



Modèles de complexation de surface : démarche de modélisation et capacités prédictives

Grégory Lefèvre

Chimie ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP)

Chaire
Mines Urbaines

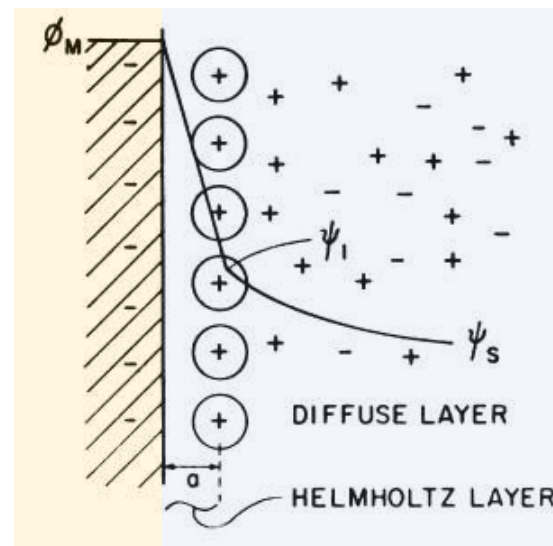


Introduction

⇒ Modélisations thermodynamiques permettent de simuler les équilibres pour des systèmes complexes

- ✓ Prise en compte du redox, de la température, des gaz dissous,...
- ✓ Calcul de l'activité
- ✓ Logiciels et bases de données étendues (complexes & solides)

⇒ Implémentation de l'interface solide-solution ?



Introduction

Domaines d'intérêt principaux : *catalyse* (support de type γ -alumine), *environnement* (rétention des métaux lourds et polluants)

⇒ Nombreux travaux et données permettant de construire des modèles d'adsorption

Adsorption sur phase solide : étape proposée dans différents approches *hydrométallurgiques*

- Utilisation en colonne ou en batch pour extraire des anions/cations
- Différentes familles de solides (+fonctionnalisation)
- Type de solide simple et modélisable : *oxydes*
 - ✓ γ -alumine / Cu, Ni, Co en milieu NH_3 [1]
 - ✓ γ -alumine / Fluor [2], Terres rares [3]
 - ✓ LDH / Se [4]
 - ✓ Kaolinite / Terres rares [5]

[1] Osseo-Asare, « Adsorption phenomena in hydrometallurgy », 1979-1980

[2] Lorenzen, 2009

[3] Fawzy, 2022

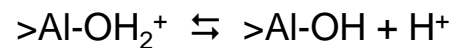
[4] Li, 2020

[5] Alshameri, 2019

Éléments théoriques et construction du modèle

Modèles de sites réactifs

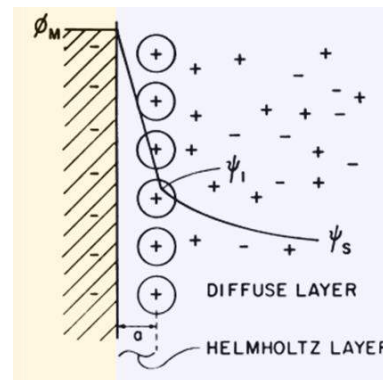
« Modèle 2-pK »



(acido-basicité)



(Isotherme de sorption)



Modèles électrostatiques

« Basic Stern model »

Titrages
acide-base



(1) Densité de sites & Constantes d'acidité

(2) Stoechiométrie des complexes de surface et
Constantes de complexation de surface



Modèle

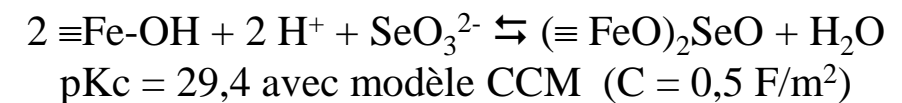
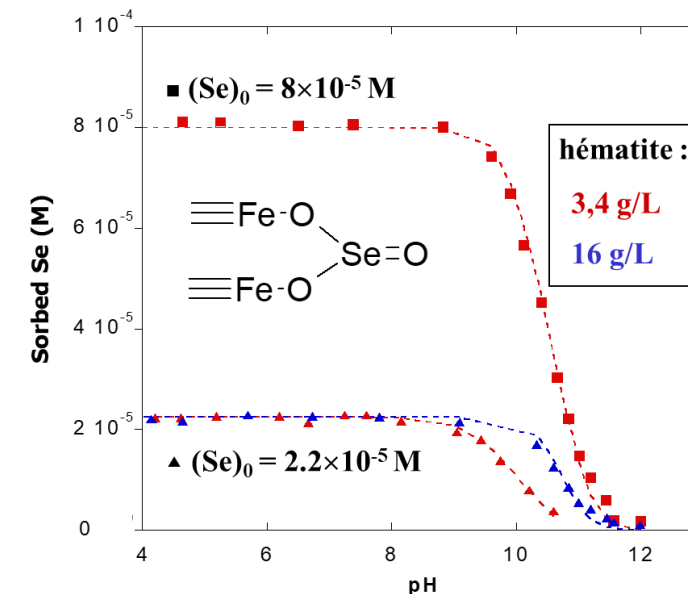
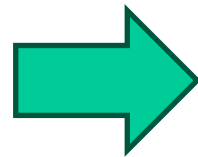
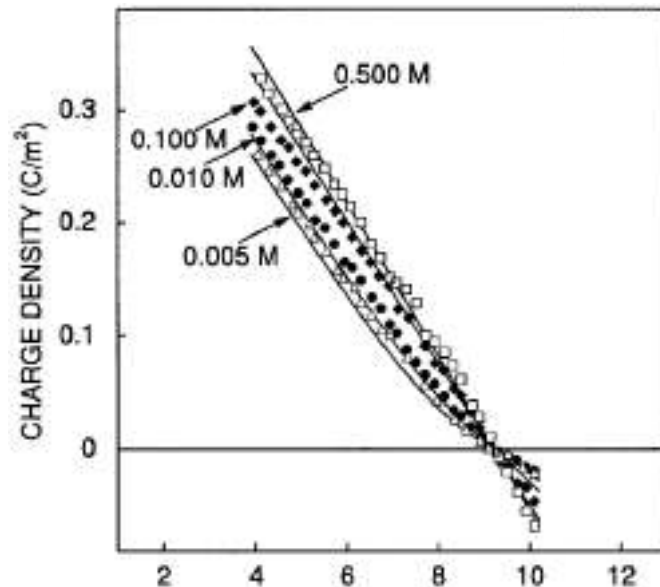
Objectif(s) de la modélisation

- Tester des scénarios d'équilibre d'adsorption (stœchiométrie)
- Synthétiser la réactivité de surface au travers de paramètres exportables (KD => transport réactif)
- Prédire (interpolation/extrapolation) à partir de données expérimentales
- Simuler in silico des propriétés expérimentales (point isoélectrique)

Exemple 1 : identification de la spéciation de surface

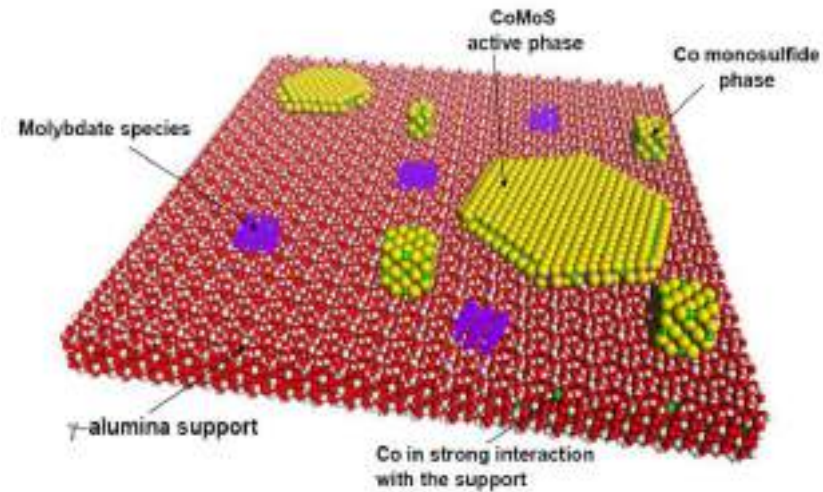
Sélénite / hématite

- (1) Dosages acide-base de suspension d'hématite => densité de sites, constantes d'acidité, paramètres électrostatiques
- (2) Mesure de la fraction sorbée en fonction de différents paramètres => écriture de différentes stoechiométrie de complexes de surface, et ajustement de la constante de complexation



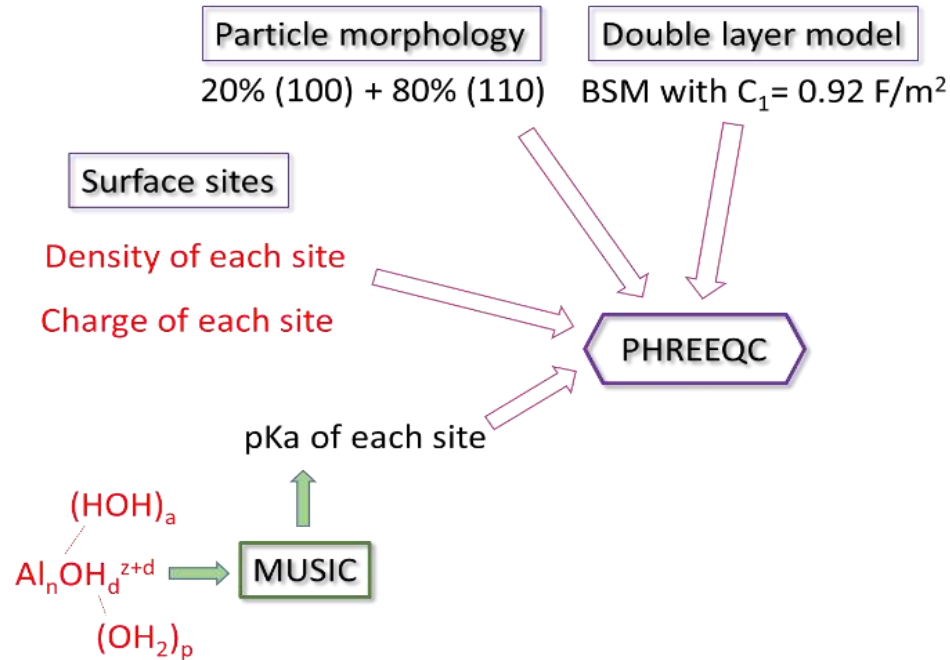
Support usuel pour la catalyse après imprégnation

- ✓ Adsorption de Co/Mo en présence d'additifs



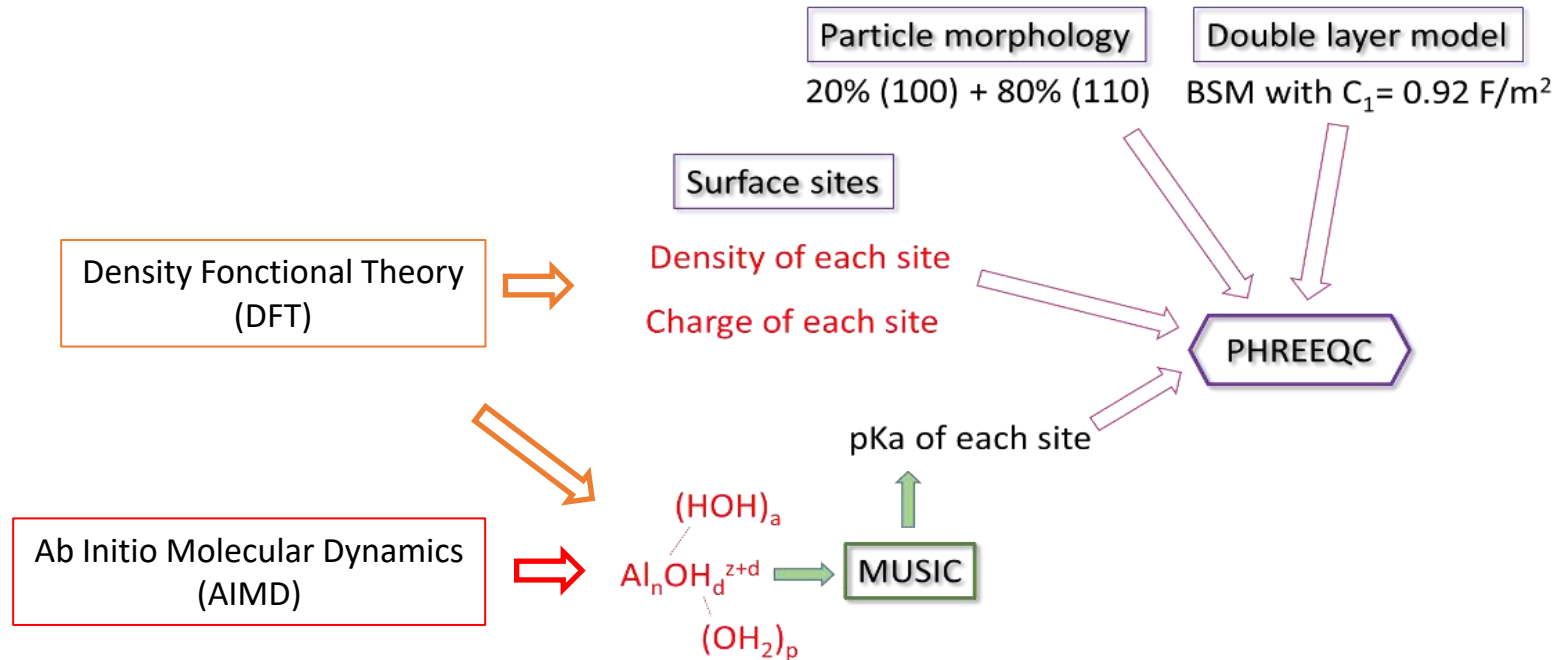
Démarche de modélisation

Modèle MUSIC : calcul de la constante d'acidité d'un site à partir de son environnement (nombre de liaison métal-oxygène & nombre de liaisons hydrogène)

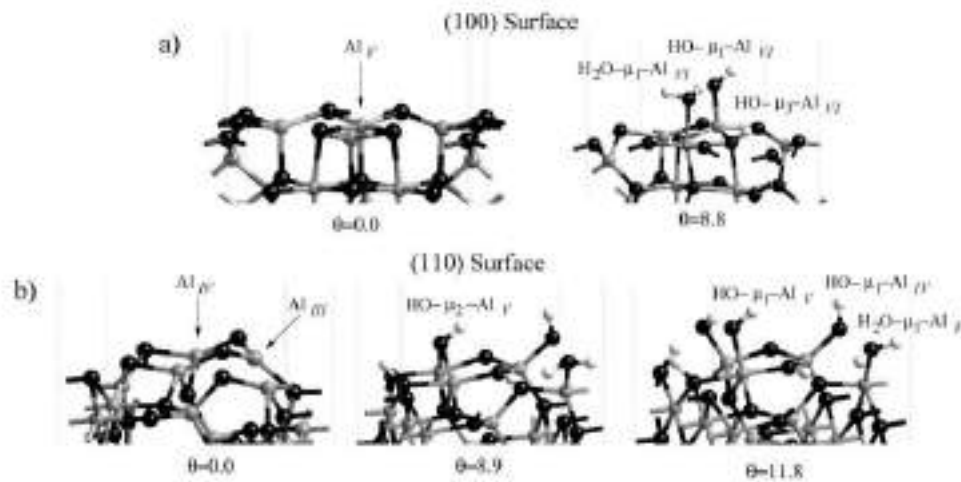


Démarche de modélisation

Modèle MUSIC : calcul de la constante d'acidité d'un site à partir de son environnement (nombre de liaison métal-oxygène & nombre de liaisons hydrogène)



Modèle acido-basique de surface



Digne et al., J. Catalysis 2002

DFT

+

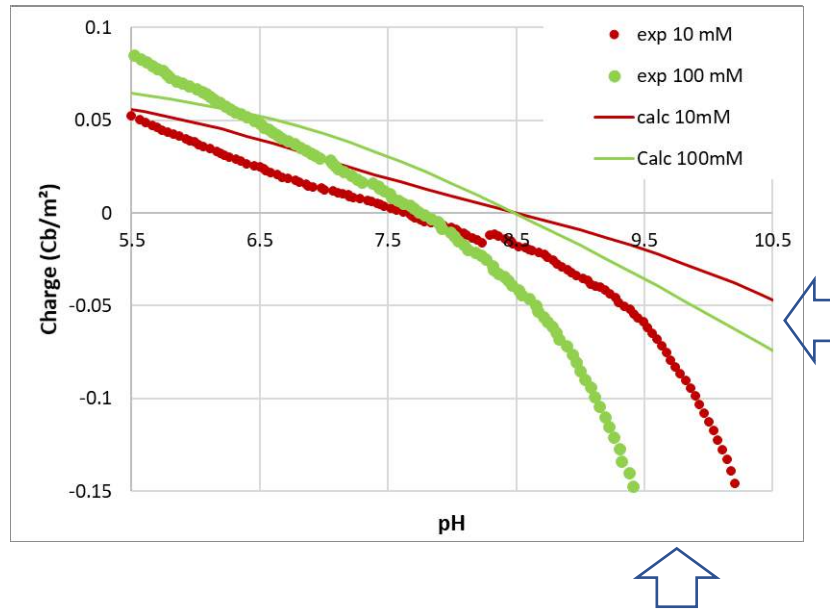
MUSIC

AIMD



OH site	Al involved	Protonation reaction	Log K	Number of H bonds with oxygen atom
Surface (100)				
μ_1	<u>Al_{VI}</u>	$\mu_1\text{OH}^{0.5} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_1\text{OH}_2^{0.5}$	8.72	2.3
μ_2	<u>Al_{VI}Al_{IV}</u>	$\mu_2\text{O}^{-0.75} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_2\text{OH}^{0.25}$	10.32	1.15
μ_3	<u>Al_{VI}</u>	$\mu_3\text{O}^{-0.5} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_3\text{OH}^{0.5}$	5.94	1
Surface (110)				
μ_1	<u>Al_{IV}</u>	$\mu_1\text{OH}^{-0.25} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_1\text{OH}_2^{0.75}$	1.09	3
μ_1	<u>Al_{IV}</u>	$\mu_1\text{O}^{-1.25} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_1\text{OH}^{-0.25}$	12.97	3
μ_1	<u>Al_{VI}</u>	$\mu_1\text{OH}^{0.5} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_1\text{OH}_2^{0.5}$	9.34	2.1
μ_2	<u>Al_{VI}Al_{IV}</u>	$\mu_2\text{O}^{-0.75} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_2\text{OH}^{0.25}$	10.45	1.1
μ_2	<u>Al_{VI}Al_{VI}</u>	$\mu_2\text{OH}^0 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_2\text{OH}_2^{+1}$	1.98	1.5
μ_2	<u>Al_{VI}Al_{VI}</u>	$\mu_2\text{O}^{-1} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_2\text{OH}^0$	13.86	1.5
μ_3	<u>Al_{VI}</u>	$\mu_3\text{O}^{-0.5} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_3\text{OH}^{0.5}$	4.75	1.3

Modèle acido-basique de surface



Titrages acido-basiques à différentes forces ioniques

DFT + MUSIC → AIMD

OH site	Al involved	Protonation reaction	Log K	Number of H bonds with oxygen atom
Surface (100)				
μ_1	Al_{IV}	$\mu_1 OH^{0.5} + H^+ \rightleftharpoons \mu_1 OH_2^{0.5}$	8.72	2.3
μ_2	$Al_{IV} Al_{IV}$	$\mu_2 O^{-0.75} + H^+ \rightleftharpoons \mu_2 OH^{0.25}$	10.32	1.15
μ_3	Al_{IV}	$\mu_3 O^{-0.5} + H^+ \rightleftharpoons \mu_3 OH^{0.5}$	5.94	1
Surface (110)				
μ_1	Al_{IV}	$\mu_1 OH^{0.25} + H^+ \rightleftharpoons \mu_1 OH_2^{0.75}$	1.09	3
μ_1	Al_{IV}	$\mu_1 O^{-1.25} + H^+ \rightleftharpoons \mu_1 OH^{0.25}$	12.97	3
μ_1	Al_{IV}	$\mu_1 OH^{0.5} + H^+ \rightleftharpoons \mu_1 OH_2^{0.5}$	9.34	2.1
μ_2	$Al_{IV} Al_{IV}$	$\mu_2 O^{-0.75} + H^+ \rightleftharpoons \mu_2 OH^{0.25}$	10.45	1.1
μ_2	$Al_{IV} Al_{IV}$	$\mu_2 OH^0 + H^+ \rightleftharpoons \mu_2 OH_2^{-1}$	1.98	1.5
μ_2	$Al_{IV} Al_{IV}$	$\mu_2 O^{-1} + H^+ \rightleftharpoons \mu_2 OH^0$	13.86	1.5
μ_3	Al_{IV}	$\mu_3 O^{-0.5} + H^+ \rightleftharpoons \mu_3 OH^{0.5}$	4.75	1.3

- ✓ Point de charge nulle : 7,8 (exp) vs. 8,5 (modèle)
- ✓ Pentes charge = f(pH) similaires
- ✗ Asymétrie (parties acides/basiques)
- ✗ Ecart entre courbes expérimentales et modèle plus important qu'avec l'approche d'ajustement
- ⇒ Mais, les courbes simulées n'intègrent aucun paramètre ajusté

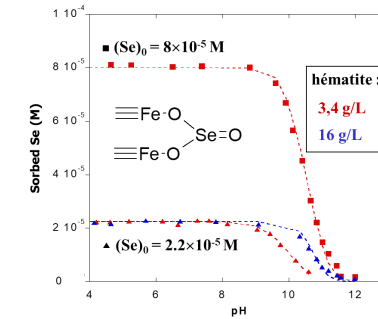
Etapes suivantes : modélisation de l'adsorption d'ions phosphate et malonate et simulation du potentiel zêta

Roy et al., Journal of Physical Chemistry C 125, 10909-10918 (2021)

Roy et al., Colloids Surfaces A. 634, 127923 (2022)

Conclusions

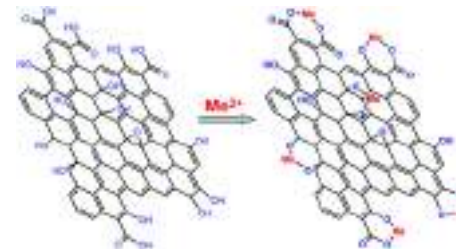
- ✓ Adsorption sur oxydes métalliques : étape d'extraction hydrométallurgique
- ✓ Réactivité à l'interface solide/solution : complément possible de modèles thermodynamiques de solutions
- ✓ Modèles de réactivité de surface peuvent être construits à partir de deux approches : (1) ajustement de données expérimentales ou (2) réactivité prédite à partir de données cristallographiques/modélisation moléculaire



Oxide	Al (mol/mol)	Protonation reaction	log K
surface (100)			
H ₂	Al ₂	$\mu\text{-OH}^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu\text{-OH}_2^{3+}$	0.72
H ₂	Al ₂ Al ₂	$\mu_2\text{O}^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_2\text{OH}^{2+}$	10.92
H ₂	Al ₂	$\mu\text{O}^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu\text{OH}^{2+}$	5.94
surface (110)			
H ₂	Al ₂	$\mu\text{-OH}^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu\text{-OH}_2^{3+}$	1.09
H ₂	Al ₂	$\mu\text{O}^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu\text{OH}^{2+}$	13.92
H ₂	Al ₂	$\mu\text{-OH}^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu\text{-OH}_2^{3+}$	9.34
H ₂	Al ₂ Al ₂	$\mu_2\text{O}^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_2\text{OH}^{2+}$	16.45
H ₂	Al ₂ Al ₂	$\mu_2\text{O}^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_2\text{OH}^{2+}$	1.88
H ₂	Al ₂ Al ₂	$\mu_2\text{O}^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu_2\text{OH}^{2+}$	13.89
H ₂	Al ₂	$\mu\text{O}^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mu\text{OH}^{2+}$	4.75

Nombreux autres adsorbants (charbons actifs, oxide de graphène, MOF, alginate,...)

⇒ Modèles à développer



Compléments

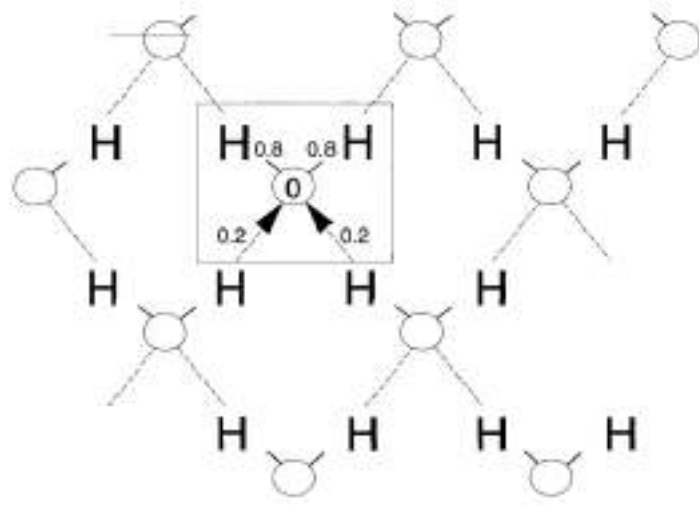
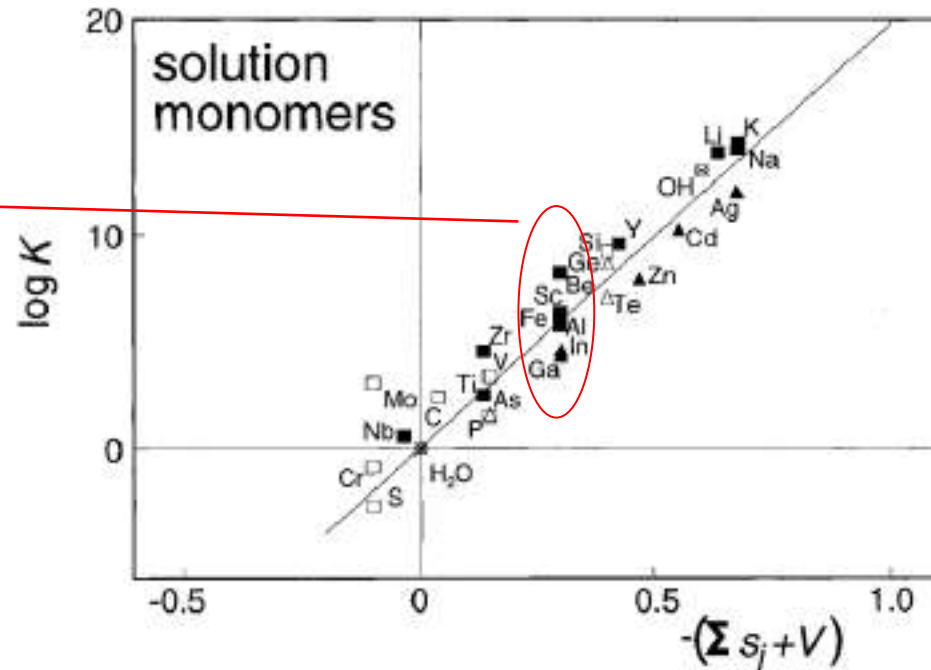
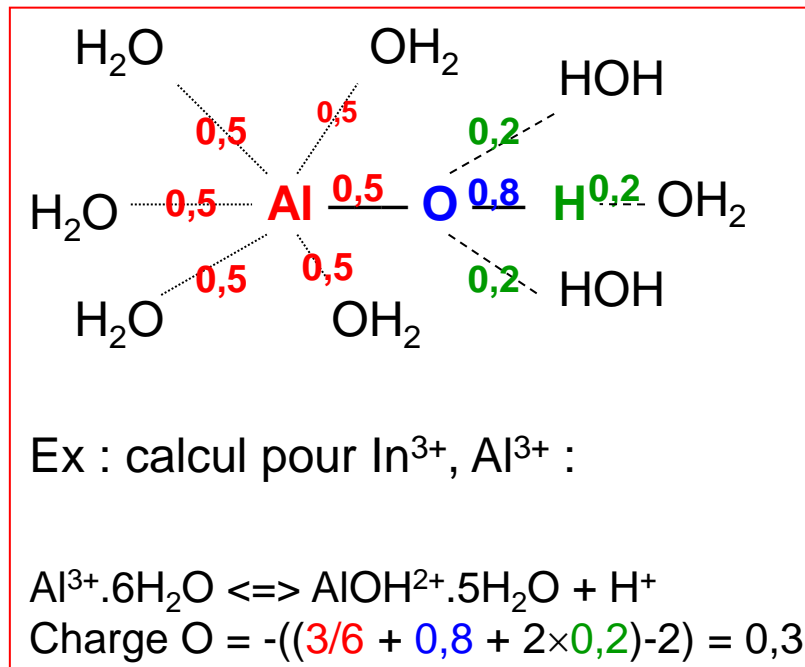


FIG. 4. The schematic structural arrangement of water molecules in an aqueous solution with H bonding, transferring part of the proton charge from one to another oxygen. In a hydrogen bond between water molecules about 0.2 v.u. are transferred. The H bond is formed between the H-occupied orbital and an empty one. Both H-occupied orbitals transfer 0.2 v.u. each, but both unoccupied orbitals of the same water molecule receive 0.2 v.u. each. The water molecule as a whole remains uncharged.



Hiemstra et coll., JCIS 1996