
Adsorption des polluants organiques persistants dans les zéolithes : simulations moléculaires quantique et classique

DIRECTEUR DE THESE : PH. SONNET ; CO-ENCADRANTE: I. DEROCHE

CO-DIRECTION : R. STEPHAN

IS2M UMR 7361 – CNRS/UHA, 15 RUE JEAN STARCKY 68057 MULHOUSE

TEL : 03 89 33 64 24 ; E-MAIL : PHILIPPE.SONNET@UHA.FR

Le traitement des déchets par incinération est à l'origine d'une augmentation de la concentration atmosphérique de nombreux polluants organiques persistants, dont les dioxines. La toxicité avérée de ces espèces rend urgente la nécessité de mise en place de nouvelles technologies de dépollution. L'adsorption sélective des dioxines par des matériaux microporeux, telles que les zéolithes constitue une solution prometteuse. Il a été montré qu'en plus de l'importance des paramètres structuraux de l'adsorbant poreux, sa composition chimique joue un rôle déterminant sur ses propriétés d'adsorption. Ainsi, la présence des cations compensateurs de charge au sein de la porosité augmente radicalement l'affinité des molécules d'adsorbat pour la surface zéolithique mais rend, par ailleurs, la zéolithe hydrophile. Par conséquent, sa porosité est partiellement remplie de molécules d'eau. Ce paramètre, omis de façon quasi-systématique dans les études expérimentales et/ou théoriques, est néanmoins majeur pour déterminer les performances d'une zéolithe pour la dépollution. Cependant, les études expérimentales avec les dioxines, composés à la fois hautement toxiques et à faible pression de vapeur, s'avèrent délicates. La simulation moléculaire constitue donc une technique de choix dans ce type d'étude. La combinaison de deux méthodes, théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et Monte Carlo dans l'ensemble de Gibbs, permettra d'aboutir à une description détaillée complète du phénomène d'adsorption, et de définir les paramètres optimaux (structure et composition chimique) de la zéolithe pour une dépollution efficace.

L'objectif de ce travail sera d'étudier, en combinant la simulation numérique classique et quantique, les propriétés d'adsorption de la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine dans les zéolithes à « large porosité » de type Faujasite. La localisation et le choix de la nature des cations compensateurs de charge (alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition) seront des paramètres importants influençant les interactions adsorbat/adsorbant, comme nous avons pu le montrer récemment dans le cas des aromatiques polychlorés imitant les dioxines^[1,2].

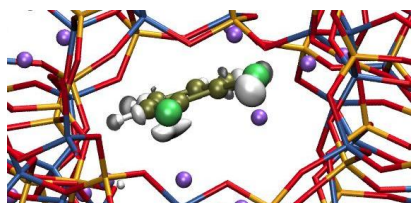


Figure 1 : Exemple de confinement d'une molécule aromatique polychlorée dans une zéolithe cationique, obtenu par simulation de type DFT. Les interactions molécule/surface zéolithique sont alors mises en évidence.

Ce travail de thèse s'articulera principalement autour des tâches suivantes:

- (1) Etude de la distribution cationique sur les différents sites cristallographiques en faisant varier le taux d'hydratation du matériau. Tâche effectuée en collaboration avec J.-L. Paillaud qui mènera en parallèle les mesures expérimentales de diffraction de rayons X (DRX).
- (2) Localisation de l'adsorbat au sein de la porosité en employant la DFT, puis détermination de la géométrie de l'adsorption et mise en évidence des interactions majeures adsorbat/adsorbant. Tâche effectuée en collaboration avec J.-L. Paillaud (DRX)
- (3) Proposition de nouveaux paramètres de champ de force pour l'interaction molécule-zéolithe.
- (4) Simulation dans l'ensemble de Gibbs des isothermes d'adsorption pour la dioxine ciblée ainsi que différents mélanges gazeux dans lesquelles la dioxine peut être présente à la sortie de l'incinérateur.

Ainsi, à l'issue de ce projet, nous pourrons déterminer les propriétés optimales d'une zéolithe permettant de capter sélectivement et efficacement les dioxines.

[1] J.Randrianandraina *et al.* Microp. Mesop. Mater., 251 (2017) 83-93.

[2] J.Randrianandraina *et al.* J. Phys. Chem. C, submitted.

Collaboration: J.-L. Paillaud (IS2M)