vaut 1 ;
- v vaut 1 (et donc w vaut 0) ;
- R¹ et R² représentent tous deux un groupe 2-éthylhexyle,
- R³ représente un groupe -CH₂-C-,
- R⁴ représente un groupe éthyle, tandis que
- R⁵ représente un atome d'hydrogène.

Ce matériau hybride organique-inorganique est préparé par le procédé illustré sur la figure 2, qui comprend :

(1) la fonctionnalisation du carbone mésoporeux avec des fonctions amines, que l'on réalise par une réaction de Diels-Alder, c'est-à-dire en faisant réagir des fonctions diènes conjuguées de ce carbone avec les fonctions alcynyles de la propargylamine, notée 9 sur la figure 2 ; puis

(2) le greffage du composé RT141 sur les fonctions amines du carbone ainsi fonctionnalisé, que l'on réalise par un couplage peptidique comme dans l'exemple 1 ci-avant.

2.1 - Synthèse du carbone mésoporeux

Le carbone mésoporeux est synthétisé en suivant le protocole opératoire décrit par Jun et *al.* dans *Journal of the American Chemical Society* 2000, 122, 10712-10713, référence [13]. Il présente des pores de 3,5 nm de diamètre (tel que déterminé selon la méthode BJH) et une surface spécifique BET de 1400 m²/g (telle que déterminée par adsorption-désorption d'azote).

2.2 - Fonctionnalisation du carbone mésoporeux

Le carbone mésoporeux (0,5 g) est mis en suspension dans de la propargylamine pure. Le mélange est placé dans un autoclave chauffé à 100°C pendant 48 heures. Après quoi, il est lavé à l'acétone au soxhlet pendant 48 heures.

5 L'aminocarbone ainsi obtenu est séché à l'étuve (80°C) pendant 20 heures.

Ses caractéristiques physico-chimiques sont les suivantes :

- diamètre des pores (méthode BJH) : 3,0 nm ;
- surface spécifique BET (adsorption-désorption d'azote) : 600 m²/g ;
- 10 – analyse élémentaire trouvée : N : 1,1%, P : 0% ; O : 2,6%.
- quantité d'amines greffées: 0,79 mmol/g de carbone mésoporeux.

2.3 - Greffage du composé RT141 sur l'aminocarbone

Ce greffage est réalisé en suivant un protocole opératoire identique à celui décrit à l'exemple 1 ci-avant pour le greffage du composé RT141 sur l'aminosilice.

15 Il conduit au matériau 2 dont les caractéristiques physico-chimiques sont les suivantes :

- diamètre des pores (méthode BJH) : 2,8 nm ;
- surface spécifique BET (adsorption-désorption d'azote) : 300 m²/g ;
- analyse élémentaire trouvée : N : 1,3%, P : 0,9% ; O : 3,9% ;
- 20 – quantité de molécules RT141 greffées : 0,38 mmol/g de matériau M2.

EXEMPLE 3 : PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES SELON L'INVENTION

3.1 - Capacité des matériaux hybrides organiques-inorganiques selon l'invention à extraire l'uranium(VI) de milieux phosphoriques

25 La capacité des matériaux M1 et M2, tels qu'obtenus dans les exemples 1 et 2 ci-avant, à extraire l'uranium(VI) de milieux aqueux phosphoriques est appréciée par des tests d'extraction qui consistent :

– à mélanger 250 mg de l'un de ces matériaux sous la forme d'une poudre avec 10 mL d'une solution synthétique d'acide phosphorique contenant soit uniquement de l'uranium(VI) soit de l'uranium(VI) et du fer(III) ;

5 – à laisser le mélange pendant 24 heures sous agitation (au turbulat),
à température ambiante ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) ; puis

– à séparer par filtration les phases solide et liquide de ce mélange.

Les concentrations en uranium(VI) et, éventuellement, en fer(III) sont mesurées par fluorescence X dans la solution synthétique d'acide phosphorique avant que celle-ci ne soit mélangée au matériau ainsi que dans le filtrat.

10 On détermine ainsi pour l'uranium(VI) et, le cas échéant, pour le fer(III) :

– la quantité de ces éléments extraite par g de matériau, notée Q_{ext} et exprimée en mg/g, qui est déterminée par la formule suivante :

$$Q_{\text{ext}} = (C_{\text{ini}} - C_{\text{fin}}) \times \frac{V}{m}$$

avec :

15 C_{ini} = concentration initiale de l'élément dans la solution synthétique d'acide phosphorique (en mg/L) ;

C_{fin} = concentration de l'élément dans le filtrat (en mg/L) ;

V = volume de solution synthétique d'acide phosphorique mélangée au matériau (en L) ;

m = masse de matériau utilisée dans le test (en g) ;

20 – le coefficient de distribution, noté K_d et exprimé en L/g, qui est déterminé par la formule suivante :

$$K_d = \frac{Q_{\text{ext}}}{C_{\text{fin}}}$$

dans laquelle Q_{ext} et C_{fin} ont la même signification que précédemment.

25 On détermine également, dans le cas des tests ayant été réalisés avec une solution synthétique d'acide phosphorique contenant à la fois de l'uranium(VI) et du fer(III), le coefficient de sélectivité du matériau pour l'uranium(VI) vis-à-vis du fer(III). Ce coefficient, qui est noté $S_{\text{U/Fe}}$ est déterminé par la formule suivante :

$$S_{U/Fe} = \frac{Kd_U}{Kd_{Fe}}$$

dans laquelle Kd_U est le coefficient de distribution de l'uranium(VI) tandis que Kd_{Fe} est le coefficient de distribution du fer(III).

Le tableau I ci-après présente les résultats obtenus avec différentes solutions synthétiques d'acide phosphorique dont on a fait varier la concentration en acide phosphorique et les concentrations initiales en uranium(VI) et en fer(III).

Tableau I

Matériau	[H ₃ PO ₄] (mol/L)	Uranium(VI)				Fe(III)				S _{U/Fe}
		C _{ini} (mg/L)	C _{fin} (mg/L)	Q _{ext} (mg/g)	Kd _U (L/g)	C _{ini} (mg/L)	C _{fin} (mg/L)	Q _{ext} (mg/g)	Kd _{Fe} (L/g)	
M1	0,1	504	185	12,76	0,069	---	---	---	---	---
		429	147	11,28	0,077	2 845	2 793	2,08	0,0007	103
	1	268	94	6,96	0,074	---	---	---	---	---
		526	283	9,72	0,034	---	---	---	---	---
		374	188	7,44	0,040	3 295	3 261	1,36	0,0004	95
M2	0,1	535	64	18,84	0,294	---	---	---	---	---
	1	250	100	6	0,060	---	---	---	---	---
		490	205	11,40	0,056	---	---	---	---	---

Ces résultats montrent que, pour une concentration initiale en uranium(VI) de 500 ppm et pour une concentration en acide phosphorique de 0,1 mol/L, 1 kg du matériau M1 permet d'extraire environ 13 g d'uranium(VI) tandis que 1 kg du matériau M2 permet d'extraire environ 19 g d'uranium(VI). Lorsque la concentration en acide phosphorique augmente d'un facteur 10 (1 mol/L), la quantité d'uranium(VI) extraite chute mais reste toutefois très élevée puisqu'elle est d'environ 10 g pour le matériau M1 et d'environ 11 g pour le matériau M2.

Par ailleurs, ils montrent que la présence de fer(III) n'a pas de réelle influence sur l'extraction de l'uranium(VI) par les matériaux et que la sélectivité de ces

derniers vis-à-vis de l'uranium par rapport au fer est très satisfaisante. En effet, le coefficient de sélectivité $S_{U/Fe}$ est de l'ordre de 100 (ce qui signifie que l'uranium est 100 fois mieux extrait que ne l'est le fer) y compris lorsque le rapport des concentrations initiales Fe/U est proche de 10.

5 Enfin, ces résultats montrent que le fait que le support inorganique soit un carbone plutôt qu'une silice (ou l'inverse) ne modifie pas notablement l'efficacité de l'extraction de l'uranium(VI) en milieu aqueux phosphorique.

3.2 - Désextraction de l'uranium(VI) d'un matériau hybride organique-inorganique selon l'invention

10 La possibilité de désextraire du matériau M2 l'uranium ayant été préalablement extrait par ce matériau est appréciée par des tests qui consistent :

- à mélanger 250 mg de l'un des matériaux M2, tels qu'obtenus à l'issue des tests d'extraction décrits au point 3.1 ci-avant, avec 10 mL d'une solution de potasse à 0,5 mol/L ;
- 15 – à laisser le mélange pendant 24 heures sous agitation (au turbulatur), à température ambiante ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) ;
- à séparer par filtration les phases solide et liquide de ce mélange ; puis
- à mesurer la concentration en uranium(VI) du filtrat par
- 20 fluorescence X.

Le tableau II ci-après présente les concentrations en uranium(VI) désextraites, notées $C_{\text{dés}}$, en les comparant aux concentrations en uranium ayant été préalablement extraites par le matériau M2, notées C_{ext} .

Tableau II

[HNO ₃] (mol/L)	Uranium(VI)	
	C_{ext} (mg/g)	$C_{\text{dés}}$ (mg/g)
1	150	50
	285	90

Ce tableau montre qu'environ 1/3 de l'uranium ayant été extrait par le matériau M2 est déséxtrait de ce matériau après un seul cycle de déséxtraction à la potasse de 24 heures, ce qui est très satisfaisant. Ces résultats laissent en effet à penser qu'il devrait être possible d'optimiser la déséxtraction de l'uranium en soumettant le matériau à plusieurs cycles successifs de déséxtraction.

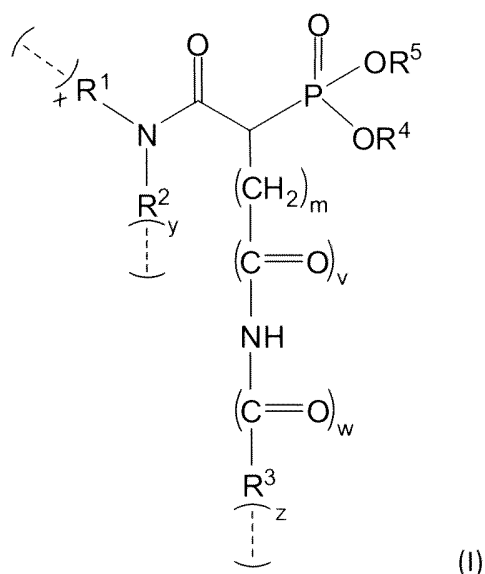
RÉFÉRENCES CITÉES

- [1] Hurst et al., *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 1972, 11(1), 122-128
- 10 [2] Gonzalez-Luque et Streat, *Hydrometallurgy* 1983, 11(2), 207-225
- [3] Ketzinel, brevet US 4,599,221
- [4] Kabay et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1998, 37(5), 1983-1990
- [5] Donia et al., *International Journal of Mineral Processing* 2011, 101(1-4), 81-88
- [6] Sadeghi et al., *Microchemica Acta* 2012, 178(1-2), 89-97
- 15 [7] Ahmed et al., *Hydrometallurgy* 2013, 134-135(0), 150-157
- [8] Lebed et al., *Chemistry of Materials* 2012, 24(21), 4166-4176
- [9] Yuan et al., *Dalton Transactions* 2011, 40(28), 7446-7453
- [10] Fryxell et al., *Environmental Science & Technology* 2005, 39(5), 1324-1331
- [11] Yuan et al., *Journal of Materials Chemistry* 2012, 22(33), 17019-17026
- 20 [12] Zhao et al., *Science* 1998, 279, 548-552
- [13] Jun et al., *Journal of the American Chemical Society* 2000, 122, 10712-10713

REVENDICATIONS

1. Matériau hybride organique-inorganique, qui comprend un support solide inorganique sur lequel est greffée de manière covalente une pluralité de molécules organiques répondant à la formule générale (I) ci-après :

5



dans laquelle :

x, y et z sont égaux à 0 ou 1, à la condition toutefois que l'un au moins de x, y et z soit égal à 1 ;

10 m est un nombre entier allant de 1 à 6 ;

v et w sont égaux à 0 ou 1, à la condition toutefois que v soit égal à 1 quand w est égal à 0 et que v soit égal à 0 quand w est égal à 1 ;

15 si x est égal à 0, R¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, tandis que, si x est égal à 1, R¹ représente un groupe lié au support solide inorganique par au moins une liaison covalente (matérialisée par le trait en pointillés) ;

20 si y est égal à 0, R² représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, tandis que, si y est égal à 1, R² représente un groupe lié au support solide inorganique par au moins une liaison covalente (matérialisée par le trait en pointillés) ;

si z est égal à 0, R^3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, tandis que, si z est égal à 1, R^3 représente un groupe lié au support solide inorganique par au moins une liaison covalente (matérialisée par le trait en pointillés) ;

5 R^4 et R^5 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 8 atomes de carbone, ou un groupe aromatique monocyclique.

10 2. Matériau hybride organique-inorganique selon la revendication 1, dans lequel le support solide inorganique est à base d'un oxyde métallique, d'un oxyde mixte métallique, d'un mélange d'oxydes métalliques ou de carbone.

15 3. Matériau hybride organique-inorganique selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel le support solide inorganique est constitué d'un matériau poreux.

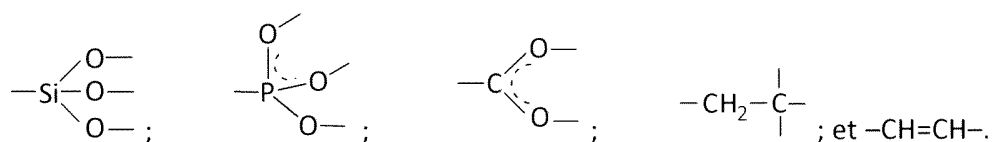
20 4. Matériau hybride organique-inorganique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le matériau poreux est un matériau mésoporeux ou macroporeux.

25 5. Matériau hybride organique-inorganique selon la revendication 3 ou la revendication 4, dans lequel le matériau poreux est choisi parmi les silices mésoporeuses, les oxydes de titane mésoporeux, les zircons mésoporeux et les carbones mésoporeux.

6. Matériau hybride organique-inorganique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le support solide inorganique est une silice mésoporeuse de type SBA ou un carbone mésoporeux de type CMK.

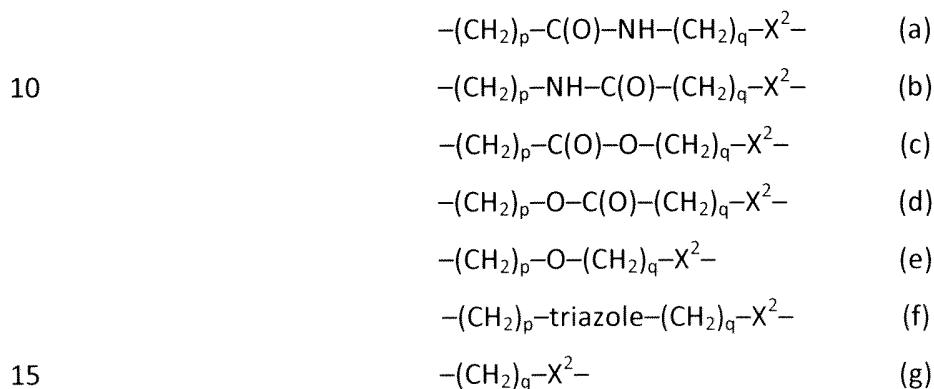
30 7. Matériau hybride organique-inorganique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel R^3 représente un groupe de formule $-(CH_2)_q-X^1-$

dans laquelle q est un nombre entier allant de 0 à 12, tandis que X^1 représente un groupe choisi parmi les groupes :

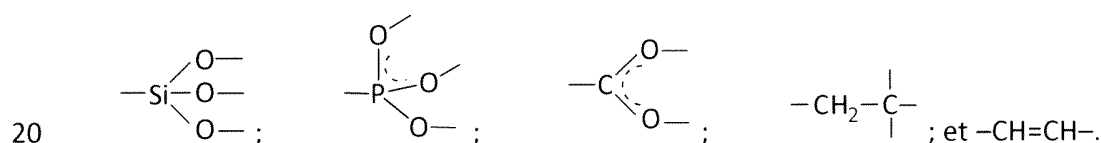


5

8. Matériau hybride organique-inorganique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'un au moins de R^1 et R^2 représente un groupe de formule (a), (b), (c), (d), (e), (f) ou (g) ci-après :



dans laquelle p est un nombre entier allant de 1 à 6, q est un nombre entier allant de 0 à 12, tandis que X^2 représente un groupe choisi parmi les groupes :

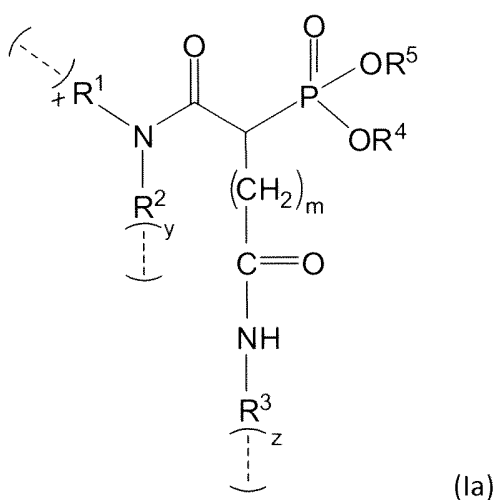


20

9. Matériau hybride organique-inorganique selon la revendication 8, dans lequel R^3 représente un groupe de formule $\text{—(CH}_2\text{)}_q\text{—X}^1\text{—}$ dans laquelle q est un nombre entier allant de 0 à 12 et X_1 est identique à X^2 .

25

10. Matériau hybride organique-inorganique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel les molécules organiques répondent à la formule particulière (Ia) ci-après :



dans laquelle x, y, z, m, R¹, R², R³, R⁴ et R⁵ ont la même signification que précédemment.

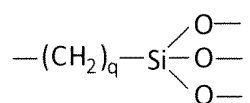
11. Matériau hybride organique-inorganique selon la revendication 10, dans lequel x et y valent 0, R¹ et R² représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; z vaut 1 et R³ représente un groupe lié au support solide inorganique par au moins une liaison covalente, tandis que R⁴ et R⁵ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 8 atomes de carbone.

12. Matériau hybride organique-inorganique selon la revendication 11, dans lequel R¹ et R² sont identiques entre eux et représentent un groupe alkyle ramifié, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone.

13. Matériau hybride organique-inorganique selon la revendication 11 ou la revendication 12, dans lequel R⁴ et R⁵ représentent, indépendamment l'un de

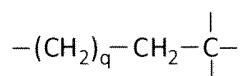
l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 4 atomes de carbone.

14. Matériau hybride organique-inorganique selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, dans lequel le support solide inorganique est à base d'un oxyde métallique, d'un oxyde mixte métallique ou d'un mélange d'oxydes métalliques et R³ représente un groupe de formule ci-après :



dans laquelle q vaut de 1 à 5.

15. Matériau hybride organique-inorganique selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, dans lequel le support solide inorganique est à base de carbone et R³ représente un groupe de formule ci-après :



dans laquelle q vaut de 0 à 5.

16. Utilisation d'un matériau hybride organique-inorganique selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, pour extraire l'uranium(VI) d'un milieu aqueux comprenant de l'acide phosphorique.

17. Utilisation selon la revendication 16, dans laquelle le milieu aqueux comprend de 0,01 à 9 mol/L d'acide phosphorique.

18. Utilisation selon la revendication 17, dans laquelle le milieu aqueux résulte de l'attaque d'un phosphate naturel par de l'acide sulfurique.

19. Procédé de récupération de l'uranium(VI) présent dans un milieu aqueux comprenant de l'acide phosphorique, lequel procédé comprend :

a) l'extraction de l'uranium(VI) du milieu aqueux, par mise en contact de ce milieu aqueux avec un matériau hybride organique-inorganique tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 15, puis séparation du milieu aqueux et du matériau hybride organique-inorganique ; et

5 b) la désextraction de l'uranium(VI) du matériau hybride organique-inorganique obtenu à l'issue de l'étape a) par mise en contact du matériau hybride organique-inorganique avec une solution aqueuse basique, par exemple une solution aqueuse de potasse, puis séparation du matériau hybride organique-inorganique et de la solution aqueuse basique.

10

20. Procédé selon la revendication 19, dans lequel le milieu aqueux est une solution aqueuse résultant de l'attaque d'un phosphate naturel par de l'acide sulfurique.

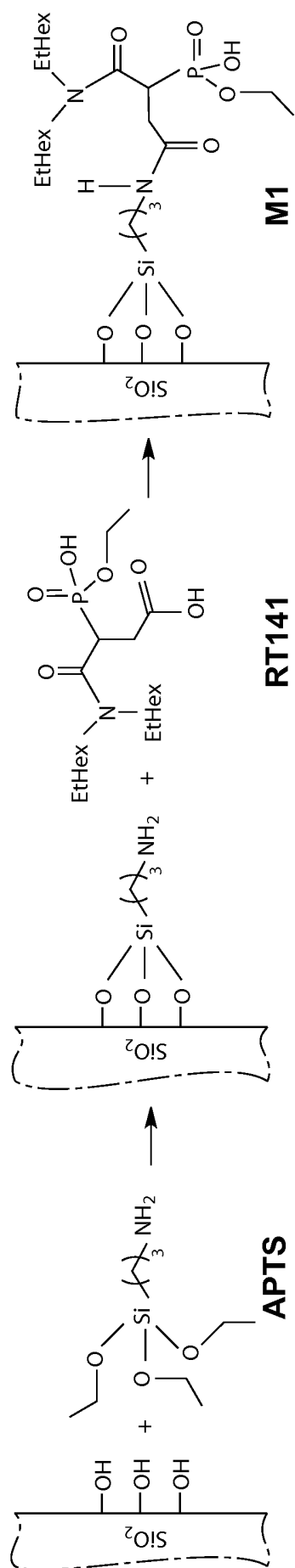


FIG. 1

1 / 2

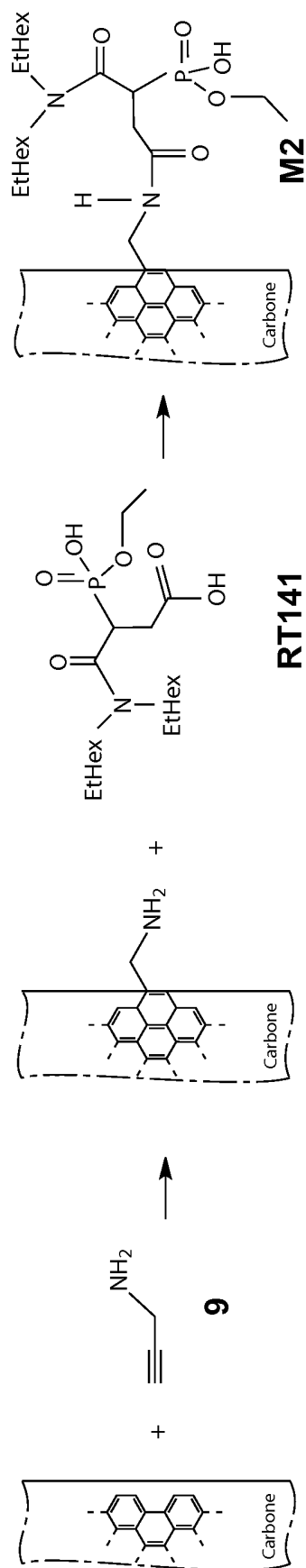
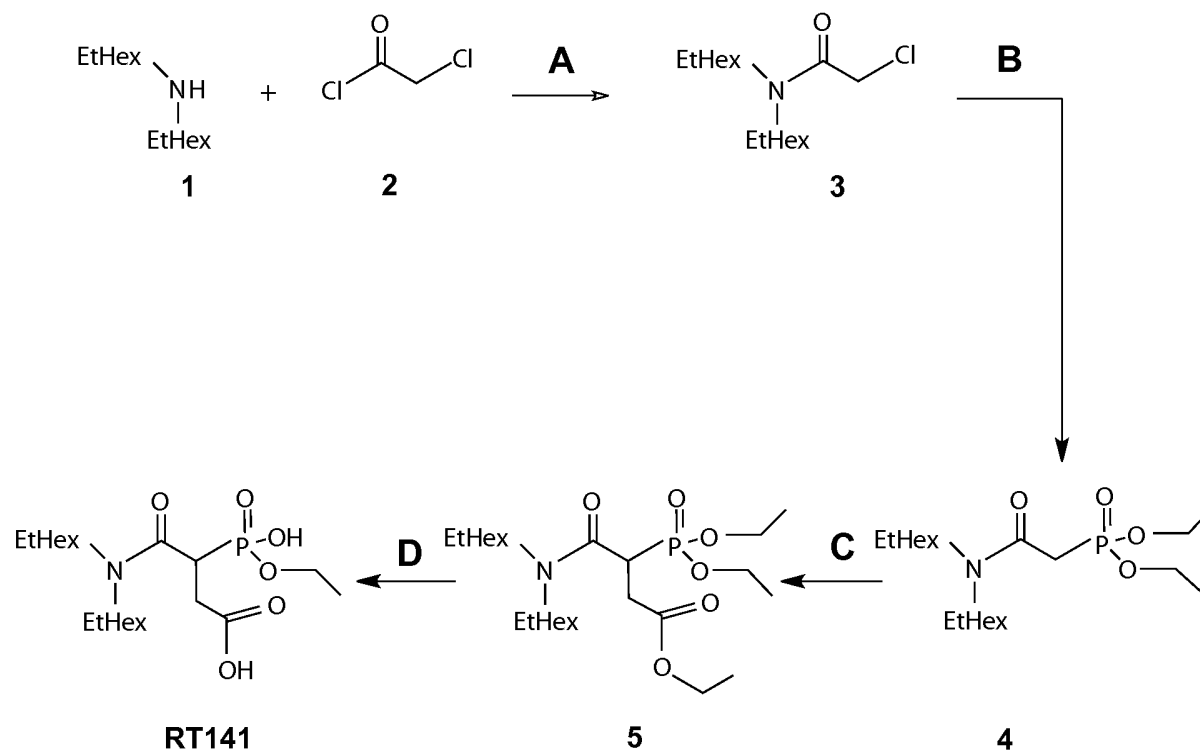


FIG. 2

EtHex = 2-éthylhexyle

2 / 2



EtHex = 2-éthylhexyle

FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/073429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J45/00 B01J20/32 C22B60/02 B01J20/28
ADD. C02F101/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J C22B C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009/093664 A1 (WANG PINGSHAN [US]) 9 April 2009 (2009-04-09) Formula I-A; paragraph [0069] - paragraph [0070]; examples 1-4 ----- -/--	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 January 2014

Date of mailing of the international search report

03/02/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klemp, Christian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/073429

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GLEN E. FRYXELL ET AL: "Lanthanide selective sorbents: self-assembled monolayers on mesoporous supports (SAMMS)", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 14, no. 22, 1 January 2004 (2004-01-01), page 3356, XP055062968, ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/b408181a Sections : "Preparation of MCM-41", "SAMMS synthesis"; page 3357, left-hand column - right-hand column; figure 1 Section : "Ac-Phos-SAMMS"; page 3358, left-hand column - right-hand column -----	1-20
A	GLEN E FRYXELL ET AL: "Actinide Sequestration Using Self-Assembled Monolayers on Mesoporous Supports", ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, PA, US, vol. 39, no. 5, 12 January 2005 (2005-01-12), pages 1324-1331, XP007917080, ISSN: 0013-936X, DOI: 10.1021/ES049201J cited in the application Section : "Materials"; page 1325, left-hand column; figure 4 Section : "Batch Contacts with Actinide Solutions"; page 1325, right-hand column; table 3 -----	1-20
A	WO 2011/056288 A1 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE [US]; FRYXEL GLEN E [US]; TIMCHALK CHARLES) 12 May 2011 (2011-05-12) paragraph [0041]; figure 1b -----	1-20
A	ADDLEMAN R S ET AL: "Preconcentration and assay of radionuclides with self assembled monolayers on mesoporous supports", JOURNAL OF RADIOANALYTICAL AND NUCLEAR CHEMISTRY, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DO, vol. 263, no. 1, 1 January 2005 (2005-01-01), pages 59-64, XP019251715, ISSN: 1588-2780 Section : "Experimental"; page 60, left-hand column; figure 2 -----	1-20
A	US 4 396 556 A (KEM KENNETH M) 2 August 1983 (1983-08-02) column 16, line 42 - column 17, line 47; example VIII; table III -----	16-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/073429

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009093664 A1	09-04-2009	CN 102316963 A	11-01-2012
		EP 2214810 A1	11-08-2010
		US 2009093664 A1	09-04-2009
		WO 2009048596 A1	16-04-2009

WO 2011056288 A1	12-05-2011	US 2011110985 A1	12-05-2011
		WO 2011056288 A1	12-05-2011

US 4396556 A	02-08-1983	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/073429

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J45/00 B01J20/32 C22B60/02 B01J20/28 ADD. C02F101/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J C22B C02F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2009/093664 A1 (WANG PINGSHAN [US]) 9 avril 2009 (2009-04-09) Formula I-A; alinéa [0069] - alinéa [0070]; exemples 1-4 ----- -/--	1-20
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 23 janvier 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 03/02/2014
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Klemps, Christian

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/073429

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GLEN E. FRYXELL ET AL: "Lanthanide selective sorbents: self-assembled monolayers on mesoporous supports (SAMMS)", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 14, no. 22, 1 janvier 2004 (2004-01-01), page 3356, XP055062968, ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/b408181a Sections : "Preparation of MCM-41", "SAMMS synthesis"; page 3357, colonne de gauche - colonne de droite; figure 1 Section : "Ac-Phos-SAMMS"; page 3358, colonne de gauche - colonne de droite -----	1-20
A	GLEN E FRYXELL ET AL: "Actinide Sequestration Using Self-Assembled Monolayers on Mesoporous Supports", ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, PA, US, vol. 39, no. 5, 12 janvier 2005 (2005-01-12), pages 1324-1331, XP007917080, ISSN: 0013-936X, DOI: 10.1021/ES049201J cité dans la demande Section : "Materials"; page 1325, colonne de gauche; figure 4 Section : "Batch Contacts with Actinide Solutions"; page 1325, colonne de droite; tableau 3 -----	1-20
A	WO 2011/056288 A1 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE [US]; FRYXEL GLEN E [US]; TIMCHALK CHARLES) 12 mai 2011 (2011-05-12) alinéa [0041]; figure 1b -----	1-20
A	ADDLEMAN R S ET AL: "Preconcentration and assay of radionuclides with self assembled monolayers on mesoporous supports", JOURNAL OF RADIOANALYTICAL AND NUCLEAR CHEMISTRY, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DO, vol. 263, no. 1, 1 janvier 2005 (2005-01-01), pages 59-64, XP019251715, ISSN: 1588-2780 Section : "Experimental"; page 60, colonne de gauche; figure 2 -----	1-20
A	US 4 396 556 A (KEM KENNETH M) 2 août 1983 (1983-08-02) colonne 16, ligne 42 - colonne 17, ligne 47; exemple VIII; tableau III -----	16-20

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/073429

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2009093664 A1	09-04-2009	CN 102316963 A	11-01-2012
		EP 2214810 A1	11-08-2010
		US 2009093664 A1	09-04-2009
		WO 2009048596 A1	16-04-2009

WO 2011056288 A1	12-05-2011	US 2011110985 A1	12-05-2011
		WO 2011056288 A1	12-05-2011

US 4396556 A	02-08-1983	AUCUN	
