



HAL
open science

Modélisation ab initio de matériaux pour des applications en adsorption, catalyse et flottation

Michael Badawi

► **To cite this version:**

Michael Badawi. Modélisation ab initio de matériaux pour des applications en adsorption, catalyse et flottation. Chimie théorique et/ou physique. Université de Lorraine, 2019. tel-03003789

HAL Id: tel-03003789

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03003789>

Submitted on 13 Nov 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.



École Doctorale : C2MP - CHIMIE MECANIQUE MATERIAUX PHYSIQUE

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme

Habilitation à Diriger les Recherches

Soutenu publiquement le 7 Octobre 2019 par

Michaël BADAWI

Modélisation *ab initio* de matériaux pour des applications en adsorption, catalyse et flottation

Rapporteurs	Dr. Céline CHIZALLET Dr. Monica CALATAYUD Pr. Jean-Pierre BELLAT	IFP Energies nouvelles- Lyon Sorbonne Université Université de Bourgogne
Examineurs	Pr. Guillaume MAURIN Pr. Arnaud TRAVERT Dr. Sébastien LEBÈGUE	Université de Montpellier Normandie Université CNRS & Université de Lorraine
Invités	Dr. Hubert MONNIER Dr. Armando CORREA DE ARAUJO	INRS ArcelorMittal

A la mémoire de János Ángyán (1956-2017)

Table des matières

Introduction générale	1
1. Aperçu rapide de mon parcours de recherche	3
1.1. Thèse à Poitiers (2004-2007)	3
1.2. ATER et Postdoc à Lille (2007-2009)	5
1.3. ATER à Poitiers (2009-2010).....	7
1.4. Postdoc à l'IRSN à Cadarache (2010-2011).....	8
1.5. Débuts en tant que Maître de Conférences à l'Université de Lorraine, Saint-Avold (2011-2014)....	9
1.6. Modélisation <i>ab initio</i> du piégeage sélectif de produits iodés par des matériaux poreux pour la sûreté nucléaire (depuis 2014)	11
1.7. Modélisation <i>ab initio</i> de propriétés structurales et électroniques de semi-conducteurs (depuis 2015)	11
1.8. Modélisation <i>ab initio</i> pour l'optimisation des procédés de flottation (depuis juillet 2017)	13
2. Méthodologie	15
2.1. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT	15
2.1.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	15
2.1.2. La méthode de Kohn-Sham.....	16
2.1.3. Les fonctionnelles d'échange-corrélation.....	17
2.2. Le cas des systèmes périodiques	18
2.3. Pseudo-potentiels.....	19
2.4. Prise en compte des forces de dispersion dans les calculs DFT	20
2.5. Simulations de dynamique moléculaire.....	22
2.5.1. Les ensembles statistiques	22
a) Ensemble NVE.....	22
b) Dynamique moléculaire à température constante (ensemble NVT).....	22
c) Ensemble NPT	24
2.5.2. Dynamique moléculaire <i>ab initio</i> (AIMD)	25
a) Dynamique moléculaire Born-Oppenheimer (BOMD).....	25
b) Dynamique moléculaire Car-Parrinello (CPMD).....	26
c) Discussion.....	27

2.6.	Code VASP et principaux paramètres de calculs utilisés	28
2.6.1.	<i>Principaux paramètres de calcul utilisés</i>	28
2.6.2.	<i>Détermination des énergies d'adsorption</i>	29
2.6.3.	<i>Résumé.....</i>	29
3.	Conception de formulations zéolithiques par modélisation <i>ab initio</i> pour le piégeage sélectif de polluants.....	31
3.1.	Concept du criblage <i>ab initio</i>	31
3.2.	Modèles structuraux et localisation des sites d'adsorption	33
3.2.1.	<i>Modèle structural de la faujasite</i>	33
3.2.2.	<i>Modèle structural de la mordénite.....</i>	35
3.3.	Piégeage sélectif de produits iodés pour la sûreté nucléaire	36
3.3.1.	<i>Introduction</i>	36
3.3.2.	<i>Criblage de cations monovalents isolés.....</i>	37
d)	<i>Considérations géométriques</i>	38
e)	<i>Choix de la méthode de correction pour les forces de dispersion pour notre étude</i>	38
f)	<i>Influence des forces de dispersion</i>	40
g)	<i>Comparaison avec des enthalpies d'adsorption expérimentales.....</i>	41
h)	<i>Criblage cationique et énergies d'adsorption.....</i>	41
i)	<i>Analyse thermodynamique</i>	43
j)	<i>Cas de la mordénite et conclusion.....</i>	46
3.3.3.	<i>Etude de l'adsorption de I₂, ICH₃, H₂O, CO, ClCH₃ et Cl₂ dans la mordénite échangée avec les cations divalents Cu²⁺, Pb²⁺ et Hg²⁺</i>	47
3.3.4.	<i>Piégeage des espèces iodées dans les zéolithes à l'argent</i>	49
a)	<i>Influence du rapport Si/Al sur les performances en adsorption sélective d'espèces iodées de Ag-MOR.....</i>	49
b)	<i>Influence de Composés Organiques Volatils sur l'adsorption de I₂ et de CH₃I dans des zéolithes mordénite à teneur variable en argent.....</i>	51
c)	<i>Etude du mécanisme de décomposition de l'iodométhane dans Ag-MOR : formation d'agrégats AgI pour un piégeage durable.....</i>	56
3.4.	Piégeage sélectif des NO _x et du CO en présence de CO ₂ et H ₂ O.....	63
3.4.1.	<i>Introduction</i>	63
3.4.2.	<i>Modèle et méthodes</i>	65
3.4.3.	<i>Résultats</i>	66
3.4.4.	<i>Sélection du cation le plus approprié en terme de sélectivité thermodynamique</i>	68
3.4.5.	<i>Sélection du cation le plus approprié en terme de régénéralité du matériau</i>	70
3.4.6.	<i>Conclusion</i>	72
4.	Modélisation <i>ab initio</i> de matériaux pour la valorisation catalytique de la biomasse	73

4.1.	Introduction	73
4.2.	Catalyseurs sulfures	75
4.2.1.	<i>Stabilité de la phase MoS₂</i>	75
a)	<i>Echanges Soufre-Oxygène</i>	76
b)	<i>Adsorption directe de H₂O et H₂S</i>	78
c)	<i>Diagramme de stabilité de la phase MoS₂</i>	80
d)	<i>Comparaison avec les résultats expérimentaux</i>	82
4.2.2.	Stabilité de la phase CoMoS	83
a)	<i>Description des surfaces de référence</i>	83
b)	<i>Diagramme de stabilité</i>	84
4.2.3.	Mécanismes de désoxygénation directe (DOD) du phénol et du 2-éthylphénol sur les phases MoS₂ et CoMoS	86
c)	<i>Substitution électrophile aromatique sur le phénate</i>	88
d)	<i>Addition élimination</i>	89
e)	<i>Substitution électrophile aromatique sur le phénol</i>	90
4.2.4.	Energies d'activation pour la DOD du phénol et du 2-éthylphénol	91
a)	<i>Phénol</i>	92
b)	<i>2-éthylphénol</i>	93
c)	<i>Discussion</i>	93
4.2.5.	Effets inhibiteurs de H₂S, H₂O et CO	94
4.2.6.	Conclusion	95
4.3.	Description atomistique de l'adsorption du phénol, du CO et de l'H₂O sur des surfaces cristallines et amorphes de la silice pour le procédé d'hydrodésoxygénation	97
4.3.1.	Introduction	97
4.3.2.	Modèles de surfaces de silice	100
a)	<i>Surfaces de la β-cristobalite</i>	100
b)	<i>Surface [001] du α-quartz</i>	100
c)	<i>Surfaces amorphes</i>	101
4.3.3.	Modes d'adsorption du phénol sur les surfaces de silice	102
a)	<i>Silices cristallines</i>	102
b)	<i>Silices amorphes</i>	104
4.3.4.	L'adsorption compétitive des molécules inhibitrices	107
a)	<i>Effets inhibiteurs sur les silices cristallines</i>	107
b)	<i>Effets inhibiteurs sur les silices amorphes</i>	108
4.4.	Conclusion	110
5.	Modélisation <i>ab initio</i> pour le procédé de flottation	111
5.1.	Introduction	112

5.1.1.	<i>Les matériaux critiques dans l'Union Européenne</i>	112
5.1.2.	<i>Le procédé de flottation</i>	114
5.1.3.	<i>Importance de la modélisation moléculaire pour la flottation</i>	115
5.2.	Présentation des méthodes de modélisation moléculaire	117
5.2.1.	<i>Simulations quantiques</i>	117
5.2.2.	<i>Simulations de dynamique moléculaire</i>	117
a)	<i>Simulations de dynamique moléculaire classique (CMD)</i>	118
b)	<i>Simulations de dynamique moléculaire ab initio (AIMD)</i>	119
5.3.	Méthodes générales de modélisation de l'adsorption liquide / solide	119
5.3.1.	<i>Surfaces exposées</i>	119
5.3.2.	<i>Hydratation</i>	120
5.3.3.	<i>Adsorption des réactifs de flottation</i>	124
a)	<i>Sur les minéraux sulfurés</i>	124
b)	<i>Sur les minéraux silicatés</i>	125
c)	<i>Sur les minéraux oxydes et fluorés</i>	126
5.4.	Les effets synergiques en flottation: exemple d'un couplage entre AIMD et spectroscopies de surface	130
5.4.1.	<i>Introduction</i>	130
5.4.2.	<i>Méthodes</i>	132
a)	<i>Matériaux et réactifs</i>	132
b)	<i>Spectroscopies</i>	132
c)	<i>Simulations de dynamique moléculaire ab initio (AIMD)</i>	133
5.4.3.	<i>Résultats</i>	134
a)	<i>Carbonatation de CaF_2 en présence de Na_2CO_3</i>	134
b)	<i>Adsorption de Na_2SiO_3 sur une surface nue de CaF_2</i>	138
c)	<i>Adsorption de Na_2SiO_3 sur la surface CaF_2 carbonatée</i>	144
5.4.4.	<i>Discussion</i>	149
5.4.5.	<i>Conclusion sur les effets synergiques</i>	150
5.5.	Conclusion	151
5.6.	Perspectives	151
5.	Perspectives	153
	Références	159
	Annexe A : Curriculum Vitae	175
	Annexe B : Liste des Travaux	185

Introduction générale

Le développement de matériaux plus performants à bas coûts est essentiel pour des applications dans le domaine de l'environnement et de l'énergie. Ces matériaux doivent généralement être optimisés pour être performants pour l'application visée tout en étant stable dans les conditions opératoires du procédé. Souvent, la découverte d'un matériau adapté pour une application donnée est fastidieuse car elle nécessite un très grand nombre d'expériences-tests à réaliser. C'est le cas dans le domaine de la catalyse : l'optimisation des catalyseurs, systèmes complexes contenant généralement des nanoparticules métalliques déposées sur un substrat, en présence de promoteurs et d'inhibiteurs, demande un temps expérimental important, lié à la synthèse des matériaux et aux nombreux tests nécessaires pour déterminer leur réactivité.

Une approche plus rationnelle, fondée sur une compréhension à l'échelle moléculaire des phénomènes mis en jeu, serait plus efficace. Le développement d'outils numériques couplé à une augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs permet aujourd'hui de répondre à ces **objectifs à partir de la modélisation réaliste de matériaux dans leur environnement chimique.**

Les modélisations des matériaux que j'ai développées ont plusieurs objectifs : criblage in silico de formulations de matériaux pour diverses applications, compréhension des mécanismes physico-chimiques fondamentaux des processus clés impliqués, mise en évidence des paramètres essentiels contrôlant une application donnée.

Mes travaux de recherche s'articulent essentiellement autour de la compréhension de la réactivité de molécules organiques et inorganiques, en phase gaz, aux interfaces solides-gaz et depuis peu aux interfaces solides-liquide. Durant mon doctorat (travail expérimental en catalyse hétérogène), mon objectif était d'identifier la nature des sites actifs, les mécanismes réactionnels et les cinétiques de transformation d'alcènes sur des catalyseurs sulfures supportés. Pour expliquer certains de mes résultats expérimentaux, je devais accéder à des informations précises sur la structure des catalyseurs que j'étudiais. La chimie théorique permettait de répondre à cette problématique, et l'exploitation conjointe de résultats expérimentaux et théoriques a permis d'aboutir à une analyse plus fine des processus physico-chimiques mis en jeu. A la fin de ma thèse, je me suis initié à la chimie théorique afin d'obtenir une double compétence

théorie/expérience. J'ai ensuite combiné expériences en réactivité, spectroscopie infrarouge et adsorption avec des calculs théoriques pour répondre à des problématiques comme la stabilité de catalyseurs en conditions opératoires et la détermination de chemins réactionnels pendant les trois années suivantes (ATER et Postdoc à Lille, puis ATER à Poitiers). En 2010 je suis sorti un an de ce parcours catalyse / adsorption pour effectuer des calculs de chimie quantique en phase gaz (code Gaussian) à l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN). Après mon recrutement en tant que McF en 2011, j'ai d'abord oscillé entre activités de recherche expérimentales et théoriques. Fin 2014 avec l'obtention de mes premiers moyens de calculs, j'ai décidé de me focaliser uniquement sur la physico-chimie théorique et la modélisation ce qui m'a permis de développer une activité intense de recherche dans un environnement délocalisé et faiblement équipé en matériels expérimentaux. J'ai pu me rendre très mobile pour développer de multiples collaborations, avec les collègues de Metz et Nancy, mais également à l'international avec la Slovaquie, l'Allemagne, le Bénin, le Liban, le Maroc et la Tunisie.

Dans le chapitre 1, je présenterai brièvement mon parcours de recherche depuis ma thèse, puis dans le chapitre 2 les méthodes DFT utilisées. Ensuite, je détaillerai dans les chapitres suivants ma démarche de recherche et les résultats obtenus concernant les sujets suivants :

- **La conception par modélisation ab initio de formulations zéolithiques optimisées pour le piégeage sélectif : (i) d'iode radioactif en cas d'accident nucléaire grave (ii) des NO_x contenues dans les fumées diesel (chap 3)**
- **La production de biocarburants à partir du procédé catalytique HDO (chapitre 4)**
- **La récupération de métaux critiques par le procédé de flottation (chapitre 5)**

Les perspectives seront ensuite présentées, suivi des remerciements, des références bibliographiques et des annexes (CV et liste des travaux).

1. Aperçu rapide de mon parcours de recherche

1.1. Thèse à Poitiers (2004-2007)

Préservation de l'indice d'octane des essences – Facteurs influençant la transformation des oléfines sur catalyseurs d'hydrotraitement. sous la direction de Laurence Vivier, maître de conférences HDR (LACCO, Université de Poitiers)

L'hydrodésulfuration (HDS) est un procédé de raffinage qui a pour but d'éliminer le soufre présent dans les coupes pétrolières. L'intérêt de cette élimination est essentiellement d'ordre environnemental. Dans le cas des essences, le problème concerne les coupes issues du craquage catalytique (FCC), à l'origine de 90% des composés soufrés présents dans l'essence commerciale. Il s'agit de diminuer la teneur en soufre de ces fractions (objectif de 10 ppm en 2009) sans hydrogéner les oléfines qu'elles contiennent et qui leur confèrent un bon indice d'octane. Les réactions mises en jeu pour l'élimination du soufre sont réalisées sur des catalyseurs sulfures NiMo/Al₂O₃ et CoMo/Al₂O₃ à des températures supérieures à 250°C, à des pressions en dihydrogène supérieures à 20 bars et en présence de sulfure de dihydrogène (H₂S), ce dernier résultant de la décomposition des molécules soufrées. Dans ces conditions, les catalyseurs sont également capables d'hydrogéner les alcènes présents dans les coupes pétrolières. **La sélectivité des catalyseurs en hydrodésulfuration (HDS) par rapport à l'hydrogénation des oléfines (HYD) doit être contrôlée et si possible améliorée afin de limiter la perte d'indice d'octane.** Plusieurs facteurs peuvent influencer cette sélectivité : nature des promoteurs, interactions des espèces présentes dans le milieu (en phase gazeuse ou en surface), nature des sites actifs. Il est aussi essentiel d'établir et de comprendre les mécanismes des réactions mises en jeu.

L'objectif de ma thèse était d'identifier et d'expliquer les mécanismes des réactions d'hydrogénation et d'isomérisation de certaines oléfines sur les catalyseurs sulfures. Nous avons également cherché à mieux cerner la nature des sites actifs. Pour accomplir ces objectifs, j'ai comparé les réactivités en hydrogénation et isomérisation d'oléfines ayant des structures différentes sur catalyseurs sulfures. La transformation de trois oléfines représentatives de la coupe FCC (le 1-méthylcyclopentène, le cyclopentène et le 3,3-diméthylbut-1-ène) a été étudiée sur les catalyseurs NiMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃ et Mo/Al₂O₃ sulfurés dans des réacteurs micropilotes sous pression atmosphérique ou moyenne.

Dans un premier temps, les effets promoteurs du nickel et du cobalt ont été déterminés pour les différentes réactions et une **relation entre la structure des oléfines et leur réactivité en hydrogénation** a été montrée (Badawi et al., 2005). Ainsi, plus le nombre de substituants sur la double liaison (sous-entendu autre qu'un atome d'hydrogène) est grand, moins l'oléfine est réactive. Par ailleurs, **le nickel a un effet promoteur beaucoup plus grand que le cobalt pour l'hydrogénation** des trois oléfines. Les effets promoteurs du nickel et du cobalt étant à peu près les mêmes pour l'hydrodésulfuration, cela explique pourquoi le CoMo/Al₂O₃ est considéré comme plus sélectif en HDS / HYD dans l'hydrodésulfuration de l'essence de FCC (Badawi et al., 2008). J'ai présenté à l'oral ces résultats lors d'un congrès de l'ACS en 2005. Par ailleurs, un impact négatif de H₂S sur l'activité hydrogénante des catalyseurs a également été mis en évidence. Le catalyseur NiMo/Al₂O₃ sulfuré y est plus sensible que son homologue CoMo/Al₂O₃.

Afin de confirmer et d'expliquer les différences de réactivité observées précédemment, une **étude cinétique complète** a été réalisée sur les catalyseurs NiMo/Al₂O₃ et CoMo/Al₂O₃. Cela nous a permis de déterminer les constantes de vitesse apparente en hydrogénation et d'adsorption de ces oléfines. Dans cette étude (Badawi et al., 2010), la confrontation de nos résultats expérimentaux avec des informations structurales issues de la chimie théorique a permis de mieux cerner les différentes étapes impliquées dans les réactions d'hydrogénation observées et d'apporter de nouveaux éléments quant à la compréhension du rôle du promoteur.

Vers la fin de ma thèse, je me suis intéressé fortement aux travaux de modélisation *ab initio* effectués par d'autres groupes sur les catalyseurs sulfures pour comprendre et expliquer certains de mes résultats. C'est dans ce contexte que j'ai eu l'opportunité de partir à Lille apprendre la modélisation de systèmes périodiques sur les mêmes matériaux.

1.2. ATER et Postdoc à Lille (2007-2009)

Recherche de nouveaux carburants propres issus de la biomasse- Modélisation moléculaire ab-initio des mécanismes de réactions d'hydrodésoxygénation sur des catalyseurs à base de sulfures de métaux de transitions. sous la responsabilité de Jean-François Paul, professeur (UCCS, Université de Lille1)

Ce projet de recherche a été mené en collaboration avec le Laboratoire de Catalyse et de Chimie Organique (LACCO) de Poitiers, le Laboratoire de Catalyse et de Spectrochimie (LCS) de Caen et l'entreprise Total dans le cadre du **programme ANR ECOHDOC**. Il était ainsi situé à l'interface entre expérimentateurs et théoriciens.

L'augmentation du prix du pétrole brut et le souhait de limiter les rejets de dioxyde de carbone issus de combustibles fossiles nécessitent de diversifier les sources de carburants liquides. Une des possibilités est d'utiliser les huiles de pyrolyse de la biomasse (source renouvelable). Cependant, les liquéfiats résultants de cette pyrolyse contiennent des teneurs très importantes (jusqu'à 45% massique) en composés oxygénés. Pour obtenir un carburant utilisable, il est indispensable de réduire la part de ces molécules oxygénées par un hydrotraitement. Les catalyseurs usuels sont des sulfures de molybdène promus par du cobalt ou du nickel et supportés sur alumine. Cependant la stabilité des phases sulfures en présence de l'eau formée ainsi que les mécanismes réactionnels ne sont pas connus dans les conditions de température et de pression usuelles d'hydrodésoxygénation (HDO). La chimie théorique permet de répondre à ces problématiques.

Nous avons étudié par des **calculs DFT** (programme VASP, périodique) couplés à un post-traitement statistique la **stabilité des surfaces des phases MoS₂ et CoMoS** dans les conditions de température et de pression utilisées en HDO. Il a été montré que la stabilité des phases sulfures dépendait du rapport H₂O/H₂S dans le milieu réactionnel (Badawi et al., 2009). De plus, l'incorporation du cobalt dans la phase active a un effet stabilisateur (M. Badawi et al., 2011b). Ces indications ont permis aux expérimentateurs de l'équipe Hydrotraitements du LACCO de Poitiers impliqués dans notre projet ANR de se placer dans des conditions plus optimales pour l'élaboration de procédés d'HDO performants.

En relation avec le LCS de Caen qui réalisait la partie expérimentale, nous avons étudié l'adsorption de CO sur les catalyseurs MoS₂ et CoMoS après adsorption de H₂O ou H₂S afin de mieux cerner la stabilité et la désactivation de ces catalyseurs. La comparaison des fréquences de vibration de liaison C-O expérimentale avec les fréquences calculées pour les différentes surfaces stables prédites par la théorie a permis de valider ces dernières. Les résultats obtenus ont

présentés dans 2 congrès nord-américains et dans un article publié dans Journal of Catalysis (M. Badawi et al., 2011b) qui est maintenant cité plus de 120 fois (source Google Scholar juillet 2019).

L'autre partie de mon projet concernait la **recherche des mécanismes d'hydrodésoxygénation de composés oxygénés modèles**. Ainsi, nous avons montré que l'adsorption de composés oxygénés comme le furane (Badawi et al., 2009), le phénol ou le guaïacol (Michael Badawi et al., 2011), molécules représentatives des huiles de pyrolyse, se fait sur les lacunes en soufre du catalyseur. Cette adsorption peut se faire par l'atome d'oxygène ce qui entraîne une activation de la liaison C-O (Figure 1). Ce mode d'adsorption pourrait donc être à l'origine de voies de désoxygénation directe peu consommatrices d'hydrogène. Ces résultats ont été présentés au congrès de catalyse français Gecat 2008 et font l'objet de 2 publications (1 parue dans les Comptes-Rendus Chimie avec l'article en couverture du numéro (Badawi et al., 2009), 1 parue dans Catalysis Communications (Michael Badawi et al., 2011)).

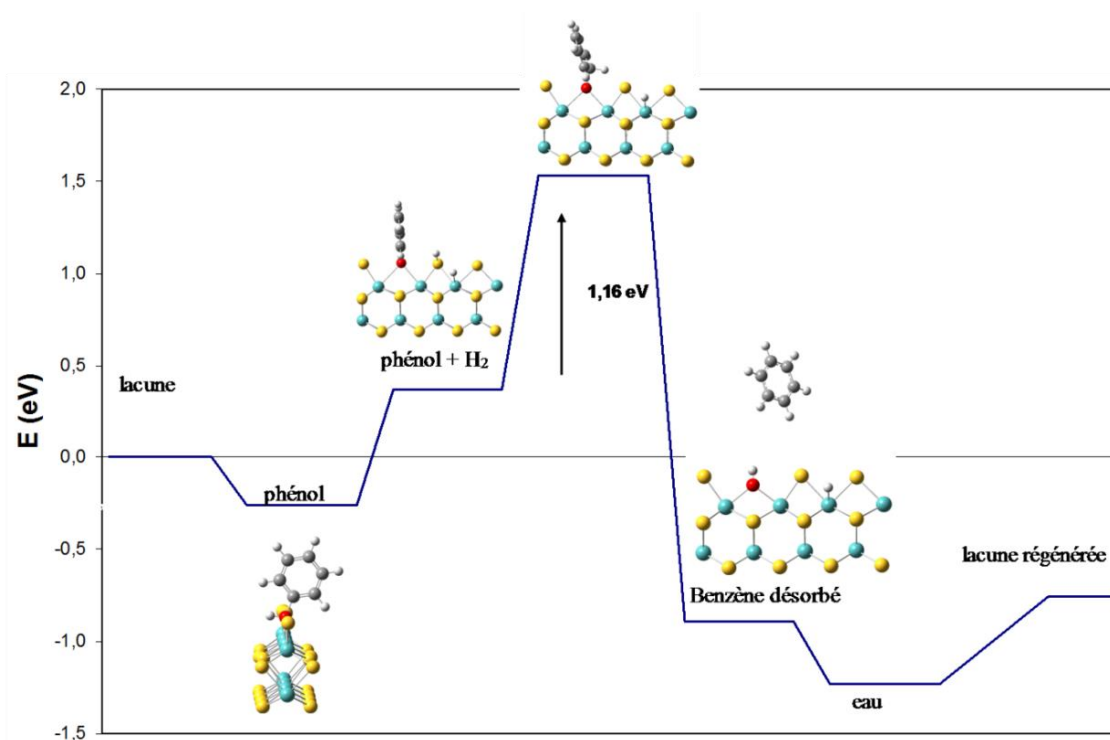


Figure 1 : Mécanisme de substitution électrophile aromatique sur le phénol - Chemin réactionnel de la désoxygénation directe du phénol sur une lacune du bord métallique de MoS₂.

Les cinétiques des mécanismes de désoxygénation directe du phénol et du 2-éthylphénol ont été déterminées pour les phases CoMoS et MoS₂ à l'aide du calcul des barrières d'activation (méthode climbing NEB implémentée dans VASP). Pour le phénol, parmi les différents

mécanismes explorés (addition /élimination, passage par un phénolate, ...), nous avons trouvé que la substitution électrophile aromatique était le mécanisme le moins coûteux énergétiquement (Figure 1). Dans tous les cas (phénol, 2-éthylphénol sur les deux phases MoS₂ et CoMoS), la rupture de la liaison C-O apparaît comme l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme catalytique (Badawi et al., 2013). La prise en compte de l'ensemble du processus catalytique dans les calculs DFT a permis de trouver des valeurs d'énergie d'activation conformes aux valeurs expérimentales obtenues par nos partenaires de Poitiers (environ 90 kJ/mol pour le 2-éthylphénol, 110 kJ/mol pour le phénol). Ainsi, la présence du groupe éthyl favorise la réactivité du composé phénolique en abaissant l'énergie d'activation de la rupture de liaison C-O de 20 kJ/mol. Par ailleurs, la présence de cobalt dans le catalyseur abaisse aussi l'énergie d'activation de la rupture de liaison C-O et facilite la création des sites actifs en désoxygénation directe. Une publication a été réalisée en relation avec nos partenaires du LACCO de Poitiers qui ont réalisé l'étude expérimentale de la réactivité de ces composés (Badawi et al., 2013). *Ces recherches seront développées dans le chapitre 4 - Modélisation ab initio de matériaux pour la valorisation catalytique de la biomasse.*

1.3. ATER à Poitiers (2009-2010)

Impact de composés oxygénés issus de la biomasse sur l'activité des catalyseurs de craquage catalytique (FCC) sous la responsabilité de Patrick Magnoux, directeur de recherche CNRS (LACCO, Université de Poitiers)

J'ai interagi fortement avec 3 permanents de l'équipe zéolithes (Dr Sébastien Laforge, Dr Thomas Belin et Dr Patrick Magnoux) et était impliqué dans un projet sur la valorisation de la biomasse en carburants avec la société Petrobras et l'IST de Lisbonne, Le premier objectif de mon travail était de modéliser deux zéolithes (HY et HZSM5) couramment utilisées dans les unités de craquage catalytique. En combinant une approche périodique (VASP) et moléculaire (GAUSSIAN), j'ai pu modéliser les sites acides de Brønsted et de Lewis à l'ouverture et à l'intersection des canaux de la HZSM5. Par la suite, j'ai étudié l'adsorption de différents composés oxygénés sur ces catalyseurs pour expliquer l'effet inhibiteur très important de ces composés sur le craquage catalytique d'hydrocarbures lors du co-traitement de bio-huiles avec des charges classiques dans les unités de FCC. J'ai complété ces calculs DFT par des tests d'adsorption (détermination de courbes de perçée) et des expériences en spectroscopie infrarouge. Ces résultats ont été présentés dans 3 congrès et dans un article publié dans le journal Fuel (Graça et al., 2012).

1.4. Postdoc à l'IRSN à Cadarache (2010-2011)

Chimie des produits de fission dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire - détermination par chimie théorique de données thermodynamiques et cinétiques sous la responsabilité de Laurent Cantrel, expert IRSN

De septembre 2010 à août 2011, j'ai effectué un stage postdoctoral à l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire au Centre CEA de Cadarache, au sein du Laboratoire d'Etude du corium et du Transfert des Radioéléments (LETR). Mon travail était de déterminer par chimie théorique des paramètres thermo-cinétiques concernant des réactions se produisant dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en cas d'accident majeur. En effet, lors d'un accident nucléaire grave, la fusion du cœur conduit à la formation de produits de fission dont les cinétiques de transformation en phase gazeuse sont encore méconnues. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Sébastien Canneaux et Florent Louis du PC2A Lille dans le cadre du laboratoire C3R, commun entre le CNRS, l'IRSN et l'université de Lille 1. J'ai étudié essentiellement les composés du césium et du molybdène, deux produits de fission très réactifs vis-à-vis de l'iode. Dans un premier temps, un benchmark (Gaussian) a été effectué dans le but d'identifier les meilleurs niveaux de théorie pour retrouver les enthalpies de formation de composés du césium d'intérêt pour la sûreté nucléaire (Badawi et al., 2012). L'un des enjeux était d'identifier des bases du césium adéquates, avec une attention particulière sur les potentiels de cœur (ECP). La méthode MP2 et plusieurs classes de fonctionnelles DFT ont été testées afin de trouver une méthodologie qui permette de calculer des valeurs de longueurs de liaison, fréquence de vibration, enthalpies standard de formation, entropie, en accord avec celles de la littérature, et ce pour une dizaine de molécules (Cs_2 , CsOH , CSI , Cs_2I_2 , ...). Les barrières d'activation (Gaussian) et les constantes de vitesse de réactions impliquant le césium (programme KISTHEP, corrections effet tunnels par la méthode Eckart) ont été calculées avec la méthodologie validée dans le benchmark thermodynamique (Xerri et al., 2012). Les constantes cinétiques calculées ont été ensuite implémentées par des chercheurs de l'IRSN (programmation FORTRAN) dans le code ASTEC, référence européenne en sûreté nucléaire.

Vers la fin de mon postdoc, nous nous sommes aussi intéressés aux interactions entre les produits de fission et les surfaces d'acier du circuit primaire. En particulier, nous avons étudié l'évolution de l'état des surfaces de Fe_2O_3 et Cr_2O_3 en présence d'eau, de dihydrogène, de dioxygène pour différentes pressions partielles et températures. Une collaboration a été mise en place entre l'UCCS à Lille (Jean-François Paul et Sylvain Cristol) et l'IRSN, et j'ai continué à travailler sur cette thématique après mon recrutement en tant que McF. Deux articles sont maintenant publiés sur ce sujet (Sidi M. O. Souvi et al., 2017, 2013).

1.5. Débuts en tant que Maître de Conférences à l'Université de Lorraine, Saint-Avold (2011-2014)

J'ai été recruté en 2011 au laboratoire LCP-A2MC (principalement localisé sur Metz) sur un profil de recherche adsorption et catalyse sur le site délocalisé de Saint-Avold où j'enseigne dans le département de chimie de l'IUT de Moselle-Est.

Thèse d'Alexandre Westermann : piégeage des hydrocarbures sur des zéolithes, « application au cold-start »

Entre septembre 2011 et septembre 2013, j'ai participé au suivi de la thèse d'Alexandre Westermann (depuis le début de sa 2^e année jusqu'à la soutenance) co-encadrée par Gisèle Finqueneisel, professeur et Bruno Azambre, maître de conférences HDR.

Actuellement, les constructeurs automobiles recherchent à réduire les émissions d'hydrocarbures (HC) qui ont principalement lieu lors des deux premières minutes d'un cycle automobile (cold-start). Une solution prometteuse serait de piéger ces HC sur des matériaux zéolithiques à froid ($T < 200^{\circ}\text{C}$) pour traiter ensuite ces effluents à haute température. Pour la thèse, un mélange modèle de gaz d'échappement diesel a été utilisé (propène, toluène et décane). Un « screening » de différentes zéolithes basé sur les courbes de percée lors de la phase d'adsorption suivi de la désorption des HC suivie par TPD a été réalisé pour étudier l'influence de différentes caractéristiques comme le type de structure, la taille des pores ou l'acidité. Le montage expérimental étant assez complexe, j'ai contribué à son optimisation en apportant un soutien technique. J'ai également participé aux réunions d'avancements, à l'élaboration du programme de travail et à l'interprétation des résultats obtenus.

Des calculs théoriques en complément des résultats expérimentaux auraient été les bienvenus. Hélas, j'ai découvert à mon arrivée l'absence de mésocentre de calcul en Lorraine. Je me suis donc mis à la recherche de financements pour déjà acquérir une licence pour le code VASP (cout 5000 euros) et des nœuds de calculs. J'ai dû patienter 3 ans avant de recevoir mes premiers financements. Cependant, j'ai pris goût au montage de projets de recherches et acquis une certaine autonomie dans mon travail de chercheur pendant cette période.

Montage de projets de recherche : Programme Investissements d'Avenir MiRE et projet européen PASSAM

Etant en contact régulier avec l'IRSN, j'ai pu leur présenter les activités de recherche et les compétences de ma nouvelle équipe. C'est ainsi qu'ils m'ont proposé de participer à l'élaboration du projet MiRE (Mitigation des Rejets à l'Environnement en cas d'accident nucléaire) pour répondre à l'appel d'offre RSNR (Recherche en Matière de Sécurité Nucléaire et de Radioprotection) du Programme Investissements d'Avenir. Ce projet a pour but d'étudier les dispositifs de filtration censés, en cas de dépressurisation de l'enceinte de confinement, piéger une part importante des radioéléments non déposés dans l'enceinte. Il consiste à explorer des pistes innovantes afin de définir et trouver de nouveaux média-filtrants très efficaces vis-à-vis du piégeage des radionucléides gazeux ayant des conséquences sanitaires importantes en cas de rejets (I_2 , CH_3I , RuO_4).

Après avoir fait un état de l'art sur le sujet, j'ai proposé d'étudier l'adsorption de I_2 et CH_3I sur des zéolithes, à la fois par des approches théoriques et expérimentales, en associant mes collègues du LCP-A2MC présents à Saint-Avold. Entre temps, nous avons intégré comme partenaire le projet européen PASSAM sur un sujet connexe. Le projet MiRE a été accepté fin mai 2013. A travers ces deux projets nous avons obtenu le financement pour une thèse expérimentale de 3 ans, un postdoc théorique de 18 mois, et le matériel nécessaire à l'étude. Nous avons recruté un doctorant M. Mouheb Chebbi, qui a été sous la direction de Bruno Azambre pour la partie expérimentale, et la mienne pour une partie théorique limitée.

Pour développer l'approche théorique, j'ai voulu acquérir de nouvelles compétences, notamment sur la prise en compte des interactions de van der Waals dans les calculs DFT. C'est ainsi que je me suis rapproché de l'équipe de Modélisation Quantique du laboratoire CRM2 à Nancy (Sébastien Lebègue, Janos Ángyán et Dario Rocca), et nous avons commencé à collaborer sur des sujets autour des zéolithes, de l'évaluation des performances de différentes méthodes correctives à la GGA pour la prise en compte des forces de dispersion, mais aussi des calculs de propriétés électroniques des solides.

1.6. Modélisation *ab initio* du piégeage sélectif de produits iodés par des matériaux poreux pour la sûreté nucléaire (depuis 2014)

Cette thématique constitue l'essentiel de mon activité de recherche depuis septembre 2014. C'est aussi mon premier sujet de recherche que je pilote et dirige sans supervision. Ce sont mes idées et mes concepts qui y sont développées. La recherche étant un travail d'équipe j'ai su m'entourer de collaborateurs permanents (Sébastien Lebègue, Laurent Cantrel, Tomas Bucko, Janos Ángyán, Jean-François Paul) et non permanents (Siwar Chibani et Mouheb Chebbi) de qualité, qui m'ont permis de pousser la réflexion et l'interprétation et de publier sept articles entre juin 2016 et avril 2019 (Chibani et al., 2016a; Chebbi et al., 2017; Chibani et al., 2016b, 2017; Bučko et al., 2017a; Chibani et al., 2018; Jabraoui et al., 2019). *Cette activité sera présentée en détail dans le Chapitre 3.3 - Piégeage sélectif de produits iodés pour la sûreté nucléaire.*

1.7. Modélisation *ab initio* de propriétés structurales et électroniques de semi-conducteurs (depuis 2015)

En plus de cette thématique centrale de l'adsorption dans les zéolithes, j'ai commencé à m'intéresser à la physique théorique début 2015 pour trouver plus de points d'ancrage avec mes collègues théoriciens en Lorraine et aussi maîtriser davantage les fondamentaux théoriques de la modélisation périodique (zone de Brillouin, bandes de valence et de conduction, ...). C'est ainsi que j'ai commencé à travailler avec Andrei Postnikov, professeur au LCP-A2MC, et sa doctorante Juliana Srour, sur les semiconducteurs InSe et GaSe. L'originalité du projet était qu'ils avaient identifié théoriquement quatre formes cristallines possibles (ou polytypes) des composés InSe ou GaSe, alors qu'expérimentalement deux ou trois avaient été caractérisés. Or, leurs stabilités relatives étaient très proches, mais pas leurs propriétés électroniques. J'ai utilisé le code VASP pour effectuer des calculs de relaxation des structures bulk étudiées, tracer des courbes d'énergies en fonction du volume pour pouvoir comparer la stabilité des polytypes, et déterminer également des structures de bandes. J'ai proposé une stratégie d'étude qui consistait à tester dans un premier temps différentes méthodes de prise en compte des forces de dispersion pour sélectionner la méthode de calcul permettant d'obtenir les paramètres de maille d'un alliage le plus proche possible de l'expérimental, comme le montre les résultats de la Figure 2.

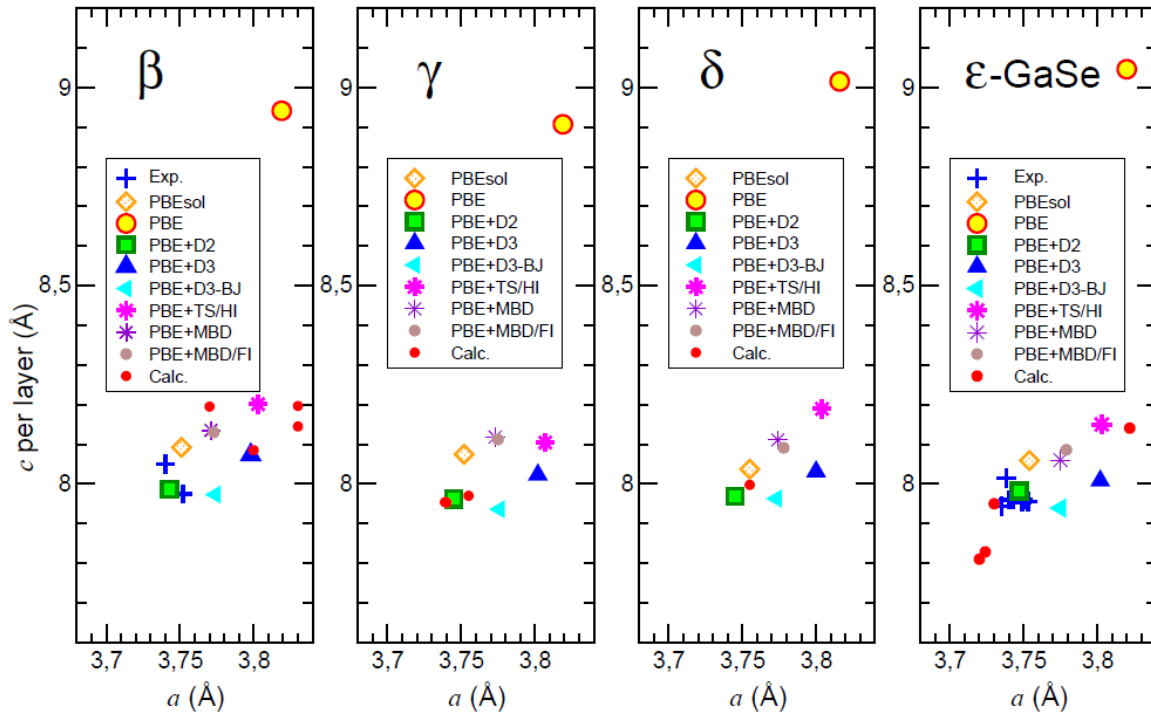


Figure 2 : Paramètres de maille de 4 alliages GaSe, données expérimentales et calculées par diverses méthodes vdW (code VASP). Adapté de (Srouf et al., 2018a).

Nous avons pu ainsi sélectionner la maille relaxée avec la méthode donnant le meilleur accord avec l'expérience comme point de départ pour les calculs de propriétés électroniques. Enfin, nous avons calculé les énergies de gap et les structures de bande par différentes fonctionnelles, mBJ (méta-GGA) et HSE (hybride). De façon intéressante, la méthode mBJ a fourni un bon accord avec l'expérimental pour un coût de calcul modique. Nous avons écrit trois articles ensemble (Srouf et al., 2018a, 2017, 2016) et j'ai déposé (et obtenu) un projet PHC CEDRE (France-Liban). J'ai aussi participé à trois autres travaux ayant trait à la modélisation *ab initio* des propriétés électroniques d'hétérojonctions In₂Se₃-graphène (Ayadi et al., 2019) et de cristaux inorganiques (Mesbah et al., 2017; Stambouli et al., 2019).

1.8. Modélisation *ab initio* pour l'optimisation des procédés de flottation (depuis juillet 2017)

Je travaille depuis maintenant deux ans avec des géologues sur le procédé de flottation. La flottation, technique de séparation fondée sur les différences de propriétés physico-chimiques entre les minéraux, est employée pour récupérer les métaux rares tels que le tungstène, considéré comme métal critique par l'Union Européenne à cause de la domination de la Chine dans la production et la consommation.

À l'heure actuelle, 40% des réserves mondiales de tungstène sont constituées par des skarns, roches à texture fine dans lesquelles le tungstène est inclus dans la scheelite (CaWO_4). Les skarns à tungstène contiennent souvent un cortège de minéraux calciques, dont la scheelite (CaWO_4), la fluorite (CaF_2), l'apatite [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$] et la calcite (CaCO_3). Mondialement, la scheelite est concentrée par flottation avec des acides carboxyliques (acides gras), molécules très efficaces, peu chères et avec un impact très faible sur l'environnement. Toutefois, un problème de sélectivité se pose pour la séparation scheelite/fluorite/apatite en flottation avec des acides gras. En effet, la présence de calcium dans tous ces minéraux induit des propriétés de surface similaires et donc des flottabilités très proches. Je présenterai dans le chapitre 8 en quoi la modélisation *ab initio* peut être utilisée pour contribuer à l'optimisation des procédés de flottation.

Suite à une restructuration de notre fédération de laboratoires (Institut Jean Barriol / pôle CPM), j'ai rejoint le Laboratoire Physique et Chimie Théoriques UMR CNRS 7019 à sa création le 1er janvier 2018. Je me considère ainsi définitivement ancré dans une activité de recherche théorique après une conversation thématique initiée en 2014. Dans ce nouveau laboratoire, j'apprends tous les jours de nouvelles compétences auprès de mes collègues chercheurs et enseignants-chercheurs théoriciens. Je ne développerai pas dans ce mémoire d'autres thématiques que j'ai abordé par curiosité personnelle comme la réactivité de molécules organiques en phase gaz ou microhydratées ou sur les propriétés élastiques et structurales de verres silicatés. Dans les chapitres suivants je vous présenterai les orientations et résultats saillants de mes recherches liées directement à des applications en adsorption, catalyse et flottation.

2. Méthodologie

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est maintenant la méthode la plus populaire pour les calculs de structure électronique en chimie quantique en physique de la matière condensée, grâce à une précision raisonnable pour un faible coût de calcul. La simulation ab initio de modèles réalistes de matériaux et des différents processus physico-chimiques qui ont lieu à leurs interfaces (adsorption, réactions chimiques) est devenue possible depuis environ 15 ans. Aujourd'hui, le degré de sophistication de ces simulations peut être très élevé.

2.1. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

2.1.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Dans les années 60, Pierre Hohenberg et Walter Kohn (Hohenberg and Kohn, 1964) ont prouvé que l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique ne dépend que de sa seule densité. En effet, connaissant cette grandeur expérimentalement (par diffraction des rayons X), on peut déterminer d'une part la position des noyaux et leur nature et d'autre part le nombre d'électrons par intégration de la densité. Il est donc possible de décrire le système et de reconstruire l'équation de Schrödinger à partir de la densité électronique.

Dans leur premier théorème, Hohenberg et Kohn démontrent que l'énergie de l'état fondamental E_0 peut être exprimée comme une fonctionnelle F_{HK} , qui dépend uniquement de la densité électronique de cet état ρ , à laquelle on ajoute simplement le potentiel d'interaction entre électrons et noyaux $V_{ne}(\vec{r})$:

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ne}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{Equation 1}$$

Afin de connaître la vraie densité de l'état fondamentale, Hohenberg et Kohn ont formulé un deuxième théorème en s'appuyant sur le principe variationnel. Ce théorème spécifie que la densité électronique optimale minimisera l'énergie en se rapprochant de l'énergie du système réel sans jamais l'atteindre ($E_0 < E[\rho(\vec{r})]$). L'égalité entre E_0 et $E[\rho(\vec{r})]$ n'est obtenue que si $\rho(\vec{r})$ est la densité électronique exacte du système à l'état fondamental. Jusqu'à ce stade, il est prouvé qu'une solution existe, mais on ne sait pas comment la calculer car la forme exacte de la

fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn demeure inconnue. C'est le formalisme de Kohn-Sham qui permettra de contourner ce problème.

2.1.2. La méthode de Kohn-Sham

La fonctionnelle de Hohenberg-Kohn (introduite par l'équation 1) est égale à la somme des énergies cinétiques des électrons $T[\rho]$ et au potentiel d'interaction électron-électron $E_{ee}[\rho]$. Cette dernière partie se divise en une composante classique des interactions répulsives au sens du Coulomb $J[\rho]$, dont l'expression en fonction de la densité est bien connue, et une deuxième partie non classique $E_{nci}[\rho]$ intégrant les effets de corrélation et d'échange. L'énergie totale sera ainsi donnée par la formule suivante :

$$E[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{nci}[\rho] + \int V_{ne}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{Equation 2}$$

La première difficulté réside dans la détermination de l'énergie cinétique des électrons en fonction de la densité électronique. Bien que cette grandeur puisse s'exprimer d'une manière aisée pour les bosons (spin nul ou entier), le principe d'exclusion de Pauli appliqué aux fermions (spin demi entier comme pour les électrons) rend les choses beaucoup plus complexes à cause des différents états qui peuvent être occupés.

A cet égard, la méthode de Walter Kohn et Lu Jeu Sham (Kohn and Sham, 1965) a permis d'introduire un système auxiliaire dont l'énergie cinétique permet de prendre en compte le principe de Pauli. Dans leur modèle, on a imaginé un système fictif de N électrons qui n'interagissent pas entre eux, et qui se déplacent dans un champ effectif de potentiel V_s . Ce potentiel doit être choisi de sorte que la densité calculée de ce système soit égale à celle du système réel d'électrons en interaction. Ce système fictif est complètement décrit par un déterminant de Slater, dont les spin-orbitales φ_i , appelées orbitales de Kohn-Sham peuvent être déterminées par analogie avec la méthode de Hartree-Fock en utilisant un processus de convergence auto-cohérent à l'aide des équations :

$$h^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad \text{Equation 3}$$

Où h^{KS} correspond à l'opérateur Kohn-Sham monoélectronique:

$$h^{KS} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \quad \text{Equation 4}$$

L'énergie cinétique de ce système fictif est différente de celle du système réel, mais présente l'avantage de pouvoir s'exprimer directement à partir des orbitales de Kohn-Sham, que l'on peut relier directement à la densité :

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad \text{Equation 5}$$

Ces orbitales de Kohn-Sham n'ont pas de signification physique. Cependant, la somme de leurs carrés permet de remonter à la densité électronique:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i|^2 \quad \text{Equation 6}$$

L'expression de l'énergie totale du système réel (en interaction) devient ainsi :

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \iint \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_A - \vec{r}_1|} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \quad \text{Equation 7}$$

L'équation 7 fait intervenir un nouveau terme $E_{xc}[\rho]$ appelé énergie d'échange-corrélation. Cette énergie contient non seulement les contributions quantiques $E_{nc}[\rho]$ mais également la différence entre l'énergie cinétique du vrai système et celle du système fictif. Une telle différence va dépendre surtout des interactions électron-électron négligées dans le système fictif considéré.

La forme analytique de tous les termes de l'équation 7 est connue à l'exception de celle de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} . Plusieurs approximations ont été utilisées afin de rapprocher ce terme, ce qui a donné naissance à plusieurs types de fonctionnelles.

2.1.3. Les fonctionnelles d'échange-corrélation

Ces fonctionnelles ont pour objectif de déterminer l'expression de l'énergie E_{xc} en fonction de la densité électronique.

On distingue tout d'abord l'approximation de la densité locale (LDA) (Hafner, 2008; Perdew and Zunger, 1981). Il s'agit de l'approximation la plus simple, où le système est modélisé par un gaz homogène d'électrons se caractérisant par une densité électronique locale de distribution spatiale uniforme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad \text{Equation 8}$$

L'intérêt de ce modèle réside dans le fait qu'on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation les termes d'échange et de corrélation respectivement.

Dans les systèmes réels, la densité n'est pas uniforme. Cette approximation sera donc valable localement et d'autant meilleure que la variation de la densité sera faible. Pour les systèmes qui présentent de grandes fluctuations de la densité, la prise en compte du gradient de

la densité permet de corriger l'approche locale. Il s'agit de l'approximation du gradient généralisé (Chermette, 1996; Johnson et al., 1993) (GGA). Dans ce cas, l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit comme suivant :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r))dr \quad \text{Equation 9}$$

Le plus dur reste toutefois la détermination des expressions analytiques de chacune des composantes d'échange et de corrélation. Les fonctionnelles les plus couramment utilisées sont celles de Perdew-Wang (PW86(Perdew and Yue, 1986), PW91(Perdew et al., 1996b)), Becke (B88) (Becke, 1988), Perdew (P86) (Perdew, 1986) et Lee, Yang, Parr (LYP) (Lee et al., 1988). L'approximation GGA présente des améliorations significatives par rapport à la LDA surtout dans l'estimation de l'énergie totale, des énergies d'atomisation, et des barrières énergétiques.

Lors de la présente étude, nous avons utilisé la fonctionnelle PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) car elle est adaptée à notre type de système (Hafner, 2008; Korth and Grimme, 2009; Zhao and Truhlar, 2005). C'est également la fonctionnelle de référence à l'heure actuelle dans le code VASP (voir paragraphe 2.5). De plus, de nombreuses fonctionnalités ont été spécialement développées pour PBE, comme les méthodes correctives de dispersion D2 et TS/MI (voir paragraphe 2.4). L'utilisation de fonctionnelles plus sophistiquées (méta-GGA et hybrides) pour le traitement de systèmes périodiques présente pour le moment un coût trop élevé en temps de calcul. Dans la partie suivante, une attention particulière sera accordée à la description détaillée de l'application de la théorie DFT pour les modèles périodiques.

2.2. Le cas des systèmes périodiques

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un cristal où toute structure tridimensionnelle infinie suppose la description d'un nombre infini d'électrons, soit, dans la méthode de Kohn-Sham, la détermination d'une infinité de fonctions d'onde monoélectroniques. Il est bien évident qu'un tel calcul est impossible. Pour résoudre ce problème, il faut s'appuyer sur le théorème de Bloch (*Physique de l'état solide*, 2018). Dans un cristal, les ions sont disposés de manière périodique dans un réseau tridimensionnel. Le potentiel effectif appliqué aux électrons est donc périodique lui aussi et l'hamiltonien auquel sont soumis les électrons s'écrit :

$$H = T + U(r) \quad \text{Equation 10}$$

Où T est l'énergie cinétique et U(r) est un potentiel effectif ayant la même périodicité que le réseau.

Dans un solide périodique, le théorème de Bloch permet d'écrire chaque fonction d'onde électronique $\varphi_{i,k}(\vec{r})$ comme étant le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ de vecteur \vec{k} (vecteur de la première zone de Brillouin) et d'une fonction périodique f ayant la même périodicité que le cristal. Cette fonction f se décompose dans le réseau réciproque par série de Fourier ce qui permet d'écrire :

$$\varphi_{i,k}(\vec{r}) = f \times e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{k},\vec{G}} \times e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad \text{Equation 11}$$

Où les vecteurs \vec{G} sont des vecteurs du réseau réciproque qui vérifient la relation : $\vec{G}\cdot\vec{r} = 2\pi m$ Avec \vec{r} un vecteur du réseau direct et m un entier quelconque.

Le problème, qui consistait à calculer un nombre infini de fonctions d'ondes monoélectroniques, revient par application du théorème de Bloch à calculer un nombre fini de fonctions d'onde pour un nombre infini de \vec{k} . Bloch a également prouvé que le calcul peut se limiter à un nombre fini de points \vec{k} représentés par la première zone de Brillouin. L'erreur due à la discrétisation peut être évaluée systématiquement en utilisant des grilles de points plus denses. En pratique, la convergence de l'énergie doit être vérifiée pour l'ensemble des points k choisis (partie III.3.2).

Selon ce formalisme, La résolution des équations de Kohn-Sham s'effectue dans l'espace réciproque (base de vecteurs \vec{G}). La matrice correspondante doit être diagonalisée à chaque point \vec{k} dans la base choisie. Par ailleurs, il s'avère que les coefficients $C_{i,\vec{k},\vec{G}}$ associés aux ondes planes de grande énergie cinétique sont nettement plus faibles que ceux associés aux ondes planes de plus faible énergie cinétique. Ceci justifie l'introduction d'une coupure dans la base à utiliser à partir d'une certaine énergie appelée énergie de coupure $E_{\text{cut-off}}$. En pratique, il est également important de vérifier la convergence de l'énergie du système avec l'augmentation de l'énergie de coupure (partie III.4.2).

2.3. Pseudo-potentiels

Les propriétés des solides dépendent généralement beaucoup plus des électrons de valence que ceux du cœur. Il semble ainsi plus judicieux de représenter les électrons de cœur par un potentiel effectif appelé pseudo-potentiel (Dolg, 2000), au lieu de les traiter tous explicitement. La notion de pseudo-potentiels permet de modifier le potentiel au voisinage des noyaux de manière à retirer du calcul les électrons de cœur tout en conservant leur influence (par effet d'écran) sur les électrons de valence.

Pour les calculs périodiques *ab initio*, deux pseudo-potentiels sont couramment utilisés. La méthode des pseudo-potentiels « ultramous » (US-PP) (Vanderbilt, 1990) et l’approche PAW (Projected Augmented Waves) développée par Blöchl (Blöchl, 1994). Tous les calculs de ce travail ont été effectués en utilisant la méthode PAW, qui consiste à relier par une transformation linéaire la fonction d’onde de tous les électrons (électrons de valence + cœur) à une pseudo-fonction de valence. Cette méthode a permis de donner des meilleurs résultats (précision, temps de calcul) pour divers systèmes tels que les métaux de transition, alcalino-terreux (Hafner, 2008).

2.4. Prise en compte des forces de dispersion dans les calculs DFT

Un des principaux défauts des fonctionnelles d’échange-corrélation standard développées en DFT est leur incapacité à décrire correctement les forces de dispersion (appelées également forces de London). Ces forces d’attraction universelle, créées par des dipôles induits et attribuées à des corrélations électroniques dynamiques à longue portée, ne sont pas particulièrement intenses par rapport aux forces ioniques ou covalentes. Néanmoins, elles jouent un rôle fondamental dans la cohésion des espèces apolaires, des matériaux lamellaires, et dans ce qui nous intéresse plus particulièrement ici, à l’interaction entre des molécules et des zéolithes. Typiquement, le CO₂ présente une énergie d’adsorption d’environ 50 kJ/mol dans les zéolithes, dont 30 kJ/mol de contribution des forces de dispersion (Pirngruber et al., 2010; Thang et al., 2014). Pour une molécule aromatique, 40% de l’énergie est due à ces forces, et cette contribution peut atteindre même 90% pour un alcane (Bart A De Moor et al., 2011; Göttl et al., 2012).

La dernière décennie a vu des efforts considérables dans le développement de diverses méthodes de correction pour tenir compte de ces forces de dispersion qui manquent dans les calculs Kohn-Sham DFT classiques. Ces méthodes concernent essentiellement les corrections additives dipôle-dipôle. Formellement il s’agit d’ajouter à l’énergie de Kohn Sham (KS) un terme correctif appelé énergie de dispersion :

$$E_{\text{disp}} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \sum_L ' \frac{C_{6AB}}{r_{AB,L}^6} f_{\text{damp}}(R_{AB,L}^6) \quad \text{Equation 12}$$

Où les coefficients C_6 sont des coefficients de dispersion entre deux atomes A et B. Ces coefficients sont sommés sur un nombre total d’atomes N et sur toutes les translations de la cellule de calcul $L = (l_1, l_2, l_3)$, le prime indiquant que $A \neq B$ pour $L = 0$. Le terme f_{damp} correspond à une fonction d’amortissement qui permet de s’assurer que le terme $\frac{C_6}{r^6}$ ne contribue à E_{disp} que pour les distances supérieures aux longueurs typiques des liaisons chimiques.

Les diverses méthodes d'évaluation de l'énergie de dispersion proposent des moyens plus ou moins sophistiqués de détermination des coefficients de dispersion C_6 et des fonctions d'amortissement. Par exemple, la méthode D2 de Grimme utilise des coefficients C_6 fixes paramétrés à partir de calculs de chimie quantique très précis réalisés sur des molécules modèles (Grimme, 2006, 2004). L'avantage de cette méthode est son coût de calcul très modeste (1% du temps total). Des améliorations sur la fonction d'amortissement ont été ensuite apportées dans les versions D3 et D3-BJ (Grimme et al., 2011, 2010).

Par ailleurs, Tkatchenko et Scheffler ont proposé le calcul des coefficients C_6 à partir du volume réellement occupé par un atome dans un système chimique [36]. Ce volume est obtenu par les formules de partition de densité électronique. Cette partition utilise comme référence des atomes neutres (Hirshfeld, 1971; Tkatchenko and Scheffler, 2009), ce qui rend la méthode TS peu adaptée pour des systèmes ioniques. Récemment, la méthode TS a été modifiée pour prendre en compte l'ionicité du système via l'utilisation d'une procédure de partitionnement itératif (Bučko et al., 2014a, 2013a). Dans cette approche appelée TS/HI, la partition de la densité électronique utilise les charges partielles des atomes (Bučko et al., 2013a; Tkatchenko et al., 2012). Toutes ces méthodes (Bučko et al., 2016, 2014a, 2013a; Gould et al., 2016) sont maintenant disponibles dans le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), grâce notamment aux travaux de mes collègues de l'équipe Etat Solide du Laboratoire Physique et Chimie Théoriques (LPCT) de l'Université de Lorraine, Sébastien Lebègue et Janos Ángyán.

2.5. Simulations de dynamique moléculaire

Les calculs DFT de relaxation sont utilisés pour déterminer la structure et l'énergie d'un système dans son état fondamental et, par conséquent, ne décrivent pas les mouvements des atomes ni le mouvement thermique. Pour cela, des simulations de dynamique moléculaire (MD) peuvent être utilisées: elles produisent des trajectoires dynamiques pour un système composé de N particules en intégrant les équations du mouvement de Newton:

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = f_i = - \frac{\partial}{\partial r_i} U(r_1, r_2, \dots, r_n) \quad \text{Equation 13}$$

Où f_i représente les forces externes agissant sur une particule i de masse m_i à une position r_i , étant égal à l'opposé du gradient de l'énergie potentielle du système. Les forces externes sont calculées à chaque pas de temps, ce dernier devant être suffisamment petit pour décrire correctement les mouvements de vibration intramoléculaires les plus rapides, donc généralement autour de 1 fs. Les forces peuvent être calculées soit à l'aide de la DFT pour les simulations de dynamique moléculaire ab initio (AIMD), soit à l'aide de champs de force (FF) pour les simulations de dynamique moléculaire classique (CMD). Les simulations de dynamique moléculaire sont effectuées à nombre constant de particules (N) et de volume de la cellule de simulation (V). Une troisième variable est ensuite fixée : si c'est la température on parle d'ensemble (NVT), si c'est la pression ensemble (NVP), et si c'est l'énergie ensemble (NVE).

2.5.1. Les ensembles statistiques

a) *Ensemble NVE*

Sans contrôle de la température, une simulation de dynamique moléculaire se comporte comme un ensemble microcanonique (NVE), qui décrit le cas idéal d'un système complètement isolé d'énergie totale E fixe. Dans cet ensemble, tous les micro-états accessibles ont une probabilité égale. La température résultante est difficile à prévoir et peut être assez élevée si le système est démarré avec une énergie potentielle artificiellement élevée (c'est-à-dire une géométrie initiale médiocre). Pour se rapprocher de systèmes plus réalistes les ensembles NVT ou NPT sont utilisés.

b) *Dynamique moléculaire à température constante (ensemble NVT)*

Dans l'ensemble canonique (NVT), le système doit échanger de l'énergie sous forme de chaleur avec un thermostat extérieur pour garder sa température constante. Un algorithme de

thermostat est donc nécessaire pour contrôler la température. La température est liée à la vitesse des particules via le principe de l'équipartition de l'énergie:

$$\langle E_K \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad \text{Equation 14}$$

Pour contrôler la température, différents thermostats sont disponibles (Hünenberger, 2005; González, 2011) et permettre la comparaison entre les résultats de la simulation et les expériences.

L'algorithme de thermostat le plus simple (velocity rescaling) consiste à multiplier les vitesses de toutes les particules du système d'un même facteur α , calculé de façon à forcer l'énergie cinétique totale K d'être égale à l'énergie cinétique moyenne \bar{K} à la température désirée T , où :

$$\alpha = \sqrt{\frac{\bar{K}}{K}} \quad \text{Equation 15}$$

Cependant, appliquer ce calibrage à chaque pas conduit à une grande perturbation de la trajectoire et par conséquence une dynamique moléculaire non-newtonienne.

Shuichi Nosé a proposé un formalisme alternatif au calibrage des vitesses. Selon son approche, un degré de liberté supplémentaire, s , est introduit dans les équations de mouvement, où la vitesse d'une particule s'écrit : $\mathbf{v}_i = s\dot{\mathbf{r}}_i$

A ce degré de liberté s , désigné comme un thermostat du système, sont associées les termes potentiel et cinétique suivants :

$$E_p^{(s)} = (f + 1)k_B T \ln s \quad \text{Equation 16}$$

$$E_c^{(s)} = \frac{1}{2} I \dot{s}^2 \quad \text{Equation 17}$$

Où I est le paramètre d'inertie thermique régulant les fluctuations de la température, alors que f est le nombre de degrés de liberté du système

le Lagrangien total du système prend alors la forme étendue :

$$\mathcal{L}^{(s)} = E_c(\mathbf{p}) + E_c^{(s)}(s) - E_p(\mathbf{r}) - E_p^{(s)}(s) \quad \text{Equation 18}$$

Et les équations de mouvement s'écrivent alors :

$$\begin{cases} \ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i s^2} - 2 \frac{\dot{s} \dot{\mathbf{r}}_i}{s} \\ I \ddot{s} = \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 s - \frac{(f+1)}{s} k_B T \end{cases} \quad \text{Equation 19}$$

Où \mathbf{F}_i Sont les forces et f est le nombre de degrés de libertés du système (3N-3)

Cette approche dite de Nosé, a été modifiée par Hoover, en éliminant le paramètre s dépendant du temps et introduisant une équation différentielle du premier ordre du terme de friction :

$$\dot{\xi} = \frac{f}{I} k_B (T_c - T) \quad \text{Equation 20}$$

Avec T_c étant la température cinétique instantanée, et T la température désirée

Dans cette approche la quantité conservée est l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}^{(s)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = E_c(\mathbf{p}) + E_c^{(s)}(\mathbf{p}) + E_p(\mathbf{r}) + E_p^{(s)}(\mathbf{r}) \quad \text{Equation 21}$$

Le thermostat Nosé-Hoover fait partie des thermostats les plus utilisés car il considère le bain thermique comme faisant partie du système, avec une variable artificielle supplémentaire et une masse associée (Shūichi Nosé, 1984; Shuichi Nosé, 1984; Hoover, 1985).

c) Ensemble NPT

D'une façon similaire à l'ensemble NVT, on peut maintenir la pression constante durant une simulation de dynamique moléculaire. Anderson a proposé un formalisme pour NPT similaire à celui de Nosé-Hoover, où un paramètre extérieur V (volume de la cellule) est introduit représentant l'effet d'un piston pour contrôler la pression du système. On associe à ce paramètre les termes potentiel et cinétique suivants :

$$\begin{cases} E_c^{(s)} = \frac{1}{2} m_p \dot{V}^2 \\ E_p^{(s)} = PV \end{cases} \quad \text{Equation 22}$$

Où m_p peut être désignée comme la masse du piston et P est la pression visée.

Cela permet de remonter aux équations de mouvement selon :

$$\begin{cases} \ddot{s}_i = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i V^{1/3}} - \frac{2}{3} \frac{\dot{s}_i \dot{V}}{V} \\ \dot{V} = \frac{P_\phi - P}{m_p} \end{cases} \quad \text{Equation 23}$$

Où P_ϕ est la pression instantanée

Ce formalisme permet d'établir l'ensemble isobare-enthalpique (NPH), le couplage de ce dernier à un thermostat permet d'avoir l'ensemble NPT.

2.5.2. Dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD)

a) Dynamique moléculaire Born-Oppenheimer (BOMD)

Dans l'équation 13, les forces externes agissant sur les particules peuvent être déterminées par un calcul DFT puisque l'énergie totale du système peut être facilement mise en relation avec les forces totales. Cela permet de réaliser une simulation MD à température finie avec un calcul DFT pour chaque pas de temps. Cependant, le calcul de chimie quantique réalisé à chaque pas de temps limite considérablement la taille du système (Kühne, 2014).

$$H\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad \text{Equation 24}$$

$$H = T_N + T_e + V_{N-N} + V_{e-e} + V_{N-e} \quad \text{Equation 25}$$

Une dynamique d'un système composé de N noyaux et M électrons consiste à résoudre l'équation de Schrödinger. Un tel calcul est compliqué et pratiquement impossible à résoudre.

Cependant, les noyaux sont plus que 1000 fois plus lourds que les électrons, ce qui fait que l'évolution des électrons est suffisamment rapide pour que l'on puisse la considérer comme explicitement indépendante de la motion nucléaire. L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à découpler les degrés de liberté électroniques et ceux nucléaires. De plus, les noyaux peuvent être considérés comme des particules classiques régies par la physique Newtonienne.

Cette proposition conduit à une équation quantique décrivant l'évolution électronique (e.g. Kohn-Sham) et une équation de Newton pour la dynamique nucléaire. On écrit alors le lagrangien de Born-Oppenheimer sous la forme :

$$\mathcal{L}_{BO}(\mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}) = \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - \min_{\{\psi_i\}} E_{KS}(\{\psi_i\}, \mathbf{R}^N) \quad \text{Equation 26}$$

Et les équations de mouvements s'écrivent :

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla_{\mathbf{R}} [\min_{\{\psi_i\}} E_{KS}(\{\psi_i\}, \mathbf{R}^N)] \quad \text{Equation 27}$$

Il en résulte que durant une simulation BOMD, l'énergie doit être minimisée à chaque pas pour évaluer les forces, c'est-à-dire qu'un calcul DFT (ou *ab initio*) doit être effectué à chaque pas avant que les ions soient propagés. La précision des forces calculées dépend du degré d'auto-cohérence. La dynamique moléculaire Born-Oppenheimer exige des limites sur la taille du système et le temps de simulation accessibles en raison d'un coût de calcul élevé.

b) *Dynamique moléculaire Car-Parrinello (CPMD)*

Roberto Car et Michele Parrinello (Car and Parrinello, 1985; Kühne, 2014) ont proposé une approche alternative, la Dynamique Moléculaire Car-Parrinello (CPMD), consistant à évaluer la densité électronique simultanément à la propagation des ions par une dynamique fictive des électrons donnant un formalisme unifié de la DFT et la dynamique moléculaire. Dans le cadre de la CPMD, le lagrangien s'écrit sous forme :

$$\mathcal{L}_{CP}(\mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}) = \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - \min_{\{\psi_i\}} E_{KS}(\{\psi_i\}, \mathbf{R}^N) + \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} \mu \langle \dot{\psi}_I | \dot{\psi}_I \rangle \quad \text{Equation 28}$$

Où μ est la masse fictive des électrons.

Les équations de mouvement s'écrivent sous forme :

$$\mu \ddot{\psi}_I = - \frac{\partial E_{KS}}{\partial \langle \psi_i |} + \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j\rangle \quad \text{Equation 29}$$

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = - \frac{\partial E_{KS}}{\partial \mathbf{R}_I} + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \langle \psi_i | \psi_j \rangle \quad \text{Equation 30}$$

Avec Λ_{ij} est une matrice de multiplicateurs de Lagrange garantissant la condition d'orthonormalité.

Contrairement à la BOMD, dans la dynamique moléculaire Car-Parrinello les orbitales ne sont pas minimisées à chaque pas, mais les électrons sont propagés le long de la trajectoire, Il en résulte que les orbitales sont énergétiquement au-dessus de la surface de Born-Oppenheimer. Malgré la dynamique artificielle des électrons, les résultats obtenus par CPMD ont toujours un sens physique à condition que la dynamique électronique reste séparée de celle des noyaux. Cette condition peut être vérifiée en comparant les spectres vibrationnels des électrons et des noyaux et vérifier qu'ils ne se chevauchent pas indiquant que les deux sous-systèmes sont découplés.

La dynamique moléculaire Car-Parrinello permet d'accéder à des temps de simulation plus longs pour des systèmes plus grands que la dynamique moléculaire Born-Oppenheimer. Néanmoins, il est parfois difficile de contrôler l'adiabaticité des électrons (e.g. réchauffement des électrons), les métaux (et systèmes à petit gap) sont particulièrement un cas difficile à traiter avec la CPMD, où on a proposé d'appliquer un thermostat pour les électrons.

c) Discussion

Nous avons utilisé la BOMD implémentée dans VASP (Bucko, 2008; Bucko and Hafner, 2015). Dans nos études, nous utilisons souvent à la fois la BOMD et la DFT statique ; pouvoir utiliser le même code de calcul pour ces deux types de calculs permet d'avoir une cohérence sur les pseudopotentiels et autres paramètres utilisés.

De nos jours, les simulations AIMD sont l'une des méthodes les plus puissantes de détermination de l'énergie et de la structure, car elles associent la grande précision de la DFT et le contrôle de la température / pression des simulations de dynamique moléculaire. Étant donné que les électrons sont inclus, les liaisons chimiques peuvent se briser et se former, ce qui permet d'étudier les processus moléculaires de réactivité chimique (Bucko and Hafner, 2010; Bučko et al., 2017a; Rey et al., 2019). Aujourd'hui, avec le développement du HPC, les simulations AIMD peuvent atteindre des temps de simulation totaux de 100 à 200 ps pour des systèmes contenant jusqu'à 500 atomes avec une précision et des coûts de calcul acceptables (Coudert and Kohen, 2017; Foucaud et al., 2018b). Cela permet de travailler avec des solvants explicites si les cellules considérées et la ou les molécules adsorbées sont suffisamment petites. Comme toutes les méthodes de modélisation moléculaire, les simulations AIMD déterminent l'énergie totale du système et permettent donc de calculer les énergies d'adsorption à température finie. Ceci est généralement effectué en faisant la moyenne de l'énergie interne de chaque système (surface seule, molécule seule et surface avec la molécule adsorbée) sur des temps de simulation totaux de 100 ps, en éliminant toutefois les 10 premiers ps de simulations, qui sont considérés comme une période de thermalisation, période nécessaire pour que le système oublie sa configuration initiale.

2.6. Code VASP et principaux paramètres de calculs utilisés

Les différents calculs DFT périodiques présentés lors de cette étude ont été réalisés en utilisant le code VASP. Il s'agit d'un code périodique en ondes planes, qui permet une résolution rapide et précise de l'équation de Schrödinger pour des systèmes présentant un grand nombre d'atomes, grâce à l'utilisation d'onde planes et de pseudo-potentiels spécifiques tels que PAW. Il a été trouvé que cette technique est adaptée pour modéliser convenablement les surfaces des catalyseurs en phase hétérogène, ainsi que pour l'étude de l'adsorption et de la réactivité des molécules en présence des solides poreux tels que les zéolithes (Kumar et al., 2011; Pirngruber et al., 2010; Speybroeck et al., 2015).

2.6.1. Principaux paramètres de calcul utilisés

Comme nous avons vu lors des parties précédentes, l'approche DFT et son application à travers les équations de Kohn-Sham permettent d'évaluer l'énergie totale d'un système (R_1, \dots, R_n) pour des positions atomiques données (noyaux fixes selon l'approximation de Born-Oppenheimer). Nous avons utilisé la fonctionnelle PBE (Perdew et al., 1996a) afin d'évaluer les termes d'échange et corrélation. De plus, l'influence de la contribution des électrons de cœur a été décrite par le pseudo-potential PAW. Une grille de points K $1 \times 1 \times 1$ a été utilisée compte tenu de la taille importante des cellules considérées. L'énergie de cutoff permettant de déterminer le nombre d'ondes planes décrivant la densité électronique du système a été souvent fixée au-delà de 450 eV (car le cutoff recommandé pour l'oxygène est de 400 eV). Les équations de Kohn-Sham ont été résolues selon un processus auto-cohérent (SCF pour *Self-Consistent Field*) à l'aide de l'algorithme de minimisation électronique RMM-DIIS (Residual minimization scheme, direct inversion in the iterative subspace) (Kresse and Furthmüller, 1996) jusqu'à ce que la différence des énergies entre chaque cycle SCF soit inférieure à 10^{-6} eV. Une fonction de lissage de type Gaussian ($\sigma = 0.1$ eV) a été appliquée afin d'assurer la continuité de la densité électronique en passant du dernier niveau occupé (bande de valence) vers le premier niveau non occupé (bande de conduction).

Les forces agissant sur les différents atomes peuvent être calculées selon l'équation suivante :

$$F_i = - \frac{\partial E(R_1, \dots, R_n)}{\partial R_i} \quad \text{Equation 13}$$

Le théorème d'Hellman-Feynman (Feynman, 1939) stipule que la densité électronique peut être maintenue constante quand on évalue les forces s'appliquant sur les différents noyaux. Cette propriété permet de calculer les forces agissant sur les ions. Une fois ces forces

déterminées, les atomes sont alors relaxés pour obtenir une nouvelle géométrie et les équations de Kohn-Sham sont à nouveau résolues. Ce schéma est répété jusqu'à l'obtention de la géométrie correspondant à une énergie minimale. En pratique, les différentes configurations étudiées ont été optimisées jusqu'à ce que les forces exercées sur chaque atome soient inférieures à 0,02 eV/Å.

2.6.2. Détermination des énergies d'adsorption

L'énergie d'adsorption à 0 K peut être déterminée à partir de trois calculs DFT distincts en utilisant la relation suivante :

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{MAT-X}} - E_{\text{MAT}} - E_{\text{X}} \quad \text{Equation 14}$$

Avec :

- E_{MAT} : l'énergie du matériau seul
- E_{X} : l'énergie de la molécule isolée en phase gazeuse ;
- $E_{\text{MAT-X}}$: l'énergie du matériau avec la molécule adsorbée.

Le calcul de la contribution des forces de dispersion ΔE_{disp} peut être effectué d'une manière analogue à la détermination de l'énergie d'adsorption :

$$\Delta E_{\text{disp}} = E_{\text{disp MAT-X}} - E_{\text{disp MAT}} - E_{\text{disp X}} \quad \text{Equation 15}$$

2.6.3. Résumé

Fondamentalement, les calculs DFT permettent de relaxer une structure jusqu'à ce qu'un minima énergétique soit obtenu via différents cycles itératifs.

J'ai opté pour une méthodologie de calcul permettant de prendre l'ensemble d'une structure zéolitique en compte à travers la répétition d'une maille élémentaire dans les trois directions de l'espace (calcul périodique). Une bonne description des interactions de van der Waals est nécessaire pour déterminer avec précision les énergies d'interaction des différentes molécules impliquées. Le reste des paramètres utilisés pour les calculs est décrit dans nos articles (Chebbi et al., 2017; Chibani et al., 2017, 2016a, 2016b).

3. Conception de formulations zéolithiques par modélisation *ab initio* pour le piégeage sélectif de polluants

Dans ce chapitre, j'introduirai le concept que j'ai voulu développer pour proposer aux expérimentateurs des formulations de zéolithes adaptées pour telle ou telle application de piégeage sélectif. Les modèles structuraux des zéolithes étudiées seront ensuite présentés avant de détailler nos résultats concernant deux applications, la première étant la capture d'espèces iodées en cas d'accident nucléaire, la deuxième étant le piégeage sélectif de NO_x et de CO des échappements diesels.

3.1. Concept du criblage *ab initio*

Les zéolithes sont des aluminosilicates microporeux parfaitement cristallisés. Sous l'effet de la chaleur, ces matériaux dégagent une quantité importante d'eau d'où l'origine grecque de la nomenclature "zéolithe = pierre qui bout".

Structurellement, les zéolithes se présentent comme des polymères cristallins basés sur un enchaînement tridimensionnel des tétraèdres TO_4 ($[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$) reliés par leurs atomes d'oxygène. Cet arrangement résulte en une structure aérée constituée d'un réseau régulier de canaux et de cages avec des ouvertures inférieures à 10 Å. Les différents processus intervenant en adsorption, catalyse et échange d'ions se produisent dans ces pores dont la taille est très voisine de la taille des molécules organiques courantes. La substitution d'un silicium tétravalent par un aluminium trivalent donne lieu à une charge négative. Or, une zéolithe est une entité électriquement neutre. Cet excès en charge est donc compensé par un cation M de valence n, appelé cation compensateur de charge. On peut ajuster « sur mesure » les propriétés structurales et chimiques des zéolithes : structure (choix parmi une centaine), nature du cation compensateur de charge, rapport Si/Al. De plus, les zéolithes présentent des surfaces spécifiques élevées, une bonne tenue mécanique et une grande stabilité thermique.

Le concept développé ici est le criblage *ab initio* de formulations zéolithiques optimisées pour le piégeage sélectif de polluants ou la séparation de gaz. Expérimentalement, quand on

envoie un flux gazeux contenant ces différents composés à travers un matériau adsorbant, ce dernier retient davantage certaines molécules plus que d'autres. On constate également que des composés dit inhibiteurs vont désorber les composés cibles. Les expérimentateurs cherchent donc à modifier la zéolithe (structure, cation, rapport Si/Al) de façon à améliorer la sélectivité du procédé d'adsorption.

Par exemple, on peut insérer dans ce type de structure différents cations par diverses techniques expérimentales (échange cationique, imprégnation ...). Ces cations peuvent être monovalents (proton et série des alcalins, métaux de transitions comme Ag, Cu) ou divalents (alcalino-terreux, métaux de transition Ni, Cu, Pd, Pt ...). Pour l'expérimentateur, il faut beaucoup de temps pour modifier la zéolithe, la caractériser et la tester pour l'application visée. On peut estimer cette durée à quelques semaines (3 à 5) par cation. De plus, le choix du cation à tester n'est pas forcément fondé sur des critères moléculaires. L'idée ici est de proposer une méthodologie théorique pouvant aider à sélectionner ces cations, et de façon plus générale des formulations optimisées de matériaux zéolithiques.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est largement utilisée pour comprendre à l'échelle moléculaire les phénomènes d'adsorption ayant lieu dans les matériaux zéolithiques (Speybroeck et al., 2015; Pirngruber et al., 2010; Bart A. De Moor et al., 2011; Bart A De Moor et al., 2011; Göttl et al., 2012; Piccini et al., 2015; Kumar et al., 2011; Sung et al., 2012, 2013). En particulier, ces simulations sont dotées à l'heure actuelle d'une précision suffisamment élevée pour pouvoir prédire les enthalpies d'adsorption de diverses molécules dans les zéolithes. Par exemple, les enthalpies d'adsorption calculées pour les alcanes en utilisant différentes structures zéolithiques (faujasite, ZSM-5, mordenite et chabazite) concordent bien avec les données des expériences de calorimétrie (Bart A. De Moor et al., 2011; Göttl et al., 2012; Piccini et al., 2015). De plus, un criblage de différents cations (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+) a été étudié en utilisant soit la théorie de DFT sur les clusters afin d'étudier l'adsorption de H_2S dans le procédé de Claus (Kumar et al., 2011; Sung et al., 2013) ou bien des calculs DFT périodiques pour le piégeage de CO_2 (Pirngruber et al., 2010). Un effet important de la nature du cation a été mis en évidence par ces différentes études.

3.2. Modèles structuraux et localisation des sites d'adsorption

Dans nos travaux, nous avons retenu deux structures, la faujasite (FAU) et la mordénite (MOR). Les cellules retenues pour nos simulations correspondent à une maille primitive contenant 48 atomes T (Si ou Al), 96 atomes d'O, et d'autres atomes pour les cations et les molécules. Nous nous sommes limités dans un premier temps à remplacer un atome de Si par un atome d'Al par maille, ce qui correspond à un rapport Si/Al = 47. Pour compenser la charge, un cation est introduit à proximité de l'atome d'Al. Suite à la fixation du ratio Si/Al à 47, notre étude a donc été limitée aux cations monovalents tel que H⁺, Na⁺, Cu⁺, Ag⁺...

Pour les deux structures, une recherche bibliographique a été réalisée dans le but de trouver des localisations préférentielles des sites d'adsorption (positions des atomes d'aluminium et des cations).

3.2.1. Modèle structural de la faujasite

La zéolithe de type faujasite se caractérise par un réseau tridimensionnel appartenant à la famille des zéolithes à large pores. Sa structure est composée de cages sodalites d'un diamètre de 6.6 Å connectées aux supercages ayant un diamètre de 12.4 Å. Ces deux unités sont reliées entre elles par des prismes hexagonaux dont l'ouverture est de 2.3 Å (D6R). Enfin, les supercages sont reliées entre elles par une fenêtre (12MR) de 7.4 Å de diamètre, formant donc le réseau poreux accessible à une grande variété de molécules.

La structure silicique de la structure faujasite se cristallise dans le groupe d'espace de symétrie *Fd3m* (Baur, 1964). Les paramètres de réseau d'une maille cubique conventionnelle (576 atomes, Si₁₉₂O₃₈₄) sont: $a = b = c = 25.028 \text{ \AA}$ (Dempsey et al., 1969; Porcher et al., 1999). Dans nos travaux nous avons utilisé une cellule primitive rhomboédrique (voir Figure 3) contenant seulement 144 atomes (pour la forme silicique) afin de réduire le temps de calcul. Les paramètres, obtenus après la relaxation des atomes et la cellule au niveau théorique PBE+D2, sont: $a = b = c = 17.34 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$ et $V = 3688.68 \text{ \AA}^3$. La maille primitive de faujasite contient deux supercages et huit fenêtres hexagonales reliant la sodalite à la supercage. Dans ce chapitre, nous avons échangé un atome de silicium Si par un atome d'aluminium Al à l'intérieur de cette cellule primitive, ce qui donne un rapport Si/Al de 47. Par conséquent, la formule de la cellule étudiée est MA₁Si₄₇O₉₆, avec M = H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Ag⁺ et Cu⁺.

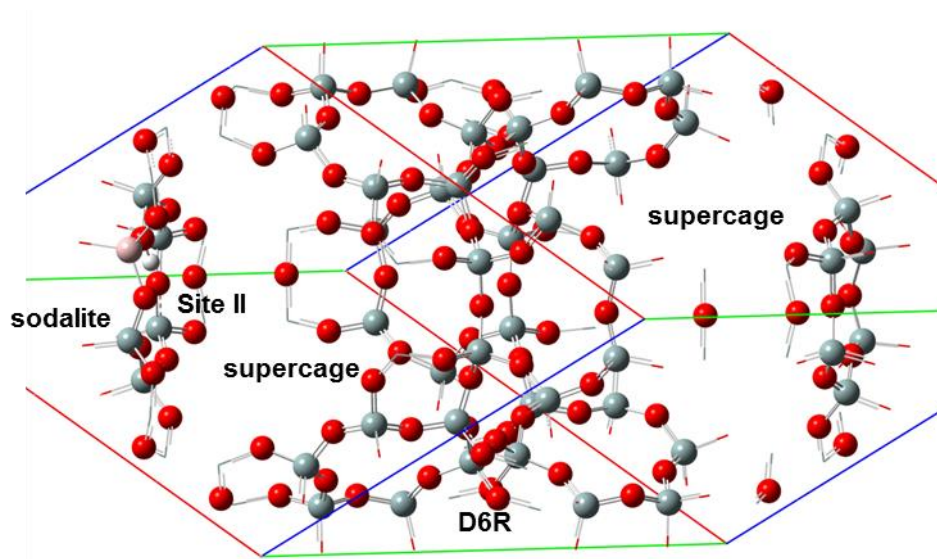


Figure 3 : Modèle périodique utilisé pour la faujasite. Maille primitive contenant deux supercages. Exemple d'une HFAU à rapport Si/Al = 47. Code couleur : les atomes d'oxygène sont en rouge ; les atomes de silicium sont en gris ; l'atome d'aluminium en rose et l'atome d'hydrogène en blanc.

Les analyses cristallographiques (Buttefey et al., 2001; Dempsey et al., 1969; Frising and Leflaive, 2008; Mortier, 1982) ont montré que parmi les sites cationiques disponibles, le site II est le plus occupé pour les rapports Si/Al supérieurs à 5. Par conséquent, et conformément à d'autres travaux similaires effectués précédemment (Kumar et al., 2011; Nour et al., 2012; Sung et al., 2013, 2012), nous avons seulement considéré ce site II dans le présent chapitre. Ce dernier est situé dans la supercage, au-dessus de la fenêtre hexagonale entre la supercage et la cage sodalite (Figure 4).

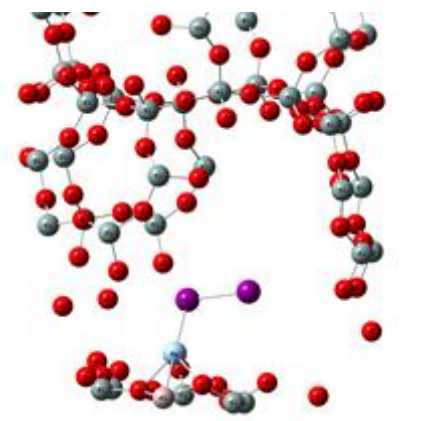


Figure 4 : Localisation préférentielle du site d'adsorption dans la faujasite FAU. Site II situé à l'ouverture de la cage sodalite vers la supercage. Exemple présenté : Adsorption d'I₂ sur Ag-FAU.

Le site II est suffisamment exposé pour être accessible aux adsorbats les plus couramment rencontrés dans la littérature (Nour et al., 2012; Pirngruber et al., 2010; Thang et al., 2014). La présence dans la faujasite d'un seul type de site T (Al ou Si) ainsi que d'un seul type de cationique pour un rapport Si/Al élevé facilite grandement le travail de criblage. Nous allons voir maintenant que cette tâche n'est pas aussi simple pour d'autres structures comme la mordénite.

3.2.2. Modèle structural de la mordénite

La structure de la mordénite présente une certaine complexité (Figure 5). Quatre positions non équivalentes existent pour l'aluminium (T1 à T4), tandis que les cations (hormis H⁺) peuvent occuper cinq sites (A à E) selon la classification du cristallographe Mortier (Mortier, 1982). En combinant ces deux aspects nous arrivons à 16 sites différents. L'étude de l'état de l'art ne nous a pas permis d'identifier des localisations préférentielles de cations dans la mordénite. Nous avons donc opté pour une étude systématique de l'adsorption des molécules considérées sur toutes les combinaisons Al/cation possibles (Chibani et al., 2016a).

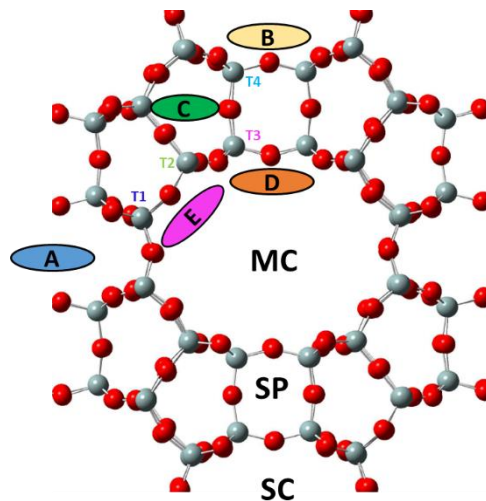


Figure 5 : Localisation possible des sites d'adsorption dans la mordénite MOR. Trois types de cavités, MC (Main Channel), SP (Side Pocket), SC (Side Channel). Localisation des atomes d'aluminium dans 4 positions possibles (T1, T2, T3 et T4). Sites de Mortier (A à E) occupés par les cations Na⁺, Ag⁺ et Cu⁺.

3.3. Piégeage sélectif de produits iodés pour la sûreté nucléaire

3.3.1. Introduction

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet MiRE (Mitigation des Rejets à l'Environnement) qui est un programme Investissements d'Avenir focalisé sur la Sûreté Nucléaire suite à l'accident de Fukushima en 2011. C'est suite à mon postdoctorat à l'IRSN que j'ai participé au montage de ce projet. L'un des objectifs principaux du projet MiRE est de développer des filtres capables de piéger durablement les composés iodés dans les conditions d'un accident grave, c'est-à-dire pour une température d'environ 100 ° C et en présence de « contaminants » gazeux. Ces espèces gazeuses peuvent induire en effet des compétitions significatives à l'adsorption vis-à-vis des espèces iodées présentes souvent en concentration très faible. On peut citer tout d'abord la présence de vapeur d'eau qui constitue le gaz prédominant au sein du mélange gazeux de l'enceinte de confinement (humidité relative de l'ordre de 40 à 100% (Herranz et al., n.d.)). D'autres espèces, à savoir NO, CO, CH₃Cl et Cl₂, peuvent également être présentes dans l'atmosphère de l'enceinte de confinement en conditions accidentelles et perturber l'adsorption des composés iodés. D'une part, la formation de NO est due à des réactions de radiolyse catalytique (Bosland et al., 2008). D'autre part, la présence de CO résulte principalement des interactions ayant lieu entre le corium (cœur fondu) et le béton suite à la rupture de la cuve du réacteur (Foit, 1997), et sa concentration peut atteindre 20%. Enfin, les composés chlorés sont formés essentiellement par dégradation thermique des câbles électriques (Auvinen et al., 2005). Nous avons ainsi considéré la présence des contaminants suivants : H₂O, NO, CO, CH₃Cl et Cl₂.

Parmi différentes possibilités, les zéolithes sont des candidats évidents pour être utilisés comme dispositifs de filtrage grâce à leurs grandes capacités d'adsorption, et leur stabilité à température inférieure à 500°C et sous irradiation (Riley et al., 2016). Malgré l'existence de plusieurs études expérimentales dédiées à l'adsorption des espèces iodées par les matériaux type zéolithe, aucune étude expérimentale ou théorique systématique n'a été réalisée dans le but d'étudier l'effet de la nature du cation compensateur de charge pour le piégeage sélectif des molécules iodées volatiles en présence de contaminants rencontrés dans les situations accidentelles. Nous avons considéré deux structures zéolithiques, la faujasite et la mordénite, car elles sont utilisées pour une application similaire dans les centres de retraitement de combustibles nucléaires.

Pour ce projet, nous avons donc fixé les objectifs suivants:

- (i) Identifier les modes d'adsorption favorables énergétiquement des différents composés impliqués, pour les zéolithes faujasite et mordénite.**
- (ii) identifier les meilleurs cations insérés dans la structure permettant d'une part une adsorption très favorable des composés iodés (I_2 et ICH_3), et d'autre part l'adsorption la plus faible possible des contaminants pouvant être présents dans les conditions accidentelles comme l'eau et le CO.**
- (iii) comprendre et élucider les mécanismes impliqués dans la dissociation des espèces iodées pouvant conduire à la formation de phases cristallines synonyme de piégeage durable au sein de la charpente zéolithique.**

Les résultats des criblages des différents cations seront discutés en termes de considérations géométriques et d'énergies d'adsorption. Nous avons également effectué une analyse thermodynamique sur une formulation d'intérêt dans l'objectif de mieux représenter les conditions typiques d'un accident nucléaire grave. Dans un troisième temps, nous nous focaliserons sur les zéolithes à l'argent qui s'avèrent les meilleurs candidats pour cette application. Une optimisation du rapport Si/Al sera d'abord présentée, suivie d'une étude complète du mécanisme de piégeage de l'iodométhane dans une mordénite à l'argent, de sa dissociation jusqu'à la formation d'agrégats AgI.

Je tiens à remercier Siwar Chibani (post-doctorante recrutée de janvier 2015 à juillet 2016), Mouheb Chebbi (doctorant qui a travaillé à 20% entre septembre 2014 et septembre 2016) et Sébastien Lebègue (Directeur de recherches CNRS) qui ont travaillé avec moi sur ce projet.

3.3.2. Criblage de cations monovalents isolés

L'existence d'un site unique d'adsorption dans la structure FAU nous a permis de cribler la plupart des cations monovalents pouvant être insérés dans les zéolithes : H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cu^+ et Ag^+ . En plus des composés iodés et de l'eau, l'adsorption des inhibiteurs secondaires comme le CO, NO CH_3Cl et Cl_2 a pu être étudiée.

d) Considérations géométriques

Dans un premier temps, les localisations des cations (distances M-O, angles O-M-O et dièdres) avant et après interaction avec les gaz considérés ont été étudiées. Concernant la famille des cations alcalins, un déplacement significatif de la position initiale a pu être mis en évidence pour les petits cations (Li^+) surtout suite à l'adsorption de l'eau. Cependant, le mouvement des autres cations de la série qui sont plus volumineux n'est pas aussi significatif. Ces résultats sont accord avec la théorie HSAB (Pearson, 1990, 1968) qui stipule que des cations durs tels que Li^+ seront en interaction favorable avec des bases dures telles que H_2O . Malgré ce déplacement observé surtout dans le cas du lithium, il est important de noter que les cations alcalins restent dans le plan de la fenêtre 6MR après adsorption. Par opposition, il a été montré que les cations appartenant à la famille des métaux de transitions (Cu^+/Ag^+) se déplacent totalement après adsorption du milieu de la fenêtre 6MR pour se situer plutôt au côté de la fenêtre au voisinage de l'aluminium (Chebbi et al., 2017).

e) Choix de la méthode de correction pour les forces de dispersion pour notre étude

Nous avons comparé deux méthodes (Grimme D2 et TS/HI) pour l'adsorption des molécules d' I_2 , CH_3I , NO , CO et H_2O dans une zéolithe Ag-FAU. Les énergies d'adsorption calculées par les méthodes Grimme (PBE-D2) et de Tkatchenko-Scheffler itératif (PBE-TS/HI) sont également comparées à celles déterminées sans correction dispersive (PBE). Les résultats sont présentés en Figure 6. L'étendue de la correction vdW dépend surtout de la polarisabilité des molécules étudiées. En effet, pour des molécules présentant des polarisabilités très faibles telles que H_2O , CO et NO l'influence des forces de dispersion sera négligeable. Cependant, la prise en compte de ces forces est indispensable afin de mieux estimer les énergies d'adsorption des molécules plus polarisables telles qu' I_2 et CH_3I .

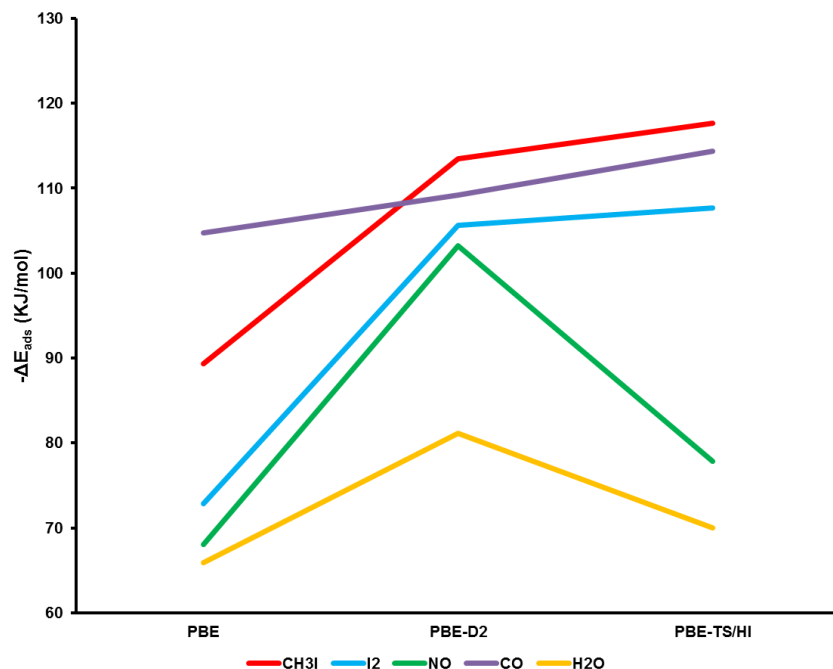


Figure 6 : Évolution des énergies d’interaction d’I₂, CH₃I, NO, CO et H₂O avec Ag-FAU pour les trois niveaux de théorie PBE, PBE+D2 et PBE+TS/HI.

Les données présentées dans la Figure 6 montrent une variation très faible dans les énergies d’adsorption de CO pour les trois niveaux de théorie testés, ce qui est en accord avec son caractère polarisable très faible. D’une manière surprenante, une augmentation significative de l’énergie d’adsorption de NO (de l’ordre de 52%) a été observée pour la méthode Grimme (D2). En utilisant la méthode TS/HI, cette augmentation est beaucoup moins forte (de l’ordre de 14%). Des résultats similaires ont été obtenus pour l’eau avec une amplitude réduite. Cela met en évidence une surestimation de la correction par la méthode Grimme vis-à-vis de ces deux molécules, où une contribution très faible des forces de London était attendue. Par ailleurs, les deux méthodes de corrections utilisées donnent des énergies d’adsorption d’I₂ très proches, ce qui est en accord avec son caractère non ionique.

En revanche, la correction TS/HI conduit à une augmentation prononcée d’environ 37% de l’énergie d’adsorption de CH₃I (par rapport à PBE) contre 27% par la méthode Grimme. Cela montre que la méthode TS/HI permet de mieux transcrire le caractère ionique caractérisant la molécule CH₃I.

Ces tests préliminaires soulignent l’importance de la prise en compte des forces de dispersion pour le système utilisé. La méthode TS/HI semble la plus appropriée car elle prend en compte des charges partielles des atomes et a déjà montré de bonnes performances dans les

travaux de littérature en particulier pour l'estimation d'énergies d'adsorption des molécules CH₄, CO et N₂ dans des zéolithes de type chabazite protonées (Bučko et al., 2013a) et échangées au césium (Bučko et al., 2014a). L'influence de ces forces sera discutée plus en détails pour toutes les configurations étudiées (cations/adsorbats) dans le paragraphe suivant.

f) Influence des forces de dispersion

En tenant compte des forces de dispersion prises en compte par la méthode corrective TS/HI (Bučko et al., 2013a), l'énergie d'adsorption peut être décomposée en deux termes comme montré par l'équation suivante :

$$\Delta E_{\text{ads}} = \Delta E_{\text{disp}} + \Delta E_{\text{DFT}} \quad \text{Equation 1}$$

Avec : ΔE_{disp} et ΔE_{DFT} représentant respectivement les interactions à longue portée (vdW) et à courte portée décrites par la théorie DFT.

La Figure 7 montre que la moitié de l'énergie d'adsorption de CH₃I sur faujasite échangée aux alcalins provient des forces de dispersion. Ainsi, la prise en compte de ces interactions permet une détermination précise des énergies d'adsorption et une meilleure évaluation des effets inhibiteurs.

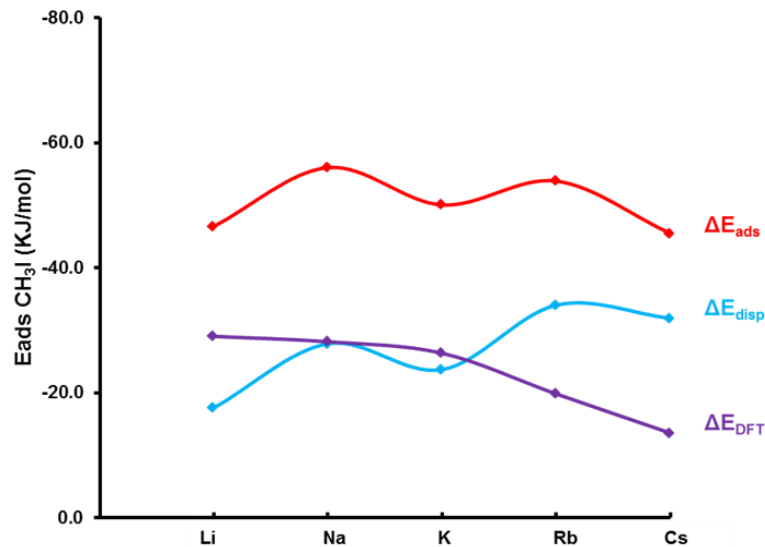


Figure 7 : Évolution des différentes contributions des énergies calculées (totale, dispersive et DFT) après adsorption de CH₃I en fonction de la nature du cation alcalin échangé.

g) *Comparaison avec des enthalpies d'adsorption expérimentales*

Afin d'étayer notre modélisation, nous avons voulu comparer nos résultats à des enthalpies d'adsorption expérimentales. Nous n'avons pas trouvé de données sur les composés iodés ou chlorés. En revanche, quelques valeurs expérimentales d'enthalpies d'adsorption de CO ou de H₂O sur les zéolithes Li-FAU et Na-FAU ont été trouvées et sont conformes à nos calculs (Tableau 1).

Tableau 1 : Comparaison entre quelques énergies d'adsorption calculées par DFT à quelques enthalpies d'adsorption expérimentales sur faujasite trouvées dans la littérature.

Cation / Molécule	ΔE à 0K (kJ/mol)	$\Delta_r H_{\text{ads}}$ littérature (kJ/mol)	Méthode et conditions opératoires	Référence
Li/CO	-27.4	-27.5	Calorimétrie T = 173 K, Si/Al = 2.6	(Čičmanec et al., 2013)
Na/CO	-31.1	-27	Calorimétrie, T = 293 K Si/Al = 2.5	(Egerton and Stone, 1970)
Na/CO	-31.1	-27	VTIR, T = 207-264 K, Si/Al = 2.4	(Nachtigall et al., 2012)
Na/H ₂ O	-62.0	-67	calorimétrie, T = 293 K Si/Al = 2.5	(Whiting et al., 2013)

h) *Criblage cationique et énergies d'adsorption*

La Figure 8 montre les résultats du criblage théorique concernant l'interaction des molécules considérées avec les faujasites échangées aux cations monovalents.

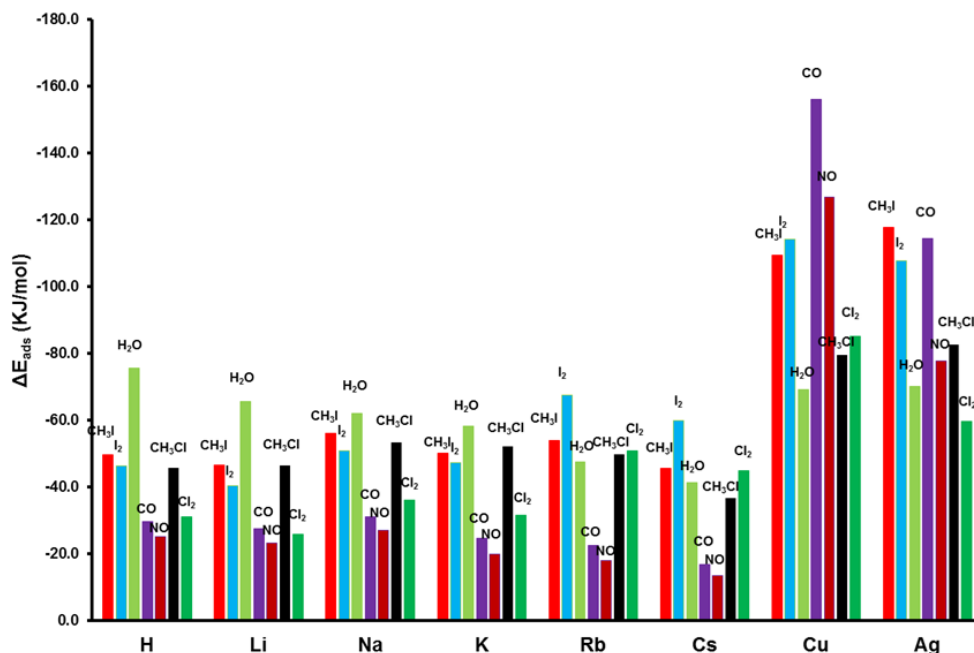


Figure 8 : Énergies d'adsorption calculées à 0 K pour les molécules CH_3I , I_2 , H_2O , CO , NO , CH_3Cl et Cl_2 après interaction avec la faujasite échangée aux divers cations étudiés (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cu^+ et Ag^+).

Excepté le CO et le NO qui interagissent de façon assez spécifique (rétrodonation des orbitales π), les résultats sont compatibles avec la théorie HSAB (Hard Soft Acid Base) proposée par (Parr and Pearson, 1983; Pearson, 1990, 1968): les cations durs (H^+ , Li^+ , Na^+) interagissent fortement avec les composés durs (eau) tandis que les cations mous (Cs^+ , Cu^+ , Ag^+) ont une grande affinité avec les composés iodés qui sont mous. Ainsi, les cations H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , ne sont pas pertinents pour l'application envisagée à cause d'une adsorption favorable de l'eau au détriment des espèces iodées (I_2 et CH_3I). Pour les cations les plus volumineux de la série des alcalins à savoir Rb^+ et Cs^+ , les espèces iodées (I_2 et CH_3I) sont plus fortement adsorbées que l'eau (Figure 8). Cette inversion d'ordre dans les énergies d'adsorption par rapport aux autres cations de la série (H^+ , Li^+ , Na^+ et K^+) peut être expliquée par une diminution progressive de la dureté des cations en passant du H^+ à Cs^+ . Ainsi, les cations Rb^+ and Cs^+ pourraient être intéressants car ils présentent des énergies d'adsorption similaires pour les espèces iodées et l'eau. Ces deux cations présentent surtout les plus faibles énergies d'adsorption pour CO et NO parmi tous les cations envisagés lors de la présente étude. Leurs fortes affinités pour Cl_2 constituent cependant un inconvénient majeur. De plus, les énergies d'adsorption des composés iodés obtenues pour ces cations sont assez faibles (de l'ordre de -50 kJ/mol), ce qui semble être

en dessous des performances requises pour assurer un piégeage durable et stable par rapport à l'application envisagée.

Sur les cations métalliques Cu^+ et Ag^+ , les espèces iodées (présentant un comportement similaire) sont plus fortement adsorbées que l'eau avec un écart significatif de 40 à 50 kJ/mol (Figure 8). Cette meilleure sélectivité vis-à-vis des molécules iodées peut être expliquée par le caractère fortement mou caractérisant les cations argent et cuivre. Ces cations sont également sélectifs vis-à-vis de CH_3Cl et Cl_2 . En revanche, les molécules CO et NO y sont fortement adsorbées, ce qui n'était pas le cas pour les alcalins. Dans le cas de Cu-FAU , les énergies d'adsorption de CO et NO sont bien supérieures à celles des composés iodés, ce qui élimine ce cation pour l'application.

i) Analyse thermodynamique

Afin de se rapprocher des conditions expérimentales d'un accident grave, nous avons calculé les enthalpies d'adsorption qui sont égales par définition à :

$$\Delta_r H_{\text{ads}} = H_{\text{FAU-X}} - H_{\text{FAU}} - H_X \quad \text{Equation 2}$$

Avec :

- H_{FAU} : l'enthalpie de la structure faujasite échangée avec l'argent (Ag-FAU) ;
- H_X : l'enthalpie de la molécule isolée en phase gazeuse ;
- $H_{\text{FAU-X}}$: l'enthalpie de la zéolithe Ag-FAU avec la molécule adsorbée.

Chaque terme H_i de l'équation 2 est exprimé comme étant la somme de l'énergie électronique, de l'énergie du point zéro (ZPVE) et des contributions dues aux fonctions de partitions vibrationnelles (H_{vib}), rotationnelles (H_{rot}) et celles de translation (H_{trans}), comme exprimé ci-dessous ("Atkins' Physical Chemistry - Peter Atkins, Julio de Paula, James Keeler - Oxford University Press," 2018; Jensen, 2017) :

$$H_i = E_i + \text{ZPVE} + H_{\text{vib}} + H_{\text{trans}} + H_{\text{rot}} \quad \text{Equation 3}$$

L'énergie du point zéro est définie par (Jensen, 2017) :

$$\text{ZPVE} = R \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{h\nu_i}{2k} \quad \text{Equation 4}$$

Le terme d'enthalpie de vibration dans le cadre de l'approximation harmonique est exprimé ainsi :

$$H_{\text{vib}} = R \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{h\nu_i}{k} \frac{1}{e^{h\nu_i/kT} - 1} \quad \text{Equation 5}$$

Les termes d'enthalpie de translation et de rotation sont déterminés dans l'hypothèse d'un gaz parfait. Le terme de translation est égal à :

$$H_{\text{trans}} = \frac{5}{2}RT \quad \text{Equation 6}$$

Enfin, le terme de rotation dépend de la géométrie des molécules étudiées. Pour les molécules non linéaires (CH_3I , CH_3Cl et H_2O), il est donné par la relation suivante :

$$H_{\text{rot}} = \frac{3}{2}RT \quad \text{Equation 7}$$

En revanche, ce terme devient pour les molécules linéaires (I_2 , Cl_2 , CO et NO) :

$$H_{\text{rot}} = RT \quad \text{Equation 8}$$

Avec : R la constant des gaz parfaits, h la constant de Planck, k est la constant de Boltzmann, ν_i est la fréquence de vibration calculée en utilisant l'approximation harmonique (Jensen, 2017) et T est la température choisie en K.

Ainsi, l'enthalpie d'adsorption à une température donnée peut être donnée par l'expression suivante :

$$\Delta_r H_{\text{ads}} = \Delta E_{\text{ads}} + \Delta ZPVE + \Delta H_{\text{vib}} + \Delta H_{\text{trans}} + \Delta H_{\text{rot}} \quad \text{Equation 9}$$

Les énergies d'adsorption calculées à 0 K ainsi que les enthalpies d'adsorption $\Delta_r H_{\text{ads}}$ des différentes espèces étudiées calculées pour des températures comprises entre 298 et 523 K en utilisant la zéolithe Ag-FAU, sont présentées en Figure 9. Les enthalpies calculées en utilisant la méthodologie détaillée par (Chebbi et al., 2017) sont en général supérieures aux énergies d'adsorption avec un écart allant de 4 à 10 kJ/mol en fonction de la nature de l'adsorbant et de la température considérée (Figure 9). On peut remarquer que la différence entre $\Delta_r H_{\text{ads}}$ et ΔE_{ads} reste faible pour les différentes températures et molécules étudiées. Cela est attribué à des phénomènes de compensation entre les contributions de translation et de rotation d'une part et celles de vibration d'autre part. Cette tendance a déjà été observée dans la littérature dans le cas de l'adsorption des alcanes par différentes structures zéolithiques (Bart A De Moor et al., 2011). De plus, une légère augmentation (inférieure à 4kJ/mol) de l'enthalpie d'adsorption en fonction de la température peut être également observée quelle que soit la molécule étudiée.

Pour la gamme de températures considérée lors de la présente étude (T entre 298 et 523 K), les données obtenues (Figure 9) montrent que CH_3I est l'espèce la plus adsorbée suivie par la molécule CO. Ensuite, I_2 est légèrement moins adsorbée que CO avec un écart de l'ordre de 10 kJ/mol. En revanche, des écarts plus importants dans les enthalpies d'adsorption sont trouvés

pour les autres molécules avec l'ordre suivant : $\text{CH}_3\text{Cl} > \text{NO} > \text{H}_2\text{O} > \text{Cl}_2$. Cet ordre reste le même en fonction de la température comme le montre la Figure 9. En particulier, l'eau, qui est considérée comme l'inhibiteur le plus abondant en situation accidentelle, reste moins adsorbée qu' I_2 (40 kJ/mol) et que CH_3I (50 kJ/mol).

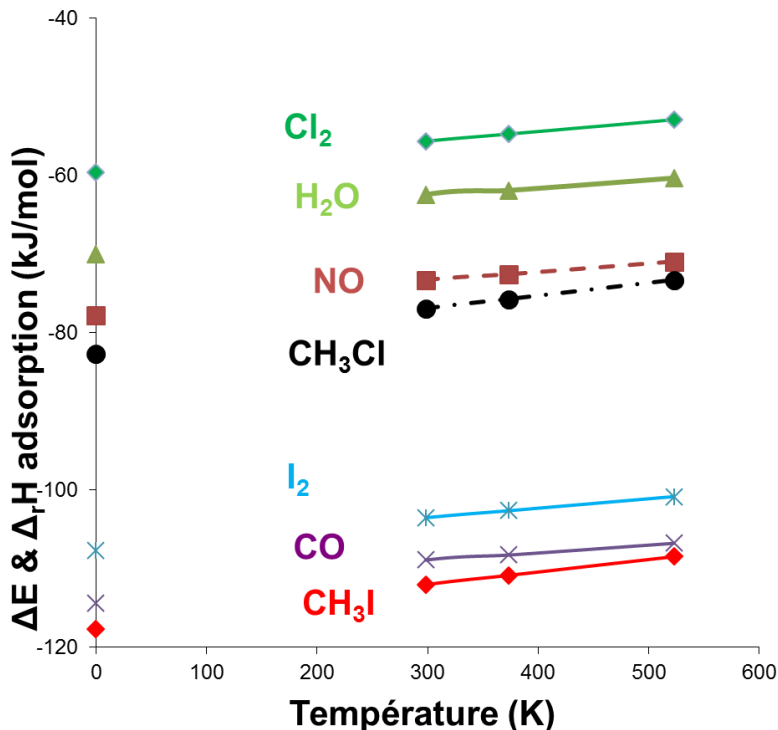


Figure 9 : Représentation des énergies d'adsorption calculées à 0 K et des enthalpies d'adsorption (kJ/mol) déterminées pour $T = 298, 373$ et 523 K pour les différentes espèces étudiées (CH_3I , I_2 , H_2O , CO , NO , CH_3Cl et Cl_2) en utilisant la zéolithe Ag-FAU.

A 0 K, nous avons vu précédemment que l'eau est moins adsorbée que les composés iodés avec un écart de l'ordre de 40 kJ/mol. Cet écart est resté sensiblement le même en considérant les enthalpies d'adsorption (Tableau 2). Par ailleurs, un effet inhibiteur du CO peut être attendu à cause des énergies similaires entre I_2 , CH_3I et CO à 0 K. En particulier, le CO est plus adsorbé qu' I_2 avec un écart $\Delta E_{\text{ads}}(0\text{K}) (\text{I}_2 - \text{CO})$ de 6.7 kJ/mol. En revanche, CH_3I est légèrement plus adsorbé que CO avec un écart $\Delta E_{\text{ads}}(0\text{K}) (\text{CH}_3\text{I} - \text{CO})$ égal à 3.3 kJ/mol en valeur absolue. Cette tendance reste valable en considérant les enthalpies d'adsorption et aucun effet particulier de la température n'a été révélé (Tableau 2).

La présente analyse thermodynamique a ainsi révélé un effet inhibiteur potentiel du CO vis-à-vis des composés iodés surtout pour I_2 en utilisant la zéolithe Ag-FAU. Dans la gamme de températures considérée, les composés H_2O , NO , CH_3Cl et Cl_2 restent moins adsorbés que les

espèces iodées. De plus, l'ordre d'affinité était le même en considérant à la fois les énergies et les enthalpies d'adsorption. Ainsi, la détermination des énergies d'adsorption à 0K semble être suffisante afin d'évaluer les effets inhibiteurs à l'adsorption des composés iodés. Les molécules étant toutes de petite taille, les corrections thermodynamiques sont assez proches. Pour une application de séparation entre un hexane et l'eau par exemple, ce ne serait pas le cas et la détermination des enthalpies d'adsorption serait indispensable.

Tableau 2 : Différence des énergies et des enthalpies d'adsorption (kJ/mol) entre {CH₃I, I₂} et {H₂O, CO} en utilisant la zéolithe Ag-FAU. Une différence négative correspond à une meilleure affinité pour les espèces iodées. Une valeur positive correspond en revanche à une adsorption plus forte du contaminant (H₂O ou CO).

	CH ₃ I - H ₂ O	I ₂ - H ₂ O	CH ₃ I - CO	I ₂ - CO
$\Delta E_{\text{ads}} (0\text{K})$	-47.7	-37.7	-3.3	6.7
$\Delta_r H_{\text{ads}} (298\text{K})$	-49.6	-41.1	-3.1	5.4
$\Delta_r H_{\text{ads}} (373\text{K})$	-48.9	-40.7	-2.6	5.6
$\Delta_r H_{\text{ads}} (523\text{K})$	-48.1	-40.5	-1.7	5.9

j) Cas de la mordenite et conclusion

Sur la mordenite, quatre cations (H⁺, Na⁺, Cu⁺, Ag⁺) ont été testés pour l'adsorption de I₂, ICH₃ et H₂O. Les résultats montrent des tendances globalement similaires à celles observées pour la faujasite. Les cations dits durs (H⁺ et Na⁺) ont une plus grande affinité avec l'eau alors que les cations dits mous (Cu⁺, Ag⁺) ont une plus grande affinité avec les composés iodés. Les cations Ag⁺ et Cu⁺ permettent donc une adsorption sélective des composés iodés par rapport à l'eau. De plus, sur Cu-MOR et Ag-MOR, les composés iodés s'adsorbent préférentiellement dans le Main Channel tandis que l'eau a une affinité particulière pour les Side Pockets due à la formation de liaisons hydrogène dans cette cavité (Chibani et al., 2016a).

Pour conclure, l'incorporation de cations Ag⁺ dans les zéolithes de structure mordenite (Chibani et al., 2016a) **et faujasite** ((Chebbi et al., 2017) et Figure 8) **est le plus à même de limiter les effets inhibiteurs potentiels des molécules présentes dans l'atmosphère de confinement sur l'adsorption des espèces iodées.** Cependant, le CO présente une énergie d'adsorption similaire à celle des composés iodés sur Ag-FAU ou Ag-MOR. Le lecteur pourra trouver les résultats détaillés dans nos publications (Chebbi et al., 2017; Chibani et al., 2016a).

3.3.3. Etude de l'adsorption de I₂, ICH₃, H₂O, CO, ClCH₃ et Cl₂ dans la mordénite échangée avec les cations divalents Cu²⁺, Pb²⁺ et Hg²⁺

En utilisant une cellule de calcul comportant deux atomes d'aluminium, l'adsorption de composés iodés (I₂, ICH₃) et de contaminants (H₂O, CO, ClCH₃ et Cl₂) sur des cations divalents comme Cu²⁺, Pb²⁺ et Hg²⁺ a pu être étudiée. Trois mordénites échangées par des cations divalents (Cu²⁺, Pb²⁺ et Hg²⁺-MOR) ont été testées pour identifier la plus sélective vis-à-vis d'un piégeage de composés iodés. Une investigation systématique nous a permis d'identifier tous les sites cationiques possibles correspondant aux différents emplacements des atomes d'aluminium et des cations compensateurs dans le canal principal de la zéolithe MOR. Dans le cas de la zéolithe seule, l'analyse confirme que la stabilité des cations Cu²⁺, Pb²⁺ et Hg²⁺ dans la structure de la mordénite dépend principalement de la localisation de la substitution d'un Si par un Al et de la distance Al-Al. Les configurations avec des atomes d'Al placés à de grandes distances (Al-Al > 7 Å) conduisent à une énergie relative élevée ($\Delta E_{rel} > 100$ kJ/mol). Dans la structure la plus favorable, le cation réside dans une fenêtre 6MR avec un contact étroit avec les atomes d'oxygène liés aux deux atomes d'Al (position T1). Selon nos résultats, les sites les plus favorables énergétiquement pour Cu / Pb / Hg-MOR sont situés dans la fenêtre 6MR ou, avec une énergie de stabilisation légèrement moins favorable, dans la fenêtre 5MR.

Nos énergies d'interaction calculées démontrent que la séquence des forces d'adsorption est la même pour tous les matériaux étudiés: ICH₃ \approx I₂ > H₂O > ClCH₃ > CO > Cl₂, sauf pour Pb-MOR où Cl₂ > CO. Pour chaque molécule, on remarque que les énergies d'interaction moyennes absolues pour Hg-MOR sont supérieures aux valeurs calculées pour Cu-MOR et Pb-MOR. De même, la sélectivité de l'adsorption des composés iodés vis-à-vis des contaminants est améliorée lors de l'introduction de cations Hg²⁺ extra-réseau. En effet, les valeurs absolues des énergies d'interaction des composés iodés avec Hg-MOR sont supérieures de plus de 40 kJ/mol à celles de l'eau qui est le principal composé inhibiteur potentiel en termes d'énergie d'interaction (d'après la présente étude) et de concentration (40-90%). L'influence d'autres contaminants devrait être très limitée car ils présentent des énergies d'interaction beaucoup plus faibles (Figure 10).

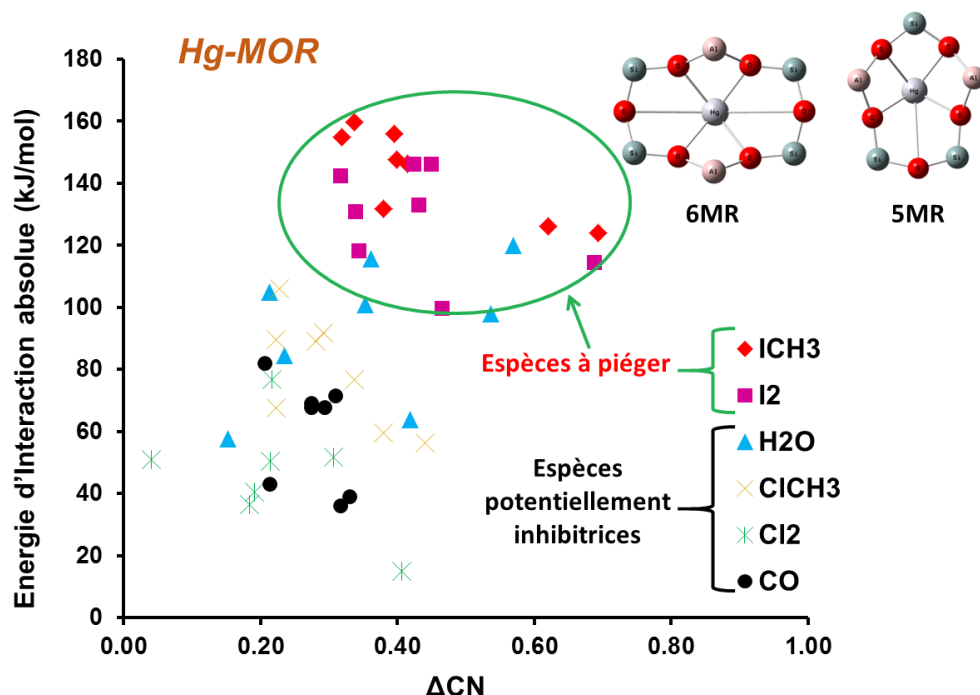


Figure 10 : Energies d'interaction ΔE_{int} (kJ/mol) de ICH₃, I₂, H₂O, CO, ClCH₃ et Cl₂ dans les fenêtres 6MR et 5MR du grand canal de la zéolithe Hg(II)-MOR en fonction de ΔCN qui est la différence entre les nombres de coordination d'un cation donné seul et du même cation après adsorption.

Ces résultats sont évidemment préliminaires et ignorent l'effet de la température. Par exemple, on peut s'attendre qu'à $T = 373 \text{ K}$ et à une pression totale entre 2 et 5 bars, la pression partielle de l'eau (40-90% de la charge) serait proche de sa pression de vapeur saturante, ce qui pourrait conduire à une très forte adsorption d'eau dans les zéolites cationiques. Des simulations par dynamique moléculaire *ab initio* seront alors nécessaires pour appréhender correctement les phénomènes d'adsorption de molécules iodées dans des zéolites dont les pores sont remplis d'eau. Il en résulte que la condition ici d'une concentration faible ne décrit certainement pas le comportement d'adsorption des impuretés majoritaires, ni l'adsorption compétitive de I₂ et ICH₃ qui sont présents seulement en petites quantités (0,001 vol%). Néanmoins, nos résultats suggèrent d'un point de vue théorique que la zéolithe Hg(II)-MOR pourrait convenir pour piéger sélectivement les espèces iodées volatiles en présence de grandes quantités de H₂O ainsi que de contaminants CO, ClCH₃ et Cl₂. Le lecteur pourra trouver les détails de ce travail dans notre article publié dans ChemPhysChem (Chibani et al., 2017).

3.3.4. Piégeage des espèces iodées dans les zéolithes à l'argent

En dehors de l'étude précédente qui suggère l'utilisation d'une zéolithe au mercure, la plupart des études théoriques et expérimentales s'accordent pour sélectionner les zéolithes à l'argent (mordénite ou faujasite) comme les plus adaptées au piégeage sélectif d'espèces iodées (Azambre and Chebbi, 2017; Chapman et al., 2010; Chebbi et al., 2016; Chibani et al., 2016a, 2016b; Nenoff et al., 2014).

a) Influence du rapport Si/Al sur les performances en adsorption sélective d'espèces iodées de Ag-MOR

Les molécules de CO étant plus petites que les composés iodés, l'intuition du chimiste nous suggère qu'en présence de plusieurs cations extra charpente dans une cavité zéolithique, certaines molécules de I₂ et ou de CH₃I pourraient être en interaction avec plusieurs de ces cations à la fois, ce qui correspondrait à une adsorption plus forte de ces composés. La taille limitée du CO empêcherait ce mode d'adsorption bidenté. Nous avons donc étudié l'influence du rapport Si/Al (lié directement à la concentration en cations dans la zéolithe) sur la sélectivité de l'adsorption.

Pour les différents ratio testés (5,11,23 et 47) dans la mordénite à l'argent, les énergies d'interaction du CO et de H₂O restent dans la même gamme de valeur (autour de -100 kJ/mol, voir Figure 11). En revanche, les composés iodés interagissent plus fortement avec la zéolithe pour des rapports Si/Al faibles (jusqu'à -300 kJ/mol pour I₂ et -190 kJ/mol pour ICH₃ pour Si/Al = 5). Ainsi, la diminution du rapport Si/Al dans la mordénite à l'argent limite fortement l'effet inhibiteur potentiel de H₂O et du CO sur l'adsorption de I₂ et ICH₃ et permet même dans certains cas (Figure 12) une dissociation spontanée de I₂ conduisant à la formation de complexes AgI (Chibani et al., 2016b). Ces résultats ont été publiés pendant l'été 2016 dans PCCP (Chibani et al., 2016b).

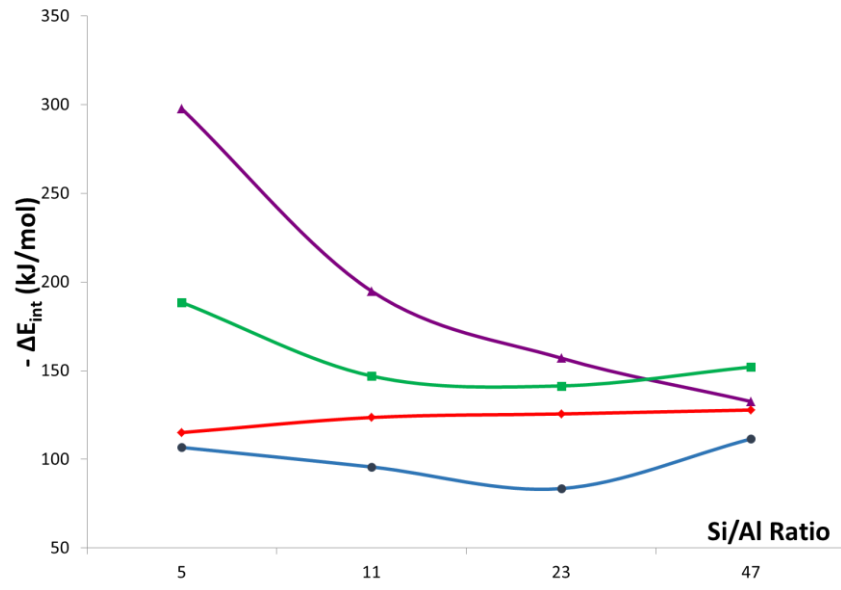


Figure 11 : Énergies d'interaction ΔE_{int} de I_2 , ICH_3 , CO et H_2O moyennées sur les sites T1-E du MC de la mordenite en fonction du rapport Si/Al.

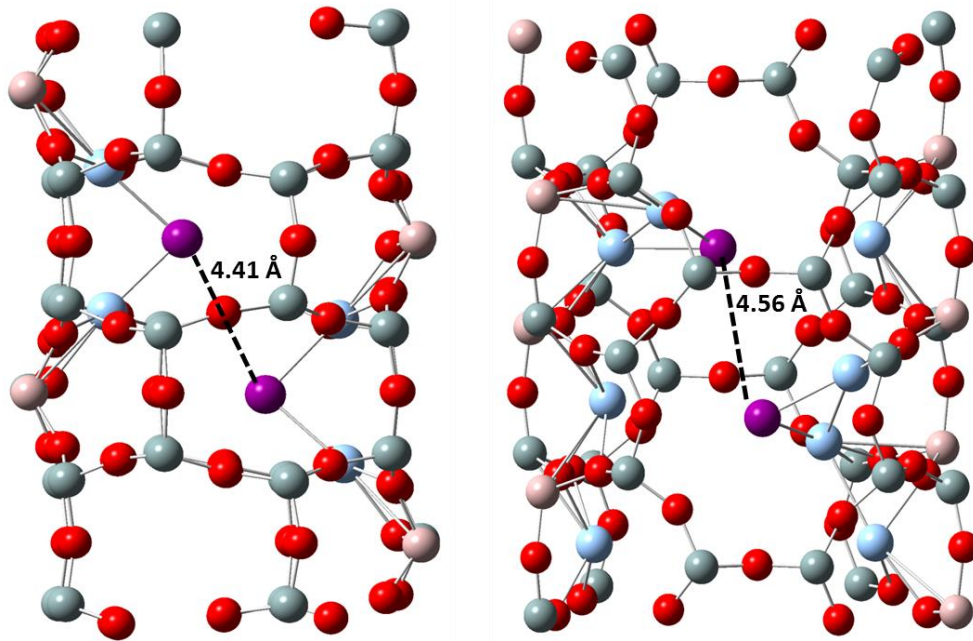


Figure 12 : Structures relaxées de I_2 adsorbé (dissociation spontanée) pour 1 configuration à $\text{Si/Al} = 11$ (gauche) et 1 configuration à $\text{Si/Al} = 5$ (à droite).

Les travaux menés ont permis de montrer que les zéolithes à l'argent sont les plus sélectives pour l'adsorption de I_2 et CH_3I en présence de contaminants gazeux comme le CO , H_2O , Cl_2 , CH_3Cl ou NO . Le CO est l'inhibiteur qui pose le plus de difficultés, mais une optimisation du rapport Si/Al permet de limiter très fortement son influence néfaste sur l'adsorption des composés iodés.

Pour la suite, nous sommes partis dans deux directions différentes. D'une part, nous avons poursuivi notre criblage cationique dans la mordénite en l'étendant à d'autres contaminants qui n'avaient pas été encore considérés, à savoir des composés organiques volatils. D'autre part, le mécanisme complet du piégeage de l'iodométhane conduisant à la formation d'une phase AgI sur la mordénite à l'argent a été étudié (point (iii) des objectifs généraux) par une technique originale et moderne de simulation atomistique, la dynamique moléculaire ab initio (AIMD).

b) Influence de Composés Organiques Volatils sur l'adsorption de I_2 et de CH_3I dans des zéolithes mordénite à teneur variable en argent

Parmi les espèces inhibitrices potentielles formées lors d'accidents nucléaires graves, plusieurs équipes de recherche (Casper et al., 1983; Jolley and Tompkins, 1985, 1984) ont mis en évidence la présence dans l'enceinte de confinement de certains Composés Organiques Volatils (COV), tels que des aromatiques (benzène, 1,3-diméthylbenzène), la cétone (2-propanone), des alcools (éthanol, méthanol, 2-propanol) et des alcanes (méthane et cyclohexane). Les sources de matières organiques sont diverses dans les centrales nucléaires endommagées, telles que les peintures contenant des solvants, les polymères (câbles électriques) et les huiles (Wren et al., 2000). Il convient de noter que le méthane est également présent dans l'atmosphère à l'état de traces. A notre connaissance, il n'y a pas de données expérimentales concernant l'effet inhibiteur possible de ces molécules sur le piégeage de l'iode sur les zéolithes à l'argent. Or, nous avons montré précédemment que certains contaminants peuvent inhiber l'adsorption des espèces iodées. Dans ce contexte, Chebbi et al (Chebbi et al., 2017) ont rapporté l'effet inhibiteur du CO sur l'adsorption de I_2 sur la faujasite échangée par Ag (Ag -FAU), tandis que Chibani et al (Chibani et al., 2016a) ont montré les effets inhibiteurs du CO et de H_2O sur le piégeage de I_2 et CH_3I dans la mordénite à l'argent. Nous avons également montré que l'effet inhibiteur de ces contaminants pouvait être considérablement limité si on diminue le rapport Si / Al de la zéolithe (Chibani et al., 2016b).

L'idée principale de ce travail est d'étudier l'adsorption des contaminants organiques présents dans les installations nucléaires sur des zéolithes mordénite à différentes teneurs en

argent (c'est-à-dire différents rapports Si/Al). Ainsi les énergies d'adsorption des espèces iodées (I_2 et CH_3I) calculées par DFT ont été comparées à celles des COV suivants: méthane (CH_4), cyclohexane (C_6H_{12}), benzène (C_6H_6), 1,3-diméthylbenzène (C_8H_{10}), méthanol (CH_3OH), éthanol (C_2H_5OH), le propan-2-ol (C_3H_7OH) et la propanone (C_3H_6O). Trois rapports Si/Al pour l'Ag-MOR ont été considérés sur la base de données expérimentales: Si / Al = 5, 11 et 47.

Comme indiqué dans la section précédente, l'adsorption des espèces iodées est fortement favorisée quand on diminue le rapport Si/Al dans Ag-MOR. Ainsi, CH_3I et I_2 sont adsorbés par leurs atomes d'iode sur les cations argent avec une distance Ag-I de 2,6 Å. Ces adsorptions s'accompagnent de grands transferts d'électrons entre les atomes Ag et I (voir Figure 13).

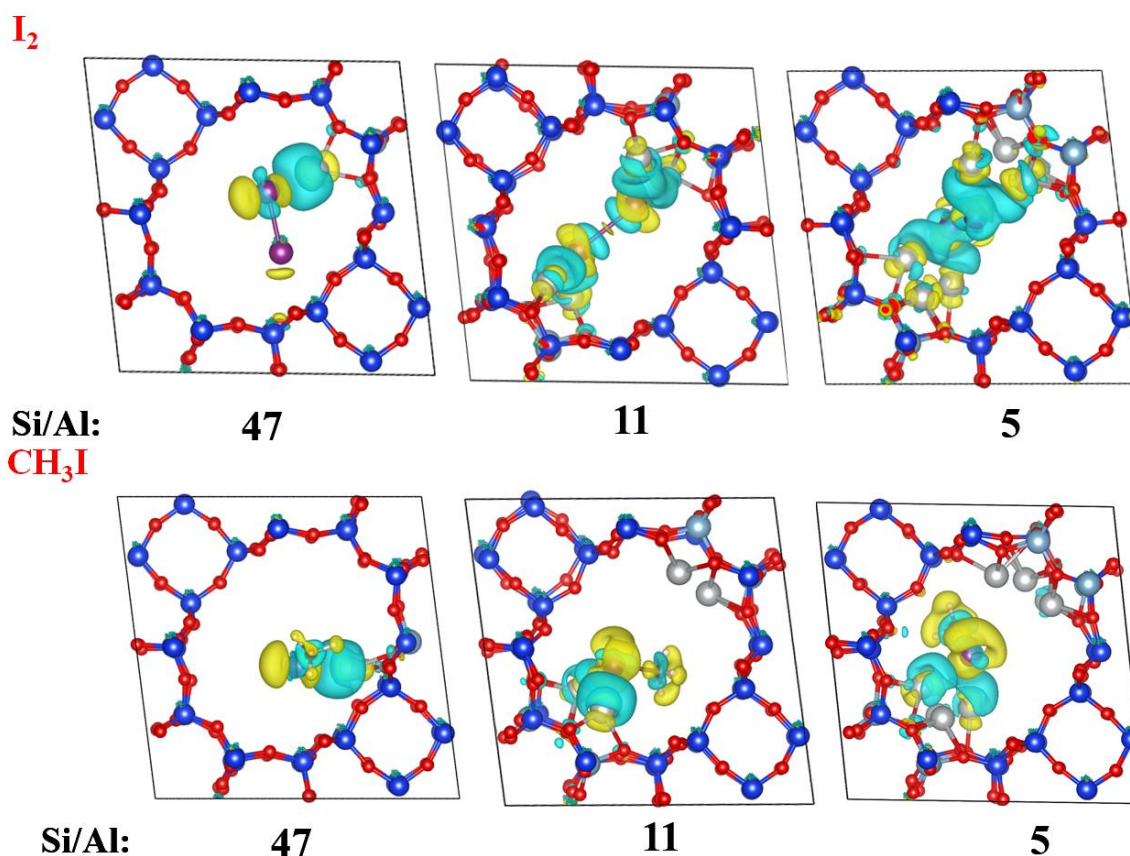


Figure 13 : Différence de densité électronique ($\Delta\rho$) induites par l'adsorption des espèces iodées dans des zéolithes Ag-MOR à différents rapports Si/Al. En haut : I_2 . En bas : CH_3I . Les zones bleues/jaunes indiquent une augmentation/diminution de la densité.

En ce qui concerne la première catégorie de COV choisie dans ce travail, à savoir les molécules d'hydrocarbures, nous avons trouvé que les énergies d'interaction des molécules aromatiques augmentent lorsque le rapport Si/Al diminue. En effet, les énergies d'interaction

totales du benzène / 1,3-diméthylbenzène sont de -156/-183 kJ/mol pour Si/Al = 47, -185/-220 kJ/mol pour Si/Al = 11 et -219/-254 kJ/mol pour Si/Al = 5 (voir Figure 14). Le benzène et le 1,3-diméthylbenzène préfèrent être absorbés sur Ag^+ par leurs cycles aromatiques à une distance (centre aromatique)-Ag de 2,65 Å à 3,16 Å (Figure 15).

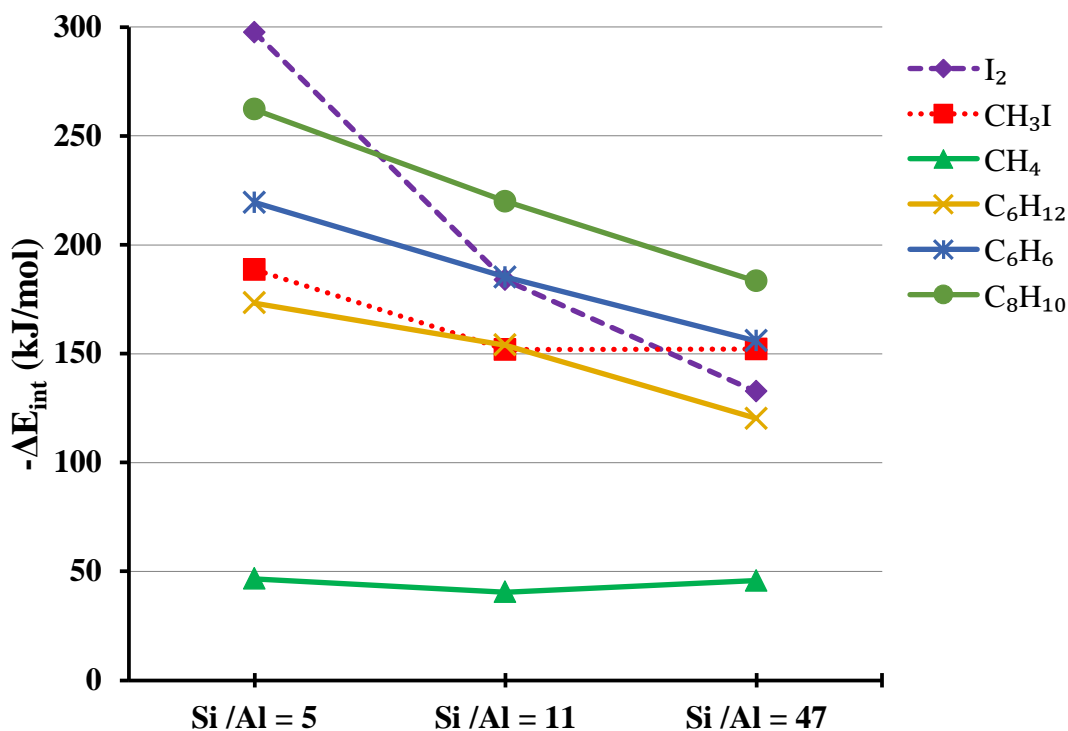
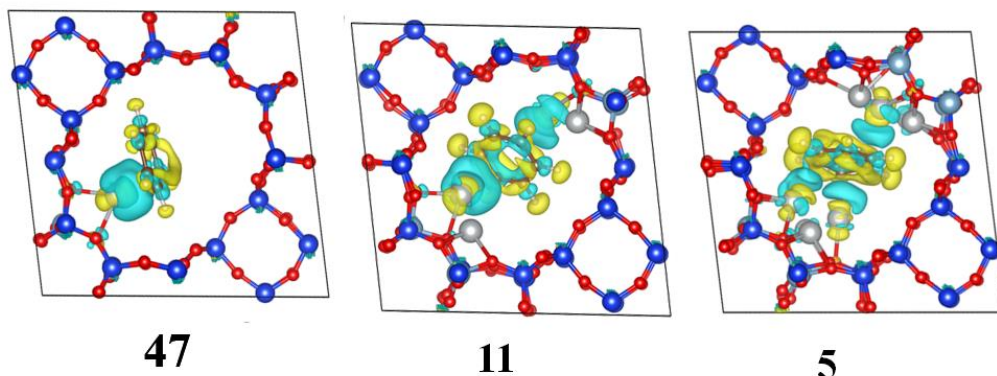


Figure 14 : Énergie d'interaction des hydrocarbures et des espèces iodées avec Ag-MOR en tenant compte des rapports Si/Al suivants: 5, 11 et 47.

Dans le cas du méthane, l'énergie d'interaction est de -46,6 kJ/mol pour Ag-MOR (Si/Al = 5), de -40,5 kJ/mol pour Ag-MOR (Si/Al = 11) et de -45,5 kJ/mol pour Ag-MOR (Si/Al = 47). On remarque que la modification du rapport Si / Al n'a pas d'effet sur l'adsorption du méthane. En outre, l'énergie de dispersion est de -25,1 kJ mol pour Si/Al = 5 contre -21,8 kJ/mol pour Si/Al = 11 et -17,0 kJ/mol pour Si/Al = 47. Cela signifie qu'à faible teneur en Ag dans Ag-MOR, l'adsorption du méthane est principalement gouvernée par des interactions à courte distance. En revanche, l'adsorption du méthane devient davantage dépendante des forces de dispersion (interaction à longue distance) lorsque la teneur en argent de la zéolite est élevée. Dans le cas du cyclohexane, l'énergie d'interaction est de -173,2 kJ / mol pour Si/Al = 5 contre -153,9 kJ / mol pour Si/Al = 11 et - 120,3 kJ / mol pour Si/Al = 47.

Benzene



1-3 dimethylbenzene

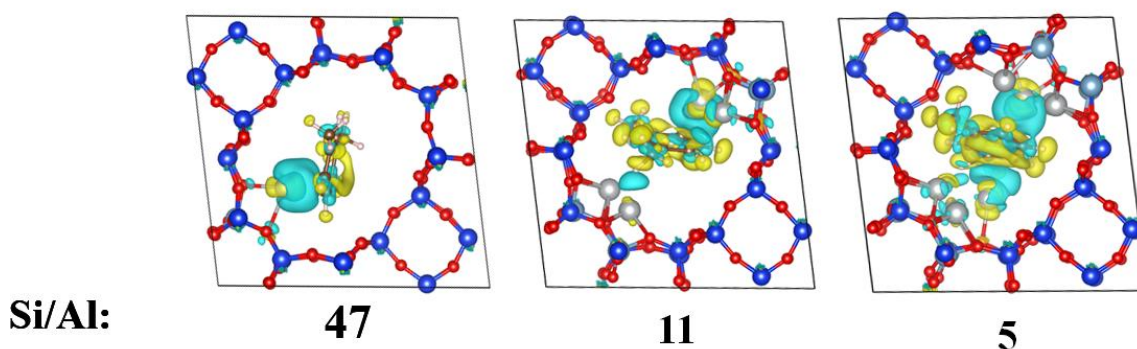


Figure 15 : Différence de densité électronique ($\Delta\rho$) pour les molécules aromatiques avec Ag-MOR pour différents rapports : benzène dans les légendes supérieures et 1-3 diméthylbenzène dans les légendes inférieures. Les zones bleues/jaunes indiquent une augmentation/diminution de la densité.

Nous passons maintenant à la seconde catégorie de COV composée de molécules oxygénées, à savoir la propanone et les alcools (méthanol, éthanol, propan-2-ol et propanone). Ici, nous avons trouvé que les énergies d'interaction méthanol/éthanol/propan-2-ol/propanone vont de -117,6 /-146,4 /-164,0/-158,4 kJ/mol (pour Si / Al = 5) à -106,5/-125,3 -147,7/-146,9 kJ/mol pour Si/Al = 47. Dans ce cas, les alcools sont adsorbés via leur atome d'oxygène à une distance d'environ 2,2 Å.

En ce qui concerne les effets des COVs sur le piégeage des espèces iodées par Ag-MOR, nous avons trouvé que lorsque le rapport Si/Al est élevé, le cyclohexane, le benzène, le 1,3-diméthylbenzène et le propan-2-ol sont plus adsorbés que les espèces iodées I_2 et CH_3I . (voir Figure 11). Cela signifie que ces molécules peuvent jouer un rôle inhibiteur sur le piégeage des espèces iodées. Le méthane présente une interaction plus faible avec Ag-MOR que les autres molécules étudiées, ce qui signifie que le méthane ne peut pas avoir d'effet inhibiteur sur le piégeage des espèces iodées.

Par ailleurs, (Casper et al., 1983) ont étudié la désactivation de Ag-X par les composés organiques en suspension dans l'air et ont montré que les composés aromatiques et oléfiniques (benzène, éthylène) pouvaient être très préjudiciables aux filtres Ag-X. Notre travail théorique propose de résoudre ce problème en diminuant le rapport Si/Al. En effet, nous avons trouvé qu'Ag-MOR avec le faible rapport de Si/Al limite radicalement l'effet inhibiteur de ces molécules sur l'adsorption d'I₂. Cependant, même à faible teneur en Si/Al dans Ag-MOR, les problèmes des effets inhibiteurs du benzène et du 1,3-diméthylbenzène sur le piégeage du CH₃I sont toujours présents.

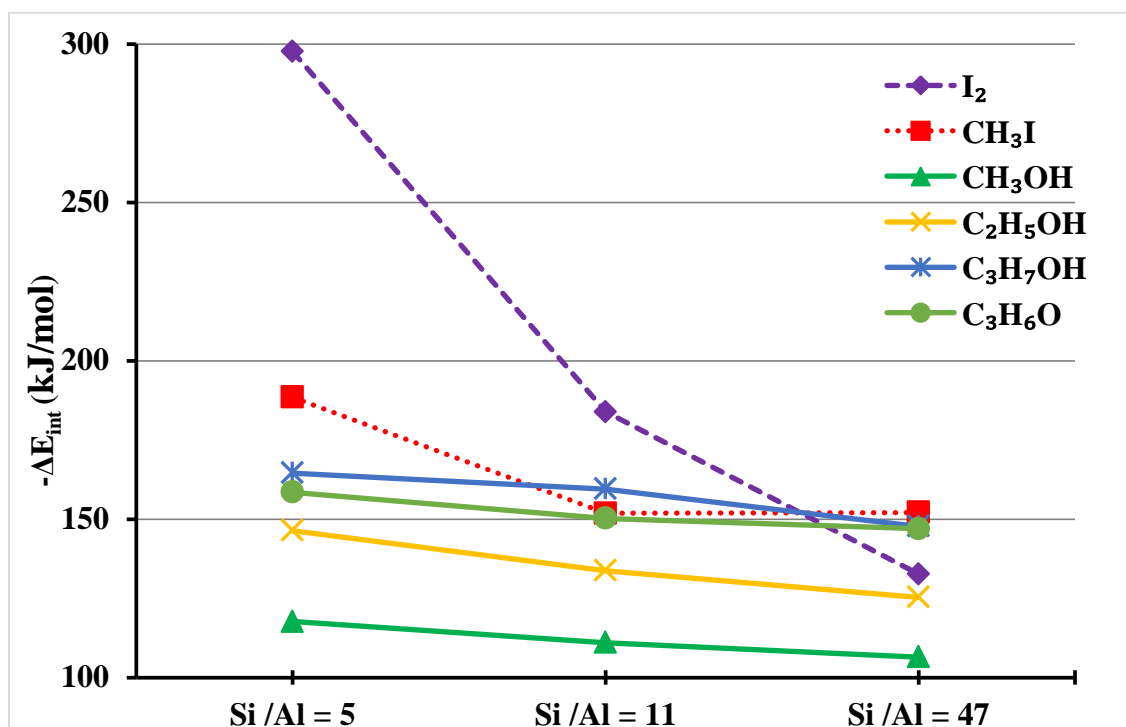


Figure 16 : Énergie d'interaction ΔE_{int} (kJ/mol) des espèces oxygénées et iodées adsorbées sur Ag-MORs avec Si/Al= 5, 11 et 47. Ici, nous voulons montrer l'effet inhibiteur de ces molécules oxygénées sur le piégeage des espèces iodées.

Ainsi, nos résultats montrent que le benzène, le 1,3-diméthylbenzène et le propan-2-ol (dans une moindre mesure) sont les COV présents dans l'atmosphère de confinement qui peuvent principalement affecter la capture d'espèces d'iode. Nous avons souligné que des zéolithes Ag-MOR avec un faible rapport Si/Al devraient être utilisées pour assurer le piégeage de l'iode en présence de COV. De manière remarquable, à faible rapport Si/Al, l'adsorption complète de I₂ et de CH₃I pourrait être obtenue en présence d'alcools, tandis que seule l'adsorption de CH₃I est affectée par la présence d'hydrocarbures aromatiques.

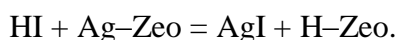
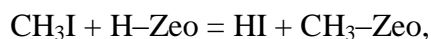
c) Etude du mécanisme de décomposition de l'iodométhane dans Ag-MOR : formation d'agrégats AgI pour un piégeage durable

En dépit du nombre croissant d'études de l'adsorption de composés iodés dans les zéolites à l'argent, un scénario à l'échelle atomique de l'adsorption et la conversion éventuelle des espèces iodées sur les sites Ag^+ n'est pas encore complètement développé. Il est connu que ce processus est dissociatif et conduit à la formation de clusters $(\text{AgI})_n$ piégé dans les pores de la zéolite mais, à notre connaissance, le mécanisme de cette transformation n'a pas encore été examiné. Les articles publiés par notre groupe (Chibani et al., 2016a, 2016b) dans le cadre du projet MiRE dans lesquels la stabilité énergétique des sites Ag^+ dans la zéolite MOR et leurs interactions avec I_2 et CH_3I ont été étudiés, sont presque les seuls travaux théoriques sur le sujet.

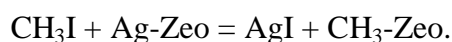
Le recours à la dynamique moléculaire ab initio (AIMD) est apparu indispensable pour observer notamment l'agglomération successives de molécules d'AgI en agrégats de plus ou en plus grands d'AgI, proches d'une phase cristalline. Nous avons sélectionné la mordenite pour nos simulations car étant plus compacte, le volume de la cellule est plus petit que celui de la faujasite pour un nombre identique d'atomes, et offre ainsi un gain de 50% de temps de calcul en AIMD. L'approche AIMD étant très gourmande en ressources de calcul, j'ai déposé des demandes aux centres nationaux de calcul (EDARI-GENCI) et obtenu 700 000 heures cœurs en 2017 et 800 000 heures cœurs en 2018 sur le supercalculateur Curie (CEA). A titre d'exemple, sur notre cluster local, une simulation complète avec le code VASP (avec acquisition de données quantitatives) dure 1 mois sur 32 cœurs, c'est-à-dire $30 \times 24 \times 32 = 23000$ heures cœurs. Pour réaliser toute l'étude, une centaine de simulations de ce type a été nécessaire, ce qui nous amène à plus de 2 millions d'heures de calculs. Pour le bon déroulement de cette étude je me suis appuyé sur le Dr Tomas Bucko, codéveloppeur de VASP basé à Bratislava (Slovaquie), qui a notamment implémenté les techniques AIMD (et notamment de réactivité) (Bucko, 2008; Bucko and Hafner, 2015). Il a pu réaliser beaucoup de simulations sur son propre centre de calcul. Je l'ai accueilli deux mois en tant que professeur invité en juin-juillet 2016, et je l'ai visité trois fois en Slovaquie (juin 2015, novembre 2016 et novembre 2017).

À l'aide de simulations numériques de pointe fondées sur la dynamique moléculaire ab-initio, **nous avons donc étudié le devenir de l'iodométhane dans une mordenite à l'argent, de son adsorption sur un site Ag^+ à sa dissociation jusqu'à la formation d'agrégats AgI.** Des détails atomistiques de ce genre, si importants pour la compréhension et l'amélioration éventuelle des propriétés des adsorbants, sont complètement absents dans la littérature scientifique actuelle.

(Chebbi et al., 2016) ont proposé dans leur travail expérimental deux mécanismes possibles de dissociation de CH₃I dans une zéolithe à l'argent. Le premier mécanisme (I) implique des sites d'acide de Brønsted (BA) supposés être présents dans des quantités non négligeables dans Ag-MOR (Chebbi et al., 2016). Le mécanisme I procède via la formation d'un intermédiaire de réaction HI comme suit :



Dans le mécanisme alternatif (II), l'iodométhane réagit directement avec le site Ag⁺ comme suit:



Nous notons qu'un scénario analogue au mécanisme II a été supposé dans des études précédentes (expérimentale (Bosacek, 1993) et théorique (Mignon et al., 2006)) sur la conversion de CH₃I sur des zéolites échangées par un métal alcalin. Dans un premier temps nous avons effectué des relaxations géométriques à 0 K pour calculer les profils énergétiques des deux mécanismes dissociatifs (Figure 17). Les structures des états stationnaires correspondants sur la surface d'énergie potentielle (PES) sont affichées Figure 18.

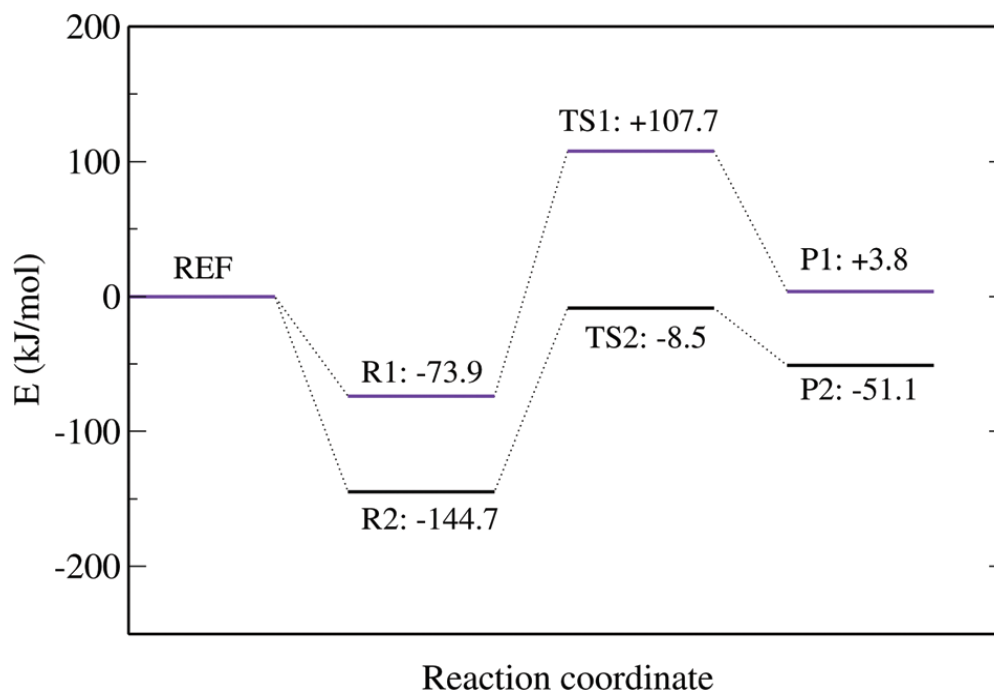


Figure 17 : Profil énergétique de 2 mécanismes réactionnels de dissociation de l'iodométhane dans la zéolithe mordénite : la séquence R1 – TS1 –P1 (mécanisme I) implique un site acide de Brønsted (voir **Figure 18** gauche) ; la séquence R2 – TS2 –P2 (mécanisme II) implique un site Ag⁺ (voir **Figure 18** droite). L'origine sur l'axe des ordonnées (état REF) correspond à la somme des énergies de CH₃I isolé en phase gaz et de la zéolithe vide.

Lors de l'insertion de la molécule de réactif dans le canal principal de la mordénite, le complexe d'adsorption représenté sur la Figure 18 (R1 ou R2) est formé et l'énergie potentielle du système diminue de 74 kJ/mol dans le cas de H-MOR, et de -144 kJ/mol dans le cas de Ag-MOR. Pour H-MOR, la barrière de réaction intrinsèque calculée (définie par rapport au complexe d'adsorption) est de 182 kJ/mol. Dans la configuration P1 (produit de réaction de dissociation), la molécule HI et un groupe méthoxy lié à un pont Al-O-Si sont formés (voir Figure 18 (P1)). Cette réaction est fortement endothermique ($\Delta_r E = 78$ kJ/mol) et l'énergie du produit est 4 kJ/mol au-dessus de l'énergie de l'état de référence non-interactif (Figure 17).

Pour Ag-MOR, l'énergie d'activation intrinsèque calculée pour le mécanisme dissociatif II (136 kJ/mol) est bien inférieure à celui du mécanisme I (182 kJ/mol). Dans la configuration P2 (produit), une entité neutre AgI non liée à la zéolite est formée et le groupe méthoxy est attaché au pont Al-O-Si (Figure 18 (P2)). Comme pour le mécanisme I, cette réaction est fortement endothermique ($\Delta_r E = 94$ kJ/mol) mais l'énergie potentielle de la configuration du produit (-51 kJ/mol) est bien en dessous de celle de l'état de référence. Ainsi, nos résultats indiquent que le mécanisme II (réaction avec Ag^+) procède via une barrière d'activation beaucoup plus faible que le mécanisme I (avec H^+) et devrait donc se produire à un taux significativement plus élevé.

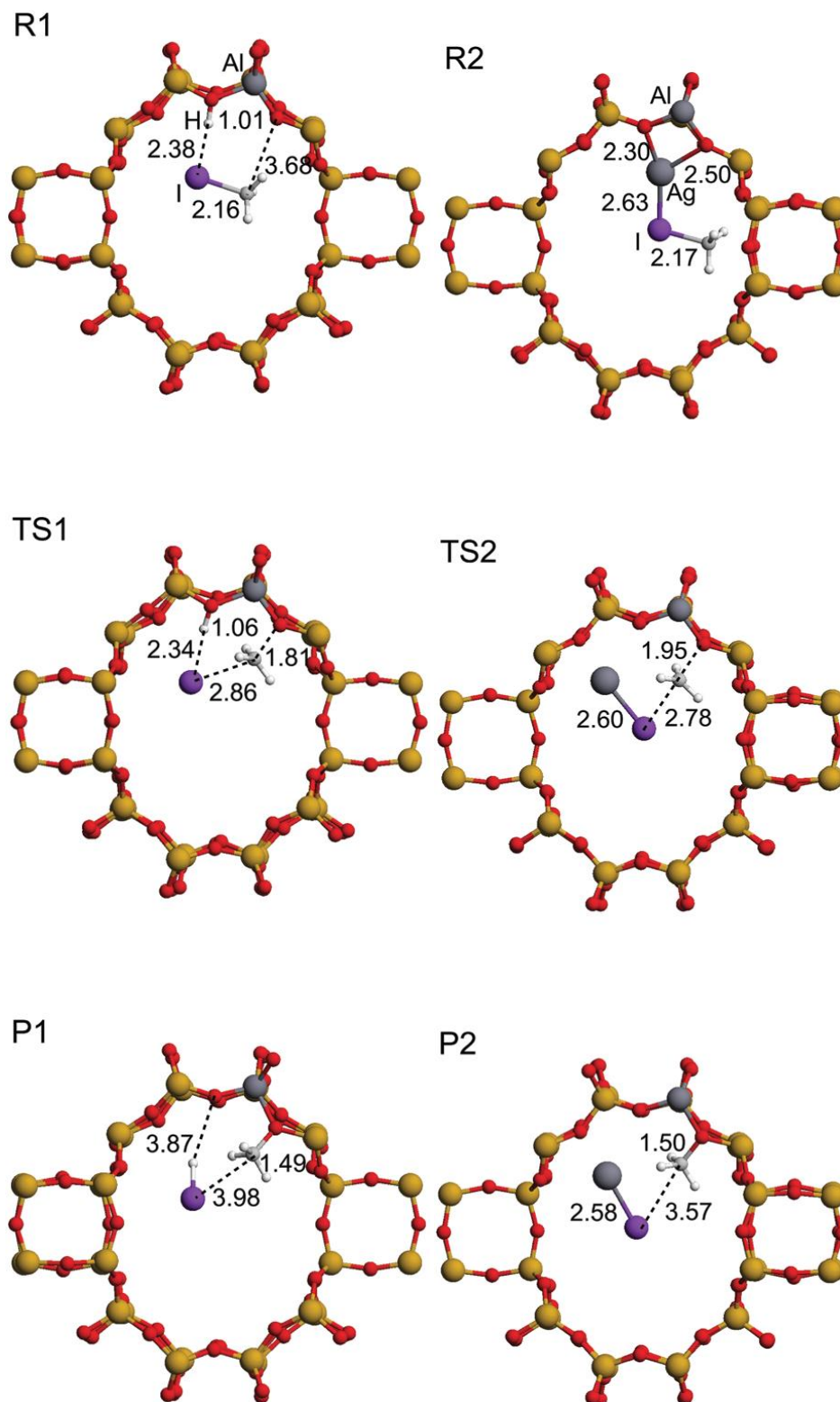


Figure 18 : Configurations correspondant à des points stationnaires de la surface d'énergie potentielle pour la dissociation de CH₃I via les mécanismes I (avec H-MOR à gauche) ou II (avec Ag-MOR à droite) : réactifs (R1 or R2), états de transition (TS1 ou TS2), et produits (P1 ou P2). Distances interatomiques en Å.

Au niveau de la formation de la phase AgI, nous avons pu comparer nos résultats à ceux expérimentaux de Nenoff et ses collaborateurs [17,18]. Dans ces travaux, une fonction de distribution radiale (RDF) pour les paires atomiques dans $(\text{AgI})_n$ créées dans Ag-MOR à la suite d'adsorption de CH_3I ou de I_2 a été obtenue sur la base d'expériences en diffraction des rayons X. Dans la Figure 19 nous avons reporté les RDF pour toutes les paires d'atomes dans $(\text{AgI})_n$ dans la zéolithe MOR (1 à 4 agrégats d'AgI) en utilisant nos données calculées par dynamique moléculaire avec le résultat expérimental. Le RDF calculé pour le dimère reproduit assez bien la première caractéristique calculée, qui est une image légèrement asymétrique centrée à 2.8 Å. Nos calculs montrent que ce pic est en fait une superposition de deux contributions des paires Ag-I et Ag-Ag. Un nombre typique d'unités AgI dans les grappes $(\text{AgI})_n$ formées dans MOR et plusieurs autres zéolites signalés dans un précédent travail expérimental (Chebbi et al., 2016) est d'environ quatre.

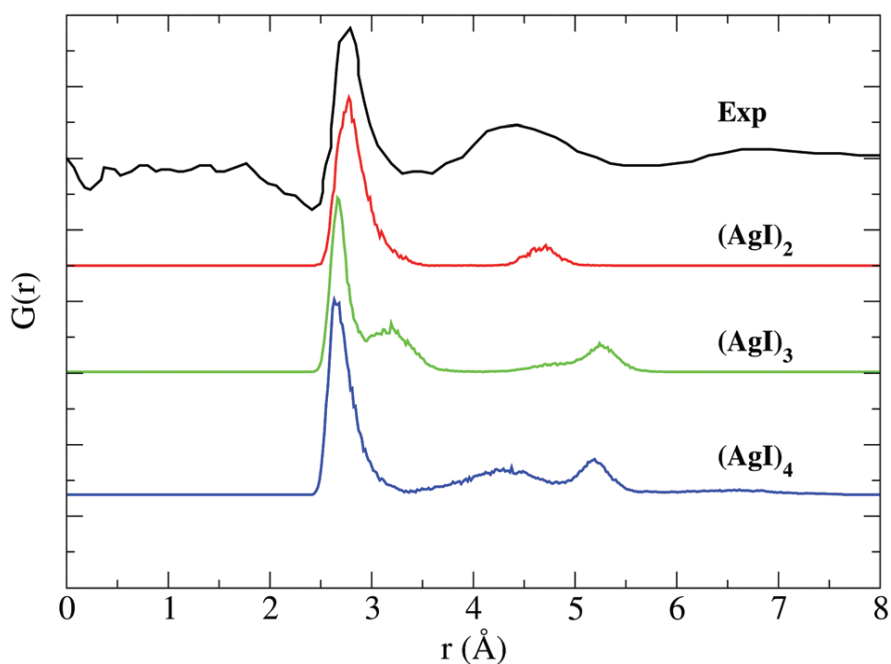


Figure 19 : Comparaison des fonctions de distribution radiale expérimentale et théorique $G(r)$ déterminées pour AgI formée dans la mordénite. Le $G(r)$ théorique a été calculé pour les clusters $(\text{AgI})_2$, $(\text{AgI})_3$ et $(\text{AgI})_4$ à $T = 373$ K.

Pour plus de détails, nous invitons le lecteur à parcourir l'article publié sur cette étude dans Phys.Chem.Phys.Chem (Bučko et al., 2017a) en septembre 2017.

3.3.5. Conclusion

L'effet de quelques contaminants potentiels (H_2O , NO , CO , CH_3Cl et Cl_2) sur le piégeage des molécules iodées (I_2 , CH_3I) a été étudié dans des conditions représentatives d'un accident nucléaire majeur, en utilisant une approche DFT périodique. Dans un premier temps, la zéolithe faujasite échangée avec différents cations (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cu^+ et Ag^+) a été testée afin d'identifier l'adsorbant le plus sélectif pour la rétention des espèces iodées volatiles. Il a été montré que la contribution des interactions de van der Waals à l'adsorption est très significative dans le cas des cations alcalins. Ceci souligne l'importance majeure de la prise en compte des forces de dispersion quand on veut prédire avec une grande précision les énergies d'adsorption.

Nous avons pu également constater que les différents résultats observés étaient compatibles avec le concept HSAB pour la plupart des adsorbats sauf CO et NO . Pour ces deux molécules, des considérations fondées sur la nature de recouvrement mis en jeu (interactions électrostatiques pour les alcalins, donation σ ou rétro-donation π pour Cu^+/Ag^+), ont été plutôt déployées dans le but d'expliquer les tendances rencontrées pour CO et NO . De plus, nos calculs se sont montrés conformes aux résultats expérimentaux concernant les études DRIFTS menées avec ces deux molécules sondes couramment utilisées en spectroscopie IR.

A partir des énergies d'adsorption calculées à 0 K, il a été trouvé que seul l'argent permettait les meilleures performances d'adsorption pour les composés iodés par rapport aux autres contaminants (sauf pour CO). Une attention particulière a été ainsi accordée à la zéolithe Ag-FAU. Grâce à une analyse thermodynamique, les enthalpies d'adsorption ont été déterminées pour une gamme de températures situées entre 298 K et 523 K. L'ordre d'affinité suivant a été obtenu : $\text{CH}_3\text{I} > \text{CO} > \text{I}_2 > \text{CH}_3\text{Cl} > \text{NO} > \text{H}_2\text{O} > \text{Cl}_2$. Ainsi, la présence de molécules de CO dans l'atmosphère de l'enclume de confinement semble affecter l'adsorption des espèces iodées même à des faibles concentrations. L'eau étant présente en large quantité dans les situations accidentelles (40-100% en humidité relative), elle peut également avoir un effet inhibiteur important. Les trois autres contaminants potentiels, NO , CH_3Cl et Cl_2 ne sont pas supposés affecter l'adsorption des espèces iodées à cause de leurs faibles enthalpies d'adsorption et de leurs faibles concentrations. Ces résultats ont été confirmés en étudiant la zéolithe mordénite.

Le CO présentant une énergie d'adsorption similaire à celle des composés iodés, une optimisation du rapport Si/Al a été recherchée afin de diminuer son impact. Ainsi, nous avons montré que la diminution du rapport Si/Al dans la mordénite à l'argent limite fortement l'effet inhibiteur potentiel de H_2O et du CO sur l'adsorption de I_2 et ICH_3 et permet même dans certains cas une dissociation spontanée de I_2 conduisant à la formation de complexes AgI . Par la suite, nous avons étudié le mécanisme complet du piégeage de CH_3I dans une mordénite à l'argent.

Nous avons mis en évidence la formation d'agrégats AgI, synonyme de piégeage durable dans la matrice.

3.3.6. Perspectives

Nous comptons maintenant étendre notre étude mécanistique en évaluant les facteurs suivants susceptibles d'affecter le piégeage de l'iodométhane: (i) la présence de formes plus complexes d'argent cationique. Un exemple de ce type de site d'adsorption est un **cluster de deux cations Ag⁺** signalé dans nos travaux théoriques en DFT statique (Chibani et al., 2016b). (ii) la **co-adsorption de l'eau**. Ce point est motivé par le fait que le piégeage de l'iode doit être efficace également sous conditions humides. Les molécules d'eau présentes vont certainement interagir avec les sites d'adsorption et avec les molécules d'adsorbat. Nous comptons revisiter le mécanisme complet du piégeage de l'iodométhane en présence de molécules d'eau à chaque étape.

Ensuite, l'influence des autres contaminants comme le CO et Cl₂ sera étudiée. Il s'agira en particulier d'explorer les mécanismes de formation des phases AgI et AgCl, l'apparition de cette dernière espèce devant être évitée. Le recours à la dynamique moléculaire ab initio (AIMD) apparaît nécessaire pour étudier ces aspects et traiter de nouvelles problématiques comme la co-adsorption (simulation avec plusieurs molécules en même temps). Des expériences à grande échelle (boucle PERSEE à l'IRSN Saclay) sont prévues et seront menées en lien étroit avec ces nouvelles simulations. Avec l'IRSN nous venons d'obtenir une extension du projet MiRE (fin 2021) avec un postdoc financé de 12 mois (démarrage prévu en 2020). L'objectif final est de pouvoir identifier une formulation (rapport Si/Al, distribution des cations argents) permettant de favoriser au maximum le piégeage durable des composés iodés CH₃I et I₂ en présence des contaminants.

3.4. Piégeage sélectif des NO_x et du CO en présence de CO₂ et H₂O

3.4.1. Introduction

L'exposition aux fumées des moteurs diesel dans le monde entier est identifiée comme une source de contamination cancérogène (IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2014) en raison de la présence de particules de suie et de plusieurs molécules gazeuses. C'est pour cela que la concentration de polluants gazeux tels que NO, NO₂ et le CO émis par des machines mobiles a été réglementée (Crowl and Louvar, 2001). Plus précisément, une directive européenne récente ("COMMISSION DIRECTIVE (EU) 2017/164 - of 31 January 2017 - establishing a fourth list of indicative occupational exposure limit values pursuant to Council Directive 98/ 24/ EC, and amending Commission Directives 91/ 322/ EEC, 2000/ 39/ EC and 2009/ 161/ EU," n.d.) a fourni une indication pour une exposition en milieu professionnelle de 8 heures en fixant des valeurs limites de 2 ppm et 0.5 ppm pour le NO et le NO₂, respectivement. Des solutions techniques telles que l'oxydation catalytique et la réduction sélective catalytique (SCR : *selective catalytic reduction*) sont disponibles pour éliminer les NO_x (où x = 1 ou 2) et le CO des flux gazeux. En effet, il est bien connu que les solutions catalytiques sont efficaces à haute Température. Donc, elles peuvent être utilisées pour les véhicules légers parce que la température du moteur augmente rapidement grâce à leur parcours continu. Cependant, elles ne sont pas bien adaptées pour les machines mobiles qui fonctionnent de manière discontinue pendant la journée et sont soumis à plusieurs départs à froid. De plus, certains processus catalytiques peuvent conduire à la formation de produits chimiques toxiques, comme l'ammoniac, qui doivent être traités pour empêcher leur libération dans l'atmosphère. Dans ce contexte, la mise au point d'un adsorbant régénérable pour capter les gaz polluants sans traitement catalytique est un important sujet de recherche. L'idée est de séparer les NO_x et le CO des autres constituants gazeux (principalement l'eau et le CO₂) en évitant les réactions chimiques qui conduiraient à la coproduction d'autres composés nocifs et toxiques. L'adsorbant pourrait ensuite être régénéré en dehors des heures de travail ou sur un autre site spécialisé pour la régénération.

L'adsorbant doit piéger sélectivement les NO_x et le CO en présence d'eau et de CO₂ qui pourraient avoir un effet inhibiteur sur l'adsorption. Une des technologies les plus intéressantes pour résoudre ce problème est basée sur l'utilisation des adsorbants inorganiques telles que les zéolithes (Baerlocher et al., 2007; Bish and Ming, 2018; Guisnet and Gilson, n.d.). Ces matériaux ont trouvé plusieurs applications dans les processus d'adsorption et de catalyse dues à leurs propriétés uniques: possibilité d'échanger les cations compensateurs de charge facilement (Góra-Marek et al., 2012), une grande surface spécifique, ainsi qu'un coût relativement bas. De

plus, une bonne stabilité thermique et la sélectivité de la forme font partie des facteurs de fabrication des zéolithes largement utilisables à cet effet (Guisnet and Gilson, n.d.; Jacobs et al., 2001). La substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium dans le réseau rompt la neutralité de la zéolithe par apparition d'une charge négative. De ce fait, parmi les caractéristiques des zéolithes qui entraînent les propriétés d'adsorption, la nature du cation compensateur de charge joue un rôle crucial. Parmi les 200 zéolithes existantes (Auerbach et al., 2003; Baerlocher and McCusker, 2013; Jacobs et al., 2001), la mordénite (MOR), la MFI, la ZSM-5 et la faujasite FAU sont souvent utilisées pour traiter les NO_x (Addison and Barrer, 1955) et sont reconnues comme des matériaux hautement efficaces dans le processus SCR (Chen et al., 2015; Colombo et al., 2012; Pereda-Ayo et al., 2014). Le cuivre (Cu²⁺) est souvent utilisé avec la mordénite (Chen et al., 2015; MEIER, 2015), en raison de son faible coût et de son pouvoir d'activité catalytique élevé (Pereda-Ayo et al., 2014). Cependant, la présence d'eau au sein de des gaz d'échappement des moteurs diesel désactivent les catalyseurs au cuivre (Kim et al., 1997). D'autres cations ont été étudiés comme Pd²⁺ (Uchida et al., 1996), Fe²⁺ (Zhou et al., 2009), Co (Gutierrez et al., 2000), In (Ogura et al., 1998). Cependant, à notre connaissance, très peu d'informations sont disponibles dans la littérature sur la capacité de la mordénite pour adsorber les NO_x sans réaction catalytique. La même conclusion peut être tirée pour la zéolithe ZSM-5 (Argauer and Landolt, 1972; Centi and Perathoner, 1995; Despres et al., 2003). Cette zéolithe est utilisée pour des applications catalytiques telles que la SCR (Colombo et al., 2012) où Cu²⁺ semble être le meilleur cation pour traiter les gaz d'échappement par catalyse (efficacité élevée et prix bas). Les expériences ont montré une grande efficacité à basse température, mais au-delà de 200° C, NO ne peut pas être piégé sur Cu-ZSM-5 (Despres et al., 2003; Keiski et al., 1996; Sjövall et al., 2009). Aussi son efficacité vis-à-vis du NO et parfois du CO diminue avec la vapeur d'eau, l'oxygène.

La faujasite constitue un choix alternatif pour le traitement des NO_x (Elzey et al., 2008; Song et al., 2005). En effet, plusieurs articles mentionnent son utilisation pour piéger les NO_x, en particulier la NaY. Sa capacité d'adsorption avec ou sans la réaction chimique (Li et al., 2005; Monticelli et al., 1999; Szanyi et al., 2004, 2003) est élevée grâce à l'existence de grands supercages dans son réseau interne. En outre, les zéolithes de type faujasite (FAU) sont bien connues pour l'échange cationique. De nombreux cations monovalents tels que H⁺, Cu⁺, Ag⁺ peuvent être expérimentalement incorporés dans cette structure zéolithique ou les cations alcalins, et leur distribution est bien connue expérimentalement (Frising and Leflaive, 2008). Ces propriétés font de la FAU un matériau d'intérêt pour le piégeage de molécules.

À notre connaissance, il n'y aurait pas de recherche expérimentale systématique ou des travaux théoriques consacrés à l'effet de cation pour le piégeage sélectif des espèces CO et NO_x

en présence de H₂O et CO₂ par les zéolithes. Nous avons donc entrepris une première approche théorique de criblage cationique pour obtenir des premiers éléments de réponse. A l'aide de l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité périodique, nous étudions dans ce chapitre l'influence des cations monovalents H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Ag⁺ et Cu⁺ sur les propriétés d'adsorption de CO, NO, NO₂, H₂O et CO₂ dans la structure de la zéolithe faujasite.

Après avoir décrit brièvement les méthodes théoriques utilisées, le choix du cation le plus approprié pour le piégeage sélectif des NO_x et du CO des gaz d'échappement diesel sera discutée en termes de sélectivité thermodynamique et de capacité de régénération du système. Enfin, nous tirerons les principales conclusions de ce travail. Une grande partie de ce travail a été réalisée par Etienne Hessou (stagiaire de M2 en 2017).

3.4.2. Modèle et méthodes

Nous avons utilisé la maille primitive de la faujasite décrite dans la section 3.2.1 page 33 pour cette étude.

Afin de décrire avec une bonne précision, le procédé d'adsorption des différentes molécules dans la zéolithe, les interactions de van der Waals (vdW) doivent être prises en compte (Chibani et al., 2016a; Göttl et al., 2012). Parmi les différentes méthodes disponibles, nous avons sélectionné 3 méthodes : D2, TS/Hi et MBD/FI, chacun représentant un niveau différent de complexité dans la formulation de la correction. Dans la correction D2 de Grimme (Grimme, 2006, 2004), les interactions vdW sont décrites comme une correction par paire d'atomes, où les coefficients C₆ sont définis pour chaque espèce atomique indépendamment du système. La correction de Tkatchenko-Scheffler avec partitionnement de Hirshfeld itératif (TS/Hi) (Bučko et al., 2014b, 2013b) est plus élaborée puisque, dans la méthode originale de Tkatchenko-Scheffler (Tkatchenko and Scheffler, 2009), les coefficients C₆ dépendent de la densité électronique, mais dans ce cas, un partitionnement itératif est fait avec la méthode de Hirshfeld. Enfin, le MBD/FI (Bučko et al., 2016; Gould et al., 2016) va au-delà de la simple correction par paire. En effet, tout en tenant compte de plusieurs interactions comme dans la méthode MBD originale (Tkatchenko et al., 2012), elle inclut correctement l'ionocité des atomes. En particulier, ces trois méthodes sont disponibles dans le code VASP grâce à certaines implémentations récentes (Bučko et al., 2014b; Gould et al., 2016; Grimme, 2006). Une fois les énergies totales des différents systèmes sont obtenues sans ou avec l'une des trois méthodes de correction de dispersion, les énergies d'interaction de NO, NO₂, CO, H₂O et CO₂ sur la FAU échangée par des cations à 0 K ont été calculées.

3.4.3. Résultats

Pour étudier les interactions des molécules avec les différentes formulations de zéolithes obtenues par les différents cations compensateurs de charge, de nombreux modes d'adsorption ont été envisagés et les plus stables sont affichées à la Figure 20 pour le cas de la faujasite au cuivre (Cu-FAU).

On peut voir à la Figure 20 que la molécule de NO s'adsorbe à travers l'atome d'azote. La molécule de NO₂ s'adsorbe également par le biais de l'atome de l'azote avec une interaction secondaire par l'un de ses oxygènes; la molécule de CO s'adsorbe à travers l'atome de carbone; les molécules d'eau et de CO₂ sont tous deux adsorbés par un atome d'oxygène. Les énergies d'interaction calculées avec les trois schémas de corrections de dispersions D2, TS/HI et MBD/FI sont reportées dans le Tableau 3; entre parenthèses, nous fournissons également les contributions des corrections de dispersion ΔE_{disp} (kJ/mol) aux énergies d'interaction. Par souci d'exhaustivité, nous avons reporté également les résultats basés sur la fonctionnelle PBE (sans correction) dans le Tableau 3. Bien que cette approximation reproduise qualitativement de bonnes tendances, il manque dans une large mesure les contributions des interactions de dispersion et, en conséquence, l'interaction correspondante aux énergies ne devrait pas être quantitativement fiable. Nous avons aussi reporté les énergies MBD/FI dans la Figure 21. De plus, les distances interatomiques significatives sont reportées dans la Figure 22.

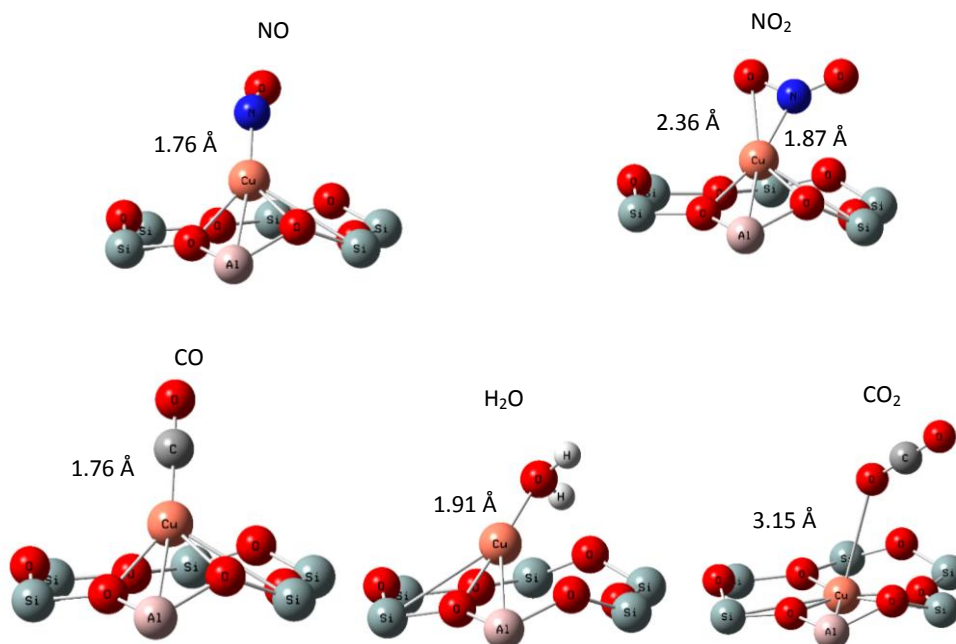


Figure 20: Modes d'adsorption les plus stables de NO, NO₂, CO, H₂O et CO₂ sur Cu-FAU (Si/Al = 47). Par souci de clarté, seule la fenêtre 6MR entourant le cation et la molécule est affichée. Les distances reportées sont calculées par la méthode PBE+MBD/FI.

Tableau 3: Les énergies d'interactions ΔE_{int} (kJ/mol) de NO, NO₂, CO, H₂O et CO₂ dans la zéolithe faujasite (Si/Al=47) avec les cations compensateurs de charge monovalents (H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Ag⁺ et Cu⁺). La contribution des interactions de dispersion ΔE_{disp} (kJ/mol) dans l'énergie d'interaction totale est donnée entre parenthèse.

	H-FAU	Li-FAU	Na-FAU	K-FAU	Rb-FAU	Cs-FAU	Ag-FAU	Cu-FAU
PBE								
NO	-12.1	-18.4	-15.4	-11.9	-12.9	-8.8	-67.9	-119.1
NO ₂	-8.1	-22.4	-18.8	-12.5	-12.5	-8.7	-38.7	-83.8
CO	-17.5	-25.9	-20.7	-15.1	-14.4	-11.1	-105.3	-150.1
H ₂ O	-64.7	-64.2	-54.8	-52.8	-46.4	-45.5	-69.9	-73.9
CO ₂	-8.7	-25.1	-23.2	-21.6	-15.6	-13.7	-17.6	-5.9
PBE + D2								
NO	-24.9 (-14.0)	-32.4 (-15.7)	-24.8 (-9.7)	-19.1 (-7.2)	-22.7 (-14.4)	-20.3 (-12.4)	-73.5 (-8.8)	-121.8 (-3.7)
NO ₂	-23.9 (-18.9)	-38.2 (-18.7)	-30.7 (-12.0)	-29.3 (-20.3)	-21.7 (-17.9)	-20.1 (-12.2)	-54.9 (-18.0)	-81.8 (-18.1)
CO	-31.7 (-16.2)	-38.8 (-15.3)	-32.2 (-11.5)	-22.3 (-7.7)	-25.4 (-12.3)	-22.5 (-12.8)	-110.4 (-7.7)	-153.3 (-4.5)
H ₂ O	-88.3 (-24.4)	-80.5 (-16.8)	-64.0 (-9.9)	-64.4 (-12.7)	-58.5 (-13.4)	-61.6 (-19.6)	-84.7 (-15.7)	-86.3 (-13.4)
CO ₂	-21.7 (-14.2)	-42.4 (-20.8)	-35.7 (-12.7)	-38.9 (-18.3)	-29.8 (-15.5)	-27.9 (-15.1)	-29.7 (-13.1)	-21.4 (-16.9)
PBE + TS/HI								
NO	-23.6 (-11.5)	-26.8 (-9.7)	-23.3 (-8.3)	-19.8 (-8.0)	-25.4 (-12.3)	-15.1 (-6.8)	-77.1 (-9.3)	-125.3 (-6.2)
NO ₂	-22.6 (-14.7)	-32.6 (-11.1)	-29.8 (-11.0)	-29.0 (-16.3)	-28.9 (-15.9)	-15.5 (-6.9)	-52.6 (-13.8)	-95.2 (-11.3)
CO	-29.3 (-11.9)	-34.9 (-9.1)	-30.1 (-9.5)	-23.5 (-8.6)	-24.2 (-11.1)	-18.0 (-7.5)	-114.2 (-8.9)	-155.8 (-5.8)
H ₂ O	-75.8 (-11.1)	-73.0 (-9.0)	-62.2 (-7.4)	-62.3 (-10.2)	-57.2 (-10.6)	-55.8 (-10.6)	-79.0 (-9.1)	-80.5 (-6.6)
CO ₂	-21.4 (-12.8)	-35.8 (-12.3)	-34.3 (-10.9)	-35.1 (-13.4)	-30.2 (-14.1)	-25.3 (-11.0)	-27.4 (-10.2)	-19.8 (-15.2)
PBE + FI/MBD								
NO	-23.9 (-12.5)	-44.6 (-29.0)	-33.8 (-19.5)	-26.6 (-13.5)	-27.9 (-16.4)	-15.2 (-6.0)	-75.0 (-8.5)	-123.6 (-5.1)
NO ₂	-23.7 (-16.6)	-50.9 (-32.7)	-40.7 (-22.6)	-31.5 (-20.4)	-28.9 (-16.9)	-16.1 (-7.3)	-54.9 (-17.0)	-94.3 (-13.1)
CO	-30.9 (-14.1)	-55.2 (-32.3)	-40.4 (-19.9)	-28.4 (-14.5)	-29.8 (-16.7)	-18.2 (-8.3)	-112.7 (-8.0)	-154.6 (-5.1)
H ₂ O	-83.1 (-18.6)	-83.9 (-21.0)	-67.1 (-13.0)	-62.7 (-10.6)	-59.6 (-13.7)	-54.8 (-9.1)	-76.9 (-7.2)	-78.5 (-4.6)
CO ₂	-21.0 (-12.7)	-51.8 (-29.2)	-43.0 (-20.0)	-38.2 (-16.7)	-34.8 (-20.1)	-23.1 (-8.5)	-29.6 (-12.8)	-20.2 (-15.8)

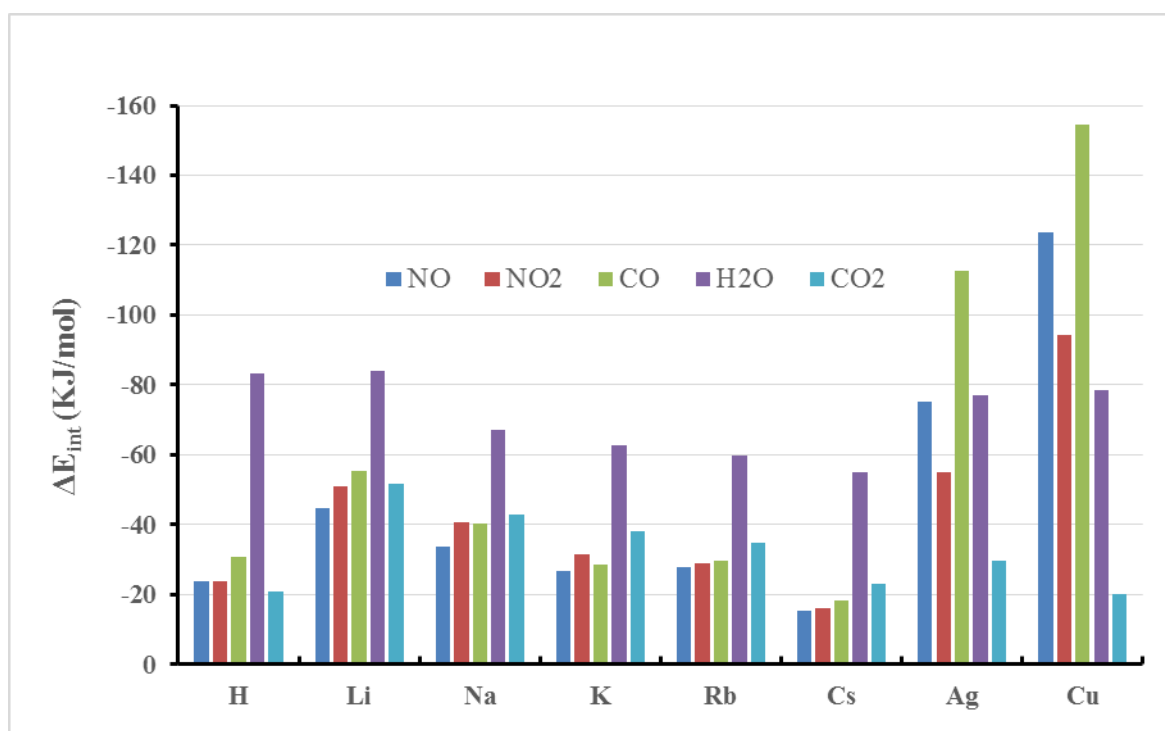


Figure 21: Énergies d'interactions ΔE_{int} (kJ/mol) de NO, NO₂, CO, H₂O et CO₂ dans la zéolithe faujasite (Si/Al=47) avec les cations compensateurs de charge monovalents (H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Ag⁺ et Cu⁺).

Les énergies d'interaction des molécules sur les sites testés sont négatives (Tableau 3) pour toutes les méthodes utilisées, ce qui signifie que le processus est exothermique. Une description des résultats molécule par molécule est disponible dans notre article (Hessou et al., 2018). Dans ce manuscrit j'ai préféré mettre l'accent sur la sélection du cation le plus adapté pour l'application visée en termes de sélectivité thermodynamique et de régénéralité potentielle de l'adsorbant.

3.4.4. Sélection du cation le plus approprié en terme de sélectivité thermodynamique

A travers une analyse comparative des énergies d'interaction entre les molécules pouvant être présentes dans les gaz d'échappement et la zéolithe faujasite échangée avec les différents cations, nous pouvons essayer de faire ressortir le cation le plus approprié pour un piégeage sélectif des NO_x et du CO en présence de H₂O et CO₂. Le classement des énergies d'interaction entre les molécules étudiées et les cations reste le même pour les quatre niveaux de théorie (PBE, PBE+D2, PBE+TS/Hi et PBE+FI/MBD) pris en compte dans ce chapitre (voir Tableau 3). Par souci de simplicité, nous nous référons ci-dessous uniquement aux énergies d'interaction calculées avec le niveau de théorie PBE+MBD/FI.

En considérant la faujasite protonée, les énergies d'interaction des molécules NO et NO₂ sont égales (-24 kJ/mol). L'énergie d'interaction du CO avec le proton (- 31 kJ/mol) est en valeur absolue légèrement supérieure à celles des NO_x. Par conséquent, le CO est le composé le plus fortement adsorbé sur la H-FAU parmi les trois polluants. La valeur absolue de l'énergie d'interaction du CO₂ (-21 kJ/mol) est inférieure à celle des NO_x ou du CO. Cela signifie que le CO₂ ne peut pas inhiber l'adsorption des différentes molécules polluantes. En revanche, H₂O interagit fortement avec le proton. Son énergie d'interaction (-83 kJ/mol) est en valeur absolue plus de trois fois plus grande que celle des NO_x et deux fois plus supérieure à celle du CO (Figure 21). Ainsi, H₂O devrait présenter un grand effet d'inhibition sur l'adsorption des NO_x et du CO. On peut conclure que H-FAU n'est pas adapté au piégeage sélectif de NO_x et du CO.

Avec le cation Li⁺, la molécule de NO₂ ($|\Delta E_{\text{int}}| = 53 \text{ kJ / mol}$) donne une adsorption plus forte par rapport à NO ($|\Delta E_{\text{int}}| = 45,5 \text{ kJ/mol}$). On note que la valeur absolue de l'énergie d'interaction de la molécule de CO (-55 kJ / mol) est légèrement supérieure à celle des molécules NO et NO₂, (Tableau 3). Le CO est alors le plus adsorbé des trois molécules polluantes sur la Li-FAU. L'énergie d'interaction de CO₂ (-53 kJ/mol) se situe dans la même plage que celle des NO_x et CO (voir Figure 21). Ainsi, le CO₂ devrait afficher un effet d'inhibition limitée sur l'adsorption des NO_x et du CO par la Li-FAU. En considérant H₂O, la valeur absolue de son énergie d'interaction est supérieure de 38 ; 31 et 29 kJ/mol respectivement à celle de NO, NO₂ et CO. Par conséquent, la Li-FAU n'est pas indiquée pour le piégeage sélectif des NO_x et du CO en présence de H₂O et CO₂.

Pour les cations alcalins restants (Na⁺, K⁺, Rb⁺ et Cs⁺), les molécules de NO, NO₂ et CO ont presque la même énergie interaction sur un cation donné (Figure 21). Leurs énergies d'interaction diminuent en valeur absolue à partir de Na⁺ (environ -40 kJ/mol) à Cs⁺ (environ -16 kJ/mol). Les valeurs absolues des énergies d'interaction de CO₂ et H₂O suivent aussi une diminution similaire à celle de la série alcaline dans une moindre mesure, étant toujours plus élevé que celles des NO_x et du CO (Figure 21). Le CO₂ devrait avoir un petit effet inhibiteur sur l'adsorption des NO_x et CO comme il présente en valeur absolue une énergie interaction légèrement plus élevée (par 5 et 10 kJ/mol, voir Figure 21). On remarque par contre que la valeur absolue de l'énergie d'interaction de l'eau est toujours largement supérieure à celle des espèces polluantes d'environ 20-35 kJ/mol le long de la série alcaline. Cela rend les faujasites échangés aux cations alcalins inappropriés pour l'application de dépollution visée en tenant compte de l'effet inhibiteur que présenterait la molécule d'eau.

Considérons maintenant les cations de métaux de transition. Dans le cas du cation Ag⁺, les énergies d'interaction de NO, NO₂ et CO sont, respectivement -75, -55 et -113 kJ/mol (Tableau 3). Donc, le monoxyde de carbone est la molécule la plus fortement adsorbée sur Ag-FAU suivi de NO. La molécule de CO₂, quant à elle a une énergie d'interaction de seulement -30 kJ/mol. Le CO₂ est donc moins adsorbé de 45, 25 et 82 kJ/mol que le NO, le NO₂ et le CO

respectivement. Le CO_2 n'a donc pas d'effet inhibiteur sur l'adsorption des NO_x et du CO avec l'Ag-FAU. L'énergie d'interaction de l'eau (-77 kJ/mol) est plus élevée en valeur absolue que celles de NO (de 2 kJ/mol) et NO_2 (de 20 kJ/mol). Par conséquent, l'eau présenterait un effet inhibiteur vis-à-vis de l'adsorption de NO_x sur l'Ag-FAU (Figure 21). Cependant, en ce qui concerne la molécule de CO , elle est présente une énergie d'adsorption supérieure à celle de H_2O d'environ 35 kJ/mol. Ag-FAU peut alors être utilisé pour piéger sélectivement uniquement la molécule de CO en présence de CO_2 et H_2O .

Avec le cation cuivre (I), le CO présente la plus forte adsorption (-155 kJ/mol) suivi de NO (-124 kJ/mol) et de NO_2 (-94 kJ/mol). Ici les molécules de NO , NO_2 et CO sont plus adsorbées que la molécule de CO_2 ($\Delta E_{\text{int}} = -19$ kJ/mol) respectivement de 103, 75 et 135 kJ/mol. Par conséquent, le dioxyde de carbone n'a aucun effet d'inhibition sur l'adsorption de ces trois molécules sur la Cu-FAU. De même, la molécule de H_2O est moins adsorbée ($\Delta E_{\text{int}} = -78.5$ kJ/mol) que toutes les molécules cibles sur la Cu-FAU (Figure 21). On observe un écart de 45 kJ/mol, dans l'énergie d'adsorption de NO sur l'eau ; cet écart est de 16 kJ/mol dans le cas de NO_2 et va jusqu'à 76 kJ/mol pour le CO . Par conséquent, l'eau ne devrait pas avoir d'effet inhibiteur sur l'adsorption des NO_x et du CO avec la Cu-FAU. Les molécules polluantes (NO_x et CO) sont fortement plus adsorbées sur les cations de métaux de transition que sur le proton et cations alcalins. La forte adsorption de ces polluants est prononcée particulièrement avec la Cu-FAU. Ainsi en termes de la sélectivité thermodynamique, le Cu-FAU est clairement un matériau d'intérêt pour l'élimination des NO_x et du CO des gaz d'échappement diesel.

3.4.5. Sélection du cation le plus approprié en terme de régénérabilité du matériau

Un autre critère important à respecter pour cette application de piégeage est d'éviter toute réaction chimique et la formation de sous-produits, ce qui diminuerait l'efficacité du piégeage et rendrait difficile la capacité de régénération de l'adsorbant (Brändle and Sauer, 1997; Li and Rees, 1988). À l'échelle moléculaire, cela signifie que les liaisons des molécules gazeuses ne doivent pas être activées (c'est-à-dire pas étirés) lors de l'adsorption. Ceci peut être facilement vérifié par l'analyse des longueurs de liaison des cinq molécules considérées dans ce chapitre avant et après adsorption (voir Figure 22). Les résultats obtenus aux différents niveaux de théorie sont similaires. Toutefois dans deux cas, nous avons obtenu des résultats légèrement différents lors du changement de la méthode de correction : ce sont les cas de l'eau avec proton et de NO_2 avec Cu^+ .

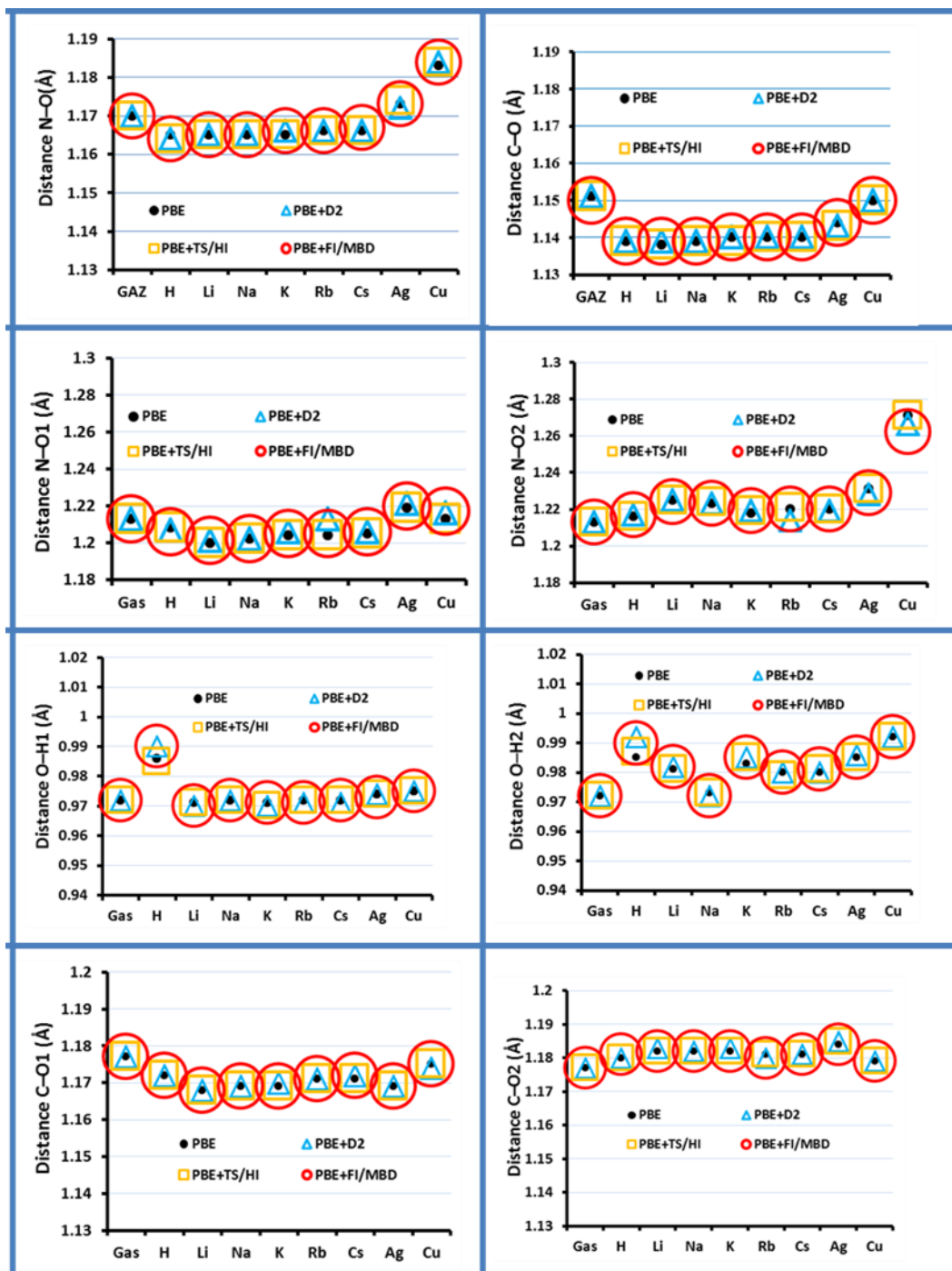


Figure 22: Évolution des longueurs de liaisons des différentes molécules avant (phase gazeuse) et après adsorption dans la faujasite échangée aux divers cations étudiés (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ et Cu^+). N-O pour NO ; N-O1 et N-O2 pour NO_2 ; C-O pour CO ; O-H1 et O-H2 pour H_2O ; C-O1 et C-O2 pour CO_2

L'analyse des longueurs de liaison avant et après l'adsorption a révélé que sur le proton et les cations alcalins, les longueurs des liaisons de NO et CO se sont légèrement raccourcies (environ 0,005 et 0,01 Å, respectivement). Les longueurs des liaisons N–O dans le NO_2 ne sont presque pas affectées. Il en est de même pour les longueurs des liaisons C=O dans le CO_2 . Cependant, dans le cas de l'eau, les deux liaisons O–H se sont étirées de 0,02 Å

lors de l'adsorption dans H-FAU. En termes de régénération, on pourrait utiliser en toute sécurité le proton et les cations alcalins pour piéger les NO_x et le CO. Cependant, l'eau peut réagir chimiquement avec ces cations et les autres molécules pour former des sous-produits indésirables (Monticelli et al., 1999). Sur les métaux de transition, on observe une activation de la liaison N–O du NO mais un raccourcissement de la liaison est observé pour la molécule de CO qui diminue comparativement au proton H^+ et cations alcalins. La longueur de liaison du CO adsorbé étant inférieure à celle en phase gazeuse, on conclut que cette liaison n'est pas activée lors de l'adsorption. Cela signifie que les deux métaux de transition peuvent être utilisés en toute sécurité pour son piégeage. Les liaisons de CO_2 restent les mêmes qu'en gaz phase.

Dans le cas de l' Ag^+ , la longueur de liaison de NO n'a pratiquement pas varié de la phase gazeuse à la phase adsorbée. Un faible étirement de liaison est observé avec le NO_2 . Le cas de Cu^+ est différent : la longueur de la liaison N–O est étirée de 0.015 Å pour NO et de 0.4 Å pour NO_2 . De même la liaison O–H dans l'eau s'est également allongée après adsorption de plus de 0.02 Å, on peut donc s'attendre à la formation d'acides nitriques ou de produits apparentés si l'eau réagit avec les NO_x (Li et al., 2005; Monticelli et al., 1999; Szanyi et al., 2004). Par conséquent, le critère d'activation de liaison serait alors en défaveur du cation cuivre (I) pour le piégeage de NO_2 .

3.4.6. Conclusion

Dans cette partie nous avons étudié systématiquement l'adsorption de NO, NO_2 , CO, H_2O et CO_2 dans la zéolithe faujasite échangée aux cations monovalents H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ et Cu^+ avec un rapport Si/Al égal à 47. Dans le cadre de la prévention des rejets nocifs des moteurs diesel en environnement confiné, notre objectif était de trouver par les méthodes de simulations moléculaires et de calculs théoriques, un cation monovalent approprié capable de piéger sélectivement NO, NO_2 et CO en présence de H_2O et de CO_2 qui sont également présents dans les gaz d'échappement. Globalement, en prenant en compte deux critères à savoir la sélectivité thermodynamique et l'activation des liaisons, le cation le plus approprié pour le piégeage sélectif du NO et du NO_2 peut être Cu^+ tandis que Ag^+ et Cu^+ conviennent au piégeage du CO. Il convient également de remarquer que la préparation de zéolithes échangées au Cu^+ n'est pas chose aisée, même si certains travaux reportent des synthèses directes par voie solide. Cependant, une attention particulière doit être accordée à la formation des sous-produits induits par l'adsorption des NO_x et de l'eau. Des expériences spécifiques seront nécessaires pour étudier ce problème. D'un point de vue théorique, le défi est maintenant de trouver d'autres adsorbants qui n'activeront pas la liaison N–O.

4. Modélisation *ab initio* de matériaux pour la valorisation catalytique de la biomasse

4.1. Introduction

L'augmentation du prix du pétrole brut et le souhait de limiter les rejets de dioxyde de carbone issus de combustibles fossiles nécessitent de diversifier les sources de carburants liquides. Les hydrocarbures dérivés de la biomasse lignocellulosique suscitent un intérêt croissant pour la production des carburants, car ils respectent les normes environnementales en ce qui concerne les émissions du CO₂ tout en respectant des critères éthiques comme la non concurrence avec le secteur alimentaire (Haveren et al., 2008; Holladay et al., 2007; "The promotion of the Use of Biofuels or Related Other Renewable Fuels for Transport.," 2003). La lignine est constituée d'unités aryl éther reliées par des liaisons éther et alkyle, et le clivage de ces liaisons produit des phénols et des méthoxyphénols (Binder et al., 2009). Ainsi, les bio-huiles obtenues par la pyrolyse de la lignine contiennent un grand nombre des composés phénoliques, pouvant aller jusqu'à 30% du total des composés oxygénés, qui eux représentent 45% en poids de ces fractions. Les autres composés oxygénés présentent des fonctions multiples telles que les composés aromatiques, les aldéhydes, les cétones, les esters, les acides et les alcools.

La teneur élevée en oxygène des bio-huiles leur confèrent une instabilité thermique et chimique, une viscosité élevée et un faible rendement du moteur lors de la combustion (Bridgwater and Peacocke, 2000; Czernik and Bridgwater, 2004; Furimsky, 2000; Huber et al., 2006). Ces bio-huiles doivent être traitées par hydrodésoxygénation (HDO), une réaction catalytique thermique sous pression d'hydrogène, afin d'obtenir des molécules sans oxygène (aromatiques ou/et cycloalcanes) et de l'eau comme sous-produit principal. Il a été montré que les composés phénoliques tels que le guaiacol et les alkylphénols sont les composés les plus réfractaires au procédé HDO (Marsman et al., 2008). Par conséquent, en plus des études dédiées à l'HDO des charges réelles (Choudhary and Phillips, 2011; Elliott, 2007; He and Wang, 2012; Saidi et al., 2014), la majorité des recherches dans ce domaine sont consacrées à la conversion catalytique des molécules modèles phénoliques (Bu et al., 2012), telles que le guaiacol et ses dérivés (Bui et al., 2011; Loricera et al., 2011; Olcese et al., 2012; Romero et al., 2010a; Zhao et al., 2011). Ces études ont montré que les composés phénoliques suivent deux voies principales de désoxygénation:

- (i) la voie d'hydrogénation (Hyd), qui consiste à l'hydrogénation du cycle benzénique en cyclohexane avant la rupture de la liaison CO ;

- (ii) la voie de désoxygénation directe (DOD) où la liaison C-O est rompue immédiatement, ce qui limite la consommation d'hydrogène (Bouvier et al., 2011; Bu et al., 2012; Bui et al., 2011; Romero et al., 2010a; Weigold, 1982).

Une consommation excessive d'hydrogène lors de la réaction d'HDO via la voie Hyd augmente les coûts de fonctionnement dus à l'utilisation des équipements de stockage et de pressurisation d'H₂, ainsi qu'à la consommation élevée d'H₂ et d'électricité (Saidi et al., 2014). Par conséquent la mise au point de catalyseurs favorisant la voie DOD est activement recherchée. En plus d'être sélectif vis-à-vis de la voie DOD, un catalyseur d'HDO approprié doit répondre à d'autres critères tels qu'une activité élevée, une bonne stabilité (c'est-à-dire une désactivation nulle ou limitée), une résistance à l'effet inhibiteur des sous-produits comme l'H₂O (E Laurent and Delmon, 1994; Etienne Laurent and Delmon, 1994) et le CO (Michael Badawi et al., 2011; Bouvier et al., 2011).

L'utilisation d'unités d'hydrotraitement déjà existantes permet d'obtenir une désoxygénation complète dans des conditions plus dures (température de 350-400°C et pression supérieure à 50 bar) que celles de l'hydrotraitement classique (Furimsky, 2000). Les catalyseurs conventionnels sont des sulfures de molybdène promus par du cobalt ou du nickel et supportés sur alumine (Şenol et al., 2005). La stabilité des phases sulfures en présence de l'eau formée ainsi que les mécanismes réactionnels sont encore méconnus dans les conditions de température et de pression usuelles d'hydrodésoxygénation (HDO).

Nous avons dans un premier temps recherché les surfaces stables du catalyseur non promu MoS₂ dans les conditions usuelles d'HDO, en étudiant l'interaction de l'eau qui est le produit majoritaire de l'HDO avec les bords métalliques et soufrés de la phase MoS₂. Dans un second temps, la stabilité de la phase CoMoS a été examinée en considérant différents taux de promotion. Les diagrammes de stabilité des phases MoS₂ et CoMoS ont été élaborés. Les mécanismes de désoxygénation du phénol et du 2-éthylphénol ont été ensuite étudiés sur les deux phases, et les effets inhibiteurs potentiels de H₂O, H₂S et CO sur l'adsorption des réactifs ont été évalués. Dans la troisième partie de ce chapitre, nous examinerons l'intérêt potentiel d'utiliser une autre classe de matériaux, les silices, pour le procédé HDO.

J'ai travaillé sur les catalyseurs sulfures en 2009 et 2010 pendant mon séjour postdoctoral à Lille dans le groupe du professeur Jean-François Paul au sein du projet ANR EcoHdoc. Je remercie tous les partenaires et participants de ce projet, ce fut un environnement enrichissant et très agréable. Après mon recrutement en tant que McF, j'ai continué à travailler sur cette thématique en pointillé. En 2017 j'ai démarré les recherches sur les silices mésoporeuses comme alternative aux catalyseurs conventionnels dans le cadre de la thèse de Youssef Berro en cotutelle avec le Liban.

4.2. Catalyseurs sulfures

4.2.1. Stabilité de la phase MoS₂

Dans les conditions d'HDO, le catalyseur est en présence de H₂ (à une pression autour de 50 bar minimum), H₂S (il faut en introduire une quantité suffisante pour garder le catalyseur sous sa forme sulfuré), et de H₂O, produit principal des réactions d'HDO. La stabilité de la phase sulfure dans les conditions d'hydrotraitement classique (procédé HDS pour HydroDésulfuration) a été étudiée avec soin par plusieurs groupes (M. Sun et al., 2004; Raybaud, 2007; Paul et al., 2008). Nous sommes donc partis du modèle établi pour l'HDS (Figure 23), qui tenait compte déjà de l'interaction de H₂ et H₂S avec la surface, et avons étudié l'effet de l'eau. Pour le modèle que nous avons utilisé, chaque bord expose 4 atomes de soufre. Sur le bord métallique chaque atome de molybdène est complètement saturé (6 sulfures voisins). L'adsorption de molécules organiques sur ce bord implique donc la création de lacunes. En revanche, les atomes de molybdènes du bord soufré n'ont que 4 voisins. L'adsorption de petites molécules (en raison de l'encombrement stérique) sur ce bord est donc possible.

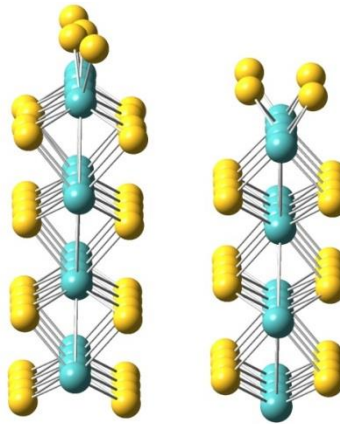
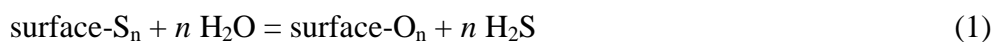


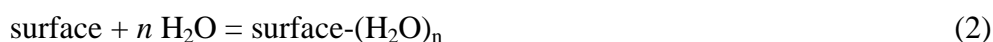
Figure 23 : Surface stable de MoS₂ dans les conditions d'HDS (H₂/H₂S >20): à gauche le bord métallique, à droite le bord soufré. Code couleur : S en jaune, Mo en bleu clair.

L'influence des gaz environnants la phase sulfure a été étudiée en considérant les deux type de réactions suivantes :

- (i) échanges entre des atomes de soufre et d'oxygène à la surface selon la réaction :



- (ii) adsorption directe d'eau et de H₂S :



Par adsorption directe, on entend une adsorption qui ne nécessite pas la création de lacune. Une fois les molécules adsorbées, elles peuvent se dissocier pour former des groupes Mo-H, OH ou SH, selon les réactions (4) et (5) :



Une étude systématique des réactions d'échange S-O et de l'adsorption de molécules d'eau et d'H₂S a été menée sur les deux bords de la phase MoS₂.

a) *Echanges Soufre-Oxygène*

L'enthalpie libre $\Delta_r G$ de la réaction (1) d'échange S-O (à titre d'exemple) est calculée ainsi :

$$\Delta_r G = \mu(\text{surface}-\text{O}_n) - \mu(\text{surface}-\text{S}_n) + n(\mu(\text{H}_2\text{S}) - \mu(\text{H}_2\text{O}))$$

En supposant que la différence entre le potentiel chimique des phases solides puisse être approximée par la différence de leur énergie électronique (Loffreda, 2006), nous obtenons :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + n RT \ln 10 \log P(\text{H}_2\text{S})/P(\text{H}_2) \quad \text{Equation 1}$$

avec :

$$\Delta_r G^0 = \Delta E_n + \Delta \mu^0(T) \quad \text{Equation 2}$$

et :

$$\Delta E_n = E(\text{surface}-\text{O}_n) - E(\text{surface}-\text{S}_n) - n E(\text{H}_2\text{O}) + n E(\text{H}_2\text{S}) \quad \text{Equation 3}$$

Avec ΔE_n la contribution de l'énergie électronique à la réaction d'échange S-O.

Les potentiels chimiques des molécules en phase gazeuse ont été calculés selon des équations thermodynamiques statistiques pour le gaz idéal ("Atkins' Physical Chemistry - Peter Atkins, Julio de Paula, James Keeler - Oxford University Press," 2018; Loffreda, 2006). La surface la plus stable est alors celle qui présente l'énergie libre de Gibbs la plus basse. Les calculs ont été effectués à $T = 350^\circ\text{C}$, ce qui correspond à la température de travail du catalyseur et pour des rapports de pression partielle H₂S / H₂O compris entre 10⁻⁴ et 10² (Furimsky, 2013, 2000).

Nous avons calculé les valeurs de ΔG^0 concernant les échanges S-O sur MoS₂ (Tableau 4). Sur le bord métallique, ces énergies sont fortement endothermiques (l'énergie pour le 1^{er} échange est d'environ 0.6 eV) ce qui implique que ce bord ne subirait donc pas d'échanges S-O dans les conditions d'HDO (Badawi et al., 2009). En revanche, sur le bord soufré, les énergies sont moins endothermiques (0.21 eV pour le 1^{er} échange).

Tableau 4 : ΔG^0 (eV) calculé à 350°C (correspondant au terme $\Delta E_n + \Delta \mu^0(T)$) pour les trois réactions suivantes sur MoS₂: 1) n échanges S-O 2) adsorption de n H₂O, 3) adsorption de n H₂S.

Les énergies libres reportées sont divisées par n.

Réaction	Nombre de réaction n	Bord métallique	Bord soufré
1) échange S-O	1	0.62	0.21
	2	0.55	0.24
	4	0.60	0.26
2) adsorption d'H ₂ O	1	1.00 (moléculaire)	0.64 (dissociative)
	2	1.09 (moléculaire)	0.60 (dissociative)
3) adsorption d'H ₂ S	1	1.29 (moléculaire)	0.25 (dissociative)
	2	1.44 (moléculaire)	0.20 (dissociative)

La Figure 24 montre le diagramme de stabilité obtenu. Le bord soufré subirait directement une oxygénation complète de sa surface pour une **pression partielle en eau environ 60 fois supérieure à celle en H₂S**. En dessous de ce seuil, le bord soufré resterait stable.

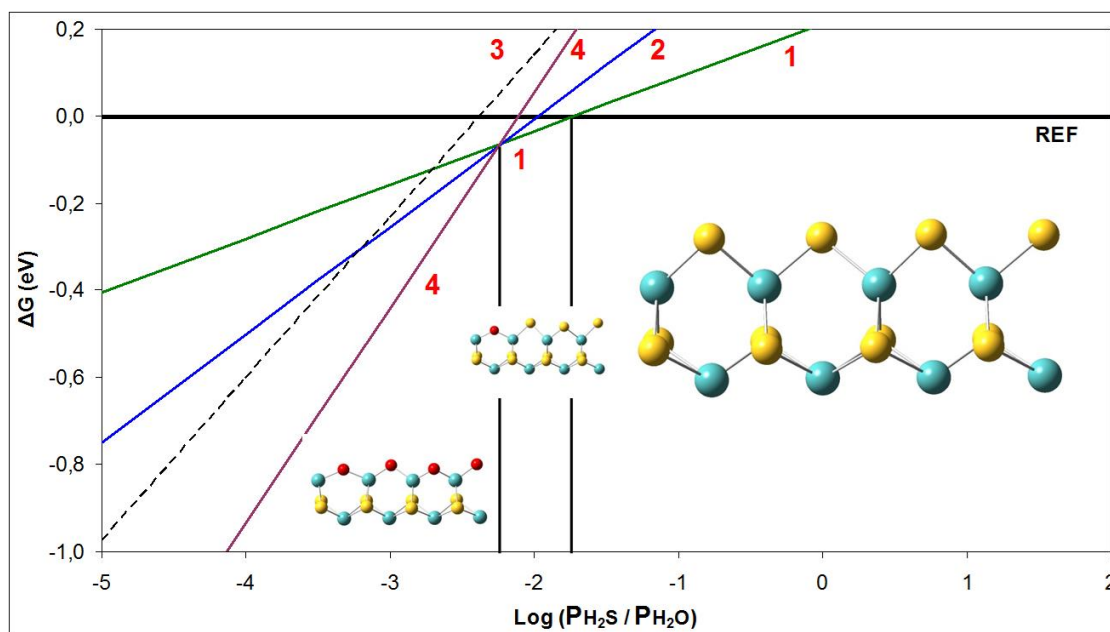


Figure 24 : Variation de l'enthalpie libre des réactions d'échanges S-O en fonction du logarithme du rapport H₂S / H₂O – En rouge : nombre de sulfures échangés par des oxygènes - Domaine de stabilité des différentes surfaces du bord soufré de MoS₂.

Nous avons ainsi montré que la thermodynamique de la réaction d'échange S-O dépendait du rapport H_2S / H_2O (Badawi et al., 2009). Dans la gamme de pressions partielles étudiées ($0,0001 < H_2S / H_2O < 100$), le bord métallique ne subit pas d'échange. En revanche, le bord soufré peut subir une oxygénation partielle si la pression en H_2O dans le milieu réactionnel dépasse 60 fois celle en H_2S . Une pression partielle en H_2S doit donc être maintenue dans le milieu réactionnel pour éviter une oxygénation de la surface du catalyseur.

b) Adsorption directe de H_2O et H_2S

Ici, les calculs ont été effectués en appliquant la même méthode que celle décrite pour les échanges. Le ΔZPE est considéré comme nul, les fréquences de vibrations des OH ou des SH étant quasi équivalentes entre la phase gaz et la phase adsorbée. Les différentes contributions sont reportées dans le Tableau 5 (avec les ZPE des molécules à titre indicatif).

Tableau 5 : Contributions issues de la thermodynamique statistique.

Molécule	$\Delta\mu^0(T)$ (eV)	ZPE (eV)
H_2O	-1,16	0,57
H_2S	-1,27	0,40

En ce qui concerne le bord métallique, les surfaces $[H_{2n}O_n]$ ne sont pas stables thermodynamiquement dans le domaine étudié ($0,0001 < P(H_2O) < 100$). En ce qui concerne l'adsorption directe de H_2S , les contributions énergétiques sont plus endothermiques que pour l'eau (Tableau 4). L'adsorption directe d'eau ou de H_2S n'est donc pas possible thermodynamiquement. **Le bord métallique de la surface MoS_2 serait donc complètement stable dans les conditions d'HDO puisqu'il ne subit pas non plus d'échanges S-O.**

Sur le bord soufré les atomes de molybdène ont une coordinence de 4, ce qui facilite l'adsorption de molécules comme l'eau ou H_2S . Les ΔG^0 correspondants sont rassemblés dans le Tableau 4. La Figure 25 montre les géométries correspondantes à l'adsorption de 1 et 4 molécules de H_2S . Les configurations sont similaires pour l'eau.

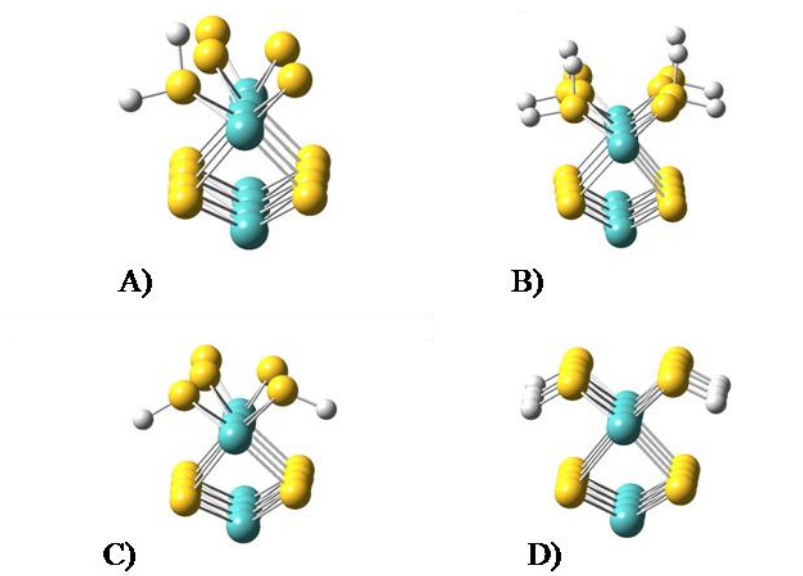


Figure 25 : Adsorption directe de H₂S sur le bord soufré : A) 1 molécule – B) 4 molécules – C) 1 molécules dissociée – D) 4 molécules dissociées.

Pour les 2 types de molécules, l'adsorption dissociative est favorisée par rapport à l'adsorption moléculaire, surtout pour H₂S. Les valeurs de $\Delta E_n/n$ indiquent que chaque adsorption supplémentaire est moins favorisée thermodynamiquement que la précédente. A l'aide des valeurs des énergies d'adsorption dissociative et en traçant ΔrG en fonction de $\log \frac{P(H_2X)}{P^0}$, nous obtenons le diagramme de stabilité pour les adsorptions dissociatives d'eau et de H₂S sur le bord soufré (Figure 26).

D'après ce diagramme, la surface avec une molécule d'eau adsorbée n'est stable thermodynamiquement qu'à partir de $\log(P_{H_2O}/P^0) > 1,95$, soit $P(H_2O) > 89$ bar. Par conséquent, pour une température de 350°C, l'eau ne peut pas rester adsorbée à la surface du catalyseur MoS₂.

En ce qui concerne H₂S, nous obtenons les limites suivantes :

- 1 molécule de H₂S reste adsorbée à la surface si $\log(P_{H_2S}/P^0) > -0,85$, soit $P(H_2S) > 0,14$ bar. Cela correspond à une couverture de 25% en H₂S sur le bord soufré dans les conditions expérimentales ($P(H_2S) = 0,5$ bar).

- 2 molécules de H₂S restent adsorbées à la surface si $\log(P_{H_2S}/P_0) > 1,45$, soit $P(H_2S) > 58$ bar. Il est donc clair qu'une couverture de 50% en H₂S ne peut pas être atteinte dans les conditions d'HDO.

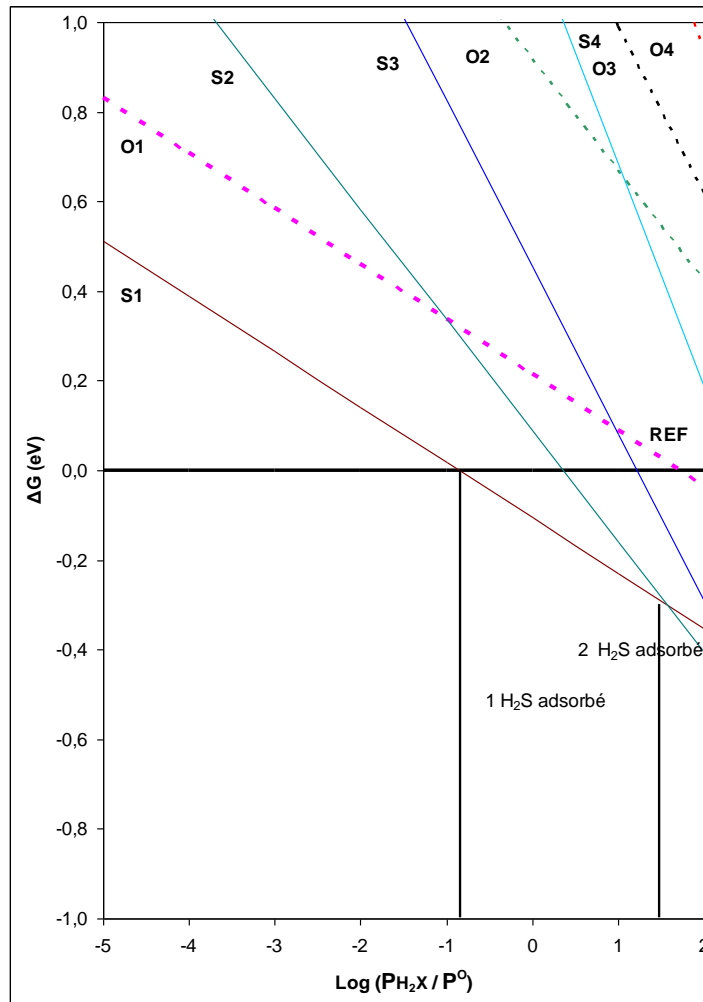


Figure 26 : Variation de l'enthalpie libre de l'adsorption de molécules d'eau (O1,O2,O3,O4) et de H₂S (S1,S2,S3,S4) sur le bord sulfuré en fonction du logarithme du rapport $P(\text{H}_2\text{X}) / P^0$.
Domaine de stabilité des différentes surfaces.

c) *Diagramme de stabilité de la phase MoS₂*

En combinant nos données sur les échanges S-O et sur l'adsorption directe d'eau et de H₂S, la stabilité de la phase MoS₂ peut être désormais connue dans les conditions opératoires (Badawi et al., 2009; Romero et al., 2010b) suivantes :

- Température : 350°C
- Pression totale inférieure à 120 bar
- Rapport H₂/H₂S ou H₂/H₂O supérieur à 10

Ces 3 conditions définissent la surface de référence. La pression en dihydrogène doit rester très supérieure aux pressions partielles en H₂S, H₂O et en réactifs oxygénés.

- $0,00001 < P(\text{H}_2\text{S}) / P(\text{H}_2\text{O}) < 100$
- $0,00001 < P(\text{H}_2\text{S}) < 10$ bar
- $0,00001 < P(\text{H}_2\text{O}) < 10$ bar

Remarque : Nous avons fixé comme une pression partielle maximale de 10 bar en H₂O ou H₂S de façon à respecter la condition « rapport H₂/H₂S ou H₂/H₂O supérieur à 10 ».

Dans ces conditions, **le bord métallique reste toujours dans l'état thermodynamique de référence** (Figure 23). En revanche, sur le bord soufré, des échanges S-O et des adsorptions directes de H₂S sont thermodynamiquement favorisées selon les pressions partielles en H₂S et H₂O du milieu réactionnel. Les différentes surfaces stables peuvent être rassemblées au sein d'un même diagramme en reportant les logarithmes des pressions partielles en abscisses et en ordonnées (Figure 27).

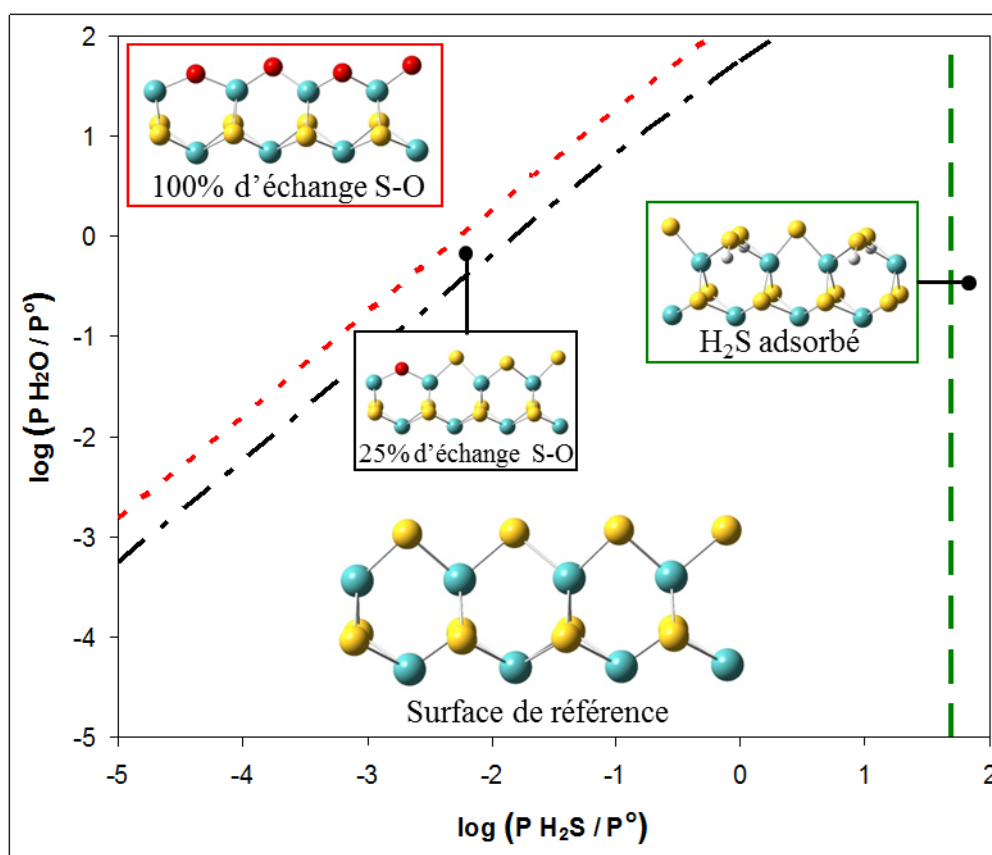


Figure 27 : Diagramme de stabilité des différentes surfaces thermodynamiquement stables du bord soufré de la phase MoS₂ dans les conditions d'HDO en fonction du $\log(P_{\text{H}_2\text{O}}/P^\circ)$ et du $\log(P_{\text{H}_2\text{S}}/P^\circ)$.

Le bord soufré de référence est donc délimité par les frontières suivantes :

- $P(\text{H}_2\text{S}) < 0,14 \text{ bar}$
- $P(\text{H}_2\text{S}) / P(\text{H}_2\text{O}) < 1$

Dans le domaine où $P(\text{H}_2\text{S}) > 0,14 \text{ bar}$ et $P(\text{H}_2\text{O}) > 0,14 \text{ bar}$, les échanges S-O et l'adsorption de H₂S sont thermodynamiquement possibles. Il convient donc de tester les échanges S-O sur le bord soufré avec une molécule de H₂S adsorbé afin de déterminer les frontières possibles entre les surfaces au sein de ce domaine de pressions partielles.

Ce résultat démontre bien les **deux effets contradictoires d'une augmentation de la pression partielle en H₂S** :

1) effet positif : une quantité de H₂S doit être introduite par l'expérimentateur dans le milieu réactionnel pour empêcher une oxygénation totale ou partielle de la surface. La difficulté est qu'il faut fixer une pression partielle en H₂S supérieure à celle en H₂O, et que cette dernière ne peut être contrôlée directement (elle dépend du temps de contact, de la pression partielle en réactif et en H₂).

2) effet négatif : la couverture en H₂S augmente avec la pression partielle en H₂S, ce qui peut inhiber l'adsorption des réactifs sur les insaturations des molybdènes. Le modèle choisit pour nos calculs crée des effets de seuil (4 molécules de H₂S adsorbées au maximum, ce qui correspond à des couvertures en H₂S de 25% à 100%). En réalité (et il faudrait prendre un modèle plus grand), l'augmentation de couverture en H₂S est progressive. Le résultat positif est que cette couverture ne devrait dépasser 25% pour une pression partielle en H₂S supérieure à 10 bar.

d) Comparaison avec les résultats expérimentaux

L'équipe de l'IC2MP à Poitiers a étudié l'effet de H₂S sur la transformation du 2-éthylphénol sur le catalyseur Mo/γ-Al₂O₃ sulfuré en faisant varier la pression partielle en H₂S entre 0 et 0,6 bar (Bouvier et al., 2011). La pression partielle du réactif oxygéné est fixée à 0,49 bar, ce qui conduit à une pression partielle en H₂O comprise entre 0,1 et 0,49 bar selon la conversion du 2-éthylphénol. Le domaine d'étude correspondant, représenté dans la Figure 27, couvre toutes les possibilités de surface déterminées par DFT.

Des expériences en créneaux (pression de H₂S initiale de 0,49 bar, puis créneau sans H₂S et retour au créneau initial) indiquent une modification de la phase active quand la pression en H₂S varie : perte d'activité totale et légère promotion de la voie DOD. Même si la promotion de voie DOD reste difficile à expliquer, ces résultats expérimentaux concordent avec les diagrammes de stabilité théoriques.

A l'aide d'expériences spécifiques (une pression en H₂S par expérience), l'absence ou un faible effet inhibiteur de H₂S sur la voie DOD du 2-éthylphénol a mis en évidence. Un faible effet promoteur de H₂S sur l'activité totale du catalyseur non promu apparaît à partir d'une pression partielle en H₂S de 0,3 bar. Ces résultats montrent bien les deux effets contradictoires d'une augmentation de la pression partielle en H₂S (stabilité de la phase active et présence de protons en surface contre inhibition possible des sites DOD).

4.2.2. Stabilité de la phase CoMoS

a) *Description des surfaces de référence*

L'incorporation du cobalt dans les feuillets de MoS₂ a fait l'objet de nombreuses études, théoriques seules (M. Sun et al., 2004; Raybaud, 2007; Paul et al., 2008) ou couplées à de l'imagerie STM (Lauritsen et al., 2001; Walton et al., 2013) ou de l'adsorption de CO (Travert et al., 2006). Il est maintenant bien démontré que le promoteur substitue les atomes de molybdène des bords des feuillets. Il a été montré que l'incorporation du cobalt sur le bord soufré était favorisé (Raybaud, 2007; M. Sun et al., 2004; Walton et al., 2013). Cependant, une localisation sur le bord métallique n'est pas exclue (M. Sun et al., 2004). De nombreux paramètres, comme la cinétique de la genèse des phases actives pendant la sulfuration, ont aussi une influence sur la structure finale de la phase sulfure (Krebs et al., 2008). Il convient donc de considérer des taux de promotion variables (25, 50 et 100% ici) sur les deux bords. Les surfaces les plus stables dans les conditions usuelles d'hydrotraitement (HDS, HDN) (H₂ / H₂S > 10 et T = 350°C) ont été déterminés et sont conformes aux résultats de la littérature. De manière analogue à ce qui a été réalisé pour MoS₂, ces surfaces serviront de référence pour l'étude de la stabilité de la phase CoMoS dans les conditions d'HDO (en présence d'eau). La Figure 28 montre les bords métalliques de référence pour les différents taux de promotion considérés.

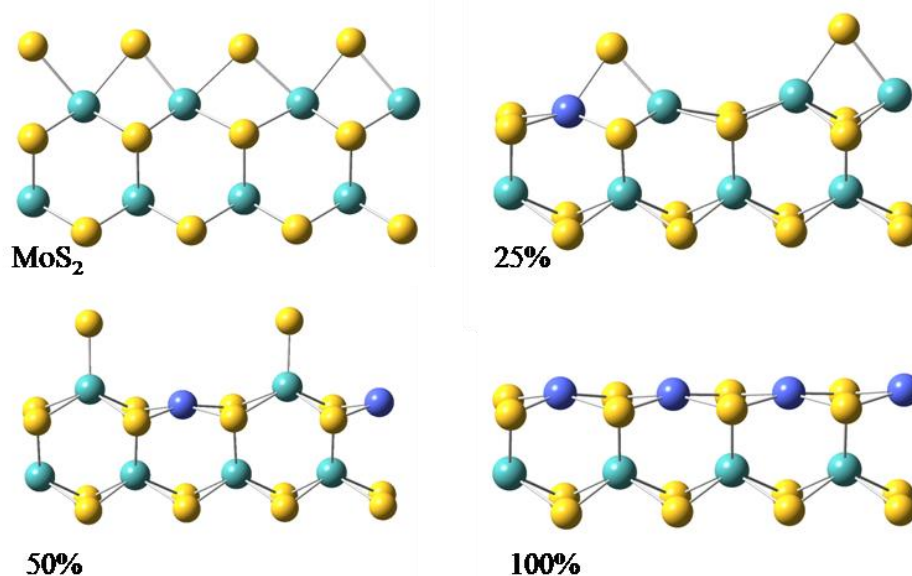


Figure 28 : Bords métalliques stables dans les conditions d'HDS pour des taux de promotion de 0 (MoS₂), 25, 50 et 100%. Code couleur : S en jaune, Mo en vert, Co en bleu.

La couverture en soufre du bord métallique diminue avec le taux de promotion. Ainsi, le bord métallique 100% promu est nu, l'adsorption directe de molécules sur cette surface sera donc aisée. La réactivité du bord métallique varie donc de façon conséquente en fonction de la

répartition du cobalt. Pour un taux de 50%, la configuration alternée (Figure 28) est plus stable que la configuration suite (Co-Co-Mo-Mo). C'est le cas également pour le bord soufré. La Figure 29 montre les bords soufrés de référence pour les différents taux de promotion considérés.

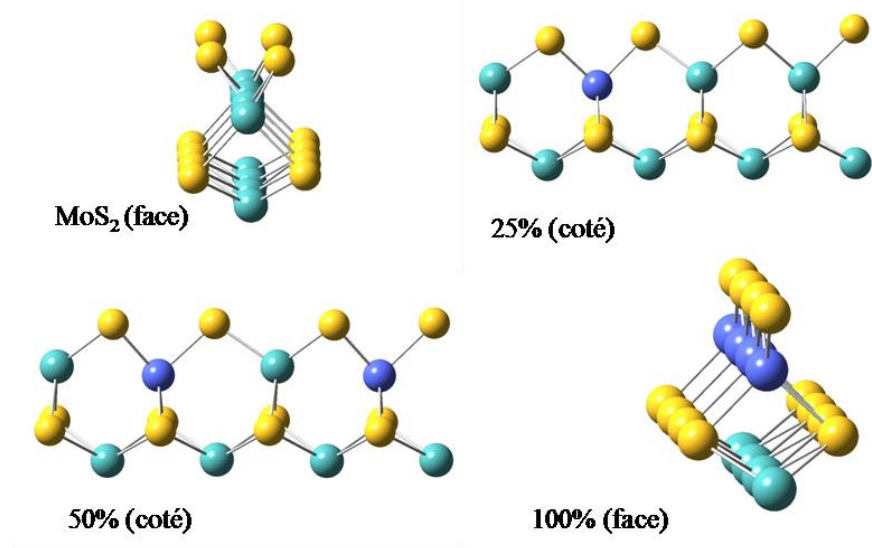


Figure 29 : Bords soufrés stables dans les conditions d'HDS pour des taux de promotion de 0, 25,50 et 100%.

Contrairement au bord métallique, le nombre d'atome de soufre à la surface est de 4 quel que soit le taux de promotion. En revanche, on passe d'une configuration zig-zag (MoS₂) à une configuration linéaire (100% de promotion). Une description plus détaillée de ces surfaces est disponible dans les articles (Travert et al., 2006) et (Krebs et al., 2008).

b) Diagramme de stabilité

L'adsorption d'eau et de H₂S sur les différentes surfaces de référence n'est pas thermodynamiquement stable dans le domaine de pression considéré ($0,0001 < P(\text{H}_2\text{X}) < 100$, avec X = S ou O). Les réactions d'échange S-O ont été aussi systématiquement étudiées sur les bords soufrés et métalliques de la phase CoMoS, pour des taux de promotion de 25, 50 et 100%. A partir des résultats obtenus et en tenant compte du potentiel chimique des constituants de la phase gazeuse, nous avons pu tracer les diagrammes de stabilité du bord métallique (Figure 30) et du bord soufré (Figure 31).

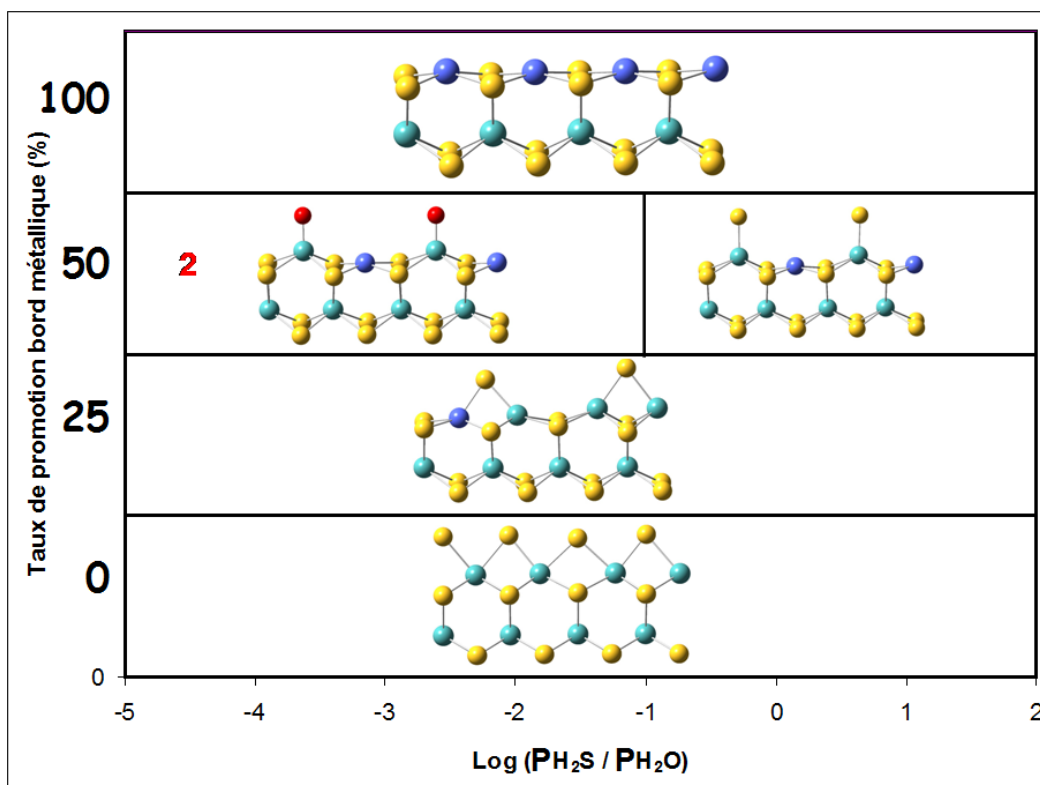


Figure 30 : Diagramme de stabilité des différentes surfaces thermodynamiquement stables du **bord métallique** des phases CoMoS et MoS₂ dans les conditions d'HDO – en gras et rouge : nombre de sulfures échangés par des atomes d'oxygène en fonction du taux de promotion et du logarithme du rapport PH₂S / PH₂O.

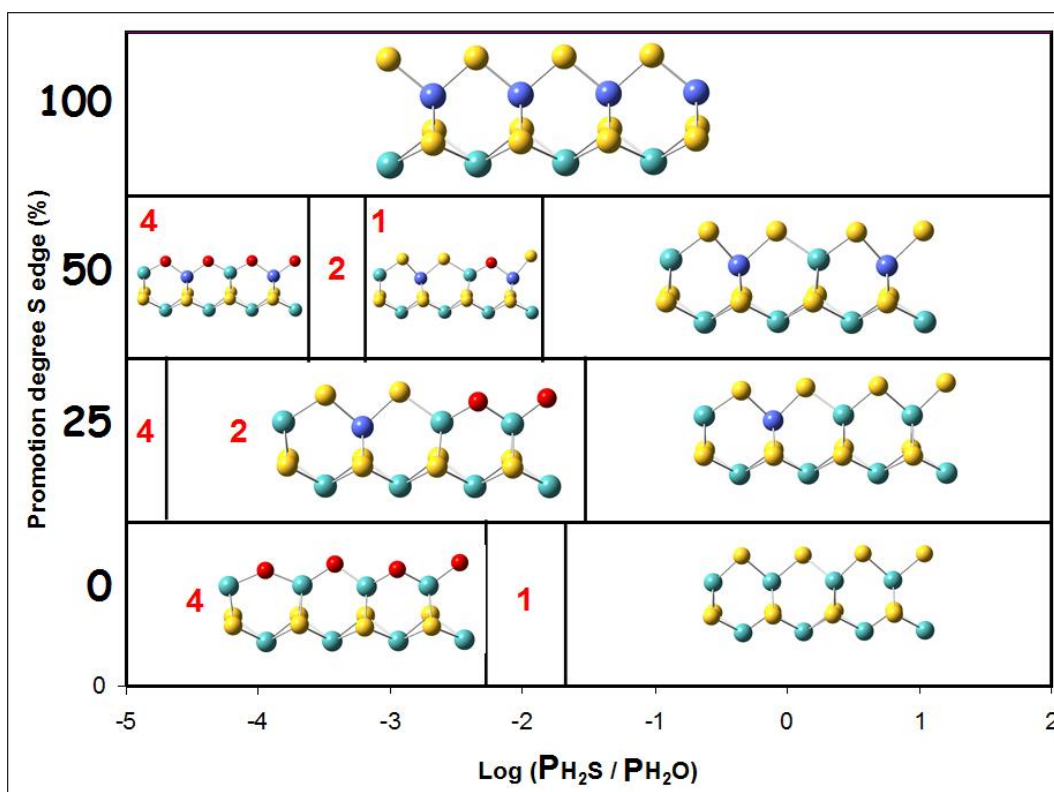


Figure 31 : Diagramme de stabilité des différentes surfaces thermodynamiquement stables du **bord sulfuré** des phases CoMoS et MoS₂ dans les conditions d'HDO - en gras et rouge : nombre de sulfures échangés par des atomes d'oxygène en fonction du taux de promotion et du logarithme du rapport PH₂S / PH₂O.

Hormis pour un taux de promotion de 50% et $\text{PH}_2\text{O} / \text{PH}_2\text{S} > 10$ où des sulfures non pontés sont facilement échangés, **le bord métallique ne subit pas d'échanges S-O dans le domaine d'étude considéré**. En revanche, le bord sulfuré peut être oxygéné en surface. Le bord sulfuré est thermodynamiquement stable si :

- $\text{PH}_2\text{O} / \text{PH}_2\text{S} > 60$ pour un taux de promotion de 0% (MoS_2)
- $\text{PH}_2\text{O} / \text{PH}_2\text{S} > 30$ pour un taux de promotion de 25%
- $\text{PH}_2\text{O} / \text{PH}_2\text{S} > 100$ pour un taux de promotion de 50%

Seuls les sulfures liés à un ou deux atomes de molybdène de surface peuvent être échangés. Pour un taux de promotion de 100%, le bord sulfuré est stable quel que soit la valeur du rapport $\text{PH}_2\text{S} / \text{PH}_2\text{O}$. **Ainsi, la stabilité du catalyseur augmente avec le taux de promotion. Il est donc possible de travailler à des pressions en H_2S inférieures, et donc de limiter un effet néfaste potentiel de H_2O sur la réaction. La phase CoMoS est donc un meilleur candidat pour les réactions d'hydrodésoxygénation que la phase non promue.**

4.2.3. Mécanismes de désoxygénation directe (DOD) du phénol et du 2-éthylphénol sur les phases MoS_2 et CoMoS

Pour cette étude de la DOD du phénol et du 2-éthylphénol, nous avons sélectionné comme point de départ les deux sites catalytiques sur la phase MoS_2 dont la création est la plus énergétiquement favorisée, ainsi qu'une lacune sur le bord sulfuré de la phase CoMoS totalement promue, soit les sites (Figure 32) :

- A) lacune du bord métallique de la phase MoS_2**
- B) lacune du bord sulfuré isomérisé de la phase MoS_2**
- C) lacune du bord sulfuré isomérisé (totalement promu) de la phase CoMoS**

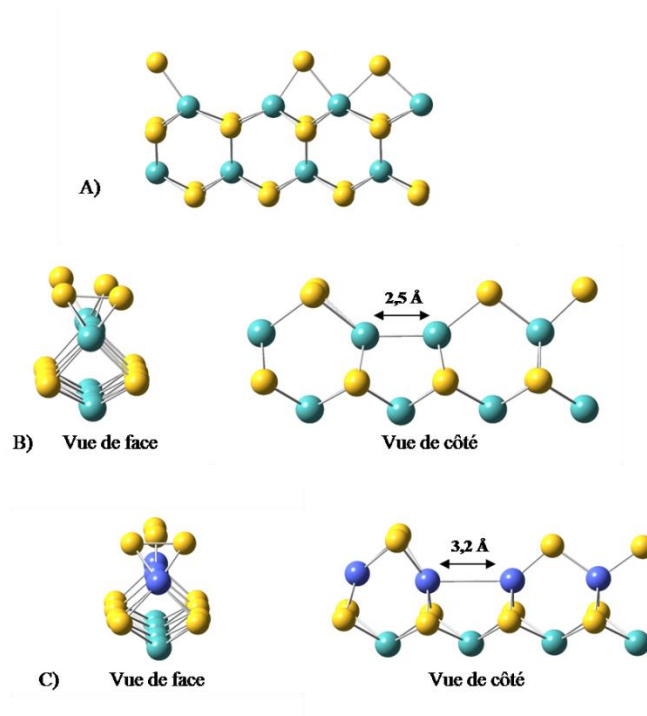


Figure 32 : Sites catalytiques impliqués en DOD – A) lacune du bord métallique sur MoS₂ – B) lacune du bord soufré isomérisé sur MoS₂ – C) lacune du bord soufré isomérisé totalement promu sur CoMoS.

Nous n'avons pas considéré le bord métallique de la phase CoMoS. Cependant nous pouvons remarquer que la géométrie du bord métallique totalement promu (Figure 33) favoriserait une adsorption à plat des molécules oxygénées et donc la voie hydrogénante.

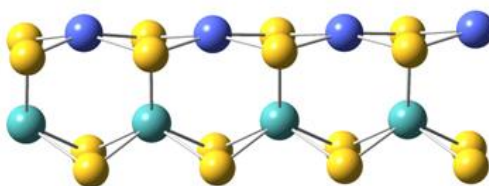


Figure 33 : Bord métallique totalement promu de la phase CoMoS stable dans les conditions d'HDO.

Proposer un mécanisme réactionnel en catalyse fait souvent l'objet de longs débats entre expérimentateurs et théoriciens. Ce travail étant en collaboration avec des chimistes de divers horizons, j'ai opté pour une approche pragmatique qui a consisté à tester trois mécanismes hypothétiques sur la lacune du bord métallique de la phase MoS₂: substitution électrophile aromatique sur le phénate, addition élimination et substitution électrophile aromatique sur le phénol. Pour chaque mécanisme, Les géométries de tous les intermédiaires réactionnels ont été optimisées, et les énergies d'activation calculées à l'aide de la méthode NEB.

c) Substitution électrophile aromatique sur le phénate

La Figure 34 montre le chemin réactionnel de la désoxygénation directe du phénol sur une lacune du bord métallique en considérant un mécanisme de substitution électrophile aromatique sur le phénate. L'adsorption du phénol sur une lacune du bord métallique est exothermique (0,26 eV). La formation du phénate est aussi exothermique ($\Delta E = -0,21$ eV) et correspond au déplacement de l'hydrogène lié à l'oxygène du phénol sur un soufre voisin. Le déplacement sur un atome de molybdène voisin a aussi été testé et est moins favorable. L'énergie d'activation de cette étape est assez élevée (0,90 eV).

Le proton attaque ensuite l'atome de carbone lié à l'oxygène du phénate pour former un intermédiaire de Wheland (substitution électrophile aromatique). La formation de cet intermédiaire est aussi l'étape la plus endothermique de la réaction (0,99 eV). L'état de transition correspondant à une énergie très proche de l'état final (0,06 eV d'écart), ce qui montre que cet intermédiaire est peu stable. La liaison C-O est alors activée, ce qui permet une désorption rapide du benzène. Cette étape est exothermique (-0,92 eV) et peu activée (0,34 eV). Nous avons également testé s'il était possible de passer directement du phénol à l'intermédiaire de Wheland : la recherche de l'état de transition correspondant nous a montré que l'atome d'hydrogène se liait d'abord au soufre voisin. Il faut donc passer par la formation du phénate.

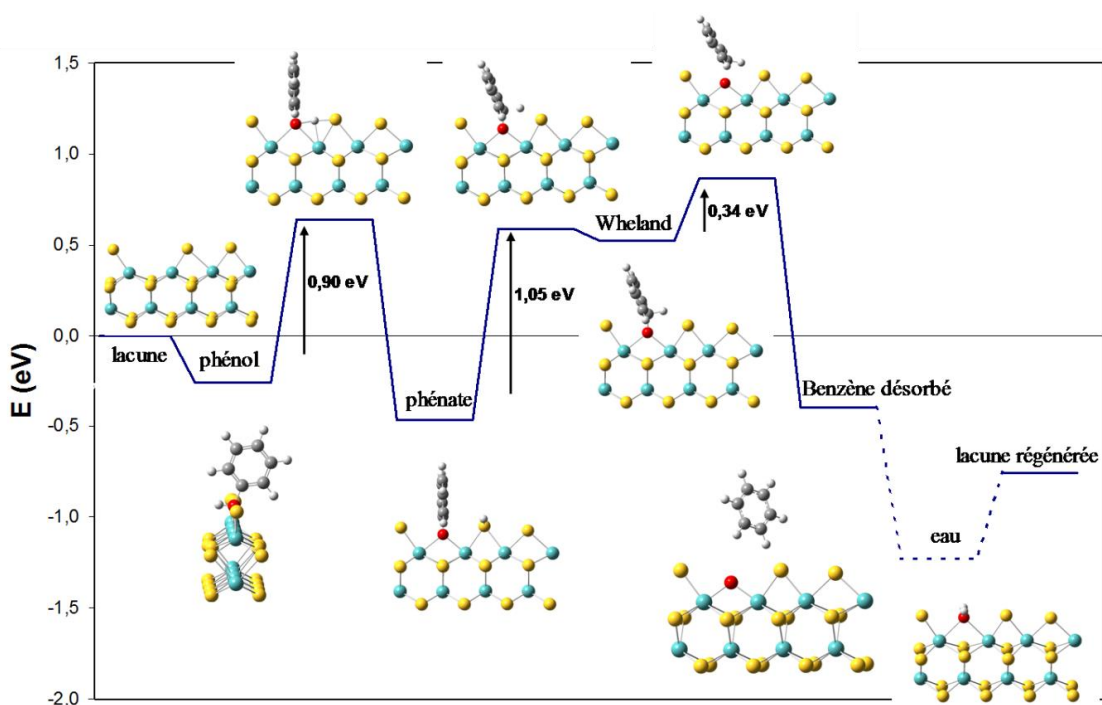


Figure 34 : Mécanisme de substitution électrophile aromatique sur le phénate - Chemin réactionnel de la désoxygénation directe du phénol sur une lacune du bord métallique. Les géométries des intermédiaires sont représentées. Les lignes en pointillés correspondent aux étapes pour lesquelles les énergies d'activation n'ont pas été calculées.

La désorption du benzène laisse un atome d'oxygène à la surface du bord métallique. L'addition de H₂ sur l'oxygène pour former une molécule d'eau est fortement exothermique (-0,83 eV). Par désorption de l'eau formée, la lacune est régénérée (étape endothermique (0,47 eV).

L'énergie d'activation apparente de la désoxygénation directe du phénol sur le bord métallique peut être déterminée. L'intermédiaire de Wheland étant instable, il faut prendre en compte à la fois la formation de l'intermédiaire réactionnel et de sa conversion en benzène. Soit ici :

$$E_{\text{app-DOD}} = 1,05 + 0,34 - 0,06 = 1,33 \text{ eV.}$$

d) *Addition élimination*

En partant de la surface avec le phénol et du dihydrogène dissocié, ce mécanisme, visible sur la Figure 35, se déroule suivant les étapes :

- addition du proton (SH voisin) sur le carbone en α du CO du phénol : étape cinétiquement déterminante de la réaction ($E_a = 1,46 \text{ eV}$).
- Addition du 2^e atome d'hydrogène sur le hydrophénol : peu activée (0,44 eV) et très exothermique.
- Captation d'un atome d'hydrogène du C en α du CO par un soufre voisin (basique) : elle conduit à la désorption du benzène et laisse un OH et un SH à la surface
- Régénération de la lacune

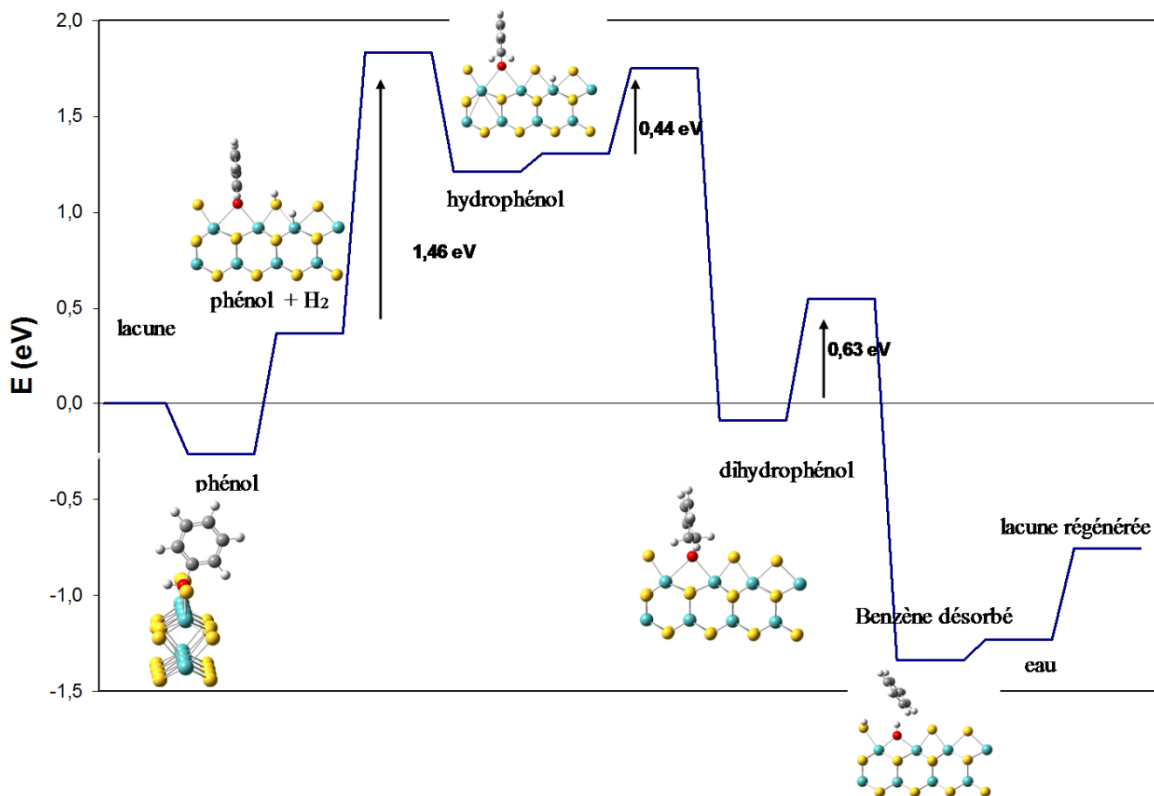


Figure 35 : Mécanisme d'addition-élimination - Chemin réactionnel de la désoxygénation directe du phénol sur une lacune du bord métallique.

L'énergie d'activation apparente ici (1,46 eV) est légèrement supérieure à celle du 1^{er} mécanisme proposé (1,33 eV).

e) *Substitution électrophile aromatique sur le phénol*

Un mécanisme plus simple est proposé, toujours en partant de la surface avec le phénol et du dihydrogène dissocié. Ce mécanisme, visible sur la Figure 36, se déroule suivant les étapes :

- addition du proton (SH voisin) sur le carbone lié à l'oxygène du phénol : étape cinétiquement déterminante de la réaction ($E_a = 1,16$ eV). Ici, le complexe de Wheland n'est pas un intermédiaire réactionnel mais un état de transition. Ce dernier a été assez difficile à trouver mais a bien été validé par un calcul de fréquences (une seule fréquence imaginaire). L'attaque du proton conduit donc à la désorption directe du benzène, laissant un Mo-H et un O-H à la surface.
- Régénération de la lacune : par déplacement d'hydrogène, une molécule d'eau peut être formée puis désorbée, régénérant ainsi la lacune.

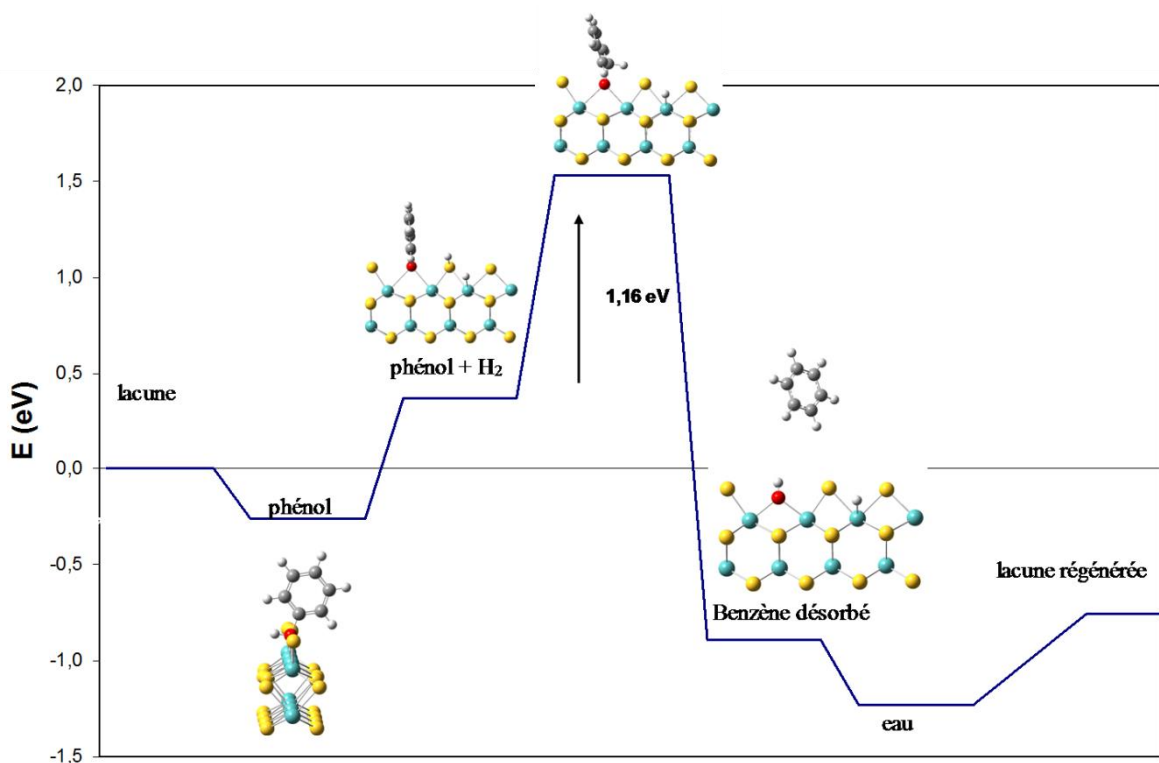


Figure 36 : Mécanisme de substitution électrophile aromatique sur le phénol - Chemin réactionnel de la désoxygénation directe du phénol sur une lacune du bord métallique de MoS₂.

L'énergie d'activation apparente ici (1,16 eV) est plus basse que pour les autres mécanismes proposés. Nous avons donc mis en évidence qu'un mécanisme de substitution électrophile aromatique était favorable énergétiquement pour réaliser la DOD du phénol. En appliquant le même mécanisme sur les autres sites sélectionnés, nous pouvons déterminer les énergies d'activation de rupture de la liaison C-O avec une incertitude de 0,1 eV (10 kJ/mol). Il convient de souligner que le même type de mécanisme est applicable pour la DOD du 2-éthylphénol.

4.2.4. Energies d'activation pour la DOD du phénol et du 2-éthylphénol

Nous avons identifié le mécanisme qui nous a paru le plus pertinent pour décrire la DOD du phénol et du 2-éthylphénol. Le Tableau 6 rassemble les énergies d'activation de rupture de liaison C-O calculées à l'aide de la méthode NEB sur les trois sites étudiés lors de la DOD du phénol et du 2-éthylphénol. Ces énergies sont comparées aux énergies d'activation apparente relatives à la création des sites actifs et aux énergies d'activation apparente déterminées expérimentalement par l'équipe hydrotraitements de l'IC2MP à Poitiers (Romero et al., 2010b). Pour faciliter la comparaison avec l'expérience, ces valeurs sont reportées en kJ/mol. L'effet du groupe éthyl et de la présence de cobalt dans le catalyseur seront ensuite discutés.

Tableau 6 : Energies d'activation de rupture de liaison C-O du phénol et du 2-éthylphénol. Energies d'activation apparente de formation des sites actifs sur MoS₂ et CoMoS (kJ/mol).

Site	MoS ₂ - lacune sur le bord métallique	MoS ₂ - lacune sur le bord soufré	CoMoS- lacune sur le bord soufré isomérisé
Energie d'activation pour la rupture de la liaison C-O du phénol (kJ/mol)	110	110	105
Energie d'activation pour la rupture de la liaison C-O du 2-éthylphénol)	90	100	90
Energie d'activation apparente pour la création du site actif	100	120	70*
Energie d'activation apparente expérimentale	100		79

a) *Phénol*

Le Tableau 6 montre que les énergies d'activation de rupture de liaison C-O du phénol sont similaires pour les 3 sites considérés. On peut aussi remarquer que l'énergie d'activation apparente pour la création des sites est soit plus élevée soit moins élevée que l'énergie d'activation de rupture de la liaison C-O. Ainsi, pour trouver une énergie d'activation apparente de la DOD du phénol comparable avec l'expérience, il convient de prendre le processus global en compte : création du site actif **et** rupture de liaison C-O.

Sur la phase MoS₂, le site préférentiel pour la DOD du phénol est donc la lacune du bord métallique, et l'étape cinétiquement correspondante est la rupture de liaison C-O (110 kJ/mol).

Sur la phase CoMoS, l'étape cinétiquement déterminante est également la rupture de liaison C-O (105 kJ/mol). On peut remarquer aussi que la création de la lacune est cinétiquement favorisée (70 kJ/mol) sur la phase CoMoS, ce qui explique son activité catalytique importante (Romero et al., 2010b). Enfin, les faibles écarts énergétiques entre création du site actif et rupture de liaison C-O suggèrent que la nature de l'étape cinétiquement déterminante pourrait dépendre de la molécule oxygénée étudiée, comme nous allons le voir maintenant.

b) 2-éthylphénol

Les valeurs d'énergies d'activation de rupture de la liaison C-O du 2-éthylphénol sont plus faibles (-20 kJ/mol) que celles calculées pour le phénol (Tableau 6).

Sur MoS₂, le site préférentiel pour la DOD du 2-éthylphénol est la lacune du bord métallique (comme le phénol), mais ici l'étape cinétiquement déterminante est la création du site (100 kJ/mol). Ce résultat est parfaitement conforme à l'expérience et démontre bien l'utilité de prendre en compte l'ensemble du processus catalytique dans les calculs DFT. Sur la phase CoMoS, l'étape cinétiquement déterminante est la rupture de liaison C-O. La valeur calculée (90 kJ/mol) est assez proche de la valeur expérimentale.

c) Discussion

Le Tableau 7 rassemble les énergies d'activation apparentes calculées pour la DOD du phénol et du 2-éthylphénol sur les phases MoS₂ et CoMoS.

Tableau 7 : Energies d'activation apparente calculées pour la DOD du phénol et du 2-éthylphénol.

	MoS ₂	CoMoS
DOD du phénol	110	105
DOD du 2-éthylphénol	100	90

En comparant les deux molécules, nous observons que les valeurs calculées pour la DOD du 2-éthylphénol sont inférieures de 10 à 15 kJ/mol à celles observées pour le phénol. Ce résultat montre tout d'abord l'absence de gêne stérique due au groupement éthyle, ce qui est cohérent avec un mode d'adsorption par l'atome d'oxygène comme point de départ pour effectuer la DOD des molécules oxygénées. L'abaissement de l'énergie d'activation peut être attribué à un effet inductif donneur du groupe éthyle qui stabiliserait le carbocation (complexe de Wheland) intervenant avant la rupture de la liaison C-O.

En comparant les deux catalyseurs, nous observons que les valeurs obtenues pour la phase CoMoS sont légèrement inférieures à celles obtenues pour la phase MoS₂. Ces valeurs d'énergie d'activation seules ne peuvent expliquer complètement l'effet promoteur du cobalt observé expérimentalement. En revanche, si on tient compte du nombre de sites (et donc du facteur pré-exponentiel dans l'expression des constantes de vitesse), il est reconnu que les

bords soufrés de la phase CoMoS sont plus abondants que ceux de la phase MoS₂, et que les bords promus contiennent davantage de lacunes à un instant donné.

4.2.5. Effets inhibiteurs de H₂S, H₂O et CO

Les catalyseurs sulfurés conventionnels, en particulier les phases CoMoS et NiMoS montrent des performances prometteuses suivant la voie DOD (Bouvier et al., 2011; Bui et al., 2011; Furimsky, 2000; Romero et al., 2010b). Cependant, leur principal inconvénient est la nécessité d'ajouter une quantité définie d'H₂S pour empêcher l'oxydation du catalyseur (M. Badawi et al., 2011a; Ferrari et al., 2001; Şenol et al., 2007), pouvant empoisonner les sites actifs, entraînant une forte désactivation de ces catalyseurs (Bouvier et al., 2011; Şenol et al., 2007). Par ailleurs, l'eau est le principal produit des réactions d'HDO. La présence de composés oxygénés tels que les esters pourrait aussi entraîner la formation de CO (Furimsky, 2000). Nous nous sommes donc intéressés à l'effet de H₂S, de H₂O et du CO sur l'adsorption de composés réfractaires à l'HDO comme le phénol et le guaiacol, l'anisole et le catéchol.

Nos résultats (détaillés dans la référence (Michael Badawi et al., 2011) montrent que le CO s'adsorberait plus fortement que les molécules oxygénés sur les lacunes en soufre des phases MoS₂ et CoMoS. Par conséquent, l'effet inhibiteur du CO sur l'adsorption des réactifs oxygénés serait très important sur tous les sites d'adsorption d'intérêt pour la voie DOD. Sur le catalyseur non promu, les énergies d'adsorption H₂S et H₂O sont similaires à celles du guaiacol (qui était la molécule oxygénée la plus adsorbée de notre sélection). Un léger effet inhibiteur est donc attendu. Sur les sites CoMoS (voir exemple du bord métallique 50% promu Figure 36) H₂S et H₂O sont plus fortement adsorbés que le guaiacol. L'ajout de H₂S dans la charge, nécessaire pour stabiliser la phase catalytique, devrait être aussi faible que possible pour prévenir cet effet d'empoisonnement.

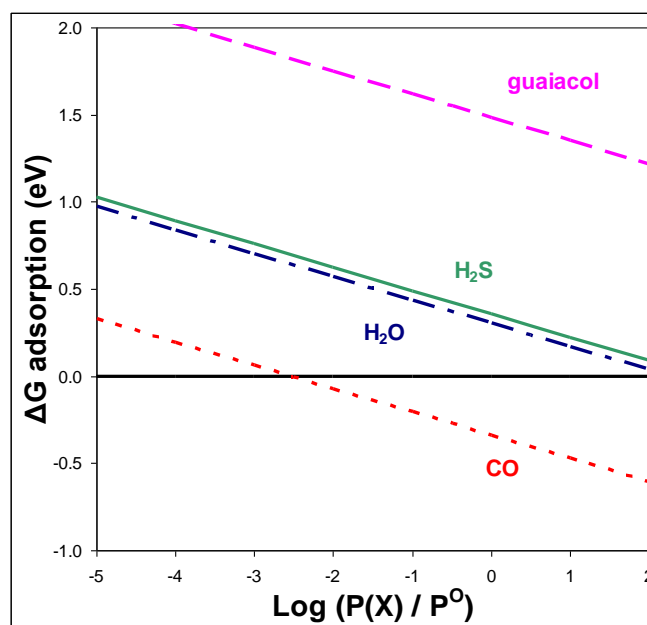


Figure 37 : Énergie libre de Gibbs d'adsorption des espèces X sur le bord métallique du CoMoS 50% promu à 350 ° C en fonction de $\text{Log} (P(X) / P^\circ)$ où X = guaiacol, H₂S, H₂O ou CO.

4.2.6. Conclusion

Nos principaux résultats concernant les catalyseurs sulfures sont résumés ici :

Un diagramme de stabilité de la phase MoS₂ a été établi. Il met en évidence l'effet à la fois inhibiteur et promoteur de la pression partielle en H₂S sur l'activité du catalyseur en HDO. Le diagramme de stabilité de la phase CoMoS montre que la stabilité de cette phase augmente avec le taux de promotion en cobalt. En cas de substitution totale des molybdènes des bords par des atomes de cobalt, le catalyseur est totalement stable en présence d'eau. Les catalyseurs CoMoS sont donc de très bons candidats pour l'HDO.

L'étude théorique de la DOD du phénol et du 2-éthylphénol a été réalisée sur les phases MoS₂ et CoMoS.

- Le groupe éthyl favorise la réactivité du composé phénolique en abaissant l'énergie d'activation de la rupture de liaison C-O de 20 kJ/mol.

- La prise en compte de l'ensemble du processus catalytique dans les calculs DFT a permis de trouver des valeurs d'énergie d'activation conformes aux valeurs expérimentales (pour le 2-éthylphénol).

- La présence de cobalt dans le catalyseur abaisse aussi l'énergie d'activation de la rupture de liaison C-O et facilite la création des sites actifs en DOD.

L'étude des effets inhibiteurs nous a révélé que la présence de CO constitue une limitation majeure pour l'utilisation des phases sulfures pour le procédé catalytique d'hydrodésoxygénation HDO.

De façon plus générale, nos travaux de modélisation sur les catalyseurs sulfures dans ont mis en évidence trois critères à respecter pour que le procédé d'HDO soit le plus efficace possible :

- 1) Les matériaux doivent être stables dans les conditions opératoires du procédé d'HDO : température élevée (350-450°C), forte pression de dihydrogène (50-70 bar) et présence de vapeur d'eau due aux réactions d'HDO (Badawi et al., 2009; M. Badawi et al., 2011a)
- 2) Les sites actifs des matériaux doivent favoriser une adsorption en mode η^1 (par l'atome d'oxygène) des composés oxygénés, mode d'adsorption qui conduit à une rupture directe de la liaison C-O (voie de désoxygénation directe). Par opposition, une adsorption à plat des molécules entrainera une hydrogénation complète du cycle aromatique avant la rupture de liaison C-O, ce qui consommera davantage de dihydrogène et ralentira le procédé (Badawi et al., 2013; Michael Badawi et al., 2011).
- 3) Les effets inhibiteurs (compétition à l'adsorption) des autres molécules présentes dans la charge à traiter (eau, CO, ...) doivent être limités. Par exemple, lors de la désoxygénation des esters, du CO est produit. Il s'avère que, pour les catalyseurs sulfures, le CO empoisonne les sites actifs et abaisse de façon drastique l'activité hydrodésoxygénante des matériaux (Michael Badawi et al., 2011).

4.3. Description atomistique de l'adsorption du phénol, du CO et de l'H₂O sur des surfaces cristallines et amorphes de la silice pour le procédé d'hydrodésoxygénation

Nous avons identifié précédemment quelques paramètres moléculaires clés permettant une réaction d'HDO performante. Nous nous sommes intéressés à chercher une alternative aux catalyseurs sulfures. Il se trouve que les silices mésoporeuses sont potentiellement intéressantes car elles limiteraient la formation de coke. En revanche, les effets inhibiteurs ne sont pas encore connus pour ce type de support. Dans ce paragraphe, la DFT avec traitement des forces de dispersion a été utilisée pour étudier le comportement d'adsorption du phénol (en tant que molécule modèle représentative des bio-huiles) et de deux sous-produits (l'eau et le CO) sur diverses surfaces cristallines et amorphes de la silice, ainsi que pour évaluer la sélectivité potentielle (DOD/Hyd) et l'efficacité (faible effet inhibiteur) de ces matériaux pour le traitement d'HDO.

4.3.1. Introduction

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, la mise au point de catalyseurs favorisant la voie DOD est activement recherchée. En plus d'être sélectif vis-à-vis de la voie DOD, un catalyseur d'HDO approprié doit répondre à d'autres critères tels qu'une activité élevée, une bonne stabilité (c'est-à-dire une désactivation nulle ou limitée), une résistance à l'effet inhibiteur des sous-produits comme l'H₂O (E Laurent and Delmon, 1994; Etienne Laurent and Delmon, 1994) et le CO (Michael Badawi et al., 2011; Bouvier et al., 2011).

Plusieurs catalyseurs et supports ont été étudiés expérimentalement et théoriquement dans ce domaine, y compris des sulfures et des métaux (Asadieraghi et al., 2015; Michael Badawi et al., 2011; Bu et al., 2012; Choudhary and Phillips, 2011; De et al., 2015; He and Wang, 2012; Etienne Laurent and Delmon, 1994; Saidi et al., 2014; Weigold, 1982; Wildschut et al., 2009; Zhao et al., 2011). Les catalyseurs sulfurés conventionnels CoMoS et NiMoS montrent des performances prometteuses suivant la voie DOD (Bui et al., 2011; Furimsky, 2000; Weigold, 1982). Cependant, leur principal inconvénient est la nécessité d'ajouter une quantité définie d'H₂S pour empêcher l'oxydation du catalyseur (M. Badawi et al., 2011a; Ferrari et al., 2001; Şenol et al., 2007). De plus, H₂S peut empoisonner les sites actifs, entraînant une forte désactivation de ces catalyseurs (Bouvier et al., 2011; Etienne Laurent and Delmon, 1994, p. 19; Şenol et al., 2007). Les catalyseurs sulfurés sont également sensibles à l'eau (E Laurent and Delmon, 1994) et au monoxyde de carbone (Michael Badawi et al., 2011; Bouvier et al., 2011) dans les conditions d'HDO. Les métaux nobles ont montré une activité élevée mais ils sont chers et hydrogénants. Ils possèdent donc une sélectivité

faible vers la production d'aromatiques (Saidi et al., 2014; Wildschut et al., 2009; Zhao et al., 2011). Olcese et al. (Olcese et al., 2013, 2012; Olcese, 2012) ont étudié la concurrence entre les voies DOD et Hyd en utilisant des métaux non nobles (Fe et Co) et ont montré que Fe/SiO₂ présente une sélectivité intéressante vis-à-vis de la voie DOD. Ils ont proposé que les particules métalliques du fer réduit (Fe⁰) favorisent la dissociation d'H₂, puis les atomes H réagissent avec les molécules phénoliques adsorbées sur les groupes silanols de la surface de la silice (Olcese, 2012). Les mécanismes d'adsorption des molécules phénoliques représentatives des bio-huiles sur différents supports ont été étudiés par Popov et al. (Popov et al., 2010), montrant que la silice est la surface la plus appropriée pour l'HDO par rapport aux supports d'alumine et de silice-alumine.

Plusieurs études DFT et combinées (DFT/expérimentales) ont été réalisées par (Badawi et al., 2013, 2009; M. Badawi et al., 2011a; Michael Badawi et al., 2011) afin d'étudier l'adsorption de composés oxygénés et de molécules inhibitrices (H₂S, eau et CO) sur les catalyseurs MoS₂ et CoMoS dans les conditions d'HDO. Ces études ont démontré la principale raison de la désactivation des catalyseurs sulfurés, qui est la très forte adsorption compétitive de l'eau et du CO. Mian et al. (Mian et al., 2014) ont étudié par dynamique moléculaire DFT l'adsorption du catéchol sur la surface (001) de la cristobalite, possédant des sites silanols géminaux, en présence des molécules d'eau, et ont conclu que les molécules de catéchol délogent les molécules d'eau pré-adsorbées et s'adsorbent à la surface avec une énergie de -96 kJ/mol. Simonetti et al. (Simonetti et al., 2015) ont admis la désignation de «parallèle» et de «perpendiculaire» lors de l'étude des modes d'adsorption du 5-fluorouracile sur une surface de β-cristobalite. Ils ont identifié les interactions de la liaison H entre la molécule et les silanols de la surface et ont prouvé leur effet sur la stabilisation de la molécule à la surface de la silice. Ils ont également discuté de l'interaction π (entre le cycle aromatique et le groupe silanol) impliquée durant l'adsorption «parallèle» (Compañy et al., 2017; Simonetti et al., 2015), conformément aux résultats de Rimola et al. (Rimola et al., 2010) sur les interactions benzène-silanol. D'autres molécules ont été étudiées montrant l'importance des interactions de la liaison H, induites par la présence des silanols à la surface de la silice, durant le contrôle de la libération des médicaments (Grau et al., 2019; Simonetti et al., 2016). Inspirés par les travaux antérieurs dans le domaine d'HDO ainsi que par des études similaires sur les modes d'adsorption du thiophène pendant le procédé d'hydrodésulfuration (HDS) (Cristol et al., 2006; Moses et al., 2009; Pelardy et al., 2016), nous avons étudié ici deux modes d'adsorption principaux: (1) l'interaction perpendiculaire par l'oxygène du phénol "perp O-int" vs (2) l'interaction π à plat (ou parallèle) "flat π-int" sur la surface de la silice. Le mode d'adsorption du phénol "perp O-int" devrait favoriser la voie DOD et produire du benzène comme produit principal, tandis que le mode d'adsorption "flat π-int" favoriserait la voie Hyd pour produire majoritairement du cyclohexanol qui se désoxygénerait pour donner du cyclohexane (voir Figure 1).

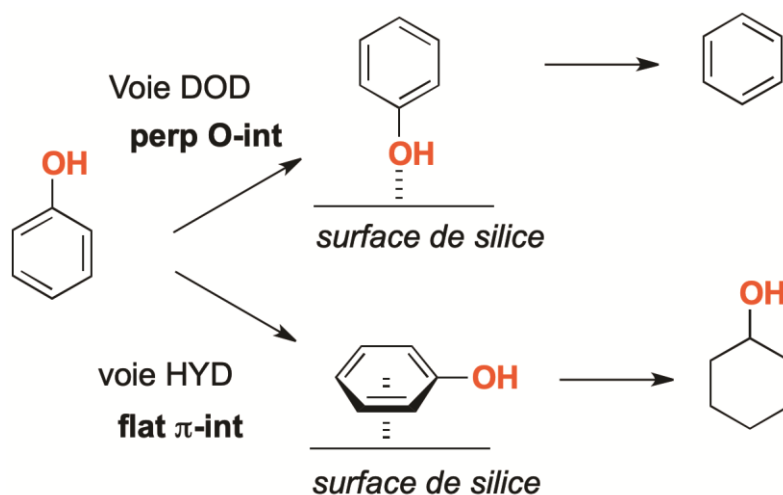


Figure 38. Mécanismes d'adsorption du phénol sur la surface de la silice : interaction perpendiculaire par l'atome d'oxygène "perp O-int" favorisant la voie DOD vs interaction π à plat "flat π -int" favorisant la voie Hyd.

Bien que les études antérieures ont montré des performances prometteuses des catalyseurs à base de silice pour le procédé d'HDO (Olcese et al., 2013, 2012; Popov et al., 2010; Saidi et al., 2014; Zhao et al., 2011), les mécanismes et les énergies d'adsorption des molécules phénoliques et des sous-produits (tels que H_2O et CO) sur différents sites de diverses surfaces de la silice n'ont pas encore été étudiées. Ici, les énergies d'adsorption du phénol (en tant que modèle représentatif des bio-huiles) et des sous-produits (l'eau et le CO) sont calculées par DFT sur différentes structures cristallines et amorphes de la silice afin d'identifier la surface la plus efficace favorisant l'interaction "O-perp" (donc censée promouvoir la voie DOD) et limitant au maximum l'effet inhibiteur des sous-produits. La suite du chapitre est organisée comme suit; nous présenterons d'abord les modèles de silice que nous avons utilisé, à savoir les surfaces cristallines (111), (101), (001) de la β -cristobalite, la surface (001) du α -quartz et des surfaces amorphes (Comas-Vives, 2016) ayant une densité de silanols allant de 1,1 à 7,2 OH/nm^2 . Ensuite, nous détaillerons les résultats de l'adsorption du phénol selon les différents modes et la promotion potentielle des voies, DOD ou Hyd, attachées à chaque mode. Enfin, l'effet inhibiteur de l'eau et du CO sur l'adsorption du phénol sur toutes les surfaces de la silice sera interprété. De ces résultats, nous présenterons la surface qui nous paraît la plus appropriée pour le procédé HDO, en termes de sélectivité et d'effet inhibiteur.

4.3.2. Modèles de surfaces de silice

a) *Surfaces de la β -cristobalite*

Afin de construire nos modèles, nous avons utilisé la géométrie du cristal de SiO_2 qui a été relaxé dans le groupe d'espace tétragonal $I4\bar{2}d$ (Handzlik and Ogonowski, 2012; Rozanska et al., 2010). Les surfaces sont modélisées par des slabs, construites en découpant le cristal le long des plans cristallographiques (111), (101) ou (001). Les surfaces sont saturées par des groupes hydroxyles car ces dernières sont les plus stables sur le plan énergétique (Rozanska et al., 2010).

Trois couches des surfaces [111], [101] et [001] de la silice présentant des silanols isolés ayant une densité de $4,29 \text{ OH/nm}^2$, $5,24 \text{ OH/nm}^2$ de sites vicinaux et $7,42 \text{ OH/nm}^2$ de sites géminaux, respectivement, ont été construites. Les deux couches inférieures sont figées dans la géométrie du bulk et la couche supérieure est libre de se relaxer. La cellule unitaire de la surface [111] (Figure 39.a) est composée de 96 atomes de Si, 208 O et 32 H avec $a = 20,26$; $b = 20,57$; $c = 31,54 \text{ \AA}$ (y compris 15 \AA de vide). La cellule élémentaire de la surface [101] (Figure 39.b) est composée de 80 atomes de Si, 176 O et de 32 H, tandis que la surface [001] (Figure 39.c) est composée de 64 Si, de 144 O et de 32 Atomes H.

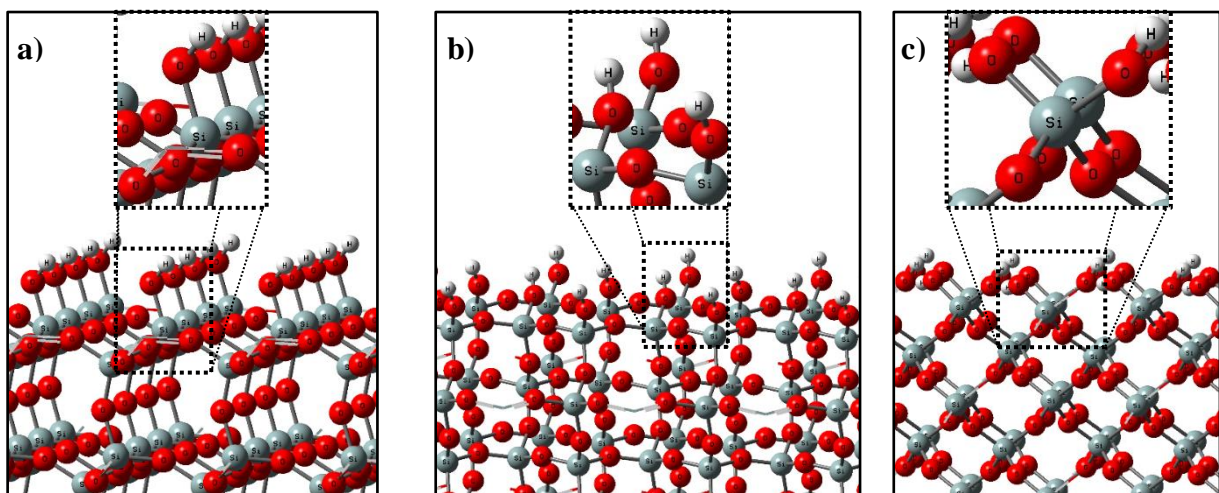


Figure 39. a) Cellule unitaire du [111] β -cristobalite avec des silanols isolés ($4,29 \text{ OH/nm}^2$), b) cellule unitaire du [101] β -cristobalite avec des silanols vicinaux ($5,24 \text{ OH/nm}^2$), et c) cellule unitaire du [001] β -cristobalite avec des silanols géminaux ($7,42 \text{ OH/nm}^2$).

b) *Surface [001] du α -quartz*

Des études DFT périodiques sur des modèles de [001] α -quartz à différentes épaisseurs, avec surface reconstruite et entièrement hydroxylée ont été effectuées par Goumans et al. (Goumans et al., 2007). La surface étudiée ici est celle entièrement hydroxylée utilisée également par (Abbasi et al., 2009) avec $8,28 \text{ OH/nm}^2$ de silanols géminaux liés par des liaisons H les uns aux autres. La surface étudiée, représentée dans la Figure 40, est construite en utilisant un slab de SiO_2 dans une super-cellule tétragonale de $14,74 \times 14,74 \times 25 \text{ \AA}^3$ (y compris 10 \AA de vide) et composée de 36 atomes d'H, 126 O et 54 Si.

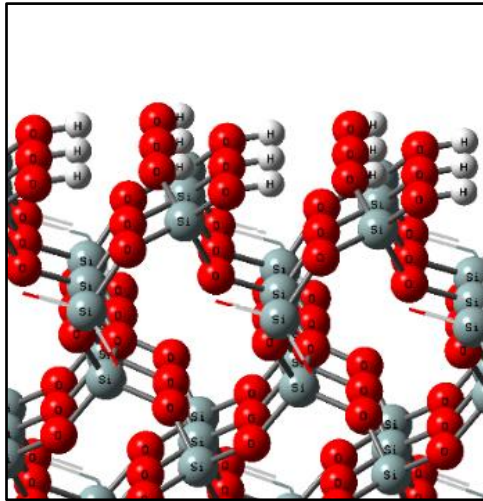


Figure 40. Surface [001] α -quartz de la silice entièrement hydroxylée avec $8,28 \text{ OH/nm}^2$.

c) *Surfaces amorphes*

Les surfaces amorphes sont notoirement difficiles à manipuler avec des calculs périodiques. Ici, nous utilisons certaines des géométries construites par Comas-Vives (Comas-Vives, 2016) via la déshydroxylation d'une surface entièrement hydroxylée. Les structures de la silice amorphe ayant une densité de silanols de 7,2, 5,9, 4,6, 3,3, 2 et 1,1 OH/nm^2 ont été choisies comme représentatives et seront appelées par la suite respectivement SiO_2 -7.2, SiO_2 -5.9, SiO_2 -4.6, SiO_2 -3.3, SiO_2 -2.0 et SiO_2 -1.1. La Figure 41 montre les surfaces amorphes SiO_2 -7.2 totalement hydroxylée (Figure 41.a) et SiO_2 -1.1 complètement déshydroxylée (Figure 41.b). Cinq types de groupes silanols (isolé, vicinal, géminé, nid 1 et nid 2) sont présents sur la surface entièrement hydroxylée de SiO_2 -7.2, alors que seuls des silanols isolés sont présents sur la surface entièrement déshydroxylée de SiO_2 -1.1.

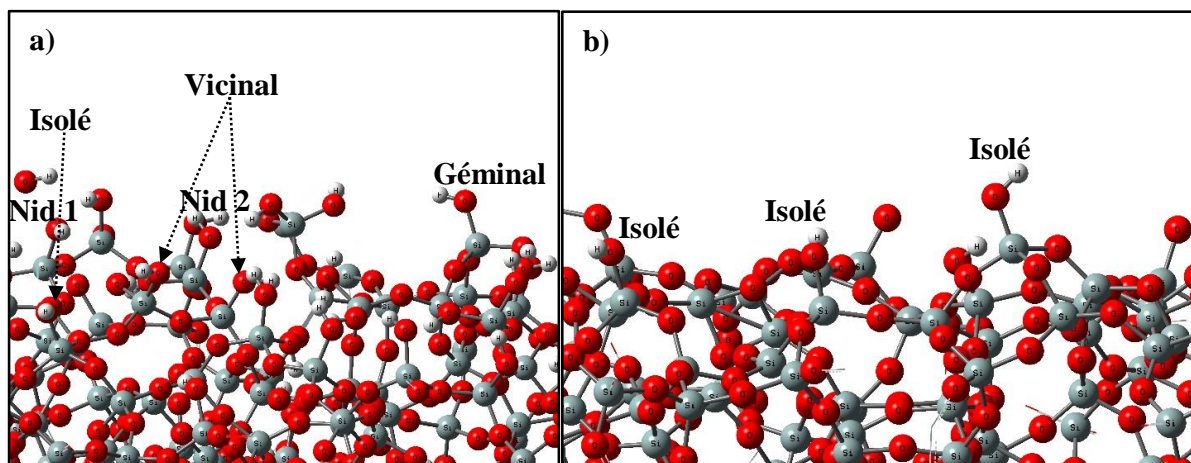


Figure 41. a) Surface amorphe SiO_2 -7.2 (7.2 OH/nm^2) avec divers groupes de silanol, b) surface amorphe SiO_2 -1.1 (1.1 OH/nm^2) avec uniquement des groupes de silanol isolés.

4.3.3. Modes d'adsorption du phénol sur les surfaces de silice

Le type et le nombre des groupes silanol en interaction avec la molécule de phénol affectent le mode d'adsorption. Les principaux types d'interaction sont présentés dans la Figure 42.

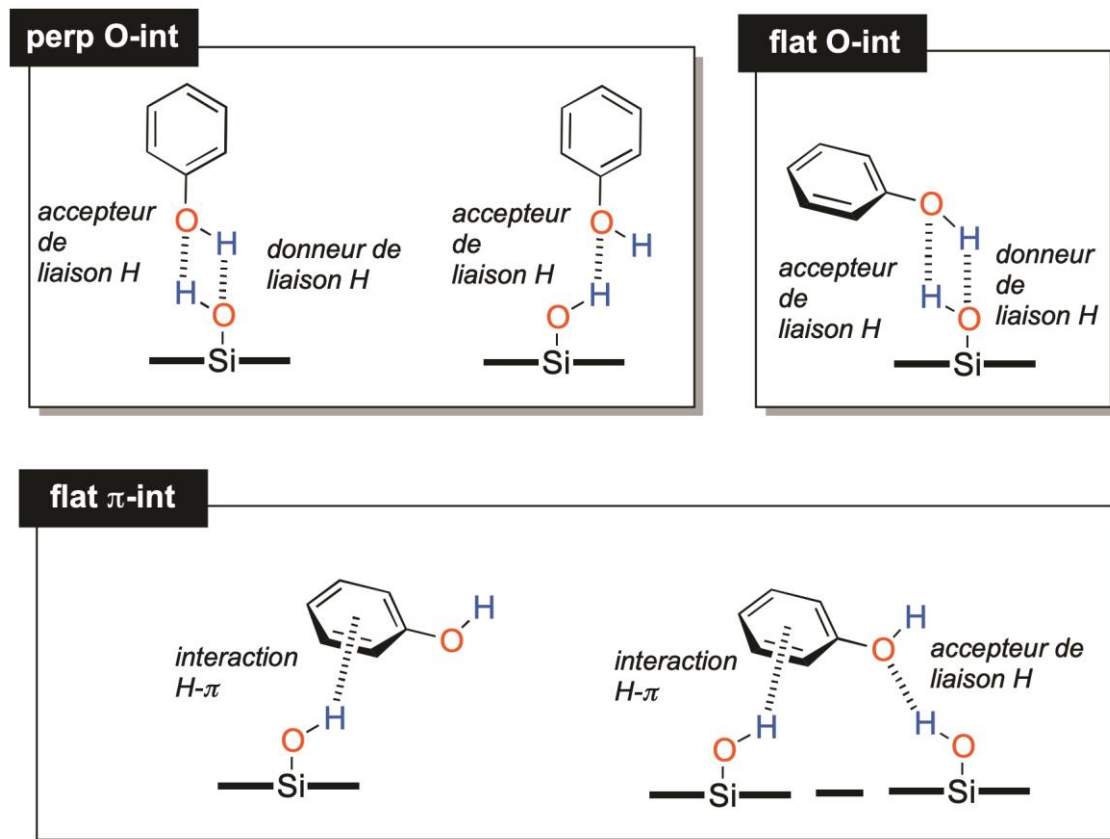


Figure 42. Les types d'interaction possibles (donneur de liaison H, accepteur de liaison H et interaction π) se produisant lors de l'adsorption du phénol via les trois modes "perp-O-int", "flat π -int" et "flat O-int" sur les surfaces de la silice.

a) *Silices cristallines*

Deux mécanismes possibles d'adsorption du phénol ("perp O-int" et "flat π -int") ont été identifiés sur les surfaces [001], [101], [001] β -cristobalite et la surface [001] α -quartz (Figure 43). Les énergies d'adsorption du phénol selon les deux modes sur les différentes surfaces cristallines sont comparées dans la Figure 44. Les résultats montrent que la surface [101] β -cristobalite, ayant des silanols vicinaux, favorise autant le mode "perp O-int" que le mode "flat π -int" tandis que le mode "flat π -int" domine sur les autres surfaces cristallines.

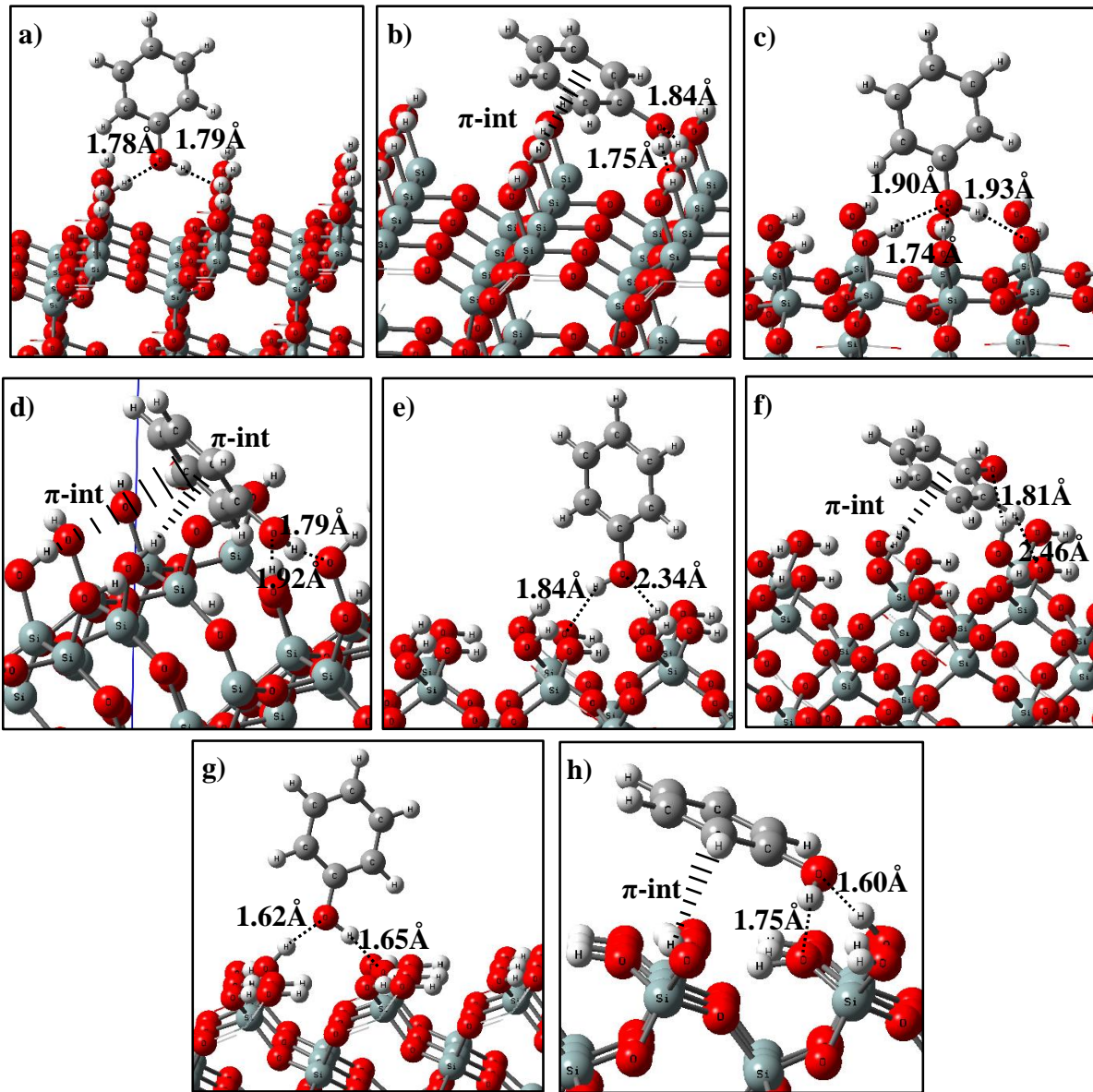


Figure 43 : Modes de configuration d'adsorption du phénol sur les surfaces cristallines de la silice : a) perp O-int sur [111] β -cristobalite, b) flat π -int sur [111] β -cristobalite, c) perp O-int sur [101] β -cristobalite, d) flat π -int sur [101] β -cristobalite, e) perp O-int sur [001] β -cristobalite, f) flat π -int sur [001] β -cristobalite, g) perp O-int sur [001] α -quartz, h) flat π -int sur [001] α -quartz.

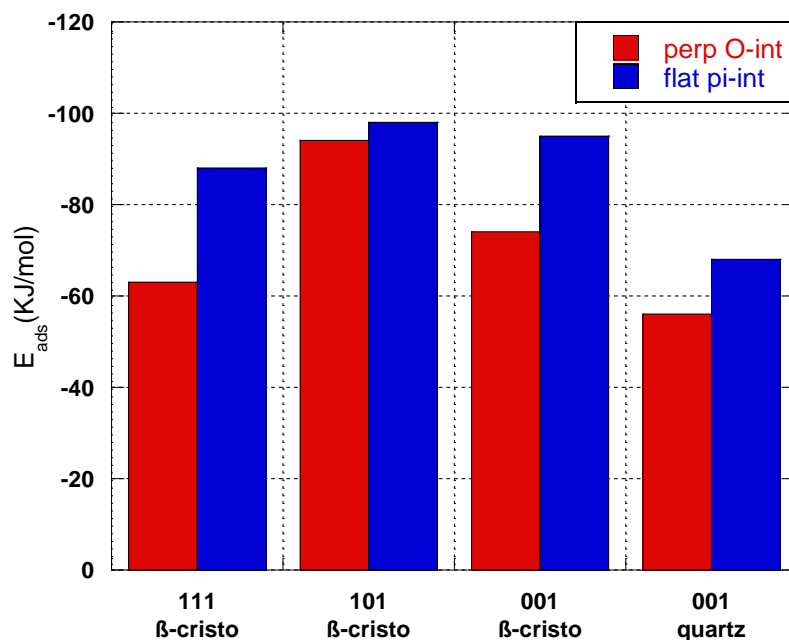


Figure 44: Énergies d'adsorption du phénol (perp O-int vs flat π -int) sur les surfaces cristallines.

b) Silices amorphes

La Figure 45 montre les modes d'adsorption du phénol sur différentes surfaces de la silice amorphe en fonction du type et des densités des groupes silanols. Le Tableau 8 compare les énergies d'adsorption du phénol correspondant à divers modes d'interaction ("perp O-int", "flat π -int" et "flat O-int") sur tous les sites considérés des surfaces de la silice.

En s'appuyant sur les modèles de Comas-Vives (Comas-Vives, 2016), cinq types de silanols (isolé, nid 1, vicinal, nid 2, géminal) sont présents sur les surfaces les plus saturées à partir de $3,3 \text{ OH/nm}^2$. Le nid 1 est composé d'un silanol vicinal et d'un silanol isolé, tandis que le nid 2 est composé d'un silanol géminal associé à un groupe OH d'un silanol voisin. Pour $\text{SiO}_2\text{-2.0}$, on peut observer la disparition des sites nid 2 et géminal. Pour la surface la plus insaturée $\text{SiO}_2\text{-1.1}$, seuls des sites isolés sont présents. Si nous comparons la force des sites d'adsorption par sites, l'interaction du phénol avec les silanols augmente globalement dans l'ordre suivant : isolé et vicinal (de -19 à 55 kJ/mol) < géminal (de -22 à -76 kJ/mol) < nid 2 (de -31 à -77 kJ/mol) < nid 1 (de -33 à -120 kJ/mol).

Pour la surface $\text{SiO}_2\text{-7.2}$ présentant la densité de silanol la plus élevée, la configuration la plus favorable pour l'adsorption du phénol est le "flat O-int" sur le nid 2 (-70 kJ/mol), suivi du "flat π -int" sur le nid 1 (-59 kJ/mol). Pour une densité de silanol comprise entre 2 et $5,9 \text{ OH/nm}^2$, le phénol préfère toujours se loger sur le nid 1, via le mode "flat O-int", à l'exception de $\text{SiO}_2\text{-4.6}$ où les modes "flat O-int" et "flat π -int" coexistent (énergie d'adsorption autour de -80 kJ/mol). De plus, pour cette densité de silanol, le phénol peut s'adsorber assez fortement (-

76 kJ/mol) sur le site géminel via le mode "perp-O-int", ce qui pourrait favoriser la voie DOD dans la réaction d'HDO.

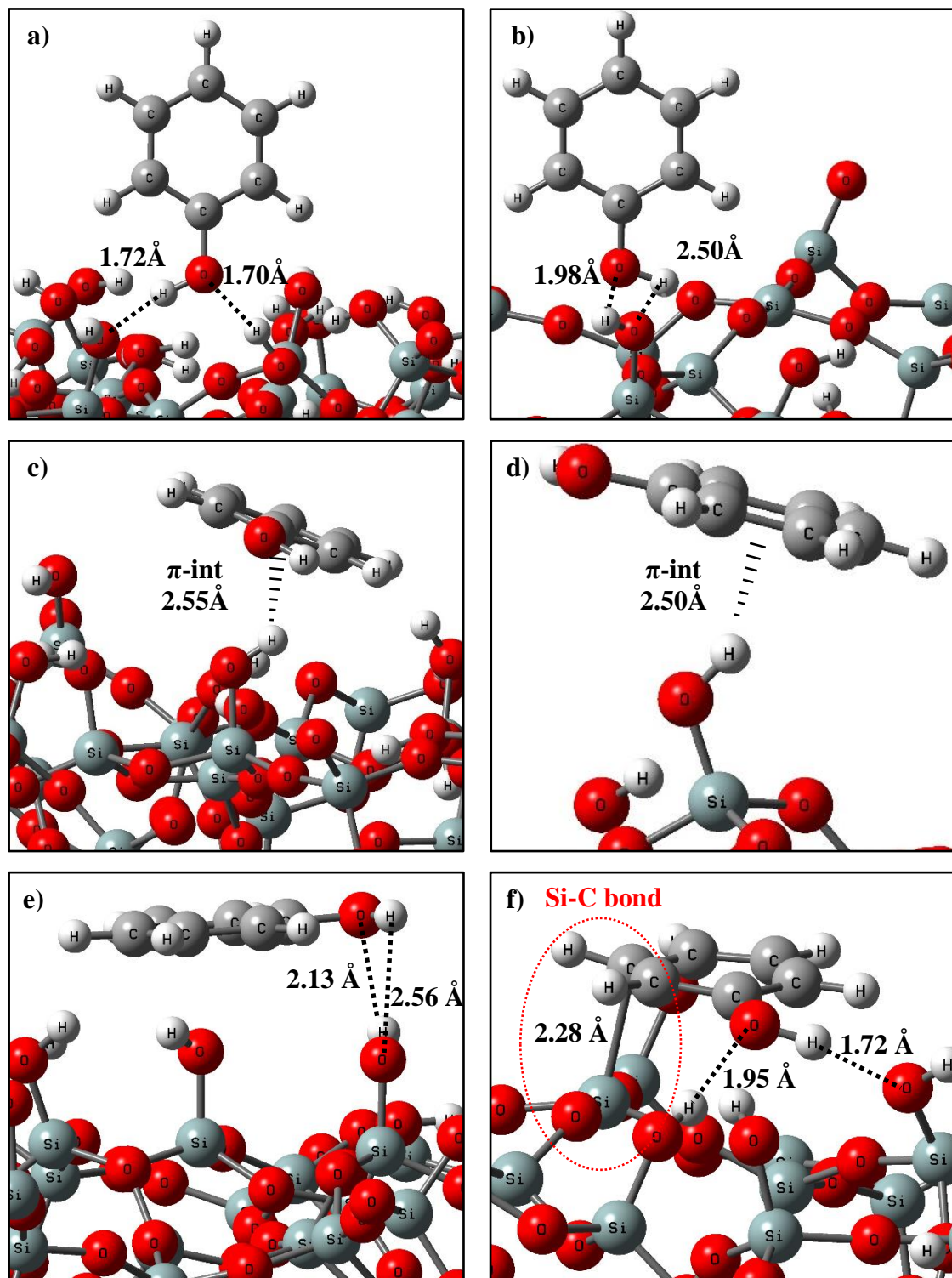


Figure 45 : Mécanismes d'adsorption du phénol sur différents sites de différentes surfaces de la silice amorphe : **a)** perp O-int sur le nid-2 site du SiO₂-7.2, **b)** perp O-int sur le site vicinal du SiO₂-2.0, **c)** flat π-int sur le site vicinal du SiO₂-5.9, **d)** flat π-int sur le site isolé du SiO₂-1.1, **e)** flat O-int sur le nid-2 site du SiO₂-3.3, **f)** flat O-int sur le nid-1 site du SiO₂-2.0.

Tableau 8: Énergies d'adsorption du phénol (kJ/mol) sur différents sites des surfaces amorphes avec différentes densités et types de silanol. La configuration la plus favorable pour l'adsorption de phénol est indiquée en gras pour chaque densité de silanols.

Type de silanol		Isolé	Nid 1	Vicinal	Nid 2	Géminal
SiO ₂ -7.2	perp O-int	-33	-54	-30	-65	-46
	flat π -int	-34	-59	-26	-45	-29
	flat O-int	-31	-34	-55	-70	-51
SiO ₂ -5.9	perp O-int	-26	-50	-29	-51	-27
	flat π -int	-22	-46	-29	-31	-27
	flat O-int	-26	-52	-30	-35	-24
SiO ₂ -4.6	perp O-int	-19	-69	-23	-62	-76
	flat π -int	-42	-82	-33	-65	-43
	flat O-int	-27	-80	-19	-44	-58
SiO ₂ -3.3	perp O-int	-34	-54	-20	-73	-23
	flat π -int	-29	-33	-18	-42	-22
	flat O-int	-31	-117	-35	-77	-24
SiO ₂ -2.0	perp O-int	-19	-53	-21	*	*
	flat π -int	-22	-35	-17	*	*
	flat O-int	-30	-120	-38	*	*
SiO ₂ -1.1	perp O-int	-22	*	*	*	*
	flat π -int	-24	*	*	*	*
	flat O-int	-26	*	*	*	*

Pour les surfaces SiO₂-2.0 et SiO₂-3.3, des énergies d'interaction très élevées (environ -120 kJ/mol) sont observées sur le nid 1, en raison d'un arrangement optimal de la molécule de phénol à la surface. Pour cette configuration (voir figure 8.f), deux liaisons hydrogène sont formées, l'une entre l'hydrogène du groupe hydroxyle du phénol et l'oxygène d'un silanol isolé (1,72 Å), l'autre entre l'oxygène du phénol et l'hydrogène d'un silanol vicinal (1,95 Å). De plus, on observe une déformation de la structure du phénol (perte de sa planarité correspondant à une déstabilisation autour de 20 kJ/mol par rapport à la molécule isolée en phase gaz), conduisant à une interaction spécifique entre le cycle aromatique et un Si de la surface (la distance entre cet atome de silicium et le carbone γ est de 2,28 Å). Des configurations d'adsorption similaires ont été trouvées dans la littérature pour l'adsorption du

furane (Badawi et al., 2009) et du thiophène (Cristol et al., 2006) sur des surfaces de MoS₂, activant chimiquement les molécules. L'énergie d'interaction du phénol sur le site nid 1 diminue progressivement lorsque la densité de silanols augmente, à mesure que la présence de silanol(s) supplémentaire(s) gêne ou limite les interactions décrites ci-dessus. Enfin, le SiO₂-1.1 adsorbe faiblement le phénol (environ -25 kJ/mol) sans favoriser un mode d'adsorption en particulier.

En ce qui concerne les conséquences potentielles sur la réactivité du phénol dans les conditions d'HDO, il est difficile de tirer des conclusions concernant la sélectivité DOD/Hyd car le "flat O-int" mode est la configuration la plus favorable pour presque toutes les surfaces amorphes. Seul le SiO₂-4.6 présente une bonne sélectivité potentielle en HDO car il pourrait favoriser la voie DOD si le phénol s'adsorbe sur les sites géminaux. Des investigations supplémentaires telles que le calcul des mécanismes de réaction seront nécessaires pour fournir de meilleures conclusions. Néanmoins, une caractéristique importante des matériaux à utiliser dans le procédé d'HDO est leur capacité à empêcher l'effet inhibiteur des sous-produits sur l'adsorption des réactifs ; cet aspect est discuté dans la section suivante.

4.3.4. L'adsorption compétitive des molécules inhibitrices

a) Effets inhibiteurs sur les silices cristallines

L'adsorption compétitive des molécules inhibitrices (l'eau et le CO) est l'un des principaux paramètres influant sur le procédé d'hydrodésoxygénation. La Figure 46 présente un histogramme comparatif des énergies d'adsorption d'eau, du CO et du phénol sur les surfaces de silices cristallines. L'énergie d'interaction du CO est faible (environ -20 kJ/mol) quelle que soit la surface cristalline. L'énergie d'adsorption du phénol étant d'environ -90 kJ/mol, l'effet d'inhibition du CO devrait être négligeable. Ces résultats suggèrent que les matériaux à base de silice sont particulièrement prometteurs pour le procédé HDO par rapport aux catalyseurs classiques MoS₂ et CoMoS qui souffrent d'une forte adsorption compétitive du CO (l'énergie d'interaction du CO sur le bord métallique 50% promu du CoMoS est quatre fois supérieure à celle du phénol, avec une valeur de -160 kJ/mol), en plus de l'effet d'empoisonnement de H₂S (Michael Badawi et al., 2011).

Nos énergies calculées d'adsorption de l'eau sont similaires à celles calculées par Yang et al. (Yang et al., 2005) pour la surface [111] β -cristobalite (-77 kJ/mol contre -74 kJ/mol) et la surface [001] β -cristobalite (-42 kJ/mol contre -43 kJ/mol). De même, une énergie d'adsorption similaire à celle rapportée par Yang et al. (Yang and Wang, 2006) (-58 kJ/mol contre -53 kJ/mol) a été trouvée pour l'adsorption de l'eau sur la surface [001] α -quartz. La compétition entre l'eau et le phénol ne peut pas être considérée comme mineure, avec une

différence d'énergie d'adsorption d'environ -10 kJ/mol, sauf sur la surface [001] β -cristobalite. L'énergie d'adsorption de l'eau sur ces surfaces est beaucoup plus élevée que la chaleur de liquéfaction de l'eau (-44 kJ/mol) habituellement utilisée pour définir le caractère hydrophobe de la surface (Bakaev and Steele, 1999; Leed and Pantano, 2003). Par conséquent, les surfaces [111] β -cristobalite, [101] β -cristobalite et [001] α -quartz peuvent être considérées comme hydrophiles, contrairement à la surface [001] de la β -cristobalite sur laquelle l'énergie d'adsorption de l'eau est d'environ -42 kJ/mol.

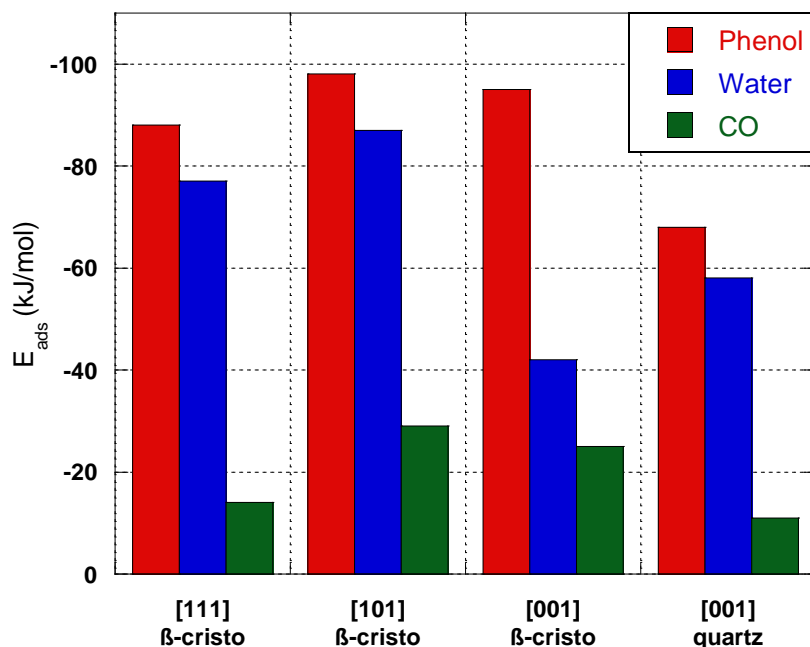


Figure 46 : Énergies d'adsorption du phénol et des molécules inhibitrices sur les surfaces de silices cristallines.

b) Effets inhibiteurs sur les silices amorphes

Les énergies d'adsorption du phénol et des molécules inhibitrices sur divers sites des surfaces amorphes sont rassemblées dans le Tableau 9. Comme pour les surfaces cristallines, le CO est faiblement adsorbé par rapport au phénol. En effet, l'énergie d'adsorption du CO sur la surface la plus hydroxylée (SiO_2 -7,2) est d'environ -20 kJ/mol et elle est beaucoup plus petite sur les autres surfaces. L'effet inhibiteur de l'eau sur l'adsorption du phénol devrait être important pour les surfaces les plus hydroxylées (SiO_2 -7.2 et SiO_2 -5.9), car l'énergie d'adsorption de l'eau peut dépasser celle du phénol de 50 kJ/mol sur certains sites (silanols isolés). Cependant, l'effet de l'eau devient de plus en plus limité lorsqu'on diminue la densité de silanols, du fait que les surfaces amorphes ayant une densité de silanol supérieure à 5 OH/nm² peuvent être considérées comme hydrophiles ($E_{\text{ads}} >$ chaleur de liquéfaction). Sur la surface SiO_2 -4.6, les énergies d'adsorption de l'eau et du phénol sont similaires pour tous les

sites à l'exception du site isolé où le phénol est plus adsorbé que l'eau de 22 kJ/mol. De manière remarquable, l'adsorption du phénol ne devrait pas être affectée par la présence d'eau sur les surfaces SiO₂-3.3 et SiO₂-2.0, car leur site nid 1 peut fortement interagir avec le phénol (environ -120 kJ/mol), ce qui est beaucoup plus important que l'énergie d'adsorption de l'eau sur le même site (environ -50 kJ/mol) ou sur d'autres sites (entre -20 et -30 kJ/mol).

Tableau 9: Compétition des molécules inhibitrices : énergies d'adsorption (kJ/mol) d'eau, du CO et du phénol sur différents sites de surfaces de silices amorphes.

Type de silanol		Isolé	Nid 1	Vicinal	Nid 2	Géminal
SiO ₂ -7.2	Phénol	-34	-59	-55	-70	-51
	H ₂ O	-85	-67	-26	-74	-30
	CO	-18	-21	-18	-21	-19
SiO ₂ -5.9	Phénol	-26	-52	-30	-51	-27
	H ₂ O	-76	-55	-39	-58	-24
	CO	-8	-9	-14	-14	-11
SiO ₂ -4.6	Phénol	-42	-82	-33	-65	-76
	H ₂ O	-20	-81	-32	-63	-67
	CO	-10	-13	-12	-21	-13
SiO ₂ -3.3	Phénol	-34	-117	-35	-77	-24
	H ₂ O	-34	-51	-24	-70	-19
	CO	-11	-11	-11	-12	-7
SiO ₂ -2.0	Phénol	-30	-120	-38	*	*
	H ₂ O	-31	-55	-24	*	*
	CO	-14	-13	-11	*	*
SiO ₂ -1.1	Phénol	-26	*	*	*	*
	H ₂ O	-33	*	*	*	*
	CO	-13	*	*	*	*

4.4. Conclusion

La réaction d'hydrodésoxygénation (HDO) est une étape clé dans la valorisation de la lignine. Elle se fait soit par une voie hydrogénante (Hyd), soit par une voie de désoxygénation directe (DOD), cette dernière étant hautement souhaitable car elle limite la consommation d'hydrogène. La sélectivité (promotion de la voie DOD) et l'efficacité (faible effet inhibiteur des sous-produits) de la réaction d'HDO dépendent fortement des propriétés de la surface du catalyseur. Sachant que l'adsorption constitue la première étape du mécanisme catalytique, nous nous sommes focalisés à étudier les propriétés d'adsorption de différentes surfaces cristallines et amorphes de la silice. Les énergies d'adsorption du phénol via trois modes d'interaction (interaction O perpendiculaire "perp O-int", interaction π à plat "flat π -int" et interaction O à plat "flat O-int") et des molécules inhibitrices (l'eau et le CO) sur les surfaces de la silice ont été déterminées et comparées à l'aide de calculs DFT corrigés par la méthode de dispersion D2. L'interaction "flat π -int", où le phénol est parallèle à la surface et interagit avec cette dernière par l'intermédiaire de son cycle aromatique, domine sur toutes les surfaces cristallines, ce qui favoriserait la voie Hyd. Sur les surfaces amorphes, l'interaction "flat O-int" domine et une interaction très spécifique et forte (environ -120 kJ/mol) a été constatée sur les surfaces SiO₂-3.3 et SiO₂-2.0 où la molécule de phénol perd son aromaticité, ce qui est très prometteur pour sa dégradation dans les conditions catalytiques.

En outre, l'effet compétitif des molécules inhibitrices (l'eau et le CO) est interprété. Nous avons montré que la compétition du CO est négligeable sur toutes les surfaces de la silice, ce qui les rend plus intéressantes que les catalyseurs sulfurés classiques selon ce critère. L'effet inhibiteur de l'eau sur l'adsorption du phénol devrait être important sur les surfaces amorphes ayant une densité de silanol supérieure à 5 OH/nm². Cependant, les surfaces SiO₂-3.3 et SiO₂-2.0 présentent une très faible adsorption d'eau (et du CO) par rapport au phénol. Nos résultats devraient motiver la synthèse de silices amorphes avec une densité de silanols comprise entre 2 à 4 OH/nm² et leur évaluation catalytique en HDO car ces matériaux pourraient présenter une adsorption très sélective des molécules phénoliques vis-à-vis des sous-produits H₂O et CO.

5. Modélisation *ab initio* pour le procédé de flottation

La flottation par mousse (appelée par la suite flottation), technique de séparation fondée sur les différences de propriétés physico-chimiques entre les minéraux, est employée pour récupérer les métaux rares tels que le tungstène. Chaque année, 2 milliards de tonnes de minerais sont traités par flottation dans le monde. Les gisements mondiaux et européens deviennent de plus en plus complexes à traiter : la séparation physico-chimique est confrontée aux faibles contrastes de séparation des minéraux qui ont des propriétés de surface très similaires. La flottation est utilisée pour le traitement de la plupart des minerais non ferreux (ces derniers pouvant être traités par séparation magnétique), implique l'adsorption de réactifs organiques et inorganiques à l'interface minéral/eau. Comprendre les mécanismes d'adsorption des réactifs de flottation est une étape clé pour améliorer la flottation. De nouvelles formulations de réactifs de flottation (déprimants et de collecteurs), plus efficaces, sélectives et respectueuses de l'environnement peuvent être suggérées. Or les mécanismes d'interaction entre les molécules et les surfaces sont difficiles à appréhender par les techniques expérimentales.

Par conséquent, des simulations atomistiques peuvent être appliquées pour décrire l'interface solide/liquide et mieux comprendre les mécanismes moléculaires impliqués dans l'adsorption des réactifs sur les surfaces minérales. Cela permettrait d'améliorer la sélectivité de leur séparation par flottation. Les simulations atomistiques permettent en particulier d'explorer :

- (i) L'hydratation du minéral, c'est-à-dire le mode d'adsorption, la conformation et le nombre de molécules d'eau adsorbées sur la surface du minéral.
- (ii) La localisation et les modes d'adsorption des réactifs de flottation sur les minéraux.
- (iii) La provenance des différents phénomènes observés par différentes techniques expérimentales : spectroscopie infrarouge, XPS, microscopie, test de flottation, ...
- (iv) L'origine des effets synergiques observés expérimentalement lorsque des réactifs de structures moléculaires différentes sont utilisés en mélange.

Selon la méthode, les interactions entre les atomes sont décrites par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) ou par des champs de force. Ils donnent accès à divers niveaux de précision, de prise en compte des paramètres, de temps d'échantillonnage, de tailles de

système et de description de la réactivité, en fonction de la méthode utilisée. En particulier, la dynamique moléculaire *ab initio* permet d'étudier les processus d'adsorption aux interfaces liquide-solide à température finie avec une bonne précision mais est très coûteuse en temps de calcul. Les trois premiers paragraphes prennent la forme d'une revue avec quelques exemples tirés de nos travaux récents comme l'hydratation de la fluorite. La section 5.4 reporte un travail original sur l'origine de certains effets synergiques observés en flottation.

5.1. Introduction

5.1.1. Les matériaux critiques dans l'Union Européenne

L'Union européenne (UE) est devenue profondément dépendante de l'importation de matières premières au cours des dernières décennies, y compris de métaux qui peuvent être stratégiques pour son économie ou pour sa défense comme le tungstène. Cette dépendance est principalement due à la forte concurrence mondiale et à la stricte réglementation en vigueur en matière d'extraction des matières premières, bien que l'UE compte de nombreux gisements exploitables (European Commission, 2008). En outre, la production de certaines matières premières est détenue par un petit nombre de pays, qui se retrouvent en situation de monopole par rapport à la production mondiale. Par exemple, en 2018, le Brésil produisait 88% de l'offre mondiale de niobium, tandis que la Chine assurait 82% de la production de tungstène, 71% de la production de terres rares et 61% de la production de fluorite (U.S. Geological Survey, 2019). De plus, certains de ces pays sont considérés comme politiquement instables ou peuvent présenter une volonté significative de protection de l'environnement, ce qui peut entraîner une diminution de leurs quotas d'exportation à l'avenir et, par conséquent, un risque d'approvisionnement important pour l'UE (Dewulf et al., 2016; European Commission, 2008).

Dans ce contexte, l'UE a lancé en 2008 l' "European Raw Material Initiative", qui visait à identifier les matières premières critiques pour l'UE. La criticité de chaque matière première a été évaluée en prenant en compte son risque d'approvisionnement, son importance économique et le risque environnemental du pays (Dewulf et al., 2016; European Commission, 2008). Le risque d'approvisionnement est lié au nombre, à la stabilité économique et politique des pays producteurs ainsi qu'à la durabilité de la matière première considérée (European Commission, 2008). De plus, le taux de recyclage est inclus dans l'évaluation des risques liés à l'approvisionnement, car les productions primaires et secondaires sont considérées (European Commission, 2008). Par ailleurs, l'importance économique est évaluée en répertoriant les principales applications industrielles de la matière première considérée et en attribuant à chaque secteur un indice correspondant approximativement à la valeur ajoutée. Enfin, le risque environnemental du pays est lié au risque que des mesures soient prises par des pays désireux de protéger l'environnement,

mettant ainsi en danger l'approvisionnement en matières premières de l'UE (Dewulf et al., 2016; European Commission, 2008).

Cette méthodologie a été appliquée aux 78 principales matières premières identifiées dans l'UE et, en conséquence, 14 matières premières ont été définies comme matières premières critiques (CRM pour Critical Raw Materials) pour l'Europe en 2011 (European Commission, 2010). Cette liste a été mise à jour en 2014 en ajoutant six autres matières premières (European Commission, 2014) et en 2017 pour atteindre un nombre total de CRM de 27 dans l'UE (European Commission et al., 2017). Traditionnellement, les matières premières sont affichées dans un diagramme qui présente leur risque d'approvisionnement en fonction de leur importance économique. Les critères sont définis sur les deux propriétés, ce qui permet de définir une zone à haut risque d'approvisionnement et de grande importance économique. Les matières premières comprises dans cette zone sont considérées comme CRM (Figure 47). On y voit que les matières présentant le plus fort risque d'approvisionnement sont le magnésium et le tungstène. Ce dernier est classé CRM depuis 2011 en raison du monopole détenu par la Chine depuis les années 1980 sur la production de tungstène, combiné à une importance économique significative, une faible durabilité au sens environnemental et un faible taux de recyclage.

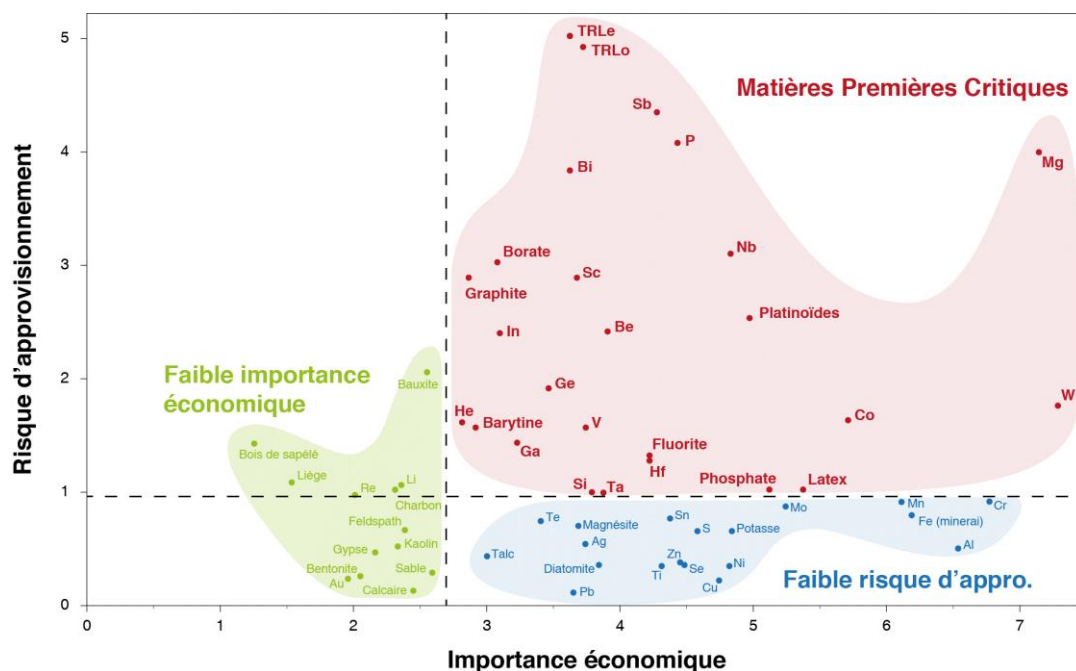


Figure 47 : Diagramme de criticité des matières premières d'importance pour l'UE, fondé sur l'importance économique et le risque d'approvisionnement. Adapté de (European Commission, 2010; European Commission et al., 2017). TRLe = Terres Rares Légères ; TRLo = Terres Lourdes.

Compte tenu de l'initiative susmentionnée «European Raw Material Initiative», la Commission européenne a suggéré des politiques visant à relancer prochainement l'industrie minière. Les États-Unis d'Amérique ont lancé un programme similaire visant à identifier les

CRM pour l'économie américaine (U.S. Department of the Interior, 2018). Le tungstène a été classé CRM à la fois par l'UE et les USA (European Commission et al., 2017; U.S. Department of the Interior, 2018) et attire donc actuellement une attention significative dans le monde entier. C'est principalement sur cet élément que je travaille depuis deux ans avec Sébastien Lebègue, Yann Foucaud, doctorant au laboratoire Géoressources de l'Université de Lorraine, et ses encadrants Lev Filippov et Inna Filippova dans le cadre du projet européen FAME.

5.1.2. Le procédé de flottation

Comme décrit dans le paragraphe précédent, la demande mondiale en produits minéraux, y compris les métaux et les minéraux industriels, a connu une croissance exponentielle au cours des dernières décennies. Bien que les séparations physiques soient largement utilisées pour concentrer les minéraux cibles contenant des métaux, la plupart des minerais non ferreux sont aujourd'hui traités selon la méthode de la flottation (Leja, 1981; Bulatovic, 2007; Fuerstenau et al., 2007; Nguyen, 2013). Cette méthode est basée sur les différences de propriétés de surface entre les minéraux cibles, c'est-à-dire le ou les minéraux porteurs de métaux, et les minéraux de la gangue, qui doivent être rejetés. Effectué sur des fractions de taille allant de 10 μm à 300 μm (Leja, 1981; Fuerstenau et al., 2007; Ralston et al., 2007; Fornasiero and Filippov, 2017), la flottation utilise l'adsorption spécifique de molécules amphiphiles appelées **collecteurs** sur la surface des minéraux cibles pour les rendre hydrophobes. L'injection de bulles d'air dans la cellule de flottation dans des conditions de forte agitation permet de récupérer le ou les minéraux hydrophobes dans la mousse, à la partie supérieure de la cellule. Les collecteurs de flottation sont généralement composés d'une fonction polaire, qui s'adsorbe sur le solide, et d'une chaîne aliphatique non polaire qui rend la particule hydrophobe. La fonction polaire peut être un groupe cationique tel qu'une fonction amine qui est supposée se physisorber sur les surfaces minérales (Fuerstenau and Healy, 1972; Leja, 1981; Bulatovic, 2007), ou un groupe anionique, qui établit une ou plusieurs liaisons covalentes avec des cations de surface (Fuerstenau and Healy, 1972; Fuerstenau and Palmer, 1976; Leja, 1981; Bulatovic, 2007; Fuerstenau et al., 2007; Foucaud et al., 2018b). Selon le minéral visé, la fonction polaire anionique peut être acide carboxylique / carboxylate alcalin, sulfate, sulfonate, xanthate, dithiophosphate ... L'adsorption du collecteur dépend fortement du pH de la solution car la physisorption des capteurs cationiques est liée au potentiel zêta alors que l'hydroxylation de surface peut empêcher la chimisorption des capteurs anioniques. De plus, l'adsorption du collecteur peut être modulée en ajoutant une large gamme de molécules (organiques ou minérales) appelées **déprimants** qui gardent la surface hydrophile en empêchant l'adsorption du collecteur et en établissant des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. Enfin, les performances de flottation ont été

considérablement augmentées ces dernières années en mélangeant des collecteurs avec différentes chaînes aliphatiques et / ou avec différents groupes polaires ainsi que différents déprimants (Filippov et al., 2012; Filippova et al., 2014; Filippov et al., 2016, 2018; Y. Foucaud et al., 2019).

Chaque année, 2 milliards de tonnes de minerais sont traités par flottation dans le monde. Les gisements mondiaux et européens deviennent de plus en plus complexes à traiter : la séparation physico-chimique est confrontée aux faibles contrastes de séparation des minéraux qui ont des propriétés de surface très similaires. C'est le cas de la scheelite, CaWO_4 , minéral porteur du tungstène qui est très souvent associée à de la fluorite CaF_2 et à d'autres minéraux calciques. La scheelite est récupérée par flottation avec des acides carboxyliques (acides gras), molécules très efficaces, peu chères et avec un impact très faible sur l'environnement. Un problème de sélectivité se pose néanmoins pour la séparation scheelite/fluorite en flottation aux acides gras.

5.1.3. Importance de la modélisation moléculaire pour la flottation

De nos jours, la plupart des minerais présentent des minéraux d'intérêt finement disséminés dans la roche, ce qui induit une taille moyenne des particules minérales trop faible pour les séparations physiques classiques. Ce phénomène rend la flottation obligatoire pour concentrer le ou les minéraux ciblés dans de nombreux gisements mondiaux. De plus, les teneurs moyennes en minerai d'intérêt diminuent avec le temps (Mudd, 2007; Calvo et al., 2016), ce qui peut être principalement attribué à l'épuisement des gisements à haute teneur (Drielsma et al., 2016). Avec la diminution de la teneur en minerai, les minerais présentant un fort contraste de séparation entre ses minéraux constitutifs vont également décliner. Étant donné que la flottation est obligatoire pour la plupart des minerais, la complexité de la gangue ainsi que les faibles teneurs seront surmontées en augmentant les performances de flottation, c'est-à-dire en augmentant la sélectivité entre les minéraux et la récupération de la flottation.

Par conséquent, comprendre les mécanismes moléculaires impliqués dans l'adsorption des réactifs de flottation (déprimants, activateurs et collecteurs) revêt un intérêt primordial. La détermination des énergies d'adsorption et des configurations structurales permettrait d'adapter les réactifs utilisés lors du processus de flottation au minerai visé. En outre, la modélisation moléculaire permettrait de mieux comprendre les effets synergiques qui sont couramment présentés lorsque les réactifs sont utilisés en combinaison. De nouvelles formulations de réactifs pourraient être développées sur la base des énergies d'adsorption calculées à partir de simulations moléculaires, ce qui permettrait d'améliorer la sélectivité ou la récupération de la flottation. En raison de la présence d'une phase liquide, il est difficile

d'étudier les mécanismes moléculaires avec des méthodes expérimentales, principalement lorsque des réactifs similaires sont utilisés dans des mélanges, ce qui fait de la modélisation moléculaire un outil puissant. Au cours des dernières années, la modélisation moléculaire a commencé à susciter un intérêt de la communauté pour comprendre les mécanismes clés impliqués dans le procédé de flottation. Cet intérêt balbutiant peut être évalué en exprimant le nombre d'articles de recherche originaux incluant les mots «flottation» et «simulations moléculaires» au cours des quinze dernières années (Figure 48a).

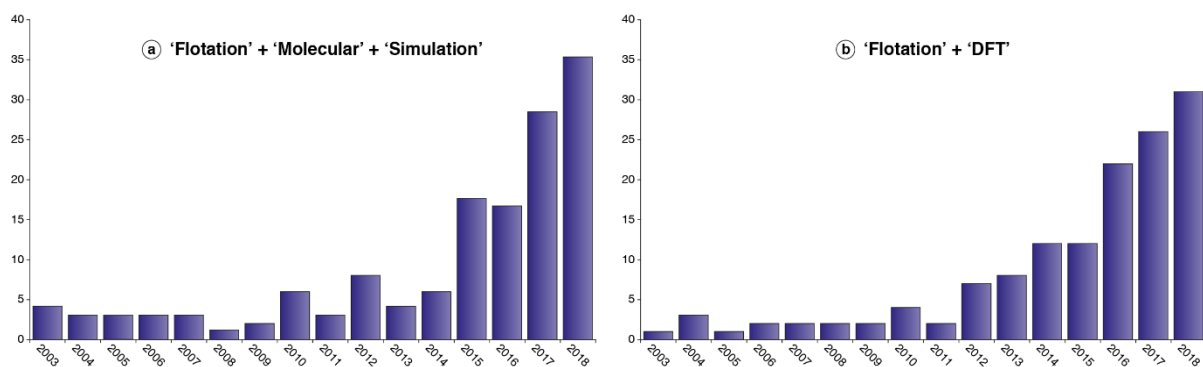


Figure 48 : Nombre d'articles de recherche par an au cours des quinze dernières années comprenant les mots «flottation», «molecular» et «simulation» (a) et incluant les mots “flottation” et “DFT” (b) (source Web of Science).

L'énergie des systèmes décrivant les processus d'adsorption peut être calculée à l'aide de méthodes très précises basées sur des descriptions de la mécanique quantique telles que Hartree-Fock, post-Hartree-Fock ou la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (Sholl and Steckel, 2009; Evans et al., 2017). Par ailleurs, les énergies et les structures peuvent être aussi déterminées à l'aide de simulations classiques basées sur des potentiels, qui nécessitent des champs de force précis et ne sont pas en mesure de décrire complètement les mécanismes quantiques tels que la rupture ou la formation de liaisons chimiques (Evans et al., 2017). La plupart des articles susmentionnés utilisent la DFT (Figure 48b), qui présente le meilleur compromis entre précision et temps de calcul parmi les méthodes de modélisation moléculaire actuelles (Sholl and Steckel, 2009). Dans ce chapitre, nous reportons les différentes méthodes de simulation moléculaire existant actuellement en physique et chimie théoriques qui ont été utilisées avec succès dans le domaine de la flottation. Chaque méthode est décrite avec ses avantages et ses limites et certains systèmes modèles sont donnés à titre d'exemple. Enfin, une méthode globale de modélisation des interactions entre les réactifs de flottation et les surfaces minérales est suggérée.

5.2. Présentation des méthodes de modélisation moléculaire

5.2.1. Simulations quantiques

Dans les simulations quantiques, il est supposé que toutes les liaisons et les interactions entre les atomes sont liées aux électrons, ce qui peut être décrit à l'aide de l'équation de Schrödinger indépendante du temps afin de simplifier le problème. Dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité, l'énergie du système peut être exprimée en fonction de sa densité électronique. Les calculs DFT sont utilisés pour déterminer la structure et l'énergie d'un système dans son état fondamental. Nous renvoyons le lecteur au chapitre II pour une présentation de la DFT.

Globalement, la DFT simplifie un problème dimensionnel $3N$ (où N est le nombre d'électrons) en un problème tridimensionnel avec une précision élevée et un coût de calcul relativement faible. Par conséquent, il permet le calcul de structure électronique de cristaux et de molécules en phase liquide ou gazeuse pour des systèmes relativement grands. Plus de 15 000 articles utilisant la DFT sont publiés chaque année dans divers domaines : physique de la matière condensée (Csonka et al., 2009; Lebègue and Eriksson, 2009; Bučko et al., 2010; Srour et al., 2018b), phénomènes aux interfaces (Bučko et al., 2017b; Chebbi et al., 2017; Chibani et al., 2018; Jabraoui et al., 2019), ou encore catalyse (Benco et al., 2011; Badawi et al., 2013; Chizallet and Raybaud, 2014; Bucko and Hafner, 2015; Tranca et al., 2015; Larmier et al., 2016; Matz and Calatayud, 2017). Cette méthode affiche maintenant une très bonne reproductibilité qui a été évaluée récemment sur 71 cristaux élémentaires (Lejaeghere et al., 2016) ainsi qu'un très bon accord avec des expériences de haute précision (Evans et al., 2017; Losch et al., 2018). Le développement mondial de l'informatique haute performance (HPC) permet d'effectuer des calculs DFT sur des systèmes comportant jusqu'à 1500-2000 atomes dans des cellules d'environ 50 \AA^3 (Evans et al., 2017).

5.2.2. Simulations de dynamique moléculaire

Les calculs DFT de relaxation sont utilisés pour déterminer la structure et l'énergie d'un système dans son état fondamental et, par conséquent, ne décrivent pas les mouvements des atomes ni le mouvement thermique. Pour cela, des simulations de dynamique moléculaire (MD) peuvent être utilisées: elles produisent des trajectoires dynamiques pour un système composé de N particules en intégrant les équations du mouvement de Newton (voir section 2.5 page 22).

Les forces externes sont calculées à chaque pas de temps, ce dernier devant être suffisamment petit pour décrire correctement les mouvements de vibration intramoléculaires les plus rapides, donc généralement autour de 1 fs. Les forces peuvent être calculées soit à l'aide de la DFT pour les simulations de dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD), soit à l'aide

de champs de force (FF) pour les simulations de dynamique moléculaire classique (CMD). Ces deux types de simulations peuvent être effectuées dans les ensembles NVT ou NPT. Pour cela, différents thermostats ou barostats sont disponibles (Hünenberger, 2005; González, 2011) et permettent la comparaison entre les résultats de la simulation et les expériences. Les avantages et les inconvénients de chaque méthode CMD ou AIMD sont présentés ci-dessous, avec des exemples d'utilisation réussis.

a) Simulations de dynamique moléculaire classique (CMD)

Les simulations CMD sont fondées sur des champs de force (FF), qui permettent de calculer les forces externes agissant sur chaque particule pour l'intégration des équations du mouvement de Newton. Les champs de force représentent une expression de l'énergie d'un système en fonction des coordonnées de ses particules (González, 2011). Ils comprennent plusieurs termes pouvant être divisés en trois groupes principaux: les termes intramoléculaires, intermoléculaires et spéciaux. Les premiers décrivent principalement les liaisons, les angles, les torsions, etc., les seconds font référence aux interactions coulombiennes et de van der Waals, tandis que les termes spéciaux peuvent inclure des termes croisés ou des termes de réactivité. De nombreux champs de force différents ont été développés au cours des dernières décennies, parmi lesquels certains ont été conçus pour simuler les interfaces liquide / solide telles que OPLS (Jorgensen et al., 1996) ou COMPASS (Sun, 1998). La plupart des champs de force ont été développés sur la base de calculs *ab initio*, utilisés pour déterminer les paramètres agissant sur chaque terme. Le choix du champ de force doit être adapté au système modélisé, car chaque champ de force présente des forces et des faiblesses particulières, en fonction du paramétrage. Cependant, la plupart des champs de force n'incluent aucun terme pour la réactivité, c'est-à-dire la création ou la destruction d'une liaison chimique. Cette réactivité chimique ne peut pas être décrite avec précision par de simples modèles FF car ils résultent de processus électroniques (Evans et al., 2017). Cependant, les simulations CMD fournissent une description relativement précise des phénomènes de physisorption, qui représentent une partie importante des mécanismes moléculaires impliqués dans le processus de flottation. De plus, les champs de force réactifs tels que le ReaxFF (van Duin et al., 2001) ont été développés au cours des dernières décennies pour inclure la réactivité chimique. Ils sont basés sur des calculs *ab initio* de haute précision et permettent la formation / rupture de liaisons sur un nombre restreint d'éléments chimiques pour le moment. (van Duin et al., 2001). Globalement, les simulations CMD peuvent être exécutées sur des systèmes contenant des millions d'atomes (Freddolino et al., 2006; Kadau et al., 2006; Klepeis et al., 2009; Schulz et al., 2009; González, 2011; Evans et al., 2015, 2017) avec des temps simulés atteignant l'ordre de de la microseconde, ce qui permet d'étudier des propriétés macroscopiques telles que la diffusion de molécules en phase liquide.

b) Simulations de dynamique moléculaire ab initio (AIMD)

Les forces externes agissant sur les particules peuvent être déterminées par un calcul DFT puisque l'énergie totale du système peut être facilement mise en relation avec les forces totales. Cela permet de réaliser une simulation MD à température finie avec un calcul DFT pour chaque pas de temps. Cependant, le calcul de chimie quantique réalisé à chaque pas de temps limite considérablement la taille du système (Kühne, 2014). De nos jours, les simulations AIMD sont l'une des méthodes les plus puissantes de détermination de l'énergie et de la structure, car elles associent la grande précision de la DFT et le contrôle de la température / pression des simulations de dynamique moléculaire. Étant donné que les électrons sont inclus, les liaisons chimiques peuvent se briser et se former, ce qui permet d'étudier les processus moléculaires de réactivité chimique. Aujourd'hui, avec le développement du HPC, les simulations AIMD peuvent atteindre des temps de simulation totaux de 100 à 200 ps pour des systèmes contenant jusqu'à 500 atomes avec une précision et des coûts de calcul acceptables. Cela permet de travailler avec des solvants explicites si les cellules considérées et la ou les molécules adsorbées sont suffisamment petites. Comme toutes les méthodes de modélisation moléculaire, les simulations AIMD déterminent l'énergie totale du système et permettent donc de calculer les énergies d'adsorption à température finie. Ceci est généralement effectué en faisant la moyenne de l'énergie interne de chaque système (surface seule, molécule seule et surface avec la molécule adsorbée) sur des temps de simulation totaux de 100 ps, en éliminant toutefois les 10 premiers ps de simulations, qui sont considérés comme une période de thermalisation.

5.3. Méthodes générales de modélisation de l'adsorption liquide / solide

5.3.1. Surfaces exposées

Avant le processus de flottation, une étape de réduction de la taille est effectuée pour permettre le transport de particules minérales par des bulles d'air. Ces étapes de broyage et de broyage clivent les liens existants entre les cations et les anions dans le minéral et génèrent de nouvelles surfaces minérales. Les minéraux sont clivés selon leurs plans de clivage habituels, bien décrits dans la littérature, qui correspondent aux surfaces ayant l'énergie de surface la plus faible, c'est-à-dire la plus faible densité de surface de liaisons rompues (Whittaker, 1982; Gao et al., 2014) . Par conséquent, une étude complète doit être réalisée pour examiner les surfaces les plus exposées pour chaque minéral, car tous les processus d'adsorption impliqueront ces surfaces (Gao et al., 2012; Hu et al., 2012; Gao et al., 2017, 2019). Cette étude nécessite un calcul précis de l'énergie de création de chaque surface et est généralement effectuée par des méthodes DFT ou HF.

En pratique, différentes surfaces doivent être générées à partir d'un bulk préalablement relaxé par les méthodes premiers principes (DFT ou HF), y compris les plans de clivage courants qui sont généralement bien décrits dans le domaine de la cristallographie. Ensuite, les différentes surfaces générées doivent être relaxées et l'énergie de surface (en J.m^{-2}) est calculée ainsi:

$$E_{surf} = \frac{E_{slab} + \frac{N_{slab}}{N_{bulk}} * E_{bulk}}{2A} \quad (5)$$

Où E_{slab} et E_{bulk} sont les énergies de la cellule contenant le slab et de la cellule contenant le bulk, respectivement, N_{slab} et N_{bulk} sont le nombre d'atomes contenus dans le slab et le bulk, respectivement, et A est la surface du slab.

Après les étapes de broyage / concassage, l'exposition en surface suit une loi de probabilité qui peut être liée aux différences d'énergie de surface entre toutes les surfaces. Cependant, pour le moment, la modélisation moléculaire de l'adsorption des réactifs de flottation ne peut pas être effectuée sur un trop grand nombre de surfaces différentes car cela entraînerait des coûts de calcul élevé. Par conséquent, une évaluation doit être effectuée sur la ou les principales surfaces exposées qui sont sélectionnées pour les études d'adsorption suivantes. La détermination du comportement de surface devrait constituer le premier travail à effectuer: par exemple, des études ab initio ont confirmé avec succès que la surface (104) est la plus exposée à la calcite (CaCO_3) (Gao et al., 2012, 2017), la (001) et la (112) pour la scheelite (CaWO_4) (Cooper and de Leeuw, 2003; Gao et al., 2013), et la (001) et la (210) pour la barite (BaSO_4) (Bittarello et al., 2018).

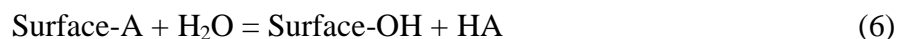
5.3.2. Hydratation

Le processus de flottation et, la plupart du temps, l'étape de broyage préalable sont réalisés dans des conditions aqueuses. Cela induit que les surfaces générées pendant l'étape de broyage sont exposées aux molécules d'eau avant d'être en contact avec les réactifs de flottation. Par conséquent, ces dernières, lorsqu'elles sont ajoutées à la pulpe, interagissent avec des surfaces hydratées, c'est-à-dire des surfaces sur lesquelles des molécules d'eau sont déjà adsorbées. Par conséquent, la modélisation moléculaire de l'adsorption des réactifs de flottation doit être précédée d'une étude approfondie des mécanismes d'hydratation de surface. Globalement, plusieurs mécanismes moléculaires sont en jeu à l'interface minéral / eau:

1. Adsorption d'eau moléculaire
2. Adsorption dissociative de l'eau, conduisant à une hydroxylation des cations de surface
3. Substitution d'un anion de surface par un groupe hydroxyle (HO^-)

4. Influence de la surface sur plusieurs couches d'eau à l'interface

Pour les mécanismes 1 et 2, l'énergie d'adsorption d'une molécule d'eau isolée doit être calculée et comparée à l'énergie d'adsorption d'une molécule d'eau dissociée, où l'atome H est lié sur un anion de surface, tandis que le groupe OH est placé sur un cation de surface. Le point 3 doit être étudié en considérant la réaction suivante, A étant l'anion de surface:



Les 4 systèmes doivent être relaxés et leur énergies calculées, additionnés pour chaque membre de l'équation (gauche et droite) et comparés les uns aux autres pour évaluer la préférence de la substitution anionique. Enfin, il convient d'étudier le point 4 en augmentant la couverture de surface: à partir d'une molécule d'eau isolée, il faut ajouter séquentiellement des molécules d'eau pour atteindre une couverture de 100% avant d'ajouter une deuxième et une troisième couche de molécules d'eau. La dernière étape consiste à réaliser une simulation avec une cellule pleine de molécules d'eau avec une densité calculée de $1 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Les 4 mécanismes d'hydratation possibles mentionnés ci-dessus peuvent être étudiés à 0 K ou à une température finie en utilisant la DFT (statique ou dynamique). De plus, les points 1 et 4 ne peuvent être abordés par des simulations CMD car ils n'impliquent aucune réactivité (création / rupture de liaison). Les mécanismes d'hydratation de surfaces de minéraux très répandus ont fait l'objet d'études approfondies au cours des quinze dernières années par des simulations atomistiques. Divers sulfures ont été étudiés par calculs DFT (M. Badawi et al., 2011b; J. Chen et al., 2014; Haider et al., 2014; Long et al., 2016b; Li et al., 2019) pour apporter de la clarté dans les mécanismes d'hydratation, principalement accompagnés de phénomènes d'oxydation. En outre, les oxydes minéraux ont fait l'objet de recherches approfondies car ils représentent une source importante de produits minéraux non métalliques. Les mécanismes d'hydratation des carbonates de calcium / magnésium ont été décrits par des simulations CMD (Perry et al., 2007; Wolthers et al., 2012; Fenter et al., 2013), by the HF method (Villegas-Jiménez et al., 2009), et surtout par des calculs DFT (de Leeuw and Parker, 1997, 1998; Escamilla-Roa et al., 2013; Lopez-Berganza et al., 2015; Goverapet Srinivasan et al., 2017) incluant des simulations AIMD également (Ghatee and Koleini, 2017). D'autres sels peu solubles ont également été étudiés en profondeur par des simulations atomistiques afin de prendre en compte des surfaces hydratées pour l'adsorption de réactifs de flottation, telles que la scheelite (Cooper and de Leeuw, 2003; de Leeuw and Cooper, 2003a), la fluorite (CaF_2) (De Leeuw et al., 2000; Khatib et al., 2016; Foucaud et al., 2018a), l'apatite [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$] (Zahn and Hochrein, 2003; Pareek et al., 2008, 2009; Ulian et al., 2018), et des minéraux contenant des terres rares (Srinivasan et al., 2016; Goverapet Srinivasan et al., 2017, 2017; Stack et al., 2018). Des oxydes / hydroxydes métalliques tels que le rutile (TiO_2) (Heydari et al., 2019), la manganite [$\text{MnO}(\text{OH})$] (Xia et al., 2007), le corundum (Al_2O_3) (Janeček et al., 2014), les pyrochlores (Bjørheim et al., 2012), la goethite

[FeO(OH)] (Aquino et al., 2007; de Leeuw and Cooper, 2007; Y. Chen et al., 2017), et l'hématite (Fe₂O₃) (de Leeuw and Cooper, 2007; Sidi M.O. Souvi et al., 2013) ont également été étudiés car ils sont connus pour former des espèces hydroxylées à leur surface en présence de molécules d'eau. En particulier, certaines surfaces peuvent être hydroxylées et hydratées en même temps, avec des terminaisons spécifiques (Sidi M.O. Souvi et al., 2017). Le même phénomène se produit pour les silicates ayant diverses structures cristallographiques, qui constituent les minéraux les plus communs de la gangue dans les minerais. Par conséquent, leur prise en compte dans les études atomistiques permettrait de mieux les rejeter en optimisant les réactifs de flottation. Les mécanismes d'hydratation de nombreux silicates, par exemple l'olivine (Kerisit et al., 2013; Prigiobbe et al., 2013; Liu et al., 2019) ou les phyllosilicates (Wang et al., 2005; Wungu et al., 2012; Peng et al., 2016), ont été étudiés avec cependant un grand nombre d'études axées sur le quartz (SiO₂) (Rignanese et al., 2004; Du and de Leeuw, 2006; Skelton et al., 2011; Wang et al., 2018).

Nous nous sommes intéressés à décrire l'hydratation de la surface (111) de la fluorite. Les mécanismes ont été étudiés à 0 K (DFT) puis à 300 K par dynamique moléculaire *ab initio*, depuis l'adsorption d'une molécule d'eau jusqu'à la présence d'une centaine de molécule d'eau sur la surface (Figure 49). Ces calculs ont mis en évidence que l'hydratation de la surface se fait par adsorption de molécules d'eau sous forme moléculaire sur les atomes de calcium de la surface du minéral. Au sein de la molécule adsorbée, un des atomes d'hydrogène pointe vers le vide alors que l'autre se rapproche d'un atome de fluor de la surface pour établir une liaison hydrogène. L'hydratation totale de la surface a été étudiée à 0 K et à 300 K. Les calculs à 300 K ont prouvé que seulement la moitié des atomes de calcium établissent des liaisons avec les molécules d'eau ; les autres restent inoccupés. Globalement, la configuration la plus stable est celle où les molécules d'eau sont liées entre elles par des liaisons hydrogène, se rapprochant de la géométrie des « clusters » d'eau largement décrits dans la littérature (Figure 49). Cela induit que la structure de l'eau au voisinage de la surface doit être détruite afin que d'autres molécules, comme des acides carboxyliques, puissent approcher la surface. **L'article correspondant à ce travail a été choisi pour la première de couverture du numéro 26, volume 122 du 05/07/2018 de Journal of Physical Chemistry B (Foucaud et al., 2018a). Il a également fait l'objet d'une brève INSU du CNRS.**

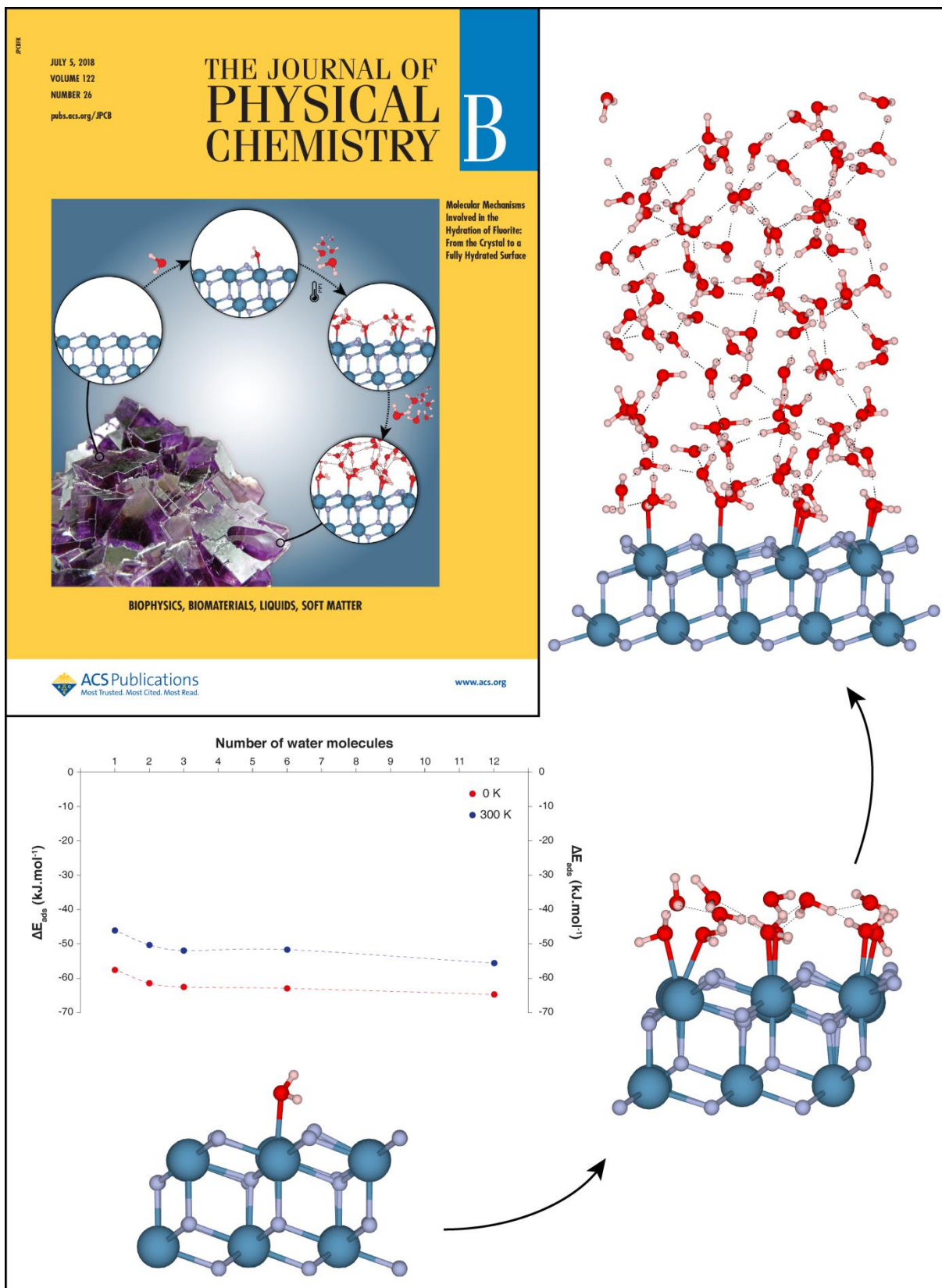


Figure 49 : Mécanismes d'hydratation de la surface (111) de la fluorite : énergie d'interaction de l'eau en fonction de la couverture en surface à 0 et 300 K, et clichés de simulations AIMD pour différentes couvertures en eau. Adapté de (Foucaud et al., 2018a).

Il est intéressant de noter que Skelton et ses collaborateurs ont comparé différents champs de force pour les simulations CMD, pour finalement utiliser des calculs AIMD pour en construire un en comparant la structure de l'eau à proximité de la surface du quartz avec des données expérimentales (Skelton et al., 2011). Parallèlement à l'hydratation, les interactions entre les électrolytes en phase aqueuse et les surfaces minérales peuvent être décrites par des méthodes de modélisation moléculaire, principalement pour étudier l'effet déprimant ou activateur de certains ions, tels que les anions phosphates (Ahmed et al., 2019), les cations métalliques (Liu et al., 2014; Sarvaramini et al., 2016b; Liu et al., 2019), et les cations alcalins et alcalino-terreux (Sakuma et al., 2011; Pfeiffer-Laplaud and Gageot, 2016; Guichen et al., 2018). Globalement, une détermination précise de l'état d'hydratation d'un minéral est une condition préalable essentielle à l'étude de l'adsorption de réactifs sur une surface réaliste.

5.3.3. Adsorption des réactifs de flottation

a) Sur les minéraux sulfurés

Considérant leur grande importance pour fournir les métaux de base (cuivre, zinc, plomb...), les minéraux sulfurés [pyrite (FeS_2), chalcopirite (CuFeS_2), sphalérite (ZnS), galène (PbS),...] ont été parmi les premiers minéraux étudiés par des simulations atomistiques pour mieux comprendre les mécanismes moléculaires à la base de la flottation. Plusieurs chercheurs ont utilisé des calculs DFT pour étudier les mécanismes d'oxydation de surface de minéraux sulfurés (J. Chen et al., 2017; Chen and Chen, 2010; W. Sun et al., 2004; Xiong et al., 2018) puisque les réactions d'oxydation sont connues pour affecter l'adsorption du collecteur (Figure 49). La plupart d'entre eux ont associé la DFT à des techniques expérimentales spectroscopiques et autres afin de tirer des enseignements de la modélisation moléculaire *ab initio* ou de valider les modèles développés. Ainsi, l'adsorption des collecteurs les plus couramment utilisés pour les sulfures (xanthates, thiophosphate, carbamate...) a été étudiée par DFT pour la pyrite (Hung et al., 2003, 2004), pour la galène (J.-H. Chen et al., 2014; Long et al., 2016b), la chalcopirite (Jiao et al., 2015; Zhao et al., 2016; Ma et al., 2017; Sarvaramini and Larachi, 2017), et la sphalérite ZnS (Liu et al., 2013, 2014; Jiao et al., 2015; Long et al., 2016a; Sarvaramini et al., 2016b; J. Liu et al., 2018) avec quelques préoccupations sur l'activation des sulfures par des ions métalliques tels que Pb^{2+} (Sarvaramini et al., 2016b) ou Cu^{2+} pour la sphalérite (Liu et al., 2014). Étant donné que tous les collecteurs de sulfures sont anioniques, l'utilisation de la DFT est obligatoire pour décrire avec précision la liaison chimique entre les cations de surface et les anions (O ou S) des collecteurs. De plus, la faible différence d'électronégativité existant entre le soufre et les cations compris dans les sulfures (Cu, Fe, Pb, Zn, Ni...) induit une composante fortement covalente dans leurs liaisons chimiques, ce qui rend obligatoire l'utilisation de la DFT pour de tels systèmes.

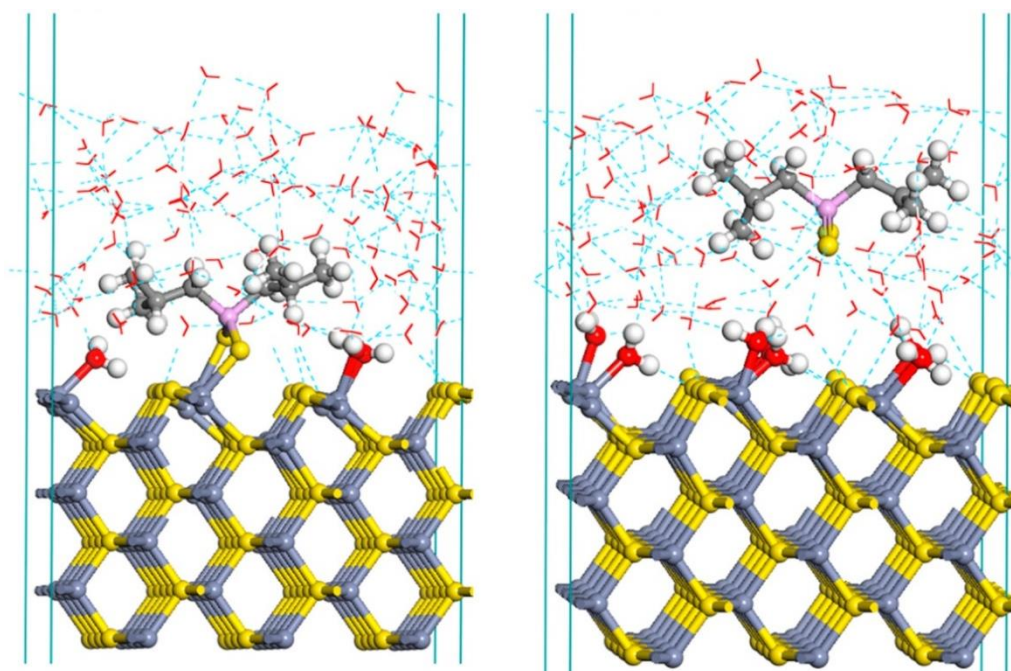


Figure 50 : Adsorption de dithiophosphate de diisobutyle solvaté sur la surface de la sphalérite: configuration adsorbée la plus stable (à gauche), collecteur solvaté non adsorbé (à droite).

Adapté de (Sarvaramini *et al.*, 2016b).

b) Sur les minéraux silicatés

Il existe peu d'études sur l'adsorption de réactifs de flottation sur des silicates, car ces derniers sont généralement des minéraux de la gangue qui doivent être rejetés et ne doivent donc pas être recueillis en flottation. Cependant, des procédés de flottation inverse, dans lesquels les silicates sont collectés, ont été de plus en plus utilisés au cours des dernières décennies pour purifier le concentré métallique final après la séparation principale, par exemple pour les minerais de fer (Araujo *et al.*, 2005; Veloso *et al.*, 2018). Ainsi, l'adsorption de collecteurs cationiques, principalement des amines, sur du quartz a été étudiée par des simulations CMD et DFT (Huang *et al.*, 2014; Rath *et al.*, 2014a; Liu *et al.*, 2015) qui ont révélé des résultats conformes aux données expérimentales générées (tests de flottation et résultats de microcalorimétrie). L'efficacité de nouvelles formulations telles que les dérivés d'éther et d'ester d'amines aliphatiques primaires pourrait être étudiée, prédite et discutée sur la base de calculs DFT (Rath *et al.*, 2014a). De plus, certains silicates sont collectés en flottation car ils représentent soit un minéral métallifère, soit un minéral industriel. Par conséquent, l'adsorption d'amines sur de tels minéraux a été étudiée par calcul DFT, par exemple sur la muscovite (Xu *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2014) ou la kaolinite (Xia *et al.*, 2009). De plus, l'adsorption de collecteurs anioniques, principalement des acides gras, a été étudiée par modélisation moléculaire sur du quartz (Li *et al.*, 2017) qui a pu être activé par des cations alcalino-terreux (Guichen *et al.*, 2018), mais surtout pour divers silicates précieux

ayant une affinité significative pour les acides gras tels que les feldspaths (Xu et al., 2017a, 2017b), ou le spodumène (Fushun et al., 2014; He et al., 2014; Yu et al., 2015; Xu et al., 2017a; Zhu et al., 2018). Les silicates étant généralement des minéraux de gangue, la modélisation moléculaire de l'adsorption des déprimants sur leurs surfaces serait intéressante à étudier par DFT mais une seule étude dans ce sens a été reportée (Han et al., 2016a).

c) Sur les minéraux oxydes et fluorés

Des simulations atomistiques ont également permis d'étudier de manière approfondie les minéraux oxydes afin de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption des réactifs de flottation. Comme pour les sulfures, les collecteurs anioniques sont largement utilisés pour les oxydes et nécessitent l'utilisation de la DFT pour décrire correctement la chimisorption (Yann Foucaud et al., 2019), bien que le composant covalent soit plus faible pour les oxydes: à l'exception des silicates, la plupart d'entre eux incluent des éléments alcalins, alcalino-terreux ou des terres rares comme cations, qui présentent une différence d'électronégativité plus élevée avec l'oxygène que les métaux de transition et le soufre. Sinon, les collecteurs anioniques peuvent être étudiés sous leur forme neutre, c'est-à-dire protonée, pour éviter le problème de la réactivité. Dans ce cas, les chercheurs ont démontré qu'il se produisait une physisorption, basée sur des interactions électrostatiques entre le groupe polaire du collecteur et le cation de surface. En fait, l'un des principaux inconvénients des codes périodiques DFT est que le système doit être électriquement neutre, ce qui signifie qu'il faut ajouter au système un électron supplémentaire ou un contre-ion qui donnera un électron au réactif anionique.

L'adsorption de collecteurs anioniques a principalement été étudiée sur des sels minéraux semi-solubles, car ils constituent des sources pour certaines matières premières critiques. Par exemple, des chercheurs ont étudié les mécanismes d'adsorption de collecteurs anioniques, principalement des carboxylates et des hydroxamates, par DFT sur des minéraux de terres rares (Sarvaramini et al., 2016a; Espiritu et al., 2018, 2019), sur la scheelite (Cooper and de Leeuw, 2004; Zhao et al., 2013; Yin et al., 2015), la cassiterite (SnO_2) (Gong et al., 2017; Liu et al., 2017; Tian et al., 2018), l'apatite (Mkhonto et al., 2006; Xie et al., 2018), l'hématite (Chernyshova et al., 2011; Rath et al., 2014b), et la fluorite (de Leeuw and Cooper, 2003b; Foucaud et al., 2018b). De plus, des simulations AIMD peuvent être effectuées pour évaluer l'influence de la température sur les mécanismes d'adsorption (longueurs et angles de liaison, configuration stérique des molécules, énergie d'adsorption, géométrie d'adsorption...).

Nous avons étudié par DFT l'adsorption d'acides carboxyliques et de carboxylates de structure moléculaire différente sur la surface (111) de la fluorite, avec une correction des énergies de dispersion (Foucaud et al., 2018b). Dans le cas de l'acide méthanoïque, l'adsorption se fait sous forme moléculaire : la molécule s'adsorbe sur un atome de calcium

en surface avec une énergie de $-78,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Le carboxylate correspondant s'adsorbe avec deux configurations possibles (Figure 51): la géométrie « double-monodentate » et la « simple-monodentate ». La première est thermodynamiquement favorisée de 60 kJ.mol^{-1} par rapport à la seconde.

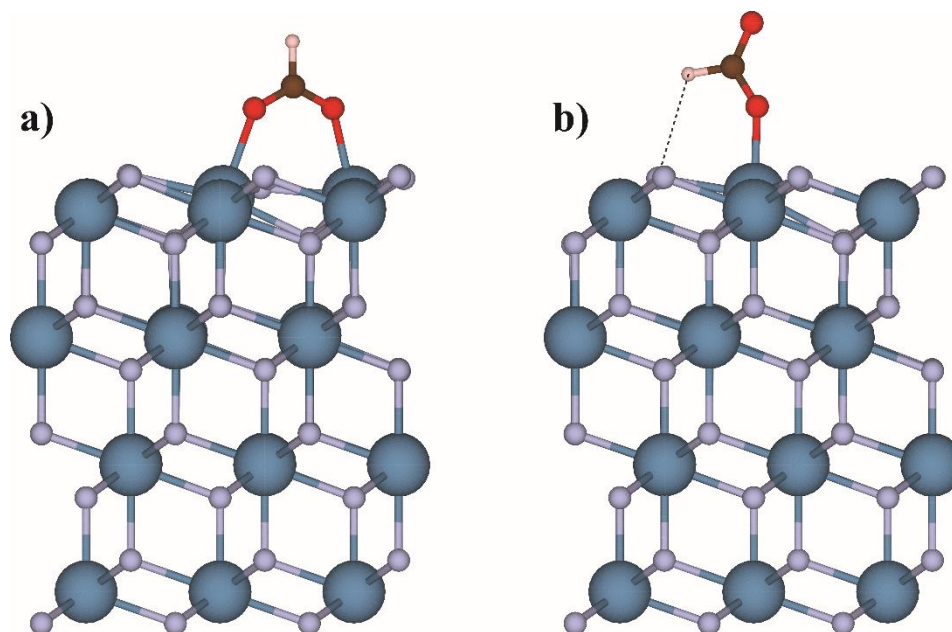


Figure 51 : Les deux configurations possibles pour l'adsorption d'une molécule de méthanoate sur la surface (111) de la fluorite, après la relaxation DFT; a) adsorption en double-monodentate; b) adsorption en simple-monodentate. La ligne en pointillés représente une liaison H.

A $T = 0 \text{ K}$, la longueur de la chaîne n'affecte pas la géométrie du groupement carboxyle mais elle influe fortement sur la géométrie globale de la molécule lors de l'adsorption sur la fluorite : l'adsorption « à plat », c'est-à-dire quand la molécule est parallèle à la surface, est favorisée quand le nombre d'atomes de carbone est supérieur ou égal à 6, à cause des forces de dispersion qui deviennent plus élevées (Figure 52). Les mêmes tendances sont observées à $T = 300 \text{ K}$.

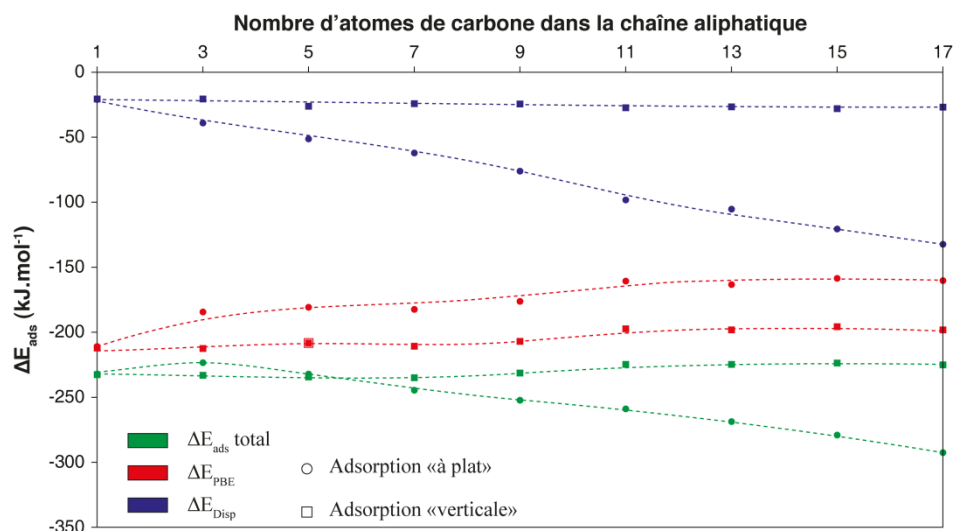


Figure 52 : Évolution de l'énergie totale d'adsorption (PBE+D2) et de ses composantes PBE et dispersive en fonction du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne aliphatique pour les adsorptions verticales et à plat de carboxylates. 1 carbone signifie la molécule d'éthanoate, et 4 signifie la molécule de butanoate.

Ainsi, une molécule d'octanoate s'adsorberait à plat sur la surface de fluorite dans le vide (Figure 53). Cependant, quand la molécule est en conditions hydratées, la chaîne se replie sur elle-même afin de réduire ses interactions avec l'eau (Figure 53). Le groupement carboxyle s'adsorbe en configuration « simple-monodentate ». Dans l'eau, la longueur de la chaîne n'influe plus sur les énergies d'adsorption, l'adsorption « verticale » est toujours favorisée. Ainsi, nous avons signalé que les acides gras ne s'absorbent pas sous la même configuration géométrique dans les simulations « statiques » DFT et AIMD (300 K). Globalement, ces résultats sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature et contribuent à améliorer la compréhension globale de l'adsorption des acides gras sur la fluorite et, plus généralement, sur les minéraux. Ce travail a fait l'objet d'un article publié en décembre 2018 dans J. Phys. Chem B (Foucaud et al., 2018b).

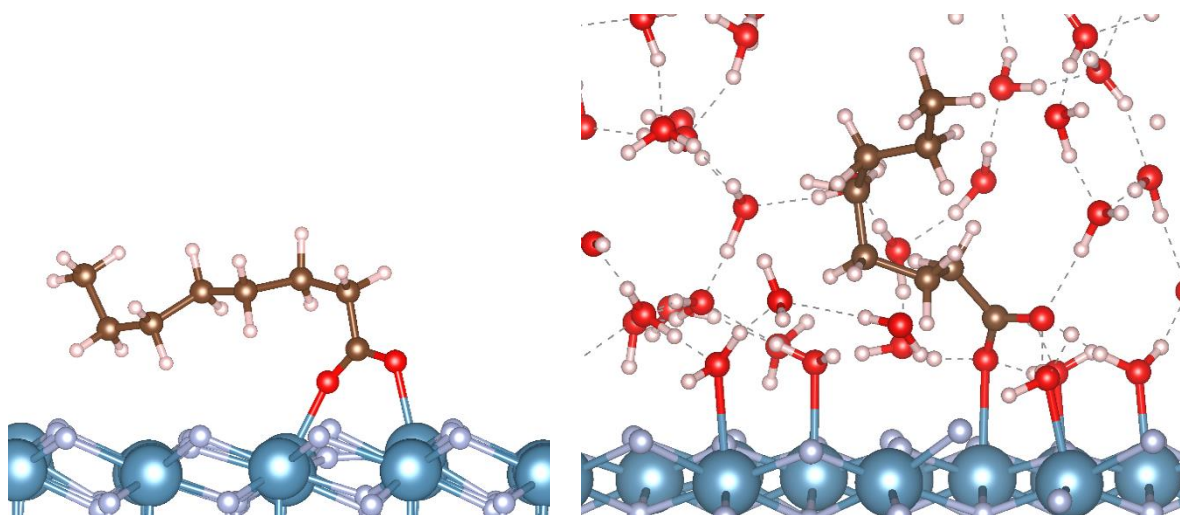


Figure 53 : Clichés de simulations AIMD (300 K) présentant les différences de configuration de la tête polaire et de la chaîne non polaire d'une molécule d'octanoate entre l'adsorption dans le vide (à gauche) et dans des molécules d'eau explicites (à droite). Adapté de (*Foucaud et al., 2018b*).

Afin de valider les modèles établis pour l'adsorption des acides carboxyliques sur la surface de la fluorite, des calculs en DFPT (Density Functional Perturbed Theory) sont en cours de réalisation. Ils permettent de simuler le spectre infrarouge d'une géométrie donnée et préalablement relaxée. Les deux modes d'adsorptions possibles pour les acides carboxyliques, trouvés ci-dessus, correspondent respectivement à deux des trois pics caractéristiques de l'adsorption des acides gras sur la fluorite, largement décrits dans la littérature. En mode « simple-monodentate », le pic correspondant à la vibration antisymétrique du groupement COO^- est situé à 1537 cm^{-1} alors qu'il est situé à 1575 cm^{-1} dans la configuration « double-monodentate ». Le troisième pic caractéristique est situé à 1558 cm^{-1} . Selon certains auteurs, il pourrait correspondre à l'adsorption des sels de carboxylates directement sur la surface. Des investigations plus profondes sont donc nécessaires afin de comprendre précisément les différents modes d'adsorption des carboxylates sur les surfaces des minéraux calciques et de les corrélés avec leur signature en spectroscopie infrarouge.

5.4. Les effets synergiques en flottation: exemple d'un couplage entre AIMD et spectroscopies de surface

5.4.1. Introduction

Avec une consommation mondiale annuelle estimée à 4 Mt en 1990 (Lagaly et al., 2000), les silicates alcalins sont parmi les réactifs inorganiques les plus utilisés dans le monde. Ces réactifs respectueux de l'environnement ont fait l'objet d'études approfondies au cours des dernières décennies (Pedone et al., 2007; Nakamura and Ogawa, 2012; Chien et al., 2016; Alotaibi et al., 2017; Baral et al., 2017) car ils servent couramment de base à la production d'une large gamme de matériaux contenant de la silice (Kahlenberg, 2010; Lagaly et al., 2000; Shelby, 2005). En outre, leurs propriétés intéressantes induisent un large éventail d'applications industrielles comme additifs, détergents, adhésifs, revêtements de surface et pour le traitement de l'eau (Shelby, 2005; Swenson and Adams, 2003). Le silicate de sodium est l'un des réactifs les plus couramment utilisés dans le procédé de flottation, où il joue deux rôles essentiels, induit par les propriétés susmentionnées. Premièrement, il augmente l'efficacité du processus de flottation car il empêche le revêtement / l'agrégation de dépôts visqueux en diminuant les interactions particule-particule. Deuxièmement, en raison de sa forte affinité pour les minéraux de gangue, principalement les silicates, il s'adsorbe sur leurs surfaces et empêche l'adsorption du collecteur en les maintenant hydrophiles. Par conséquent, le Na_2SiO_3 est couramment utilisé pour extraire par flottation des terres rares (Filippov et al., 2016) le zinc (Ejtemaei et al., 2012) le fer (Rao et al., 2011) la scheelite (CaWO_4), (Filippov et al., 2018; Y. Foucaud et al., 2019; Kupka and Rudolph, 2018; Yang, 2018) la fluorite (CaF_2), (Song et al., 2006; Zhou et al., 2013) l'apatite [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$], (Qi et al., 1993; Sis and Chander, 2003) et beaucoup d'autres minéraux.

Pendant des décennies, des chercheurs du monde entier ont étudié le comportement de Na_2SiO_3 dans des solutions aqueuses. On suppose qu'il se dissocie en tétraèdres de silice (SiO_4) qui peuvent être sous la forme de SiO_4^{4-} , $\text{SiO}_3(\text{OH})^{3-}$, $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$, $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, et $\text{Si}(\text{OH})_4$, selon le pH de la solution et la concentration en silice totale (Bass and Turner, 1997; Halasz et al., 2007; Marinakis and Shergold, 1985a). De plus, certains auteurs ont démontré que les tétraèdres de silice peuvent polymériser, également en fonction du pH, de la concentration en silice totale et du rapport $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$, un rapport élevé induisant un degré de polymérisation élevé (Dimas et al., 2009; Lentz, 1964; Nordström et al., 2011). Pour des solutions diluées ($\sim 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et pour des rapports $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ faibles à modérés typiques de ceux utilisés en flottation, les principales espèces de Na_2SiO_3 sont $\text{Si}(\text{OH})_4$ pour $\text{pH} < 9.4$, $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ pour $9.4 < \text{pH} < 12.6$, et $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ pour $\text{pH} > 12.6$ (Han et al., 2016b). En outre, on suppose que la réaction de polymérisation dépend fortement des concentrations en $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ et $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ dans la solution (Roller and Ervin, 1940). Pour limiter les coûts d'exploitation, la plupart des processus de flottation sont effectués à un pH compris entre 7 et

11, ce qui signifie que les monomères de silice sont prédominants, à la fois sous la forme de Si(OH)_4 et de SiO(OH)_3^- .

Par ailleurs, certains auteurs ont mis en évidence de puissants effets synergiques lorsque Na_2SiO_3 est utilisé dans des pulpes de flottation où le pH avait été préalablement contrôlé par introduction de carbonate de sodium (Na_2CO_3) (Filippov et al., 2018; Kupka and Rudolph, 2018; Y. Foucaud et al., 2019; Agar, 1984). En d'autres termes, l'ajout préalable de Na_2CO_3 induit une efficacité plus élevée de Na_2SiO_3 en termes de dépression des minéraux de gangue, ce qui permet une meilleure sélectivité de flottation et, par conséquent, des teneurs en métaux plus élevées dans les concentrés de flottation (Figure 54).

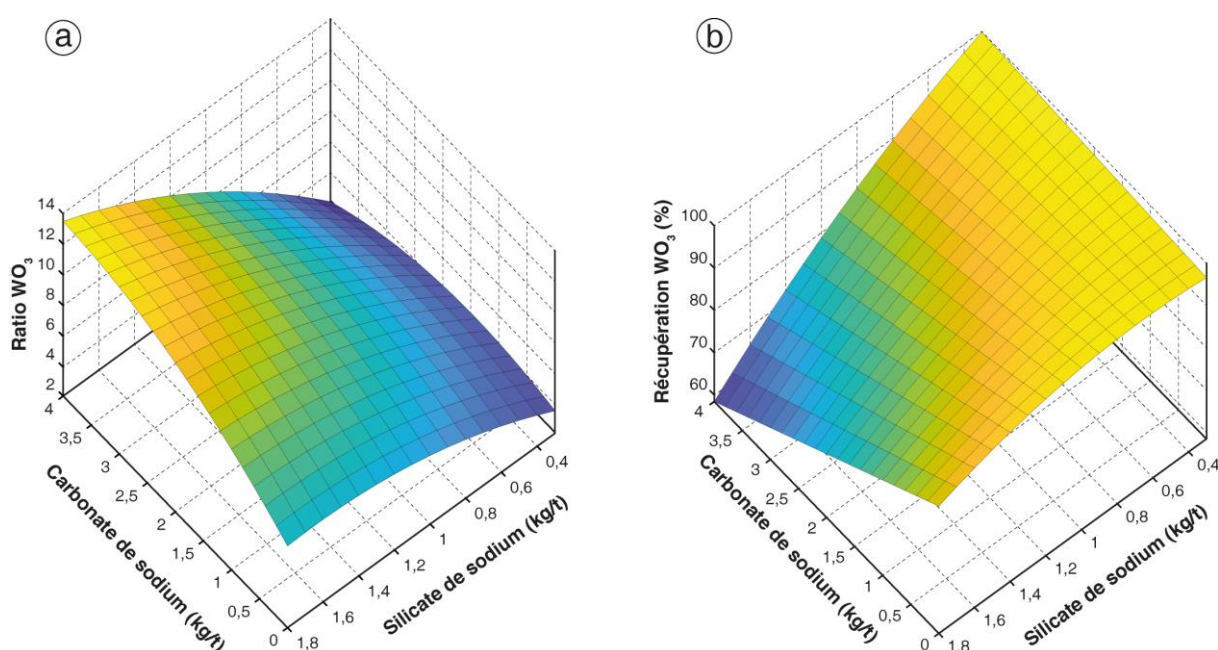


Figure 54 : Surfaces de réponse exprimant le facteur d'enrichissement en WO_3 (gauche) et la récupération en WO_3 (droite) en fonction des dosages des deux déprimants utilisés pour la flottation. Les couleurs illustrent les valeurs de la variable sur l'axe vertical. Adapté de (Y. Foucaud et al., 2019).

À l'heure actuelle, très peu d'études ont été menées sur le système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ en flottation et les effets synergiques dus à la combinaison de réactifs sont encore mal compris, ce qui rend impossible leur dosage précis dans différents processus industriels. Certains auteurs ont étudié avec succès la réactivité de surface et les adsorptions / réactions synergiques par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (Ogawa et al., 2014; Li et al., 2018; X. Liu et al., 2018; Zhou et al., 2019), par spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS) (Piš et al., 2019; Lovat et al., 2019; Shen et al., 2012), ou par dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD) (Ogawa et al., 2014; Kristoffersen et al., 2018; Foucaud et al., 2018b), avec parfois des couplages entre les techniques susmentionnées.

Dans la présente étude, nous utilisons une combinaison de simulations AIMD, de spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier à réflectance diffuse (DRIFTS) et XPS afin de mieux comprendre les mécanismes moléculaires impliqués dans l'adsorption de Na_2SiO_3 sur des surfaces nues et préalablement traitées avec Na_2CO_3 . La fluorite (CaF_2), un minéral cubique simple contenant du calcium, a été choisie pour cette étude car elle est considérée comme un archétype des minéraux pouvant être inhibés par Na_2SiO_3 .

5.4.2. Méthodes

a) Matériaux et réactifs

Les études spectroscopiques ont été menées sur du minerai de CaF_2 pur du Mexique. Des analyses chimiques ont été effectuées en utilisant la spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) pour les éléments majeurs et l'électrode sensible aux ions (ISE) pour le fluor (Tableau 10). Les réactifs utilisés (Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 , and NaOH) ont été fournis par Aldrich.

Tableau 10: Eléments principaux dans CaF_2 pur identifiés dans cette étude (ICP-AES et ISE).

Ca (%)	P (%)	Si (%)	Mg (%)	Al (%)	Fe (%)	Na (%)	K (%)	Ti (%)	Mn (%)	F (%)	L.O.I. (%)	Total (%)
50.06	<LD	1.26	<LD	0.03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	44.59	2.36	98.30

b) Spectroscopies

Chaque essai a été réalisé avec 0,5 g de fraction de $-40+20 \mu\text{m}$ de CaF_2 pur. Pour l'échantillon témoin, c'est-à-dire sans addition de réactif, CaF_2 a été traité dans 5 mL d'eau distillée ($R = 18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) à pH 10 pendant 15 min. Pour les autres tests, chaque réactif (Na_2CO_3 et Na_2SiO_3) a été préparé en solution aqueuse avec de l'eau distillée à pH 10, avant l'étape de conditionnement. Lorsque les réactifs ont été utilisés seuls, le minéral a été traité dans 5 ml de la solution de réactif pendant 15 min. Après l'étape de conditionnement, l'échantillon a été filtré à l'aide d'un papier filtre et rincé trois fois avec de l'eau distillée. Lorsque les réactifs ont été utilisés en combinaison, ils ont été ajoutés de manière séquentielle: le minéral a d'abord été conditionné dans 5 ml de solution de Na_2CO_3 pendant 15 min et la solution de conditionnement a été éliminée. Ensuite, l'échantillon a été lavé trois fois avec de l'eau distillée et conditionné avec 5 ml de la solution de Na_2SiO_3 pendant 15 min. La même procédure de séparation et de lavage solide / liquide a été appliquée à la fin de la phase de conditionnement. Le pH a été ajusté à 10 pour la préparation de la solution et pendant l'étape de conditionnement en ajoutant des solutions de NaOH 0,1 M ou de HCl .

Des analyses FTIR ont été effectuées avec la méthode de réflectance diffuse afin de maximiser le signal de surface. Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker IFS 55 équipé d'un détecteur à large bande de mercure-cadmium-tellurure (MCT) refroidi à l'azote et associé à un accessoire à réflectance diffuse (Harrick Corporation). Les spectres IR ont été acquis dans le domaine de l'infrarouge moyen entre 4000 cm^{-1} et 600 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1} . Les échantillons de minéraux secs ont été analysés sans dilution dans du bromure de potassium (KBr), utilisé comme référence.

Par ailleurs, les spectres XPS ont été acquis à l'aide d'un spectromètre à photoélectrons à rayons X Kratos Axis Ultra DLD, équipé d'une source de rayons X monochromatique Al $K\alpha$ ($1486,7\text{ eV}$) fonctionnant à 120 W (8 mA et 15 kV). Les spectres globaux ont été enregistrés avec une résolution de $1,0\text{ eV}$ et une énergie de passe de 160 eV , tandis que les spectres à haute résolution ont été acquis avec une résolution de $0,1\text{ eV}$ et une énergie de passe de 20 eV . Pour le carbone et l'oxygène, la résolution a été réduite à $0,05\text{ eV}$. Après l'acquisition, le carbone fortuit a été utilisé comme référence, l'énergie de liaison des liaisons C-C étant fixée à $284,6\text{ eV}$.

c) Simulations de dynamique moléculaire ab initio (AIMD)

Pour les simulations AIMD, une cellule cubique primitive de CaF_2 a été générée et totalement relaxée pour obtenir les paramètres de la maille $a = b = c = 5,46\text{ \AA}$. Puis, une surface (111) surface a été créée à partir du cristal relaxé étant donné que la surface (111) représente la surface la plus exposée de CaF_2 (de Leeuw et al., 2000; Parks and Barker, 1977; Tasker, 1980). Une cellule contenant 72 atomes (24 Ca et 48 F) a été obtenue. Elle est constituée de 2 couches d'atomes de calcium et de 4 couches d'atomes de fluor comprenant un plan de 12 atomes de calcium en coordination 7 sur la surface (111). Pour éviter toute interaction indésirable due à la périodicité de la cellule, un vide de 10 \AA a été créé entre l'atome le plus élevé, y compris les molécules ajoutées, et la limite supérieure de la cellule suivant l'axe z. Pour tous les calculs, les trois couches d'atomes inférieures dans la cellule (1 couche d'atomes de calcium et 2 couches d'atomes de fluor) ont été gelées pour simuler les contraintes du cristal.

Les structures et les énergies totales des systèmes ont été déterminées par DFT (voir Chapitre II) avec le code VASP : PAW, PBE+D2, Γ -point, cut-off de 300 eV . Un thermostat Nosé-Hoover a été utilisé et la température a été fixée à 300 K . Le pas de temps était de 1 fs et, pour atteindre un temps de simulation total de 100 ps , $100\,000$ pas ont été réalisés.

Les énergies internes d'adsorption des espèces sur la surface de (111) fluorite ont été calculées en fonction de l'énergie moyenne de chaque système calculée pour les 90 dernières ps de la simulation, afin d'exclure une période de thermalisation de 10 ps . L'énergie totale d'adsorption interne a été calculée en faisant la différence entre l'énergie de la surface avec la

ou les molécules adsorbées et la somme des énergies de la surface isolée et de la ou des molécules isolées. La contribution de la dispersion à l'énergie totale d'adsorption a été calculée de manière similaire dans chaque cas.

5.4.3. Résultats

a) *Carbonatation de CaF₂ en présence de Na₂CO₃*

Le spectre DRIFTS de CaF₂ traité avec 5.10⁻² mol.L⁻¹ de Na₂CO₃ montre des bandes à 2492, 1775, 1650, 1439, 879, et 842 cm⁻¹ qui n'étaient pas présentes sur le spectre de CaF₂ conditionné dans l'eau uniquement (Figure 55 : a). Les bandes localisées à 2492, 1775, 1439, et 879 cm⁻¹ ont été attribuées à CO₃²⁻ que ce soit pour Na₂CO₃ ou CaCO₃ (Miller and Wilkins, 1952). La bande à 842 cm⁻¹ a été attribuée à NaHCO₃ ainsi que celle à 1650 cm⁻¹, qui chevauche la bande correspondant aux molécules d'eau, autour de 1620-1640 cm⁻¹ pour CaF₂ conditionné dans l'eau. Compte tenu de la faible intensité de la bande à 842 cm⁻¹, NaHCO₃ serait en minorité dans la couche adsorbée par rapport à CaCO₃ et/ou Na₂CO₃. Cependant, à pH 10, HCO₃⁻ est présent en même quantité que CO₃²⁻ dans la solution puisque le pKa de HCO₃⁻/CO₃²⁻ est de 10,2. On peut donc supposer que CO₃²⁻ est plus susceptible de s'adsorber sur la surface de CaF₂ que HCO₃⁻. Dans l'ensemble, les résultats DRIFTS n'ont pas permis de déterminer la nature de la couche de carbonate formée à la surface de CaF₂, compte tenu des quantités importantes de Na⁺ et de Ca²⁺ présentes en solution. En effet, certains auteurs ont démontré que la vitesse de dissolution de CaF₂ est significative, ce qui implique que l'équilibre thermodynamique est atteint en une heure seulement (Roche, 1973). Si on évalue le produit de solubilité à 7.10⁻¹¹ pour CaF₂ (Marinakakis and Shergold, 1985b), la quantité d'ions Ca²⁺ disponible en solution est suffisamment élevée pour former une couche de CaCO₃ sur la surface. Cependant, on peut supposer que la formation de la couche de carbonate est assez rapide et pourrait empêcher la dissolution des minéraux.

Pour confirmer les conclusions précédentes et mieux comprendre les mécanismes moléculaires impliqués dans la carbonatation de surface de CaF₂, une analyse XPS a été réalisée sur du CaF₂ conditionné dans de l'eau distillée, dans une solution de Na₂CO₃ à 5.10⁻² mol.L⁻¹, et aussi dans une solution de Na₂CO₃ à 5.10⁻³ mol.L⁻¹, à pH 10. Premièrement, pour le CaF₂ conditionné dans l'eau déminéralisée, le calcium, le fluor et l'oxygène ont été identifiés, ainsi que des éléments polluants tels que C, correspondant au carbone fortuit, et Si (3,0% at.), dont la présence avait déjà été mise en évidence par analyse élémentaire (Tableau 10). Le spectre O (1s) présente deux composants avec des énergies de liaison de 532,1 eV (11,1% at.) et de 533,2 eV (3,4% at.) qui ont été attribués aux molécules de carbonate et d'eau

adsorbées, respectivement, conformément au spectre DRIFTS de CaF₂ pur (Figure 55 : a). De plus, le rapport atomique F/Ca de 1,73 indique que la surface est épuisée en atomes de fluor puisque le rapport théorique F/Ca devait être de 2 (Tableau 11).

Tableau 11 : Rapport de la concentration atomique des éléments mesurée par XPS sur CaF₂ avec différents traitements.

	CaF ₂	CaF ₂ + Na ₂ CO ₃	CaF ₂ + Na ₂ CO ₃	CaF ₂ + Na ₂ SiO ₃	CaF ₂ + Na ₂ SiO ₃	CaF ₂ + Na ₂ CO ₃ + Na ₂ SiO ₃	CaF ₂ + Na ₂ CO ₃ + Na ₂ SiO ₃
	-	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹	5.10 ⁻² mol.L ⁻¹	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹	5.10 ⁻² mol.L ⁻¹	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹	5.10 ⁻² mol.L ⁻¹
F/Ca	1.73	1.78	1.68	1.70	1.47	1.32	1.12
Na/Carb	N/A	2.40	2.25	N/A	N/A	N/A	N/A
O/Si	N/A	N/A	N/A	3.61	2.45	4.03	2.67
O/Na	N/A	4.17	3.55	24.35	9.30	N/A	N/A

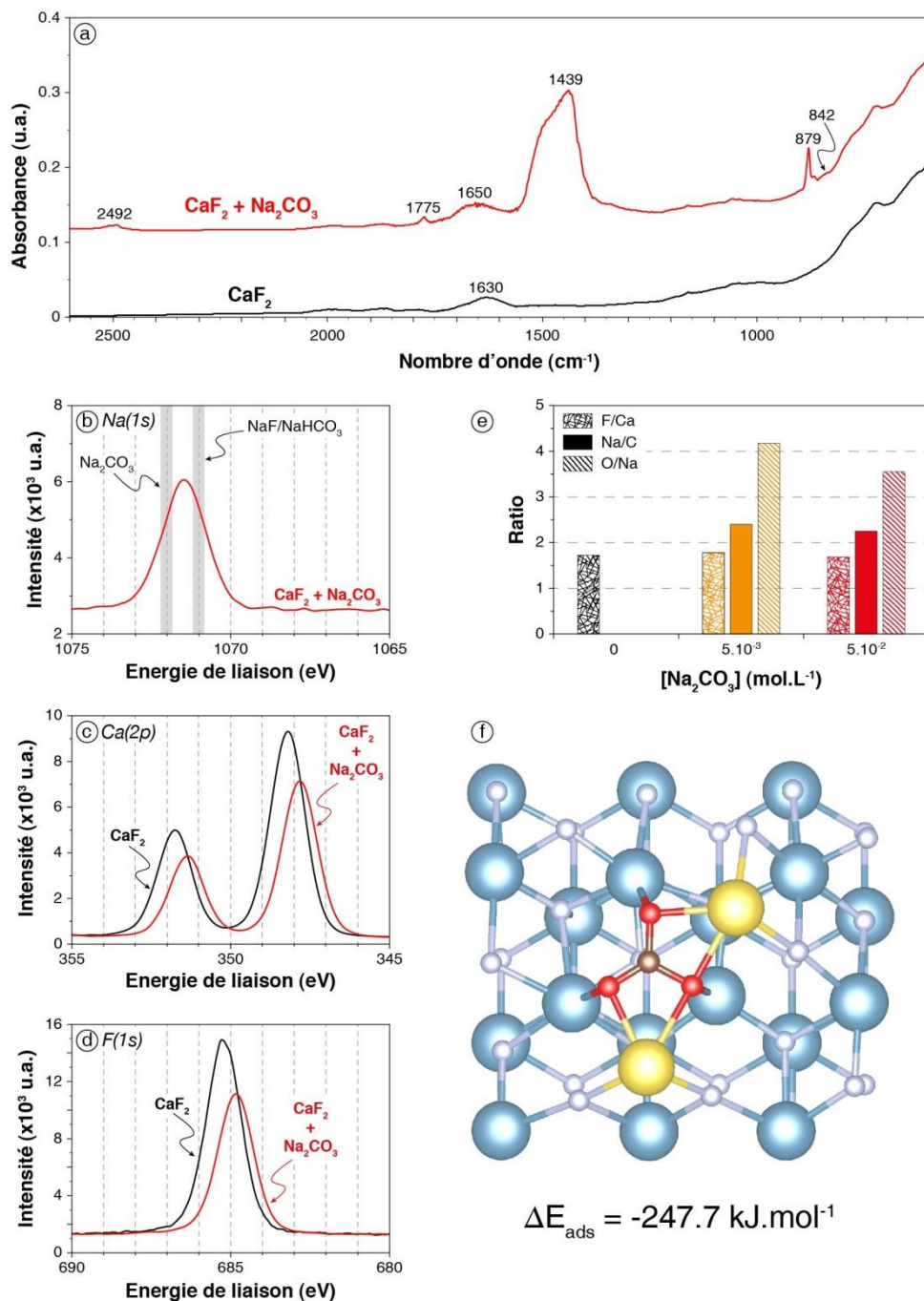


Figure 55 : Carbonation de la surface de CaF₂ par le Na₂CO₃. **a.** Spectres infrarouges de CaF₂ conditionné dans l'eau distillée (noir) et dans une solution de Na₂CO₃ à 5.10⁻² mol.L⁻¹ (rouge). **b.** Spectre XPS haute résolution Na(1s) de CaF₂ conditionné dans une solution de Na₂CO₃ à 5.10⁻² mol.L⁻¹, avec les énergies de liaison de Na-O et de Na-F (d'après (Briggs, 1981)). **c.** Spectres XPS haute résolution Ca(2p) de CaF₂ conditionné dans l'eau distillée et dans une solution de Na₂CO₃ à 5.10⁻² mol.L⁻¹. **d.** Spectres XPS haute résolution F(1s) de CaF₂ conditionné dans l'eau distillée et conditionné dans une solution de Na₂CO₃ à 5.10⁻² mol.L⁻¹. **e.** Ratios F/Ca, Na/C et O/Na pour CaF₂ conditionné dans l'eau distillée (noir), dans une solution de Na₂CO₃ à 5.10⁻³ mol.L⁻¹ (orange), et à 5.10⁻² mol.L⁻¹ (rouge). **f.** Prise de vue de la surface (111) de CaF₂ avec une molécule de Na₂CO₃ adsorbée après 35 ps de simulation en AIMD. Les boules bleues, grises, rouges, marron et jaunes représentent les atomes de calcium, de fluor, d'oxygène, de carbone et de sodium, respectivement.

Les deux concentrations différentes de Na_2CO_3 ont conduit à des tendances similaires en XPS, un peu plus contrastées pour $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La discussion suivante se concentrera donc sur les résultats avec la concentration la plus élevée. Premièrement, des atomes de sodium ont été identifiés (4,5% at.) avec une énergie de liaison de Na (1s) d'environ 1071,5 eV (Figure 55 : b): ceci correspond à une valeur intermédiaire entre les liaisons Na-O des espèces Na_2CO_3 (Briggs, 1981) et des liaisons Na-F de NaF ou les liaisons Na-O de NaHCO_3 , dont l'énergie de liaison est connue pour être plus basse. Cependant, les résultats DRIFTS ont démontré l'absence de NaHCO_3 (Figure 55 : a), ce qui induit que l'énergie de liaison de 1071,5 eV correspondrait donc à une valeur intermédiaire entre les liaisons Na-O de Na_2CO_3 et les liaisons Na-F.

Par ailleurs, les énergies de liaison de Ca($2p_{3/2}$) et ($2p_{1/2}$) sont décalées de 348,2 eV et 351,8 eV pour CaF_2 pur à 347,8 eV et 351,3 eV, respectivement, pour $\text{CaF}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (Figure 55 : c). Ce décalage a été attribué à la présence de liaisons Ca-O ayant des énergies de liaison inférieures à celles des liaisons Ca-F (Briggs, 1981). De plus, l'énergie de liaison de F (1s) a été décalée de 685,2 eV pour le CaF_2 pur à 684,8 eV pour $\text{CaF}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (Figure 55 : d), démontrant l'existence des liaisons F-Na susmentionnées, ainsi que des liaisons F-Ca (Briggs, 1981).

Le spectre O (1s) présente deux composants avec des énergies de liaison de 531,7 eV (15,9 at.%) et de 533,6 eV (0,8 at.%) pour $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2CO_3 . Le premier pic peut être attribué à la liaison C-O de Na_2CO_3 (Hammond et al., 1981) tandis que le second pourrait être attribué à la liaison C-O de NaHCO_3 , qui était présent en très petites quantités comme le démontrent les résultats DRIFTS (Figure 55 : a). Cependant, ce second pic, avec une énergie de liaison de 533,6 eV, présent sur le spectre O (1s) pour $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2CO_3 est absent pour $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2CO_3 . Ceci montre que les ions CO_3^{2-} sont plus susceptibles de s'adsorber sur CaF_2 car, à faible concentration de Na_2CO_3 , aucune espèce HCO_3^- n'a été identifiée à la surface.

De plus, le rapport F/Ca n'a pas été affecté de manière significative par l'ajout de Na_2CO_3 (Figure 55 : e) quelle que soit la concentration. Le rapport Na/ CO_3 est de 2,40 à faible concentration de Na_2CO_3 et de 2,25 à forte concentration, ce qui indique que la couche formée à la surface est constituée de Na_2CO_3 avec un excès de Na^+ , probablement absorbé avec des ions HO^- , qui diminuerait cependant lorsque la concentration de Na_2CO_3 augmente. Dans l'ensemble, le Na_2CO_3 s'adsorbe sur CaF_2 principalement sous sa forme moléculaire (Figure 55 : e), établissant des liaisons Ca-O et Na-F avec les atomes de surface (Figure 55 : b, c, and d). De faibles quantités de NaHCO_3 ont été détectées à une concentration élevée en Na_2CO_3 , conformément aux résultats DRIFTS (Figure 55 : a).

Les simulations AIMD confirment que, lorsqu'une molécule de Na_2CO_3 est fixée sur la surface de CaF_2 (111), elle est adsorbée via chacun de ses atomes d'oxygène, établissant trois

liaisons O-Ca avec des atomes de calcium différents (Figure 55 : f). Leurs longueurs moyennes sur l'ensemble de la simulation étaient de 2,36, 2,36 et 2,43 Å respectivement avec un écart type d'environ 0,10 Å. Chaque atome de sodium établit deux liaisons Na-F avec des atomes de fluor de surface avec $d_{\text{Na-F1}} = 2.41 \text{ \AA}$ et $d_{\text{Na-F2}} = 2.45 \text{ \AA}$ (Figure 55 : f). Aussi, chaque atome de sodium est lié à deux atomes d'oxygène de l'ion CO_3^{2-} avec $d_{\text{Na-O1}} = d_{\text{Na-O2}} = 2,35 \text{ \AA}$ en moyenne. La molécule de Na_2CO_3 s'adsorbe avec $\Delta E_{\text{ads}} = -247,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ incluant $\Delta E_{\text{disp}} = -91.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$, ce qui indique une adsorption hautement favorisée ainsi que des forces dipôle-induit dipôle-induit élevées. Ce résultat théorique est en accord avec les résultats DRIFTS et XPS qui ont permis d'identifier les liaisons carbonate et Ca-O / Na-F à la surface, respectivement.

b) Adsorption de Na_2SiO_3 sur une surface nue de CaF_2

Comparé au CaF_2 traité dans l'eau déminéralisée uniquement, le CaF_2 traité dans une solution de Na_2SiO_3 à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ montre en DRIFTS deux larges bandes faibles à 1510 et 1405 cm^{-1} (Figure 56 : a), qui correspondent probablement à une carbonatation de surface (HCO_3^- and CO_3^{2-} , respectivement). De plus, une large bande entre 1200 et 900 cm^{-1} avec un maximum à 1080 cm^{-1} est présente (Figure 56 : a), qui pourrait être attribuée à une élongation Si-O asymétrique. Certains auteurs ont montré que la fréquence correspond à cette élongation est affectée par la proportion d'atomes d'oxygène non liés dans la silice (Bass and Turner, 1997; Gaggiano et al., 2013; Halasz et al., 2007; Jansson et al., 2015). Les monomères présentent des nombres d'ondes d'environ 850 cm^{-1} , tandis que la silice hautement polymérisée peut afficher des nombres d'onde aussi élevés que 1300 cm^{-1} pour ces vibrations d'élongation Si-O asymétrique (Bass and Turner, 1997; Gaggiano et al., 2013; Jansson et al., 2015). De plus, on sait également que la proportion d'ions H^+ ou Na^+ liés aux atomes d'oxygène terminaux, qui dépendent du pH et du rapport Si/Na, permet de déplacer les nombres d'ondes de cette vibration (Halasz et al., 2007). D'après la littérature, la bande large comprise entre 1200 et 900 cm^{-1} est difficile à interpréter: elle pourrait être attribuée soit à la silice adsorbée modérément polymérisée, soit à des monomères de silice libre adsorbés sous forme basique, *i.e.* $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$. De plus, l'adsorption des tétraèdres de silice à la surface, quelle que soit leur forme, déplace probablement les nombres d'onde de la vibration d'élongation Si-O asymétrique.

Pour de faibles concentrations en Na_2SiO_3 ($5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), de petites quantités d'atomes de sodium (0,84 at.%) ainsi que d'atomes de silice (5,7 at.% par rapport à 3,0 at.% pour le CaF_2 pur) ont été identifiés par XPS, indiquant l'adsorption de Na_2SiO_3 sur CaF_2 . L'énergie de liaison du Na (1s) est de 1071,9 eV, ce qui doit correspondre à des liaisons Na-O (Figure 56 : b). Par conséquent, les atomes de Na adsorbés sont devraient être principalement

liés à des tétraèdres de silice sous forme anionique. De plus, les énergies de liaison de F (1s) et de Ca (2p) ne sont pas affectées par l'adsorption de Na_2SiO_3 à faible concentration. (Figure 56 : c and d), indiquant une physisorption de tétraèdres de silice sur la surface de CaF_2 . Le spectre Si (2p) présente deux composantes principales (Figure 56 : e), à 102.1 eV (1.2 at.%) et 103.2 eV (4.5 at.%), pouvant être attribuées aux liaisons Si-O et Si-O-Si, respectivement (Barr, 1978; Carniato et al., 2007; Merlen et al., 1990). Le composant à basse énergie (102,1 eV) pourrait être attribué à une liaison Si-O dans laquelle l'atome d'oxygène est soit partiellement chargé (Si-O^-), soit stabilisé par un atome de sodium (Si-O-Na) ou par un atome de calcium (Si-O-Ca), comme Na et Ca présentent une électronégativité inférieure à celle du Si, induisant une énergie de liaison du Si (2p) plus faible (Pauling, 2000). De plus, le composant de haute énergie (103,2 eV) pourrait également être lié aux liaisons Si-O-H puisque H et Si présentent une électronégativité similaire (Pauling, 2000).

Globalement, le spectre Si (2p) est difficile à interpréter car l'environnement chimique de l'atome d'oxygène (Si-O^- , Si-O-H, Si-O-Na, Si-O-Ca, and Si-O-Si) affecte de manière significative les énergies de liaison de Si (2p). Le rapport F/Ca n'a pas été affecté par l'adsorption de Na_2SiO_3 à faible concentration, ce qui indique qu'il n'y a pas de modification chimique de la surface (Figure 56 : f). De plus, le rapport O/Si est de 3,61 et le rapport O/Na est de 24,35 (Figure 56 : f), ce qui correspond à une formule globale $\text{Si}_{6.75}\text{O}_{24.35}\text{NaH}_{20.70}$, très proche de $\text{Si}(\text{OH})_4$. Par conséquent, on peut dire qu'à faible concentration de Na_2SiO_3 , la silice est principalement sous forme monomère protonée, *i.e.* $\text{Si}(\text{OH})_4$.

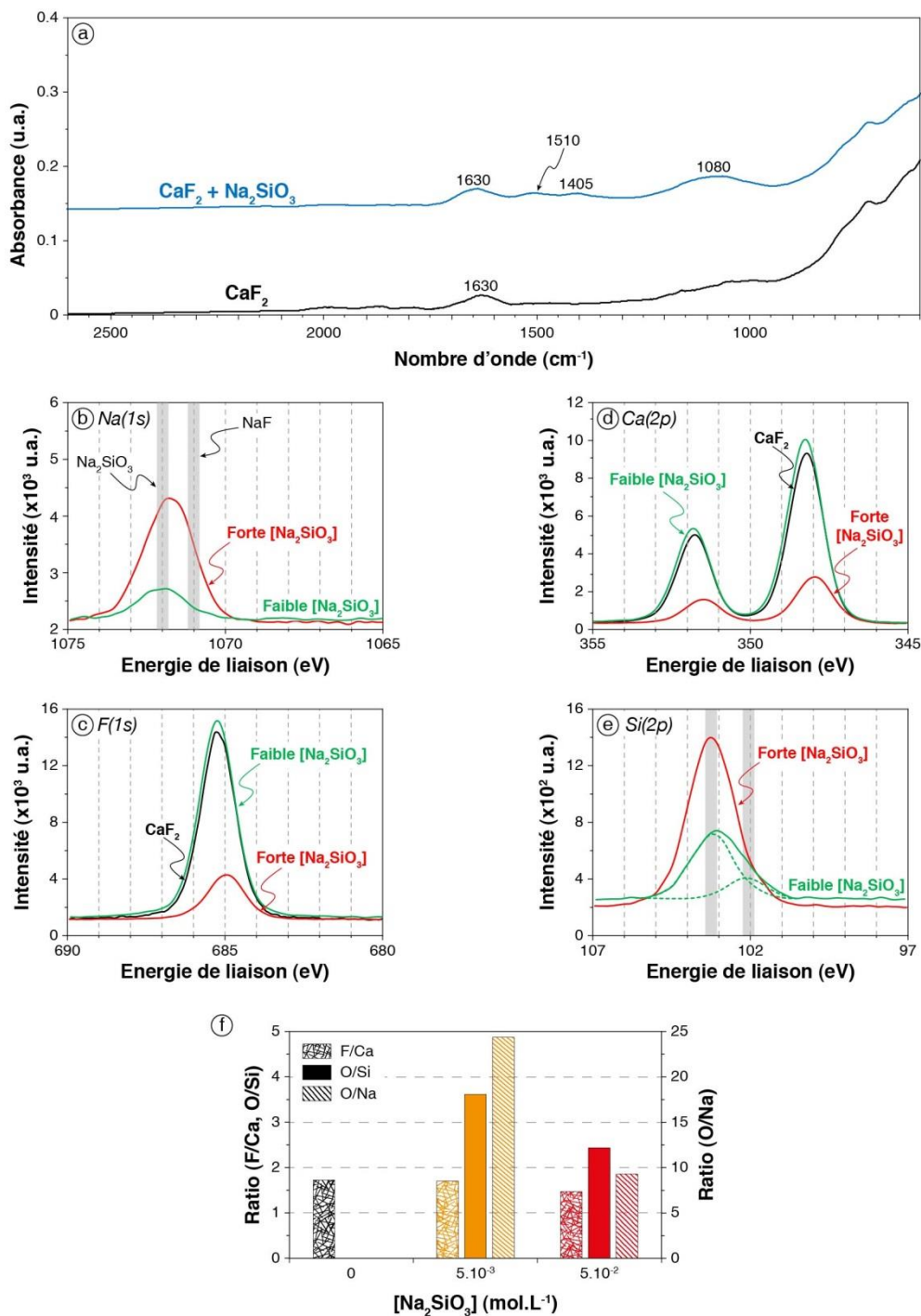


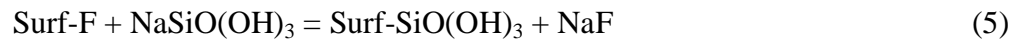
Figure 56 : Adsorption de Na_2SiO_3 sur la surface de CaF_2 . **a.** Spectre infrarouge de CaF_2 conditionné dans l'eau distillée (noir) et dans une solution de Na_2SiO_3 à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (bleu). **b.** Spectres XPS haute résolution $\text{Na}(1s)$ de CaF_2 conditionné dans une solution de Na_2SiO_3 à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (vert) et à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (rouge), avec les énergies de liaisons typiques de Na-O et de Na-F (d'après (Briggs, 1981)). **c.** Spectres XPS haute résolution $\text{F}(1s)$ de CaF_2 conditionné dans l'eau distillée (noir), dans une solution de Na_2SiO_3 à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (vert), et à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (rouge). **d.** Spectres XPS haute résolution $\text{Ca}(2p)$ de CaF_2 conditionné dans l'eau distillée (noir), dans une solution de Na_2SiO_3 à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (vert), et à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (rouge). **e.** Spectres XPS haute résolution $\text{Si}(2p)$ de CaF_2 conditionné dans une solution de Na_2SiO_3 à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (vert) et à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (rouge), avec les énergies de liaisons typiques de SiO_2 et Si-O-X . **f.** Ratios F/Ca , O/Si et O/Na de CaF_2 conditionné dans l'eau distillée (noir), dans une solution de Na_2SiO_3 à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (orange), et à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (rouge).

À haute concentration en Na_2SiO_3 , le sodium (4,2 at.%) et le silicium (16,1% at.%) ont également été identifiés à la surface. Aucun changement significatif dans les énergies de liaison de Na (1s) et F (1s) n'a été observé par rapport à une faible concentration en Na_2SiO_3 (Figure 56 : b et c). Cependant, les énergies de liaison Ca ($2p_{3/2}$) et ($2p_{1/2}$) ont été décalées respectivement de 348,2 eV et 351,8 eV pour CaF_2 pur à 348,0 eV et 351,5 eV pour le cas présent (Figure 56 : d), ce qui indiquerait la formation de liaisons Ca-O. Le spectre Si (2p) présente un composant unique à 103,2 eV (Figure 56 : e) qui a été attribué à des tétraèdres de silice polymérisés induisant une énergie de liaison proche de celle du quartz (Briggs, 1981). En outre, le rapport F/Ca a diminué de manière significative de 1,73 pour le CaF_2 pur à 1,47 pour le CaF_2 conditionné avec une concentration élevée en Na_2SiO_3 (Figure 56 : f). Comme il n'y avait pas d'atomes de calcium dans l'eau déminéralisée, cette diminution est attribuée à un épuisement superficiel en atomes de fluor. Compte tenu de l'apparition de liaisons Ca-O évoquée précédemment, on peut émettre l'idée que des tétraèdres de silice substituent des atomes de fluor à la surface. Le rapport O/Si est de 2,45 (Figure 56 : f), ce qui indique l'adsorption de silice sous formes polymérisées sur CaF_2 . De plus, le rapport O/Na est de 9,30 ce qui montre encore que les formes protonées dominent à la surface (Figure 56 : f). La formule globale est $\text{Si}_{3,80}\text{O}_{9,30}\text{NaH}_{2,4}$, ce qui correspond à de la silice moyennement polymérisée sous des formes protonées et anioniques.

Pour étudier l'adsorption de Na_2SiO_3 à différentes concentrations, quatre phénomènes différents ont été étudiés par des simulations AIMD: (1) l'adsorption de formes monomères protonées de silice, *i.e.* $\text{Si}(\text{OH})_4$; (2) l'adsorption de formes anioniques de silice, *i.e.* $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$; (3) l'augmentation de la couverture de surface avec des monomères protonés; (4) l'adsorption de formes polymérisées de silice, *i.e.* $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$.

- (1) Une molécule seule de $\text{Si}(\text{OH})_4$ s'adsorbe sous sa forme moléculaire avec $\Delta E_{\text{ads}} = -100,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ incluant $\Delta E_{\text{disp}} = -46,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Figure 57 :a, b), ce qui confirme la physisorption suggérée par l'XPS à de faibles concentrations en Na_2SiO_3 (Figure 57 :c). Trois atomes d'oxygène sont liés à trois atomes de calcium de surface avec des longueurs moyennes de liaison Ca-O de 2,65 Å, 2,78 Å et 2,65 Å (Figure 57 :b). Les atomes d'hydrogène des trois groupes –OH ont établi des liaisons H avec des atomes de fluor de surface dont les longueurs moyennes étaient toutes égales à 1,66 Å.
- (2) Pour l'adsorption de la forme $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, un atome de sodium a été ajouté à la surface près de la molécule de $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ pour garder la cellule électriquement neutre. Au cours de la simulation, l'atome d'oxygène non protoné a éjecté un atome de fluor de la surface pour établir trois liaisons O-Ca avec trois atomes de calcium de surface différents, en substituant un F dans la couche d'atomes de fluor supérieure (Figure 57 :d). L'atome de

fluor éjecté est ré-adsorbé sur un atome de calcium de surface et sur l'atome de sodium. Dans l'ensemble, la réaction suivante s'est produite:



Les distances moyennes entre l'oxygène non protoné et les trois atomes de calcium environnants sont de 2,54 Å. Un atome d'oxygène protoné a établi une liaison O-Ca et une liaison O-Na avec $d_{\text{O-Ca}} = 2,72 \text{ \AA}$ et $d_{\text{O-Na}} = 2,27 \text{ \AA}$. L'énergie d'adsorption est égal à $\Delta E_{\text{ads}} = -196,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ incluant $\Delta E_{\text{disp}} = -56,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$: la forme anionique du tétraèdre de silice, *i.e.* SiO(OH)_3^- , s'adsorbe avec une énergie nettement supérieure en valeur absolue par rapport à la forme Si(OH)_4 .

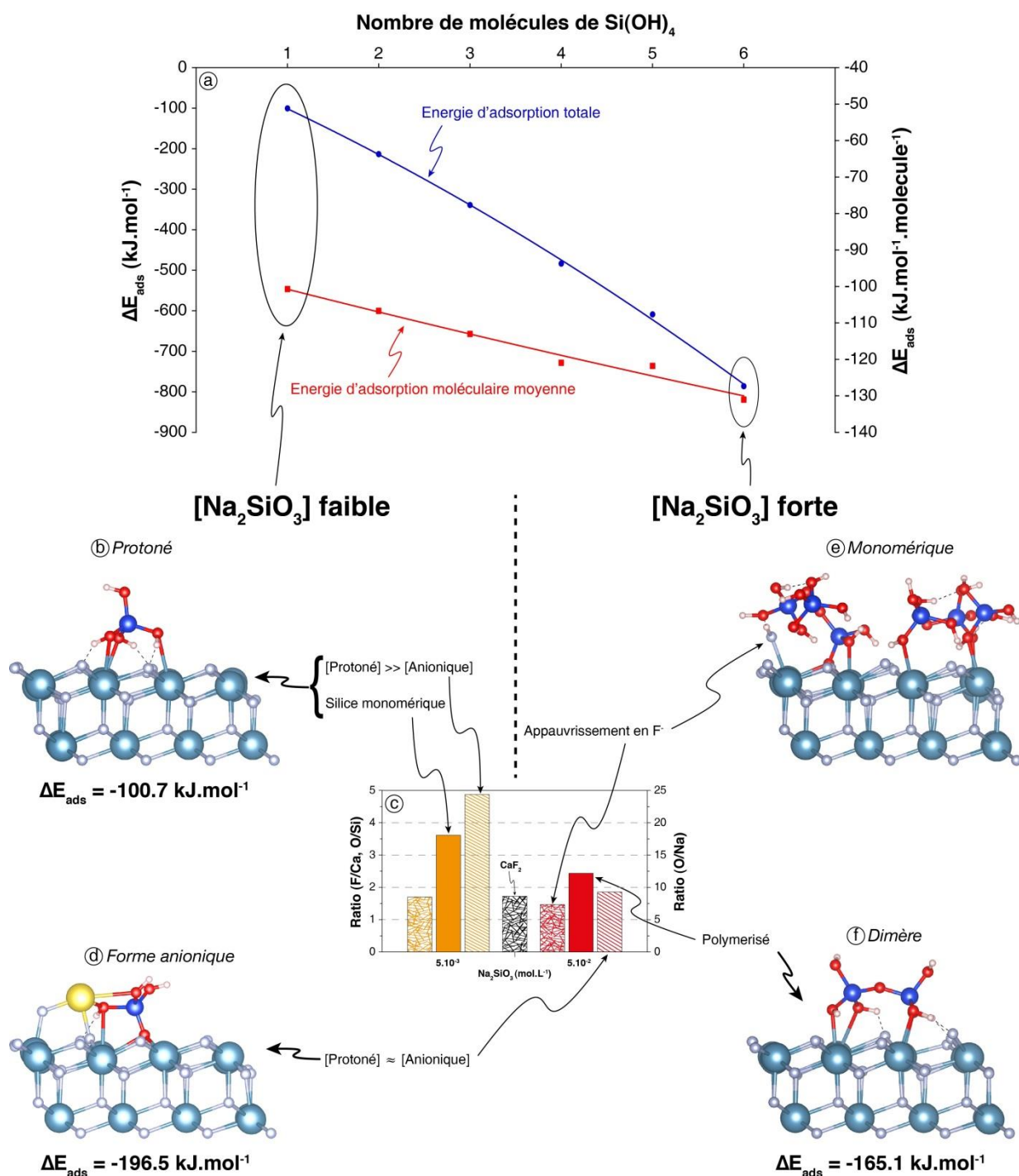


Figure 57 : a. Energies d'adsorption totales et moléculaires en fonction du taux de recouvrement surfacique en Si(OH)_4 sur la surface nue de CaF_2 . b. Prise de vue de la surface (111) de CaF_2 avec une molécule de Si(OH)_4 adsorbée après 50 ps de simulation en AIMD. c. Ratios F/Ca, O/Si et O/Na de CaF_2 conditionné dans l'eau distillée (noir), dans une solution de Na_2SiO_3 à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (orange), et à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (rouge). d. Prise de vue de la surface (111) de CaF_2 avec une molécule de NaSiO(OH)_3 adsorbée après 50 ps de simulation en AIMD. e. Prise de vue de la surface (111) de CaF_2 avec six molécules de Si(OH)_4 (recouvrement de 100%) adsorbées après 50 ps de simulation en AIMD. f. Prise de vue de la surface (111) de CaF_2 avec une molécule de $\text{Si}_2\text{O(OH)}_6$ adsorbée après 50 ps de simulation en AIMD.

(3) Pour évaluer l'influence de la concentration totale en silice totale dans la solution, la couverture de surface a été progressivement augmentée pour atteindre six molécules de $\text{Si}(\text{OH})_4$, soit 100% de couverture pour notre modèle (Figure 57 :a, e). De deux à cinq molécules, la configuration d'adsorption est à peu près similaire à celle d'une molécule de $\text{Si}(\text{OH})_4$, avec toutefois deux liaisons Ca-O établies au lieu de trois. Les molécules sont en interaction les unes avec les autres lors de leur co-adsorption, induisant une légère augmentation des énergies d'adsorption en valeur absolue, à partir de $-100,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{molécule}^{-1}$ pour une molécule à $-121,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{molécule}^{-1}$ pour cinq molécules (Figure 57 :a). Une fois ajoutée, la sixième molécule de $\text{Si}(\text{OH})_4$ réagit spontanément pour former $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ en substituant un atome de fluor en surface (Figure 57 :e), ce dernier se recombinaut avec le proton pour former du HF à la surface:



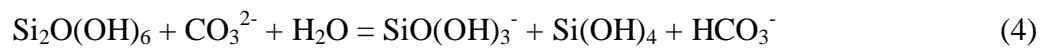
Cette réaction conduit à une augmentation de la valeur absolue de l'énergie d'adsorption à $-131,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{molécule}^{-1}$, en accord avec les résultats XPS qui montrent un épuisement en atomes de fluor et l'existence de liaisons Ca-O lorsque la concentration en Na_2SiO_3 est élevée (Figure 57 :c).

(4) $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$ s'adsorbe sous sa forme moléculaire établissant quatre liaisons Ca-O entre quatre atomes d'oxygène terminaux (non liés) et quatre atomes de calcium de surface différents avec $d_{\text{O-Ca}} = 2,53 \text{ \AA}$ pour les trois liaisons et $d_{\text{O-Ca}} = 3,65 \text{ \AA}$ pour la dernière liaison (Figure 57 :f). De plus, comme pour le monomère $\text{Si}(\text{OH})_4$, les atomes d'hydrogène des groupes $-\text{OH}$ établissent des liaisons hydrogène avec des atomes de fluor en surface (Figure 57 :b, f). Sur le plan énergétique, le dimère présente une énergie d'adsorption $\Delta E_{\text{ads}} = -165,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ incluant $\Delta E_{\text{disp}} = -70,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui représente une énergie d'adsorption significativement inférieure en valeur absolue par rapport à deux monomères, quelle que soit leur forme acido-basique.

c) Adsorption de Na_2SiO_3 sur la surface CaF_2 carbonatée

Le spectre DRIFTS de CaF_2 traité avec $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de Na_2CO_3 et $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de Na_2SiO_3 est significativement différent du spectre de CaF_2 conditionné avec chaque réactif seul (Figure 58 : a). Tout d'abord, les bandes à 2492 cm^{-1} et à 1775 cm^{-1} , précédemment attribués à Na_2CO_3 ou CaCO_3 , ne sont plus présentes lorsque les deux réactifs sont utilisés ensemble. De plus, comparé au CaF_2 conditionné avec du Na_2CO_3 uniquement, la bande à 879 cm^{-1} , attribuée à $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$, est significativement plus faible alors que la bande située à 842 cm^{-1} , attribuée à NaHCO_3 , exhibe une intensité plus élevée (Figure 58 :a). Cela indique une plus grande quantité de NaHCO_3 adsorbée quand CaF_2 est conditionné avec $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$.

Aussi, le CaF₂ conditionné avec Na₂CO₃ seul montrait une bande à 1439 cm⁻¹ et une autre à 1650 cm⁻¹. Il se trouve que ces deux pics sont bien présents dans chacune des zones susmentionnées pour CaF₂ conditionné avec Na₂CO₃ + Na₂SiO₃: deux bandes à 1732 et 1667 cm⁻¹ et deux autres bandes à 1470 et 1383 cm⁻¹ ont été identifiées (Figure 58 : a), correspondant aux espèces carbonate et hydrogénocarbonate. De plus, la bande correspondant à la vibration d'élongation Si-O asymétrique est plus étroite et décalée vers un plus faible nombre d'onde, 1057 cm⁻¹ avec un épaulement à 1023 cm⁻¹ quand CaF₂ est conditionnée avec Na₂CO₃ + Na₂SiO₃ (Figure 58 : a). D'après la littérature, cela pourrait être expliqué par la présence d'une plus grande quantité de forme SiO(OH)₃⁻ plutôt que Si(OH)₄ ou à une quantité plus faible de silice polymérisée sur la surface (Bass and Turner, 1997; Gaggiano et al., 2013; Jansson et al., 2015) Compte tenu des quantités plus élevées de NaHCO₃, on peut penser qu'une ou les deux réactions suivantes se produisent à la surface:



dans lesquelles l'ion CO₃²⁻ fait partie de la couche de Na₂CO₃ ou CaCO₃ formée sur la surface de CaF₂.

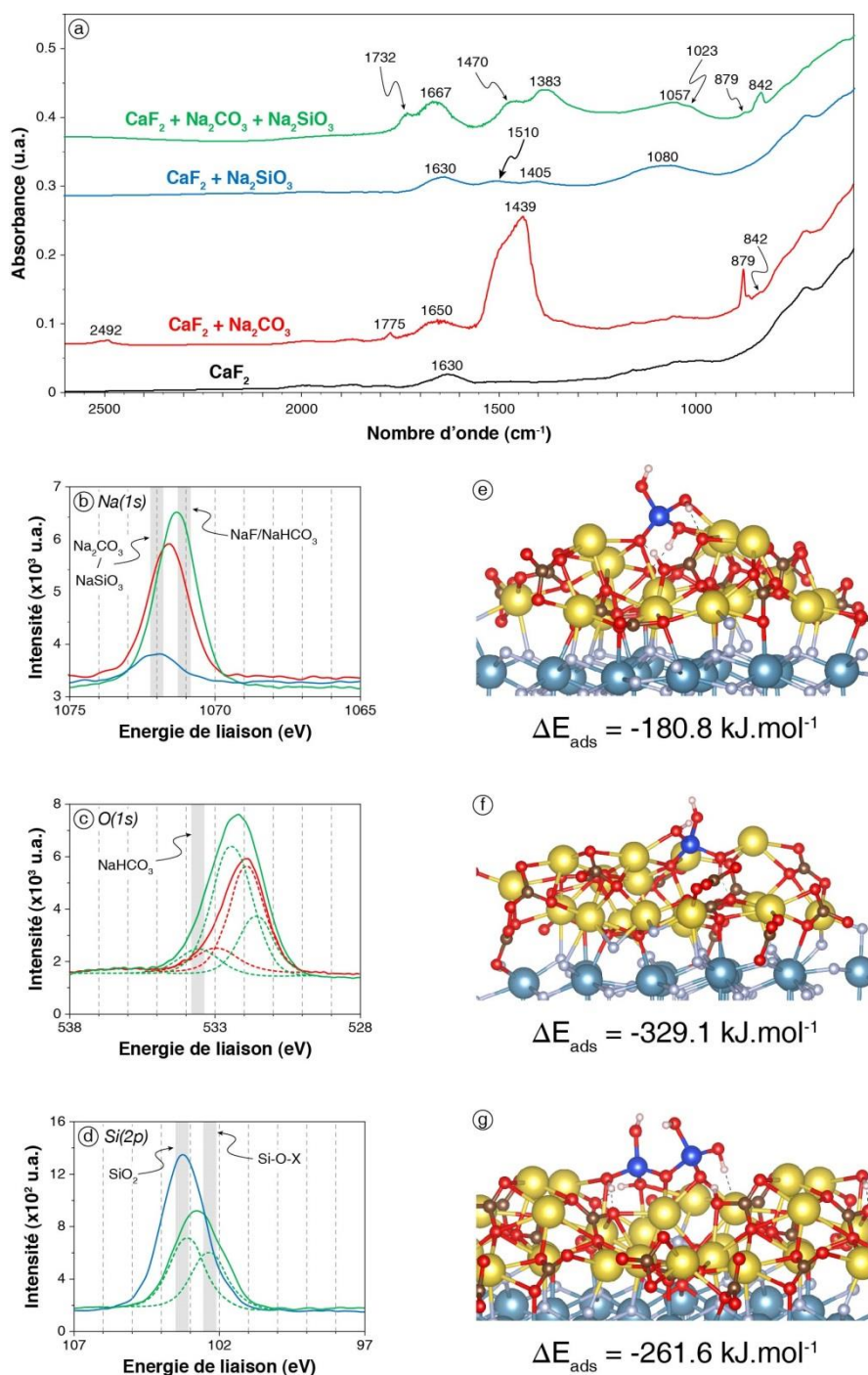


Figure 58 : Adsorption de Na_2SiO_3 sur la surface de CaF_2 carbonatée. **a.** Spectres infrarouges de CaF_2 conditionné dans l'eau distillée (noir), dans une solution de Na_2CO_3 à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (rouge), dans une solution de Na_2SiO_3 à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (bleu), et dans une solution de Na_2CO_3 à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ puis dans une solution de Na_2SiO_3 à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (vert). **b.** Spectres XPS Na(1s) des 3 échantillons sus-décrits. **c.** Spectres XPS O(1s) de CaF_2 conditionné dans une solution de Na_2CO_3 à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (rouge) et dans une solution de Na_2CO_3 à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ puis dans une solution de Na_2SiO_3 à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (vert). **d.** Spectres XPS Si(2p) de CaF_2 conditionné dans une solution de Na_2SiO_3 à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (bleu) et dans une solution de Na_2CO_3 à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ puis dans une solution de Na_2SiO_3 à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (vert). **e.** Surface (111) carbonatée de CaF_2 avec une molécule de Si(OH)_4 adsorbée montrant un échange de proton. **f.** Surface (111) carbonatée de CaF_2 avec une molécule de NaSiO(OH)_3 adsorbée. **g.** Surface (111) carbonatée de CaF_2 avec une molécule de $\text{Si}_2\text{O(OH)}_6$ adsorbée, montrant un échange de proton.

Des analyses XPS ont également été effectuées sur du CaF_2 conditionné avec de faibles concentrations de réactifs, *i.e.* $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour chacun, ou avec des concentrations élevées de réactifs, *i.e.* $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Pour les faibles concentrations de réactifs, des atomes de sodium ont été identifiés (5,0% at.%) avec des énergies de liaison de Na (1s) de 1071,3 eV, ce qui était nettement inférieur aux 1071,6 eV ou 1071,9 eV affichés pour $\text{CaF}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ et $\text{CaF}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$, respectivement (Figure 58 : b). Ce décalage pourrait être attribué à la formation de NaHCO_3 à la surface car ce dernier présente une énergie de liaison du Na (1s) inférieure à celle de Na_2CO_3 (Briggs, 1981). De plus, le pic à 533,6 eV présent sur le spectre O (1s) pour $\text{CaF}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$, qui était absent pour $\text{CaF}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ et $\text{CaF}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$, correspond à NaHCO_3 (Shchukarev and Korolkov, 2004). Le rapport O/Si est de 4,03, ce qui est légèrement supérieur à 3,61 trouvé pour Na_2SiO_3 seul à la même concentration, indiquant une possible dépolymérisation d'espèces de silice à la surface induite par la couche de carbonate.

Lorsque les concentrations de réactifs ont été augmentées à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, les réactions chimiques de surface étaient très similaires à celles observées à de faibles concentrations de réactifs. Fait intéressant, le spectre Si (2p) présente deux composantes, à 103,1 eV (5,6% at.) et 102,3 eV (4,6%), tandis qu'un seul composant à 103,2 eV est identifié sur $\text{CaF}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ pour la même concentration (Figure 58 : d). Bien que l'interprétation des spectres de Si (2p) soit difficile, le composant à 103,1 eV était précédemment attribué à Si-O-Si, c'est-à-dire à la silice polymérisée, tandis que le composant à 102,3 eV était attribué à Si-O-Na, à savoir non une silice non polymérisée et déprotonée.

Pour confirmer ces résultats, des simulations AIMD ont été effectuées sur une surface carbonatée. Une couche complète de Na_2CO_3 a été déposée sur la surface (111) de CaF_2 : une supercellule de natrite a été créée et totalement relaxée à 0 K avant de générer la surface (110), qui présente des propriétés cristallographiques très proches de la surface (111) de la fluorite. Le slab de natrite a ensuite été fixé sur le slab de fluorite (111) de sorte que les anions CO_3^{2-} et les cations Na^+ correspondent spatialement aux cations Ca^{2+} et aux anions F⁻, respectivement. Cette surface carbonatée a ensuite été utilisée pour l'adsorption de Na_2SiO_3 sur une surface carbonatée à 300 K. En ce qui concerne la surface nue de CaF_2 , l'adsorption de trois espèces différentes a été étudiée: (1) le monomère protoné, *i.e.* $\text{Si}(\text{OH})_4$; (2) la forme basique du monomère, *i.e.* $\text{NaSiO}(\text{OH})_3$; (3) la forme protonée du dimère, *i.e.* $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$.

La molécule $\text{Si}(\text{OH})_4$ placée sur la fluorite carbonatée s'adsorbe en surface établissant cinq liaisons Na-O avec deux liaisons Na-O formées par deux atomes d'oxygène différents et une liaison Na-O par le dernier atome d'oxygène (Figure 58 : e) avec des longueurs de liaison moyennes comprises entre 2,36 et 2,88 Å. Chaque atome d'hydrogène établit une liaison hydrogène avec un atome d'oxygène de la couche de Na_2CO_3 . Par ailleurs, lors de la simulation, un proton se transfère parfois de la molécule $\text{Si}(\text{OH})_4$ à l'anion CO_3^{2-} de la couche Na_2CO_3 de surface (Figure 58 : e). Après quelques picosecondes, il revient vers $\text{Si}(\text{OH})_4$,

indiquant que les deux configurations coexistent en surface avec une énergie similaire. Cette réaction à la surface est en bon accord avec la formation de NaHCO_3 précédemment démontrée par DRIFTS et XPS (Figure 58 : a, b, c, d). En fin de compte, $\text{Si}(\text{OH})_4$ s'adsorbe sur la surface carbonatée avec $\Delta E_{\text{ads}} = -180,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ incluant $\Delta E_{\text{disp}} = -45,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ comparativement à $\Delta E_{\text{ads}} = -100,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ incluant $\Delta E_{\text{disp}} = -46,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ sur la surface nue.

La molécule $\text{NaSiO}(\text{OH})_3$ placée sur la surface (111) carbonatée de la fluorite s'adsorbe avec l'atome d'oxygène déprotoné établissant quatre liaisons Na-O avec des longueurs de liaison moyennes comprises entre 2,34 et 2,70 Å (Figure 58 : f). De plus, chaque atome d'oxygène protoné établit une liaison Na-O avec la couche de Na_2CO_3 avec des longueurs de liaison similaires. Les atomes d'hydrogène forment des liaisons hydrogène avec des atomes d'oxygène de surface, tandis que l'atome de sodium est également adsorbé sur la couche de Na_2CO_3 . Du point de vue énergétique, la molécule de $\text{NaSiO}(\text{OH})_3$ s'adsorbe avec $\Delta E_{\text{ads}} = -329,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ incluant $\Delta E_{\text{disp}} = -73,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$, ce qui est nettement plus favorisée que pour la surface nue.

La molécule $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$ fixée sur la surface carbonée s'adsorbe avec trois liaisons hydrogène et via deux atomes d'oxygène établissant chacun deux liaisons Na-O avec des longueurs de liaison moyennes comprises entre 2,30 et 2,80 Å (Figure 58 : g). Aussi, un proton a été transféré durablement de $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$ à l'anion CO_3^{2-} de surface, formant des espèces $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ (Figure 58 : g). Au cours de la simulation, un deuxième proton se transfère épisodiquement entre la molécule adsorbée et la surface, formant ainsi une molécule $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$. Au final, ce dimère s'adsorbe avec $\Delta E_{\text{ads}} = -261,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ incluant $\Delta E_{\text{disp}} = -87,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$, ce qui représente une énergie d'adsorption significativement plus élevée en valeurs absolue par rapport à la surface nue.

Les résultats XPS et DRIFTS ont montré que le traitement préalable avec Na_2CO_3 pouvait induire une dépolymérisation de la silice sur la surface. Par conséquent, une molécule de $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$ a été déposée sur des surfaces nues et carbonatées avec une molécule de H_2O , ce qui est obligatoire pour permettre la réaction de dépolymérisation. Cependant, cette réaction n'a pas été observée spontanément. Globalement, sur la base des résultats précédents, les conclusions suivantes pourraient être tirées à pH 10:

(1) Le conditionnement avec Na_2CO_3 induit la formation d'une couche de carbonate à la surface de CaF_2 .

(2) Na_2SiO_3 s'adsorbe sur la surface de CaF_2 sous les formes $\text{Si}(\text{OH})_4$ et $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, avec une quantité significative de formes polymérisées de silice aux concentrations étudiées.

(3) Les ions CO_3^{2-} compris dans la couche de carbonate de surface acceptent un proton de la silice: du NaHCO_3 est ainsi formé tandis que des formes de silice déprotonées et/ou dépolymérisées deviennent dominantes à la surface. Les formes de silice déprotonées sont

mieux adsorbées que les formes protonées, ce qui pourrait expliquer les effets synergiques observés entre les deux réactifs.

5.4.4. Discussion

En considérant les résultats expérimentaux et théoriques, nous avons démontré que la couche de Na_2CO_3 formée à la surface induisait un échange de protons entre les molécules de silice et la surface carbonatée, même à faible couverture (1 molécule, soit 16,7% de couverture). Cet échange de protons se produit pour les formes acides du monomère $[\text{Si}(\text{OH})_4]$, du dimère $[\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6]$, et par conséquent, probablement pour tous les n-mères. Il en résulte la formation de formes basiques, c'est-à-dire anioniques, de ces molécules, qui s'absorbent avec des énergies d'adsorption significativement supérieures à celles de leurs formes acides (Tableau 12).

Tableau 12 : Récapitulatif des énergies d'adsorption et des réactions de surface en fonction de la couverture de surface et de la carbonatation de surface.

Molécule	Nombre	Surface	ΔE_{ads} (kJ.mol ⁻¹ . molécule ⁻¹)	ΔE_{disp} (kJ.mol ⁻¹ . molécule ⁻¹)	Commentaires
$\text{Si}(\text{OH})_4$	1	Nue	-100,7	-46,4	-
$\text{Si}(\text{OH})_4$	6	Nue	-131,1	-49,4	Formation de HF par substitution d'un F^- de surface par $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$
$\text{NaSiO}(\text{OH})_3$	1	Nue	-196,5	-56,9	Formation de NaF par substitution d'un F^- de surface par $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$
$\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$	1	Nue	-165,1	-70,4	-
$\text{Si}(\text{OH})_4$	1	Carbonatée	-180,8	-45,0	Formation partielle de $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ par échange de proton avec la surface
$\text{NaSiO}(\text{OH})_3$	1	Carbonatée	-329,1	-73,7	-
$\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$	1	Carbonatée	-261,6	-87,9	Formation de $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_5^-$ et formation partielle de $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_4^{2-}$ par échange de proton avec la surface

Cet échange de protons a été observé pour une surface nue uniquement pour une couverture de surface élevée (6 molécules, soit une couverture de 100%). Ces résultats expliquent les effets synergiques positifs sur la dépression des minéraux de la gangue observée lors de l'utilisation combinée des réactifs: la carbonatation préalable de la surface

permet de former les espèces anioniques des molécules de silice par une réaction acido-basique de surface. Cela induit une chimisorption de ces molécules sur la surface pour une faible couverture alors qu'une grande couverture est nécessaire pour observer le même phénomène sur une surface nue. L'augmentation du pH de la solution amènerait également à observer le même phénomène en augmentant la quantité d'espèces silices anioniques en solution. Cependant, cela pourrait entraîner également une hydroxylation des cations de surface, ce qui empêcherait l'adsorption du collecteur sur toutes les surfaces, y compris sur la surface du minéral cible.

5.4.5. Conclusion sur les effets synergiques

Dans cette section nous avons utilisé une combinaison de méthodes de spectroscopie de surface (DRIFTS et XPS) et de simulations de dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD) pour mieux comprendre les mécanismes d'adsorption de Na_2SiO_3 sur la fluorite, qui représente un archétype des minéraux de type sels. En particulier, les effets synergiques observés lorsque Na_2SiO_3 est utilisé en association avec Na_2CO_3 dans le processus de flottation ont été étudiés.

Les résultats expérimentaux et théoriques ont démontré que le Na_2CO_3 s'adsorbe avec une forte affinité sur la fluorite et forme une couche de carbonate à la surface. Ils ont également prouvé que $\text{Si}(\text{OH})_4$, la forme la plus stable de Na_2SiO_3 dans des solutions aqueuses diluées à $\text{pH} < 9,4$, se physisorbe avec $\Delta E_{\text{ads}} = -100,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ tandis que $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, stable pour $\text{pH} > 9,4$, se chimisorbe sur la surface en substituant un atome de fluor, avec $\Delta E_{\text{ads}} = -196,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le dimère $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$, représentant des formes polymérisées stables pour des concentrations de silice plus élevées, se physisorbe avec $\Delta E_{\text{ads}} = -165,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, énergie d'adsorption qui est nettement inférieure à celle de deux monomères. En outre, à faible concentration en Na_2SiO_3 , la silice est principalement physisorbée sous une forme monomère protonée, $\text{Si}(\text{OH})_4$, tandis qu'à une concentration supérieure, des quantités importantes de formes polymérisées et déprotonées sont identifiées.

La carbonatation de surface, induite par l'addition préalable de Na_2CO_3 , conduit à une réaction acido-basique de surface entraînant une dépolymérisation de la silice sur la surface, et plus précisément la formation des formes basiques des monomères et des dimères, c'est-à-dire $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$, et $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$. Leur adsorption est fortement favorisée par rapport aux formes acides, ce qui explique les effets synergiques observés lorsque Na_2SiO_3 est utilisé après Na_2CO_3 . La formation d'espèces anioniques sur une surface nue nécessite soit une couverture élevée en silice, soit un pH élevé en solution. Par conséquent, à pH modéré, une quantité plus faible de Na_2SiO_3 est nécessaire lorsque la surface est carbonatée pour produire le même effet, ce qui explique les effets synergiques puissants mis en évidence lorsque Na_2SiO_3 est utilisé en association avec Na_2CO_3 . De plus, la déprotonation en solution

par une augmentation du pH conduirait à une hydroxylation de toutes les surfaces, puis à une dépression globale de tous les minéraux, y compris le minéral cible. Ces travaux ont permis de mieux comprendre l'effet déprimant de la combinaison de Na_2SiO_3 et de Na_2CO_3 et pourraient conduire à une réduction des quantités de Na_2SiO_3 utilisées dans le monde entier dans l'industrie de la flottation en utilisant du Na_2CO_3 au lieu de NaOH pour contrôler le pH. Ce travail est actuellement en évaluation par des rapporteurs en vue d'une publication dans le journal *Chemical Science*.

5.5. Conclusion

Le processus de flottation consiste en l'adsorption de divers réactifs, organiques ou minéraux, à l'interface liquide / solide, l'objectif étant de rendre sélectivement le ou les minéraux cibles hydrophobes afin de le récupérer dans la mousse. Les collecteurs, qui contiennent un groupe polaire et une chaîne aliphatique non polaire, peuvent être adaptés en termes de longueur de chaîne, d'insaturation et de ramification, ainsi que de groupe polaire fonctionnalisé. De plus, tous les réactifs peuvent être combinés pour améliorer les performances de flottation (sélectivité ou récupération du ou des minéraux cibles). Toutes ces optimisations sont difficiles à étudier par des méthodes expérimentales et la modélisation moléculaire est un outil puissant pour mieux comprendre les mécanismes d'adsorption des réactifs de flottation à la surface des minéraux. Deux méthodes principales sont largement utilisées, les simulations basées sur les champs de force (CMD) et les simulations *ab initio* (DFT), avec des différences significatives en termes de précision, de phénomènes pris en compte, de coûts de calcul, de tailles de système et de temps de simulation. Il convient d'adapter la méthode atomistique au système de flottation, principalement au collecteur. Ces techniques théoriques peuvent être utilisées comme méthodes prédictives pour améliorer les performances de flottation, ce qui nécessite toutefois de caractériser au mieux l'état d'hydratation, l'adsorption des déprimants et l'adsorption du collecteur. L'utilisation de la modélisation moléculaire en flottation est en forte augmentation et constituera à l'avenir un outil crucial pour atteindre les performances de flottation requises pour le traitement des minerais complexes à grains fins de faible teneur par des calculs prédictifs.

5.6. Perspectives

La compréhension des mécanismes d'adsorption moléculaires des réactifs de type acide carboxylique sur les surfaces minérales permettrait d'améliorer la sélectivité de leur séparation par flottation. Ces objectifs permettront, à terme, de répondre à la problématique majeure de mes activités actuelles, qui réside dans la séparation entre la fluorite (CaF_2) et la scheelite (CaWO_4) par flottation, en vue de la récupération du tungstène.

L'hydratation des deux surfaces de scheelite (001) et (112) indiquées dans la littérature comme étant les plus stables thermodynamiquement, devra être étudié selon la méthodologie développée pour la fluorite, à $T = 0$ K et à 300 K. Des résultats expérimentaux sont en cours de production pour obtenir les enthalpies d'adsorption de l'eau sur la scheelite en fonction de la couverture de la surface en eau. L'adsorption d'acides gras sur les deux surfaces hydratées de scheelite devra être aussi étudié, afin que d'ici un an nous obtenions les premiers résultats sur les effets synergiques des collecteurs et proposer une voie efficace pour séparer la fluorite de la scheelite.

Des études expérimentales (isothermes d'adsorption, spectroscopie infrarouge, XPS) sont en cours afin de confronter les modèles développés ici. La compréhension des mécanismes d'adsorption est fondamentale afin d'influencer la sélectivité de l'adsorption des acides gras entre plusieurs minéraux. De plus, ces travaux permettront de valider certaines hypothèses posées depuis plus de 40 ans dans le monde de la flottation qui n'ont jamais encore été vérifiées.

5. Perspectives

A l'heure actuelle, la modélisation de l'adsorption de molécules aux interfaces liquide/solide ou air/solide est une étape fondamentale dans la compréhension des mécanismes moléculaires qui régissent des phénomènes macroscopiques étudiés de manière empirique depuis longtemps. L'objectif global des équipes de recherche est de modéliser le comportement des différents acteurs aux interfaces et de confronter les résultats théoriques obtenus à des données expérimentales solides. Nous avons vu dans ce mémoire ce que la modélisation *ab initio* pouvait apporter comme informations et pistes d'améliorations dans des divers procédés catalytiques ou de séparation. Les perspectives pour les applications étudiées dans ce mémoire ont été déjà tracées dans chaque chapitre. Ici je présenterai donc quelques perspectives d'ordre méthodologique concernant l'adsorption en général.

En effet, les calculs DFT effectués jusqu'à maintenant montrent quelques limites, à la fois sur le choix des structures de zéolithes, sur le nombre de molécules considérées ou sur les méthodes utilisées. Modéliser l'adsorption d'une molécule isolée dans un matériau poreux permet déjà de comparer la prédiction théorique avec une chaleur isostérique d'adsorption expérimentale extrapolée à couverture nulle, mais on reste encore très loin de l'évaluation des performances en adsorption pour un flux de gaz réel où la porosité sera remplie totalement.

5.1. Distribution des atomes d'aluminium et des cations dans les charpentes zéolithiques

En considérant les modèles structuraux de zéolithe utilisées en industrie comme la ZSM-5, nous nous sommes aperçus du grand nombre de sites de Bronsted non équivalents, au nombre de 48, car la ZSM-5 contient 12 atomes d'Al non équivalents, et sur chacun le proton peut être localisé sur un des quatre atomes d'oxygènes voisins. De plus, la caractérisation fiable de l'acidité intrinsèque de la zéolithe est essentielle à la compréhension de la catalyse acide et de la mise en relation des acides de Brønsted solides avec leur activité et leur sélectivité.

J'ai donc entrepris une collaboration avec un groupe expérimental allemand (Wolfgang Schmidt) pour localiser plus précisément l'emplacement des sites actifs dans les conditions de catalyse (température autour de 300°C minimum). Ils ont réalisé une étude spectroscopique infrarouge avec échange partiel isotopique de deutérium d'une série de 15 matériaux aluminosilicates acides différents, y compris des zéolithes ZSM-5 avec très peu de défauts. La spectroscopie infrarouge à température variable (VTIR) a permis d'estimer

l'énergie d'activation pour la diffusion du proton. Deux mécanismes de transfert de protons différents ont été distingués pour deux plages de température différentes. Les zéolithes riches en Si présentent des performances intéressantes pour le transfert de protons ($E_{act.} < 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$) à des températures supérieures à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (423 K).

En outre, un décalage bathochromique linéaire de la fréquence d'étirement du Si (OD) est observé. On peut supposer que ce décalage vers le rouge est lié à la force de liaison intrinsèque O (H / D). Cette observation a permis d'extrapoler et d'estimer les valeurs de ν (O-D) @ 0 K , qui ont pu être attribués à des emplacements cristallographiques distincts par le biais de nos calculs DFT (Figure 59).

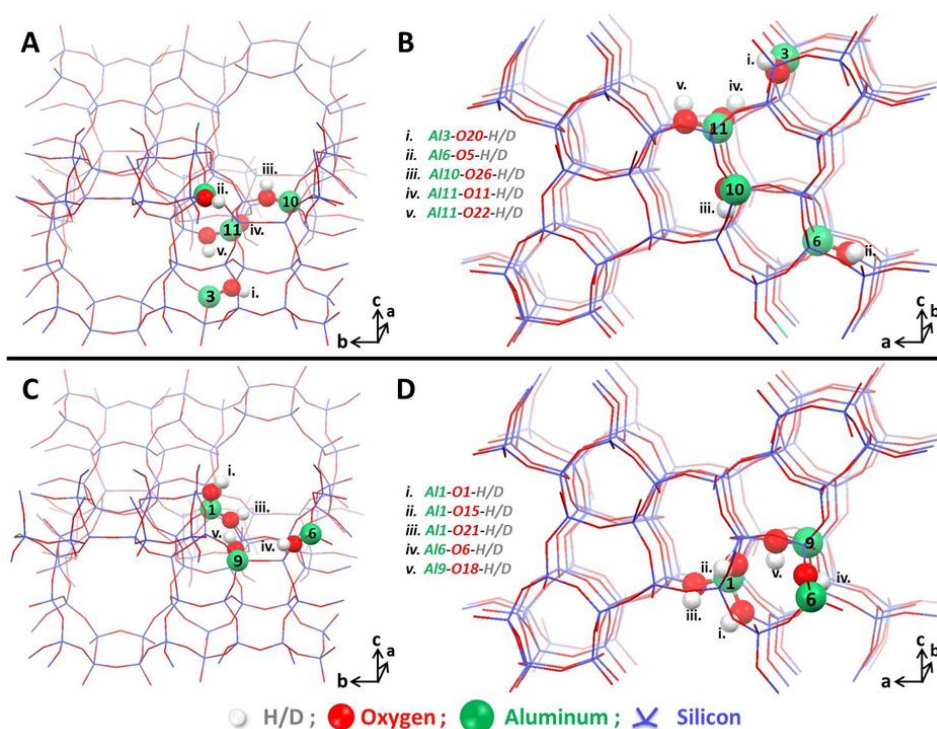


Figure 59 : Schéma des charpentes de : A) et B) ZSM-5 riche en Al (Si/Al=13), et C) et D) ZSM-5 riche en Si (Si/Al = 30, 45 et 100) avec les positions en boule de la plus grande probabilité d'emplacement de cations H / D dans des conditions catalytiquement pertinentes ($T > 423 \text{ K}$).

La méthode ainsi développée a permis de déterminer les positions occupées par les protons dans les zéolithes ZSM-5 dans des conditions catalytiques pertinentes ($T > 423 \text{ K}$), ce qui n'a jamais été atteint par une autre technique. Ce travail a été publié dans JACS (Losch et al., 2018). Notre méthode est actuellement étendue à d'autres structures zéolithes (BEA, MOR, FAU). Cela permettra d'effectuer des criblages cationiques bien plus rapidement pour des charpentes zéolithiques présentant un grand nombre de sites T non équivalents comme la MFI, la BEA, la MOR ou la FER.

5.2. Prédiction accrue des enthalpies d'adsorption à température finie

La méthode classique pour déterminer les enthalpies d'adsorption à une température finie à partir de calculs DFT statiques consiste à ajouter un terme de correction thermique à l'énergie de l'état fondamental calculé à 0K, comme nous l'avons vu dans la section 3.3.2 page 43. Ce traitement est basé sur le calcul des contributions vibrationnelles, rotationnelles et de translation à la fonction de partition en utilisant des modèles physiques simples. Par exemple, l'approximation harmonique est utilisée pour les contributions vibrationnelles (Chebbi et al., 2017; Bart A De Moor et al., 2011), qui peuvent être corrigées dans une certaine mesure pour un effet d'anharmonicité (Piccini et al., 2015), bien que la complexité du schéma de simulation augmente considérablement. Un des principaux inconvénients de cette approche est qu'à température finie, l'état fondamental ne représente pas nécessairement un ensemble statistique assez complet de l'état thermodynamique donné. En particulier, la localisation de l'adsorbat évolue et peut atteindre des positions très éloignées du site d'adsorption initial déterminé à 0 K (Figure 60).

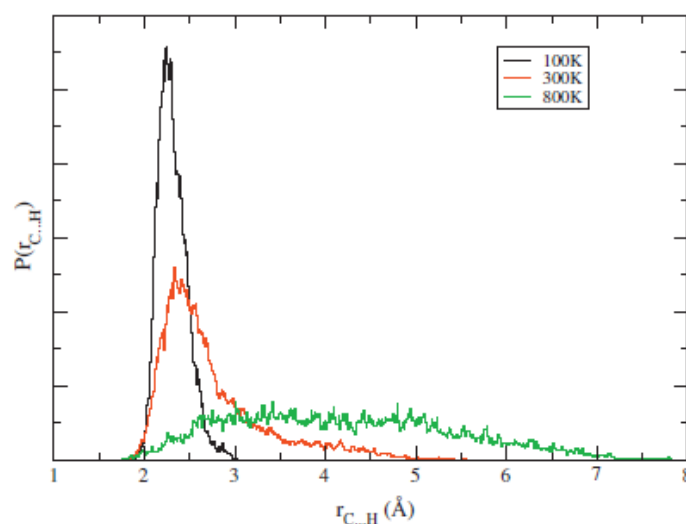


Figure 60 : Probabilité de distribution de la distance entre un proton et l'atome de carbone le plus proche d'une molécule de propane dans un zéolithe chabazite protonée calculée par AIMD pour trois températures. Adaptée de la référence (Bučko et al., 2011).

Une approche plus élégante est donc de recourir à la dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD) permettant d'avoir accès directement à l'énergie interne du système, et donc à son enthalpie. Comme les trajectoires complètes AIMD ne peuvent être obtenues en utilisant une approche telle que MBD (méthode corrective pour les forces de van der Waals multi-corps (Bučko et al., 2016) ou RPA (Kaoui and Rocca, 2016) en raison du coût numérique, une approche hybride originale combinant des simulations AIMD effectuées au niveau PBE + D2 relativement peu coûteuses avec des calculs statiques au niveau de théorie MBD ou RPA est en train d'être développée pour atteindre une précision sans précédent dans la détermination des

enthalpies d'adsorption des molécules gazeuses dans les tamis moléculaires. Dario Rocca, Sébastien Lebègue et Tomas Bucko sont impliqués dans ce projet.

L'idée principale est d'extraire de la trajectoire AIMD complète obtenue avec PBE + D2 un certain nombre de configurations représentatives (entre 10 et 50) capables de reconstruire le profil énergétique obtenu par l'ensemble de la trajectoire, puis d'effectuer des calculs à un niveau de théorie plus sophistiqué sur un nombre limité de configurations. Par ce moyen, nous pouvons obtenir un profil d'énergie réaliste à partir de calculs MBD ou RPA, ce qui est impossible autrement avec l'AIMD seule avec les mêmes méthodes. Nous réduirons le coût de ces calculs en utilisant des algorithmes inspirés de l'intelligence artificielle, de type machine learning. Ainsi, à partir d'une dynamique moléculaire basée sur une approximation numériquement peu coûteuse, un modèle de régression de machine learning sera formé sur un petit nombre de configurations indépendantes afin de prédire les énergies à un niveau théorique plus élevé. Ce modèle sera ensuite couplé à la théorie de la perturbation (Rocca et al., 2019) pour calculer des moyennes d'ensemble très précises.

Une fois cette méthodologie hybride développée, les enthalpies d'adsorption seront calculées pour différentes molécules (alcane, CO₂...) dans des modèles de zéolithes sélectionnés selon la disponibilité de données de références. Nous ciblons des systèmes avec des cellules unitaires de 288 atomes (ZSM-5 par exemple) avec la méthode MBD (Gould et al., 2016) et de 72 atomes avec la RPA plus exigeante en termes de calcul. Bien que de nombreux calculs pour des cellules de 72 atomes semblent être hors d'atteinte pour RPA, je profiterai ici de l'expertise de Dario Rocca (membre de mon équipe de recherche) qui a développé au cours de la dernière année une méthode numérique (Kaoui and Rocca, 2016) qui évite la sommation des états de conduction (le principal goulot d'étranglement de la RPA), ce qui permettrait de réaliser de tels calculs RPA. Les enthalpies d'adsorption obtenues seront comparées aux données expérimentales disponibles dans la littérature. J'espère aussi que des expériences spécifiques (calorimétrie et IR / TGA) pourront être réalisées au LCS de Caen pour des nanocristaux parfaitement cristallisés (Arnaud Travert, Svetlana Mintova, Valentin Valtchev).

Ainsi, une méthodologie de calcul fiable et efficace sera développée pour prédire avec une précision chimique les enthalpies d'adsorption de molécules dans des matériaux nanoporeux ou en interaction avec des surfaces. Cela permettra le criblage in silico de structures poreuses (principalement des zéolithes, mais les Metal Organic Framework ou des silices amorphes pourront également être considérés) pour des applications liées au piégeage de molécules polluantes (oxydes d'azote, oxydes de soufre, produits radioactifs...) en présence d'autres molécules (par exemple de l'eau) qui peuvent perturber le

phénomène d'adsorption, ou des problèmes de séparation pour la production d'énergie (éthylène / éthane ou propène / propane).

5.3. Co-adsorption

Concernant l'évaluation des effets inhibiteurs à l'adsorption, nous avons jusqu'à maintenant utilisé une approche DFT statique qui présente plusieurs inconvénients : nous n'avons pas la géométrie de l'adsorbat à température donnée (calcul DFT à 0K), la mobilité du cation induite par l'adsorption est mal évaluée, et les phénomènes de co-adsorption sont difficilement appréhendables. Le recours à la dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD) apparaît nécessaire pour étudier ces aspects et traiter de nouvelles problématiques comme la co-adsorption (simulation avec plusieurs molécules en même temps).

Afin de modéliser des isothermes d'adsorption expérimentales et de déterminer les capacités d'adsorption des matériaux poreux, la technique de modélisation de choix est la simulation Monte Carlo dans l'ensemble Grand Canonique (GCMC), qui est très complémentaire des calculs DFT pour étudier les phénomènes d'adsorption (Khalil et al., 2018). Cela se fera en collaboration avec Guillaume Maurin (Université de Montpellier). A l'issue des simulations GCMC, des simulations NVT en dynamique classique ou *ab initio* pourront être menées sur des corps purs ou des mélanges à remplissage totale de la porosité afin d'appréhender les phénomènes de compétition à l'adsorption au plus près des conditions réelles. De plus, les approches DFT sont bien adaptées quand la séparation est basée sur la thermodynamique. En revanche, si la séparation est basée sur la cinétique, des simulations à plus large échelle sont nécessaires et se font en dynamique classique.

J'espère fortement développer l'ensemble de ces approches dans un futur proche afin d'améliorer la conception par modélisation de matériaux et d'appréhender une plus grande variété d'applications.

Références

- Abbasi, A., Nadimi, E., Plänitz, P., Radehaus, C., 2009. Density functional study of the adsorption of aspirin on the hydroxylated (001) -quartz surface. *Surf. Sci.* 603, 2502–2506. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.06.004>
- Addison, W.E., Barrer, R.M., 1955. Sorption and reactivity of nitrous oxide and nitric oxide in crystalline and amorphous siliceous sorbents. *J. Chem. Soc. Resumed* 0, 757–769. <https://doi.org/10.1039/JR9550000757>
- Agar, G.E., 1984. SCHEELITE FLOTATION PROCESS. 4,488,959.
- Ahmed, A.A., Gypser, S., Leinweber, P., Freese, D., Kühn, O., 2019. Infrared spectroscopic characterization of phosphate binding at the goethite–water interface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21, 4421–4434. <https://doi.org/10.1039/C8CP07168C>
- Alotaibi, K.M., Shiels, L., Lacaze, L., Peshkur, T.A., Anderson, P., Machala, L., Critchley, K., Patwardhan, S.V., Gibson, L.T., 2017. Iron supported on bioinspired green silica for water remediation. *Chem. Sci.* 8, 567–576. <https://doi.org/10.1039/C6SC02937J>
- Aquino, A.J.A., Tunega, D., Haberhauer, G., Gerzabek, M.H., Lischka, H., 2007. Quantum Chemical Adsorption Studies on the (110) Surface of the Mineral Goethite. *J. Phys. Chem. C* 111, 877–885. <https://doi.org/10.1021/jp0649192>
- Araujo, A.C., Viana, P.R.M., Peres, A.E.C., 2005. Reagents in iron ores flotation. *Miner. Eng.* 18, 219–224. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.08.023>
- Argauer, R.J., Landolt, G.R., 1972. Crystalline zeolite zsm-5 and method of preparing the same. US3702886A.
- Asadieraghi, M., Ashri Wan Daud, W.M., Abbas, H.F., 2015. Heterogeneous catalysts for advanced bio-fuel production through catalytic biomass pyrolysis vapor upgrading: a review. *RSC Adv* 5, 22234–22255. <https://doi.org/10.1039/C5RA00762C>
- Atkins' Physical Chemistry - Peter Atkins, Julio de Paula, James Keeler - Oxford University Press [WWW Document], 2018. URL <https://global.oup.com/ukhe/product/atkins-physical-chemistry-9780198769866?cc=fr&lang=en&> (accessed 2.11.18).
- Auerbach, S., Carrado, K., Dutta, P., 2003. Handbook of Zeolite Science and Technology. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203911167>
- Auvinen, A., Zilliacus, R., Jokiniemi, J., 2005. Chlorine Release from Hypalon Cable Insulation during Severe Nuclear Reactor Accidents. *Nucl. Technol.* 149, 232–241. <https://doi.org/10.13182/NT05-A3592>
- Ayadi, T., Debbichi, L., Badawi, M., Said, M., Kim, H., Rocca, D., Lebègue, S., 2019. An ab initio study of the ferroelectric In₂Se₃/graphene heterostructure. *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* 114, 113582. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113582>
- Azambre, B., Chebbi, M., 2017. Evaluation of Silver Zeolites Sorbents Toward Their Ability to Promote Stable CH₃I Storage as AgI Precipitates. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 25194–25203. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b02366>
- Badawi, M., Cristol, S., Paul, J.-F., Payen, E., 2009. DFT study of furan adsorption over stable molybdenum sulfide catalyst under HDO conditions. *Comptes Rendus Chim.* 12, 754–761. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.10.023>
- Badawi, Michael, Paul, J.-F., Cristol, S., Payen, E., 2011. Guaiacol derivatives and inhibiting species adsorption over MoS₂ and CoMoS catalysts under HDO conditions: A DFT study. *Catal. Commun.* 12, 901–905. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.02.010>
- Badawi, M., Paul, J.F., Cristol, S., Payen, E., Romero, Y., Richard, F., Brunet, S., Lambert, D., Portier, X., Popov, A., Kondratieva, E., Goupil, J.M., El Fallah, J., Gilson, J.P., Mariey, L., Travert, A., Maugé, F., 2011a. Effect of water on the stability of Mo and CoMo hydrodeoxygenation catalysts: A combined experimental and DFT study. *J. Catal.* 282, 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.06.006>
- Badawi, M., Paul, J.F., Cristol, S., Payen, E., Romero, Y., Richard, F., Brunet, S., Lambert, D., Portier, X., Popov, A., Kondratieva, E., Goupil, J.M., El Fallah, J., Gilson, J.P., Mariey, L., Travert, A., Maugé, F., 2011b. Effect of water on the stability of Mo and CoMo hydrodeoxygenation catalysts: A combined experimental and DFT study. *J. Catal.* 282, 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.06.006>
- Badawi, M., Paul, J.-F., Payen, E., Romero, Y., Richard, F., Brunet, S., Popov, A., Kondratieva, E., Gilson, J.-P., Mariey, L., Travert, A., Maugé, F., 2013. Hydrodeoxygenation of Phenolic Compounds by Sulfided (Co)Mo/Al₂O₃ Catalysts, a Combined Experimental and Theoretical Study. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. D'IFP Energ. Nouv.* 68, 829–840. <https://doi.org/10.2516/ogst/2012041>
- Badawi, M., Vivier, L., Duprez, D., 2010. Kinetic study of olefin hydrogenation on hydrotreating catalysts. *J. Mol. Catal. Chem.* 320, 34–39. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.12.012>
- Badawi, M., Vivier, L., Perot, G., 2005. Hydrogenation of olefins on hydrotreating catalysts. Effect of the olefin structure. *Prepr. - Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* 50, 418–420.
- Badawi, M., Vivier, L., Pérot, G., Duprez, D., 2008. Promoting effect of cobalt and nickel on the activity of hydrotreating catalysts in hydrogenation and isomerization of olefins. *J. Mol. Catal. Chem.* 293, 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.07.006>
- Badawi, M., Xerri, B., Canneaux, S., Cantrel, L., Louis, F., 2012. Molecular structures and thermodynamic properties of 12 gaseous cesium-containing species of nuclear safety interest: Cs₂, CsH, CsO, Cs₂O, CsX, and Cs₂X₂ (X=OH, Cl, Br, and I). *J. Nucl. Mater.* 420, 452–462. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.10.034>
- Baerlocher, C., McCusker, L.B., 2013. Database of Zeolite Structures: <http://www.iza-structure.org/databases>. There No Corresp. Rec. This Ref.
- Baerlocher, C., McCusker, L.B., Olson, D.H., 2007. Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier.
- Bakaev, V.A., Steele, W.A., 1999. On the computer simulation of a hydrophobic vitreous silica surface. *J. Chem. Phys.* 111, 9803–9812. <https://doi.org/10.1063/1.480317>

- Baral, K., Li, A., Ching, W.-Y., 2017. Ab Initio Modeling of Structure and Properties of Single and Mixed Alkali Silicate Glasses. *J. Phys. Chem. A* 121, 7697–7708. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b06530>
- Barr, T.L., 1978. An ESCA study of the termination of the passivation of elemental metals. *J. Phys. Chem.* 82, 1801–1810. <https://doi.org/10.1021/j100505a006>
- Bass, J.L., Turner, G.L., 1997. Anion Distributions in Sodium Silicate Solutions. Characterization by ²⁹Si NMR and Infrared Spectroscopies, and Vapor Phase Osmometry. *J. Phys. Chem. B* 101, 10638–10644. <https://doi.org/10.1021/jp9715282>
- Baur, W.H., 1964. On cation+ water positions in faujasite. *Am. Mineral.* 49, 697.
- Becke, A.D., 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* 38, 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- Benco, L., Bucko, T., Hafner, J., 2011. Dehydrogenation of propane over ZnMOR. Static and dynamic reaction energy diagram. *J. Catal.* 277, 104–116. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.10.018>
- Binder, J.B., Gray, M.J., White, J.F., Zhang, Z.C., Holladay, J.E., 2009. Reactions of lignin model compounds in ionic liquids. *Biomass Bioenergy* 33, 1122–1130. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.03.006>
- Bish, D.L., Ming, D.W., 2018. Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- Bittarello, E., Bruno, M., Aquilano, D., 2018. Ab Initio Calculations of the Main Crystal Surfaces of Baryte (BaSO₄). *Cryst. Growth Des.* 18, 4084–4094. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00460>
- Bjørheim, T.S., Besikiotis, V., Haugrud, R., 2012. Hydration thermodynamics of pyrochlore structured oxides from TG and first principles calculations. *Dalton Trans.* 41, 13343. <https://doi.org/10.1039/c2dt31517c>
- Blöchl, P.E., 1994. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 50, 17953–17979. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- Bosacek, V., 1993. Formation of surface-bonded methoxy groups in the sorption of methanol and methyl iodide on zeolites studied by carbon-13 MAS NMR spectroscopy. *J. Phys. Chem.* 97, 10732–10737. <https://doi.org/10.1021/j100143a035>
- Bosland, L., Funke, F., Girault, N., Langrock, G., 2008. PARIS project: Radiolytic oxidation of molecular iodine in containment during a nuclear reactor severe accident: Part 1. Formation and destruction of air radiolysis products—Experimental results and modelling. *Nucl. Eng. Des.* 238, 3542–3550. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2008.06.023>
- Bouvier, C., Romero, Y., Richard, F., Brunet, S., 2011. Effect of H₂S and CO on the transformation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: propositions of promoted active sites for deoxygenation pathways based on an experimental study. *Green Chem.* 13, 2441. <https://doi.org/10.1039/c1gc15181a>
- Brändle, M., Sauer, J., 1997. Combining ab initio techniques with analytical potential functions. A study of zeolite-adsorbate interactions for NH₃ on H-faujasite. *J. Mol. Catal. Chem., International Conference on Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis* 119, 19–33. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(96\)00497-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00497-9)
- Bridgwater, A.V., Peacocke, G.V.C., 2000. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 4, 1–73. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00007-6](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00007-6)
- Briggs, D., 1981. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979. 190 pp. \$195. *Surf. Interface Anal.* 3, v–v. <https://doi.org/10.1002/sia.740030412>
- Bu, Q., Lei, H., Zacher, A.H., Wang, L., Ren, S., Liang, J., Wei, Y., Liu, Y., Tang, J., Zhang, Q., Ruan, R., 2012. A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. *Bioresour. Technol.* 124, 470–477. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.089>
- Bucko, T., 2008. Ab initio calculations of free-energy reaction barriers. *J. Phys. Condens. Matter* 20, 064211. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/6/064211>
- Bučko, T., Benco, L., Hafner, J., Ángyán, J.G., 2011. Monomolecular cracking of propane over acidic chabazite: An ab initio molecular dynamics and transition path sampling study. *J. Catal.* 279, 220–228. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.022>
- Bučko, T., Chibani, S., Paul, J.-F., Cantrel, L., Badawi, M., 2017a. Dissociative iodomethane adsorption on Ag-MOR and the formation of AgI clusters: an ab initio molecular dynamics study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 27530–27543. <https://doi.org/10.1039/C7CP05562E>
- Bučko, T., Chibani, S., Paul, J.-F., Cantrel, L., Badawi, M., 2017b. Dissociative iodomethane adsorption on Ag-MOR and the formation of AgI clusters: an ab initio molecular dynamics study. *Phys Chem Chem Phys* 19, 27530–27543. <https://doi.org/10.1039/C7CP05562E>
- Bucko, T., Hafner, J., 2015. The role of spatial constraints and entropy in the adsorption and transformation of hydrocarbons catalyzed by zeolites. *J Catal* 329, 32–48.
- Bucko, T., Hafner, J., 2010. Entropy effects in hydrocarbon conversion reactions: free-energy integrations and transition-path sampling. *J. Phys. Condens. Matter* 22, 384201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/38/384201>
- Bučko, T., Hafner, J., Lebègue, S., Ángyán, J.G., 2010. Improved Description of the Structure of Molecular and Layered Crystals: Ab Initio DFT Calculations with van der Waals Corrections. *J. Phys. Chem. A* 114, 11814–11824. <https://doi.org/10.1021/jp106469x>
- Bučko, T., Lebègue, S., Ángyán, J.G., Hafner, J., 2014a. Extending the applicability of the Tkatchenko-Scheffler dispersion correction via iterative Hirshfeld partitioning. *J. Chem. Phys.* 141, 034114. <https://doi.org/10.1063/1.4890003>
- Bučko, T., Lebègue, S., Ángyán, J.G., Hafner, J., 2014b. Extending the applicability of the Tkatchenko-Scheffler dispersion correction via iterative Hirshfeld partitioning. *J. Chem. Phys.* 141, 034114. <https://doi.org/10.1063/1.4890003>

- Bučko, T., Lebègue, S., Gould, T., Ángyán, J.G., 2016. Many-body dispersion corrections for periodic systems: an efficient reciprocal space implementation. *J. Phys. Condens. Matter* 28, 045201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/4/045201>
- Bučko, T., Lebègue, S., Hafner, J., Ángyán, J.G., 2013a. Improved Density Dependent Correction for the Description of London Dispersion Forces. *J. Chem. Theory Comput.* 9, 4293–4299. <https://doi.org/10.1021/ct400694h>
- Bučko, T., Lebègue, S., Hafner, J., Ángyán, J.G., 2013b. Improved Density Dependent Correction for the Description of London Dispersion Forces. *J. Chem. Theory Comput.* 9, 4293–4299. <https://doi.org/10.1021/ct400694h>
- Bui, V.N., Laurenti, D., Afanasiev, P., Geantet, C., 2011. Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. *Appl. Catal. B Environ.* 101, 239–245. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.10.025>
- Bulatovic, S.M., 2007. *Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice*, 1st ed. ed. Elsevier, Amsterdam ; Boston.
- Buttefey, S., Boutin, A., Mellot-Draznieks, C., Fuchs, A.H., 2001. A simple model for predicting the Na⁺ distribution in anhydrous NaY and NaX zeolites. *J. Phys. Chem. B* 105, 9569–9575.
- Calvo, G., Mudd, G., Valero, Alicia, Valero, Antonio, 2016. Decreasing Ore Grades in Global Metallic Mining: A Theoretical Issue or a Global Reality? *Resources* 5, 36. <https://doi.org/10.3390/resources5040036>
- Car, R., Parrinello, M., 1985. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.* 55, 2471–2474. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.2471>
- Carniato, S., Gallet, J.-J., Rochet, F., Dufour, G., Bournel, F., Rangan, S., Verdini, A., Floreano, L., 2007. Characterization of hydroxyl groups on water-reacted Si (001) - 2 × 1 using synchrotron radiation O 1 s core-level spectroscopies and core-excited state density-functional calculations. *Phys. Rev. B* 76. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.085321>
- Casper, L.A., Jensen, A.M., Magill, K.G., Wikoff, P.M., 1983. Deactivation of Silver Zeolite Adsorbers by Airborne Organics. *Nucl. Technol.* 61, 338–343. <https://doi.org/10.13182/NT83-A33201>
- Centi, G., Perathoner, S., 1995. Nature of active species in copper-based catalysts and their chemistry of transformation of nitrogen oxides. *Appl. Catal. Gen.* 132, 179–259.
- Chapman, K.W., Chupas, P.J., Nenoff, T.M., 2010. Radioactive Iodine Capture in Silver-Containing Mordenites through Nanoscale Silver Iodide Formation. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 8897–8899. <https://doi.org/10.1021/ja103110y>
- Chebbi, M., Azambre, B., Cantrel, L., Koch, A., 2016. A Combined DRIFTS and DR-UV-Vis Spectroscopic In Situ Study on the Trapping of CH₃I by Silver-Exchanged Faujasite Zeolite. *J. Phys. Chem. C* 120, 18694–18706. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07112>
- Chebbi, M., Chibani, S., Paul, J.-F., Cantrel, L., Badawi, M., 2017. Evaluation of volatile iodine trapping in presence of contaminants: A periodic DFT study on cation exchanged-faujasite. *Microporous Mesoporous Mater.* 239, 111–122. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.09.047>
- Chen, H.-Y., Wei, Z., Kollar, M., Gao, F., Wang, Y., Szanyi, J., Peden, C.H.F., 2015. A comparative study of N₂O formation during the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ on zeolite supported Cu catalysts. *J. Catal.* 329, 490–498. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.016>
- Chen, J., Chen, Y., 2010. A first-principle study of the effect of vacancy defects and impurities on the adsorption of O₂ on sphalerite surfaces. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 363, 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.04.013>
- Chen, J., Chen, Y., Long, X., Li, Y., 2017. DFT study of coadsorption of water and oxygen on galena (PbS) surface: An insight into the oxidation mechanism of galena. *Appl. Surf. Sci.* 420, 714–719. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.199>
- Chen, J., Long, X., Zhao, C., Kang, D., Guo, J., 2014. DFT calculation on relaxation and electronic structure of sulfide minerals surfaces in presence of H₂O molecule. *J. Cent. South Univ.* 21, 3945–3954. <https://doi.org/10.1007/s11771-014-2382-9>
- Chen, J.-H., Li, Y.-Q., Lan, L.-H., Guo, J., 2014. Interactions of xanthate with pyrite and galena surfaces in the presence and absence of oxygen. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 268–273. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.03.039>
- Chen, Y., Bylaska, E.J., Weare, J.H., 2017. Weakly bound water structure, bond valence saturation and water dynamics at the goethite (100) surface/aqueous interface: ab initio dynamical simulations. *Geochem. Trans.* 18, 3. <https://doi.org/10.1186/s12932-017-0040-5>
- Chermette, H., 1996. . *Act Chim* 7.
- Chernyshova, I.V., Ponnurangam, S., Somasundaran, P., 2011. Adsorption of Fatty Acids on Iron (Hydr)oxides from Aqueous Solutions. *Langmuir* 27, 10007–10018. <https://doi.org/10.1021/la2017374>
- Chibani, S., Badawi, M., Loiseau, T., Volkringer, C., Cantrel, L., Paul, J.-F., 2018. A DFT study of RuO₄ interactions with porous materials: metal–organic frameworks (MOFs) and zeolites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, 16770–16776. <https://doi.org/10.1039/C8CP01950A>
- Chibani, S., Chebbi, M., Lebègue, S., Bučko, T., Badawi, M., 2016a. A DFT investigation of the adsorption of iodine compounds and water in H-, Na-, Ag-, and Cu- mordenite. *J. Chem. Phys.* 144, 244705. <https://doi.org/10.1063/1.4954659>
- Chibani, S., Chebbi, M., Lebègue, S., Cantrel, L., Badawi, M., 2016b. Impact of the Si/Al ratio on the selective capture of iodine compounds in silver-mordenite: a periodic DFT study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 25574–25581. <https://doi.org/10.1039/C6CP05015H>
- Chibani, S., Medlej, I., Lebègue, S., Ángyán, J.G., Cantrel, L., Badawi, M., 2017. Performance of CuII-, PbII-, and HgII-Exchanged Mordenite in the Adsorption of I₂, ICH₃, H₂O, CO, ClCH₃, and Cl₂: A Density Functional Study. *ChemPhysChem* 18, 1642–1652. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700104>
- Chien, P.-H., Jee, Y., Huang, C., Dervişoğlu, R., Hung, I., Gan, Z., Huang, K., Hu, Y.-Y., 2016. On the origin of high ionic conductivity in Na-doped SrSiO₃. *Chem. Sci.* 7, 3667–3675. <https://doi.org/10.1039/C5SC04270D>

- Chizallet, C., Raybaud, P., 2014. Density functional theory simulations of complex catalytic materials in reactive environments: beyond the ideal surface at low coverage. *Catal. Sci. Technol.* 4, 2797–2813. <https://doi.org/10.1039/C3CY00965C>
- Choudhary, T.V., Phillips, C.B., 2011. Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation. *Appl. Catal. Gen.* 397, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.02.025>
- Čičmanec, P., Bulánek, R., Frýdová, E., Kolářová, M., 2013. Study of thermodynamic characteristics of CO adsorption on Li exchanged zeolites. *Adsorption* 19, 381–389. <https://doi.org/10.1007/s10450-012-9461-8>
- Colombo, M., Nova, I., Tronconi, E., 2012. Detailed kinetic modeling of the NH₃-NO/NO₂ SCR reactions over a commercial Cu-zeolite catalyst for Diesel exhausts after treatment. *Catal. Today*, Special Issue dedicated to Professor Pio Forzatti on the occasion of his 65th birthday 197, 243–255. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.09.002>
- Comas-Vives, A., 2016. Amorphous SiO₂ surface models: energetics of the dehydroxylation process, strain, ab initio atomistic thermodynamics and IR spectroscopic signatures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 7475–7482. <https://doi.org/10.1039/C6CP00602G>
- COMMISSION DIRECTIVE (EU) 2017/ 164 - of 31 January 2017 - establishing a fourth list of indicative occupational exposure limit values pursuant to Council Directive 98/ 24/ EC, and amending Commission Directives 91/ 322/ EEC, 2000/ 39/ EC and 2009/ 161/ EU, n.d. 6.
- Compañy, A.D., Juan, A., Brizuela, G., Simonetti, S., 2017. 5-fluorouracil adsorption on hydrated silica: density functional theory based-study. *Adsorption* 23, 321–325. <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9853-2>
- Cooper, T.G., de Leeuw, N.H., 2004. A Computer Modeling Study of the Competitive Adsorption of Water and Organic Surfactants at Surfaces of the Mineral Scheelite. *Langmuir* 20, 3984–3994. <https://doi.org/10.1021/la049796w>
- Cooper, T.G., de Leeuw, N.H., 2003. A combined ab initio and atomistic simulation study of the surface and interfacial structures and energies of hydrated scheelite: introducing a CaWO₄ potential model. *Surf. Sci.* 531, 159–176. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00362-5](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00362-5)
- Coudert, F.-X., Kohen, D., 2017. Molecular Insight into CO₂ “Trapdoor” Adsorption in Zeolite Na-RHO. *Chem. Mater.* 29, 2724–2730. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03837>
- Cristol, S., Paul, J., Schovsbo, C., Veilly, E., Payen, E., 2006. DFT study of thiophene adsorption on molybdenum sulfide. *J. Catal.* 239, 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.01.015>
- Crowl, D.A., Louvar, J.F., 2001. *Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications*. Pearson Education.
- Csonka, G.I., Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Phillipsen, P.H.T., Lebègue, S., Paier, J., Vydrov, O.A., Ángyán, J.G., 2009. Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids. *Phys. Rev. B* 79, 155107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.155107>
- Czernik, S., Bridgwater, A.V., 2004. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy Fuels* 18, 590–598. <https://doi.org/10.1021/ef034067u>
- de Leeuw, N.H., Cooper, T.G., 2007. Surface simulation studies of the hydration of white rust Fe(OH)₂, goethite α -FeO(OH) and hematite α -Fe₂O₃. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1655–1673. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.01.002>
- de Leeuw, N.H., Cooper, T.G., 2003a. The layering effect of water on the structure of scheelite. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 433–436. <https://doi.org/10.1039/b210461j>
- de Leeuw, N.H., Cooper, T.G., 2003b. A computational study of the surface structure and reactivity of calcium fluoride. *J. Mater. Chem.* 13, 93–101. <https://doi.org/10.1039/b208004d>
- de Leeuw, N.H., Parker, S.C., 1998. Surface Structure and Morphology of Calcium Carbonate Polymorphs Calcite, Aragonite, and Vaterite: An Atomistic Approach. *J. Phys. Chem. B* 102, 2914–2922. <https://doi.org/10.1021/jp973210f>
- de Leeuw, N.H., Parker, S.C., 1997. Atomistic simulation of the effect of molecular adsorption of water on the surface structure and energies of calcite surfaces. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, 467–475. <https://doi.org/10.1039/a606573b>
- De Leeuw, N.H., Purton, J. a A., Parker, S.C., Watson, G.W., Kresse, G., 2000. Density functional theory calculations of adsorption of water at calcium oxide and calcium fluoride surfaces. *Surf. Sci.* 452, 9–19.
- de Leeuw, N.H., Purton, J.A., Parker, S.C., Watson, G.W., Kresse, G., 2000. Density functional theory calculations of adsorption of water at calcium oxide and calcium fluoride surfaces. *Surf. Sci.* 452, 9–19. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00288-0](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00288-0)
- De Moor, Bart A., Ghysels, A., Reyniers, M.-F., Van Speybroeck, V., Waroquier, M., Marin, G.B., 2011. Normal Mode Analysis in Zeolites: Toward an Efficient Calculation of Adsorption Entropies. *J. Chem. Theory Comput.* 7, 1090–1101. <https://doi.org/10.1021/ct1005505>
- De Moor, Bart A., Reyniers, M.-F., Gobin, O.C., Lercher, J.A., Marin, G.B., 2011. Adsorption of C₂–C₈ n-Alkanes in Zeolites. *J Phys Chem C* 115, 1204–1219.
- De, S., Saha, B., Luque, R., 2015. Hydrodeoxygenation processes: Advances on catalytic transformations of biomass-derived platform chemicals into hydrocarbon fuels. *Bioresour. Technol.* 178, 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.065>
- Dempsey, E., Kuehl, G.H., Olson, D.H., 1969. Variation of the lattice parameter with aluminum content in synthetic sodium faujasites. Evidence for ordering of the framework ions. *J. Phys. Chem.* 73, 387–390. <https://doi.org/10.1021/j100722a020>
- Despres, J., Koebel, M., Kröcher, O., Elsener, M., Wokaun, A., 2003. Adsorption and desorption of NO and NO₂ on Cu-ZSM-5. *Microporous Mesoporous Mater.* 58, 175–183. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00627-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00627-3)
- Dewulf, J., Blengini, G.A., Pennington, D., Nuss, P., Nassar, N.T., 2016. Criticality on the international scene: Quo vadis? *Resour. Policy* 50, 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2016.09.008>

- Dimas, D., Giannopoulou, I., Panias, D., 2009. Polymerization in sodium silicate solutions: a fundamental process in geopolymerization technology. *J. Mater. Sci.* 44, 3719–3730. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3497-5>
- Dolg, M., 2000. Effective core potentials. *Mod. Methods Algorithms Quantum Chem.* 1, 479–508.
- Drielsma, J., Allington, R., Brady, T., Guinée, J., Hammarstrom, J., Hummen, T., Russell-Vaccari, A., Schneider, L., Sonnemann, G., Weihed, P., 2016. Abiotic Raw-Materials in Life Cycle Impact Assessments: An Emerging Consensus across Disciplines. *Resources* 5, 12. <https://doi.org/10.3390/resources5010012>
- Du, Z., de Leeuw, N.H., 2006. Molecular dynamics simulations of hydration, dissolution and nucleation processes at the α -quartz (0001) surface in liquid water. *Dalton Trans* 2623–2634. <https://doi.org/10.1039/B516258K>
- Egerton, T.A., Stone, F.S., 1970. Adsorption of carbon monoxide by calcium-exchanged zeolite Y. *Trans. Faraday Soc.* 66, 2364–2377. <https://doi.org/10.1039/TF9706602364>
- Ejtemaei, M., Irannajad, M., Gharabaghi, M., 2012. Role of dissolved mineral species in selective flotation of smithsonite from quartz using oleate as collector. *Int. J. Miner. Process.* 114–117, 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2012.09.004>
- Elliott, D.C., 2007. Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils. *Energy Fuels* 21, 1792–1815. <https://doi.org/10.1021/ef070044u>
- Elzey, S., Mubayi, A., Larsen, S.C., Grassian, V.H., 2008. FTIR study of the selective catalytic reduction of NO₂ with ammonia on nanocrystalline NaY and CuY. *J. Mol. Catal. Chem.* 285, 48–57.
- Escamilla-Roa, E., Sainz-Díaz, C.I., Huertas, F.J., Hernández-Laguna, A., 2013. Adsorption of Molecules onto (10 $\bar{1}$ 4) Dolomite Surface: An Application of Computational Studies for Microcalorimetry. *J. Phys. Chem. C* 117, 17583–17590. <https://doi.org/10.1021/jp404529e>
- Espiritu, E.R.L., da Silva, G.R., Azizi, D., Larachi, F., Waters, K.E., 2019. Flotation behavior and electronic simulations of rare earth minerals in the presence of dolomite supernatant using sodium oleate collector. *J. Rare Earths* 37, 101–112. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.04.016>
- Espiritu, E.R.L., da Silva, G.R., Azizi, D., Larachi, F., Waters, K.E., 2018. The effect of dissolved mineral species on bastnäsite, monazite and dolomite flotation using benzohydroxamate collector. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 539, 319–334. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.12.038>
- European Commission, 2014. Report on Critical Raw Materials for the EU, Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials. Technical Report, European Commission, DG Enterprise and Industry, Brussels.
- European Commission, 2010. Critical raw materials for the EU: Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials.
- European Commission, 2008. The raw materials initiative—meeting our critical needs for growth and jobs in Europe. Communication from the Commission to the European Parliament and the Council, COM (2008) 699. Technical report.
- European Commission, Directorate-General for Internal Market, I., Entrepreneurship and SMEs, Deloitte Sustainability, British Geological Survey, Toegepast natuurwetenschappelijk onderzoek, 2017. Study on the review of the list of critical raw materials final report.
- Evans, J.D., Fraux, G., Gaillac, R., Kohen, D., Trouselet, F., Vanson, J.-M., Coudert, F.-X., 2017. Computational Chemistry Methods for Nanoporous Materials. *Chem. Mater.* 29, 199–212. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02994>
- Evans, J.D., Huang, D.M., Hill, M.R., Sumbly, C.J., Sholl, D.S., Thornton, A.W., Doonan, C.J., 2015. Molecular Design of Amorphous Porous Organic Cages for Enhanced Gas Storage. *J. Phys. Chem. C* 119, 7746–7754. <https://doi.org/10.1021/jp512944r>
- Fenter, P., Kerisit, S., Raiteri, P., Gale, J.D., 2013. Is the Calcite–Water Interface Understood? Direct Comparisons of Molecular Dynamics Simulations with Specular X-ray Reflectivity Data. *J. Phys. Chem. C* 117, 5028–5042. <https://doi.org/10.1021/jp310943s>
- Ferrari, M., Maggi, R., Delmon, B., Grange, P., 2001. Influences of the Hydrogen Sulfide Partial Pressure and of a Nitrogen Compound on the Hydrodeoxygenation Activity of a CoMo/Carbon Catalyst. *J. Catal.* 198, 47–55. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3103>
- Feynman, R.P., 1939. Forces in Molecules. *Phys. Rev.* 56, 340–343. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.340>
- Filippov, L.O., Dehaine, Q., Filippova, I.V., 2016. Rare earths (La, Ce, Nd) and rare metals (Sn, Nb, W) as by-products of kaolin production – Part 3: Processing of fines using gravity and flotation. *Miner. Eng.* 95, 96–106. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.06.004>
- Filippov, L.O., Duverger, A., Filippova, I.V., Kasaini, H., Thiry, J., 2012. Selective flotation of silicates and Ca-bearing minerals: The role of non-ionic reagent on cationic flotation. *Miner. Eng.* 36–38, 314–323. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.07.013>
- Filippov, L.O., Foucaud, Y., Filippova, I.V., Badawi, M., 2018. New reagent formulations for selective flotation of scheelite from a skarn ore with complex calcium minerals gangue. *Miner. Eng.* 123, 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.05.001>
- Filippova, I.V., Filippov, L.O., Duverger, A., Severov, V.V., 2014. Synergetic effect of a mixture of anionic and nonionic reagents: Ca mineral contrast separation by flotation at neutral pH. *Miner. Eng.* 66–68, 135–144. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.05.009>
- Foit, J.J., 1997. Modeling oxidic molten core-concrete interaction in WECHSL. *Nucl. Eng. Des.* 170, 73–79. [https://doi.org/10.1016/S0029-5493\(97\)00013-7](https://doi.org/10.1016/S0029-5493(97)00013-7)
- Fornasiero, D., Filippov, L.O., 2017. Innovations in the flotation of fine and coarse particles. *J. Phys. Conf. Ser.* 879, 012002. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/879/1/012002>
- Foucaud, Yann, Badawi, M., Filippov, L., 2019. Comment on: Effects of crystal chemistry on sodium oleate adsorption on fluorite surface investigated by molecular dynamics simulation: Renji Zheng, Zijie Ren, Huimin Gao, Zhijie Chen,

- Yupeng Qian, Yubiao Li, *Minerals Engineering*, vol. 124, pp. 77–85, 2018. *Miner. Eng.* <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.02.020>
- Foucaud, Y., Badawi, M., Filippov, L.O., Filippova, I.V., Lebègue, S., 2018a. Surface Properties of Fluorite in Presence of Water: An Atomistic Investigation. *J. Phys. Chem. B* 122, 6829–6836. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02717>
- Foucaud, Y., Filippova, I.V., Filippov, L.O., 2019. Investigation of the depressants involved in the selective flotation of scheelite from apatite, fluorite, and calcium silicates: Focus on the sodium silicate/sodium carbonate system. *Powder Technol.* 352, 501–512. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.04.071>
- Foucaud, Y., Lebègue, S., Filippov, L.O., Filippova, I.V., Badawi, M., 2018b. Molecular Insight into Fatty Acid Adsorption on Bare and Hydrated (111) Fluorite Surface. *J. Phys. Chem. B* 122, 12403–12410. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08969>
- Freddolino, P.L., Arkhipov, A.S., Larson, S.B., McPherson, A., Schulten, K., 2006. Molecular Dynamics Simulations of the Complete Satellite Tobacco Mosaic Virus. *Structure* 14, 437–449. <https://doi.org/10.1016/j.str.2005.11.014>
- Frasing, T., Leflaive, P., 2008. Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review. *Microporous Mesoporous Mater.* 114, 27–63. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.12.024>
- Fuerstenau, D.W., Healy, T.W., 1972. CHAPTER K PRINCIPLES OF MINERAL FLOTATION. *Adsorpt. Bubble Sep. Tech.* 91.
- Fuerstenau, M.C., Jameson, G.J., Yoon, R.-H. (Eds.), 2007. Froth flotation: a century of innovation. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, Colo.
- Fuerstenau, M.C., Palmer, B.R., 1976. Anionic flotation of oxides and silicates. in *Flotation. AM Gaudin Meml. Vol. Ed MC Fuerstenau AIMENew York* 1, 148–196.
- Furimsky, E., 2013. Hydroprocessing challenges in biofuels production. *Catal. Today* 217, 13–56. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.11.008>
- Furimsky, E., 2000. Catalytic hydrodeoxygenation. *Appl Catal A* 199(2), 147–190.
- Fushun, Y., Yuhua, W., Jinming, W., Zhenfu, X., 2014. Investigation on different behavior and mechanism of Ca²⁺, Fe³⁺ adsorption on spodumene surface. *Physicochem. Probl. Miner. Process. ISSN* 2083-3989. <https://doi.org/10.5277/ppmp140210>
- Gaggiano, R., De Graeve, I., Mol, J.M.C., Verbeken, K., Kestens, L.A.I., Terryn, H., 2013. An infrared spectroscopic study of sodium silicate adsorption on porous anodic alumina: An FTIR study of sodium silicate adsorption on porous anodic alumina. *Surf. Interface Anal.* 45, 1098–1104. <https://doi.org/10.1002/sia.5230>
- Gao, Z., Fan, R., Ralston, J., Sun, W., Hu, Y., 2019. Surface broken bonds: An efficient way to assess the surface behaviour of fluorite. *Miner. Eng.* 130, 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.09.024>
- Gao, Z., Li, C., Sun, W., Hu, Y., 2017. Anisotropic surface properties of calcite: A consideration of surface broken bonds. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 520, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.01.061>
- Gao, Z., Sun, W., Hu, Y., 2014. Mineral cleavage nature and surface energy: Anisotropic surface broken bonds consideration. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 24, 2930–2937. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63428-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63428-2)
- Gao, Z., Sun, W., Hu, Y., Liu, X., 2013. Surface energies and appearances of commonly exposed surfaces of scheelite crystal. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23, 2147–2152. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62710-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62710-7)
- Gao, Z., Sun, W., Hu, Y., Liu, X., 2012. Anisotropic surface broken bond properties and wettability of calcite and fluorite crystals. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22, 1203–1208. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61306-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61306-X)
- Ghatee, M.H., Koleini, M.M., 2017. Bonding, structural and thermodynamic analysis of dissociative adsorption of H₃O⁺ ion onto calcite (101 $\bar{4}$) surface: CPMD and DFT calculations. *J. Mol. Model.* 23, 331. <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3499-1>
- Görtl, F., Grüneis, A., Bučko, T., Hafner, J., 2012. Van der Waals interactions between hydrocarbon molecules and zeolites: Periodic calculations at different levels of theory, from density functional theory to the random phase approximation and Møller-Plesset perturbation theory. *J. Chem. Phys.* 137, 114111. <https://doi.org/10.1063/1.4750979>
- Gong, G., Han, Y., Liu, J., Zhu, Y., Li, Y., Yuan, S., 2017. In Situ Investigation of the Adsorption of Styrene Phosphonic Acid on Cassiterite (110) Surface by Molecular Modeling. *Minerals* 7, 181. <https://doi.org/10.3390/min7100181>
- González, M.A., 2011. Force fields and molecular dynamics simulations. *Éc. Thématique Société Fr. Neutron.* 12, 169–200. <https://doi.org/10.1051/sfn/201112009>
- Góra-Marek, K., Palomares, A.E., Glanowska, A., Sadowska, K., Datka, J., 2012. Copper sites in zeolites - quantitative IR studies. *Microporous Mesoporous Mater.* 162, 175–180. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.029>
- Gould, T., Lebègue, S., Ángyán, J.G., Bučko, T., 2016. A Fractionally Ionic Approach to Polarizability and van der Waals Many-Body Dispersion Calculations. *J. Chem. Theory Comput.* 12, 5920–5930. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.6b00925>
- Goumans, T.P.M., Wander, A., Brown, W.A., Catlow, C.R.A., 2007. Structure and stability of the (001) α -quartz surface. *Phys Chem Chem Phys* 9, 2146–2152. <https://doi.org/10.1039/B701176H>
- Goverapet Srinivasan, S., Shivaramaiah, R., Kent, P.R.C., Stack, A.G., Riman, R., Anderko, A., Navrotsky, A., Bryantsev, V.S., 2017. A comparative study of surface energies and water adsorption on Ce-bastnäsite, La-bastnäsite, and calcite via density functional theory and water adsorption calorimetry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 7820–7832. <https://doi.org/10.1039/C7CP00811B>
- Graça, I., Lopes, J.M., Ribeiro, M.F., Badawi, M., Laforge, S., Magnoux, P., Ramôa Ribeiro, F., 2012. n-Heptane cracking over mixtures of HY and HZSM-5 zeolites: Influence of the presence of phenol. *Fuel* 94, 571–577. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.033>
- Grau, E.N., Román, G., Compañy, A.D., Brizuela, G., Juan, A., Simonetti, S., 2019. Surface modification vs sorption strength: Study of nedaplatin drug supported on silica. *Appl. Surf. Sci.* 465, 693–699. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.213>

- Grimme, S., 2006. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.* 27, 1787–1799. <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>
- Grimme, S., 2004. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *J. Comput. Chem.* 25, 1463–1473. <https://doi.org/10.1002/jcc.20078>
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., Krieg, H., 2010. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* 132, 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
- Grimme, S., Ehrlich, S., Goerigk, L., 2011. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.* 32, 1456–1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
- Guichen, G., Jie, L., Yuexin, H., Yimin, Z., 2018. An atomic scale investigation of the adsorption of sodium oleate on Ca²⁺ activated quartz surface. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* ISSN 2084-4735. <https://doi.org/10.5277/ppmp18173>
- Guisnet, M., Gilson, J.-P., n.d. Zeolites for Cleaner Technologies 391.
- Gutierrez, L., Lombardo, E.A., Petunchi, J.O., 2000. Effect of the Pt–Co interaction upon the SCR of NO_x over PtCo mordenite. *Appl. Catal. Gen.* 194–195, 169–182. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00365-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00365-8)
- Hafner, J., 2008. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. *J. Comput. Chem.* 29, 2044–2078. <https://doi.org/10.1002/jcc.21057>
- Haider, S., Roldan, A., de Leeuw, N.H., 2014. Catalytic Dissociation of Water on the (001), (011), and (111) Surfaces of Violarite, FeNi₂S₄: A DFT-D2 Study. *J. Phys. Chem. C* 118, 1958–1967. <https://doi.org/10.1021/jp409522q>
- Halasz, I., Agarwal, M., Li, R., Miller, N., 2007. Vibrational spectra and dissociation of aqueous Na₂SiO₃ solutions. *Catal. Lett.* 117, 34–42. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9141-6>
- Hammond, J.S., Holubka, J.W., deVries, J.E., Dickie, R.A., 1981. The application of x-ray photo-electron spectroscopy to a study of interfacial composition in corrosion-induced paint de-adhesion. *Corros. Sci.* 21, 239–253. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(81\)90033-0](https://doi.org/10.1016/0010-938X(81)90033-0)
- Han, Y., Liu, W., Chen, J., 2016a. DFT simulation of the adsorption of sodium silicate species on kaolinite surfaces. *Appl. Surf. Sci.* 370, 403–409. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.179>
- Han, Y., Liu, W., Chen, J., 2016b. DFT simulation of the adsorption of sodium silicate species on kaolinite surfaces. *Appl. Surf. Sci.* 370, 403–409. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.179>
- Handzlik, J., Ogonowski, J., 2012. Structure of Isolated Molybdenum(VI) and Molybdenum(IV) Oxide Species on Silica: Periodic and Cluster DFT Studies. *J. Phys. Chem. C* 116, 5571–5584. <https://doi.org/10.1021/jp207385h>
- Haveren, J. van, Scott, E.L., Sanders, J., 2008. Bulk chemicals from biomass. *Biofuels Bioprod. Biorefining* 2, 41–57. <https://doi.org/10.1002/bbb.43>
- He, G.-C., Xiang, H.-M., Jiang, W., Kang, Q., Chen, J.-H., 2014. First-principles theory on electronic structure and floatability of spodumene. *Rare Met.* 33, 742–748. <https://doi.org/10.1007/s12598-014-0317-0>
- He, Z., Wang, X., 2012. Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading. *Catal. Sustain. Energy* 1. <https://doi.org/10.2478/cse-2012-0004>
- Herranz, L.E., Lind, T., Dieschbourg, K., Riera, E., Morandi, S., Rantanen, P., Chebbi, M., Losch, N., n.d. Technical bases for experimentation on source term mitigation. The EU-PASSAM project.
- Hessou, E.P., Kanhounon, W.G., Rocca, D., Monnier, H., Vallières, C., Lebègue, S., Badawi, M., 2018. Adsorption of NO, NO₂, CO, H₂O and CO₂ over isolated monovalent cations in faujasite zeolite: a periodic DFT investigation. *Theor. Chem. Acc.* 137, 161. <https://doi.org/10.1007/s00214-018-2373-2>
- Heydari, H., Elahifard, M., Behjatmanesh-Ardakani, R., 2019. Role of oxygen vacancy in the adsorption and dissociation of the water molecule on the surfaces of pure and Ni-doped rutile (110): a periodic full-potential DFT study. *Surf. Sci.* 679, 218–224. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2018.09.014>
- Hirshfeld, F.L., 1971. Difference densities by least-squares refinement: fumaramic acid. *Acta Crystallogr. B* 27, 769–781. <https://doi.org/10.1107/S0567740871002905>
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 136, B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- Holladay, J.E., Bozell, J.J., White, J.F., Johnson, D., 2007. Top Value-Added Chemicals from Biomass. PACIFIC NORTHWEST NATIONAL LABORATORY operated by BATTELLE for the UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY.
- Hoover, W.G., 1985. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A* 31, 1695–1697. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.31.1695>
- Hu, Y., Gao, Z., Sun, W., Liu, X., 2012. Anisotropic surface energies and adsorption behaviors of scheelite crystal. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 415, 439–448. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.09.038>
- Huang, Z., Zhong, H., Wang, S., Xia, L., Zou, W., Liu, G., 2014. Investigations on reverse cationic flotation of iron ore by using a Gemini surfactant: Ethane-1,2-bis(dimethyl-dodecyl-ammonium bromide). *Chem. Eng. J.* 257, 218–228. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.057>
- Huber, G.W., Iborra, S., Corma, A., 2006. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chem. Rev.* 106, 4044–4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
- Hünenberger, P.H., 2005. Thermostat Algorithms for Molecular Dynamics Simulations, in: Dr. Holm, C., Prof. Dr. Kremer, K. (Eds.), *Advanced Computer Simulation*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 105–149. <https://doi.org/10.1007/b99427>
- Hung, A., Yarovsky, I., Russo, S.P., 2004. Density-functional theory of xanthate adsorption on the pyrite FeS₂ (100) surface. *Philos. Mag. Lett.* 84, 175–182. <https://doi.org/10.1080/09500830310001628248>
- Hung, A., Yarovsky, I., Russo, S.P., 2003. Density-functional theory studies of xanthate adsorption on the pyrite FeS₂(110) and (111) surfaces. *J. Chem. Phys.* 118, 6022–6029. <https://doi.org/10.1063/1.1556076>

- IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2014. DIESEL AND GASOLINE ENGINE EXHAUSTS AND SOME NITROARENES. IARC MONOGRAPHS ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS. IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks Hum. 105, 9–699.
- Jabraoui, H., Hessou, E.P., Chibani, S., Cantrel, L., Lebègue, S., Badawi, M., 2019. Adsorption of volatile organic and iodine compounds over silver-exchanged mordenites: A comparative periodic DFT study for several silver loadings. *Appl. Surf. Sci.* 485, 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.282>
- Jacobs, P.A., Flanigen, E.M., Jansen, J.C., Bekkum, H. van, 2001. *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Elsevier.
- Janeček, J., Netz, R.R., Flörshheimer, M., Klenze, R., Schimmelpfennig, B., Polly, R., 2014. Influence of Hydrogen Bonding on the Structure of the (001) Corundum–Water Interface. *Density Functional Theory Calculations and Monte Carlo Simulations*. *Langmuir* 30, 2722–2728. <https://doi.org/10.1021/la500149s>
- Jansson, H., Bernin, D., Ramser, K., 2015. Silicate species of water glass and insights for alkali-activated green cement. *AIP Adv.* 5, 067167. <https://doi.org/10.1063/1.4923371>
- Jensen, F., 2017. *Introduction to Computational Chemistry*, 3rd Edition [WWW Document]. Wiley.com. URL <https://www.wiley.com/en-fr/Introduction+to+Computational+Chemistry%2C+3rd+Edition-p-9781118825990> (accessed 2.11.18).
- Jiao, F., Qin, W., Liu, R., Wang, X., 2015. Adsorption mechanism of 2-mercaptobenzothiazole on chalcopyrite and sphalerite surfaces: Ab initio and spectroscopy studies. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 25, 2388–2397. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63854-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63854-7)
- Johnson, B.G., Gill, P.M.W., Pople, J.A., 1993. The performance of a family of density functional methods. *J. Chem. Phys.* 98, 5612–5626. <https://doi.org/10.1063/1.464906>
- Jolley, J.G., Tompkins, H.G., 1985. Desorption of organics from silver zeolite. *Appl. Surf. Sci.* 21, 288–296. [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(85\)90024-8](https://doi.org/10.1016/0378-5963(85)90024-8)
- Jolley, J.G., Tompkins, H.G., 1984. The poisoning of silver zeolite by organics. *J. Mater. Sci.* 19, 2870–2874. <https://doi.org/10.1007/BF01026962>
- Jorgensen, W.L., Maxwell, D.S., Tirado-Rives, J., 1996. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 118, 11225–11236. <https://doi.org/10.1021/ja9621760>
- Kadau, K., Germann, T.C., Lomdahl, P.S., 2006. MOLECULAR DYNAMICS COMES OF AGE: 320 BILLION ATOM SIMULATION ON BlueGene/L. *Int. J. Mod. Phys. C* 17, 1755–1761. <https://doi.org/10.1142/S0129183106010182>
- Kahlenberg, V., 2010. Structural Chemistry of Anhydrous Sodium Silicates – A Review. *Chim. Int. J. Chem.* 64, 716–722. <https://doi.org/10.2533/chimia.2010.716>
- Kaoui, F., Rocca, D., 2016. Random phase approximation correlation energy using a compact representation for linear response functions: application to solids. *J. Phys. Condens. Matter* 28, 035201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/3/035201>
- Keiski, R.L., Räisänen, H., Härkönen, M., Maunula, T., Niemistö, P., 1996. NO_x abatement in lean exhaust gas conditions over metal substrated zeolite catalysts. *Catal. Today* 27, 85–90.
- Kerisit, S., Bylaska, E.J., Felmy, A.R., 2013. Water and carbon dioxide adsorption at olivine surfaces. *Chem. Geol.* 359, 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.10.004>
- Khalil, I., Jabraoui, H., Maurin, G., Lebègue, S., Badawi, M., Thomas, K., Maugé, F., 2018. Selective Capture of Phenol from Biofuel Using Protonated Faujasite Zeolites with Different Si/Al Ratios. *J. Phys. Chem. C* 122, 26419–26429. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07875>
- Khatib, R., Backus, E.H.G., Bonn, M., Perez-Haro, M.-J., Gaigeot, M.-P., Sulpizi, M., 2016. Water orientation and hydrogen-bond structure at the fluorite/water interface. *Sci. Rep.* 6. <https://doi.org/10.1038/srep24287>
- Kim, M.H., Nam, I.-S., Kim, Y.G., 1997. Water tolerance of mordenite-type zeolite catalysts for selective reduction of nitric oxide by hydrocarbons. *Appl. Catal. B Environ.* 12, 125–145. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(96\)00075-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(96)00075-6)
- Klepeis, J.L., Lindorff-Larsen, K., Dror, R.O., Shaw, D.E., 2009. Long-timescale molecular dynamics simulations of protein structure and function. *Curr. Opin. Struct. Biol.* 19, 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.sbi.2009.03.004>
- Kohn, W., Sham, L.J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 140, A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- Korth, M., Grimme, S., 2009. “Mindless” DFT Benchmarking. *J. Chem. Theory Comput.* 5, 993–1003. <https://doi.org/10.1021/ct800511q>
- Krebs, E., Silvi, B., Daudin, A., Raybaud, P., 2008. A DFT study of the origin of the HDS/HydO selectivity on Co(Ni)MoS active phases. *J. Catal.* 260, 276–287. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.09.026>
- Kresse, G., Furthmüller, J., 1996. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B* 54, 11169–11186.
- Kristoffersen, H.H., Vegge, T., Hansen, H.A., 2018. OH formation and H₂ adsorption at the liquid water–Pt(111) interface. *Chem. Sci.* 9, 6912–6921. <https://doi.org/10.1039/C8SC02495B>
- Kühne, T.D., 2014. Second generation Car-Parrinello molecular dynamics: Second-generation Car-Parrinello molecular dynamics. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 4, 391–406. <https://doi.org/10.1002/wcms.1176>
- Kumar, P., Sung, C.-Y., Muraza, O., Cococcioni, M., Al Hashimi, S., McCormick, A., Tsapatsis, M., 2011. H₂S adsorption by Ag and Cu ion exchanged faujasites. *Microporous Mesoporous Mater.* 146, 127–133. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.05.014>
- Kupka, N., Rudolph, M., 2018. Froth flotation of scheelite – A review. *Int. J. Min. Sci. Technol.* 28, 373–384. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2017.12.001>
- Lagaly, G., Tufar, W., Minihan, A., Lovell, A., 2000. Silicates, in: *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (Ed.), Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. https://doi.org/10.1002/14356007.a23_661

- Larmier, K., Nicolle, A., Chizallet, C., Cadran, N., Maury, S., Lamic-Humblot, A.-F., Marceau, E., Lauron-Pernot, H., 2016. Influence of Coadsorbed Water and Alcohol Molecules on Isopropyl Alcohol Dehydration on γ -Alumina: Multiscale Modeling of Experimental Kinetic Profiles. *ACS Catal.* 6, 1905–1920. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00080>
- Laurent, Etienne, Delmon, B., 1994. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. Gen.* 109, 97–115. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)85005-4](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)85005-4)
- Laurent, E., Delmon, B., 1994. Influence of water in the deactivation of a sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst during hydrodeoxygenation. *J. Catal.* 146, 281–291. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(94\)90032-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(94)90032-9)
- Lauritsen, J.V., Helveg, S., Lægsgaard, E., Stensgaard, I., Clausen, B.S., Topsøe, H., Besenbacher, F., 2001. Atomic-Scale Structure of Co–Mo–S Nanoclusters in Hydrotreating Catalysts. *J. Catal.* 197, 1–5. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3088>
- Lebègue, S., Eriksson, O., 2009. Electronic structure of two-dimensional crystals from *ab initio* theory. *Phys. Rev. B* 79, 115409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.115409>
- Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* 37, 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- Leed, E.A., Pantano, C.G., 2003. Computer modeling of water adsorption on silica and silicate glass fracture surfaces. *J. Non-Cryst. Solids* 325, 48–60. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00361-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00361-2)
- Leja, J., 1981. *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Springer US, Boston, MA. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7975-5>
- Lejaeghere, K., Bihlmayer, G., Bjorkman, T., Blaha, P., Blugel, S., Blum, V., Caliste, D., Castelli, I.E., Clark, S.J., Dal Corso, A., de Gironcoli, S., Deutsch, T., Dewhurst, J.K., Di Marco, I., Draxl, C., Du, M., Eriksson, O., Flores-Livas, J.A., Garrity, K.F., Genovese, L., Giannozzi, P., Giantomassi, M., Goedecker, S., Gonze, X., Granas, O., Gross, E.K.U., Gulans, A., Gygi, F., Hamann, D.R., Hasnip, P.J., Holzwarth, N.A.W., Iannace, D., Jochym, D.B., Jollet, F., Jones, D., Kresse, G., Koepnick, K., Kucukbenli, E., Kvashnin, Y.O., Loch, I.L.M., Lubeck, S., Marsman, M., Marzari, N., Nitzsche, U., Nordstrom, L., Ozaki, T., Paulatto, L., Pickard, C.J., Poelmans, W., Probert, M.I.J., Refson, K., Richter, M., Rignanese, G.-M., Saha, S., Scheffler, M., Schlipf, M., Schwarz, K., Sharma, S., Tavazza, F., Thunstrom, P., Tkatchenko, A., Torrent, M., Vanderbilt, D., van Setten, M.J., Van Speybroeck, V., Wills, J.M., Yates, J.R., Zhang, G.-X., Cottenier, S., 2016. Reproducibility in density functional theory calculations of solids. *Science* 351, aad3000–aad3000. <https://doi.org/10.1126/science.aad3000>
- Lentz, C.W., 1964. Silicate Minerals as Sources of Trimethylsilyl Silicates and Silicate Structure Analysis of Sodium Silicate Solutions. *Inorg. Chem.* 3, 574–579. <https://doi.org/10.1021/ic50014a029>
- Li, C.Y., Rees, L.V.C., 1988. Ion exchange, thermal stability and water desorption studies of faujasites with different Si/Al ratios. *React. Polym. Ion Exch. Sorbents, Selected Papers Presented at the 5th Symposium on Ion Exchange* 7, 89–99. [https://doi.org/10.1016/0167-6989\(88\)90129-8](https://doi.org/10.1016/0167-6989(88)90129-8)
- Li, G., Larsen, S.C., Grassian, V.H., 2005. Catalytic reduction of NO₂ in nanocrystalline NaY zeolite. *J. Mol. Catal. Chem.* 227, 25–35.
- Li, L., Hao, H., Yuan, Z., Liu, J., 2017. Molecular dynamics simulation of siderite-hematite-quartz flotation with sodium oleate. *Appl. Surf. Sci.* 419, 557–563. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.069>
- Li, X., Zhao, Z.-J., Zeng, L., Zhao, J., Tian, H., Chen, S., Li, K., Sang, S., Gong, J., 2018. On the role of Ce in CO₂ adsorption and activation over lanthanum species. *Chem. Sci.* 9, 3426–3437. <https://doi.org/10.1039/C8SC00203G>
- Li, Y., Chen, J., Chen, Y., Zhu, Y., Liu, Y., 2019. DFT Simulation on Interaction of H₂O Molecules with ZnS and Cu-Activated Surfaces. *J. Phys. Chem. C* 123, 3048–3057. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12273>
- Liu, A., Fan, J., Fan, M., 2015. Quantum chemical calculations and molecular dynamics simulations of amine collector adsorption on quartz (0 0 1) surface in the aqueous solution. *Int. J. Miner. Process.* 134, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.11.001>
- Liu, J., Gong, G., Han, Y., Zhu, Y., 2017. New Insights into the Adsorption of Oleate on Cassiterite: A DFT Study. *Minerals* 7, 236. <https://doi.org/10.3390/min7120236>
- Liu, J., Wang, Y., Luo, D., Zeng, Y., Wen, S., Chen, L., 2018. DFT study of SDD and BX adsorption on sphalerite (1 1 0) surface in the absence and presence of water molecules. *Appl. Surf. Sci.* 450, 502–508. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.194>
- Liu, J., Wen, S., Chen, X., Bai, S., Liu, D., Cao, Q., 2013. DFT computation of Cu adsorption on the S atoms of sphalerite (110) surface. *Miner. Eng.* 46–47, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.03.026>
- Liu, J., Wen, S., Deng, J., Chen, X., Feng, Q., 2014. DFT study of ethyl xanthate interaction with sphalerite (110) surface in the absence and presence of copper. *Appl. Surf. Sci.* 311, 258–263. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.052>
- Liu, T., Luo, W., Cole, D.R., Asthagiri, A., 2019. Water adsorption on olivine(010) surfaces: Effect of alkali and transition metal cation doping. *J. Chem. Phys.* 150, 044703. <https://doi.org/10.1063/1.5058770>
- Liu, X., Tang, Y., Shen, M., Li, W., Chu, S., Shan, B., Chen, R., 2018. Bifunctional CO oxidation over Mn-mullite anchored Pt sub-nanoclusters *via* atomic layer deposition. *Chem. Sci.* 9, 2469–2473. <https://doi.org/10.1039/C7SC05486F>
- Loffreda, D., 2006. Theoretical insight of adsorption thermodynamics of multifunctional molecules on metal surfaces. *Surf. Sci.* 600, 2103–2112. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.02.045>
- Long, X., Chen, J., Chen, Y., 2016a. Adsorption of ethyl xanthate on ZnS(110) surface in the presence of water molecules: A DFT study. *Appl. Surf. Sci.* 370, 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.094>
- Long, X., Chen, Y., Chen, J., Xu, Z., Liu, Q., Du, Z., 2016b. The effect of water molecules on the thiol collector interaction on the galena (PbS) and sphalerite (ZnS) surfaces: A DFT study. *Appl. Surf. Sci.* 389, 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.084>
- Lopez-Berganza, J.A., Diao, Y., Pamidighantam, S., Espinosa-Marzal, R.M., 2015. *Ab Initio* Studies of Calcium Carbonate Hydration. *J. Phys. Chem. A* 119, 11591–11600. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b09006>

- Loricera, C.V., Pawelec, B., Infantes-Molina, A., Álvarez-Galván, M.C., Huirache-Acuña, R., Nava, R., Fierro, J.L.G., 2011. Hydrogenolysis of anisole over mesoporous sulfided CoMoW/SBA-15(16) catalysts. *Catal. Today* 172, 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.037>
- Losch, P., Joshi, H.R., Vozniuk, O., Grünert, A., Ochoa-Hernández, C., Jabraoui, H., Badawi, M., Schmidt, W., 2018. Proton Mobility, Intrinsic Acid Strength, and Acid Site Location in Zeolites Revealed by Varying Temperature Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory Studies. *J. Am. Chem. Soc.* 140, 17790–17799. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b11588>
- Lovat, G., Doud, E.A., Lu, D., Kladnik, G., Inkpen, M.S., Steigerwald, M.L., Cvetko, D., Hybertsen, M.S., Morgante, A., Roy, X., Venkataraman, L., 2019. Determination of the structure and geometry of N-heterocyclic carbenes on Au(111) using high-resolution spectroscopy. *Chem. Sci.* 10, 930–935. <https://doi.org/10.1039/C8SC03502D>
- Ma, X., Xia, L., Wang, S., Zhong, H., Jia, H., 2017. Structural Modification of Xanthate Collectors To Enhance the Flotation Selectivity of Chalcopyrite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 6307–6316. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04566>
- Marinakos, K.I., Shergold, H.L., 1985a. Influence of sodium silicate addition on the adsorption of oleic acid by fluorite, calcite and barite. *Int. J. Miner. Process.* 14, 177–193.
- Marinakos, K.I., Shergold, H.L., 1985b. The mechanism of fatty acid adsorption in the presence of fluorite, calcite and barite. *Int. J. Miner. Process.* 14, 161–176.
- Marsman, J.H., Wildschut, J., Evers, P., de Koning, S., Heeres, H.J., 2008. Identification and classification of components in flash pyrolysis oil and hydrodeoxygenated oils by two-dimensional gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1188, 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.02.034>
- Matz, O., Calatayud, M., 2017. Periodic DFT Study of Rutile IrO₂: Surface Reactivity and Catechol Adsorption. *J. Phys. Chem. C* 121, 13135–13143. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01990>
- MEIER, W.M., 2015. The crystal structure of mordenite (ptilolite). *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* 115, 439–450. <https://doi.org/10.1524/zkri.1961.115.16.439>
- Merlen, E., Lynch, J., Bisiaux, M., Raatz, F., 1990. Surface modifications during Y zeolite dealumination. *Surf. Interface Anal.* 16, 364–368. <https://doi.org/10.1002/sia.740160177>
- Mesbah, A., Prakash, J., Malliakas, C.D., Lebègue, S., Badawi, M., Ibers, J.A., 2017. Syntheses, crystal structures, and optical properties of CsBa₅Ti₂Se₉Cl and CsBa₂Cl₅. *J. Solid State Chem.* 253, 258–262. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.05.029>
- Mian, S.A., Yang, L.-M., Saha, L.C., Ahmed, E., Ajmal, M., Ganz, E., 2014. A Fundamental Understanding of Catechol and Water Adsorption on a Hydrophilic Silica Surface: Exploring the Underwater Adhesion Mechanism of Mussels on an Atomic Scale. *Langmuir* 30, 6906–6914. <https://doi.org/10.1021/la500800f>
- Mignon, P., Geerlings, P., Schoonheydt, R., 2006. Understanding the Concept of Basicity in Zeolites. A DFT Study of the Methylation of Al–O–Si Bridging Oxygen Atoms. *J Phys Chem B* 110, 24947–24954.
- Miller, F.A., Wilkins, C.H., 1952. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. *Anal. Chem.* 24, 1253–1294. <https://doi.org/10.1021/ac60068a007>
- Mkhonto, D., Ngoepe, P.E., Cooper, T.G., de Leeuw, N.H., 2006. A computer modelling study of the interaction of organic adsorbates with fluorapatite surfaces. *Phys. Chem. Miner.* 33, 314–331. <https://doi.org/10.1007/s00269-006-0080-3>
- Monticelli, O., Loenders, R., Jacobs, P.A., Martens, J.A., 1999. NO_x removal from exhaust gas from lean burn internal combustion engines through adsorption on FAU type zeolites cation exchanged with alkali metals and alkaline earth metals. *Appl. Catal. B Environ.* 21, 215–220.
- Mortier, W.J., 1982. Compilation of extraframework sites in zeolites. Guildford.
- Moses, P.G., Hinnemann, B., Topsøe, H., Nørskov, J.K., 2009. The effect of Co-promotion on MoS₂ catalysts for hydrodesulfurization of thiophene: A density functional study. *J. Catal.* 268, 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.09.016>
- Mudd, G.M., 2007. Global trends in gold mining: Towards quantifying environmental and resource sustainability. *Resour. Policy* 32, 42–56. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2007.05.002>
- Nachtigall, P., Delgado, M.R., Nachtigallova, D., Arian, C.O., 2012. The nature of cationic adsorption sites in alkaline zeolites—single, dual and multiple cation sites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 1552–1569. <https://doi.org/10.1039/C2CP23237E>
- Nakamura, T., Ogawa, M., 2012. Attachment of the Sulfonic Acid Group in the Interlayer Space of a Layered Alkali Silicate, Octosilicate. *Langmuir* 28, 7505–7511. <https://doi.org/10.1021/la300390s>
- Nenoff, T.M., Rodriguez, M.A., Soelberg, N.R., Chapman, K.W., 2014. Silver-mordenite for radiologic gas capture from complex streams: Dual catalytic CH₃I decomposition and I confinement. *Microporous Mesoporous Mater.* 200, 297–303. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.04.041>
- Nguyen, A.V., 2013. Froth Flotation, in: Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Elsevier, p. B9780124095472044000. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.04401-2>
- Nordström, J., Nilsson, E., Jarvol, P., Nayeri, M., Palmqvist, A., Bergenholtz, J., Matic, A., 2011. Concentration- and pH-dependence of highly alkaline sodium silicate solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 356, 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.12.085>
- Nosé, Shūichi, 1984. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol. Phys.* 52, 255–268. <https://doi.org/10.1080/00268978400101201>
- Nosé, Shuichi, 1984. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.* 81, 511–519. <https://doi.org/10.1063/1.447334>
- Nour, Z., Berthomieu, D., Yang, Q., Maurin, G., 2012. A Computational Exploration of the CO Adsorption in Cation-Exchanged Faujasites. *J. Phys. Chem. C* 116, 24512–24521. <https://doi.org/10.1021/jp305145s>
- Ogawa, T., Aonuma, T., Tamaki, T., Ohashi, H., Ushiyama, H., Yamashita, K., Yamaguchi, T., 2014. The proton conduction mechanism in a material consisting of packed acids. *Chem Sci* 5, 4878–4887. <https://doi.org/10.1039/C4SC00952E>

- Ogura, M., Ohsaki, T., Kikuchi, E., 1998. The effect of zeolite structures on the creation of InO⁺ active sites for NO_x reduction with methane. *Microporous Mesoporous Mater.* 21, 533–540. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00023-7)
- Olcese, R., Bettahar, M.M., Malaman, B., Ghanbaja, J., Tibavizco, L., Petitjean, D., Dufour, A., 2013. Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over iron-based catalysts. Effect of gases composition, iron load and supports (silica and activated carbon). *Appl. Catal. B Environ.* 129, 528–538. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.043>
- Olcese, R.N., 2012. Valorisation des vapeurs de pyrolyse de lignine par hydrodéoxygénation directe catalysées par le fer. Université de Lorraine.
- Olcese, R.N., Bettahar, M., Petitjean, D., Malaman, B., Giovanella, F., Dufour, A., 2012. Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO₂ catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* 115–116, 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.005>
- Pareek, A., Torrelles, X., Angermund, K., Rius, J., Magdans, U., Gies, H., 2009. Competitive Adsorption of Glycine and Water on the Fluorapatite (100) Surface. *Langmuir* 25, 1453–1458. <https://doi.org/10.1021/la802706y>
- Pareek, A., Torrelles, X., Angermund, K., Rius, J., Magdans, U., Gies, H., 2008. Structure of Interfacial Water on Fluorapatite (100) Surface. *Langmuir* 24, 2459–2464. <https://doi.org/10.1021/la701929p>
- Parks, T.C., Barker, W.W., 1977. The ordered dispersal of point defects over cubic lattices: Application to fluorite-related structures. *J. Solid State Chem.* 20, 397–407. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(77\)90177-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(77)90177-3)
- Parr, R.G., Pearson, R.G., 1983. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.* 105, 7512–7516. <https://doi.org/10.1021/ja00364a005>
- Paul, J.-F., Cristol, S., Payen, E., 2008. Computational studies of (mixed) sulfide hydrotreating catalysts. *Catal. Today, New developments in sulfide catalysis: Linking industrial needs to fundamental challenges* 130, 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.07.020>
- Pauling, L., 2000. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry, 3. ed., 17. print. ed. Cornell Univ. Press, Ithaca, New York.
- Pearson, R.G., 1990. Hard and soft acids and bases—the evolution of a chemical concept. *Coord. Chem. Rev.* 100, 403–425. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(90\)85016-L](https://doi.org/10.1016/0010-8545(90)85016-L)
- Pearson, R.G., 1968. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. *J. Chem. Educ.* 45, 581. <https://doi.org/10.1021/ed045p581>
- Pedone, A., Malavasi, G., Cormack, A.N., Segre, U., Menziani, M.C., 2007. Insight into Elastic Properties of Binary Alkali Silicate Glasses; Prediction and Interpretation through Atomistic Simulation Techniques. *Chem. Mater.* 19, 3144–3154. <https://doi.org/10.1021/cm062619r>
- Pelardy, F., Daudin, A., Devers, E., Dupont, C., Raybaud, P., Brunet, S., 2016. Deep HDS of FCC gasoline over alumina supported CoMoS catalyst: Inhibiting effects of carbon monoxide and water. *Appl. Catal. B Environ.* 183, 317–327. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.10.026>
- Peng, C., Min, F., Liu, L., Chen, J., 2016. A periodic DFT study of adsorption of water on sodium-montmorillonite (001) basal and (010) edge surface. *Appl. Surf. Sci.* 387, 308–316. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.079>
- Perdew, J.P., 1986. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* 33, 8822–8824. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822>
- Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., 1996a. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Perdew, J.P., Burke, K., Wang, Y., 1996b. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Rev. B* 54, 16533–16539. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16533>
- Perdew, J.P., Yue, W., 1986. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient. *Phys Rev B* 33, 8800–8802.
- Perdew, J.P., Zunger, A., 1981. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* 23, 5048–5079. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>
- Pereda-Ayo, B., De La Torre, U., Illán-Gómez, M.J., Bueno-López, A., González-Velasco, J.R., 2014. Role of the different copper species on the activity of Cu/zeolite catalysts for SCR of NO_x with NH₃. *Appl. Catal. B Environ.* 147, 420–428. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.010>
- Perry, T.D., Cygan, R.T., Mitchell, R., 2007. Molecular models of a hydrated calcite mineral surface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 5876–5887. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.08.030>
- Pfeiffer-Laplaud, M., Gageot, M.-P., 2016. Electrolytes at the Hydroxylated (0001) α -Quartz/Water Interface: Location and Structural Effects on Interfacial Silanols by DFT-Based MD. *J. Phys. Chem. C* 120, 14034–14047. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01819>
- Physique de l'état solide, 2018.
- Piccini, G., Alessio, M., Sauer, J., Zhi, Y., Liu, Y., Kolvenbach, R., Jentys, A., Lercher, J.A., 2015. Accurate Adsorption Thermodynamics of Small Alkanes in Zeolites. Ab initio Theory and Experiment for H-Chabazite. *J Phys Chem C* 119, 6128–6137.
- Pirngruber, G.D., Raybaud, P., Belmabkhout, Y., Čejka, J., Zúkal, A., 2010. The role of the extra-framework cations in the adsorption of CO₂ on faujasite Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 13534–13546. <https://doi.org/10.1039/B927476F>
- Piš, I., Magnano, E., Nappini, S., Bondino, F., 2019. Under-cover stabilization and reactivity of a dense carbon monoxide layer on Pt(111). *Chem. Sci.* 10, 1857–1865. <https://doi.org/10.1039/C8SC04461A>
- Popov, A., Kondratieva, E., Goupil, J.M., Mariey, L., Bazin, P., Gilson, J.-P., Traveret, A., Maugé, F., 2010. Bio-oils Hydrodeoxygenation: Adsorption of Phenolic Molecules on Oxidic Catalyst Supports. *J. Phys. Chem. C* 114, 15661–15670. <https://doi.org/10.1021/jp101949j>
- Porcher, F., Souhassou, M., Dusausoy, Y., Lecomte, C., 1999. The crystal structure of a low-silica dehydrated NaX zeolite. *Eur. J. Mineral.* 333–344. <https://doi.org/10.1127/ejm/11/2/0333>

- Prigobbe, V., Suarez Negreira, A., Wilcox, J., 2013. Interaction between Olivine and Water Based on Density Functional Theory Calculations. *J. Phys. Chem. C* 117, 21203–21216. <https://doi.org/10.1021/jp403271e>
- Qi, G.W., Klauber, C., Warren, L.J., 1993. Mechanism of action of sodium silicate in the flotation of apatite from hematite. *Int. J. Miner. Process.* 39, 251–273. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(93\)90019-7](https://doi.org/10.1016/0301-7516(93)90019-7)
- Ralston, J., Fornasiero, D., Grano, S., Duan, J., Akroyd, T., 2007. Reducing uncertainty in mineral flotation—flotation rate constant prediction for particles in an operating plant ore. *Int. J. Miner. Process.* 84, 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.08.010>
- Rao, D.S., VijayaKumar, T.V., Rao, S.S., Prabhakar, S., Raju, G.B., 2011. Effectiveness of sodium silicate as gangue depressants in iron ore slimes flotation. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 18, 515–522. <https://doi.org/10.1007/s12613-011-0471-4>
- Rath, S.S., Sahoo, H., Das, B., Mishra, B.K., 2014a. Density functional calculations of amines on the (101) face of quartz. *Miner. Eng.* 69, 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.07.007>
- Rath, S.S., Sinha, N., Sahoo, H., Das, B., Mishra, B.K., 2014b. Molecular modeling studies of oleate adsorption on iron oxides. *Appl. Surf. Sci.* 295, 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.014>
- Raybaud, P., 2007. Understanding and predicting improved sulfide catalysts: Insights from first principles modeling. *Appl. Catal. Gen., Active Phases for Hydrotreating Catalysis* 322, 76–91. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.005>
- Rey, J., Gomez, A., Raybaud, P., Chizallet, C., Bučko, T., 2019. On the origin of the difference between type A and type B skeletal isomerization of alkenes catalyzed by zeolites: The crucial input of ab initio molecular dynamics. *J. Catal.* 373, 361–373. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.04.014>
- Rignanese, G.-M., Charlier, J.-C., Gonze, X., 2004. First-principles molecular-dynamics investigation of the hydration mechanisms of the (0001) α -quartz surface. *Phys Chem Chem Phys* 6, 1920–1925. <https://doi.org/10.1039/B311842H>
- Riley, B.J., Vienna, J.D., Strachan, D.M., McCloy, J.S., Jerden Jr., J.L., 2016. Materials and processes for the effective capture and immobilization of radioiodine: A review. *J. Nucl. Mater.* 470, 307–326. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.11.038>
- Rimola, A., Civalieri, B., Ugliengo, P., 2010. Physisorption of aromatic organic contaminants at the surface of hydrophobic/hydrophilic silica geosorbents: a B3LYP-D modeling study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 6357. <https://doi.org/10.1039/c000009d>
- Rocca, D., Dixit, A., Badawi, M., Lebègue, S., Gould, T., Bučko, T., 2019. Bridging molecular dynamics and correlated wave-function methods for accurate finite-temperature properties. *Phys. Rev. Mater.* 3, 040801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.040801>
- Roche, M., 1973. Caractérisation de l'état de surface des fluorines et application à la flottation des minerais de fluorine du district du Tarn (Montroc - Le Burc). Université de Nancy I.
- Roller, P.S., Ervin, G., 1940. The System Calcium Oxide-Silica-Water at 30°. The Association of Silicate * Ion in Dilute Alkaline Solution. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 461–471. <https://doi.org/10.1021/ja01860a001>
- Romero, Y., Richard, F., Brunet, S., 2010a. Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism. *Appl. Catal. B Environ.* 98, 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.031>
- Romero, Y., Richard, F., Brunet, S., 2010b. Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism. *Appl. Catal. B Environ.* 98, 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.031>
- Rozanska, X., Delbecq, F., Sautet, P., 2010. Reconstruction and stability of β -cristobalite 001, 101, and 111 surfaces during dehydroxylation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 14930. <https://doi.org/10.1039/c0cp00287a>
- Saidi, M., Samimi, F., Karimpourfard, D., Nimmanwudipong, T., Gates, B.C., Rahimpour, M.R., 2014. Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation. *Energy Env. Sci* 7, 103–129. <https://doi.org/10.1039/C3EE43081B>
- Sakuma, H., Kondo, T., Nakao, H., Shiraki, K., Kawamura, K., 2011. Structure of Hydrated Sodium Ions and Water Molecules Adsorbed on the Mica/Water Interface. *J. Phys. Chem. C* 115, 15959–15964. <https://doi.org/10.1021/jp111936s>
- Sarvaramini, A., Azizi, D., Larachi, F., 2016a. Hydroxamic acid interactions with solvated cerium hydroxides in the flotation of monazite and bastnäsité—Experiments and DFT study. *Appl. Surf. Sci.* 387, 986–995. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.044>
- Sarvaramini, A., Larachi, F., 2017. Understanding the interactions of thiophosphorus collectors with chalcopyrite through DFT simulation. *Comput. Mater. Sci.* 132, 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.02.027>
- Sarvaramini, A., Larachi, F., Hart, B., 2016b. Collector attachment to lead-activated sphalerite – Experiments and DFT study on pH and solvent effects. *Appl. Surf. Sci.* 367, 459–472. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.213>
- Schulz, R., Lindner, B., Petridis, L., Smith, J.C., 2009. Scaling of Multimillion-Atom Biological Molecular Dynamics Simulation on a Petascale Supercomputer. *J. Chem. Theory Comput.* 5, 2798–2808. <https://doi.org/10.1021/ct900292r>
- Şenol, O.İ., Ryymin, E.-M., Viljava, T.-R., Krause, A.O.I., 2007. Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts. *J. Mol. Catal. Chem.* 277, 107–112. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.07.033>
- Şenol, O.İ., Viljava, T.-R., Krause, A.O.I., 2005. Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Catal. Today, Catalysis for a Sustainable Future, 11th Nordic Symposium on Catalysis* 100, 331–335. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.10.021>
- Shchukarev, A., Korolkov, D., 2004. XPS Study of group IA carbonates. *Open Chem.* 2. <https://doi.org/10.2478/BF02475578>
- Shelby, J.E., 2005. Introduction to glass science and technology, 2nd ed. ed. Royal Society of Chemistry, Cambridge.

- Shen, C., Cebula, I., Brown, C., Zhao, J., Zharnikov, M., Buck, M., 2012. Structure of isophthalic acid based monolayers and its relation to the initial stages of growth of metal–organic coordination layers. *Chem. Sci.* 3, 1858. <https://doi.org/10.1039/c2sc20087b>
- Sholl, D.S., Steckel, J.A., 2009. Density functional theory: a practical introduction. Wiley, Hoboken, N.J.
- Simonetti, S., Compañy, A.D., Brizuela, G., Juan, A., 2016. β -Cristobalite (001) surface as 4-formaminoantipyrine adsorbent: First principle study of the effect on adsorption of surface modification. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 148, 287–292. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.09.006>
- Simonetti, S., Compañy, A.D., Pronsato, E., Juan, A., Brizuela, G., Lam, A., 2015. Density functional theory based-study of 5-fluorouracil adsorption on β -cristobalite (1 1 1) hydroxylated surface: The importance of H-bonding interactions. *Appl. Surf. Sci.* 359, 474–479. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.147>
- Sis, H., Chander, S., 2003. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. *Miner. Eng.* 16, 577–585. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00131-6](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00131-6)
- Sjövall, H., Blint, R.J., Olsson, L., 2009. Detailed kinetic modeling of NH₃ and H₂O adsorption, and NH₃ oxidation over Cu-ZSM-5. *J. Phys. Chem. C* 113, 1393–1405.
- Skelton, A.A., Wesolowski, D.J., Cummings, P.T., 2011. Investigating the Quartz (10 $\bar{1}$ 0)/Water Interface using Classical and Ab Initio Molecular Dynamics. *Langmuir* 27, 8700–8709. <https://doi.org/10.1021/la2005826>
- Song, S., Lopez-Valdivieso, A., Martinez-Martinez, C., Torres-Armenta, R., 2006. Improving fluorite flotation from ores by dispersion processing. *Miner. Eng.* 19, 912–917. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.10.005>
- Song, W., Li, G., Grassian, V.H., Larsen, S.C., 2005. Development of improved materials for environmental applications: Nanocrystalline NaY zeolites. *Environ. Sci. Technol.* 39, 1214–1220.
- Souvi, Sidi M. O., Badawi, M., Paul, J.-F., Cristol, S., Cantrel, L., 2013. A DFT study of the hematite surface state in the presence of H₂, H₂O and O₂. *Surf. Sci.* 610, 7–15. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.12.012>
- Souvi, Sidi M.O., Badawi, M., Paul, J.-F., Cristol, S., Cantrel, L., 2013. A DFT study of the hematite surface state in the presence of H₂, H₂O and O₂. *Surf. Sci.* 610, 7–15. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.12.012>
- Souvi, Sidi M. O., Badawi, M., Viro, F., Cristol, S., Cantrel, L., Paul, J.-F., 2017. Influence of water, dihydrogen and dioxygen on the stability of the Cr₂O₃ surface: A first-principles investigation. *Surf. Sci.* 666, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.08.005>
- Souvi, Sidi M.O., Badawi, M., Viro, F., Cristol, S., Cantrel, L., Paul, J.-F., 2017. Influence of water, dihydrogen and dioxygen on the stability of the Cr₂O₃ surface: A first-principles investigation. *Surf. Sci.* 666, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.08.005>
- Speybroeck, V.V., Hemelsoet, K., Joos, L., Waroquier, M., Bell, R.G., Catlow, C.R.A., 2015. Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry. *Chem. Soc. Rev.* 44, 7044–7111. <https://doi.org/10.1039/C5CS00029G>
- Srinivasan, S.G., Shivaramaiah, R., Kent, P.R.C., Stack, A.G., Navrotsky, A., Riman, R., Anderko, A., Bryantsev, V.S., 2016. Crystal Structures, Surface Stability, and Water Adsorption Energies of La-Bastnäsita via Density Functional Theory and Experimental Studies. *J. Phys. Chem. C* 120, 16767–16781. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04747>
- Srouf, J., Badawi, M., El Haj Hassan, F., Postnikov, A., 2018a. Comparative study of structural and electronic properties of GaSe and InSe polytypes. *J. Chem. Phys.* 149, 054106. <https://doi.org/10.1063/1.5030539>
- Srouf, J., Badawi, M., El Haj Hassan, F., Postnikov, A., 2018b. Comparative study of structural and electronic properties of GaSe and InSe polytypes. *J. Chem. Phys.* 149, 054106. <https://doi.org/10.1063/1.5030539>
- Srouf, J., Badawi, M., Hassan, F.E.H., Postnikov, A.V., 2016. Crystal structure and energy bands of (Ga/In)Se and Cu(In,Ga)Se₂ semiconductors in comparison. *Phys. Status Solidi B* 253, 1472–1475. <https://doi.org/10.1002/pssb.201552776>
- Srouf, J., Postnikov, A., Badawi, M., Hassan, F.E.H., 2017. Competing structures in (In,Ga)Se and (In,Ga)₂Se₃ semiconductors. *Phys. Status Solidi B* 254, 1700120. <https://doi.org/10.1002/pssb.201700120>
- Stack, A.G., Stubbs, J.E., Srinivasan, S.G., Roy, S., Bryantsev, V.S., Eng, P.J., Custelcean, R., Gordon, A.D., Hexel, C.R., 2018. Mineral–Water Interface Structure of Xenotime (YPO₄) {100}. *J. Phys. Chem. C* 122, 20232–20243. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04015>
- Stambouli, N.B., Ouahrani, T., Badawi, M., Reshak, A.H., Azizi, S., 2019. Untangling electronic, optical and bonding properties of hexagonal bismuth borate SrBi₂B₂O₇ crystal for ultraviolet opto-electronic applications: An ab initio study. *J. Alloys Compd.* 803, 1127–1135. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.346>
- Sun, H., 1998. COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds. *J. Phys. Chem. B* 102, 7338–7364. <https://doi.org/10.1021/jp980939v>
- Sun, M., Nelson, A.E., Adjaye, J., 2004. On the incorporation of nickel and cobalt into MoS₂-edge structures. *J. Catal.* 226, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.05.005>
- Sun, W., Hu, Y., Qiu, G., Qin, W., 2004. Oxygen adsorption on pyrite (100) surface by density functional theory. *J. Cent. South Univ. Technol.* 11, 385–390. <https://doi.org/10.1007/s11771-004-0080-8>
- Sung, C.-Y., Al Hashimi, S., McCormick, A., Cococcioni, M., Tsapatsis, M., 2013. A DFT study on multivalent cation-exchanged Y zeolites as potential selective adsorbent for H₂S. *Microporous Mesoporous Mater.* 172, 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.12.006>
- Sung, C.-Y., Al Hashimi, S., McCormick, A., Tsapatsis, M., Cococcioni, M., 2012. Density Functional Theory Study on the Adsorption of H₂S and Other Claus Process Tail Gas Components on Copper- and Silver-Exchanged Y Zeolites. *J. Phys. Chem. C* 116, 3561–3575. <https://doi.org/10.1021/jp2097313>
- Swenson, J., Adams, S., 2003. Mixed Alkali Effect in Glasses. *Phys. Rev. Lett.* 90. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.155507>
- Szanyi, J., Kwak, J.H., Moline, R.A., Peden, C.H., 2003. The adsorption of NO₂ and the NO + O₂ reaction on Na-Y, FAU: an in situ FTIR investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 4045–4051.

- Szanyi, J., Kwak, J.H., Peden, C.H.F., 2004. The Effect of Water on the Adsorption of NO₂ in Na⁻ and Ba-Y, FAU Zeolites: A Combined FTIR and TPD Investigation. *J. Phys. Chem. B* 108, 3746–3753. <https://doi.org/10.1021/jp037472v>
- Tasker, P.W., 1980. The structure and properties of fluorite crystal surfaces. *J. Phys. Colloq.* 41, C6–488.
- Thang, H.V., Grajciar, L., Nachtigall, P., Bludský, O., Areán, C.O., Frydová, E., Bulánek, R., 2014. Adsorption of CO₂ in FAU zeolites: Effect of zeolite composition. *Catal. Today* 227, 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.036>
- The promotion of the Use of Biofuels or Related Other Renewable Fuels for Transport., 2003.
- Tian, M., Zhang, C., Han, H., Liu, R., Gao, Z., Chen, P., He, J., Hu, Y., Sun, W., Yuan, D., 2018. Novel insights into adsorption mechanism of benzohydroxamic acid on lead (II)-activated cassiterite surface: An integrated experimental and computational study. *Miner. Eng.* 122, 327–338. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.04.012>
- Tkatchenko, A., DiStasio, R.A., Car, R., Scheffler, M., 2012. Accurate and Efficient Method for Many-Body van der Waals Interactions. *Phys. Rev. Lett.* 108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.236402>
- Tkatchenko, A., Scheffler, M., 2009. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys. Rev. Lett.* 102, 073005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.073005>
- Tranca, D.C., Keil, F.J., Tranca, I., Calatayud, M., Dzwigaj, S., Trejda, M., Tielens, F., 2015. Methanol Oxidation to Formaldehyde on VSiBEA Zeolite: A Combined DFT/vdW/Transition Path Sampling and Experimental Study. *J. Phys. Chem. C* 119, 13619–13631. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01911>
- Travert, A., Dujardin, C., Maugé, F., Veilly, E., Cristol, S., Paul, J.-F., Payen, E., 2006. CO Adsorption on CoMo and NiMo Sulfide Catalysts: A Combined IR and DFT Study. *J. Phys. Chem. B* 110, 1261–1270. <https://doi.org/10.1021/jp0536549>
- Uchida, H., Yamaseki, K., Takahashi, I., 1996. NO_x reduction with methane over mordenite supported palladium catalyst. *Catal. Today*, Second Japan-EC Joint Workshop on the Frontiers of Catalytic Science and Technology for Energy, Environment and Risk Prevention 29, 99–102. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00286-3](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00286-3)
- Ulian, G., Moro, D., Valdrè, G., 2018. Probing the interaction of (001) carbonated hydroxylapatite surfaces with water: a density functional investigation. *Micro Nano Lett.* 13, 4–8. <https://doi.org/10.1049/mnl.2017.0058>
- U.S. Department of the Interior, 2018. Final List of Critical Minerals 2018.
- U.S. Geological Survey, 2019. Mineral Commodity Summaries 2019. Technical report, United States Geological Survey, Reston, Virginia, USA.
- van Duin, A.C.T., Dasgupta, S., Lorant, F., Goddard, W.A., 2001. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A* 105, 9396–9409. <https://doi.org/10.1021/jp004368u>
- Vanderbilt, D., 1990. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* 41, 7892–7895. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>
- Veloso, C.H., Filippov, L.O., Filippova, I.V., Ouvrard, S., Araujo, A.C., 2018. Investigation of the interaction mechanism of cationic iron in the reverse cationic flotation of complex iron ores. *Miner. Eng.* 125, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.05.031>
- Villegas-Jiménez, A., Mucci, A., Whitehead, M.A., 2009. Theoretical Insights into the Hydrated (10.4) Calcite Surface: Structure, Energetics, and Bonding Relationships. *Langmuir* 25, 6813–6824. <https://doi.org/10.1021/la803652x>
- Walton, A.S., Lauritsen, J.V., Topsøe, H., Besenbacher, F., 2013. MoS₂ nanoparticle morphologies in hydrodesulfurization catalysis studied by scanning tunneling microscopy. *J. Catal.*, 50th Anniversary Special Issue 308, 306–318. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.08.017>
- Wang, J., Kalinichev, A.G., Kirkpatrick, R.J., Cygan, R.T., 2005. Structure, Energetics, and Dynamics of Water Adsorbed on the Muscovite (001) Surface: A Molecular Dynamics Simulation. *J. Phys. Chem. B* 109, 15893–15905. <https://doi.org/10.1021/jp045299c>
- Wang, L., Sun, W., Liu, R., 2014. Mechanism of separating muscovite and quartz by flotation. *J. Cent. South Univ.* 21, 3596–3602. <https://doi.org/10.1007/s11771-014-2341-5>
- Wang, X., Zhang, Q., Li, X., Ye, J., Li, L., 2018. Structural and Electronic Properties of Different Terminations for Quartz (001) Surfaces as Well as Water Molecule Adsorption on It: A First-Principles Study. *Minerals* 8, 58. <https://doi.org/10.3390/min8020058>
- Weigold, H., 1982. Behaviour of Co-Mo-Al₂O₃ catalysts in the hydrodeoxygenation of phenols☆. *Fuel* 61, 1021–1026. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(82\)90104-1](https://doi.org/10.1016/0016-2361(82)90104-1)
- Whiting, G., Grondin, D., Bennici, S., Auroux, A., 2013. Heats of water sorption studies on zeolite–MgSO₄ composites as potential thermochemical heat storage materials. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 112, 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.01.020>
- Whittaker, E.J.W., 1982. Cleavage energies of minerals. *Mineral. Mag.* 46, 398–399. <https://doi.org/10.1180/minmag.1982.046.340.17>
- Wildschut, J., Mahfud, F.H., Venderbosch, R.H., Heeres, H.J., 2009. Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 10324–10334. <https://doi.org/10.1021/ie9006003>
- Wolthers, M., Di Tommaso, D., Du, Z., de Leeuw, N.H., 2012. Calcite surface structure and reactivity: molecular dynamics simulations and macroscopic surface modelling of the calcite–water interface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 15145. <https://doi.org/10.1039/c2cp42290e>
- Wren, J.C., Jobe, D.J., Sanipelli, G.G., Ball, J.M., 2000. Dissolution of organic solvents from painted surfaces into water. *Can. J. Chem.* 78, 464–473. <https://doi.org/10.1139/v00-042>
- Wungu, T.D.K., Augusta, M.K., Saputro, A.G., Dipojono, H.K., Kasai, H., 2012. First principles calculation on the adsorption of water on lithium–montmorillonite (Li–MMT). *J. Phys. Condens. Matter* 24, 475506. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/47/475506>
- Xerri, B., Canneaux, S., Louis, F., Trincal, J., Cousin, F., Badawi, M., Cantrel, L., 2012. Ab initio calculations and iodine kinetic modeling in the reactor coolant system of a pressurized water reactor in case of severe nuclear accident.

- Comput. Theor. Chem., Chemical reactivity, from accurate theories to simple models, in honor of Professor Jean-Claude Rayez 990, 194–208. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2012.02.024>
- Xia, L., Zhong, H., Liu, G., Li, X., 2009. Electron bandstructure of kaolinite and its mechanism of flotation using dodecylamine as collector. *J. Cent. South Univ. Technol.* 16, 73–79. <https://doi.org/10.1007/s11771-009-0012-8>
- Xia, S., Pan, G., Cai, Z.-L., Wang, Y., Reimers, J.R., 2007. The Manganite–Water Interface. *J. Phys. Chem. C* 111, 10427–10437. <https://doi.org/10.1021/jp068842t>
- Xie, J., Li, X., Mao, S., Li, L., Ke, B., Zhang, Q., 2018. Effects of structure of fatty acid collectors on the adsorption of fluorapatite (0 0 1) surface: A first-principles calculations. *Appl. Surf. Sci.* 444, 699–709. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.105>
- Xiong, X., Hua, X., Zheng, Y., Lu, X., Li, S., Cheng, H., Xu, Q., 2018. Oxidation mechanism of chalcopyrite revealed by X-ray photoelectron spectroscopy and first principles studies. *Appl. Surf. Sci.* 427, 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.047>
- Xu, L., Peng, T., Tian, J., Lu, Z., Hu, Y., Sun, W., 2017a. Anisotropic surface physicochemical properties of spodumene and albite crystals: Implications for flotation separation. *Appl. Surf. Sci.* 426, 1005–1022. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.295>
- Xu, L., Tian, J., Wu, H., Deng, W., Yang, Y., Sun, W., Gao, Z., Hu, Y., 2017b. New insights into the oleate flotation response of feldspar particles of different sizes: Anisotropic adsorption model. *J. Colloid Interface Sci.* 505, 500–508. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.06.009>
- Xu, Y., Liu, Y.-L., He, D.-D., Liu, G.-S., 2013. Adsorption of cationic collectors and water on muscovite (001) surface: A molecular dynamics simulation study. *Miner. Eng.* 53, 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.07.006>
- Yang, J., Meng, S., Xu, L., Wang, E.G., 2005. Water adsorption on hydroxylated silica surfaces studied using the density functional theory. *Phys. Rev. B* 71. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.035413>
- Yang, J., Wang, E.G., 2006. Water adsorption on hydroxylated α -quartz (0001) surfaces: From monomer to flat bilayer. *Phys. Rev. B* 73. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.035406>
- Yang, X., 2018. Beneficiation studies of tungsten ores – A review. *Miner. Eng.* 125, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.06.001>
- Yin, W.-Z., Wang, J.-Z., Sun, Z.-M., 2015. Structure–activity relationship and mechanisms of reagents used in scheelite flotation. *Rare Met.* 34, 882–887. <https://doi.org/10.1007/s12598-014-0381-5>
- Yu, F., Wang, Y., Zhang, L., Zhu, G., 2015. Role of oleic acid ionic–molecular complexes in the flotation of spodumene. *Miner. Eng.* 71, 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.10.001>
- Zahn, D., Hochrein, O., 2003. Computational study of interfaces between hydroxyapatite and water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 4004. <https://doi.org/10.1039/b306358e>
- Zhao, G., Peng, J., Zhong, H., Wang, S., Liu, G., 2016. Synthesis of Novel Ether Thionocarbamates and Study on Their Flotation Performance for Chalcopyrite. *Minerals* 6, 97. <https://doi.org/10.3390/min6030097>
- Zhao, G., Zhong, H., Qiu, X., Wang, S., Gao, Y., Dai, Z., Huang, J., Liu, G., 2013. The DFT study of cyclohexyl hydroxamic acid as a collector in scheelite flotation. *Miner. Eng.* 49, 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.04.025>
- Zhao, H.Y., Li, D., Bui, P., Oyama, S.T., 2011. Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts. *Appl. Catal. Gen.* 391, 305–310. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.07.039>
- Zhao, Y., Truhlar, D.G., 2005. Benchmark Databases for Nonbonded Interactions and Their Use To Test Density Functional Theory. *J. Chem. Theory Comput.* 1, 415–432. <https://doi.org/10.1021/ct049851d>
- Zhou, P., Hou, X., Chao, Y., Yang, W., Zhang, W., Mu, Z., Lai, J., Lv, F., Yang, K., Liu, Y., Li, J., Ma, J., Luo, J., Guo, S., 2019. Synergetic interaction between neighboring platinum and ruthenium monomers boosts CO oxidation. *Chem. Sci.* 10, 5898–5905. <https://doi.org/10.1039/C9SC00658C>
- Zhou, T., Li, L., Jie, C., Shen, Q., Xie, Q., Hao, Z., 2009. Fe-mordenite/cordierite monolith for the catalytic decomposition of nitrous oxide. *Ceram. Int.* 35, 3097–3101. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.04.015>
- Zhou, W., Moreno, J., Torres, R., Valle, H., Song, S., 2013. Flotation of fluorite from ores by using acidized water glass as depressant. *Miner. Eng.* 45, 142–145. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.02.017>
- Zhu, G., Wang, Y., Wang, X., Yu, F., Miller, J.D., 2018. States of coadsorption for oleate and dodecylamine at selected spodumene surfaces. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 558, 313–321. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.08.083>

Annexe A : Curriculum Vitae

Michaël BADAWI

38 ans, né le 15 Avril 1981 à Chalons en Champagne (51), Français

Marié, 3 enfants

Adresse : 3 impasse du Maine 57500 Saint-Avold

Téléphone laboratoire : 03 72 74 98 67

[Email](mailto:michael.badawi@univ-lorraine.fr) : michael.badawi@univ-lorraine.fr

SITUATION ACTUELLE

Depuis le 1^{er} septembre 2011

Maître de Conférences, titularisé le 1^{er} septembre 2012,

Affecté à l'IUT de Moselle-Est, département de chimie (Saint-Avold), Université de Lorraine.

Laboratoire d'accueil :

- depuis le 1^{er} janvier 2018, Laboratoire Physique et Chimie Théoriques LPCT UMR 7019 CNRS- Université de Lorraine (Nancy)
- De 2011 à 2017 : Laboratoire de Chimie et Physique – Approches Multi-échelles des Milieux Complexes, LCP-A2MC, EA4632 (Metz)

FORMATION ET TITRES

2016-2017 Formation à la dynamique moléculaire *ab initio* (avec et sans contraintes) (4 semaines sur 2 séjours) par Pr. Tomas Bucko, Université de Comenius, Bratislava

2009 **Qualification** Maître de Conférences dans les sections 31 et 32 du Conseil National des Universités

Université de Poitiers, Faculté des Sciences :

2008 **Thèse de Doctorat** (allocataire de recherche)

"Préservation de l'indice d'octane des essences- Etude des facteurs influençant l'hydrogénation des oléfines sur catalyseurs d'hydrotraitement"

soutenue le 25 Janvier 2008 avec mention très honorable, Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO) UMR CNRS 6503, Université de Poitiers.

2004 **DEA Chimie Appliquée, Catalyse et Environnement** *mention B – major de promotion*

2003 Maîtrise de Sciences Physiques *mention AB*

2002 Licence de Sciences Physiques *mention AB*

1999 Baccalauréat série S *mention AB*

PRIX ET DISTINCTIONS

- Bénéficiaire de la PEDR depuis octobre 2017
- Best Reviewer Award, Conférence Springer 1st Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration EMCEI (500 participants), November 22-25, 2017, Sousse, Tunisie
- Co-directeur de thèse de Mouheb Chebbi, prix de la meilleure thèse en Lorraine attribuée par l'Académie Nationale de Metz en novembre 2017. *Piégeage d'espèces iodées volatiles sur des adsorbants poreux de type zéolithique dans le contexte d'un accident nucléaire grave*
- Prix du 2e meilleur poster à un congrès international (100 participants) en 2015

M. Badawi, J. Angyan, J.-F Paul, Adsorption of hydrocarbons over monovalent cations incorporated into ZSM-5 zeolite for automotive depollution: a periodic DFT study, 6th International Symposium on Microporous and Advanced Materials, Sunset Black Sea, Burgas, Bulgaria, September 2015

DOMAINES DE COMPETENCES

Chimie et physique théorique

- Calculs DFT **périodiques** (surface, code VASP) et **moléculaires** (Gaussian)
- Dynamique moléculaire classique (LAMMPS), dynamique moléculaire ab initio (VASP)
- Calcul de paramètres structuraux et de **fréquences de vibration**, support à la spectroscopie expérimentale
- Détermination des mécanismes réactionnels et des barrières d'activation (phase gaz, phase aqueuse explicite et phase adsorbée)
- Modélisation de surfaces catalytiques (sulfures de molybdène, silices, métaux) et de matériaux poreux (zéolithes)
- Prise en compte des forces de dispersion dans les calculs DFT
- Détermination de grandeurs thermodynamiques (enthalpie, entropie, capacité calorifique)
- Prise en compte de P et T dans les calculs DFT (post-traitement statistique).
- Calculs de propriétés électroniques (DOS et bandes) et de propriétés mécaniques

Informatique, développements et maintenance technologiques :

- Maintenance de réseau informatique Maîtrise du pack MS Office, des outils bibliographiques (Endnote, Zotero), des environnements Windows et Linux (Shell), des codes de calcul Gaussian, VASP, LAMMPS.
- Ecriture de scripts en bash et python
- Gestion du cluster de mon groupe (500 cœurs de calculs) : installation des compilateurs, librairies et codes de calculs, gestionnaire de queue (pbs)
- Installation et maintenance de stations d'acquisition de données chromatographiques (Varian Star) pour de l'analyse en ligne

Catalyse hétérogène et adsorption:

- Synthèse de catalyseurs : imprégnation à sec, sol-gel
- Techniques de caractérisations : analyse élémentaire, mesure de surface spécifique avec la méthode BET, Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG), Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP), Spectrométrie de Masse, Spectroscopies UV-Visible, DRX
- Connaissance des techniques XPS et Raman
- Suivi par spectroscopie Infra-Rouge de l'adsorption de molécules sondes sur des catalyseurs sulfures et des zéolithes. Etude de la désactivation.
- Mise au point et gestion de tests catalytiques sur micropilote sous pressions atmosphérique et moyenne (20 et 40 bar)
- Cinétique des réactions en catalyse hétérogène
- Courbes de perçée phase gaz et isothermes d'adsorption phase liquide

Encadrement :

- Expérience dans l'enseignement supérieur (3 ans de Monitorat, 2 ans d'ATER, 7 ans MCF)
- Encadrement réalisé : 1 postdoc (18 mois), 2 thèses soutenues, 3 stages M2, 2 stages M1, 1 stage DUT. 1 thèse en cours.

Communication :

- Anglais courant, rédaction de publications et de rapports d'activités
- Nombreuses collaborations internationales, présentations orales en français et en anglais

EXPERIENCES PROFESSIONNELLES EN RECHERCHE

2010-2011 **Ingénieur de recherche postdoctorant** à l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), Laboratoire d'Etude du corium et du Transfert des Radioéléments (LETR), Centre CEA de Cadarache, sous la direction de Laurent Cantrel, expert IRSN

Détermination par chimie théorique de données thermocinétiques de produits de fission (à base de Cs, Mo et I) pour des applications en prévention des accidents nucléaires

2009-2010 **Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER)** au Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique de Poitiers (LACCO), équipe Zéolithes, sous la direction de Patrick Magnoux, Directeur de Recherches CNRS.

Sujets de recherche :

- 1) *Impact de composés oxygénés issus de la biomasse sur l'activité des catalyseurs de craquage catalytique (FCC)*
- 2) *Adsorption de Composés Organiques Volatils (COV) sur solides microporeux*

2008-2009 **Postdoctorant** à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), Lille : ANR ECOHDOC - Recherche de nouveaux carburants propres issus de la biomasse, sous la direction de Jean-François Paul, Professeur.

Sujet de recherche : Etude des mécanismes d'hydrodésoxygénation de composés oxygénés modèles sur les phases CoMoS et MoS₂

2007-2008 **ATER** à l'UCCS, Lille : ANR ECOHDOC, sous la direction de Jean-François Paul.

Sujet de recherche : Etude DFT de la stabilité de la phase MoS₂ dans les conditions d'hydrodésoxygénation des huiles issues de la pyrolyse de la biomasse

2004-2007 **Doctorant** au Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique de Poitiers (LACCO), équipe Fluorations et Hydrotraitements, sous la direction du Dr Laurence Vivier, du DR Daniel Duprez et du Pr Guy Pérot.

Titre de la thèse : Préservation de l'indice d'octane des essences – Facteurs influençant la transformation des oléfines sur catalyseurs d'hydrotraitement.

2004 Stage de DEA, LACCO, groupe Fluorations et Hydrotraitements, sous la direction du Dr Laurence Vivier et du Pr Guy Pérot : *Influence de la structure de l'oléfine sur sa réactivité en hydrogénation sur catalyseurs d'hydrotraitement.*

2003 Stage de Maîtrise, LACCO, groupe de Chimie Théorique : *Etude théorique d'une chloration d'une molécule organique : mise en évidence de l'effet de solvant.*

Ce travail a été réalisé sous la direction du Dr Christian Bachmann et du Pr Michel Pélissier.

Activités d'enseignement

Avant mon recrutement :

2004-2007 **Moniteur de chimie à l'Université de Poitiers**

- Cours-TD de chimie analytique en L2 avec rédaction du document de cours et sujet d'examens
- TD de chimie générale en L1
- TP de chimie théorique en L3, chimie organique et analytique (L3 IUP), chimie industrielle (L2), chimie minérale (L2), chimie générale (L1)
- coordination d'un projet sur la pile à combustible avec le Lycée Pilote Innovant du Futuroscope / Faculté de Sciences de Poitiers

2007-2008 **ATER à l'Université des Sciences et Technologie de Lille (Lille 1)**

- **Cours de cinétique** (théorie de l'état de transition) et chimie des solutions pour la préparation à l'**agrégation interne** de sciences physiques, avec rédaction du document de cours
- TP de chimie générale en L1, TP de thermodynamique des solutions en L3

2009-2010 **ATER à l'Université de Poitiers**

- **Elaboration de TP de chimie théorique** appliquée à la catalyse hétérogène niveau **M2** recherche : Modélisation de clusters (Gaussian), modes d'adsorption du CO sur des surfaces de Pd (100) et (111) (VASP).
- 3e année Licence pro : Elaboration des cours, TD et TP de **chimie analytique** : chromatographies liquide et gaz (HPLC et GC), extraction liquide-liquide
- TP – projet de chimie analytique et qualité en M2 pro
- TD et TP de chimie physique et de chimie industrielle en L2
- TP de chimie théorique en L3 et M1
- TP de chimie minérale en L2, TP de cinétique en L3

Ces **600 heures d'expérience** en présence d'étudiants, l'insertion dans les équipes pédagogiques (réunions de travail, surveillances et corrections d'examens) et les formations dispensées par le CIES Centre m'ont considérablement enrichi sur le plan professionnel et personnel. Ainsi, la variété des matières enseignées, des publics et du mode d'enseignement (Cours, TD ou TP) m'ont permis d'appliquer et d'expérimenter les formations pédagogiques reçues.

Après mon recrutement :

Au 1^{er} septembre 2011, j'ai été affecté au département de chimie de l'IUT de Moselle-Est (site de Saint-Avold). Le département m'a confié un certain nombre d'enseignements du DUT Chimie suite au départ d'un professeur à la retraite (Tableau 13).

Enseignements théoriques

On m'a donné notamment la responsabilité de l'intégralité des enseignements de thermodynamique et cinétique en S1. J'ai pu ainsi expérimenter deux facettes du métier d'enseignant que j'ignorais avant :

- l'élaboration et la **gestion de cours magistraux en amphithéâtre** (16 heures)
- la gestion d'un élément pédagogique dans son ensemble (cours, TD et examens)

L'élaboration pour ce module d'un **support powerpoint pour les cours magistraux** a été très enrichissante. J'ai eu aussi à gérer l'avancement des séances de cours (sur 16 heures) en fonction du programme PPN à réaliser, du rythme des étudiants et des notions essentielles à assimiler. Dans la mesure du possible, différentes configurations ont été testées suivant les besoins. Les étudiants avaient à écrire toutes les notions fondamentales. Pour des aspects moins essentiels du cours, je leur

fournissais un polycopié complet ou à trous. Cela a permis de dégager du temps pour insister sur les notions les plus importantes et varier le déroulement du cours pour éviter une certaine monotonie (phases de prises de notes alternées avec des phases d'écoute ou de petits exemples d'application). J'ai aussi conçu les TD (32 h de TD par groupe) et 3 contrôles continus au cours du semestre. Ainsi, c'est l'ensemble du module thermodynamique & cinétique pour les DUT Chimie 1ère année (cours, TD, contrôles continus) que j'assure depuis 2011, toujours avec le même enthousiasme.

Pour la matière Chimie analytique-méthodes séparatives, j'ai aussi élaboré un support powerpoint (8h de cours). Le reste de mon service est récapitulé dans le Tableau 13. Cela représente un volume horaire important (290 heures équivalent TD).

Tableau 13 : Mon service d'enseignement en 2011-2012, DUT Chimie Saint-Avold

Elément pédagogique	CM	TD	TP
Thermodynamique et cinétique S1	16	96	
Chimie analytique : méthodes séparatives S1	8	24	
Chimie analytique : méthodes spectrales S2		18	
TP chimie analytique S4			90
Projets tutorés S1-S2-S3-S4		16	
Stages S4		10	

Enseignements pratiques

Un gros volet de mon service sont les TP de chimie analytique en S4 (2^e année de DUT). Ce sont des TP tournants sur 7 appareils différents (chromatographie phase gaz et liquide, UV-VIS, DSC, IR, photocatalyse, adsorption atomique) que j'ai dû prendre en main avant que commencent les séances. Les années suivantes, j'ai renouvelé certains de ces TP, et fais l'acquisition pour le département d'un spectromètre d'absorption atomique (rencontre fournisseurs et marché public).

Projets tutorés

J'encadre chaque année plusieurs projets tutorés où des groupes de 4 étudiants développent un sujet d'étude (pour ma part bibliographique) à l'année, avec rédaction d'un rapport et soutenance orale. J'ai proposé en 2011 quatre sujets en lien avec le nucléaire, les agrocarburants et la chimie du vin. En 2012, j'ai encadré trois projets (baromètre, thermomètre et classification périodique) qui ont été impliqués dans la journée « porte ouvertes » de l'IUT en février 2013. Les étudiants ont réalisé des expériences simples de chimie devant le public, et présenté des posters et des vidéos.

Stages

Je suis environ 6 stagiaires de DUT 2^e année chimie par an. J'ai visité les stagiaires en présence de leurs tuteurs industriels ou académiques, ce qui fût très instructif (hall pilote chez Arkema, caractérisations de charbons actifs et synthèse organique à Nancy, ...). J'ai corrigé les rapports de stage et évalué les soutenances correspondantes.

Activités administratives

Dès la Licence je me suis intéressé au fonctionnement de l'Université. Voulant m'investir dans la vie de mon établissement, je me suis présenté à diverses élections et ai été élu pour les mandats listés ci-dessous :

2002-2004 Elu au Conseil d'Administration de l'UFR Sciences Fondamentales et Appliquées de Poitiers

2004-2005 Elu au Conseil Scientifique de l'Université de Poitiers

2005-2006 Membre de la Commission Communication du Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique de Poitiers

Depuis mon recrutement McF en 2011, je fais partie du conseil de département de chimie de l'IUT de Moselle-Est. Une des missions où je me suis fortement impliqué était la mise en place d'un soutien pédagogique pour les étudiants de 1^{ère} année du DUT Chimie. Avec les collègues intéressés, nous avons assuré plusieurs séances de soutien à l'automne 2012. Je me suis occupé de la partie méthodes de travail et apprentissages. Le retour des étudiants sur ces séances a été positif. Depuis, chaque année, je réalise ces séances de soutien méthodologique en début d'année (4h). Il s'agit de convaincre les étudiants de travailler régulièrement sur la base de données psycho-cognitives, de leur faire élaborer un planning de travail personnel, et de leur donner des conseils pour mémoriser certaines formules et réussir mieux leurs examens.

Par ailleurs, j'ai été membre suppléant de la Commission de Choix des Enseignants de l'IUT de 2011 à 2018. J'ai également présidé 4 jurys de bac entre 2012 et 2015 et ai participé à un jury de BTS en 2013. Une autre expérience très enrichissante fut la présidence de jury de VAE en 2015 et 2016. Au printemps 2018 j'ai été élu au Conseil d'Administration de l'IUT de Moselle-Est et à la Commission de Choix des Enseignants pour 3 ans.

Enfin, je suis responsable des Relations Internationales de l'IUT de Moselle-Est depuis le 1^{er} juillet 2018. De nombreuses missions sont à remplir, comme l'aide à la mobilité sortante des étudiants de l'IUT, diverses conventions d'échange avec le Canada ou le Mexique, et la coopération transfrontalière franco-allemande.

Concernant les activités administratives liées à mes activités de recherche, je coordonne actuellement un projet PHC France-Liban pour les années 2018-2019 sur la conception de nanomatériaux pour le photovoltaïque et l'électronique par modélisation atomistique. Je suis également responsable local pour l'Université de Lorraine du projet PIA MiRE (Mitigation des Rejets à l'Environnement en cas d'accident nucléaire), avec comme partenaires plusieurs universités, l'IRSN, EDF et Areva. Je gère ainsi une ligne oetp, l'arbitrage des dépenses (budget de 180 000 €), le recrutement de non permanents, la rédaction des fiches d'activités et l'élaboration des relevés de dépense à l'intention de l'ANR.

Encadrement doctoral et scientifique

- 2 thèses soutenues :

1) Hicham Jabraoui (co-directeur à 50%), 2016-2019

Directeur de thèse : Sébastien Lebègue, Directeur de recherches CNRS (50%)

Sujet de thèse : Etude théorique de l'adsorption sélective du phénol par des matériaux zéolithiques pour la purification des biocarburants

9 articles (voir Liste des Travaux page XX) : P16, P21, P24, P29, P31, P33, P40, P43, P44 ; 2 proceedings (PRO3 et PRO 5), 3 communications orales internationales (O28, O29, O35), 2 communications orales nationales (ON7 et ON15) et 5 affiches (A14, A17, A19, A22, A26).

2) Mouheb Chebbi (co-directeur à 30%), 2013-2016

Directeur de thèse : Bruno Azambre MCF HDR (70%)

Sujet de thèse : Piégeage d'espèces iodées volatiles sur des adsorbants poreux de type zéolithique dans le contexte d'un accident nucléaire grave

3 articles (voir Liste des Travaux page XX) : P14, P15, P17 et P24 ; 2 proceedings (PRO3 et PRO 5), 3 communications orales internationales (O20, O23, O28) et 3 affiches (A15, A21, A26).

-1 post-doc : Siwar Chibani (encadrant à 100%)

Janvier 2015- Juin 2016 (18 mois)

Sujet de recherche : Etude théorique des mécanismes de piégeage de produits iodés par des zéolithes pour la limitation de rejets radioactifs en cas d'accident nucléaire grave

8 articles (P14, P15, P17, P19, P23, P24, P26, P40), 1 proceeding (PRO3), 6 communications orales internationales (O15, O20, O23, O25, O28, O30), 3 communications orales nationales (ON5, ON11, ON12) et 5 affiches (A14, A17, A19, A22, A26).

-3 stagiaires de Master 2 Recherche :

1) Ayoub Daouli (encadrant à 100%)

Mars-Juillet 2019

Sujet de stage: Optimisation de formulations de zéolithes pour la capture des NO_x par modélisation moléculaire ab initio.

2) Etienne Hessou (encadrant à 100%)

Février-Juillet 2017

Sujet de stage: Criblage théorique de formulations zéolithiques pour le piégeage de NO_x et de CO émis par des moteurs diesel en milieu de travail confiné.

2 articles (P24, P32), 2 communications orales internationales (O28, O32), 1 communication orale nationale (ON10), 2 affiches (A25, A26).

3) Israa Medlej (encadrant à 100%)

Mars-Juillet 2016

Sujet de stage: Evaluation of volatile iodine trapping in presence of H₂O, CO, ClCH₃ and Cl₂ by dispersion-corrected DFT: the case of Cu(II)/Pb(II)/Hg(II)-cation-exchanged mordenite zeolite.

1 article (P19), 1 proceeding (PRO3).

-1 stagiaire DUT chimie : Mohamed Ben Meftah (encadrant à 100%)

Avril-Juin 2014

Sujet de stage : Influence de l'incorporation de cations métalliques dans une zéolithe sur les performances en adsorption de composés iodés

Remarque : Mouheb Chebbi, Siwar Chibani, Israa Medlej et Mohamed Ben Meftah ont été financés sur le projet PIA MiRE dont je suis coordinateur local.

-1 thèse en cours :

Youssef Berro (co-directeur à 50%), depuis décembre 2016

Directeur de thèse Sébastien Lebègue directeur de recherches CNRS (50%)

Cotutelle avec l'Université Libanaise : Professeur Fouad Haj Hassan

Sujet de thèse : Elaboration de formulations catalytiques optimisées pour la valorisation de la biomasse par une approche combinée théorie et expérience

1 communication orale nationale (ON8) et 3 affiches (A20, A23, A24).

-Suivi de 5 à 7 stages de DUT par an (visite en entreprise, correction rapports et soutenances) depuis 2012

Résumé de ma participation à des contrats ou projets de recherche

- Responsable scientifique pour l'Université de Lorraine (coordinateur local) du projet PIA (Programme Investissements d'Avenir géré par l'ANR) MiRE (Mitigation des Rejets à l'Environnement en cas d'accident nucléaire) (2013-2018) – financement de 6 mois de doctorat, 18 mois de post-doctorat, 50 k€ Investissements et 40k€ Fonctionnement (190 k€)
- Coordinateur du projet « Future Materials » PHC CEDRE (France-Liban) (2018-2019). 12k€
- Partenaire du projet européen FP7-PASSAM 2013-2016 (170 k€) (financement 2 ans et demi de doctorat)
- Participant au projet PEPS Mirabelle –Projet CaMÉLIA en 2014 (budget 5000 €/total 24000 €) Catalyseurs Mésoporeux pour la conversion de la Lignine en matériaux Innovants pour le stockage d'énergie – une Approche multi-échelle
- Projet axe R12 densité électronique inter-laboratoire en 2014-2015 (budget 4000 €/total 8000 €) en collaboration avec Janos Angyan (DR CNRS au CRM2)
- Participant à l'ANR Jeune Chercheur « Fast correlation » 2016-2018 coordonné par Dario ROCCA du CRM2 : Applications de méthodes RPA et au-delà pour la détermination d'enthalpies d'adsorption de molécules modèles dans des zéolithes et oxydes.
- Obtention de 700 000 heures de calcul en 2017 et 800 000 heures en 2018 (valorisation 46500 €) sur le supercalculateur Curie (CEA) (appel d'offres EDARI-GENCI): Modélisation ab initio des mécanismes de piégeage de produits iodés par des matériaux poreux pour la sûreté nucléaire.
- Obtention de 1,4 millions d'heures de calcul en 2018 (valorisées à 43500 €) sur le supercalculateur Curie (CEA) (appel d'offres EDARI-GENCI) : Modélisation ab initio des mécanismes impliqués dans la flottation des minerais de tungstène.
- Obtention de 900 000 heures de calcul en 2018 et 2 millions en 2019 sur le supercalculateur Irene Skylake (CEA) (appel d'offres EDARI-GENCI): Modélisation ab initio des interfaces air/solide et liquide/solide : vers une compréhension des mécanismes d'adsorption (valorisation 120 000 €).

Enfin, je participe activement à la gestion d'un cluster de calcul (500 cœurs) commun à 2 laboratoires (LCP-A2MC, LPCT) depuis Janvier 2015.

Autres activités de recherche

- **Examineur de la thèse** d'Anthony Yoboué (UCCS, Université de Lille 1) soutenue en décembre 2012
- **Examineur de la thèse** de Dimitri Blank (UCCS, Université de Lille 1) soutenue en novembre 2016
- **Examineur de la thèse** de Vinicius Gonçalves (IC2MP, Université de Poitiers) soutenue en mai 2017
- **Rapporteur de la thèse** de Rodrigue Chabi Doco (LACTHESMO, Université d'Abomey-Calavi, Bénin) soutenue en décembre 2018

- **Animation scientifique dans des conférences internationales**

- 1) Membre du comité scientifique pour deux conférences (où j'ai été aussi chairman pour 2 sessions d'oraux et une session de poster)
 - 1st Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration EMCEI , November 22-25, 2017, Sousse, Tunisia.
J'ai reçu le prix de Best Reviewer pour ce congrès où j'avais reviewé une dizaine d'abstracts de 4 pages.
 - 3rd International Conference on Integrated Environmental Management for Sustainable Development ICIEM 2018, May 2-5, 2018, Sousse, Tunisia.
- 2) Membre du comité éditorial pour 3rd International Conference on Integrated Environmental Management for Sustainable Development ICIEM 2018, May 2-5, 2018, Sousse, Tunisia. Issues spéciales dans plusieurs journaux Springer dont Environmental Science and Pollution Research (IF = 2,8).

- **Organisation de 11 séminaires scientifiques et d'une journée scientifique**

- 1) Andrei Postnikov, professeur à Metz, et moi-même, avons présenté nos travaux respectivement en physique et chimie théorique (avril 2012)
- 2) Elise Berrier, chargée de recherches au CNRS, UCCS Lille1, est venue nous présenter ses travaux en catalyse et spectroscopie Raman operando (juin 2012)
- 3) Siwar Chibani, docteur de l'Université de Nantes, nous a présenté ses travaux sur la simulation des états excités ainsi qu'en modélisation appliquée à la catalyse hétérogène (novembre 2014)
- 4) Arnaud Travert, professeur à l'Université de Caen, du laboratoire Catalyse et Spectrochimie, sur les mécanismes d'adsorption et de catalyse de craquage d'alcane dans les zéolithes (juin 2016)
- 5) Frédéric Tielens, professeur à Bruxelles, sur la modélisation des silices amorphes (Mars 2017)
- 6) Jean Daou, professeur à Mulhouse sur la synthèse de nanocristaux (Septembre 2017)
- 7) Yann Vaills, professeur à Orléans, sur les verres silicatés (Octobre 2017)
- 8) Michael Fischer, associate postdoctoral researcher à Brême, Allemagne, sur la modélisation des matériaux nanoporeux (Janvier 2018)
- 9) Gaston Kpotin, maitre-assistant à l'Université d'Abomey-Calavi, Bénin, du Laboratoire de Chimie Organique et de Substances Naturelles, sur l'approche Klopman-Peradejordi-Gomez (KPG) et ses applications dans les études QSAR (Octobre 2018)
- 10) Lucie Bédé, maitre-assistante à l'Université Félix Houphouët-Boigny d'Abidjan, Côte d'Ivoire, du Laboratoire de Chimie Organique et de Substances Naturelles, sur l'étude théorique de la réactivité de molécules d'intérêt biologique (Avril 2019)
- 11) Jean-Marc Simon, maitre de conférences à l'Université de Bourgogne, du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, sur la simulation moléculaire du stockage, de la ségrégation et la dissociation du dihydrogène (Juin 2019)

Avec deux collègues nous avons organisé une journée scientifique le 9 novembre 2015 pour l'Institut Jean Barriol (fédération de 4 laboratoires auquel mon laboratoire appartient), avec 4 conférenciers invités (dont 2 de l'étranger).

- **Participation réseaux scientifiques**

Membre du steering committee et du scientific committee du réseau GDRI CNRS-PAN « Catalysis for polluting emissions aftertreatment, and production of renewable energies » 2012-2014.

Je me suis chargé pour l'Université de Lorraine de la discussion et de la signature de la convention de ce GDRI.

- **Collaborations scientifiques internationales**

Slovaquie : Associate Professor Tomas Bucko (Bratislava), dynamique moléculaire ab initio dans les zéolithes. Publications P14, P23 et P38

Maroc : Professeur Said Ouaskit (Casablanca) et Professeur Abdellatif Hasnaoui (Khouribga), propriétés structurales, thermodynamiques et mécaniques des verres silicatés. Publications P16, P21 et P46

Liban : Professeur Fouad El Haj Hassan (Beyrouth), propriétés électroniques de semi-conducteurs InSe et GaSe. Publications P13, P18 et P29. Projet PHC CEDRE 2018-2019 Future Materials

- **Activité de référé**

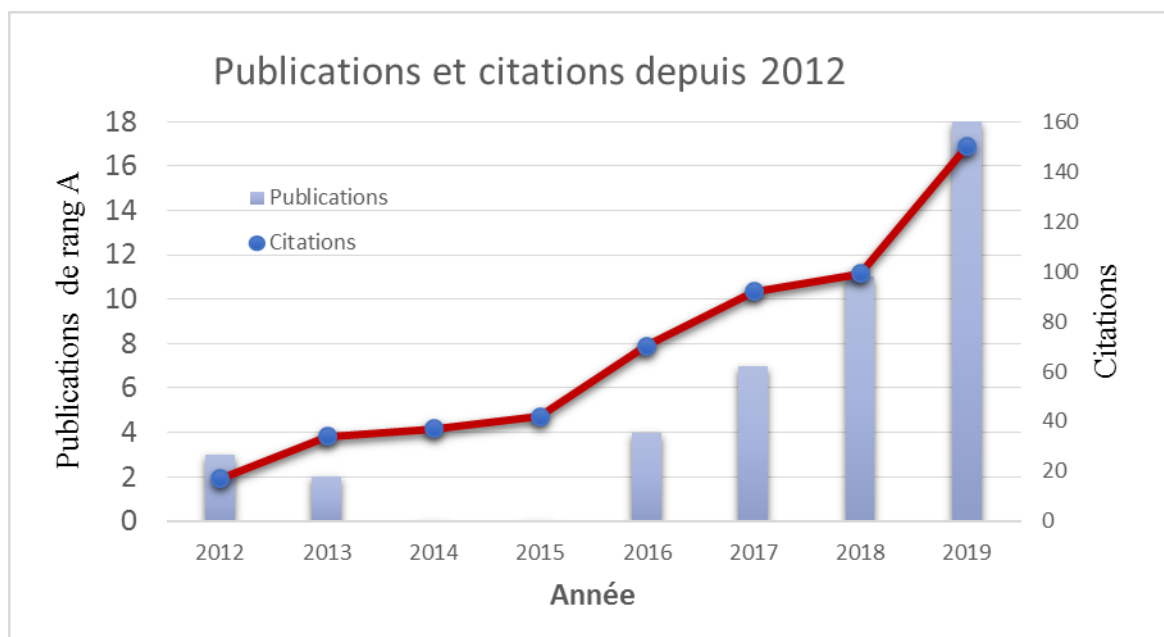
J'expertise des projets pour les appels suivants : appel générique de l'ANR, appel ASTRID, VEGA (Slovaquie), CEFIPRA (Inde-France)

J'évalue également des articles (environ 10 par an) pour les journaux suivants:

Green Chemistry, ACS Applied Materials & Interfaces, Applied Surface Science, Journal of Physical Chemistry, Scientific Reports, Frontiers of Chemistry, Catalysis Today, Physical Chemistry Chemical Physics, Microporous and Mesoporous Materials, Energy and Fuels, Industrial & Engineering Chemistry Research, European Journal of Inorganic Chemistry, Journal of Materials Research and Technology, ChemPhysChem, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Molecules, Computational Materials Science, Theoretical Chemistry Accounts, Computational and Theoretical Chemistry, Journal of Molecular Modeling, Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, Materials Research Express, Adsorption Science and Technology

Annexe B : Liste des Travaux

53 publications à comité de lecture citées 560 fois, H-index 14 (source Google Scholar 30 Juillet 2019).
<https://orcid.org/0000-0002-3504-4180>



5 proceedings

4 conférences invitées (3 à l'étranger et 1 en France)

17 séminaires invités dont 8 à l'étranger

38 communications orales dans des conférences internationales

16 communications orales dans des conférences nationales

29 affiches

THESE DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

"Préservation de l'indice d'octane des essences- Etude des facteurs influençant l'hydrogénation des oléfines sur catalyseurs d'hydrotraitement"

Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO) - UMR CNRS 6503

Consultable en ligne sur <http://theses.edel.univ-poitiers.fr/index.php?id=87>

Soutenue le 25 Janvier 2008 avec mention très honorable devant le jury composé de :

Michel LACROIX, Directeur de Recherche CNRS (IRCELyon), *Rapporteur*

Jean-François PAUL, Professeur (Université de Lille 1), *Rapporteur*

Daniel DUPREZ, Directeur de Recherches CNRS (Université de Poitiers), *Examineur*

Guy PEROT, Professeur (Université de Poitiers), *Examineur*

Arnaud TRAVERT, Maître de Conférences (Université de Caen), *Examineur*

Laurence VIVIER, Maître de Conférences (Université de Poitiers), *Examineur*

Direction :

Laurence VIVIER, Maître de Conférences, HDR

Daniel DUPREZ, Directeur de Recherches CNRS (2006-2007)

Guy PEROT, Professeur (2004-2005)

Le symbole * après mon nom sur certains articles indique que j'étais auteur correspondant. Le facteur d'impact (IF) du journal l'année de la parution est indiqué entre parenthèses quand il est disponible. Les huit articles sélectionnés apparaissant en italique sont représentatifs de mes activités. 8 articles en tant que 1^{er} auteur, 20 articles en tant qu'auteur correspondant.

Parues

P1- M. Badawi, L. Vivier, G. Pérot, **Hydrogenation of olefins over hydrotreating catalysts. Effect of the olefin structure**, Prep.Pap-Am.Chem.Soc., Div. Pet. Chem. 50 (4) 2005, 418-420.

P2- M. Badawi, L. Vivier, G. Pérot, D. Duprez, **Promoting effect of cobalt and nickel on the activity in hydrogenation and isomerization of olefins of hydrotreating catalysts**, Journal of Molecular Catalysis A : Chemical 293 (2008) 53-58 (Impact Factor 2008 = 2,8).

P3- M. Badawi, S. Cristol, J-F. Paul, E. Payen, **DFT study of furan adsorption on stable molybdenum sulfide under HDO conditions**, Comptes Rendus Chimie 12 (2009) 754-761 (Impact Factor 2009 = 1,6).

P4- A. Popov, M. Badawi, E. Kondratieva, J.M. Goupil, J. El Fallah, L. Mariey, A. Travert, F. Maugé, J.P. Gilson, S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen D. Lambert, X. Portier, **Deactivation of MoS₂-based hydrodeoxygenation catalysts: the effect of water**, Prep.Pap-Am.Chem.Soc., Div. Pet. Chem. 53 (2) 2009, 204-207.

P5- M. Badawi, L. Vivier, D. Duprez, **Kinetic study of hydrogenation of olefins on hydrotreating catalysts**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 320 (2010) 34-39 (IF 2010 = 2,9).

P6- M. Badawi, J.-F. Paul, S. Cristol, E. Payen, **Guaiacol derivatives and inhibiting species adsorption over MoS₂ and CoMoS catalysts under HDO conditions: a DFT study**, Catalysis Communications 12 (2011) 901-905 (IF 2011 = 3,0).

P7- M. Badawi, J.-F. Paul, S. Cristol, E. Payen, Y. Romero, F. Richard, S. Brunet, D. Lambert, X. Portier, A. Popov, E. Kondratieva, J.M. Goupil, J. El Fallah, J.P. Gilson, L. Mariey, A. Travert, F. Maugé, Effect of water on the stability of Mo and CoMo hydrodeoxygenation catalysts: A combined experimental and DFT study, Journal of Catalysis 282 (2011) 155-164 (IF 2011 = 6,0).

P8- M. Badawi, B. Xerri, S. Canneaux, L. Cantrel, F. Louis, **Molecular structures and thermodynamic properties of 12 gaseous cesium-containing species of nuclear safety interest: Cs₂, CsH, CsO, CsX, and Cs₂X₂ (X = OH, Cl, Br, and I)**, Journal of Nuclear Materials 420 (2012) 452-462 (IF 2012 = 2,2).

P9- I. Graca, J.M. Lopes, M.F. Ribeiro, M. Badawi, S. Laforge, P. Magnoux, F. Ramôa Ribeiro, **HY + HZSM-5 mixtures cracking behaviour in presence of phenol: An analysis to the bio-oils and FCC feedstocks co-processing**, Fuel 94 (2012) 571-577 (IF 2012 = 3,4).

P10- B. Xerri, S. Canneaux, F. Louis, J. Trincal, F. Cousin, M. Badawi, L. Cantrel, **Ab initio calculations and iodine kinetic modelling in the reactor coolant system of a pressurised water reactor in case of severe accident**, Computational and Theoretical Chemistry 990 (2012) 194-208 (IF 2012 = 1,4).

P11- S.M.O. Souvi, M. Badawi, J.-F. Paul, S. Cristol, L. Cantrel, **A DFT study of the hematite surface state towards H₂, H₂O and O₂ partial pressures**, Surface Science 610 (2013) 7-15 (IF 2013 = 1,9).

P12- M. Badawi, J.-F. Paul, E. Payen, Y. Romero, F. Richard, S. Brunet, A. Popov, E. Kondratieva, J.P. Gilson, L. Mariey, A. Travert, F. Maugé, **Hydrodeoxygenation of phenolic compounds by sulfided (Co)Mo/Al₂O₃ catalysts, a combined experimental and theoretical study**, Oil & Gas Science and Technology 68-5 (2013) 829-840 (IF 2013 = 1,3).

P13- J. Srour, M. Badawi, F. El Haj Hassan, A. V. Postnikov, **Crystal structure and energy bands of (Ga/In)Se and Cu(In,Ga)Se₂ semiconductors in comparison**, *physica status solidi b : basic solid state physics* 253, No. 8 (2016) 1472–1475 (IF 2015 = 1,7).

P14- S. Chibani, M. Chebbi, S. Lebègue, T. Bučko, M. Badawi*, **A DFT investigation of the adsorption of iodine compounds and water in H-, Na-, Ag-, and Cu- mordenite**, *Journal of Chemical Physics* 144 (2016) 244705 (IF 2016 = 3,0).

P15- S. Chibani, M. Chebbi, S. Lebègue, L. Cantrel, M. Badawi*, **Impact of the Si/Al ratio on the selective capture of iodine compounds in silver-mordenite: a periodic DFT study**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 25574-25581 (IF 2016 = 4,1).

P16- H. Jabraoui, Y.P. Vaills, A. Hasnaoui, M. Badawi, S. Ouaskit, **Effect of sodium oxide modifier on structural and elastic properties of silicate glass**, *Journal of Physical Chemistry B* 120 (2016) 13193-13205 (IF 2016 = 3,2).

P17- M. Chebbi, S. Chibani, J.-F. Paul, L. Cantrel, M. Badawi*, **Evaluation of volatile iodine trapping in presence of contaminants: a periodic DFT study on cation exchanged-faujasite**, *Microporous and Mesoporous Materials* 239 (2017) 111-122 (IF 2017 = 3,6).

P18- J. Srour, A. V. Postnikov, M. Badawi, F. El Haj Hassan, **Competing Structures in (In,Ga)Se and (In,Ga)₂Se₃ Semiconductors**, *physica status solidi b : basic solid state physics* 254, No. 6 (2017) 1700120 (IF 2017 = 1,7).

P19- S. Chibani, I. Medlej, S. Lebègue, J.G. Ángyán, L. Cantrel, M. Badawi*, **Performance of Cu(II), Pb(II) and Hg(II)-exchanged mordenite for the adsorption of I₂, ICH₃, H₂O, CO, ClCH₃ and Cl₂: a density functional study**, *ChemPhysChem* 18 (2017) 1642-1652. DOI: 10.1002/cphc.201700104 (IF 2017 = 2,9).

P20- A. Mesbah, J. Prakash, C.D. Malliaskas, S. Lebègue, M. Badawi, J. Ibers, **Syntheses, crystal structures, and optical properties of Ba₅Ti₂Se₉Cl and CsBa₂Cl₅**, *Journal of Solid State Chemistry* 253 (2017) 258-262 (IF 2017= 2,2).

P21- H. Jabraoui, M. Malki, A. Hasnaoui, M. Badawi, S. Ouaskit, S. Lebègue, Y. Vaills, **Thermodynamic and structural properties of binary calcium silicate glasses: insights from molecular dynamics**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 19083-19093 (IF 2017 = 3,9).

P22- S.M.O. Souvi, M. Badawi, F. Virot, J.-F. Paul, S. Cristol, L. Cantrel, **Influence of water, dihydrogen and dioxygen on the stability of the Cr₂O₃ surface: a first-principles investigation**, *Surface Science* 666 (2017) 44-52 (IF 2016 = 2,0).

P23- T. Bučko, S. Chibani, J.-F. Paul, L. Cantrel, M. Badawi*, **Dissociative iodomethane adsorption on Ag-MOR and formation of AgI clusters: an ab-initio molecular dynamics study**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 27530-27543 (IF 2017 = 3,9).

P24- E. Hessou, H. Jabraoui, M. Chebbi, S. Chibani, L. Cantrel, M. Badawi*, **Evaluation of the inhibiting effect of organic compounds on the adsorption of iodine compounds in cation-exchanged zeolites: a DFT study**, *Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions*, Chapter 37, 107-109, A. Kallel et al. (eds.), Springer (2018).

P25- L.O. Filippov, Y. Foucaud, I.V. Filippova, M. Badawi, **New reagent formulations for selective flotation of scheelite from a skarn ore with complex calcium minerals gangue**, *Minerals Engineering* 123 (2018) 85-94 (IF 2018 = 3,3).

P26- S. Chibani, M. Badawi*, T. Loiseau, C. Volkringer, L. Cantrel, J.-F. Paul, **A DFT study of RuO₄ interaction with porous materials: Metal-Organic Framework (MOF) and zeolites**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 16770-16776 (IF 2018 = 3,6).

P27- Y. Foucaud, M. Badawi*, L.O. Filippov, I.V. Filippova, S. Lebègue, **Surface Properties of Fluorite in Presence of Water: an Atomistic Investigation**, *Journal of Physical Chemistry B* 122 (2018) 6829-6836 (IF 2018 = 2,9).

- P28- M. Jouyandeh, S.M. Reza Paran, M. Shabaniyan, S. Ghiyasi, H. Vahabi, M. Badawi, K. Formela, D. Puglia, M. Reza Saeb, **Curing behavior of epoxy/Fe₃O₄ nanocomposites: A comparison between the effects of bare Fe₃O₄, Fe₃O₄/SiO₂/Chitosan and Fe₃O₄/SiO₂/Chitosan/Imide/Phenylalanine-modified nanofillers**, *Progress in Organic Coatings* 123 (2018) 10-19 (IF 2018 = 3,4).
- P29- H. Jabraoui, M. Badawi, S. Lebègue, Y. Vaills, **Elastic and structural properties of low silica calcium aluminosilicate glasses from molecular dynamics simulations**, *Journal of Non Crystalline Solids* 499 (2018) 142-152 (IF 2018 = 2,6).
- P30- J. Srour, M. Badawi, F. El Haj Hassan, A.V. Postnikov, **Comparative study of structural and electronic properties of GaSe and InSe polytypes**, *Journal of Chemical Physics* 149 (2018) 054106 (IF 2018 = 3,0).
- P31- I. Khalil, H. Jabraoui, G. Maurin, S. Lebègue, M. Badawi*, K. Thomas, F. Maugé, **Selective Capture of Phenol from Biofuel Using Protonated Faujasite Zeolites with Different Si/Al Ratios**, *Journal of Physical Chemistry C* 122 (46) (2018) 26419-26429 (IF 2018 = 4,3).
- P32- E.P. Hessou, W.G. Kanhounon, D. Rocca, H. Monnier, C. Vallières, S. Lebègue, M. Badawi*, **Adsorption of NO, NO₂, CO, H₂O and CO₂ over isolated monovalent cations in faujasite zeolite: a periodic DFT investigation**, *Theoretical Chemistry Accounts* (2018) 137-161 (IF 2018 = 1,6).
- P33- P. Losch, H. R. Joshi, O. Vozniuk, A. Gruenert, C. Ochoa-Hernandez, H. Jabraoui, M. Badawi, W. Schmidt, **Proton Mobility, Intrinsic Acid Strength, and Acid Site Location in Zeolites Revealed by Varying Temperature Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory Studies**, *Journal of American Chemical Society* 140 (50) (2018) 17790-17799 (IF 2018 = 14,7).
- P34- Y. Foucaud, S. Lebègue, L. Filippov, I. Filippova, M. Badawi*, **Molecular Insight into Fatty Acids Adsorption on Bare and Hydrated (111) Fluorite Surface**, *Journal of Physical Chemistry B* 122 (2018) 12403-12410 (IF 2018 = 2,9).
- P35- A. Semmeq, S. Ouaskit, A. Monari, M. Badawi*, **Ionization and Fragmentation of Uracil upon Microhydration**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 4810–4821 (IF 2018 = 3,6).
- P36- M. Fischer, W.J. Kim, M. Badawi, S. Lebègue, **Benchmarking the Performance of Approximate van der Waals Methods for the Structural and Energetic Properties of SiO₂ and AlPO₄ Frameworks**, *Journal of Chemical Physics* 150 (2019) 094102 (IF 2018 = 3,0).
- P37- Y. Foucaud, M. Badawi, L. Filippov, **Comment on: Effects of crystal chemistry on sodium oleate adsorption on fluorite surface investigated by molecular dynamics simulation: Renji Zheng, Zijie Ren, Huimin Gao, Zhijie Chen, Yupeng Qian, Yubiao Li, Minerals Engineering, vol. 124, pp. 77–85, 2018**, *Minerals Engineering* 135 (2019) 156–159 (IF 2018 = 3,3).
- P38- D. Rocca, A. Dixit, M. Badawi, S. Lebègue, T. Gould, T. Bučko, **Bridging molecular dynamics and correlated wave-function methods for accurate finite-temperature properties**, *Physical Review Materials – Rapid Communications* 3 (R) (2019) 040801 (IF 2018 = 2,9).
- P39- M. Kbirou, A. Hasnaoui, K. Saadouni, M. Badawi, M. Mazroui, **Pressure effects on local atomic structure of Ni₁₅Co₁₅Al₇₀ Metallic Glasses**, *Computational Materials Science* 166 (2019) 20-29 (IF 2018 = 2,6).
- P40- H. Jabraoui, E. P. Hessou, S. Chibani, L. Cantrel, S. Lebègue, M. Badawi*, **Adsorption of volatile organic and iodine compounds over silver-exchanged mordenites: A comparative periodic DFT study for several silver loadings**, *Applied Surface Science* (2019) 485 (2019) 56-63 (IF 2018 = 5,2).
- P41- E.P. Hessou, M. Ponce-Vargas, J.-B. Mensah, J.C. Santos, F. Tielens, M. Badawi*, **Dibenzyl Disulfide Adsorption on Cationic Exchanged Faujasites: A DFT Study**, *Nanomaterials* 9 (2019) 715 (IF 2018 = 4,0).
- P42- T. Ayadi, L. Debbichi, M. Badawi, M. Said, H. Kim, D. Rocca, S. Lebègue **An ab initio study of the ferroelectric In₂Se₃ /graphene heterostructure**, *physica E* 114 (2019) 113582 (IF 2018 = 3,2).

P43- E.P. Hessou, H. Jabraoui, M.T. Alice Kpota Houngue, J.-B. Mensah, M. Pastore, M. Badawi*, **A first principle evaluation of the adsorption mechanism and stability of volatile organic compounds into NaY zeolite**, *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials* 234 (2019) 469-482 (IF 2018 = 1,3).

P44- H. Jabraoui, I. Khalil, S. Lebègue, M. Badawi*, **Ab Initio Screening of Cation-Exchanged Zeolites for Biofuel Purification**, *Molecular Systems Design and Engineering* 4 (2019) 882-892 (IF 2018 = 2,7).

P45- G.A. Kpotin, A. Lucie Bédé, A. Houngue-Kpota, W. Anatovi, U.A. Kuevi, G.S. Atohoun, J.-B. Mensah, J.S. Gómez-Jeria, M. Badawi*, **Relationship between electronic structures and antiplasmodial activities of xanhone derivatives: A 2D-QSAR approach**, *Structural Chemistry* (2019) in press (IF 2018 = 1,6).

P46- E.M. Ghardi, A. Atila, M. Badawi, A. Hasnaoui, S. Ouaskit, **Computational Insights into the Structure of Barium Titanosilicate Glasses**, *Journal of the American Ceramic Society* (2019) in press (IF 2018 = 3,1).

P47- V. Akbaria, F. Najafia, H. Vahabi, M. Jouyandeh, M. Badawi, S. Morisset, M. Reza Ganjali, M. Reza Saeb, **Surface chemistry of halloysite nanotubes controls the curability of low filled epoxy nanocomposites**, *Progress in Organic Coatings* 135 (2019) 555-564 (IF 2018 = 3,4).

P48- N. Boudghene Stambouli, T. Ouahrani, M. Badawi, A.H. Reshak, A. Sihem, **Untangling electronic, optical and bonding properties of hexagonal bismuth borates $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ crystal for ultraviolet opto-electronic applications: an ab initio study**, *Journal of Alloys and Compounds* 803 (2019) 1127-1135 (IF 2018 = 4,2).

P49- S. Daoudi, A. Semmeq, M. Badawi, X. Assfeld, Y. Arfaoui, M. Pastore, **Electronic structure and optical properties of isolated and TiO_2 -grafted free base porphyrins for water oxidation**, *Journal of Computational Chemistry* (2019) in press (IF 2018 = 3,2).

P50- I. Matrane, M. Mazroui, R. Ferrando, M. Badawi, S. Lebègue, **Adsorption and diffusion of Pt, Cu, Ag and Au on missing row reconstructed Pt(110) surfaces: an ab initio investigation**, *Surface Science* 690 (2019) 121463 (IF 2018 = 1,8).

P51- W.G. Kanhounon, U.A. Kuevi, G.A. Kpotin, S. Koudjina, A.K. Houngue, G.Y.S. Atohoun, J.-B. Mensah, M. Badawi*, **Quantum Mechanistic Study of Furan and 2-Methylfuran Hydrodeoxygenation on Molybdenum and Tungsten Sulfide Clusters**, *Journal of Molecular Modeling* 25 (2019) 237 (IF 2018 = 1,3).

P52- Y. Berro, S. Gueddida, S. Lebègue, A. Pasc, N. Canilho, M. Kassir, F. El Haj Hassan, M. Badawi*, **Atomistic description of phenol, CO and H_2O adsorption over crystalline and amorphous silica surfaces for hydrodeoxygenation applications**, *Applied Surface Science* 494 (2019) 721-730 (IF 2018 = 5,2).

P53- A. Semmeq, A. Monari, M. Badawi*, S. Ouaskit, **Ab initio study of the stepwise vs concerted fragmentation pathways in microhydrated thymine radical cations**, *Chemistry – A European Journal* (2019) in press (IF 2018 = 5,2).

Soumises

P54- J.M. Salazar, M. Badawi, B. Radola, M. Macaud, J.M. Simon, **Quantum Effects on the Diffusivity of Hydrogen Isotopes in Zeolites**, *Journal of Physical Chemistry C* (2019) in revision (IF 2018 = 4,3).

P55- Y. Foucaud, M. Badawi*, L.O. Filippov, I.V. Filippova, S. Lebègue, **A review of atomistic simulation methods for surface physical-chemistry phenomena applied to froth flotation**, *Minerals Engineering* (2019) under review (IF 2018 = 3,3).

P56- Y. Foucaud, M. Badawi*, L.O. Filippov, O. Barres, I.V. Filippova, S. Lebègue, **Synergistic adsorptions of Na₂CO₃ and Na₂SiO₃ on calcium minerals revealed by spectroscopic and ab initio molecular dynamics studies**, Chemical Science (2019) under review (IF 2018 = 9,5).

P57- B. Chehaibou, M. Badawi, T. Bucko, T. Bazhurov, D. Rocca, **Computing RPA adsorption enthalpies by machine learning thermodynamic perturbation theory**, Journal of Chemical Theory and Computation (2019) submitted (IF 2018 = 5,3)

PROCEEDINGS

1- A. Westermann, B. Azambre, M. Badawi, G. Fiqueneisel, P. Da Costa, M.F. Ribeiro, **Trapping of unburnt hydrocarbons for « cold-start » applications: screening of zeolitic materials**, 5th International Annual Meeting, GDRI Catalysis for Polluting Emissions Aftertreatment and Production of Renewable Energies, Kazimierz Dolny, Poland, September 10-12, 2012 – Proceeding ISBN 978-83-926523-5-9, p. 1.

2- A. Westermann, M. Badawi, B. Azambre, G. Fiqueneisel, F. Can, M.F. Ribeiro, P. Da Costa, **Hydrocarbon storage and reactivity of FAU zeolite: Effect of the Si/Al ratio and impact of cationic exchange**, 6th International Annual Meeting, GDRI Catalysis for Polluting Emissions Aftertreatment and Production of Renewable Energies, Wierzba, Poland, September 9-13, 2013 – Book of Abstracts, p. 226-229.

3- S. Chibani, T. Bučko, M. Chebbi, I. Medlej, S. Lebègue, L. Cantrel, M. Badawi, **How prevent iodine release in case of severe nuclear accident? Optimization of mordenite zeotype materials by density functional theory**, 2nd ICIEM 2016, International Conference on Integrated Environmental Management for Sustainable Development, Sousse, Tunisia, October 26-30, 2016. Volume 4: Pollution Prevention Strategies, p. 297-304, Proceeding ISSN 1737-3638.

4- M. Badawi, J.G. Ángyán, J.-F. Paul, **Adsorption of hydrocarbons over monovalent cations incorporated into ZSM-5 zeolite for automotive depollution: a periodic DFT study**, 2nd ICIEM 2016, International Conference on Integrated Environmental Management for Sustainable Development, Sousse, Tunisia, October 26-30, 2016. Volume 4: Pollution Prevention Strategies, p. 313-318, Proceeding ISSN 1737-3638.

5- B. Azambre, M. Badawi, L. Cantrel, M. Chebbi, O. Leroy, T. Loiseau, C. Monsanglant-Louvet, C. Volkringer, **Iodine trapping by porous materials to mitigate radioactive releases to the environment**, n°54 p. 404 (1-11), 9th European Review Meeting on Severe Accident Research (ERMSAR2019), Prague, Czech Republic, March 18-20, 2019, Proceeding ISBN 978-80-270-5809-9.

CONFERENCES INVITEES

C1- M. Badawi, **Conception par calculs ab initio de formulations zéolithiques optimisées pour la dépollution de l'air**, 18^{èmes} Journées Scientifiques Annuelles de la Société Ouest Africaine de Chimie – SOACHIM 2017, Dakar (Sénégal) 8-11 Août 2017.

C2- M. Badawi, **In silico design of nanomaterials for environmental and catalytic applications**, 6th Franco-Maghreb Conference on Nano Sciences – CFMN 2018, Casablanca (Marocco), March 19-21th, 2018.

C3- M. Badawi, **In silico design of nanomaterials for environmental and catalytic applications**, Global Conference on Advancements in Catalysis and Chemical Engineering Process, Madrid, December 5-6th, 2018.

C4- M. Badawi, **La dynamique moléculaire ab initio: un outil précieux pour développer des adsorbants sélectifs**, Journée Simulation et Zéolithes, UFR Sciences et Techniques, Besançon, 15 février 2019.

SÉMINAIRES INVITÉS

S1- M. Badawi, **MoS₂-based catalysts for upgrading of petroleum cuts and bio-oils: Experimental and DFT studies**, Molecular Heterogeneous Catalysis Laboratory (Prof. Van Santen, Dr Jansen) – Eindhoven University of Technology July 2, 2009.

S2- M. Badawi, **Méthodes DFT pour applications en catalyse**, Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface – Université de Limoges, 29 Avril 2010.

- S3- M. Badawi, **Utilisation de la biomasse ligno-cellulosique comme matière première pour la production de biocarburants**, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (Dr A. Dufour), École Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Nancy, 24 Octobre 2013.
- S4- M. Badawi, **Applications d'outils de chimie théorique en adsorption et catalyse**, Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (Pr. D. Schaniel, Dr S. Lebègue, Dr J. Angyan), Université de Lorraine, Nancy, 6 Novembre 2014.
- S5- M. Badawi, **Screening théorique de cations à incorporer dans une zéolithe ZSM-5 pour permettre un piégeage optimal d'hydrocarbures dans les conditions cold-start**, Institut de Chimie des Milieux et des Matériaux de Poitiers (Pr S. Mignard) – Université de Poitiers, 4 Décembre 2014.
- S6- M. Badawi, **Theoretical chemistry tools for adsorption and catalysis - applications for depollution, biomass valorization and nuclear safety**, Comenius University, Bratislava (Slovaquie) (Dr T. Bucko), April, 23th 2015.
- S7- M. Badawi, **Application of van der Waals corrected DFT methods in physics and chemistry : from the calculation of cell parameters to the adsorption of hydrocarbons into zeolites**, Saarland University, Saarbrücken (Allemagne) (Pr M. Springbörg), December, 7th 2015.
- S8- M. Badawi, **Modélisation ab initio de l'adsorption dans les zéolithes pour la dépollution de l'air**, Université d'Abomey Calavi, Cotonou (Bénin) (Pr J.-B. Mensah, Pr Atohou), 11 Novembre 2016.
- S9- M. Badawi, **Conception par calculs ab initio de matériaux optimisés pour des applications en dépollution**, Institut National de la Recherche sur la Sécurité (Dr H. Monnier), Nancy, 15 Mai 2017.
- S10- M. Badawi, **Molecular description of the adsorption of molecules in minerals : the case of cation-exchanged zeolites, a density functional study**, Laboratoire Géoressources (Pr. L. Filippov), Ecole Nationale Supérieure de Géologie, Nancy, 15 Juin 2017.
- S11- M. Badawi, **Inclusion des forces de dispersion dans les calculs DFT pour des applications physico-chimiques: du calcul de paramètres de maille à l'adsorption dans les zéolithes**, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (Pr S. Ouaskit), Université Hassan II de Casablanca, Maroc, 28 Juin 2017.
- S12- M. Badawi, **Accurate DFT calculations of adsorption enthalpies in zeolites: applications to air depollution**, Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie (DR F. Maugé, Pr. A. Travert), Caen, 13 Septembre 2017.
- S13- M. Badawi, **Use of Density Functional Theory and Ab Initio Molecular Dynamics to design optimized zeolites for selective trapping applications**, Institut Charles Gerhardt, Equipe Dynamique dans les Milieux Poreux (Pr G. Maurin), Montpellier, 27 Septembre 2017.
- S14- M. Badawi, **Accurate AIMD and DFT calculations of adsorption enthalpies in zeolites: applications to air depollution**, Vrije Universiteit Brussels, (Pr F. Tielens), Bruxelles, 17 Mai 2018.
- S15- M. Badawi, **In silico design of nanomaterials for environmental and catalytic applications**, Lebanese University (Pr F.E.H Hassan), Beyrouth, Liban, 27 Novembre 2018.
- S16- M. Badawi, **Use of DFT modeling to investigate adsorption processes at the interfaces**, ArcelorMittal (Dr A. Correa de Araujo), Maizières-lès-Metz, 11 Avril 2019.
- S17- M. Badawi, **Modeling of collector-mineral interfaces**, BASF mining department (Dr A. Michailovski), Ludwigshafen, Allemagne, 12 Juillet 2019.

COMMUNICATIONS ORALES INTERNATIONALES (DONT 13 PRESENTÉES)

- O1- M. Badawi, L. Vivier, G. Pérot, **Hydrogenation of olefins over hydrotreating catalysts. Effect of the olefin structure**, 230th ACS National Meeting – Washington D.C. (USA) August 28 – September 1, 2005
- O2- M. Badawi, S. Cristol, J-F. Paul, E. Payen, **The direct deoxygenation reaction pathway of phenol and 2-ethylphenol over MoS₂-based catalysts: a DFT study**, 21st North American Catalysis Society Meeting – San Francisco (USA) June 7–12, 2009
- O3- A. Popov, M. Badawi, E. Kondratieva, J.M. Goupil, J. El Fallah, L. Mariey, A. Travert, F. Maugé, J.P. Gilson, S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen D. Lambert, X. Portier, **Deactivation of MoS₂-based hydrodeoxygenation catalysts: the effect of water**, International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions – Ixtapa (Mexico), June 14-18, 2009

- O4- A. Popov, M. Badawi, E. Kondratieva, A. Travert, F. Maugé, J.P. Gilson, J.F. Paul, E. Payen, **Deactivation of MoS₂-based HDO catalysts: the effect of water**, 238th ACS National Meeting - Washington D.C. (USA) August 16-20, 2009
- O5- Y. Romero, F. Richard, S. Brunet, M. Badawi, S. Cristol, J-F. Paul, **The direct deoxygenation reaction pathway of phenolic compounds over MoS₂-based catalysts: a combined experimental and DFT study**, 5th International Symposium on Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides (MACS-V) – Copenhagen, Denmark May 30 – June 3, 2010
- O6- F. Maugé, A. Popov, E. Kondratieva, A. Travert, L. Mariey, J. P. Gilson, M. Badawi, S. Cristol, E. Payen, J.-F. Paul, Y. Romero, F. Richard, S. Brunet, **Deactivation of (Co)Mo hydrodeoxygenation catalysts: Effect of water and phenolic compounds**, 5th International Symposium on Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides (MACS-V) – Copenhagen, Denmark May 30 – June 3, 2010
- O7- I. Graca, J.M. Lopes, M.F. Ribeiro, M. Badawi, S. Laforge, P. Magnoux, F. Ramôa Ribeiro, **Transformation of n-heptane in presence of guaiacol over HY and HZSM-5 zeolites at 350 and 450°C**, 16th International Zeolite Conference – Sorrento, Italy July 4-9, 2010
- O8- L. Cantrel, M. Badawi, F. Louis, S. Canneaux, **Ability of theoretical chemistry to predict thermochemistry and reactivity of gaseous caesium species of nuclear safety interest**, 9th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists – Santiago de Compostela, Spain, July 17-22, 2011
- O9- M. Badawi, S. Cristol, J-F. Paul, E. Payen, **DFT study of the HDO reaction on sulphide catalyst**, Europacat X, Glasgow, Scotland August 28 - Sept 2, 2011
- O10- A. Westermann, B. Azambre, M. Badawi, G. Finqueneisel, P. Da Costa, **Trapping of unburnt hydrocarbons for « cold-start » applications : screening of zeolitic materials**, annual GDRI catalysis for polluting emissions aftertreatment meeting, Kazimierz Dolny, Poland September 9-13, 2012
- O11- A. Westermann, B. Azambre, M. Badawi, G. Finqueneisel, P. Da Costa, **Trapping of unburnt hydrocarbons for « cold-start » applications : screening of zeolitic materials**, RomCat 2013 – Cluj-Napoca, Romania, May 29-31, 2013
- O12- M. Chebbi, B. Azambre, M. Badawi, G. Finqueneisel, T. Zimny, **Using of zeolites for iodine species trapping : potential benefits and strategy of study**, PASSAM 1st Workshop on source term mitigation of severe accidents – Madrid (Spain) February 2014
- O13- M. Badawi, J.-F Paul, J.G. Ángyán, **In search of a cation to incorporate into ZSM-5 zeolite for optimal hydrocarbon trapping under cold-start conditions : Insights from DFT calculations**, International Symposium on Air & Water Pollution Abatement Catalysis AWPAC 2014, Krakow, Poland September 2-5 2014
- O14- J.G. Ángyán, M. Badawi, T. Bučko, **Dispersion corrected DFT: adsorption of hydrocarbons in zeolites**, 16th International Conference on Density Functional Theory and its Applications – DFT 2015, Debrecen (Hungary), August 31 - September 4, 2015
- O15- S. Chibani, M. Chebbi, M. Badawi, **Adsorption of iodine compounds over zeolite frameworks in the case of nuclear severe accident: a theoretical study**, 6th International Symposium on Microporous and Advanced Materials, Sunset Black Sea, Burgas, Bulgaria, 6-9 September 2015
- O16- M. Badawi, J.G. Ángyán, J.-F Paul, **Adsorption of hydrocarbons over monovalent cations incorporated into ZSM-5 zeolite for automotive depollution : a periodic DFT study**, 6th International Symposium on Microporous and Advanced Materials, Sunset Black Sea, Burgas, Bulgaria, 6-9 September 2015
- O17- J.G. Ángyán, M. Badawi, T. Bučko, **Dispersion corrected Kohn-Sham: simple model from first principles and benchmarking by hydrocarbon adsorption energies in zeolites**, 14th Central European Symposium on Theoretical Chemistry – CESTC 2015, Banska Bystrica (Slovakia) September 6-9, 2015
- O18- A. Postnikov, J. Srour, M. Badawi, F. El Haj Hassan, **Assessment of first-principles structure optimisations, their impact on the band structures, and relative stability of polytypes in GaSe and InSe semiconductors**, 80th Annual Conference of Deutsche Physikalische Gesellschaft – DPG 2016, Regensburg (Germany) March 6-11, 2016
- O19- W.G. Kanhounon, M. Badawi, G.S. Atohoun, U.A. Kuevi, G.A. Kpotin, A. Houngue-Kpota, J.-F. Paul, J.-B. Mensah, **Hydrodésoxygénation du furane et de deux de ses dérivés sur du sulfure de molybdène**, 17^{èmes} Journées Scientifiques Annuelles de la Société Ouest Africaine de Chimie – SOACHIM 2016, Cotonou (Bénin) 2-5 Août 2016

- O20- M. Badawi, M. Chebbi, S. Chibani, T. Bučko, S. Lebègue, L. Cantrel, **Design by ab initio methods of faujasite zeolites to selectively capture iodine species for nuclear safety**, 2nd International Workshop on Advanced Materials CFWAM-2, Metz (France) August 31 - September 2, 2016.
- O21- J. Srour, A. Postnikov, M. Badawi, F. El Haj Hassan, **Competing Structures and Lattice Dynamics in (In,Ga)Se and (In,Ga)₂Se₃ Semiconductors**, 20th International Conference on Ternary and Multinary Compounds ICTMC-20, Halle (Germany) September 5-9, 2016
- O22- A. Dixit, M. Badawi, T. Bučko, S. Lebègue, J. G. Ángyán, D. Rocca, **Accurate ground-state correlation energies within the RPA and beyond: Theory and applications to molecules and zeolites**, Chemical Physics Conference 2016, Nancy (France) October 17-20, 2016.
- O23- M. Badawi, S. Chibani, T. Bučko, M. Chebbi, S. Lebègue, L. Cantrel, **Use of density functional theory to design optimized zeolites for the selective capture iodine species in case of nuclear severe accident**, Chemical Physics Conference 2016, Nancy (France) October 17-20, 2016.
- O24- A. Dixit, M. Badawi, T. Bučko, S. Lebègue, J. G. Ángyán, D. Rocca, **Zero and finite temperature adsorption energies in zeolites: A random phase approximation study**, APS March Meeting 2017– New Orleans (USA) March 13-17, 2017.
- O25- T. Bučko, S. Chibani, J. F. Paul, L. Cantrel, M. Badawi, **On the mechanism of dissociative adsorption of iodomethane in silver exchanged mordenite: an ab initio molecular dynamics study**, 7th FEZA Conference “The Zeolites: Materials with Engineered Properties”, July 3-7, 2017, Sofia, Bulgaria.
- O26- M. Badawi, T. Bučko, J. G. Ángyán, A. Dixit, S. Lebègue, D. Rocca, **Adsorption enthalpies of hydrocarbons in zeolites: Assessment of van der Waals correction schemes in DFT and AIMD simulations**, 7th FEZA Conference “The Zeolites: Materials with Engineered Properties”, July 3-7, 2017, Sofia, Bulgaria.
- O27- A. Postnikov, M. Badawi, S. Lebègue, **Assessment of plausible In₂Se₃ structures and of ab initio methods for their analysis**, E-MRS fall meeting, September 18-21, 2017, Warsaw, Poland.
- O28- E. Hessou, H. Jabraoui, S. Chibani, M. Chebbi, L. Cantrel, M. Badawi, **Evaluation of the inhibiting effect of organic compounds on the adsorption of iodine compounds in cation-exchanged zeolites: a DFT study**, 1st Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration EMCEI, November 22-25, 2017, Sousse, Tunisia.
- O29- I. Khalil, H. Jabraoui, M. Badawi, S. Lebègue, K. Thomas, F. Maugé, **Design of an optimized zeotype material for biofuel purification by a combined experimental and theoretical approach**, 1st International Conference of the French Group of Zeolites, March 26-29th, 2018, Cabourg (Normandy), France.
- O30- T. Bučko, M. Badawi, S. Chibani, J.-F. Paul, L. Cantrel, **Ability of silver mordenite to strongly trap iodomethane from nuclear streams: a mechanistic description by ab initio molecular dynamics**, 1st International Conference of the French Group of Zeolites, March 26-29th, 2018, Cabourg (Normandy), France.
- O31- A.G. Tossou, W.G. Kanhounon, A. Kpota Houngue, A.V.O Akowanou, M. Pépin Aina, J.-B. Mensah, M. Badawi, **Adsorption mechanisms of methylene blue by natural clays: a combined experimental and theoretical investigation**, 3rd International Conference on Integrated Environmental Management for Sustainable Development ICIEM 2018, May 2-5, 2018, Sousse, Tunisia.
- O32- E.P. Hessou, W.G. Kanhounon, F. Delachaux, C. Vallières, H. Monnier, M. Badawi, **Cationic screening in faujasite zeolite for the selective removal of NO_x and CO from diesel exhaust gases**, 3rd International Conference on Integrated Environmental Management for Sustainable Development ICIEM 2018, May 2-5, 2018, Sousse, Tunisia.
- O33- P. Losch, H. R. Joshi, O. Vozniuk, A. Gruenert, C. Ochoa-Hernandez, H. Jabraoui, M. Badawi, W. Schmidt, **Proton mobility, intrinsic acid strength and acid site location in zeolites revealed by VTIR and DFT studies**, 31th Meeting of the German Zeolite Association (Deutsch Zeolith-Tagung), March 6th, 2019, Dresden, Germany.
- O34- M. Badawi, A. Postnikov, J. Srour, F. El Haj Hassan, **Structure and Electronic Properties of InSe and GaSe Polytypes**, APS March Meeting, March 4-8, 2019, Boston, USA.
- O35- D. Rocca, A. Dixit, M. Badawi, S. Lebègue, T. Gould, T. Bučko, **Bridging molecular dynamics and correlated wave-function methods for accurate finite temperature properties**, APS March Meeting, March 4-8, 2019, Boston, USA.
- O36- H. Jabraoui, G. Maurin, S. Lebègue, I. Khalil, K. Thomas, F. Maugé, M. Badawi, **Adsorption of phenol in zeolites: multi-technique modeling**, APS March Meeting, March 4-8, 2019, Boston, USA.

O37- Y. Foucaud, M. Badawi, L. Filippov, I. Filippova, S. Lebègue, **Atomistic simulations of surface physical-chemistry phenomena applied to froth flotation**, 7th International Symposium on Computational Modelling, June 11-12, 2019, Falmouth, United Kingdom.

O38- P. Losch, H. R. Joshi, O. Vozniuk, A. Gruenert, C. Ochoa-Hernandez, H. Jabraoui, M. Badawi, W. Schmidt, **Proton mobility and acid site location in zeolites at catalytically relevant conditions**, 19th International Zeolite Conference, July 7-12, 2019, Perth, Australia.

COMMUNICATIONS ORALES NATIONALES (DONT 7 PRESENTEES)

ON1- Y. Roméro, M. Badawi, F. Richard, S. Brunet, S. Cristol, J-F. Paul, **Etude expérimentale et théorique du mécanisme de désoxygénation de composés phénoliques sur catalyseurs sulfures**, Gecat, Porquerolles, 17-20 Mai 2010.

ON2- M. Badawi, A. Pasc, A. Dufour, M. Etienne, S. Lebègue, M. Bettahar, C. Bellouard, O. Bentahar, S. Benzidia, **Développement de catalyseurs innovants pour la conversion de la lignine en produits à forte valeur ajoutée- une approche pluridisciplinaire**, Congrès National de la Recherche en IUT, Epinal, 12-13 Mars 2015.

ON3- M. Badawi, J. G. Ángyán, **Influence du cation compensateur de charge sur l'adsorption d'hydrocarbures dans une zéolithe ZSM-5 dans les conditions d'un cycle cold-start : une étude DFT**, 10^e Rencontre des Chimistes Théoriciens du Grand Est, Strasbourg, 22-23 Mai 2015.

ON4- M. Badawi, J. G. Ángyán, T. Bučko, **Dispersion corrected DFT calculations of hydrocarbon adsorption enthalpies in zeolites: performance of different correction schemes**, 5^{èmes} Journées de l'Association Française de l'Adsorption, Paris, 4-5 Février 2016.

ON5- S. Chibani, L. Cantrel, M. Badawi, J-F. Paul, **Piégeage d'espèces iodées volatiles sur des adsorbants poreux**, 33^e Réunion Annuelle du Groupe Français des Zéolithes, Marne la Vallée, 22-24 Mars 2017.

ON6- M. Badawi, J. G. Ángyán, T. Bučko, **Assessment of van der Waals correction schemes for determination of adsorption enthalpies in zeolite molecular sieves**, 33^e Réunion Annuelle du Groupe Français des Zéolithes, Marne la Vallée, 22-24 Mars 2017.

ON7- H. Jabraoui, S. Lebègue, M. Badawi, **Adsorption du phénol dans les zéolithes ZSM-5 et faujasite, une étude systématique**, 11^{ème} Rencontre des Chimistes Théoriciens du Grand Est, Besançon, 8-9 Juin 2017.

ON8- Y. Berro, M. Badawi, A. Pasc, N. Canilho, F. El Haj Hassan, S. Lebègue, **The competitive effect of H₂O and CO on phenol adsorption over crystalline and amorphous silica, a periodic DFT study**, 11^{ème} Rencontre des Chimistes Théoriciens du Grand Est, Besançon, 8-9 Juin 2017.

ON9- E. Hessou, W. G. Kanhounon, C. Vallières, H. Monnier, M. Badawi, **Criblage cationique pour l'adsorption sélective par la zéolithe faujasite de NO_x et de CO émis par des moteurs diesel en milieu de travail confiné**, 11^{ème} Rencontre des Chimistes Théoriciens du Grand Est, Besançon, 8-9 Juin 2017.

ON10- A. Dixit, M. Badawi, T. Bučko, S. Lebègue, J. G. Ángyán, D. Rocca, **Zero and finite temperature adsorption energies in zeolites: A random phase approximation study**, 11^{ème} Rencontre des Chimistes Théoriciens du Grand Est, Besançon, 8-9 Juin 2017.

ON11- T. Bučko, M. Badawi, S. Chibani, J-F. Paul, L. Cantrel, **Unravelling the mechanism of iodomethane trapping in silver zeolites by ab initio molecular dynamics**, 7^{èmes} Journées de l'Association Française de l'Adsorption, Marseille, 25-26 Janvier 2018.

ON12- M. Badawi, T. Bučko, S. Chibani, S. Lebègue L. Cantrel, **A mechanistic description of the containment of iodomethane in nanoporous silver zeolites by ab initio molecular dynamics**, Journée scientifique sur le nanoconfinement, Vandoeuvre les Nancy, 12 Octobre 2018.

ON13- E. P. Hessou, M. Ponce-Vargas, J.-B. Mensah, F. Tielens, J. C. Santos, M. Badawi, **Dibenzylsulfide adsorption on cationic exchanged faujasites : a DFT Study**, 8^{èmes} Journées de l'Association Française de l'Adsorption, Dijon, 5-6 Février 2019.

ON14- Y. Foucaud, M. Badawi, W.J. Kim, I.V. Filippova, L.O. Filippov, S. Lebègue, **Adsorption mechanisms of fatty acids on calcium minerals revealed by density functional theory and FT-IR spectroscopy**, 8^{èmes} Journées de l'Association Française de l'Adsorption, Dijon, 5-6 Février 2019.

ON15- H. Jabraoui, G. Maurin, S. Lebègue, I. Khalil, K. Tomas, F. Maugé, M. Badawi, **Computational study of phenol adsorbed in protonated zeolites**, 8èmes Journées de l'Association Française de l'Adsorption, Dijon, 5-6 Février 2019.

ON16- F. Delachaux, E.P. Hessou, C. Vallières, M. Badawi, H. Monnier, **De la validation de méthodes DFT + vdW par comparaison avec l'expérimental à la prédiction de formulations optimisées de zéolithes faujasite pour le piégeage sélectif de polluants**, 35e Réunion Annuelle du Groupe Français des Zéolithes, Porquerolles, 2-4 Avril 2019.

COMMUNICATIONS PAR AFFICHE (DONT 11 PRESENTEES)

A1- M. Badawi, S. Cristol, J-F. Paul, E. Payen, **Développement de nouveaux carburants à partir de la biomasse : Etude DFT de la stabilité d'une surface de MoS₂ en présence d'eau**, Gecat 26-30 Mai 2008, Hammamet, Tunisie

A2- A. Popov, L. Mariey, F. Maugé, S. Brunet, M. Badawi, J-F. Paul, E. Lacroix et Coll., **EcoHdoc : Désoxygénation d'huiles issues de la pyrolyse de la biomasse lignocellulosique : économie d'hydrogène et limitation de la désactivation**, forum Programme National sur les Bioénergies, 6 Février 2009 - Paris

A3- A. Popov, L. Mariey, F. Maugé, S. Brunet, M. Badawi, J-F. Paul, E. Lacroix et Coll., **EcoHdoc : Désoxygénation d'huiles issues de la pyrolyse de la biomasse lignocellulosique : économie d'hydrogène et limitation de la désactivation**, forum Programme National sur les Bioénergies, 22 Janvier 2010 - Paris

A4- I. Graca, M. Badawi, T. Belin, S. Laforge, P. Magnoux, M.F. Ribeiro, J.M. Lopes, F. Ramôa Ribeiro, **Impact de composés oxygénés issus de la biomasse sur la transformation du n-heptane sur les zéolithes HY et HZSM5**, Gecat 17-20 Mai 2010, Porquerolles

A5- M. Badawi, E. Kondratieva, A. Popov, J.F. Paul, S. Cristol, A. Travert, J.M. Goupil, L. Mariey, J.P. Gilson, F. Maugé, **Effet de l'eau sur la stabilité des catalyseurs sulfures dans l'HDO de la biomasse de 2^{de} génération**, Gecat 17-20 Mai 2010, Porquerolles

A6- I. Graca, M. Badawi, T. Belin, S. Laforge, P. Magnoux, M.F. Ribeiro, J.M. Lopes, F. Ramôa Ribeiro, **Transformation of n-heptane in presence of phenol or guaiacol over H-ZSM-5 zeolite at 350 and 450°C**, 9th Novel Gas Conversion Symposium - Lyon May 30 – June 3, 2010

A7- J.-F. Paul, Y. Romero, F. Richard, S. Brunet, M. Badawi, S. Cristol, , **Experimental and theoretical studies of phenol derivatives direct deoxygenation mechanism**, 6th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & 5th Asia Pacific Congress on Catalysis (TOCAT6/APCAT5) – Sapporo, Japan July 18-23, 2010

A8- I. Graca, M. Badawi, S. Laforge, P. Magnoux, M.F. Ribeiro, J.M. Lopes, F. Ramôa Ribeiro, **Influence de l'ajout de composés oxygénés sur les performances des catalyseurs de craquage catalytique**, Gecat/GFZ 23-26 Mai 2011, Arèches

A9- S. O. Souvi, M. Badawi, J.-F. Paul, S. Cristol, L. Cantrel, **A DFT study of the hematite surface state towards H₂, H₂O and O₂ partial pressures and its reactivity vis-a-vis the fission products**, International Conference on Advanced Materials Modelling (ICAMM), Nantes, France – June 13-16, 2012

A10- A. Westermann, G. Finqueneisel, B. Azambre, M. Badawi, **Piège à hydrocarbures pour l'application « Cold Start » : Etude de différents matériaux zéolithiques**, 28e Réunion Annuelle du Groupe Français des Zéolithes, Mittelwihr (Alsace), 21 – 23 Mars 2012

A11- A. Westermann, G. Finqueneisel, B. Azambre, M. Badawi, P. Da Costa, F. Ribeiro, F. Can, **In the search of a Hydrocarbon-Trap for "Cold-Start" Applications: Influence of the Zeolite Structure**, XIth European Congress on Catalysis Europacat, Lyon, France - September 1-6 2013

A12- M. Badawi, J. G. Angyan, J.-F. Paul, **Adsorption of hydrocarbons over monovalent cations incorporated into ZSM-5 zeolite for automotive depollution : a periodic DFT study**, 6th International Symposium on Microporous and Advanced Materials, Sunset Black Sea, Burgas, Bulgaria, 6-9 September 2015, **2nd best poster prize award**

A13- M. Badawi, J. G. Angyan, J.-F. Paul, **Une étude DFT périodique de l'adsorption d'hydrocarbures dans une zéolithe ZSM-5 échangée par des cations monovalents pour la depollution automobile**, 5èmes Journées de l'Association Française de l'Adsorption, Paris, 4-5 Février 2016

- A14- S. Chibani, M. Chebbi, T. Bučko, S. Lebègue, J.-F. Paul, L. Cantrel, M. Badawi, **Utilisation de la DFT pour le piégeage sélectif de composés iodés par les zéolithes en cas d'accident nucléaire grave**, 6èmes Journées de l'Association Française de l'Adsorption, Paris, 30-31 Janvier 2017
- A15- H. Jabraoui, S. Lebègue, J. G. Ángyán, W. G. Kanhounon, M. Badawi, **Calculs DFT de l'adsorption de composés oxygénés dans la H-ZSM5**, 33e Réunion Annuelle du Groupe Français des Zéolithes, Marne la Vallée, 22-24 Mars 2017
- A16- A. Dixit, M. Badawi, T. Bučko, S. Lebègue, J. G. Ángyán, D. Rocca, **Zero and Finite Temperature Adsorption Energies in Zeolites: A Random Phase Approximation Study**, Workshop on "Theory and applications of RPA-and-beyond methods in physics and chemistry", Paris, 2-4 May 2017
- A17- S. Chibani, M. Chebbi, T. Bučko, S. Lebègue, J.-F. Paul, L. Cantrel, M. Badawi, **Utilisation de la DFT pour le piégeage sélectif de composés iodés par les zéolithes en cas d'accident nucléaire grave**, 11^{ème} Rencontre des Chimistes Théoriciens du Grand Est, Besançon, 8-9 Juin 2017
- A18- S.M.O. Souvi, M. Badawi, F. Viro, J.-F. Paul, S. Cristol, L. Cantrel, **Influence of water, dihydrogen and dioxygen on the stability of the Cr₂O₃ surface**, XLIII Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression, Paris, France, 3-7 July 2017
- A19- S. Chibani, M. Chebbi, T. Bučko, S. Lebègue, L. Cantrel, M. Badawi, **Capture of iodine species on zeolites in a nuclear accident: evaluation of inhibiting effects using DFT simulations**, 7th FEZA Conference "The Zeolites: Materials with Engineered Properties", July 3-7, 2017, Sofia, Bulgaria.
- A21- Y. Berro, N. Canilho, M. Badawi, M. Kassir, F. El Haj Hassan, S. Lebègue, A. Pasc, **Towards innovative nanostructured catalysts for biomass upgrading: a combined theoretical and experimental approach**, 6th Franco-Maghreb Conference on Nano Sciences – CFMN 2018, Casablanca (Marocco), March 19-21th, 2018.
- A20- H. Jabraoui, E. Hessou, S. Chibani, M. Chebbi, S. Lebègue, L. Cantrel, M. Badawi, **Adsorption of volatile iodine and organic compounds by silver-exchanged zeolites for nuclear safety: a DFT study**, 6th Franco-Maghreb Conference on Nano Sciences – CFMN 2018, Casablanca (Marocco), March 19-21th, 2018.
- A22- S. Chibani, M. Badawi, T. Loiseau, C. Volkringer, L. Cantrel, J.-F. Paul, **A DFT study of RuO₄ interaction with porous materials: Metal-Organic Framework (MOF) and zeolites**, 1st International Conference of the French Group of Zeolites, March 26-29th, 2018, Cabourg (Normandy), France.
- A23- Y. Berro, N. Canilho, M. Badawi, F. El Haj Hassan, M. Kassir, S. Lebègue, A. Pasc, **Synthesis of mesoporous ferrisilicate with metallo-surfactant templates**, 1st International Conference of the French Group of Zeolites, March 26-29th, 2018, Cabourg (Normandy), France.
- A24- Y. Berro, M. Badawi, A. Pasc, M. Kassir, S. Lebègue, F. Tielens, F. El Haj Hassan, **Silica as Catalyst Support for Biomass Upgrading: a DFT Study**, 1st International Conference of the French Group of Zeolites, March 26-29th, 2018, Cabourg (Normandy), France.
- A25- E. Hessou, F. Delachaux, C. Vallières, H. Monnier, M. Badawi, **Cationic screening for the selective adsorption by faujasite zeolite of NO_x and CO emitted by diesel engines in a confined working environment**, 1st International Conference of the French Group of Zeolites, March 26-29th, 2018, Cabourg (Normandy), France.
- A26- H. Jabraoui, E. Hessou, S. Chibani, M. Chebbi, S. Lebègue, L. Cantrel, M. Badawi, **Capture of iodine species by silver zeolites in a nuclear accident: evaluation of inhibiting effects of containment compounds using DFT calculations**, 1st International Conference of the French Group of Zeolites, March 26-29th, 2018, Cabourg (Normandy), France.
- A27- A. Ben Jannet, A. Segalina, G. Prampolini, F. Ingrosso, D. Rocca, S. Piccinin, M. Badawi, M. Pastore, **Modelling functionalised metal oxides surfaces for solar driven water splitting**, Convention on Solar driven chemistry: towards new catalytic solutions for a sustainable world, Accademia Nazionale Dei Lincei, Roma (Italy), October 18-19th, 2018.
- A28- F. Delachaux, E.P. Hessou, H. Monnier, C. Vallières, M. Badawi, **Évaluation de méthodes DFT + vdW basées sur des chaleurs isostériques déterminées expérimentalement pour trois faujasites Y**, 8èmes Journées de l'Association Française de l'Adsorption, Dijon, 5-6 Février 2019.
- A29- A. Semmeq, M. Badawi, A. Monari, S. Ouaskit, **Microhydration, ionization and fragmentation of uracil: A DFT investigation**, CECAM School "Hybrid Quantum Mechanics / Molecular Mechanics (QM/MM) Approaches to Biochemistry and Beyond, CECAM-HQ-EPFL, Lausanne, Switzerland, April 8th-12th, 2019

Résumé

Aujourd'hui, le développement de matériaux plus performants, à bas coûts et respectueux de l'environnement, est essentiel pour des applications dans le domaine de l'énergie et de l'environnement. Ces matériaux doivent généralement être optimisés pour être performants pour l'application visée tout en étant stable dans les conditions opératoires du procédé. Souvent, la découverte d'un matériau adapté pour une application donnée est fastidieuse car elle nécessite un très grand nombre d'expériences-tests à réaliser. Dans ce mémoire, nous montrons l'intérêt d'utiliser la modélisation *ab initio* pour développer de façon raisonnée de nouvelles formulations de matériaux optimisées pour diverses applications, réduisant de fait le coût expérimental. Cette approche, fondée sur une compréhension à l'échelle moléculaire des phénomènes mis en jeu, permet aujourd'hui la modélisation réaliste des matériaux en interaction avec leur environnement.

Nous avons étudié l'adsorption de diverses molécules sur des solides cristallins et amorphes, comme les zéolithes ou la silice, dans le but de comprendre les mécanismes moléculaires impliqués dans plusieurs applications environnementales, comme la capture d'iode radioactif, la dépollution des fumées diesel, la production de biocarburants ou la récupération de métaux critiques. Nos simulations ont été effectuées avec le code périodique VASP fondé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Des techniques modernes pour la prise en compte des forces de dispersion ont été utilisées pour déterminer avec précision les énergies d'interaction des molécules avec les surfaces des matériaux. Des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD) ont également menées pour évaluer l'évolution des systèmes étudiés à température finie. A partir de nos résultats de nouvelles formulations de matériaux ont pu être proposées, et attendent d'être validées au niveau expérimental puis à l'échelle industrielle.

Abstract

Today, the development of more efficient, low-cost and environmentally friendly materials is essential for applications in the field of energy and environment. These materials must generally be optimized to perform well for the intended application while being stable under the operating conditions of the process. Often, the discovery of a suitable material for a given application is tedious because it requires a very large number of test-experiments to be performed. In this thesis, we show the interest of using *ab initio* modeling to develop reasoned new material formulations optimized for various applications, thus reducing the experimental cost. This approach, based on a molecular understanding of the phenomena involved, now allows the realistic modeling of materials interacting with their environment.

We have investigated the adsorption of various molecules on crystalline and amorphous solids such as zeolites and silica, with the aim of understanding the molecular mechanisms involved in several environmental applications, such as radioactive iodine uptake, diesel smoke depollution, biofuel production or recovery of critical metals. Our simulations were performed with the periodic code VASP based on density functional theory (DFT). Modern techniques for taking dispersion forces into account have been used to accurately determine the interaction energies of molecules with the surfaces of materials. *Ab initio* molecular dynamics simulations (AIMD) have also been conducted to evaluate the evolution of the systems studied at finite temperature. From our results, new formulations of materials have been proposed, waiting to be validated at the experimental level and then at the industrial scale.