UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE ÉNERGIE, MATÉRIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

Interfaces, confinement, Matériaux et Nanostructures (ICMN), UMR7374 CNRS Orléans

THÈSE présentée par :

Fatokhoma Amadou CAMARA

soutenue le : **12 Mars 2026**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **Physique**

Modélisation atomique de l'adsorption d'un antibiotique sur carbone activé

THÈSE dirigée par :

M. RAMEZANI, Hamidréza	Maître de conférences (HDR), ICMN-CNRS, Université d'Orléans
Mme MATHIEU Nathalie	Maître de conférences, ICMN-CNRS, Université d'Orléans
Mme DELPEUX Sandrine	Ingénieure de recherche, ICMN-CNRS, CNRS Orléans

RAPPORTEURS :

Mme MERLET Céline	Chargée de recherche, CNRS-CIRMAT, Université de Toulouse
M. GADIOU Roger	Professeur, CNRS-IS2M, Université de Haute-Alsace

---

JURY :

Mme MERLET Céline	Chargée de recherche, CNRS-CIRMAT, Université de Toulouse	Rapporteur
M. GADIOU Roger	Professeur, CNRS-IS2M, Université de Haute-Alsace	Rapporteur
M. EWELS Chris	Directeur de recherche, CNRS-IMN, Université de Nantes	Examinateur
M. DUCLAUX Laurent	Professeur, CNRS-EDYTEM, Université Savoie Mont Blanc	Examinateur
M. PUIBASSET Joël	Directeur de recherche, CNRS Orléans	Président du jury
M. RAMEZANI Hamidréza	Maître de conférences (HDR), Université d'Orléans	Directeur de thèse
Mme MATHIEU Nathalie	Maître de conférences, Université d'Orléans	Co-encadrante
Mme DELPEUX Sandrine	Ingénieure de recherche, CNRS Orléans	Co-encadrante

Ce travail est l'aboutissement de trois années de recherche menées au sein du laboratoire Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures (ICMN). Ces années ont été particulièrement enrichissantes, tant sur le plan scientifique qu'humain. Elles m'ont offert l'opportunité d'acquérir de solides compétences, de faire de belles rencontres et de vivre des expériences marquantes qui ont profondément contribué à mon évolution personnelle et professionnelle.

Aux membres du jury, je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude. Je suis sincèrement honoré que vous ayez accepté d'évaluer ce travail et de participer à mon jury de thèse. Votre présence représente pour moi une reconnaissance importante de ces années de recherche.

J'adresse des remerciements tout particuliers à M. Joël Puibasset, avec qui j'ai eu le privilège d'échanger à plusieurs reprises autour des techniques de simulation atomistique. Nos discussions scientifiques ont toujours été particulièrement stimulantes et enrichissantes. Votre expertise, votre rigueur ainsi que votre passion pour la recherche ont constitué pour moi une véritable source d'inspiration et de motivation.

Je souhaite également remercier très chaleureusement M. Chris Ewels, qui m'a accompagné durant ces trois années en tant que tuteur de CSI. Les nombreux échanges que nous avons eus lors des présentations et des suivis scientifiques ont toujours été constructifs et bienveillants. Je vous suis profondément reconnaissant pour votre disponibilité, votre écoute attentive, vos conseils avisés ainsi que le soutien constant que vous m'avez apporté tout au long de cette aventure doctorale.

Je tiens avant tout à adresser mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse, M. Hamidréza Ramézani, pour la confiance qu'il m'a accordée dès le commencement de cette aventure scientifique.

Je vous remercie profondément pour le temps, l'attention et l'accompagnement que vous m'avez consacrés au cours de ces trois années de doctorat. Travailler à vos côtés m'a énormément apporté, aussi bien sur le plan scientifique que sur le plan humain. J'ai particulièrement apprécié votre disponibilité, vos conseils précieux, votre sagesse, vos encouragements constants ainsi que la confiance et la bienveillance dont vous avez toujours fait preuve à mon égard.

Parmi les nombreuses choses que j'ai apprises auprès de vous, une phrase restera durablement gravée dans ma mémoire : « **Les efforts sont importants, mais c'est le résultat qui compte.**» Cette réflexion m'a accompagné tout au long de ma thèse et continuera sans aucun doute à guider mon parcours futur.

Merci pour ces trois années de collaboration et d'apprentissage. Même si, comme dans toute expérience humaine, certaines périodes ont parfois été plus complexes que d'autres, chacune d'elles m'a permis de progresser, de gagner en maturité et de grandir tant sur le plan personnel que professionnel.

Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance à mes co-encadrantes de thèse, Mme Nathalie Mathieu et Mme Sandrine Delpeux, sans lesquelles ce travail n'aurait jamais pu voir le jour.

Je vous remercie sincèrement pour votre accompagnement scientifique, votre rigueur, vos conseils avisés ainsi que l'attention que vous avez portée à ce travail tout au long de ces années. Grâce à vous, j'ai pu développer mes compétences scientifiques, approfondir ma réflexion et évoluer intellectuellement. Je vous suis également très reconnaissant pour votre soutien et vos encouragements durant les périodes particulièrement exigeantes de rédaction et de préparation à la soutenance. Votre présence à mes côtés tout au long de cette thèse a été d'une valeur inestimable.

Je souhaite adresser un hommage tout particulier à mes parents, à qui je dois énormément. Merci pour l'éducation, les valeurs humaines et le soutien indéfectible que vous m'avez transmis depuis mon enfance jusqu'à aujourd'hui. Vos encouragements constants ont toujours été pour moi une immense source de courage et de motivation, notamment dans les périodes de doute et durant ces longues années passées loin de vous, à poursuivre mes études et mes ambitions.

Je vous souhaite une vie longue, paisible et remplie de santé, de bonheur et de sérénité. J'espère de tout cœur pouvoir partager encore de nombreux moments à vos côtés et avoir la joie de vous retrouver très prochainement.

Je remercie également très chaleureusement mes frères, Daouda et Mohamed, ainsi que ma sœur Mami, pour leur soutien constant, leur affection et leurs encouragements tout au long de ces années passées loin de la famille. Vous occupez une place essentielle dans ma vie et représentez pour moi un soutien précieux

sur lequel je sais pouvoir compter en toute circonstance.

J'adresse également mes sincères remerciements à l'ensemble des collègues non permanents du laboratoire pour tous les moments de convivialité, de partage et de soutien qui ont rythmé ces années de thèse. Je remercie tout particulièrement Tina et Roba pour leur aide précieuse et leur disponibilité durant les préparatifs de la soutenance.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel permanent du laboratoire pour leur accueil chaleureux, leur bienveillance et les nombreux moments agréables partagés au quotidien. Une pensée particulière à Patrice, avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger lors de discussions scientifiques particulièrement enrichissantes et dont les conseils avisés m'ont été très utiles.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers mes anciens maîtres de stage : Fabrice durant le Master 1, ainsi que Samuel et Fabienne en Master 2. Votre encadrement et votre confiance ont contribué de manière importante à ma formation scientifique et à mon parcours académique.

Je remercie chaleureusement mes amis qui m'ont accompagné et soutenu tout au long de ces années. Une pensée particulière pour Nicolas (TinTin), avec qui j'ai partagé de très bons souvenirs durant notre master, ainsi que pour Arthur, dont j'ai énormément apprécié la gentillesse, l'attention et le magnifique geste réalisé à l'occasion de ma soutenance.

Enfin, je souhaite adresser des remerciements tout particuliers à Ayoub Meftahi, que je considère aujourd'hui comme un véritable proche. Merci pour tous les moments de partage, votre présence et votre soutien durant certaines périodes plus difficiles. J'adresse également ma profonde gratitude à ses parents, vivant au Maroc, pour leur immense gentillesse, leur générosité et toutes les attentions qu'ils ont eues à mon égard. Merci notamment pour les fruits secs envoyés régulièrement, mais également pour leurs paroles bienveillantes et les nombreux témoignages de sympathie qui m'ont profondément touché.

Table des figures

1.1 Principaux mécanismes d'élimination des micropolluants dans les STEPs conventionnelles [1]. . . . 9

1.2 Comparaison de l'élimination moyenne de 40 micropolluants avec le traitement PCA-UF (dose de PAC 10-20 $mg.L^{-1}$, médiane 12 $mg.L^{-1}$), ou l'ozonation (dose de O_3 2.3-9.1 $mg.L^{-1}$, médiane 5.9 mg $mg.L^{-1}$ pendant une année d'exploitation (3 à 28 analyses selon la substance). . . . 10

2.1 Évolution de la structure d'un carbone graphitable lors d'un traitement thermique[2]. . . . 11

2.2 Exemples de groupes fonctionnels d'oxygène sur des surfaces carbonées [2, 3]. . . . 13

2.3 Étapes lors du processus d'adsorption de type diffusionnel [4]. . . . 18

2.4 Classification des interactions moléculaires mises en jeu lors de l'adsorption [5]. . . . 20

2.5 Les quatre principaux types d'isothermes [6]. . . . 21

2.6 Formule de la molécule d'ofloxacine avec la numérotation de l'IUPAC [7]. . . . 24

3.1 Modèles de pores dans les carbones : sphériques (à gauche), cylindriques (au centre) et en fentes d'une largeur d'environ 1 nm [8] . . . 28

3.2 Modèle de pores pour le graphite : Idéal Sterling (en haut) et désordonné LMA10 (en bas) (Les rectangles bleus représentent les régions autorisées pour les mouvements GCMC. Le rectangle rouge dans le modèle inférieur représente la distance minimale entre les parois de pores [9].) . . . 28

3.3 Représentation schématique du modèle plaquettaire pour les carbones désordonnés. Les plaquettes de carbone sont représentées par des disques gris, et les molécules adsorbées sont représentées par une sphère bleue. [10]. . . . 29

3.4 Algorithme décrivant la méthode Hybride RMC [11] . . . 30

3.5 Structure résultante (à gauche) et fonctions de distribution radiale de paires (à droite) pour les cokes au saccharose CS400C [12] . . . 31

3.6 ACF : Reconstruction atomique et adsorption simulée de Ar. À gauche : snapshot (Les deux couleurs pour l'argon représentent des amas d'argon séparés). À droite : Isotherme simulée d'adsorption Ar (symboles ouverts) et expérimental (symboles fermés) à 87 K [8]. 31

3.7 Exemple du profil de température lors de la création de la structure amorphe et du recuit. Le graphique montre un diagramme semi-logarithmique de la température en fonction du temps indiquant trois étapes dans le protocole de simulation : (i) effondrement de la structure et thermalisation du liquide à Tliquid, (ii) refroidissement rapide du liquide pour produire un solide amorphe suivi d'une mise à l'équilibre à température ambiante, et (iii) recuit du carbone amorphe.[13] . . . 33

3.8 Arbre de développement ReaxFF, où les ensembles de paramètres sur une «branche» commune sont entièrement transférables entre eux [14]. . . . 36

3.9 (a) systèmes atomiques disponibles dans le potentiel ReaxFF, (b) Illustration du potentiel ReaxFF,[14] . . . 37

3.10 Haut : Projections bidimensionnelles des PES de différents molécules, mettant en évidence de riches différences topologiques et diverses formes possibles. En bas : Coupez à travers le PES du céto-malondialdéhyde pour les rotations des deux groupes aldéhydes. Notez que la forme se répète périodiquement pour des rotations complètes. Les régions à faible énergie potentielle sont dessinées en bleu et les régions à haute énergie en jaune. La structure (a) entraîne une forte augmentation de l'énergie en raison de la proximité des deux atomes d'oxygène portant des charges partielles négatives. Les minima locaux du PES sont montrés dans (b) et (c), tandis que (d) affiche des fluctuations structurelles autour du minimum global. En exécutant des simulations de dynamique moléculaire, les chemins de transition les plus courants (F1, F2 et F3) entre les différents minima pourraient être révélés[15]. . . . 38
3.11 Représentation schématique d'un réseau de neurones profond avec L couches cachées.[15] . 40
3.12 Simulation GCMC : (a) illustration des configurations de particules (création, déplacement et suppression) [16] et (b) illustration de la troncature sphérique [17]. 42
3.13 Classification des isothermes 45

4.1 Clichés de Microscopie Electronique à Balayage du tissu. 52
4.2 (a) Distribution du volume poreux mesurée en porosimétrie Hg [18] et (b) Distribution en volume des pores calculée à partir de l'isotherme d'adsorption de N_2 à 77 K et CO_2 à 273 K [19]. 53
4.3 Clichés de Microscopie Electronique à Transmission du tissu KIP1200 [19]. 54
4.4 Formes ioniques de l'ofloxacine en solution aqueuse : forme cationique acide (H_2Q^+, gauche), forme neutre (HQ^0, milieu en haut), forme zwitterionique ($HQ^{\pm}$, bas au centre), et forme anionique basique (Q^-, droite) [20]. 55
4.5 Courbe de spéciation de l'ofloxacine dans l'eau pour différents pH à 25°C. 56
4.6 Influence de la température sur la spéciation de l'ofloxacine en fonction du pH. 58
4.7 Variation des formes d'ofloxacine en fonction de la température à pH=6.5. 59
4.8 Variation de la solubilité l'ofloxacine dans l'eau à 25°C en fonction du pH et donc des spéciations adoptées. 59
4.9 Courbes de solubilité de l'ofloxacine dans l'eau en fonction du pH (courbe noire (Marvin-View) à T=25 °C, courbe verte (modèle) à T=25°C et courbe rouge (modèle) à T=23°C). 61
4.10 Cinétiques d'adsorption d'ofloxacine sur le tissu à 23°C pour pH=4.0 et pH=7.0. 64
4.11 Cinétiques d'adsorption d'ofloxacine sur le tissu à 23°C pour pH=9.6 et la superposée pour les 3 pH. 65
4.12 Courbes cinétiques d'adsorption utilisant des modèles PFO et PSO pour pH=4.0, 7.0 et 9.6 à 23°C. 66
4.13 Isothermes de Langmuir pour des solutions à pH=4.0, 7.0 (23 °C). 68
4.14 Isothermes de Langmuir à pH = 9,6 et superposition avec celles aux pH 4.0, 7.0 et 9.6 (23 °C). 69
4.15 Intensité vs vecteur de diffusion (log-log) d'un carbone microporeux [21]. 71
4.16 Profils SAXS des tissus de carbone avant et après l'adsorption de l'ofloxacine à pH 4,0, 7,0 et 9,6. 73
4.17 Évolution de la longueur des cordes moyennes de pores $< l_p >$ par rapport aux cordes moyennes dans la matière $< l_m >$ pour les trois pH (4.0, 7.0 et 9.6). 75

5.1 Profil SAXS[1]-DRX[2] du TCA (KIP1200) [22]. 78
5.2 KIP1200 (a) $S_{exp}(q)$, facteur de structure expérimental et (b) $g_{exp}(r)$, fonction de corrélation de paires expérimentales du tissu. 79
5.3 Organigramme de modélisation HRMC. 80
5.4 Procédure HRMC : (a) Première étape et (b) deuxième étape. 81
5.5 Structure atomique simulée du tissu avec une taille de boîte de simulation de 60×60×60 Å. 81
5.6 Illustration des concepts du diamètre limite des pores (PLD) et du plus grand diamètre de cavité (LCD) [23]. 82
5.7 (a)-(b) Comparaison des g(r) et S(q) expérimentales et simulées extraites des résultats de simulation HRMC, (c) distribution de carbone par cycle, et (d) distribution du plus proche voisin. 83

5.8 Comparaison des fonctions expérimentales et simulées : (a) I(q) SAXS-DRX b) Por size distribution (PSD). 83
5.9 (a) surface spécifique obtenue en utilisant N_2 comme molécule sonde (N_2 en bleu), and (b) adsorption de gaz hélium dans le TCA (H_e en blanc). 84
5.10 Organigramme simple de la simulation Grand Canonique Monte Carlo [16, 24, 25]. 85
5.11 Snapshots de l'adsorption de N_2 (a-d) et CO_2 (e-h) pour différents volumes poreux (V_{pore}) mesurés sur nl'isotherme. 86
5.12 Comparaison entre les isothermes expérimentaux et simulés de (a) N_2, et (b) CO_2 sur le tissu. 87

6.1 Titre court 90
6.2 Modèles d'eau à 3 et 4 sites : comparaison des fonctions de distribution radiale $g(r)$ avec les données expérimentales [26]. 94
6.3 Comparaison radar des pics des fonctions de distribution radiale 95
6.4 Coordinence au deuxième pic de la g(r) Ow-Ow pour différents modèles d'eau [27] comparés à la valeur expérimentale [28]. 96
6.5 Constantes diélectriques de différents modèles d'eau calculées via des simulations DM [27] comparées avec la valeur expérimentale [29]. 97
6.6 Coefficients d'auto-diffusion des modèles d'eau comparés à la valeur expérimentale [30]. . 97
6.7 Spectres vibrationnels DM de modèles d'eau à 3 sites comparés à notre calcul DFT et au résultat expérimental. 99
6.8 Spectres vibrationnels DM de modèles d'eau à 4 sites comparés à notre calcul DFT et au résultat expérimental. 100
6.9 Énergie libre de solvatation (valeur absolue) du méthane obtenue avec chacun des modèles d'eau à l'aide de la méthode FEP. Les histogrammes bleus correspondent aux énergies d'insertion, tandis que les histogrammes orange représentent les énergies de retrait. 102

7.1 Représentation du moment dipolaire avec des charges partielles calculées par DFT pour toutes les formes d'ofloxacine (carbone en gris, azote en bleu, hydrogène en blanc et fluor en vert). 105
7.2 Densité électronique et lignes de champ électrique de toutes les formes d'ofloxacine (schéma de couleur bleu-blanc-rouge). 106
7.3 Variation de SASA par molécule d'ofloxacine avec le temps pour différentes concentrations à a) pH = 0 et b) pH = 14. 107
7.4 Snapshots de simulation DM d'ofloxacine dans l'eau à pH=0 et pH=14 pour une concentration de 0.01 M (les molécules d'eau ont été retirées pour plus de clarté). 108
7.5 SASA par molécule d'ofloxacine en fonction de la concentration à pH =pK_I avec 42 molécules. 109
7.6 SASA par molécule d'ofloxacine à pH= pK_I : (a) 42 molécules d'ofloxacine, et (b) 120 molécules d'ofloxacine. 109
7.7 Simulation DM du comportement de l'ofloxacine dans l'eau à pH= pK_I pour une concentration de 0.01 M et 120 molécules d'ofloxacine dans une boîte de simulation de 247 Å× 247 Å× 247 Å (les molécules d'eau sont retirées uniquement pour plus de clarté). 110
7.8 (a)–(c) Snapshots de différents dimères sélectionnés, (d) et (e) histogrammes montrant les distances entre les carbones reliant les groupes pipérazinyles. 111
7.9 (a),(b),(c),(d) Snapshots de simulation d'ofloxacine pour une feuille de graphène, (e) g(r) cycles aromatiques d'ofloxacine et surface du graphène, et (f) g(r) atome fluor d'ofloxacine et surface du graphène. 112
7.10 (a),(b),(c),(d) Snapshots de simulation d'ofloxacine avec le GP, (e) g(r) cycles aromatiques d'ofloxacine et surface du graphène palette, et (f) g(r) atome fluor d'ofloxacine et surface du graphène palette. 113
7.11 (a),(b),(c),(d) Snapshots de simulation d'ofloxacine avec le nanotube de carbone, (e) g(r) cycles aromatiques d'ofloxacine et surface du SWCNT, et (f) g(r) atome fluor d'ofloxacine et surface du SWCNT. 114
7.12 (a) , (b), (c), (d) Snapshots de simulation d'ofloxacine avec le TCA (KIP1200) générés via HRMC en utilisant le champ de force EDIP, (e) g(r) cycles aromatiques d'ofloxacine et surface du carbone activé, et (f) g(r) atome fluor d'ofloxacine et surface du carbone activé. 115

7.13 (a) Carbone sphérique et conducteur, et (b) Illustration de la divergence du champ électrique à la surface d'une sphère conductrice http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/electric/elesph.html. 117
7.14 g(r) multi-composants entre (a) le COM de l'ofloxacine et le carbon activé, et (b) l'atome de fluor et le carbon activé à pH=4.0. 119
7.15 Illustration schématique de la forme acide de l'ofloxacine, montrant l'atome de fluor (marron) attiré par la surface du carbone chargée positivement. 119
7.16 g(r) multi-composants entre (a) le COM de l'ofloxacine et le carbon activé, et (b) l'atome de fluor et le carbon activé à pH=neutre. 120
7.17 g(r) multi-composants entre (a) le COM de l'ofloxacine et le carbon activé, et (b) l'atome de fluor et le carbon activé à pH=9.6. 122

A.1 Vues 3D de la molécule d'ofloxacine : types d'atomes dans la première ligne ((a), (b), (c) et (d)) ; surfaces COSMO-RS dans la deuxième ligne ((e), (f), (g) et (h)) ; et identifiants atomiques pour la simulation MD dans la troisième ligne ((i), (j), (k) et (l)). 138

F.1 Solubilité versus pH à différentes températures entre 5 et 50°C en supposant $S_0 = 2.01$ g/L. 163
F.2 Énergie des conformères en fonction du nombre de conformères et distribution de probabilité en fonction de l'énergie. 164
F.3 Quatre conformères les plus stables de la forme neutre d'ofloxacine (HQ^0). 165
F.4 Quatre conformères les plus stables de la forme anionique de l'ofloxacine (Q^-). 165
F.5 Quatre conformères les plus stables de la forme cationique de l'ofloxacine (H_2Q^+). 165
F.6 Quatre conformères les plus stables de la forme zwittérionique de l'ofloxacine ($HQ^\pm$). . . . 165

G.1 Isothermes d'Ofloxacine obtenus au moyen du modèle de Freundlich. 168
G.2 Isothermes d'Ofloxacine obtenus au moyen du modèle de Langmuir-Freundlich. 169

I.1 Intensités de diffusion expérimentales et simulées, en absence et en présence des différents types de dimères d'ofloxacine (ofloxacine) : (a) en solution H_2O, (b) en solution D_2O . . . 174
I.2 Fonctions distribution cumulée des distances COM–COM des dimères d'ofloxacine : (a) dans H_2O, (b) dans D_2O 174
I.3 Histogrammes des fonctions de distribution cumulée des dimères à une distance seuil de 5.0 Å : (a) en solution H_2O, (b) en solution D_2O 175

Liste des tableaux

1.1 Liste de vigilance relative aux substances soumises à surveillance à l'échelle de l'Union, établie conformément à l'article 8 de la directive 2008/105/CE. Décision d'exécution du 22 juillet 2022 (https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32022D1307) 8

2.1 Classification des pores par taille selon le classification actuelle de l'IUPAC [31] 12
2.2 Effet des conditions d'activation chimique sur les propriétés adsorbantes de divers CAs [32] 14
2.3 Carbones adsorbants : Principales formes des produits commercialisés (Roskill, R. I. Services, Ed.Activated Carbon Global Industry, Markets Outlook, 10 ed., 2017 https://www.abebooks.com/9780862145903/Activated-Carbon-Global-Industry-Markets-0862145902/plp) [33] 16
2.4 Comparaison des modèles isothermes, de leurs formes linéaires et non linéaires. 23
2.5 Capacité maximale d'adsorption de l'ofloxacine par différents carbones adsorbants [34]. . . 25

3.1 Synthèse des potentiels empiriques adaptés aux structures carbonées [13]. 34

4.1 Tableau synthétique des paramètres caractéristiques de l'organisation multi-échelle du TCA KIP 1200. 54
4.2 Caractéristiques physico-chimiques de la molécule d'ofloxacine. 57
4.3 Comparaison de solubilité de l'ofloxacine aux pH à 23°C et pH à 25°C. 61
4.4 Paramètres et évaluations d'erreurs (ARE) des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre. 66
4.5 Résultats du modèle de Langmuir pour les isothermes d'adsorption de l'ofloxacine à différents pH à 23°C. 67
4.6 Analyse texturale microporeuse de tissu de carbone (KIP1200) avec des molécules d'ofloxacine adsorbées à pH=4.0 et 23 °C. 74
4.7 Analyse texturale microporeuse de tissu de carbone (KIP1200) avec des molécules d'ofloxacine adsorbées à pH=7.0 et 23 °C. 74
4.8 Analyse texturale microporeuse de tissu de carbone (KIP1200) avec des molécules d'ofloxacine adsorbées à pH=9.6 et 23 °C. 74

5.1 Densité et composition atomique de la boite de simulation[22]. 78
5.2 Descripteurs scalaires du modèle 3D du KIP 1200, calculés en utilisant les "Materiels Informatics". 85

6.1 Caractéristiques de différents modèles d'eau [35]. 91
6.2 Les différents modèles d'eau étudiés 92

7.1 Moment dipolaire des différentes formes de l'ofloxacine via DFT. 104
7.2 Résumé des ordres d'interaction et distances du premier pic de la g(r) des molécules d'ofloxacine et les différentes surfaces de carbone. 116
7.3 Répartition du nombre de molécules dans la boîte de simulation en fonction du pH et de la charge de surface du carbone. 118
7.4 pH=4.0 : Amplitudes et distances de pic maximales inférieures à 8 Å des g(r) COM ofloxacine–carbone et fluor–carbone en fonction des charges partielles appliquées sur la surface du CA. 119

7.5 pH=neutre : Amplitudes et distances de pic maximales inférieures à 8 Å des g(r) ($HQ^{\pm}/Q^{-}$) COM ofloxacine–carbone et fluor–carbone en fonction des charges partielles appliquées sur la surface du CA. . . . 120
7.6 pH=neutre : Amplitudes et distances de pic maximales inférieures à 8 Å des g(r) de la forme $HQ^{\pm}$ (COM ofloxacine–carbone et fluor–carbone) en fonction des charges partielles appliquées sur la surface du CA. . . . 121
7.7 pH=neutre : Amplitudes et distances de pic maximales inférieures à 8 Å des g(r) de la forme Q^{-} (COM ofloxacine–carbone et fluor–carbone) en fonction des charges partielles appliquées sur la surface du CA. . . . 121
7.8 Résumé des amplitudes et des distances de pic maximales inférieures à 8 Å des g(r) COM ofloxacine–carbone et fluor–carbone en fonction des charges partielles appliquées sur la surface du CA à pH=9.6. . . . 122

A.1 Paramètres du champ de force de l'Ofloxacine neutre HQ^{0} (TYPE1). . . . 134
A.2 Paramètres du champ de force de l'Ofloxacine déprotonée Q^{-} (TYPE2). . . . 135
A.3 Paramètres du champ de force de l'Ofloxacine protonée H_2Q^{+} (TYPE3). . . . 136
A.4 Paramètres du champ de force de l'Ofloxacine zwitterionique $HQ^{\pm}$ (TYPE4). . . . 137

B.1 Paramètres de Lennard-Jones pour le carbone désordonné 139
B.2 Paramètres de potentiel de Lennard-Jones et charges partielles de l'atome carbone (atomes de carbone du graphite pour les simulations moléculaires). . . . 139

C.1 Paramètres potentiels de Lennard-Jones et charges partielles de SPC/E [36]. . . . 141
C.2 Paramètres potentiels de Lennard-Jones et charges partielles de TIP3P/Fw [37]. . . . 142
C.3 Paramètres potentiels de Lennard-Jones et charges partielles de OPC3 [38]. . . . 142
C.4 Paramètres potentiels de Lennard-Jones et charges partielles de mSPC/Fw [39] 142
C.5 Paramètres potentiels de Lennard-Jones et charges partielles de OPC [40]. . . . 142
C.6 Paramètres potentiels de Lennard-Jones et charges partielles de TIP4P [41]. . . . 143
C.7 Paramètres potentiels de Lennard-Jones et charges partielles de TIP4P-Ew [42]. . . . 143
C.8 Paramètres potentiels de Lennard-Jones et charges partielles de TIP4P/2005f [43] 143

D.1 Paramètres potentiels de Lennard-Jones et charges partielles de Na^{+}. . . . 145
D.2 Paramètres potentiels de Lennard-Jones et charges partielles de Cl^{-}. . . . 145

E.1 Paramètres du potentiel EDIP 149
E.2 Tableau des paramètres et de la fonction de l'énergie de **Van der Waals ** 150
E.3 Tableau des paramètres des énergies non liées de **Van der Waals ** et Coulombienne . . 151
E.4 Paramètres de l'énergie de liaison 153
E.5 Tableau des paramètres de l' énergie d'angle de valence 154
E.6 Tableau des paramètres de l' énergie de torsion 155
E.7 Paramètres de l'énergie de pénalité 156
E.8 Paramètres de l'énergie de conjugaison de quatre corps 158
E.9 Paramètres des énergies de conjugaison des 3 corps et de liaison hydrogène 159

Liste des équations

2.2 Équation (2.2), Equation du modèle pseudo-premier ordre. . . . 18
2.3 Équation (4.15), Equation du modèle pseudo-second ordre. . . . 18
2.4 Équation (2.4), Equation d'écrivant un isotherme de sorption. . . . 20
2.5 Équation (2.5), Equation de Langmuir. . . . 21
2.6 Équation (2.6), Equation du facteur de séparation de phases. . . . 21
2.7 Équation (2.5), Equation de Freundlich. . . . 21
2.8 Équation (2.5), Equation de Langmuir-Freundlich. . . . 22
2.9 Équation (2.9), Equation de Temkin. . . . 22
2.10 Équation (2.10), Modèle d'adsorption de Redlich-Peterson. . . . 22
2.11 Équation (2.11), Modèle d'adsorption de Sips. . . . 22
2.12 Équation (2.12), Equation de la chaleur isostérique. . . . 23
2.13 Équation (2.13), Relation entre la chaleur isostérique et l'énergie de liaison. . . . 23
2.14 Équation (2.14), Equation de van't Hoff. . . . 23
3.1 Équation (3.1), Vitesse d'adsorption. . . . 27
3.2 Équation (3.2), Fonction d'erreur de la méthode RMC. . . . 29
3.6 Équation (3.6), Regression linéaire. . . . 37
3.7 Équation (3.7), fonction semi-définie. . . . 37
3.8 Équation (3.8), Réseau de neuronne une couche. . . . 39
3.11 Équation (3.11), Moyenne d'ensemble sur un observable. . . . 40
3.12 Équation (3.12), Porbabilité d'insertion d'une particule à l'intérieur d'un pore de l'adsorbant. . . . 41
3.13 Équation (3.13), Porbabilité de suppression d'une particule à l'intérieur d'un pore de l'adsorbant. . . . 41
3.14 Équation (3.14), Porbabilité de déplacement d'une particule à l'intérieur d'un pore de l'adsorbant. . . . 41
3.15 Équation (3.15), Longueur d'onde thermique de Broglie. . . . 41
3.16 Équation (3.16), ... 41
3.17 Équation (3.17), Potentiel chimique des gaz parfaits. . . . 41
3.18 Équation (3.18), Porbabilité d'échange en cas de mélange binaire. . . . 42
3.19 Équation (3.19), Positions de la particule selon l'axe des x, y et z, respectivement, selon la régle de périodicité. . . . 42
3.20 Équation (3.20), La somme des potentiels intermoléculaires. . . . 43
3.21 Équation (3.21), Potentiel coulombien. . . . 43
3.22 Équation (3.22), Sommation d'Ewald. . . . 43
3.23 Équation (3.23), L'expression du potentiel coulombien avec la sommation d'Ewalds 43
3.24 Équation (3.24), L'expression de la densité électronique. . . . 43
3.25 Équation (3.25), L'expression du potentiel de polarisation des molécules. . . . 44
3.26 Équation (3.26), L'expression du moment dipolaire induit de la molécule. . . . 44
3.27 Équation (3.27), L'expression du tenseur dipolaire. . . . 44
3.28 Équation (3.28), L'expression du potentiel de Lennard Jones. . . . 44
3.29 Équation (3.29), Régles de mélange de Lorentz-Berthelot. . . . 44
3.30 Équation (3.30), La somme des potentiels intramoléculaire. . . . 44
3.31 Équation (3.31), L'expresssion du potentiel d'élongation harmonique. . . . 45
3.32 Équation (3.32), L'expresssion du potentiel de vibration angulaire et harmonique. . . . 45
3.33 Équation (3.33), L'équation de Morse concernant la vibration angulaire et anharmonique. 45
3.34 Équation (3.34), L'expresssion du potentiel de torsion de deux plans non coplanaires. . . . 45

3.35 Équation (3.35), L'expresssion du potentiel de "improper" harmonique. 46
3.36 Équation (3.36), L'expresssion du potentiel de "improper" par transformé de Fourrier. . . 46
4.1 Équation (4.1), Equation reliant le diamètre D d'un pore cylindrique et la pression ΔP. . 52
4.2 Équation (4.2), Équation de la densité structurale. 53
4.3 Équation (4.3), Equation de la distance interlamellaire $\langle d_{(002)} \rangle$ sur les parois internes du KIP. 53
4.5 Équation (4.5), Produit ionique de l'eau. 56
4.6a Équation (4.6a), Produit ionique de l'eau en fonction de la température. 56
4.6b Équation (4.6b), Fromule de la densité en fonction de la température. 57
4.8 Équation (4.8), Generale Solubility Equation. 60
4.9 Équation (4.9), Equation de solubilité d'un modèle "Quantitative Structure–Property Relationship" (QPSR). 60
4.10 Équation (4.10), Equation de solubilité des modèles analytiques. 60
4.11 Équation (4.11), L'expression de la solubilité dite intrinséque analytique. 60
4.12 Équation (4.12), Equation de la capacité d'adsorption à l'équilibre. 62
4.13 Équation (4.13), Equation du modèle pseudo-premier ordre. 62
4.14 Équation (4.15), Equation du modèle pseudo-second ordre. 63
4.15 Équation (4.15), Equation de décroissance exponentielle, pour ajuster les courbes cinétiques. 63
4.16 Équation (4.21), Intensité fibre. 70
4.17 Équation (4.17), Intensité de diffusion d'un milieu diphasique. 71
4.18 Équation (4.21), Intensité de diffusion suivant la loi de Porod. 71
4.19 Équation (4.19),Relation entre la surface spécifique et la longueur moyenne des cordes. . . 71
4.20 Équation (4.20),Relation entre la longueur de corde moyenne et les longueurs de corde moyenne dans les pores et dans la matière. 71
4.21 Équation (4.21), Différentes contribution à l'intensité de diffuion (contraste pore-matière et fluctuation). 72
4.22 Équation (4.22), Intensité de fluctuation. 72
4.23 Équation (4.23), Intensité de Porod plus le terme de fluctuation à grand q. 72
4.24 Équation (4.21), Intensité absolue. 72
5.1 Équation (5.1), Facteur de structure. 77
5.2 Équation (5.2), Fonction de distribution radiale de paire. 78
5.3 Équation (5.3), Masse par unité de volume des atomes de carbone. 78
6.1 Équation (6.1), L'énergie totale d'interaction des modèles d'eau. 89
6.2 Équation (6.2), La fonction de distribution radiale statistique. 93
6.3 Équation (6.3), L'expression de la constante diélectrique. 96
6.4 Équation (6.4), L'expression de la constante de diffusion. 96
6.5 Équation (6.5), L'expression du "Mean Square Deplacement". 97
6.7 Équation (6.7), L'expression de l'expression de l'énergie de Gibbs de la méthode FEP dans LAMMPS. 101
6.8 Équation (6.8), L'expression de l'expression de l'énergie totale en fonction du paramètre de couplage. 101
7.1 Équation (7.1), expression du moment dipolaire de la molécule d'ofloxacine. 104
7.2 Équation (7.2), expression du centre de masse de la molécule d'ofloxacine. 104

Table des matières

Remerciements iii

Nomenclature iii

Liste des acronymes iii

Table des figures vii

Liste des tableaux ix

Liste des équations xi

Table des matières xv

I Introduction générale 1

II Étude bibliographique 5

1 Micropolluants et dérivés pharmaceutiques 7
1.1 Problématique . . . 7
1.2 Les principaux procédés d'élimination . . . 8

2 Intérêt des carbones adsorbants 11
2.1 Texture microporeuse . . . 11
2.2 Chimie de surface . . . 12
2.3 Rôle du couple précurseur/procédé . . . 12
2.3.1 Matériaux précurseurs . . . 13
2.3.2 Modes de préparation . . . 13
2.3.3 Comparaison des deux techniques d'activation . . . 15
2.4 Adsorption de micropolluants organiques sur carbone adsorbant en milieu aqueux . . . 16
2.4.1 Rôle des propriétés de surface . . . 16
2.4.2 Cinétique d'adsorption . . . 17
2.4.3 Mécanismes d'adsorption des micropolluants sur les carbones adsorbants . . . 19
2.4.4 Méthodes quantitatives de caractérisation de l'équilibre d'adsorption . . . 20
2.4.5 Capacité d'adsorption de différents adsorbants carbonés vis-à-vis de l'ofloxacine . . . 24

3 Apport de la simulation numérique 27
3.1 Méthodes de reconstruction atomique . . . 27
3.1.1 Génération de structures de carbone nanoporeux . . . 27

3.1.2 Champs de force et génération de structures . . . 33
3.2 Adsorption simulée . . . 39
3.2.1 Simulation de Monte Carlo (MC) . . . 40
3.2.2 Ensembles statistiques . . . 40
3.2.3 Monte Carlo Grand Canonique (GCMC) . . . 41
3.2.4 Potentiels d'interaction . . . 42
3.2.5 Adsorption simulée sur carbone nanoporeux . . . 46

III Résultats et discussion 49

4 Étude analytique du comportement de l'ofloxacine dans l'eau et adsorption de l'ofloxacine sur tissu de carbone activé 51
4.1 Introduction . . . 51
4.2 Caractéristiques du tissu de carbone activé . . . 51
4.2.1 Macroporosité . . . 52
4.2.2 Microtexture poreuse . . . 53
4.2.3 Organisation structurale . . . 53
4.3 Propriétés physico-chimiques des solutions d'ofloxacine . . . 55
4.3.1 Spéciation de l'ofloxacine en fonction du pH et de la température . . . 55
4.3.2 Solubilité de l'ofloxacine en fonction du pH et de la tempéraure . . . 57
4.4 Etude cinétique et isothermes d'adsorption d'ofloxacine en solution . . . 62
4.4.1 Expériences d'adsorption : Préparations et protocoles expérimentaux . . . 62
4.4.2 Cinétique d'adsorption d'ofloxacine en solution . . . 62
4.4.3 Etude des isothermes d'adsorption d'ofloxacine en solution . . . 66
4.5 Caractérisation microtexturale du TCA chargé en ofloxacine . . . 70
4.5.1 Caractérisation par SAXS . . . 70
4.5.2 Résultats qualitatifs . . . 72
4.5.3 Résultats quantitatifs . . . 74
4.6 Conclusion . . . 74

5 Reconstruction atomique par la méthode HRMC 77
5.1 Introduction . . . 77
5.2 Données expérimentales pour la reconstruction . . . 77
5.3 Simulation HRMC . . . 78
5.4 Validation du modèle de carbone nanoporeux . . . 80
5.4.1 Descripteurs vectoriels . . . 82
5.4.2 Descripteurs scalaires . . . 84
5.4.3 Adsorption de gaz . . . 84
5.5 Conclusion . . . 87

6 Étude comparative de modèles d'eau 89
6.1 Introduction . . . 89
6.1.1 Classement des modèles d'eau . . . 89
6.1.2 Historique des modèles d'eau . . . 90
6.2 Choix d'un modèle d'eau . . . 92
6.2.1 Simulations de DM et post-traitement des résultats . . . 92
6.2.2 Propriétés structurales : densité et coordinence . . . 93
6.2.3 Propriétés dynamiques : constante diélectrique, constante de diffusion et spectre vibrationnel . . . 96
6.2.4 Energie libre de solvatation ("Gibbs Free energy of solvation") du méthane . . . 98
6.3 Conclusion . . . 101

7 Étude numérique du comportement de l'ofloxacine en milieu aqueux et de son interaction avec le carbone adsorbant 103
7.1 Introduction . . . 103
7.2 Potentiels d'interaction et simulation moléculaire . . . 103

7.3 Polarité de la molécule d'ofloxacine . . . 104
7.4 Interaction ofloxacine-ofloxacine . . . 107
7.4.1 Formation de cluster aux pH extrêmes . . . 107
7.4.2 Formation de clusters au pH proche du pK_I . . . 108
7.4.3 Distances intermoléculaires et persistance des dimères . . . 109
7.5 Interaction ofloxacine-surface carbone non chargée . . . 110
7.6 Interaction ofloxacine-surface chargée (CA) . . . 116
7.6.1 Potentiel Zeta et paramétrage des charges en fonction du pH . . . 116
7.6.2 Résultats des simulations . . . 118
7.7 Conclusion . . . 122

IV Conclusion générale & perspectives **125**

V Annexes **131**

A Champ de force de l'ofloxacine **133**
A.1 Paramètres de Lennard-Jones pour les formes d'ofloxacine . . . 133

B Paramètres de Lennard-Jones pour l'atome de carbone **139**
B.1 Paramètres de Lennard-Jones pour le carbone désordonné . . . 139
B.2 Paramètres de Lennard-Jones pour le graphène palette . . . 139

C Paramètres de Lennard-Jones des modèles d'eau utilisés **141**
C.1 Paramètres de Lennard-Jones pour les modèles d'eau à 3-site et à 4-site . . . 141
C.1.1 Paramètres de Lennard-Jones pour les modèles d'eau à 3-site . . . 141
C.1.2 Paramètres de Lennard-Jones pour le modèle d'eau SPC/E . . . 141
C.1.3 Paramètres de Lennard-Jones pour le modèle d'eau TIP3P/Fw . . . 141
C.1.4 Paramètres de Lennard-Jones pour le modèle d'eau OPC3 . . . 142
C.1.5 Paramètres de Lennard-Jones pour le modèle d'eau mSPC/Fw . . . 142
C.1.6 Paramètres de Lennard-Jones pour les modèles d'eau à 4-site . . . 142
C.1.7 Paramètres de Lennard-Jones pour le modèle d'eau OPC . . . 142
C.1.8 Paramètres de Lennard-Jones pour le modèle d'eau TIP4P . . . 143
C.1.9 Paramètres de Lennard-Jones pour le modèle d'eau TIP4P-Ew . . . 143
C.1.10 Paramètres de Lennard-Jones pour le modèle d'eau TIP4P/2005f . . . 143

D Paramètres Lennard-Jones des contre-ions **145**
D.1 Introduction . . . 145
D.1.1 Paramètres de Lennard-Jones pour le Na^+ . . . 145
D.1.2 Paramètres de Lennard-Jones pour le Cl^- . . . 145

E Champ de forces réactifs **147**
E.1 EDIP . . . 147
E.1.1 Énergie à deux corps . . . 147
E.1.2 Énergie à trois corps . . . 147
E.1.3 Coordination Z_i . . . 148
E.2 ReaxFF . . . 149
E.2.1 **Énergies non liées** . . . 150
E.2.2 Énergies liées . . . 151
E.2.3 Énergie du système CHO . . . 156

F Calcul du taux de spéciation, de la solubilité et des conformères d'ofloxacine **161**
F.1 Calculs analytiques du pH et des espèces d'ofloxacine . . . 161
F.2 Calculs analytiques de la solubilité en fonction du pH pour les différentes espèces d'ofloxacine 162
F.3 Conformères d'Ofloxacine . . . 164
F.3.1 Hypothèses et calculs de base . . . 164

F.3.2 Résultats de conformation 164

G Isotherme d'adsorption d'ofloxacine **167**
G.1 Graphiques des isothermes d'Ofloxacine : modèles de Freundlich et de Langmuir-Freundlich 167
G.1.1 Résultats du modèle de Freundlich pour l'ofloxacine 167
G.1.2 Résultats du modèle de Langmuir-Freundlich pour l'ofloxacine 167

H Adsorption de gaz **171**
H.1 Calcul de la fugacité de N_2 et CO_2 pour les simulations GCMC 171
H.1.1 Équation de base pour la fugacité des gaz purs 171
H.1.2 Deuxième coefficient de viriel de N_2 et de CO_2 171
H.1.3 Deuxième coefficient de viriel de N_2 171
H.1.4 Deuxième coefficient de viriel de CO_2 171

I Influence du solvant isotopique sur la dimérisation de l'ofloxacine : liaison hydrogène **173**
I.1 Introduction 173
I.2 Caractéristiques essentielles de H_2O et D_2O 173
I.3 Comparaison des intensités de diffusion (I(q)) 173
I.4 Comparaison des distances cumulées entre dimères d'ofloxacine 174
I.5 Comparaison des histogrammes de persistence de dimères d'ofloxacine 175
I.6 Conclusion 175

Bibliographie **200**

Première partie

Introduction générale

Introduction générale

L'eau douce, représentant 20% des eaux utilisables, est riche de faune et de flore. Elle procure des services écosystémiques aux êtres vivants (humains et animaux), et elle est indispensable au bon fonctionnement de la vie. Cependant, au cours des dernières décennies, elle est menacée par l'émergence de polluants émergents (produits pharmaceutiques et leurs métabolites, pesticides, solvants, etc.) provenant des activités humaines, industrielles, agricoles et pharmaceutiques. Habituellement, ces micropolluants se trouvent en petites quantités ($ng.L^{-1} - \mu g.L^{-1}$) dans les eaux après traitement dans les stations d'épuration, mais néanmoins, ils ont des impacts nocifs sur l'environnement, la faune et les êtres humains [44]. Face à ce constat, la Directive Cadre de l'Eau (DCE) [1] et la Loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques de 2006 (LEMA) [2] ont instauré une politique globale de l'eau sur le territoire français depuis les années 2000 afin de trouver des solutions adéquates à ces problèmes de pollution des eaux.

Parmi les différents procédés d'élimination des polluants en milieu aqueux, l'adsorption reste une méthode de choix en tant que traitement tertiaire utilisé en station d'épuration, afin de minimiser les rejets vers le milieu naturel. En particulier, les carbones activés (CA) montrent une grande efficacité pour adsorber les polluants, à l'état de traces, en raison de leur surface spécifique très développée (>1200 $m^2.g^{-1}$) et de la taille des pores nanométriques (<2 nm). Ils sont peu couteux et fabriqués à partir de bioressources, ou recyclage de déchets agricoles ou agroalimentaires (noix de coco), ou synthétiques à base de précurseurs organiques (résines). L'adsorption qui reste le processus majeur d'élimination de polluants organiques sur la surface du carbone est très complexe, car dépendant de nombreux paramètres [18], certains liés à l'adsorbât (polluant) tels que sa taille ou sa géométrie, sa polarité et solvatation, d'autres paramètres liés à l'adsorbant (carbone) comme la taille, la morphologie ou la connectivité des pores, mais aussi la distribution des charges de surface engendrée par la présence de certains groupements fonctionnels oxygénés tels que par exemple l'hydroxyle (–OH), le carboxyle (–COOH). L'ensemble de ces paramètres est à l'origine de différents types d'interactions impliquées dans le phénomène d'adsorption : entre le carbone et les molécules de polluant, entre l'eau et le polluant, entre le carbone et l'eau, mais aussi entre les molécules de polluants elles-mêmes.

Des travaux antérieurs ont déjà étudié l'adsorption de certaines molécules organiques, comme le phénol et la caféine, sur un tissu de fibres de carbone activées (TCA). Ces études offrent une base solide pour comprendre les mécanismes d'adsorption de ce type de molécules sur le TCA, en particulier l'influence de la solubilité dans l'eau et de la taille des polluants [22]. Peu d'études traitent du rôle de la charge des adsorbats et de l'adsorbant sur les mécanismes d'adsorption et peu de travaux en simulation numérique se consacrent à l'adsorption en milieu aqueux.
L'objectif premier de la thèse a été de définir un système adsorbant/adsorbat qui permette d'étudier le rôle de la charge dans les mécanismes d'adsorption. Dans notre étude, le choix de l'adsorbant s'est porté sur un tissu de fibres de carbone activées microporeux, pauvre en oxygène et donc en groupes fonctionnels de surface (KIP1200, fournisseur Dacarb France), afin de simplifier le système, de minimiser l'influence des groupes de surface et de pouvoir générer assez fidèlement sa structure poreuse.

Le choix de l'adsorbat s'est porté sur un antibiotique l'ofloxacine pour les raisons suivantes :
- c'est un antibiotique à large spectre [45], couramment utilisé dans le traitement des infections urinaires chez l'homme et l'animal et fréquemment retrouvé dans les eaux de surface ;
- contrairement aux molécules plus simples comme le phénol ou la caféine, elle est plus volumineuse (masse molaire de 361.365 $g.mol^{-1}$) ;
- l'ofloxacine possède deux pKas et présente quatre formes différentes (cationique, zwiterionique, neutre et anionique) selon le pH.

Ces caractéristiques rendent son adsorption sur le TCA particulièrement complexe. De plus, après ingestion, moins de 10% de l'ofloxacine est métabolisée par l'organisme, tandis que la plus grande partie est rejetée dans l'environnement via les urines ou les déchets [46]. Sa présence persistante contribue non seulement au développement de résistances bactériennes [47], mais soulève aussi des inquiétudes concernant son accumulation dans la chaîne alimentaire, notamment dans les vacuoles [3] de certaines

1. https://www.eaufrance.fr/les-principaux-textes-en-vigueur
2. https://www.eaufrance.fr/les-principaux-textes-en-vigueur
3. Les vacuoles sont des compartiments délimités par une membrane (tonoplaste), remplis d'eau et contenant diverses

plantes [48].

L'originalité et la force de ce travail réside dans la mise en œuvre d'une double approche numérique et expérimentale. En effet, il est très difficile d'un point de vue expérimental d'examiner le rôle de certains paramètres tant ils sont indissociables. Par ailleurs, les techniques de caractérisation ne permettent pas de déterminer précisément les sites d'adsorption à une échelle nanométrique. Cette approche implique de modéliser le matériau adsorbant, le milieu (adsorbat, eau) et de simuler numériquement les interactions et les phénomènes d'adsorption mises en jeu, puis de les comparer qualitativement avec les résultats expérimentaux. Ce manuscrit est organisé en quatre grandes parties :

La **Partie I** regroupe l'introduction et le contexte général lié à la pollution de l'eau par les micropolluants organiques, en particulier les micropolluants émergents.
La **Partie II** présente l'état des connaissances disponibles dans la littérature sur l'adsorption des micropolluants par les carbones nanoporeux. Elle se divise en trois chapitres :

- Le premier traite de la problématique de la contamination des eaux usées par les micropolluants, ainsi que des différentes techniques mises en œuvre pour leur élimination.
- Le second chapitre est consacré à l'étude de l'intérêt des carbones adsorbants pour l'élimination des micropolluants, en mettant l'accent sur leur texture microporeuse, leur chimie de surface, leurs modes de préparation et leurs mécanismes d'adsorption en milieu aqueux.
- Enfin, le troisième chapitre est consacré aux outils de simulation numérique utilisés dans ce travail, incluant les méthodes de reconstruction atomique des structures de carbone nanoporeux (HRMC), les champs de force, ainsi que la simulation de Monte Carlo (GCMC) appliquées à l'étude de l'adsorption.

La **Partie III** est consacrée aux résultats et à leur discussion, qu'ils soient issus des expériences ou des simulations numériques. Elle comporte quatre chapitres :

- Le premier porte sur l'étude analytique des propriétés de l'ofloxacine en fonction du pH et de la température, ainsi que sur la caractérisation structurale et microstructurale du TCA utilisé. Ce chapitre inclut également les résultats des expériences d'adsorption et l'analyse par SAXS du TCA avant et après adsorption de l'ofloxacine sous ses différentes formes (cationique, zwiterionique, neutre et anionique) par le choix de trois valeurs de pH.
- Le second présente la reconstruction 3D du TCA par la méthode HRMC, ainsi que sa validation par des analyses structurales et par des simulations numériques d'adsorption de gaz (N_2, CO_2).
- Le troisième discute les comparaisons effectuées entre différents modèles d'eau et conduit au choix du modèle TIP4P/2005f comme le plus pertinent.
- Enfin, le quatrième analyse le comportement de l'ofloxacine en solution aqueuse et les interactions possibles avec différents types de carbones non chargés/chargés par la méthode de Dynamique Moléculaire (DM).

Enfin, la **Partie IV** présente les principales conclusions de ce travail et ouvre des perspectives sur le travail qui reste à accomplir afin d'aller plus loin dans la compréhension fine des mécanismes d'adsorption des polluants organiques sur les carbones nanoporeux en milieu aqueux.

molécules inorganiques et organiques telles que des enzymes, du xylème (un tissu qui conduit l'eau et les sels minéraux des racines aux feuilles de la plante) et des cellules végétales.

Deuxième partie

Étude bibliographique

Chapitre 1

Micropolluants et dérivés pharmaceutiques

1.1 Problématique

Les avancées de l'industrie chimique, pharmaceutique et de la médecine ont entraîné durant ces dernières décennies l'émergence de nouveaux polluants. Ces polluants sont généralement présents en faible quantité dans les eaux usées ($\sim 1\text{ng.L}^{-1}$ à $\sim 10\mu\text{g.L}^{-1}$), et ce même après traitement dans les stations d'épuration (STEPs), d'où leur désignation sous le nom de micropolluants. Ils sont ainsi rejetés dans l'environnement, d'où leur présence dans les eaux de surface et les eaux souterraines pour la production d'eau potable. Ils sont regroupés en familles telles que : les produits pharmaceutiques, les pesticides et leurs métabolites, les additifs plastiques, les stabilisants et conservateurs des produits d'hygiène et de soins. Leurs effets sur les écosystèmes et la santé sont divers, nombre d'entre eux sont des perturbateurs endocriniens voire cancérigènes, etc.

Après avoir été consommés chez l'être humain, les produits pharmaceutiques (antibiotiques, anti-inflammatoires, antihypertenseurs, antidiabétiques) sont partiellement métabolisés (20-70%), puis rejetés via les urines et les selles dans les réseaux d'évacuation jusqu'aux STEPs. Environ 7 à 63 % [1] des résidus médicamenteux sont retenus par les STEPs, tandis que le reste est rejeté dans les eaux de surface. Les effluents hospitaliers qui représentent environ 10 % des rejets, constituent une source non négligeable de contaminations des eaux. Par ailleurs, la pollution par les médicaments à usage vétérinaire (essentiellement des antibiotiques) dans les élevages intensifs est impactante, dans la mesure où, les fumiers sont lessivés par les eaux de pluie et de ruissellement, contribuant à la pollution des sols puis des eaux souterraines et de surface. Enfin, les effluents de l'industrie pharmaceutique ou les problèmes de fuites d'entrepôt de stockage constituent une source additionnelle de pollution par les médicaments. Ainsi, la qualité des eaux souterraines et des eaux de surface utilisées comme source d'eau potable est largement affectée par la pollution diffuse par les polluants émergents.

Les équilibres écologiques et la santé humaine sont affectés par les micropolluants et leurs métabolites. Il a été montré que des effets sur les organismes aquatiques se manifestent en féminisant et en perturbant la reproduction chez les poissons et les mollusques [49, 50]. Cependant, en ce qui concerne l'humain, il n'y a pas eu de preuves convaincantes, mais une augmentation de l'antibiorésistance vis-à-vis de certaines bactéries est à craindre dans les années à venir, ce qui constitue un enjeu de santé public majeur [51].

Pour faire face à cette situation, la réglementation européenne, à travers la Directive cadre 2000/60/CE, exige que les eaux de surface et souterraines soient en bon état : état physico-chimique, état biologique et état chimique. Cette directive a été amendée pour inclure la liste de trente-trois substances prioritaires dans le domaine de l'eau, conformément à la Décision du 2455/2001/CE du Parlement européen et du conseil du 20 novembre 2001 ; la liste a ensuite été élargie à 45 substances en 2013. Plus tard, la Directive

2008/105/CE [1] a été amendée par des listes de vigilance incluant des dérivés pharmaceutiques comme certaines hormones, le diclofénac et certains antibiotiques (2015), puis en 2022 une liste de vigilance incluant l'ofloxacine, antibiotique faisant l'objet de ce travail de la commission du 20 mars 2015 (Tableau 1.1).

TABLEAU 1.1 – Liste de vigilance relative aux substances soumises à surveillance à l'échelle de l'Union, établie conformément à l'article 8 de la directive 2008/105/CE. Décision d'exécution du 22 juillet 2022 (https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32022D1307)

Nom de la substance/du groupe de substances	**Numéro CAS**	**Numéro EU**	**Méthode d'analyse indicative**	**Limite maximale acceptable de détection ou de quantification de la méthode (en ng.l^{-1})**
Sulfaméthoxazole	723-46-6	211-963-3	SPE-LC-MS-MS	100
Triméthoprime	738-70-5	212-006-2	SPE-LC-MS-MS	100
Venlafaxine et	93413-69-5	618-944-2	SPE-LC-MS-MS	6
O-desméthylvenlafaxine	93413-62-8	700-516-2	-	
Triméthoprime	738-70-5	212-006-2	SPE-LC-MS-MS	100
Composés azolés			SPE-LC-MS-MS	
Clotrimazole	23593-75-1	245-764-8		20
Fluconazole	86386-73-4	627-806-0		250
Imazalil	35554-44-0	252-615-0		800
Ipconazole	125225-28-7	603-038-1		44
Metconazole	125116-23-6	603-031-3		29
Miconazole	22916-47-8	245-324-5		200
Penconazole	66246-88-6	266-275-6		1700
Prochloraze	67747-09-5	266-994-5		161
Tébuconazole	107534-96-3	403-640-2		240
Tétraconazole	112281-77-3	407-760-6		1900
Dimoxystrobine	149961-52-4	604-712-8	SPE-LC-MS-MS	32
Azoxystrobine	131860-33-8	603-524-3	-	200
Famoxadone	131807-57-3	603-520-1	SPE-LC-MS-MS	8,5
Diflufénican	83164-33-4	617-446-2	SPE-LC-MS-MS	10
Fipronil	120068-37-3	424-610-5	SPE-HPLC-MS-MS	0,77
Clindamycine	18323-44-9	242-209-1	SPE-LC-MS-MS	44
Ofloxacine	82419-36-1	680-263-1	SPE-UPLC-MS-MS	26
Ofloxacine	82419-36-1	680-263-1	SPE-UPLC-MS-MS	26
Metformine et	657-24-9	211-517-8	SPE-LC-MS-MS	156 000
guanylurée	141-83-3	205-504-6	-	100 000
Agents de protection solaire				26
Méthoxydibenzoylméthane	70356-09-1	274-581-6	SPE-LC-MS-MS/ESI	3000
de butyle	-	-	-	-
Octocrylène	6197-30-4	228-250-8		266
Benzophénone-3	131-57-7	205-031-5		670

SPE : extraction en phase solide
HPLC-MS-MS : chromatographie liquide à hautes performances et spectrométrie de masse triple quadripolaire.
LC-MS-MS : chromatographie en phase liquide et spectrométrie de masse triple quadripolaire.
LC-MS-MS/ESI : chromatographie en phase liquide et spectrométrie de masse triple quadripolaire avec ionisation par électronébuliseur.
UPLC-MS-MS : chromatographie liquide UPLC (Ultra Performance Liquid Chromatography) et spectrométrie de masse triple quadripolaire.

1.2 Les principaux procédés d'élimination

Trouver des solutions efficaces pour résoudre la problématique mondiale de détérioration de la qualité de l'eau par la réduction de la pollution diffuse par les micropolluants est d'une importance capitale. Au cours des dernières décennies, différents procédés d'élimination des micropolluants ont été développés comme la sorption, la volatilisation, la biotransformation et la biodégradation [1]. Néanmoins, l'efficacité de chacune de ces méthodes dépend fortement des caractéristiques physico-chimiques de la substance polluante (charge polarité, solubilité, température d'ébullition, etc.).

1. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=OJ:L:2022:197:FULL&from=EN

Le processus de sorption est un procédé simple à mettre en œuvre qui consiste en un transfert de polluant d'une phase liquide à une phase solide [1] grâce à certains phénomènes physico-chimiques (absorption et/ou adsorption) qui seront expliqués en détails ultérieurement. Les STEPs se servent principalement des carbones activés afin d'adsorber des polluants en fin de cycle de traitement (traitement tertiaire). Les carbones activés sont, grâce à leur surface spécifique très développée, d'une grande efficacité pour éliminer les micropolluants d'origine pharmaceutique.

La volatilisation implique également le transfert du polluant d'une phase liquide à une phase gazeuse (air, par exemple) par des procédés de strippage et d'augmentation de température. Le strippage est utilisé pour réduire la concentration en gaz dissous. Cependant, la volatilisation est peu voire non efficace pour les polluants pharmaceutiques, généralement peu volatils [52].

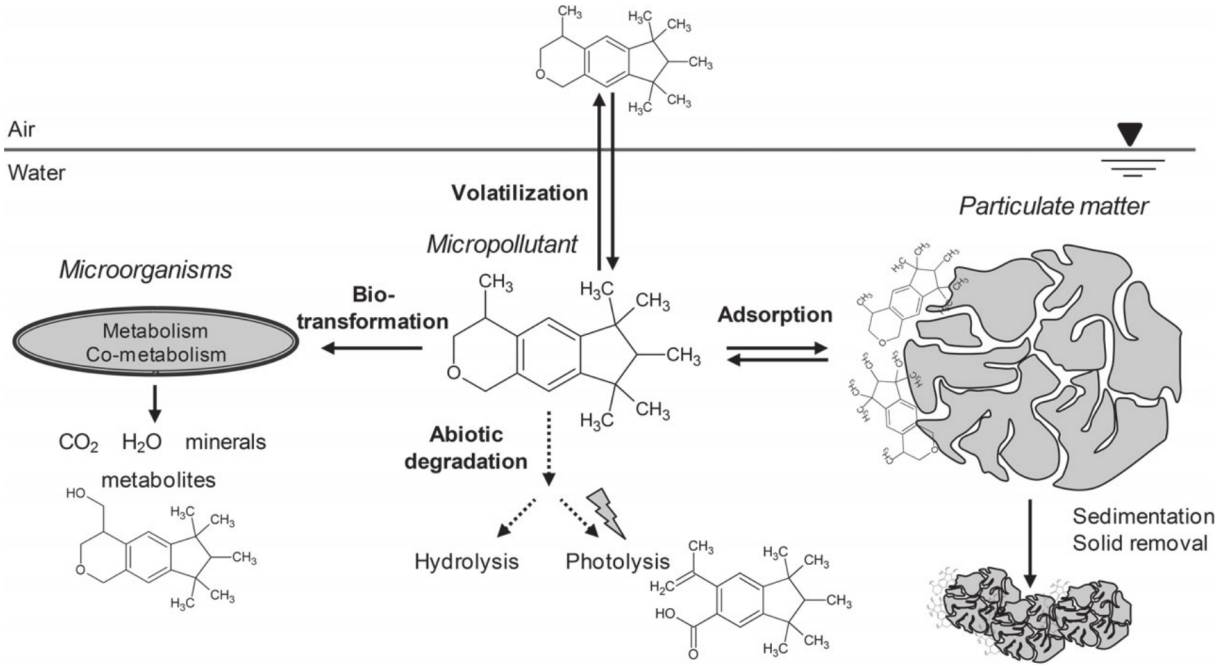


FIGURE 1.1 – Principaux mécanismes d'élimination des micropolluants dans les STEPs conventionnelles [1].

La biodégradation ou biotransformation implique d'utiliser le polluant comme support de croissance [53] ou de le transformer pour effectuer des réactions enzymatiques pendant la croissance des micro-organismes. Ainsi, la matière organique en suspension est dégradée par des bactéries, elles-mêmes consommées par des micro-organismes. L'objectif est de minéraliser complètement les polluants en CO_2 et H_2O, mais cela peut conduire à une minéralisation partielle avec formation de métabolites dont la nature et les réactions mises en œuvre ne sont pas encore bien établies. Par ailleurs, toute minéralisation partielle soulève la problématique de toxicité des métabolites et sous-produits formés, parfois supérieure à celle des micropolluants présents initialement.

Le traitement abiotique implique la dégradation du polluant en utilisant des procédés tels que l'hydrolyse ou la photolyse. Une synthèse de ces méthodes est présentée dans la Figure 1.1.

Il existe par ailleurs d'autres moyens plus efficaces pour éliminer une grande variété de polluants et diminuer les coûts énergétiques pendant le traitement, à savoir l'ozonation [54, 55]. L'ozonation est une technique d'oxydation des micropolluants entraînant leur transformation et leur minéralisation, bien que souvent partielle.
Une étude réalisée a montré que l'ozonation, couplée à l'adsorption sur carbone activé (PAC), et à l'ultrafiltration (UF), donnent des résultats très satisfaisants avec des taux d'abattements des micropolluants qui peuvent atteindre 100% dans des STEPs en Suisse, pays pionnier dans le traitement des dérivés pharmaceutiques (Figure 1.2), avec des coûts de production modérés [56]. L'adsorption sur carbones activés présente l'avantage de ne pas générer de sous-produits, à la différence de l'ozonation ou autres procédés

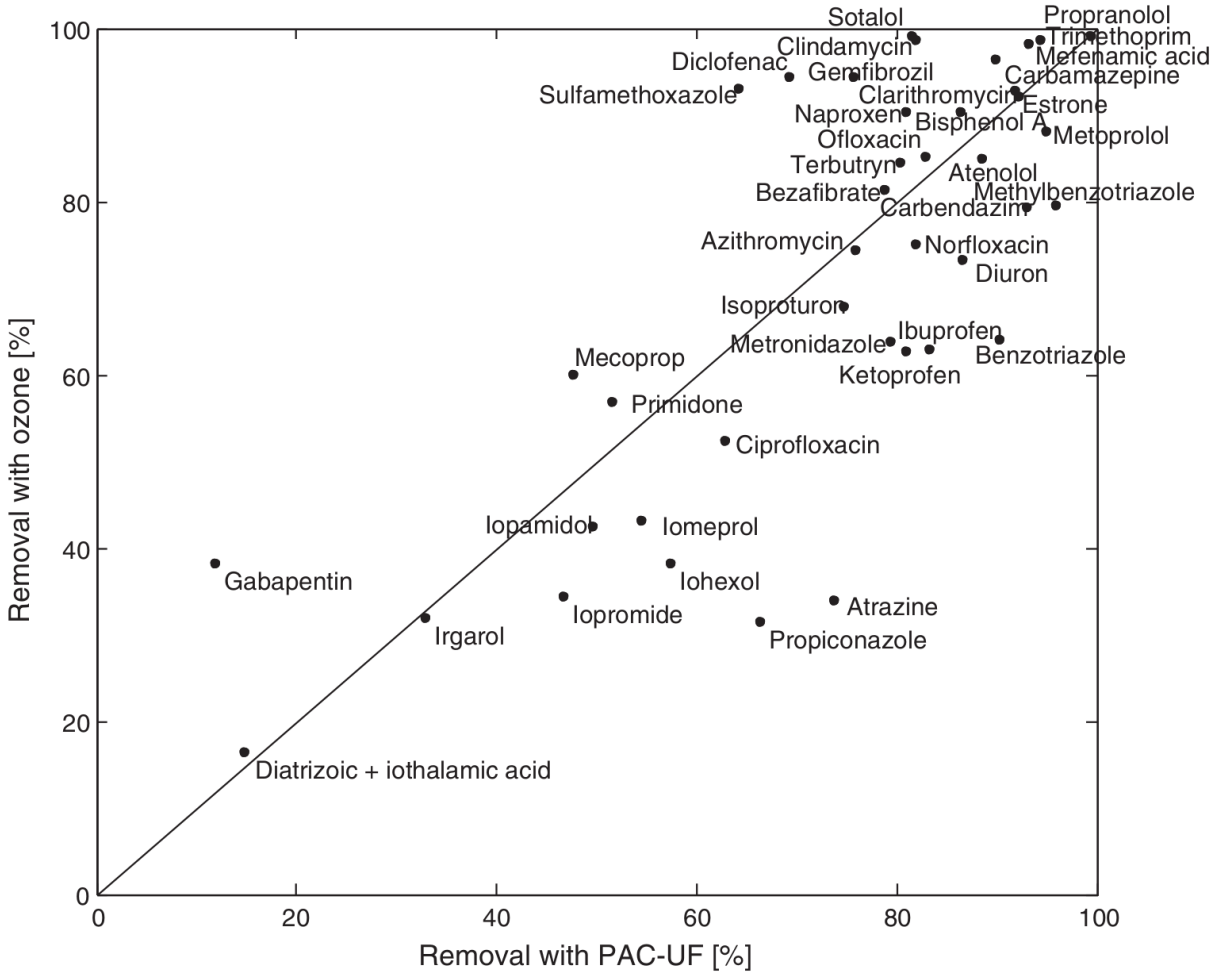


FIGURE 1.2 – Comparaison de l'élimination moyenne de 40 micropolluants avec le traitement PCA-UF (dose de PAC 10-20 $mg.L^{-1}$, médiane 12 $mg.L^{-1}$), ou l'ozonation (dose de O_3 2.3-9.1 $mg.L^{-1}$, médiane 5.9 mg $mg.L^{-1}$ pendant une année d'exploitation (3 à 28 analyses selon la substance).

d'oxydation avancée et des coûts de traitement bien moins élevés. Nous aborderons ensuite l'intérêt des carbones adsorbants dans les mécanismes d'adsorption.

Chapitre 2

Intérêt des carbones adsorbants

2.1 Texture microporeuse

L'organisation atomique d'un carbone adsorbant est le résultat de la réaction d'un précurseur organique (de synthèse ou biosourcé) sous l'action de la température et d'un agent chimique. La température a pour effet de former des domaines polyaromatiques susceptibles de s'empiler, avec comme résultat de l'hybridation sp^2 des liaisons C−C. Cependant en comparaison de l'évolution structurale d'un carbone graphitable qui est montrée sur la Figure 2.1 et qui résulte également d'une hybridation sp^2 des orbitales moléculaires , pour un CA, les températures de carbonisation ne dépassent pas 900°C et la réaction avec un oxydant permet d'éliminer des atomes de carbone et donc de développer la porosité. La composition chimique et l'arrangement atomique qui en résultent met en évidence la présence de liaison sp^2 mais aussi sp^3 et sp.

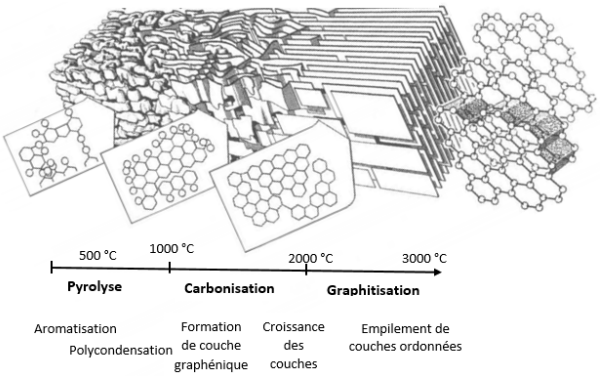


FIGURE 2.1 – Évolution de la structure d'un carbone graphitable lors d'un traitement thermique[2].

De ce fait, d'un point de vue de l'organisation atomique, les carbones adsorbants sont considérés comme des carbones désordonnés dans la mesure où les domaines polyaromatiques (feuillet) ont une extension limitée dans le plan à environ 1-2 nm [57] et un faible degré d'arrangement mutuel, c'est-à-dire limité à des empilements de moins de 10 feuillets. Ce désordre à l'échelle atomique est à l'origine d'une porosité à l'échelle nanoscopique et donc d'une surface interne très développée ($>$1000 $m^2.g^{-1}$).

Il est à noter que bien que la porosité soit de taille nanométrique, la classification en taille des pores qui fait référence est celle préconisée par l'IUPAC depuis 1994 [31] qui distingue les micropores/mésopores/ macropores. Cette classification est utilisée dans la communauté scientifique de l'adsorption et des carbones poreux. Le domaine des micropores est aussi souvent divisé en ultramicropores et supermicropores. Le Tableau 2.1 présente cette classification.

TABLEAU 2.1 – Classification des pores par taille selon le classification actuelle de l'IUPAC [31]

MICROPORES		**MÉSOPORES**	**MACROPORES**
Ultra	**Super**	–	–
< 0.7 nm	> 0.7 nm	2 nm – 50 nm	> 50 nm

Néanmoins, les carbones adsorbants étant préparés par traitements thermochimiques de précurseurs organiques, il existe des différences notables d'organisation et de chimie de surface et donc des propriétés d'adsorption selon le choix précurseur/traitement réalisé [2].

2.2 Chimie de surface

La microporosité constitue le principal facteur expliquant la grande capacité d'adsorption des carbones adsorbants, tels que le carbone activé (CA). Toutefois, la composition chimique intervient également de manière déterminante dans les phénomènes d'adsorption. Le CA contient généralement une proportion notable d'hétéroatomes, notamment l'oxygène et l'hydrogène liés à la structure carbonée, ainsi que divers constituants minéraux formant les cendres après calcination [3].

Les groupes oxygénés de surface sont particulièrement influents sur les propriétés physico-chimiques et sur le comportement à l'adsorption. Leur rôle majeur a d'ailleurs suscité un grand intérêt au cours des dernières décennies [58].

Au bord des plans carbonés, là où les liaisons s'interrompent, les atomes de carbone insaturés constituent des sites riches en électrons non appariés, fortement réactifs et qui interviennent directement dans la chimisorption de l'oxygène. Lorsqu'un carbone préalablement dégazé est exposé à l'oxygène moléculaire, ce dernier peut être adsorbé de façon réversible (physisorption) ou irréversible (chimisorption), selon les conditions. La température joue aussi un rôle clé car plus elle est élevée, plus la chimisorption domine, favorisant la dissociation des molécules d'oxygène et leur réaction avec les atomes de carbone pour former divers composés oxygénés de surface.

Ces complexes oxygène-carbone peuvent aussi résulter de réactions avec d'autres agents oxydants, gazeux (ozone, protoxyde d'azote, monoxyde ou dioxyde de carbone, etc.) ou en solution (acide nitrique, hypochlorite de sodium, peroxyde d'hydrogène, etc.) [3]. De telles réactions permettent de modifier à la fois la nature et la concentration des groupes oxygénés présents en surface.

Bien que la structure exacte de ces entités oxygénées ne soit pas encore totalement élucidée, de nombreuses études expérimentales convergent vers l'existence de plusieurs types de groupes fonctionnels, comme illustré à la Figure 2.2. La présence et la quantité de ces fonctions confèrent aux carbones activés un comportement acido-basique plus ou moins marqué, caractérisé par leur pH de charge nulle.

2.3 Rôle du couple précurseur/procédé

Les carbones adsorbants plus particulièrement microporeux sont une classe de matériaux très importante, dont le plus connu est le CA en raison de sa large gamme d'applications et de la grande production annuelle mondiale d'environ 2.1 millions de tonnes en 2018 https://wcponline.com/2013/06/03/activated-carbon-2013-market-update-carbon-convolution/. Les CA sont utilisés pour les processus d'adsorption en phase gazeuse et liquide car ils ont de grandes surfaces internes qui résultent du processus d'activation dont l'efficacité repose sur le matériau précurseur et le procédé d'activation associé.

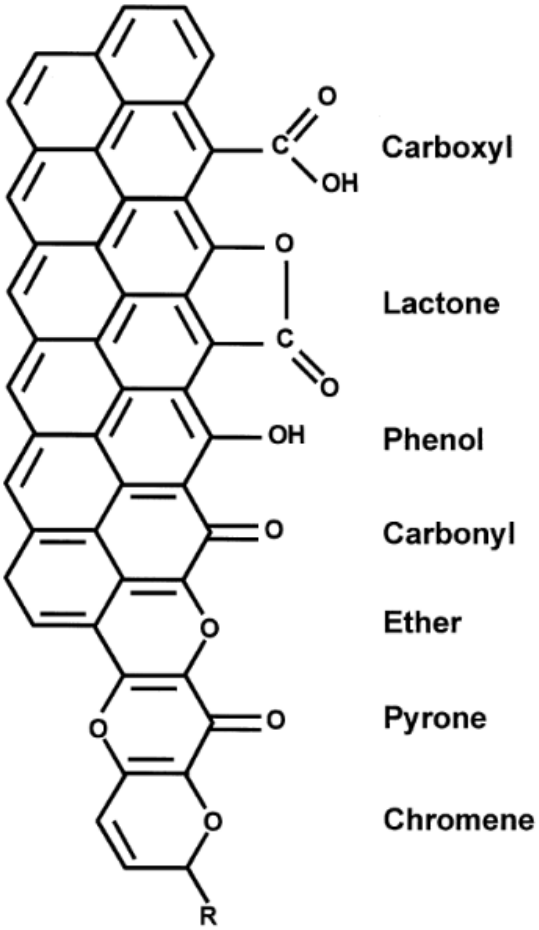


FIGURE 2.2 – Exemples de groupes fonctionnels d'oxygène sur des surfaces carbonées [2, 3].

2.3.1 Matériaux précurseurs

Les matières premières utilisées pour fabriquer du CA sont généralement des matériaux riches en carbone. Ces matériaux peuvent être :

1. **d'origine fossile** : le charbon bitumineux, la lignine, l'anthracite et la tourbe.
2. **biosourcées** : Coques de noix de coco, noyaux des fruits (datte, olive, etc...).
3. **issus de la biomasse** : les déchets végétaux et les résidus agricoles.
4. **issus de précurseurs industriels :** résines organiques ou déchets industriels.

2.3.2 Modes de préparation

L'objectif des procédés d'élaboration/activation est de produire des carbones activés possédant une grande surface spécifique et un volume poreux élevé. Il existe deux méthodes pour activer les carbones, à savoir l'activation physique et l'activation chimique.
L'activation physique comprend deux étapes à savoir :

1. **La pyrolyse** consiste à traiter thermiquement la matière première sous des gaz inertes tels que le N_2 et le CO_2 à des températures comprises entre 700°C et 800°C pour éliminer les hétéroatomes et former des réseaux polyaromatiques.

2. **L'activation** se produit lorsqu'on expose le matériau pyrolysé à des températures comprises entre 800°C et 1000°C , sous un flux de gaz activant qui peut être soit du CO_2 ou soit de la vapeur d'eau. Rodríguez et al. [59] ont testé la préparation de CA en utilisant de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone à partir de noyaux d'olives. Les résultats montrent que le CO_2 produit augmente la microporosité, tandis que la vapeur d'eau entraîne l'élargissement des pores. Cela met en évidence le rôle des agents d'activation dans le contrôle du développement de la porosité du CA. La dernière étape consiste à ouvrir les pores fermés pour augmenter la surface spécifique et le volume poreux du carbone.

L'activation chimique est réalisée en une seule étape et consiste à imprégner le matériau brut avec un produit chimique appelé agent d'activation chimique (H_3PO_4, KOH, $ZnCl_2$, H_2O_2 et etc.), avant la carbonisation qui se déroule à des températures comprises entre 400 et 750 °C. Après cette étape, le CA est lavé avec un solvant tel que l'eau, l'alcool et l'acide afin d'éliminer les impuretés. L'agent chimique agit par exfoliation des plans aromatiques empilés puis oxydation en ouvrant des pores et éliminant certains composés volatils. Ainsi, l'efficacité de génération des pores est liée à l'agent chimique utilisé lors de l'imprégnation. Le Tableau 2.2 montre comment les agents chimiques et la température influent sur les propriétés texturales des carbones activés chimiquement.

TABLEAU 2.2 – Effet des conditions d'activation chimique sur les propriétés adsorbantes de divers CAs [32]

Précurseur	**Agent**	**t (h)**	**T (°C)**	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	V_t ($cm^3.g^{-1}$)	**Réf.**
Noyaux de dattes	H_3PO_4	1.2	450	952	1.380	[60]
Écorce d'eucalyptus	H_3PO_4	1	500	1239	1.109	[61]
Racines de vétiver	H_3PO_4	1	600	1272	1.190	[62]
Marc de café	H_3PO_4	1	450	925	0.718	[63]
Noyaux de pêche	H_3PO_4	2	500	1393	0.689	[64]
Tourteau de coton	H_3PO_4	1.5	450	584	0.298	[65]
Bambou	H_3PO_4	1	600	1335	0.625	[66]
Paille de riz	H_3PO_4	2	450	522	0.550	[67]
Résidus de café	H_3PO_4	1	600	1003	0.618	[68]
Cônes de pin	H_3PO_4	1	500	1094	1.096	[69]
Mesquite persan	H_3PO_4	2	600	1243	0.651	[70]
Goyave	H_3PO_4	1	600	471.3	0.31	[71]
Écorce de citron	H_3PO_4	1	500	1158		[72]
Noyaux de dattes	H_3PO_4	1	500	502.2	0.72	[73]
Coques de noix	H_3PO_4	1.12	500	789	0.304	[74]
Écorce de pomelo	H_3PO_4	1	450	1252	1.33	[75]
Pelures de pommes de terre usagées	H_3PO_4	2	600	1041.43	2.960	[76]
Activés avec K_2CO_3						
Cendres de balle de riz	K_2CO_3	1.5	1000	1713	1.785	[77]
Coques de mangoustan	K_2CO_3	2	900	1123	0.560	[78]
Bambou	K_2CO_3	0.5	750	2237	1.23	[79]
Pin	K_2CO_3	2	800	1509	0.66	[80]
Pin	K_2CO_3	2	800	945	0.40	[80]
Gousses de haricots	K_2CO_3	1	700	1580	0.809	[81]
Déchets de liège	K_2CO_3	1	700	891	0.42	[82]
Déchets d'abricot	K_2CO_3	1	900	1214	0.703	[83]
Déchets de sisal	K_2CO_3	1	700	1038	0.49	[84]
Noyaux de pêche	K_2CO_3	1	700	866	0.385	[85]
Résidus de gazéification du pin	K_2CO_3	1	900	1171	0.45	[80]

Suite à la page suivante

Précurseur	**Agent**	**t (h)**	**T (°C)**	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	V_t ($cm^3.g^{-1}$)	**Réf.**
Activés avec KOH						
Moelle de canne	KOH	1	780	2207	1.290	[86]
Paille de riz	KOH	1	800	1554	0.930	[87]
Char de pyrolyse de pneus	KOH	1	750	700	1.099	[88]
Spartina alterniflora	KOH	1.5	450	2825	1.374	[89]
Bambou	KOH	2	850	1896	1.109	[90]
Liqueur noire de lignine	KOH	1	750	2943	1.901	[91]
Régimes de fruits de palmier à huile	KOH	1.9	814	1141	0.6	[92]
Coques de noix de coco	KOH	2	850	1026	0.576	[93]
Bois	KOH	2	700	1255	0.596	[94]
Tiges de maïs	KOH	1	700	1414	0.725	[95]
Glucose	KOH	3	800	1612	0.86	[96]
Déchets de cocons de vers à soie	KOH	3	800	2797	1.735	[97]
Coke de pétrole	KOH	1	800	2940	1.658	[98]
Écorce de grenade	KOH	0.5	700	941.02	0.470	[99]
Écorce de pomelo	KOH	2.5	800	1892.10	1.095	[100]
Bois de sapin	KOH	1	780	2179	1.24	[101]
Tourteau de dattes	KOH	1.5	750	2632.5	1.239	[102]
Activés avec NaOH						
Coques de noix de coco	NaOH	1.5	700	2825	1.498	[103]
Graines de goyave	NaOH	1.5	750	2573.6	1.260	[104]
Noyaux de prune	NaOH	1	780	1887	1.049	[105]
Coques de noix de macadamia	NaOH	1.5	700	1524	0.826	[106]
Thé rejeté en usine	NaOH	1	800	368.2	0.21	[107]
Rotin	NaOH	1	600	1135	0.61	[108]
Fibres de linters de coton	NaOH	1	550	2143	0.948	[109]
Tourteau de dattes	NaOH	1.5	650	2025.9	0.932	[110]
Activés avec $ZnCl_2$						
Coques de graines de thé	$ZnCl_2$	1	500	1530	0.783	[91]
Noyaux de dattes	$ZnCl_2$	1.2	500	1045	0.641	[111]
Posidonia oceanica	$ZnCl_2$	2	600	1483	1.022	[112]
Déchets d'abricot	$ZnCl_2$	1	500	1060	0.790	[113]
Biochar de carthame	$ZnCl_2$	1	900	801	0.393	[114]
Résidus de pommes de terre	$ZnCl_2$	1	600	1357	1.065	[115]
Bagasse de betterave sucrière	$ZnCl_2$	1.5	700	1826	0.966	[116]
Résidus de café	$ZnCl_2$	1	600	889	0.765	[68]
Déchets de transformation de tomate	$ZnCl_2$	1	600	1093	1.569	[117]
Sarments de vigne	$ZnCl_2$	2	700	1689	0.842	[118]
Noyaux d'argousier	$ZnCl_2$	3	550	829		[119]
Coques de noix	$ZnCl_2$	1	600	2869	1.96	[120]
Enteromorpha prolifera	$ZnCl_2$	1	500	1688	1.04	[121]
Coques de noix de cajou	$ZnCl_2$	2	400	1100	0.565	[122]
Boues d'épuration	$ZnCl_2$	1	600	172	0.193	[123]

2.3.3 Comparaison des deux techniques d'activation

L'orientation entre l'activation chimique et l'activation physique repose sur les besoins spécifiques de l'application visée, la consommation d'énergie, le type de matériau précurseur et la gestion environnementale. L'activation chimique est adaptée dans des applications ou le contrôle de la porosité est nécessaire (médical, alimentaire)

tandis que l'activation physique est très adaptée dans des applications industrielles à grande échelle (purification de l'eau ou de gaz). De plus, l'activation chimique est très appropriée pour les matériaux précurseurs avec un taux de carbone très faible, mais demande une gestion très rigoureuse des étapes de lavage des matériaux activés et des déchets chimiques générés [2]. En conséquence, l'activation physique est la méthode la moins polluante, mais elle a un coût énergétique plus élevé. Cependant, l'activation chimique montre des rendements plus élevés que l'activation physique, ce dernier donnant lieu à un processus d'oxydation provoquant une perte de matière plus élevée [124].

Les carbones activés se présentent sous différentes formes et tailles en fonction des applications industrielles. Calgon Carbon Corporation, l'un des leaders dans la fabrication des CAs, déclare que plus de 100 types de CA sont disponibles sur le marché mondial. Ils sont regroupés en quatre catégories : les carbones activés granulaires (CAG), les poudres de carbones activés (PAC), les carbones activés extrudés (CAE) et les fibres de carbones activées (FCA) qui sont transformées en tissu (TCA). Les trois premiers sont regroupés en général dans la famille des charbons activés. Le Tableau 2.3 indique les tailles de chacune obtenus par activation par activation chimique.

TABLEAU 2.3 – Carbones adsorbants : Principales formes des produits commercialisés (Roskill, R. I. Services, Ed.Activated Carbon Global Industry, Markets Outlook, 10 ed., 2017 https://www.abebooks.com/9780862145903/Activated-Carbon-Global-Industry-Markets-0862145902/plp) [33]

Forme	Taille
PAC	< 180 μm
CAG	200–5000 μm
CAE	800–5000 μm
FCA	3–100 mm d'épaisseur jusqu'à 1000 mm de largeur

2.4 Adsorption de micropolluants organiques sur carbone adsorbant en milieu aqueux

Les mécanismes d'adsorption sur carbone activé sont complexes, et afin d'améliorer les procédés d'adsorption il est primordial de déterminer les propriétés de surface et la porosité de l'adsorbant carboné, paramètres qui jouent un rôle crucial dans l'éfficacité d'élimination. Ainsi, Il est nécessaire d'étudier la cinétique d'adsorption et d'établir les isothermes d'adsorption afin de déterminer les quantités maximales adsorbées.

2.4.1 Rôle des propriétés de surface

L'adsorption des micropolluants organiques par les carbones adsorbants résulte d'une interaction complexe multifactorielle, qui dépend des caractéristiques physicochimiques des molécules ciblées, des propriétés de surface et de la quantité et de la taille des pores du matériau. La polarité, l'état d'ionisation des micropolluants conditionnent leur affinité pour l'adsorbant, tandis que la taille moléculaire de l'adsorbât conjuguée à la porosité, la chimie de surface et la composition du carbone déterminent l'accessibilité et la nature des sites impliqués lors de l'adsorption. Le choix de l'adsorbant qui favorisera l'adsorption en termes de cinétique et de quantité adsorbée implique une caractérisation fine des propriétés physico-chimiques et texturales de l'adsorbant et de la molécule ciblée.

Texture poreuse

La texture poreuse des carbones adsorbants est généralement amorphe et hétérogène, ce qui se traduit par une large distribution de tailles et de formes de pores. Ils sont connus pour avoir une grande surface spécifique qui se situe entre 500 et 4320 $m^2.g^{-1}$ [125]. La porosité est dominée par des micropores internes, reliés à la surface par des mésopores jouant un rôle clé dans le transport des molécules. Lorsque les dimensions des pores deviennent comparables à celles des micropolluants, des limitations diffusionnelles et des effets de confinement peuvent apparaître, influençant significativement la cinétique d'adsorption sans nécessairement modifier la thermodynamique. Pour une adsorption optimale, selon Mestre et al., la taille des pores doit être comprise entre 1,3 et 1,8 fois celle de la molécule, en l'occurrence l'ibuprofène [126].

Charge de surface

La charge de surface constitue un autre paramètre déterminant, en particulier pour l'adsorption des espèces ionisées. Elle provient principalement de la dissociation de groupes fonctionnels à caractère acide ou basique (–COO, -OH, -H, =NH), présents à la surface du carbone adsorbant [127]. Cette charge varie avec le pH et la composition ionique du milieu, et conditionne l'intensité des interactions électrostatiques attractives ou répulsives avec les micropolluants. L'analyse de ces effets requiert une prise en compte simultanée de l'état de surface du CA (pH_{PZC}) [1] et du comportement acido-basique des composés organiques et de leur spéciation en fonction du pH.

Composition chimique élémentaire

La composition élémentaire du carbone adsorbant, notamment son degré d'aromaticité et sa polarité, influence fortement les mécanismes d'adsorption. Le ratio hydrogène/carbone (H/C) est utilisé pour représenter indirectement l'aromaticité. Une faible valeur indique une teneur élevée en carbone organique et une aromaticité élevée [5]. Une structure riche en domaines aromatiques favorise les interactions π et donc l'adsorption de composés hydrophobes ou aromatiques, tandis qu'une surface plus polaire, enrichie en groupes fonctionnels oxygénés (−OH, −COOH) (Figure 2.2), présente une affinité accrue pour les molécules polaires ou ioniques. La proportion de groupes fonctionnels polaires peut être représentée indirectement en utilisant l'indice oxygène + azote/carbone ((O + N)/C) [129]. Ces propriétés évoluent avec l'augmentation de la température de pyrolyse, qui induit une condensation progressive de la matrice carbonée et une diminution relative des structures aliphatiques (Figure 2.1). Les traitements appliqués après la pyrolyse (activation chimique) permettent aussi d'ajuster la densité et la nature de ces groupes de surface capables de participer à des liaisons hydrogène et/ou électrostatiques pouvant améliorer l'affinité du carbone adsorbant par les molécules polaires.

Teneur en cendres

La fraction minérale, souvent désignée comme la teneur en cendres, contribue également aux propriétés de surface des carbones adsorbants. Une teneur élevée en phases minérales est généralement associée à une polarité de surface accrue et à une modification de la porosité accessible. La réduction de cette fraction peut, au contraire, rendre plus disponibles les domaines carbonés non polaires, renforçant ainsi l'adsorption de polluants à caractère hydrophobe [130, 131].

En résumé, la porosité, la charge de surface, la composition organique et minérale ainsi que la fonctionnalisation de surface des carbones adsorbants contrôlent conjointement les mécanismes d'interaction, les limitations cinétiques et les équilibres d'adsorption en phase aqueuse des micropolluants.

2.4.2 Cinétique d'adsorption

L'adsorption d'un adsorbat sur un carbone activé (CA) peut être décrite comme un processus combinant un transfert de masse et des interactions de surface entre les deux phases. En conséquence, plusieurs modèles mathématiques ont été proposés [132]. Ils se répartissent généralement en deux grandes catégories : les modèles réactionnels et les modèles diffusionnels.

Modèle diffusionnel

Dans un modèle d'adsorption de type diffusionnel, le processus est classiquement décomposé en quatre étapes (Figure 2.3) :

1. la diffusion du micropolluant dans la phase liquide ;
2. la diffusion à travers le film liquide entourant la particule de CA ;
3. la diffusion à l'intérieur des pores du CA ;
4. l'adsorption finale de la molécule sur un site actif du CA.

1. Le pH qui détermine la charge neutre de la surface du carbone ; pH en dessous duquel la surface du carbone est chargée positivement facilitant l'adsorption des anions. Au-dessus du quel, la surface est chargée négativement, ce qui facilite une adsorption des cations [128].

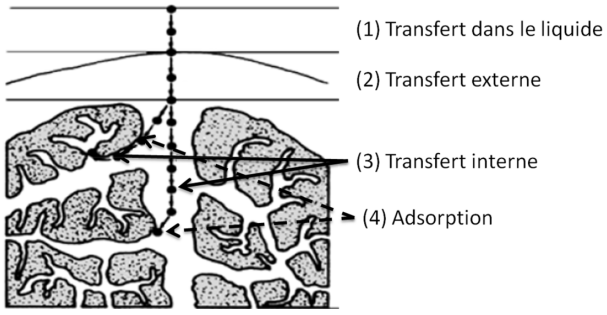


FIGURE 2.3 – Étapes lors du processus d'adsorption de type diffusionnel [4].

La diffusion est souvent décrite à l'aide de systèmes d'équations différentielles partielles paraboliques, tels que les équations de Fick, couplées à des termes cinétiques représentant les vitesses de réaction [133]. Le modèle de diffusion homogène permet notamment de décrire l'évolution de Q (la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant) en fonction du temps et de la position, comme illustré par l'équation [134] :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial Q}{\partial r}\right) \tag{2.1}$$

où D_s ($m^2.s^{-1}$) représente le coefficient effectif de diffusion en surface, supposé constant pour la particule, et r la distance radiale depuis le centre de la particule adsorbante.

Plusieurs variantes spécialisées de modèles de diffusion ont été développées, notamment :

— le modèle de diffusion en surface homogène (HSDM) [135], qui ne considère que la diffusion en surface ;
— le modèle de diffusion dans les pores (PDM) [136–138], qui ne prend en compte que la diffusion au sein des micropores et mésopores.

Modèle réactionnel

Dans le modèle réactionnel, l'adhésion de l'adsorbat aux sites actifs de la surface solide constitue l'étape limitante du processus. Cette étape contrôle alors le taux global d'adsorption. Par conséquent, les modèles cinétiques dominés par la réaction se focalisent exclusivement sur cette dernière phase du mécanisme, en supposant que la diffusion n'a qu'un impact négligeable [5].

Ce type d'approche est particulièrement adapté lorsque l'adsorption implique une interaction forte entre l'adsorbat et la surface, notamment par échange d'ions, ou par formation de liaisons covalentes ou ioniques [139]. Les deux modèles réactionnels les plus connus sont le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre.

Le modèle du pseudo-premier ordre est donné par l'Équation (2.2) :

$$Q(t) = Q_e\left(1 - e^{-K_1 t}\right) \tag{2.2}$$

où Q_e et Q(t) sont les quantités adsorbées à l'équilibre et à un temps donné (en $mmol.g^{-1}$), K_1 est la constante du pseudo-premier ordre (en $jour^{-1}$), et t est le temps en jours.

Le modèle du pseudo-second ordre, couramment utilisé pour décrire les processus de chimisorption, est donné par l'Équation (2.3) :

$$Q(t) = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + Q_e K_2 t} \tag{2.3}$$

où K_2 est la constante de taux du pseudo-second ordre (en $g.jour^{-1}.mmol^{-1}$), et t le temps en jour.

Les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre sont les plus couramment utilisés pour décrire l'adsorption. Toutefois, l'interprétation du modèle de pseudo-second ordre reste sujette à débat, car il est souvent associé à des mécanismes de chimisorption.

2.4.3 Mécanismes d'adsorption des micropolluants sur les carbones adsorbants

Dans le contexte de l'adsorption sur les carbones poreux, le mécanisme d'adsorption fait référence aux interactions responsables de l'attachement effectif du micropolluant à la surface solide, indépendamment des phénomènes de transport ou de diffusion. Ce processus est spontané et thermodynamiquement favorable, comme en témoigne la diminution de l'énergie libre de Gibbs ($\Delta G^\circ < 0$) associée à l'adsorption. La force motrice résulte de la contribution combinée de plusieurs interactions physico-chimiques (Figure 2.4) détaillées ci-après, dont la somme détermine l'énergie libre totale d'adsorption [140]. Les principaux mécanismes impliqués comprennent des interactions covalentes et non covalentes.

Interaction covalente

La chimisorption par liaison covalente, correspond à un attachement irréversible par partage de paires d'électrons et présente une énergie comprise entre 100 et 400 kJ.mol^{-1} [141] qui est nettement supérieure à celle des interactions non covalentes. Ces dernières, regroupées sous le terme de physisorption, dominent généralement l'adsorption des micropolluants organiques sur les carbones adsorbants [142, 143].

Interaction coulombienne

Parmi les interactions non covalentes, les interactions coulombiennes jouent un rôle important lorsque l'adsorbat et la surface du carbone portent des charges sous forme de fonctions ionisées. En milieu aqueux, l'ionisation des groupes fonctionnels présents sur le micropolluant et sur le carbone adsorbant est contrôlée par des paramètres tels que le pH et la force ionique [5]. Cette dépendance est généralement décrite à partir des valeurs de pKa des espèces concernées et de la valeur du pH_{PZC} du CA.

Liaison Hydrogène

Les liaisons hydrogène constituent un autre mécanisme majeur d'adsorption. Elles s'établissent entre des atomes donneurs possédant des doublets non liants (O,N, S, F, Cl) et des protons accepteurs d'électron rencontrès dans des groupes tels que -OH, -COOH ou -NH_2. Ces derniers sont présents à la fois sur les molécules organiques et à la surface du carbone adsorbant. Ces interactions, bien que plus faibles que les liaisons covalentes, peuvent contribuer de manière significative à l'affinité adsorbat–adsorbant.

Interaction π

Les interactions π, incluant les interactions $\pi - \pi$, sont particulièrement pertinentes pour l'adsorption de composés aromatiques. Les systèmes π riches en électrons, associés aux structures aromatiques du carbone adsorbant (hybridation sp^2), peuvent interagir avec des molécules organiques polaires, des cations ou d'autres systèmes aromatiques (ofloxacine) ayant des propriétés de receveur d'électrons π. De la même manière les composés organiques ayant des propriétés de donneur d'électrons π peuvent également être attirés vers des régions appauvries en électrons sur le CA, dans des zones aromatiques étendues, éloignées des bords de plan [144]. L'augmentation du degré d'aromaticité du carbone adsorbant, notamment à la suite de traitements thermiques à haute température, tend à renforcer ces interactions au détriment des interactions dipolaires classiques.

Interaction dipolaire

D'autres interactions dipolaires, telles que les interactions dipôle-dipôle permanents, dipôle-dipôle induits et les forces de dispersion, peuvent également intervenir, en particulier pour les adsorbats comportant des groupes fonctionnels polaires tels que halogénure d'alkyle, éther, nitrile, etc [145, 146]. Toutefois, leur contribution relative diminue généralement avec l'augmentation de l'aromaticité et de la non-polarité de la surface du carbone adsorbant favorisant les interactions π.

Interaction hydrophobe

Enfin, les interactions hydrophobes constituent un mécanisme non spécifique principalement gouverné par des effets entropiques. Elles résultent de la tendance des groupes non polaires à minimiser leur contact avec l'eau et deviennent prépondérantes pour l'adsorption de composés hydrophobes (méthane). Dans ce cas, l'affinité pour les carbones adsorbants est souvent corrélée au coefficient de partage octanol–eau ($\log P$), indicateur de l'hydrophobicité des micropolluants. Si l'interaction hydrophobe est le mécanisme dominant, l'adsorption de composé non polaires sur des matériaux poreux devient proportionnelle aux valeurs de $\log P$ [146].

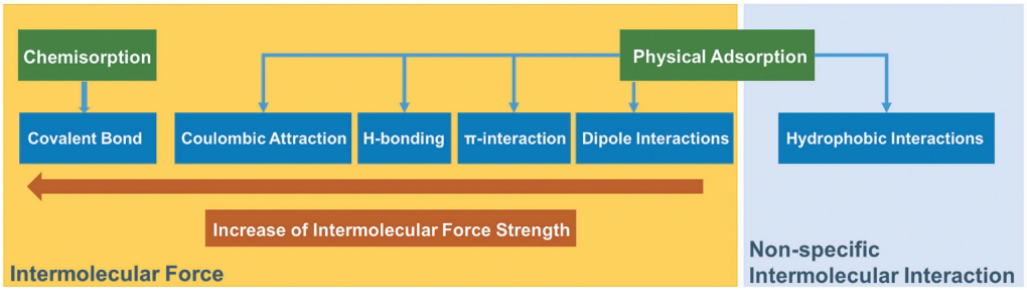


FIGURE 2.4 – Classification des interactions moléculaires mises en jeu lors de l'adsorption [5].

2.4.4 Méthodes quantitatives de caractérisation de l'équilibre d'adsorption

Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente la quantité d'adsorbée (Q) en fonction de la concentration de l'adsorbat (C), à l'équilibre thermodynamique et à température constante. La relation Q = f(C) est définie par l'Équation (2.4), telle qu'introduite par Van Bemmelen (1888) :

$$Q = \frac{V}{m}(Ca_0 - C) + Qa_0 \tag{2.4}$$

Où V (L) est le volume de la solution, m (g) la masse du solide, Ca_0 ($mmol.L^{-1}$) la concentration initiale de l'adsorbat et Qa_0 ($mmol.g^{-1}$) la quantité de soluté initialement retenu dans le solide, qui peut être négligeable. En termes d'équilibre thermodynamique, l'isotherme d'adsorption devrait être identique à celle de désorption. Cependant, les mécanismes réactionnels dans les deux cas peuvent être contrôlés par des temps réactionnels différents (cinétique) ou par des phénomènes physiques différents (thermodynamique).

De nombreux modèles sont proposés pour interpréter le processus d'adsorption. En 1974, Giles et al. [6] ont présenté une modélisation globale des isothermes d'adsorption, avec l'utilisation de quatre principales formes d'isotherme (Figure 2.5).

- L'isotherme "C" : La courbe est une droite linéaire (Figure 2.5(a)). Cela signifie que le rapport entre la concentration du composé restant en solution et adsorbé sur le solide est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est généralement nommé «coefficient de distribution» ou «coefficient de partition» : K_d ou K_p ($L.kg^{-1}$).
- L'isotherme "L" : La courbe est concave et indique que le rapport entre la quantité adsorbée et le restant en solution diminue à mesure que la concentration en solution augmente (Figure 2.5(b)). La courbe atteint un plateau si le solide possède une capacité limite d'adsorption.
- L'isotherme "H" : est un cas particulier de l'isotherme L avec une pente initiale très haute (Figure 2.5(c)). Ceci reflète la forte affinité du soluté pour le solide.
- L'isotherme "S" : la courbe est une sigmoïdale qui possède un point d'inflexion (Figure 2.5(d)) [147]. Il s'agit d'une adsorption où les interactions adsorbat-adsorbant et adsorbat-adsorbat sont impliquées. Ainsi, il est possible d'observer une adsorption coopérative [148] de molécules différentes c'est à dire une complexation. Le point d'inflexion met en évidence la concentration à laquelle l'adsorption surmonte la complexation.

Il existe de nombreux modèles pour décrire ces isothermes d'adsorption en solution qui ont été établis au cours des dernières décennies. D'abord, les modèles de Henry [149], Langmuir [150] et Toth [151] ont été utilisés pour

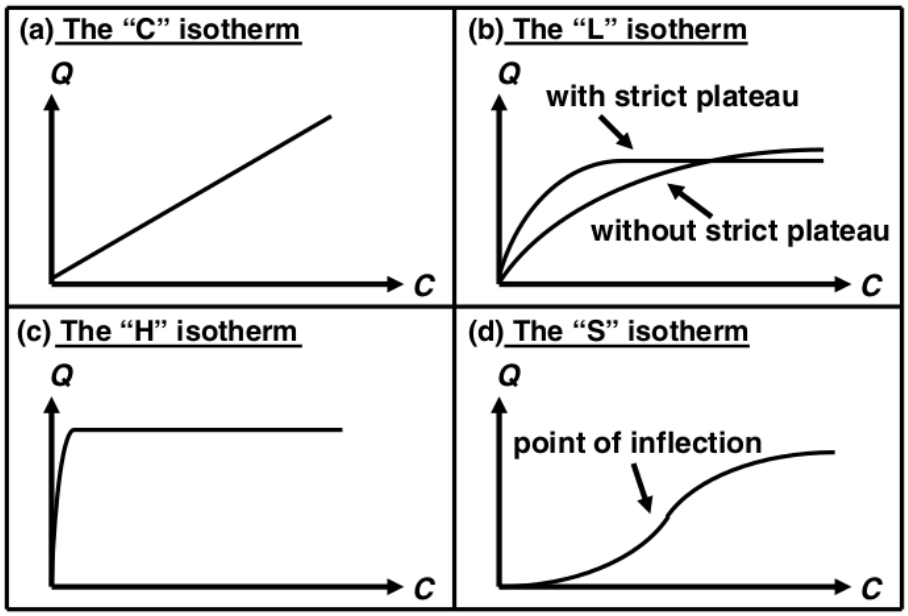


FIGURE 2.5 – Les quatre principaux types d'isothermes [6].

modéliser des isothermes dans la région à faible concentration qui ne fonctionnent plus lorsque la concentration est élevée [152, 153]. Ceci a conduit à l'apparition des modèles proposés par Jaroniec et Marczewksi et Toth [151, 154, 155].

Ils sont précédés par le modèle de Dubinin-Radushkevich qui fonctionne pour la haute pression [156, 157] après l'échec du modèle de Toth à la transition vers la région saturée. Il y a aussi les modèles de Freundlich [158], Sips [159] et Jovanovich [160] qui divisent une surface hétérogène d'un adsorbant en beaucoup de sous-espaces petits et homogènes dans lesquels la distribution énergétique des sites d'adsorption est connue [161] Tableau 2.4. Nous présentons les modèles les plus utilisés pour décrire l'adsorption sur adsorbants carbonés :

-Le **modèle de Langmuir :** Ce modèle suppose que l'adsorption conduit à la formation d'une seule couche avec une molécule par site et où la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption [150]. On suppose que tous les sites sont équivalents et qu'il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées [162, 163]. Ce modèle est caractérisé par deux paramètres d'ajustement : Q_e et Q_m.

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{2.5}$$

Où Q_e représente la capacité d'adsorption (mmol.g^{-1}), Q_m est la capacité d'adsorption maximale (mmol.g^{-1} et K_L est la constante de Langmuir (L.mmol^{-1}). Le paramètre le plus important de l'isotherme de Langmuir est son facteur de séparation de phases R_L, exprimé comme :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{; avec } C_0\text{, la concentration initiale en solution.} \tag{2.6}$$

La valeur de R_L indique si l'adsorption est réversible ($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L = 1$) ou défavorable ($R_L > 1$).

-Le **modèle de Freundlich :** L'isotherme concave ("L" ou "H") est celle qui est la plus couramment observée. Le modèle de Freundlich [158], proposé par Freundlich en 1907, décrit les processus d'adsorption se produisant sur des surfaces hétérogènes. Il est exprimé par l'équation suivante :

$$Q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n_F}} \tag{2.7}$$

Où Q_e (mmol.g^{-1}) est la quantité adsorbée, C_e (g.ml^{-1}) est la concentration à l'équilibre, K_F (mg$^{1-\frac{1}{n_F}}$.l$^{\frac{1}{n_F}}$.g^{-1}) est le coefficient de capacité d'adsorption de Freundlich et n est l'exposant de Freundlich. L'isotherme de Freundlich suppose que les molécules sont distribuées sur la surface selon la distribution de Boltzmann, et que les énergies d'adsorption sont beaucoup plus élevées que l'énergie d'agitation thermique [164], donc il s'applique aux surfaces avec une énergie hétérogène.

-Le **modèle de Langmuir-Freundlich :** Ce modèle prend en compte l'adsorption sur des surfaces hétérogènes [159]. Il décrit la distribution de l'énergie d'adsorption sur la surface hétérogène de l'adsorbant [149]. À faible concentration, ce modèle tend vers le modèle de Freundlich, tandis qu'à forte concentration d'adsorbat, il tend vers le modèle de Langmuir [149]. Il est exprimé comme suit :

$$Q_e = \frac{Q_m \left(K_{LF} C_e\right)^{\frac{1}{n_{LF}}}}{1 + \left(K_{LF} C_e\right)^{\frac{1}{n_{LF}}}} \tag{2.8}$$

Où Q_m est la capacité d'adsorption maximale (mmol.g^{-1}), K_{LF} (l.mmol^{-1}) est la constante d'équilibre pour les solides hétérogènes, et $\frac{1}{n_{LF}}$ est le paramètre d'hétérogénéité, allant de 0 à 1.

-Le **modèle de Temkin :** Il a été proposé pour les gaz et puis il a été modifié pour les liquides [165]. Ce modèle suppose que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec le recouvrement de la surface [166, 167]. L'isotherme de Temkin est exprimée par l'équation :

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \tag{2.9}$$

où R est la constante universelle des gaz, T est la température absolue, b_T est une constante liée à la chaleur d'adsorption, et A_T est une constante d'isotherme de Temkin [168].

-Le **modèle de Redlich-Peterson :** est un modèle d'adsorption empirico-semi-théorique combinant les caractéristiques des modèles de Langmuir et de Freundlich, utilisé lorsque ces derniers ne décrivent pas correctement les données expérimentales [153, 169]. Il ne suppose pas une surface homogène, est applicable sur une large gamme de concentrations et décrit une transition progressive entre adsorption idéale et adsorption sur surface hétérogène. L'isotherme s'exprime sous la forme :

$$Q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^g} \tag{2.10}$$

Où K_R (l.g^{-1}) est une constante liée à la capacité d'adsorption, C_e (mg.l^{-1}) la concentration à l'équilibre, α_R (mg.l^{-1})$^{-g}$ la constante d'interaction adsorbat–adsorbant et g l'exposant d'hétérogénéité compris entre 0 et 1.

-Le **modèle de Sips :** est un modèle d'adsorption hybride combinant l'hypothèse de saturation du modèle de Langmuir et la prise en compte de l'hétérogénéité de surface du modèle de Freundlich. Il décrit correctement l'adsorption sur des surfaces hétérogènes à faible concentration et converge vers le modèle de Langmuir à forte concentration [160]. L'isotherme s'exprime sous la forme :

$$Q_e = \frac{q_{ms} a_s C_e^{\beta_s}}{1 + a_s C_e^{\beta_s}} \tag{2.11}$$

Où q_{ms} (mg.g^{-1}) est la quantité maximale adsorbée, C_e (mg.l^{-1}) la concentration à l'équilibre, a_s (mg.l^{-1})$^{-\beta_s}$ la constante de Sips et β_s sans dimension est le paramètre d'hétérogénéité.

Aspect thermodynamique

La thermodynamique constitue un cadre fondamental pour l'analyse de l'équilibre et des mécanismes d'adsorption, en complément des modèles d'isothermes. Les grandeurs clés sont la variation d'enthalpie (ΔH°), d'entropie (ΔS°) et d'énergie libre de Gibbs ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$), cette dernière étant directement liée à la constante d'équilibre d'adsorption ($K_c = \exp(-\Delta G^\circ / RT)$). Les constantes issues de certains modèles d'isothermes, tels que Langmuir, permettent ainsi d'accéder aux propriétés thermodynamiques du système adsorbant–adsorbat.

Isotherm Model	Linear form	Non-linear form	Plot
One parameter model			
Henry [149]	$q_e = K_{HE} C_e$	–	q_e vs. C_e
Two parameter models			
Langmuir [161]	$\frac{C_e}{q_e} = Q_0 - \frac{q_e}{bC_e}$	$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1+bC_e}$	$\frac{C_e}{q_e}$ Vs Q_0
Freundlich [149, 170]	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\log q_e$ vs. $\log C_e$
Temkin [171]	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$	$\ln q_e$ vs. $\ln C_e$
Flory-Huggins [172]	$\log\left(\frac{\theta}{C_0}\right) = \log K_{FH} + n_{FH} \log(1-\theta)$	$\frac{\theta}{C_0} = K_{FH}(1-\theta)^{n_{FH}}$	$\log\left(\frac{\theta}{C_0}\right)$ vs. $\log(1-\theta)$
Hills [173]	$\log\left(\frac{q_e}{q_{SH}-q_e}\right) = n_H \log C_e - \log K_D$	$q_e = \frac{q_{SH} C_e^H}{K_D + C_e^H}$	$\log\left(\frac{q_e}{q_{SH}-q_e}\right)$ vs. $\log C_e$
Halsey [174, 175]	$\ln q_e = \left(\frac{1}{n_H}\right) \ln K_H - \left(\frac{1}{n_H}\right) \ln C_e$	$q_e = (\ln K_H / \ln C_e)^{1/n_H}$	$\ln q_e$ vs. $\ln C_e$
Jovanovich [160]	$\ln q_e = \ln q_{max} - K_J C_e$	$q_e = q_{max}(1 - e^{-K_J C_e})$	$\ln q_e$ vs. C_e
BET [153, 169]	$\frac{C_e}{q_e(C_0-C_e)} = \frac{1}{q_m C_{BET}} + \frac{(C_{BET}-1)C_e}{q_m C_{BET} C_0}$	$q_e = \frac{q_m C_{BET} C_e}{(C_0-C_e)\left[1+(C_{BET}-1)\left(\frac{C_e}{C_0}\right)\right]}$	$\frac{C_e}{q_e(C_0-C_e)}$ vs. $\frac{C_e}{C_0}$
Three parameter models			
Redlich-Peterson [153, 169]	$\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = g \ln C_e + \ln(\alpha_R)$	$q_e = \frac{K_R C_e}{1+\alpha_R C_e^g}$	$\ln \frac{C_e}{q_e}$ vs. $\ln C_e$
Toth [176]	$\ln\left(\frac{q_e}{K_T}\right) = \ln C_e - \frac{1}{t} \ln(\alpha_T + C_e)$	$q_e = \frac{K_T C_e}{(\alpha_T + C_e^t)^{1/t}}$	$\ln\left(\frac{q_e}{K_T}\right)$ vs. $\ln C_e$
Sips [160]	–	$q_e = \frac{q_{ms} a_s C_e^{\beta_s}}{1+a_s C_e^{\beta_s}}$	–
Khan [177, 178]	–	$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{(1+bC_e^a)}$	–
Four parameter models			
Fritz-Schlunder [179, 180]	–	$q_e = \frac{\ln(K_F C_e)^\beta}{1+K_F C_e^\beta}$	–
Baudu [179, 181]	–	$q_e = \frac{q_m b_0 C_e^{1+x+y}}{1+b_0 C_e^{1+x+y}}$	–
Weber-Van Vliet [182]	–	$C_e = P \frac{1+q_e}{(P_3+q_e)}$	–
Marczewski-Jaroniec [182]	–	$q_e = q_{M_{MJ}} \left(\frac{(K_{MJ} C_e)^{n_{MJ}}}{1+(K_{MJ} C_e)^{n_{MJ}}}\right)^{M_{MJ}/n_{MJ}}$	–
Five parameter model			
Fritz-Schlunder[179, 183]	–	$q_e = \frac{1_m F S_S K_1 C_e^{\alpha_{FS}}}{1+K_2 C_e^{\beta_{FS}}}$	–

TABLEAU 2.4 – Comparaison des modèles isothermes, de leurs formes linéaires et non linéaires.

-La chaleur isostérique d'adsorption (ΔH_{st}) en kJ.mol^{-1} correspond à la chaleur différentielle associée à une capacité d'adsorption donnée à l'équilibre (Q_e). Elle est généralement déterminée à partir d'isothermes mesurées à différentes températures, via la relation de Clausius–Clapeyron (Équation (2.12)) :

$$\Delta H_{st} = R \left[\frac{\partial \ln C_e}{\partial (1/T)}\right]_{Q_e} \tag{2.12}$$

Où R (J.mol^{-1}.K^{-1}) est la constante des gaz parfaits, C_e (J.mol^{-1}.K^{-1}) la concentration d'adsorbat dans la solution à m'équilibre et T (K) est la température.

L'évolution de cette grandeur avec la couverture de surface du CA (Q_e) renseigne sur l'hétérogénéité énergétique des sites d'adsorption : une dépendance marquée traduit la coexistence de sites de différentes affinités (isotherme type Freundlich), tandis qu'une valeur quasi constante est caractéristique de surfaces énergétiquement homogènes (isotherme type Langmuir). Étant donné que la chaleur isostérique est un terme utilisé pour décrire la force des interactions de liaison [184, 185]. Weber et Talapatra [185] ont proposé une relation entre la chaleur isostérique ($q_{st} = \Delta H_{st}$) et l'énergie de liaison (E_b), comme indiqué dans l'Équation (2.13).

$$q_{st} = E_b + 2K_B T \tag{2.13}$$

Où K_B (J.mol^{-1}.K^{-1}) est la constante de Boltzmann et T la température en K.

Cette équation montre que l'énergie de liaison peut être extraite de la chaleur isostérique, qui est dérivée des mesures d'isothermes d'adsorption [185].

-La variation d'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°) en kJ.mol^{-1} peut être estimée à partir de la dépendance de K_c avec la température, en appliquant l'équation de Van't Hoff (équation (2.14)).

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \tag{2.14}$$

Le signe de ΔH° permet de distinguer les processus exothermiques ($\Delta H^\circ < 0$) des processus endothermiques ($\Delta H^\circ > 0$). Bien que l'adsorption sur les matériaux carbonés soit souvent exothermique, des comportements endothermiques peuvent apparaître lorsque les interactions adsorbat-solution ou adsorbant-solution mettent en jeu la formation de liaisons covalentes [186, 187].

-**La variation d'énergie libre de Gibbs (ΔG°)** constitue le critère de spontanéité du processus d'adsorption. Une valeur négative de ΔG° indique une adsorption thermodynamiquement favorable, tandis que son amplitude reflète l'intensité globale des interactions mises en jeu [188]. Dans le cas de l'adsorption physique des micropolluants organiques sur les matériaux carbonés, les valeurs de ΔG° sont généralement modérées, en accord avec des mécanismes dominés par des interactions non covalentes. La séparation des contributions individuelles à l'énergie libre reste toutefois complexe et nécessite des approches de simulation de DM [189] et des modèles thermodynamiques dérivés d'approches expérimentales [144, 190].

Des études thermodynamiques montrent que l'adsorption de polluants organiques sur carbone activé présente des ΔH° de l'ordre de –20 à –50 kJ.mol^{-1} et des $\Delta G^\circ < 0$, confirmant la spontanéité du processus [191–193].

2.4.5 Capacité d'adsorption de différents adsorbants carbonés vis-à-vis de l'ofloxacine

Les carbones adsorbants sont devenus des matériaux clés pour traiter les micro-polluants organiques et les contaminants. Leur texture et leur structure intéressantes, combinées à une charge de surface dépendante du pH, en font d'excellents candidats pour éliminer les molécules organiques des milieux aqueux. Ces polluants organiques proviennent généralement des industries pharmaceutiques, alimentaires et phytosanitaires. Bien qu'ils ne soient présents qu'en quantités négligeables (ng.L^{-1} ou μg.L^{-1}) dans les eaux de surface et souterraines [194], ils nuisent à l'environnement et aux organismes vivants [195]. Parmi ces polluants figurent les fluoroquinolones (FQs), en particulier l'ofloxacine, qui constitue la molécule d'intérêt de ce travail. Sa structure (Figure 2.6) comporte un groupement carboxylique (−COOH) en position 3, une fonction cétone (−C=0) en position 4, un atome de fluor en position 6, augmentant la lipophilie et la puissance antibactérienne, ainsi qu'un groupement pipérazinyle/méthylpipérazinyle (−N(CH$_2$−CH$_2$)$_2$−NH−) en position C-7, conférant à la molécule un caractère amphotère. Elle présente également une structure tricyclique, avec un groupement méthyle attaché au carbone asymétrique en position C-3 du cycle oxazine, à l'origine de sa chiralité intrinsèque [7, 196–198]. Après la consom-

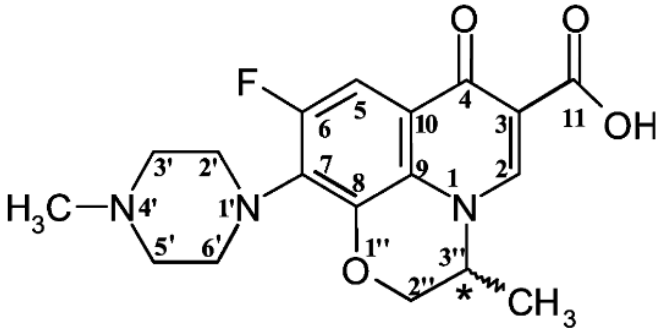


FIGURE 2.6 – Formule de la molécule d'ofloxacine avec la numérotation de l'IUPAC [7].

mation, certaines de ces molécules sont excrétées dans l'urine et les selles, puis pénètrent dans le système de récupération des eaux usées [46]. En conséquence, ces composés persistent dans les eaux de surface et souterraines, car les stations d'épuration classiques ont du mal à les éliminer complètement. Cette persistance contribue non seulement au développement de la résistance bactérienne [47] mais soulève également des inquiétudes quant à leur entrée dans la chaîne alimentaire par accumulation dans les vacuoles des plantes dont le pH interne varie entre 5 et 6 [48]. Compte tenu des dangers que représentent ces polluants dans les eaux usées, il est impératif de développer des méthodes efficaces pour les éliminer de l'écosystème. Plusieurs techniques ont été explorées pour l'élimination de ces produits pharmaceutiques.

L'adsorption sur CA constitue un processus clé pour contrôler le devenir environnemental des fluoroquinolones (FQs). Dans ce contexte, la littérature rapporte de nombreuses études visant à optimiser l'adsorption de l'ofloxacine sur des supports carbonés.

Carbone activé (CA) : l'efficacité du CA est attribuée à sa grande surface et sa structure poreuse, ce qui le

rend très efficace pour l'adsorption. Les CAs peuvent être dérivées de divers déchets agricoles, offrant une option écologique et rentable [199]. Par exemple, le CA dérivé de l'éponge de luffa a une surface spécifique modérée d'environ 834 $m^2.g^{-1}$ et peut adsorber 96% de l'ofloxacine présent à une concentration de 30 $mg.L^{-1}$ [200], avec une quantité maximale adsorbée par cette CA est d'environ 132 $mg.g^{-1}$ [200]. Des CAs préparés à partir de différents de déchets agricoles ont été testés et prouvés efficaces pour l'adsorption de l'ofloxacine [199].

Nanotubes de carbone (SWCNTs) : l'adsorption de l'ofloxacine et de la norfloxacine sur les nanotubes de carbone a été comparée pour évaluer le rôle des propriétés structurales et hydrophobes dans la régulation de leur adsorption [201]. Peng et al ont observé une relation significative entre les coefficients d'adsorption en un seul point et la surface spécifique (très hydrophobe), suggérant que l'hydrophobicité des molécules joue un rôle crucial dans le processus d'adsorption [201].

La Modification des matériaux carbonés peut améliorer leurs capacités d'adsorption selon certains auteurs [202, 203] entrainant l'amélioration de l'adsorption de l'ofloxacine . Par exemple l'oxydation chimique des matériaux carbonés peut inhiber l'adsorption de l'ofloxacine sur le AC mais l'améliorer sur les CNTs [202].

Des recherches récentes portent sur le développement de nouveaux adsorbants à base de carbone avec des capacités d'adsorption et une sélectivité améliorées pour l'ofloxacine [34, 203, 204]. Cela inclut la synthèse de CA dopés à l'azote, à base de lignine et de composites de CA [203, 204]. Les CA à base de lignine ont démontré une performance satisfaisante dans l'adsorption de l'ofloxacine, avec des capacités d'adsorption élevées [204, 205]. Des adsorbants à base de lignine ont été conçus et fabriqués pour étudier l'adsorption sélective de l'ofloxacine [204]. Des composites comme l'hydroxyapatite/AC [2] ont été synthétisés pour l'élimination de l'ofloxacine [207]. La surface poreuse des composites HAP/AC peut atteindre environ 900 $m^2.g^{-1}$, montrant des capacités d'adsorption prometteuses [207]. Le Tableau 2.5 ci-dessous présente les capacités d'adsorption obtenues sur différents carbones adsorbants :

Adsorbent	Adsorption Capacity ($mg.g^{-1}$)	Max Removal Efficiency (%)	Optimum pH	Température (°C)	Method of Determination	Références
Rice husk ash	6.26	-	6	-	Langmuir	[208]
Cross-linked lignin-based	14.9	–	4.5	25	Langmuir	[205]
Carboxymethyl cross-linked lignin	14.9	–	4.5	25	Langmuir	[205]
3D Graphene hydrogel	134.0	–	–	90	Experiment	[209]
Lignin-based adsorbent	–	91.1	7	–	Langmuir	[204]
Monringa oliefera pod husks	–	90.98	5	25	Langmuir	[210]
Carbonized Moringa oleifera pod husks	–	99.84	5.5	25	Langmuir	[210]
Raw cassava stem	–	–	–	–	Langmuir	[211]
Cassava stem activated carbon (AC)	62.11	–	8	55	Langmuir	[211]
NaOH–activated AC	62.89	–	8	55	Langmuir	[211]
$ZnCl_2$–activated AC	58.82	–	8	55	Langmuir	[211]
Reduced graphene oxide-MoS_2 heterostructure	31.0	88	–	25	Langmuir	[212]
Prosopis juliflora activated carbon	14.26	–	8.5	45	Langmuir	[213]
Biomass wastes (rice husks, sawdust, and municipal organic waste)	57.10	96.18	4	25	Langmuir	[214]
HRP-chitosan cross-link with graphene oxide nanocomposite	378.0	98	7	35	Langmuir	[215]
Textile dyeing industrial sludge biochar	21.6	73	7	25	Langmuir	[216]
Calcined Verde-lodo bentonite clay	160.81	99.27*	5.48	55	Langmuir	[217]
Oryza sativa husk ash	0.80	–	8	25	Langmuir	[218]
Fe–Co modified biochar	142.2	–	7	25	Langmuir	[219]
Luffa sponge activated carbon	132.0	96	6	25	Langmuir	[200]
Bamboo biochar	19.82	–	10	25	Langmuir	[79]
Fe/Zn + phosphoric acid sludge biochar	25.4	–	–	25	Freundlich	[220]
Graphene oxide/sodium alginate	3.46	–	7	25	Langmuir	[221]
N-doped AC from rice husk	780	74.3	8	25	Langmuir	[222]
AC from red mombin seed	380	-	7	23	Langmuir	[199]
hydroxyapatite/AC	39.67	99.18	7	37	Langmuir	[207]
Graphene oxide/GO	40.65	83	4	35	Langmuir	[223]

TABLEAU 2.5 – Capacité maximale d'adsorption de l'ofloxacine par différents carbones adsorbants [34].

L'adsorption de l'ofloxacine sur les carbones adsorbants peut être influencée par le pH, la solubilité et la présence de co-adsorbats [201, 224], car le pH de la solution affecte la solubilité et la spéciation de l'ofloxacine [201]. D'après Peng et al., 2012, il a été constaté que les solubilités de la forme cationique et de la forme anionique changent en fonction du pH, ce qui a un impact sur leur adsorption sur les CNTs [201]. La présence d'autres adsorbâts dans la solution peut affecter l'adsorption de l'ofloxacine, comme constaté Wang et al. concernant l'adsorption lors de l'ofloxacine en présence de naphtalène et de bisphénol sur du CA et du graphite [224]. Donc tous ces paramètres impliquent différents mécanismes d'interaction entre le CA et la molécule d'ofloxacine, notamment des interactions hydrophobes, des interactions $\pi - \pi$ et des interactions électrostatiques [34]. Peng et al. ont souligné que l'hydrophobicité joue un rôle important dans l'adsorption de l'ofloxacine sur les nanotubes de carbone, car la nature hydrophobe du carbone favorise l'adsorption de composés organiques comme l'ofloxacine [201]. D'un autre côté, les interactions $\pi - \pi$ entre les cycles aromatiques de l'ofloxacine et la surface du carbone contribuent au processus d'adsorption [34]. De la même manière, les interactions électroniques entre la surface du

2. https://fr.wikipedia.org/wiki/Hydroxyapatite,[206]

carbone adsorbant et les molécules d'ofloxacine chargées jouent un rôle important dans le processus d'adsorption [34].

Au final l'adsorption de l'ofloxacine sur les carbones adsorbants est un processus complexe influencé par divers facteurs [34]. Les CAs, les nanotubes de carbone et les matériaux à base de carbone modifié ont montré leur potentiel en tant qu'adsorbants efficaces [200, 201, 225]. Les progrès récents se focalisent sur l'élaboration de nouveaux matériaux et l'optimisation des conditions d'adsorption pour améliorer l'élimination de l'ofloxacine dans l'eau [204, 207, 222]. Il est essentiel de réaliser des recherches supplémentaires pour examiner la performance à long terme et l'impact environnemental de ces matériaux. Toutefois, la compréhension fine des mécanismes d'adsorption à l'échelle moléculaire reste limitée par les seules approches expérimentales. Dans ce contexte, la simulation numérique apparaît comme un outil complémentaire. Le chapitre suivant est donc consacré à l'apport des méthodes de simulation dans l'étude de l'adsorption.

Chapitre 3

Apport de la simulation numérique

3.1 Méthodes de reconstruction atomique

Les méthodes expérimentales de caractérisation de la texture poreuse d'un carbone adsorbant ne donnent malheureusement qu'une idée partielle de la texture du réseau poreux. Qu'ils s'agissent de la détermination de la surface spécifique ou de la distribution en taille des pores par des méthodes d'adsorption de gaz (N_2, CO_2, Ar) ou de l'exploitation de profils de diffusion des RX aux petits angles ou d'images de microscopie électronique à transmission (MET), la connectivité des pores, bien que perceptible dans ses effets, ne peut pas être étudiée car aucune de ces techniques ne fournit, pour le moment, une représentation 3D exploitable de ce réseau nanoporeux désordonné.

Parallèlement, au cours des dernières décennies, le développement des méthodes de reconstruction numériques a permis d'obtenir des modèles atomistiques 3D de plus en plus réalistes , permettant ainsi de faire le lien entre l'accessibilité, la taille, la forme et la connectivité des pores et les interactions moléculaires qui s'y déroulent.

Cette section fait un état des lieux des méthodes de reconstruction atomique 3D dévéloppées depuis une vingtaine d'années et présente un résumé des modèles existants tels que les modèles de structures de pores élémentaires et la reconstruction 3D des CAs, tout en soulignant les champs de forces nécessaires pour créer ces structures.

3.1.1 Génération de structures de carbone nanoporeux

Modèles de pores élémentaires

Dans ces modèles, les nanopores de carbone sont illustrès par des pores de forme élémentaire cylindrique, sphérique ou en fente (Figures 3.1 et 3.2). Il existe deux catégories de potentiels d'interaction des parois poreuses dans ces modèles, à savoir les potentiels d'interaction fluide-solide intégrés en continu et les potentiels d'interaction basés sur l'ordre de liaison.

Dans la description des potentiels d'interaction fluide-solide intégrés en continu, la méthode de calcul NLDFT "Non-Local Density Functional Theory" est utilisée avec le potentiel de Steele pour les parois de pores en fente ou avec le potentiel de Steele modifié pour les parois cylindriques et sphériques. La méthode NLDFT consiste à minimiser le grand potentiel canonique $\frac{\partial \Omega_f[\rho_f(r)]}{\partial \rho_f(r)}|_{equil} = 0$, qui est un fonctionnel de la densité du fluide adsorbé $\rho_f(\mathbf{r})$ [226, 227]. Ceci permet d'obtenir un ensemble d'isothermes théoriques "noyaux" à différentes tailles de pores avec des géométries de pores différentes. Les isothermes expérimentales N_{exp} sont ajustées avec cet ensemble afin de déterminer la distribution en taille des pores selon l'expression suivante :

$$N_{exp}(P/P_0) = \int_{D_{min}}^{D_{max}} f(\mathbf{D})K(P/P_0, D)d\mathbf{D} \tag{3.1}$$

avec :

— D : Taille ou diamètre de pore
— $f(\mathbf{D})$: Distribution en taille de pore
— $K(P/P_0, D)$: Isothermes de référence pour les pores de diamètres situés dans un intervalle donné
— P/P_0 : Pression relative du fluide

Les modèles de pores en fente sont adaptés aux carbones de type graphène ou graphite (empilement de plan de graphène) Figure 3.2. Les pores cylindriques sont considérés pour les nanotubes de carbone et les pores incurvés/sphériques des fullerènes (Figure 3.1). Certaines de ces structures sont traitées comme rigides, sans prise en compte de potentiels d'interaction, tandis que d'autres reposent sur des potentiels intramoléculaires dépendant de l'indice de liaison, tels que AIREBO ("Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order"), EDIP ("Environment-dependent interaction potential") ou Tersoff, etc. Comme dans le cas des potentiels d'interaction fluide-solide intégrés en continu, les isothermes de références sont obtenues avec ces modèles atomistiques par simulation GCMC avec différentes types de gaz (N_2, CO_2, H_2 ect..).

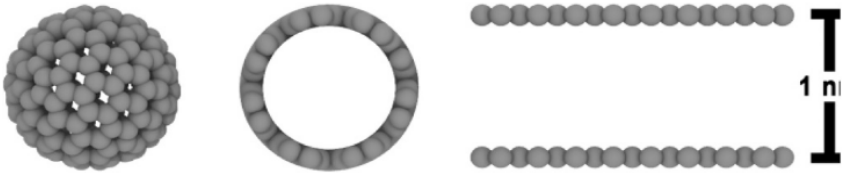


FIGURE 3.1 – Modèles de pores dans les carbones : sphériques (à gauche), cylindriques (au centre) et en fentes d'une largeur d'environ 1 nm [8]

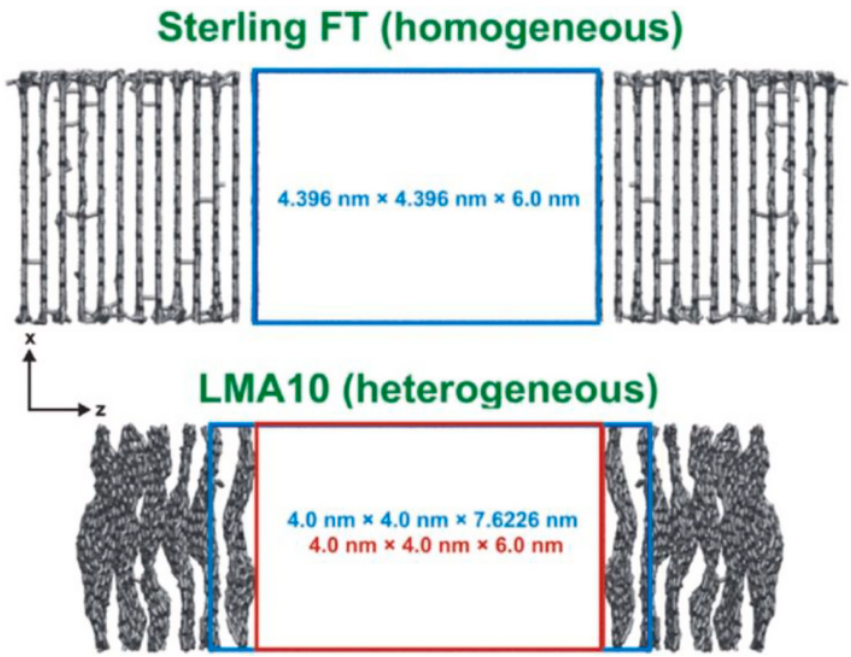


FIGURE 3.2 – Modèle de pores pour le graphite : Idéal Sterling (en haut) et désordonné LMA10 (en bas) (Les rectangles bleus représentent les régions autorisées pour les mouvements GCMC. Le rectangle rouge dans le modèle inférieur représente la distance minimale entre les parois de pores [9].)

Méthode des plaquettes :

Dans ce modèle la matrice carbonée est décrite par un ensemble de plaquettes placées de manière aléatoire dans une boîte de simulation. En se touchant, elles forment un réseau de pores interconnectés en 3D (Figure 3.3), ce qui améliore la représentation de la distribution en taille de pores (PSD). Sarkisov et al. ont utilisé des plaquettes de carbone fonctionnaliées pour reproduire les isothermes du méthane, du CO_2 et du mélange de différents gaz tels que le méthane, CO_2, CO, H_2S, N_2, H_2O et O_2 dans diverses combinaisons [228, 229]. Bahamos et al. ont

aussi utilisé cette méthode pour modéliser l'adsorption de polluants en milieu aqueux [10, 230–232]. Le modèle reste très simpliste pour les carbones désordonnés amorphes.

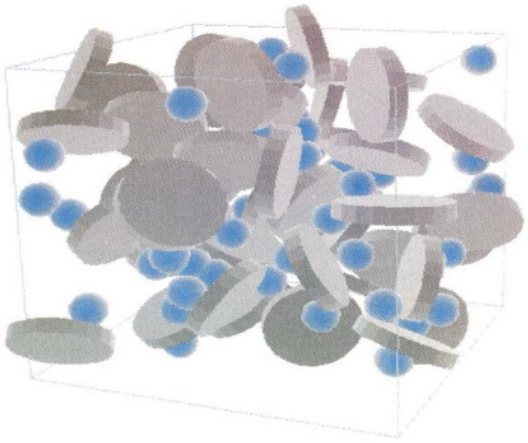


FIGURE 3.3 – Représentation schématique du modèle plaquettaire pour les carbones désordonnés. Les plaquettes de carbone sont représentées par des disques gris, et les molécules adsorbées sont représentées par une sphère bleue. [10].

Méthode Reverse MC

D'autres méthodes plus réalistes ont été développées, basées sur des potentiels d'indice de liaison pour former des structures graphitisées à partir de précurseurs carbonés [8].

La méthode de Monte-Carlo inverse (RMC) a été développée à la fin des années 1980, pour modéliser la structure désordonnée des matériaux, en s'appuyant sur les données expérimentales disponibles (facteur de structure S(q), fonction de corrélation C-C g(r)) [233]. Son approche diffère de la méthode de Monte Carlo classique en ne calculant pas les propriétés à partir d'une structure simulée, mais en les modifiant de manière stochastique pour correspondre le mieux aux données expérimentales [234–236].

La méthode RMC est basée sur l'algorithme Monte Carlo Metropolis (MMC) utilisé pour le calcul des moyennes d'ensemble des propriétés thermodynamiques (pression, enthalpie, etc.) [237]. Lors des simulations RMC, au lieu d'adopter la distribution de Boltzmann, on choisit de minimiser la différence entre le facteur de structure expérimental et celui calculé, afin de sélectionner les configurations les plus probables. La quantité à minimiser s'exprime ainsi :

$$\chi_c^2 = \sum_{i=1}^{N_{exp}} \frac{(S(q_1)_C - S(q_1)_{exp})^2}{\sigma_{exp}^2} \tag{3.2}$$

Dans un premier temps, une configuration initiale arbitraire d'atomes est choisie. Un atome y est ensuite déplacé de manière aléatoire. Le nouveau facteur de structure S(q) correspondant à cette configuration modifiée, ainsi que la nouvelle valeur de χ^2, sont alors calculés. La configuration proposée est acceptée si $\chi^2_{new} < \chi^2_{old}$, ou bien avec une probabilité exp $\left[\frac{(\chi^2_{new}-\chi^2_{old})}{2}\right]$ comprise dans l'intervalle $[0, 1]$. Ce processus est répété jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre pour χ^2_c.

Selon Opletal et al., cette méthode de minimisation de l'écart entre le S(q) expérimental et celui calculé à partir d'une structure tridimensionnelle générée garantit que le processus n'est ni facilement piégé dans un minimum local, ni excessivement dépendant du choix initial de la configuration de départ [11].

Plusieurs études ont utilisé cette méthode RMC pour étudier la structure de matériaux désordonnés comme les liquides, les verres et les carbones poreux [236, 238]. Certains contiennent la présence de structures non physiques comme des cycles à 3 ou à 4 atomes de carbone [239–241]. Les auteurs ont expliqué que ces résultats sont une conséquence intrinsèque de l'algorithme RMC, qui est biaisé dans sa production de petits anneaux [11].

Pour pallier ce problème, une contrainte supplémentaire est imposée sur l'énergie pondérée par le facteur de Boltzmann k_BT ou T correspondant à la température de l'échantillon expérimental. Ceci pénalise les structures

locales physiquement irréalistes, telles que les cycles à 3 et 4 membres très tendus et énergétiquement défavorables [11]. Cette méthode est connue sous le nom de "Hybrid Reverse Monte Carlo" (HRMC), dont le processus est schématisé dans la Figure 3.4.

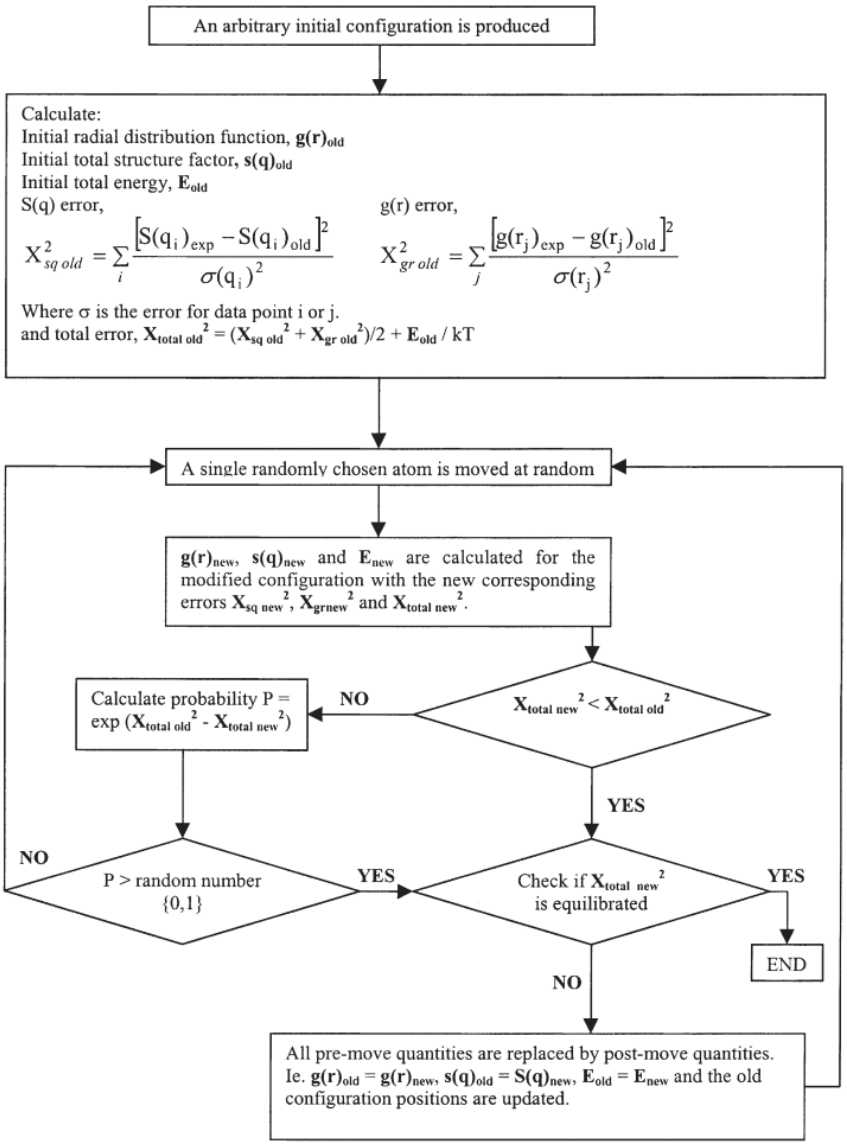


FIGURE 3.4 – Algorithme décrivant la méthode Hybride RMC [11]

Les structures moléculaires générées par HRMC reproduisent des fonctions de corrélation de paires C-C (g(r)) expérimentales, tout en assurant des configurations de liaison carbone-carbone physiquement réalistes ([8]). Jain et al. [12] ont généré une structure 3D de carbone par HRMC qui reproduit le g(r) du coke de saccharose avec le champs de force REBO (Figure 3.5). Palmer et al. [242] ont développé un modèle atomistique de charbon actif par la méthode HRMC. Leur modèle reproduisait les données expérimentales de diffraction des rayons X avec une microstructure réaliste, sans structures non physiques. Nguyen et al. ont utilisé un modèle de pores en fentes comme structure de départ pour leur simulation HRMC d'une fibre de carbone activé ACF-15. La simulation HRMC (voir Section 3.1.1, à gauche) a révélé des ondulations significatives dans les feuillets de graphène [243]. À partir de cette structure générée, ils ont pu reproduire qualitativement les isothermes expérimentales d'adsorption des gaz Ar à 87 K, N_2 à 77 K et CO_2 à 273 K à l'aide de la méthode GCMC. Farmahini et al. ont modélisé la structure amorphe d'un carbone dérivé du carbure de silicium à l'aide de la méthode HRMC. Ils ont montré que les structures obtenues par HRMC présentent une anisotropie structurale à courte portée. Petersen et al. ont développé une approche Monte Carlo contrainte en surface, couplée à HRMC, pour modéliser des structures nanoporeuses de carbone capables de reproduire simultanément micro-mésoporosité en accord avec les données

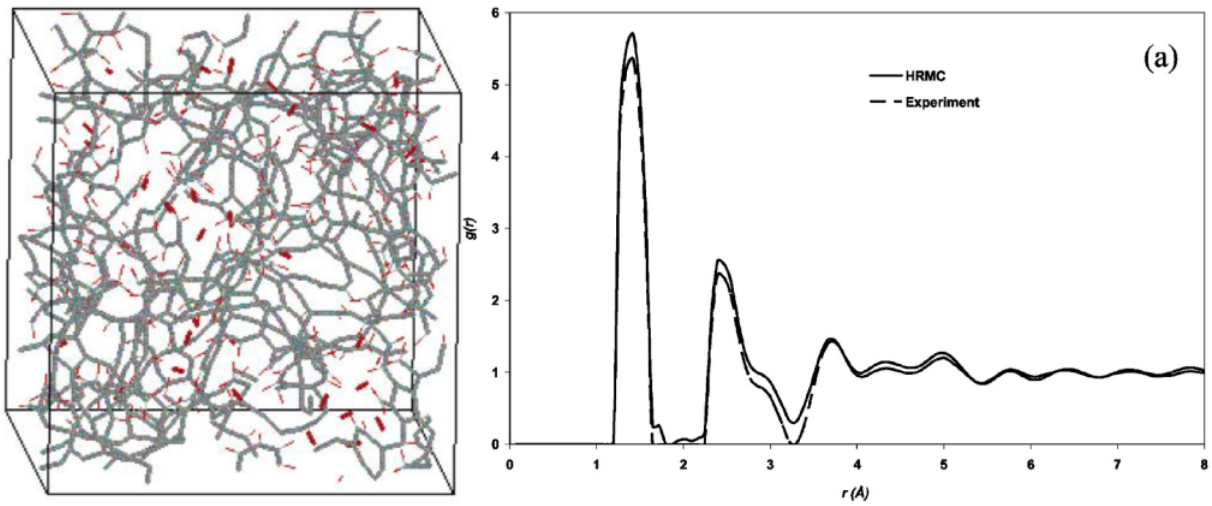


FIGURE 3.5 – Structure résultante (à gauche) et fonctions de distribution radiale de paires (à droite) pour les cokes au saccharose CS400C [12]

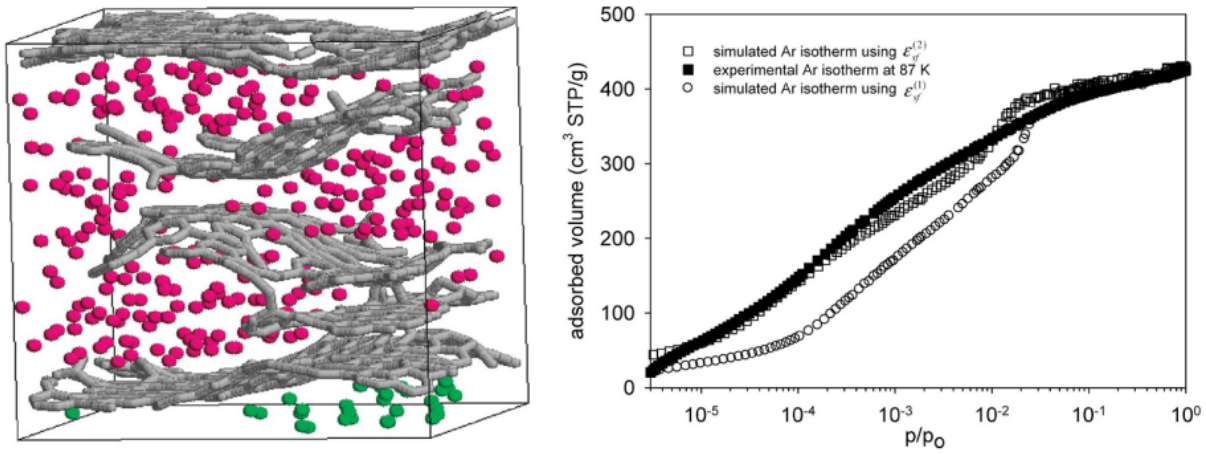


FIGURE 3.6 – ACF : Reconstruction atomique et adsorption simulée de Ar. À gauche : snapshot (Les deux couleurs pour l'argon représentent des amas d'argon séparés). À droite : Isotherme simulée d'adsorption Ar (symboles ouverts) et expérimental (symboles fermés) à 87 K [8].

expérimentales. Leurs modèles, construits avec le champ de force EDIP/c, présentent un réseau sp^2 réaliste et des propriétés énergétiques proches de celles du graphite, permettant la génération de structures carbonées à grande échelle avec porosité et géométrie contrôlées [244].

Les méthodes de Dynamique Moléculaire

Les contraintes de résolution des g(r) limitent les structures simulées à quelques nanomètres [245]. En plus la méthode HRMC nécessite des données de diffraction de Rayons X ou d'électrons de bonnes qualités comme paramètres d'entrée, ce qui n'est pas toujours le cas en raison des diverses corrections expérimentales effectuées [246]. Ces limitations ont entraîné la mise en place de méthodes alternatives qui font appel à la dynamique moléculaire (MD) pour créer des structures de carbone 3D à partir d'un processus qui permet de décrire la synthèse.

La technique "Quench Molecular Dynamics" (QMD), également connue sous le nom de dynamique moléculaire de trempe, est employée pour refroidir rapidement un système atomique. La simulation consiste, à partir d'une phase vapeur ou liquide à haute température, à refroidir le système à la température ambiante en diminuant l'énergie cinétique des atomes [247]. Ce refroidissement rapide permet au système de se stabiliser dans un état d'énergie potentielle locale minimale. La QMD est souvent utilisée pour trouver des structures stables de clusters atomiques, de surfaces et d'autres nanostructures [248, 249]. De ce fait, dans cette méthode, on n'a pas besoin de données expérimentales comme valeurs d'entrées et l'avantage est aussi de pouvoir atteindre rapidement un minimum local d'énergie. Comme Gelb and Gubbins [250] certains auteurs ont rapporté un accord qualitatif de la texture poreuse et des valeurs expérimentales. Selon Shi et al. [248], il est possible de moduler les caractéristiques des modèles tels que la g(r), le nombre et l'orientation des liaisons, ainsi que la morphologie des pores. Cependant, le refroidissement rapide peut maintenir le système dans un état minimal, ne reflétant pas le véritable état fondamental. La méthode Hybride Monte Carlo Inverse (HRMC) est la méthode la plus efficace pour reproduire l'adsorption et le transport du gaz dans les carbones poreux d'après Farmahini et al [251, 252].

La technique "Annealed Molecular Dynamics" (AMD), ou dynamique moléculaire avec recuit, est une méthode d'optimisation inspirée du recuit simulé. Elle consiste à porter le système à haute température, puis à le refroidir progressivement afin de franchir les barrières énergétiques et d'échantillonner plus efficacement l'espace des configurations [13, 253]. Lorsque le système est remonté en température (recuit), une minimisation de l'énergie stabilise la structure obtenue Figure 3.7. De Tomas et al. [246] ont montré que l'AMD contrôle mieux le séquençage et la graphitisation que la QMD, produisant des structures réalistes avec défauts et contraintes. Plus récemment, Corrente et al. [8] ont montré que l'AMD, couplée à des champs de force réactifs, permet de modéliser la fusion de flocons de graphène sous protocoles cycliques de température et pression. La technique AMD offre une meilleure chance de trouver l'état fondamental par rapport au QMD, car il donne au système plus de temps pour explorer d'autres configurations. Cependant, il est plus coûteux en temps de simulation. Le choix entre ces méthodes dépendra des exigences spécifiques de la simulation, des ressources disponibles et du compromis acceptable entre précision et coût [254]. Les avancées dans le Machine Learning pourraient également jouer un rôle important dans l'amélioration de l'efficacité et de la précision des simulations de dynamique moléculaire, y compris celles visant à déterminer l'état fondamental des matériaux [254] mais aussi de simuler des tailles encore plus grandes.

Méthodes de Machine Learning (ML)

Malgré l'utilisation de ces différentes méthodes de simulation atomistique, il reste encore difficile de trouver un compromis entre la précision et le coût de calcul requis. D'une part, il existe des méthodes quantiques telles que la simulation DFT (quantique) qui fournissent des résultats très précis, mais pour des tailles de systèmes très petites à environ un millier d'atomes. D'autre part, les champs de force empiriques implantés sur des techniques de simulation conventionnelles (DM, RMC, etc.) fournissent des structures poreuses mais ont souvent du mal à reproduire des données expérimentales fiables sachant que la structure obtenue dépend beaucoup du potentiel d'interaction utilisé. Ainsi, la nouvelle approche consiste à combiner le ML basé sur des modèles de champs de force empiriques qui sont formés avec des données de structures de carbone électronique obtenues par DFT [255]. Des structures de carbone désordonnées ont été obtenues par Deringer et al. en utilisant un potentiel d'approximation gaussien (GAP) sur des données entraînées par DFT. Cela a donné des structures fortement hybridées sp^2 (>90 %) et précises avec un coût de calcul moins élevé que celui des méthodes de mécanique quantique. Wang et al. [256] ont utilisé aussi le champ de force GAP pour générer une structure 3D de carbone à partir d'un précurseur liquide de carbone à haute température. Dans cette étude, ils ont utilisé les techniques QMD et AMD à différentes températures, sans pour autant utiliser les données de diffraction expérimentales. Ils ont pu obtenir une structure simulée avec une g(r) très proche de celle obtenue expérimentalement. Il existe

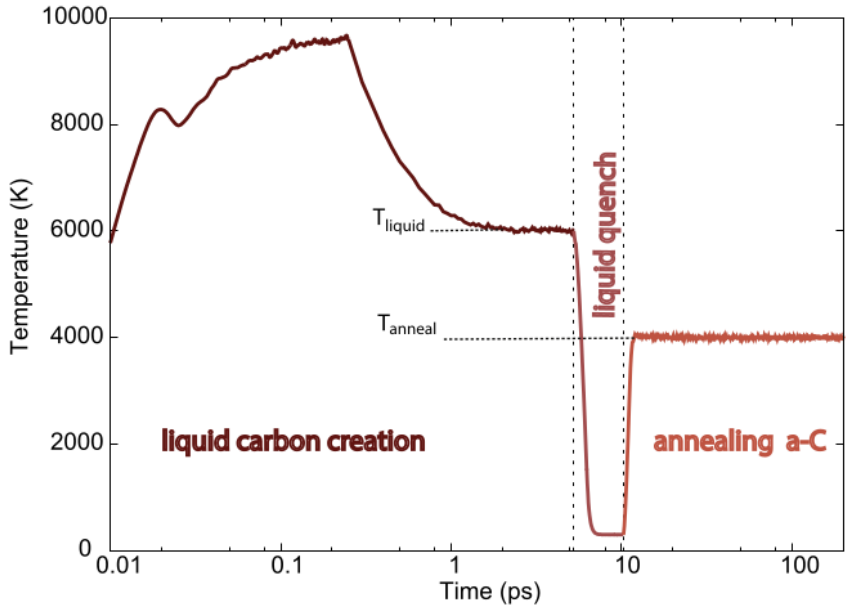


FIGURE 3.7 – Exemple du profil de température lors de la création de la structure amorphe et du recuit. Le graphique montre un diagramme semi-logarithmique de la température en fonction du temps indiquant trois étapes dans le protocole de simulation : (i) effondrement de la structure et thermalisation du liquide à Tliquid, (ii) refroidissement rapide du liquide pour produire un solide amorphe suivi d'une mise à l'équilibre à température ambiante, et (iii) recuit du carbone amorphe.[13]

aussi le potentiel ACE (Atomic Cluster Expansion) pour le carbone, qui offre de meilleures performances que les potentiels classiques et certains modèles d'apprentissage automatique. Il est construit à partir d'un large ensemble de structures carbonées, couvrant différentes conditions de volume et d'énergie, obtenues par des calculs DFT. Des tests montrent que ce potentiel prédit correctement les propriétés de diverses formes de carbone, qu'elles soient cristallines ou amorphes, tout en étant beaucoup plus rapide à calculer que les modèles d'apprentissage automatique [257].

3.1.2 Champs de force et génération de structures

On utilise un champ de force empirique pour représenter l'énergie potentielle d'un système atomique ou moléculaire en se basant sur des équations mathématiques paramétrées. Ces paramètres sont souvent obtenus à partir des expériences ou par des calculs de mécanique quantique. En général, l'énergie potentielle est divisée en deux types de termes : les termes d'interaction intermoléculaires et les termes d'interactions intramoléculaires.

Les premiers potentiels empiriques utilisés en DM ont été implémentés au début des années 1960 [258] pour analyser les séquences de collision dans le cuivre, qui étaient facilement décrites par un simple potentiel de Lennard-Jones. Beaucoup de progrès ont été faits pour les potentiels des métaux dans les années 80, mais par contre, le cas du carbone posait des difficultés. Les principales difficultés sont dues à la complexité des hybridations concurrentes et aux effets à longue portée associés aux électrons π [13]. Le premier progrès est venu en 1988 avec le potentiel de Tersoff du silicium adapté au carbone [259], suivi du potentiel de Brenner [260], à savoir le Reactive Empirical Bond-Order (REBO), en 1990. Malgré leur succès dans la communauté du carbone à l'époque, ces deux potentiels présentaient des lacunes dans la description des structures de carbone. Cela est causé par l'absence de termes à longues distances dans les interactions de Van der Waals et les erreurs sur certaines propriétés fondamentales tels que la densité du graphite et le point de fusion [13]. Par la suite, des améliorations ont été apportées dans les années 90 et 2000 si bien que l'on en rapporte une quarantaine dans la littérature (Tableau 3.1). Certains sont conçus pour le carbone, tandis que d'autres sont compatibles avec la présence de l'oxygène, l'hydrogène, le silicium, etc. Dans ce manuscrit, nous allons faire une brève présentation des potentiels les plus utilisés dans les carbones, tels que Tersoff et ses modifications, REBO et ses modifications, EDIP et ReaxFF.

Famille	Nom du potentiel	Année	Caractéristique principale	Basé sur	Autres espèces	Réf.
Tersoff	Tersoff	1988	Reparametrization for carbon	Si Tersoff		[259]
	Tersoff	1989	Generalization to multicomponent systems	Si Tersoff	Si	[261]
	Tersoff	1990	Reparametrization to treat C defects in Si	Tersoff 1989	Si	[262]
	Tersoff	1994	Minor change in parameters	Tersoff 1990	Si	[263]
	Tersoff	1995	Variable cutoff rescaled with system volume	Tersoff 1989	Si	[264]
	Nordlund	1996	Adds van der Waals and uses larger cutoff	Tersoff 1988		[265]
	Tersoff	1998	Adds nitrogen and boron.	Tersoff 1989	Si/B/N	[266, 267]
	Tersoff	2005	Extended cutoff	Tersoff 1988		[268]
REBO	REBO	1990	Adds hydrogen. Treats carbon radicals.	Tersoff	H	[260]
	REBO-II	2002	Adds dihedral. New short-rang e treatment.	REBO	H	[269]
	AIREBO	2000	Adds van der Waals (Lennard-Jones)	REBO-II	H	[270]
	AIREBO-II	2002	Minor change in two parameters	AIREBO	H	[271]
	REBO-CHO	2004	Adds oxygen	REBO-II	H/O	[272]
	AIREBO	2008	Environment-dependent van der Waals	AIREBO	H	[273]
	Pastewka	2008	Environment-dependent screening function	REBO-II	H	[274]
	qAIREBO	2012	Adds oxygen and charge equilibration	AIREBO	H/O	[275]
	SED-REBO	2013	Environment-dependent screening function	REBO-II		[276]
	AIREBO-M	2015	Replaces Lennard-Jones with Morse	AIREBO	H	[277]
	Heggie	1991	Wigner-Seitz treatment of local bonding	Tersoff 1988		[278]
	Andribet	1996	Simpler functional form. More efficient.	Heggie		[279]
	Broughton	1999	Valence bond treatment. No angular terms.	Tersoff 1988		[280]
ABOP	Pettifor	1999	Analytic approximation of tight-binding		H	[[281, 282]]
	Mrovec	2007	Improved σ bond term	Pettifor	H	[283]
	Zhou	2015	Reparametrization for pure carbon	Pettifor		[284]
EDIP	EDIP	2000	Long-range π-repulsion. Dihedral terms.	Si EDIP		[285]
ReaxFF	ReaxFF	2001	Flexible and general functional form		H	[286]
	$\text{ReaxFF}_{\text{CHO}}$	2008	Adds oxygen	ReaxFF	H/O	[287]
	ReaxFF-lg	2011	Adds low gradient London dispersion	ReaxFF	H/O/N	[288]
	$\text{ReaxFF}_{\text{C2013}}$	2015	Reparametrization for solid carbon	ReaxFFGIO	H/O	[289]
LCBOP	LCBOP-I	2003	Simultaneous bond-order & long-range fit	REBO		[290]
	LCBOP-I+	2004	Adds torsional term	LCBOP-I		[291]
	LCBOP-II	2005	Improved bond dissociation energetics	LCBOP-I+		[292, 293]
	Erhart/Albe	2005	Hybrid Tersoff/REBO. Reparametrization.	Tersoff/REBO	Si	[294]
MEAM	Lee/Lee	2005	Reparametrized for C. Long-range term.	MEAM		[295]
	Uddin	2010	Developed for Ni catalysis of nanotubes.	MEAM	Ni	[296]
	Vashishta	2007	Covalent & ionic. Dipoles. Van der Waals.	Si SW	Si	[297]
	RSS	2008	Short-range interactions. No sp^3 bonds.	RSS		[248]
	Kumagai	2009	Screening function and dihedral term.	REBO		[298]
COMB	COMB3	2013	Charge dependent short-range interactions	REBO-II	H/O/N	[299]

TABLEAU 3.1 – Synthèse des potentiels empiriques adaptés aux structures carbonées [13].

Tersoff

Tersoff possède le potentiel empirique le plus simple et le plus rapide (Équation (3.3)) [300], basé sur le concept d'ordre de liaison qui tient compte de l'environnement atomique. En d'autres termes, il modélise la rupture et la formation des liaisons grâce à sa fonction de coupure $f_c(r_{ij})$, qui contrôle aussi la barrière d'activation lors d'un changement de structure du carbone après un changement d'hybridation.

$$E = \frac{1}{2}\sum_{i,j\neq i} V_{ij} \quad \text{et} \quad V_{ij} = f_c(r_{ij})\left[A\exp(-\lambda_1 r_{ij}) - B_{ij}\exp(-\lambda_2 r_{ij})\right] \tag{3.3}$$

où E est l'énergie totale du système, V_{ij} est le potentiel d'interaction entre les atomes i et j, r_{ij} est la distance entre eux, et A, B_{ij}, λ_1 et λ_2 sont tous positifs avec $\lambda_1 < \lambda_2$. Le premier terme en V_{ij} est répulsif et le deuxième terme est interprété comme représentant la liaison. B_{ij} inclut donc implicitement l'ordre de liaison et doit dépendre de l'environnement local [300].

Au départ, une coupure arbitraire de 2.1 Å a été optée, ce qui indique une absence d'interaction entre les couches de graphène. Cela a deux conséquences, à savoir une augmentation de la densité du graphite qui devient identique à celle du diamant (3.5 $g.cm^{-3}$), et d'autre part une augmentation de la valeur du point de fusion du carbone, qui devient 6000 K au lieu de 4300 K (expérimental) [13]. Nordlund et al. [265] ont modifié cela en incluant un terme de longue distance sur le terme vdW et en augmentant la distance de coupure à 2,46 Å. En 2005, Erhart et Albe ont modifié le potentiel Tersoff pour mieux décrire les propriétés des systèmes carbones, carbures et oxydes de carbone [294].

REBO

Le potentiel REBO (Reactive Empirical Bond Order) a été développé à partir du potentiel Tersoff afin de mieux décrire les système carbone-carbone, carbone-hydrogène et carbone-oxygène [260]. La seconde génération REBO-II [269] décrit mieux les interactions de courtes portées, après une amélioration sur la fonction du potentiel et l'ajout d'un terme de blocage sur la rotation de la liaison π. Il a été observé que REBO et REBO-II ont le même problème de densité observé sur Tersoff, en raison des distances de coupure similaires (2.1 Å). Ce problème a été résolu avec l'introduction du potentiel Adaptive Intermolecular REBO (AIREBO) par Stuart et al. en 2000 qui introduit un terme d'interaction à longue distance sous la forme d'un terme LJ [270]. Par conséquent AIREBO désactive les interactions longues portées quand la distance est courte. De plus, la mise en place de q-AIREBO a permis d'améliorer la mise à l'équilibre des charges pour mieux décrire les liaisons polaires [275].

EDIP

Pendant longtemps, seul le potentiel Tersoff a permis de modéliser le carbone. Mais ces modèles ont souligné une limite sur la description des carbones amorphes plus particulièrement à haute densité (3 $g.cm^{-3}$). En particulier, le potentiel Tersoff sous-estime par un facteur 2 la proportion de liaisons sp^3, avec pour conséquence l'utilisation des méthodes quantiques (DFT) pour calculer les propriétés des carbones amorphes. Ainsi, le besoin d'avoir un potentiel empirique transférable pour décrire efficacement les carbones amorphes dans un vaste système, telle que la croissance des films minces de carbone amorphe, est devenu nécessaire [285].

Initialement, le champ de force EDIP (Environment Dependent Interaction Potential) a été développé pour le silicium [301, 302], puis modifié pour simuler la croissance des films minces de carbones amorphes où il y a une compétition entre l'hybridation sp^2 et sp^3. La forme fonctionnelle du carbone EDIP se compose de trois composants : une énergie de paire à deux corps $E_2(r_{ij}, Z_i)$, une pénalité angulaire à trois corps $E_3(r_{ij}, \theta_{ijk}, Z_i)$ et une coordination généralisée Z_i (Annexe E.1). Les termes à deux et trois corps ont une dépendance environnementale contrôlée par la coordination atomique Z_i (Équation (3.4)).

$$E_i = \sum_j E_2(r_{ij}, Z_i) + \sum_{j<k} E_3(r_{ij}, \theta_{ijk}, Z_i) \tag{3.4}$$

En comparaison avec les modèles Tersoff et la famille REBO, la principale amélioration est l'intégration d'une fonction de coordination généralisée Z_i. Ceci permet une distance de coupure plus importante de 3.2 Å, donc une augmentation des répulsions π à longue distance et des pénalités sur la rotation d'angle diédrale.

Malgré cette amélioration de la distance de coupure, EDIP ne parvient pas à décrire les interactions entre les feuilles de graphènes car la distance de coupure est inférieure à la distance interfeuillets (3.35 Å). EDIP est

cependant capable de reproduire les structures interfeuillets, car il a été paramétré pour reproduire les structures allant du diamant au graphite [13, 246, 303].

Reaxff

ReaxFF (champ de force réactif) est un potentiel dépendant de l'ordre des liaisons et qui permet la simulation par dynamique moléculaire des réactions chimiques dans des systèmes à grande échelle [286]. Le potentiel ReaxFF est un champ de force réactif qui peut être appliqué à de nombreux éléments du tableau périodique Figure 3.9a. Il fonctionne selon un formalisme de force centrale, ce qui lui permet de gérer naturellement la formation et la rupture des liaisons chimiques, tout en tenant compte des effets locaux comme la rigidité des liaisons, les angles ou les torsions (Annexe E.2). L'énergie totale du système (E^{tot}) Équation (3.5) est obtenue en additionnant plusieurs contributions : énergie de liaison, corrections liées à la sur- ou sous-coordination des atomes, termes d'angle et de torsion, interactions de van der Waals, interactions électrostatiques et, si nécessaire, certains termes spécifiques comme la conjugaison ou les liaisons hydrogène (Figure 3.9a) [304].

$$E^{tot} = E^{bond} + E^{over} + E^{angle} + E^{tors} + E^{vdW} + E^{Coulomb} + E^{Specific} \tag{3.5}$$

Les premiers paramètres de ReaxFF ont été établis pour les systèmes C/H, puis étendus à d'autres éléments comme Si, O [305] et N [306, 307]. Aujourd'hui, il existe trois grandes familles de ReaxFF (Figure 3.8) :

- La branche combustion, conçue au départ pour les réactions en phase gazeuse, puis élargie à divers matériaux et catalyseurs, mais peu adaptée à l'eau liquide.
- La branche aqueuse, développée pour mieux représenter les propriétés de l'eau et des milieux liquides.
- Des branches indépendantes, créées pour des systèmes particuliers, dont certaines ont été ensuite intégrées dans la branche combustion.

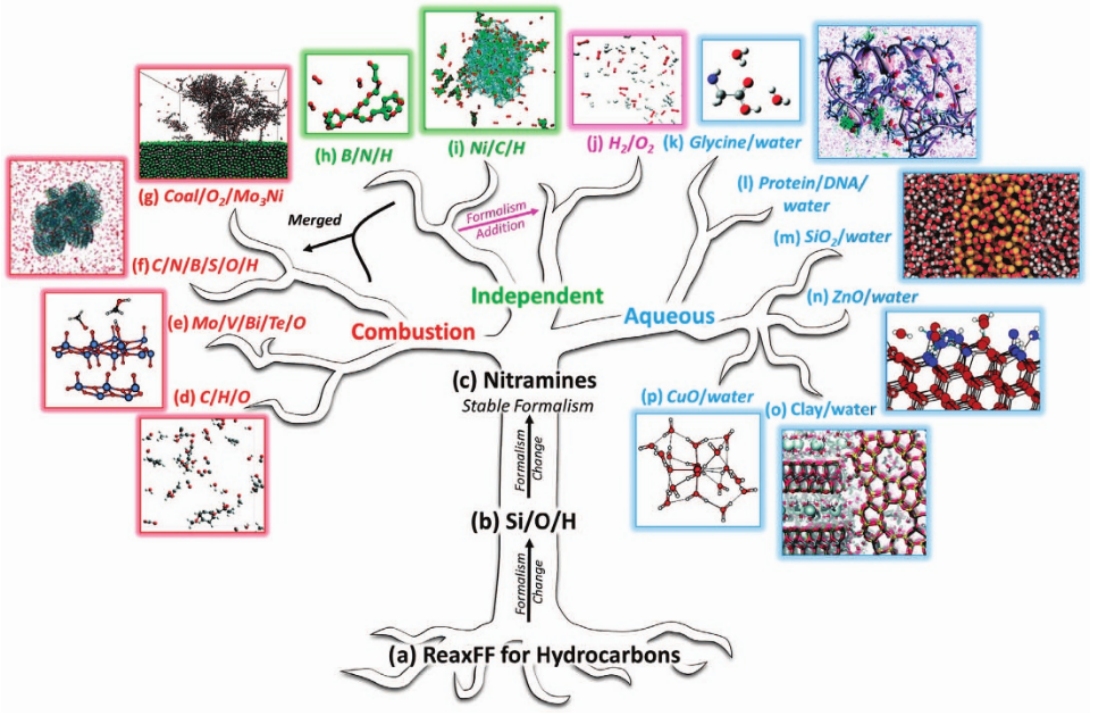
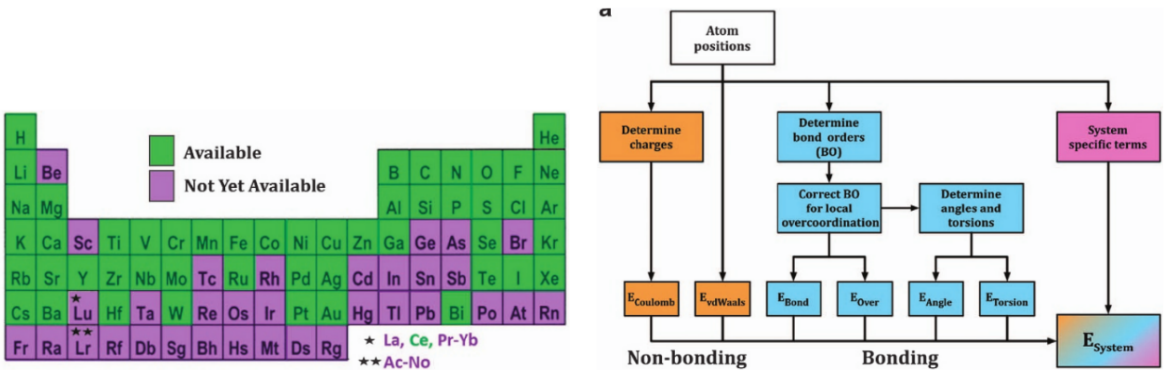


FIGURE 3.8 – Arbre de développement ReaxFF, où les ensembles de paramètres sur une «branche» commune sont entièrement transférables entre eux [14].

Une version récente du ReaxFF, appelée eReaxFF MD, inclut désormais des électrons explicites grâce à une approche pseudoclassique. Cette méthode permet par exemple de calculer les affinités électroniques de radicaux avec des résultats proches de ceux obtenus par des méthodes quantiques comme la dynamique d'Ehrenfest [304]. Elle offre donc une alternative efficace pour étudier de grands systèmes tout en tenant compte des électrons explicites [308].

Les paramètres sont souvent optimisés par rapport aux données de la mécanique quantique (QM), y compris la liaison de dissociation, les distorsions angle/dièdre et les énergies de réaction [287]. La validation consiste à

effectuer des simulations de dynamique moléculaire et à comparer les résultats avec les données expérimentales [287]. D'après de Tomas et al. sa performance pour les phases de carbone solide serait médiocre [13]. Par exemple, le module de compressibilité du diamant avec le potentiel ReaxFF original est environ 100 fois plus élevé que la valeur expérimentale. De ce fait, une paramétrisation de la phase du carbone solide connue sous le nom de $\text{ReaxFF}_{\text{C2013}}$ a été effectuée en 2015 [289].



(a) (b)

FIGURE 3.9 – (a) systèmes atomiques disponibles dans le potentiel ReaxFF, (b) Illustration du potentiel ReaxFF,[14]

Champs de force de Machine learning

Les champs de force d'apprentissage automatique (MLFF), offrent une alternative aux méthodes basées sur des principes ab initio et des champs de force empiriques [309]. Ils combinent la précision des calculs ab-initio avec l'efficacité des champs de force classiques [15] et conviennent donc à l'étude de systèmes complexes tels que les matériaux carbonés. La construction d'un champ de force d'apprentissage automatique est basée sur deux concepts fondamentaux, à savoir un concept basé sur des fondements physico-chimiques et un autre basé sur des fondements d'apprentissage automatique.

Les fondements physico-chimiques sont plutôt la description de la surface potentielle (PES) Figure 3.10 et la détermination des invariances du système physique. PES décrit l'état d'un système physique à travers une surface d'énergie qui est une fonction qui associe une énergie totale avec une configuration atomique (position, charges). Par conséquent, le PES est obtenu à partir de l'équation de Schrödinger des électrons par l'approximation de Born–Oppenheimer, cela gouverne la dynamique du système, à partir de là nous pouvons identifier les forces appliquées sur chaque atome en réalisant le gradient négatif du PES, afin de trouver les symétries fondamentales, telles que l'invariance par translation, l'invariance par rotation et par permutation atomique, mais surtout la conservation de l'énergie.

Les fondements d'apprentissage automatique, sont en général basés sur deux grandes méthodes, à savoir les méthodes à noyaux et la méthode de réseaux de neurones artificiels :

Les méthodes à noyaux sont basées sur la régression qui permet de prendre un ensemble de données d'entrée (yi,xi) et d'estimer une grandeur y* de sortie à partir des x* d'entrées inconnues grâce aux noyaux de régression [15]. La méthode est représentée par l'équation suivante :

$$y = f(x) + e \tag{3.6}$$

où e désigne le bruit de mesure, qui peut être approché de manière optimale comme une combinaison linéaire. On a pour f(x) la relation suivante :

$$f(x) \approx \hat{f}(x) = \sum_{i=1}^{M} \alpha_i K(x, x_i) \tag{3.7}$$

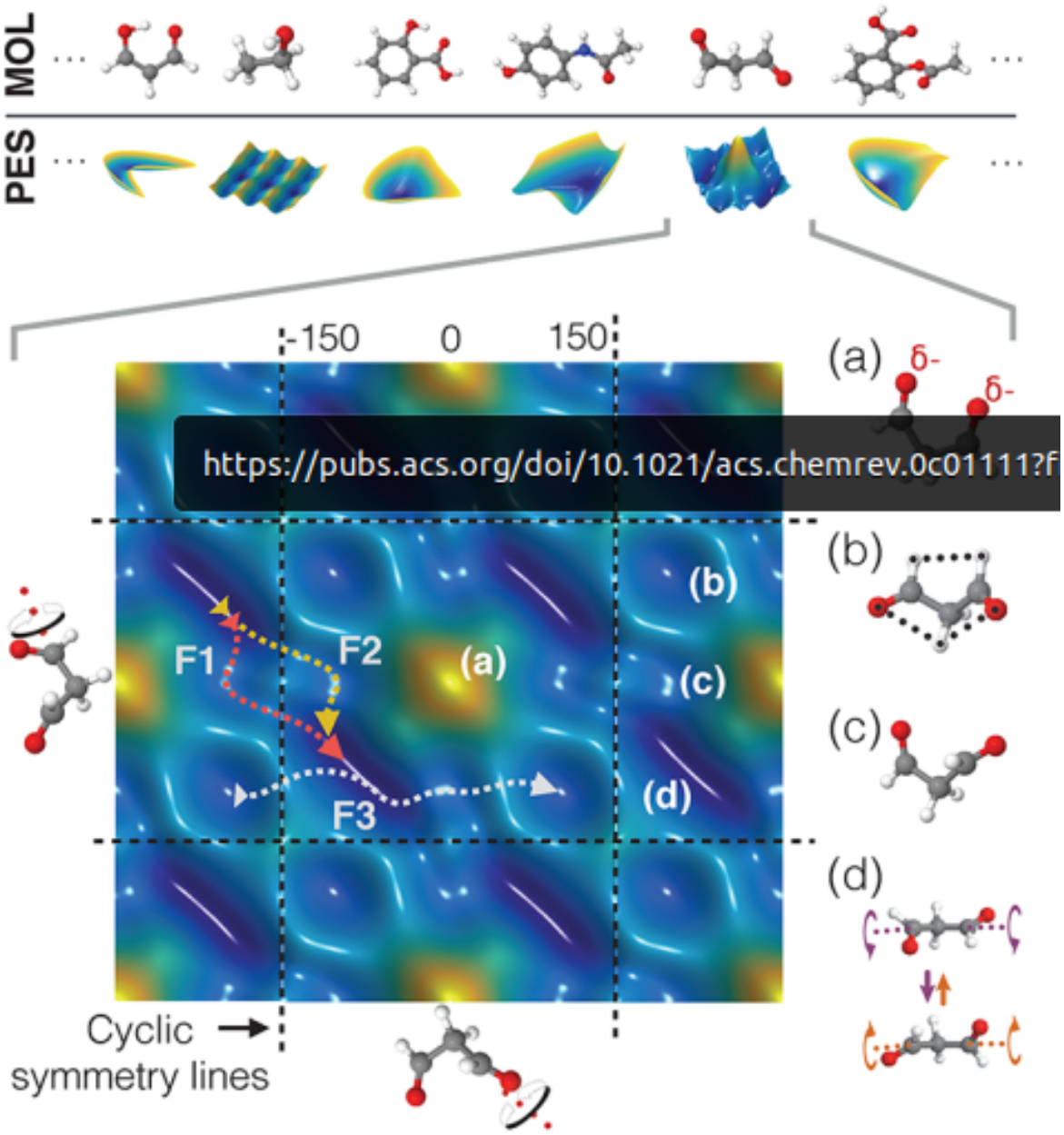


FIGURE 3.10 – Haut : Projections bidimensionnelles des PES de différents molécules, mettant en évidence de riches différences topologiques et diverses formes possibles. En bas : Coupez à travers le PES du céto-malondialdéhyde pour les rotations des deux groupes aldéhydes. Notez que la forme se répète périodiquement pour des rotations complètes. Les régions à faible énergie potentielle sont dessinées en bleu et les régions à haute énergie en jaune. La structure (a) entraîne une forte augmentation de l'énergie en raison de la proximité des deux atomes d'oxygène portant des charges partielles négatives. Les minima locaux du PES sont montrés dans (b) et (c), tandis que (d) affiche des fluctuations structurelles autour du minimum global. En exécutant des simulations de dynamique moléculaire, les chemins de transition les plus courants (F1, F2 et F3) entre les différents minima pourraient être révélés[15].

où α_i sont des coefficients, et $K(x, x')$ est une fonction semi-définie symétrique et positive (généralement non linéaire) [310, 311] qui mesure la similarité de deux descripteurs composés x et x'. Par exemple, à partir d'un ensemble de configurations et de leurs énergies, on peut prédire une configuration nouvelle et son énergie associée, qui repose sur la similarité entre configurations d'atomes mesurées à l'aide d'un noyau de régression. Parmi les noyaux existants, on peut citer le GPR "Gaussian Process Regression", le KRR "Kernel Ridge Regression" et le RKHS "Reproducing Kernel Hilbert Space" etc...

La méthode des réseaux de neurones artificiels (RNAs) à l'origine conçue pour modéliser les réseaux biologiques est devenue par la suite un algorithme d'apprentissage automatique [312–314] . Ils sont basés sur des transformations en couches des vecteurs d'entrès x aux vecteurs de sortie y (Figure 3.11). Lorsqu'il s'agit d'une seule couche, on peut exprimer le RNAs en utilisant la relation l'équation suivante :

$$y = Wx + b \tag{3.8}$$

Où W et b représentent le poids et le biais respectivement. S'ils sont organisés en couches de neurones (à partir de deux couches) avec une fonction d'activation non-linéaire, le RNAs s'exprime ainsi :

$$\begin{cases} h = \sigma(Wx + b), & \text{(couche cachée)} \\ y = W'h + b'. & \text{(couche de sortie)} \end{cases} \tag{3.9}$$

Où h et σ représentent la couche cachée et la fonction d'activation respectivement.

Couches d'un réseau de neurones profond (Équation (3.10)) :

$$\begin{aligned} h_1 &= \sigma(\boldsymbol{W}_1 \boldsymbol{x} + \boldsymbol{b}_1), \\ h_2 &= \sigma(\boldsymbol{W}_2 \boldsymbol{h}_1 + \boldsymbol{b}_2), \\ &\vdots \\ h_L &= \sigma(\boldsymbol{W}_L \boldsymbol{h}_{L-1} + \boldsymbol{b}_L), \\ y &= \boldsymbol{W}_{L+1} \boldsymbol{h}_L + \boldsymbol{b}_{L+1}. \end{aligned} \tag{3.10}$$

Les paramètres $\boldsymbol{W}_L$, $\boldsymbol{b}_L$ sont obtenus en utilisant la méthode de descente de gradient pour réduire la fonction perte qui évalue l'écart entre la grandeur sortie y et la donnée de référence.

Ces couches de neurones sont capables de modéliser des relations complexes entre les différentes configurations et leurs énergies correspondantes, et la précision est déterminée par la quantité, la qualité et la variété de données qu'on leur fournit pour les entraîner.

Donc, pour avoir un champ de force d'apprentissage automatique précis et physiquement cohérent, on intègre explicitement les invariants physiques dans le modèle qui permettront de réduire les degrés de liberté du système donc une meilleure efficacité. Voici certains modèles qui imposent les invariances à partir de leur architecture ou de leur fonction noyau : sGDML, GAP, SchNet, PhysNet. Wang et al. [256] ont utilisé le modèle GAP pour créer une structure 3D de carbone désordonnée en se basant sur une structure précurseur obtenue par la méthode AMD et QMD à différentes températures. Les structures produites étaient en accord avec les valeurs de g(r) retrouvés pour des carbones de façon expérimentale.

3.2 Adsorption simulée

L'étude des phénomènes d'adsorption est très utile pour comprendre les interactions moléculaires et optimiser les performances des adsorbants dans différentes applications telles que le stockage de gaz, la séparation et la purification [315]. En complément du tracé des isothermes expérimentales $Q_e = f(C_e)$, les méthodes numériques pour simuler l'adsorption dans un réseau hôte présente plusieurs avantages : la capacité d'obtenir des informations atomiques impossibles à mesurer expérimentalement (position et orientation des molécules adsorbées par rapport à la surface de l'adsorbant, visualisation des mécanismes d'adsorption), le contrôle parfait des paramètres d'adsorption (pression, température, potentiel chimique) et un coût abordable.

Dans cette expérience numérique, l'adsorption est principalement simulée par la méthode GCMC qui constitue une méthode de simulation puissante pour étudier les systèmes ouverts, où le nombre de particules peut fluctuer,

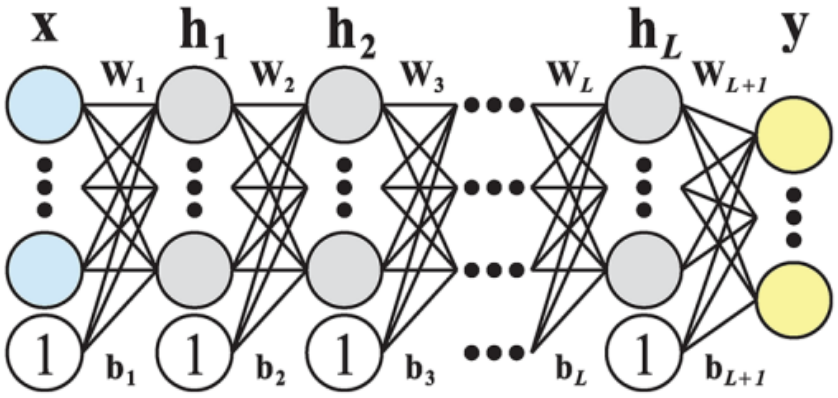


FIGURE 3.11 – Représentation schématique d'un réseau de neurones profond avec L couches cachées.[15]

permettant le calcul direct des isothermes d'adsorption et des équilibres de phases [316].

3.2.1 Simulation de Monte Carlo (MC)

La méthode de Monte Carlo, est une méthode de simulation numérique basée sur les principes de la mécanique statistique dont l'objectif est de calculer les propriétés d'un système macroscopique à équilibre à partir des caractéristiques de tous les microétats possibles. Il s'agit d'établir un système constitué d'une suite de configurations possibles, ainsi que d'une base statistique, sur lequel une moyenne d'ensemble est effectuée. Pour réaliser une simulation de Monte Carlo fiable, il est essentiel de disposer d'un ensemble représentatif de l'espace des configurations, obtenu à l'aide d'une méthode d'échantillonnage adaptée. Boltzmann en 1871 a établi le principe d'ergodicité, qui stipule que les moyennes temporelles (moyenne sur l'évolution d'un seul système dans le temps) sont équivalentes aux moyennes d'ensembles (moyennes statistiques sur un ensemble de système). La moyenne d'ensemble est constituée d'un grand nombre de copies du système, toutes dans des conditions similaires telles que l'énergie, la température, le volume, etc., mais pouvant être dans des états microscopiques différents. En règle générale, il est plus pratique de faire des moyennes sur un ensemble de configurations que de suivre l'évolution temporelle très complexe d'un système. La moyenne d'ensemble sur un observable A est définie par cet Équation (3.11) :

$$\langle \mathrm{A} \rangle = \frac{1}{\mathrm{n}} \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{n}} \mathrm{A}(\mathrm{a_i}) \tag{3.11}$$

Où $\mathrm{A}(\mathrm{a_i})$ est la valeur de A sur la configuration $\mathrm{a_i}$ et n est le nombre de configuration.

3.2.2 Ensembles statistiques

En physique statistique, un ensemble sert à décrire les caractéristiques thermodynamiques d'un système (tels que la température, la pression, le volume, etc) en calculant une moyenne statistique pour tous les états microscopiques possibles. Il existe plusieurs types d'ensemble selon les variables macroscopiques considérées :

Ensemble microcanonique (NVE) : cet ensemble représente un systéme isolé dont les états thermodynamiques sont définis par un nombre de particules N, un volume V et une énergie E fixes.

Ensemble canonique (NVT) : c'est l'ensemble associé à un système fermé, mis en contact et un thermostat, avec lequel il échange de la chaleur. Il est caractérisé par un nombre de particules N, un volume V et une température T fixes.

Ensemble isobare-isotherme (NPT) : c'est l'ensemble associé à un système fermé, mis en contact avec un thermostat et avec barostat, avec lesquels il échange de la chaleur et du travail. Il est caractérisé par un nombre de particules N, une pression P et une température T fixes.

Ensemble grand canonique (μVT) : c'est l'ensemble associé à un système ouvert, placé en contact avec un

réservoir, qui impose sa température et son potentiel chimique, donc adapté aux systèmes d'adsorption. En conséquence, il est caractérisé par un potentiel chimique μ, un volume V et une température fixe T. Il est particulièrement utile pour simuler des systèmes ouverts où le nombre de particules peut fluctuer, comme l'adsorption de gaz dans les matériaux poreux. Puisque le gaz adsorbé est en équilibre avec le gaz du réservoir, la température et le potentiel chimique du gaz à l'intérieur et à l'extérieur de l'adsorbant sont les mêmes. En conséquence, il est suffisant de connaître la température et le potentiel chimique de ce réservoir pour déterminer la concentration d'équilibre à l'intérieur de l'adsorbant, c'est-à-dire le nombre de molécules adsorbées.

3.2.3 Monte Carlo Grand Canonique (GCMC)

La méthode de Monte Carlo Grand Canonique (GCMC) est une technique de simulation puissante utilisée dans la mécanique statistique pour étudier les systèmes en équilibre avec un réservoir de particules et d'énergie [317]. C'est une méthode numérique qui permet de reconstituer artificiellement un phénomène aléatoire complexe, souvent incalculable analytiquement. Cette méthode a été utilisée dans les années 50 pour étudier la diffusion des neutrons dans un matériau fissile [318].

GCMC est une simulation de Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique basée sur l'algorithme de Metropolis [319]. Ce dernier permet d'obtenir un échantillonnage représentatif du système respectant les probabilités de Boltzmann, en utilisant des essais successifs basés sur une chaîne de Markov. Pour explorer l'espace de configuration du système, cet algorithme implique des insertions, des suppressions et des déplacements aléatoires de particules. Ces mouvements sont acceptés ou rejetés selon les critères probabilistes suivants [319] :

— Une tentative d'insertion est acceptée avec la probabilité suivante :

$$\mathrm{P_{insertion}(N, N+1) = \min\left(1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \exp\left[\beta(\mu + U(N+1) - U(N))\right]\right)} \tag{3.12}$$

— Une tentative de suppression est acceptée avec la probabilité suivante :

$$\mathrm{P_{suppression}(N-1, N) = \min\left(1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp\left[-\beta(\mu + U(N-1) - U(N))\right]\right)} \tag{3.13}$$

— Une tentative de déplacement (translation ou rotation) est acceptée avec la probabilité suivante :

$$\mathrm{P_{déplacement}(N-1, N) = \min\left(1, \exp\left[-\beta(U_{new} - U_{old})\right]\right)} \tag{3.14}$$

Avec d'une part N, V et Λ qui sont respectivement le nombre de particules, le volume et la longueur d'onde thermique de Broglie de la particule (équation (3.15)).

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \tag{3.15}$$

où h est la constante de Planck, m la masse de la particule, k_B la constante de Boltzmann et T la température du système.

D'autre part, U, U_{new} et U_{old} qui sont respectivement l'énergie potentielle de la particule, l'énergie dans la nouvelle configuration et l'énergie dans l'ancienne configuration. L'expression du potentiel chimique μ est donnée par l'équation (Équation (3.16))suivante [320, 321] :

$$\mu = k_B T \left(B + \ln\left(\frac{\Lambda^3}{V}\right)\right) \tag{3.16}$$

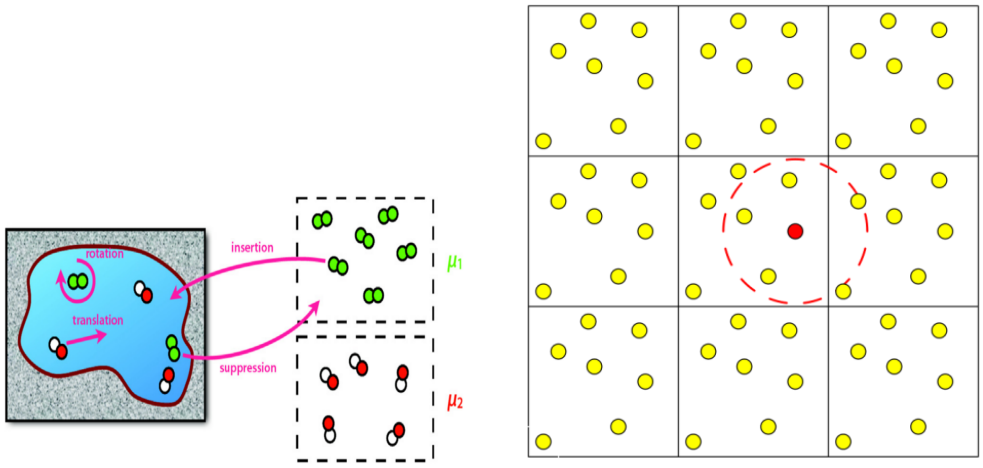
d'où B représente la constante d'Adams [322].

Dans le cas des gaz parfaits ou réels, son expression est donnée par la relation suivante [323] :

$$\mu = k_B T \ln\left(\Lambda^3\right) + k_B T \ln(a) \quad \text{avec} \quad a = \frac{f}{RT} \tag{3.17}$$

D'où T, a et f sont respectivement la température, l'activité et la fugacité.

Ces différents types de mouvement sont illustrès dans la 3.12a.



(a) (b)

FIGURE 3.12 – Simulation GCMC : (a) illustration des configurations de particules (création, déplacement et suppression) [16] et (b) illustration de la troncature sphérique [17].

Lors des mélanges binaires de particules, en plus des mouvements précédents, l'algorithme tient compte de l'échange de position entre les particules déjà adsorbées à l'intérieur d'un pore. La nouvelle configuration est acceptée si la probabilité satisfait l'Équation (3.18) :

$$\mathrm{P}_{\text{échange}} = \min(1, \exp\left[-\beta(\mathrm{U}_{1-2} - \mathrm{U}_{2-1})\right]) \tag{3.18}$$

D'où U_{1-2} et U_{2-1} sont les énergies potentielles de la configuration avant et après l'échange de position de la particule 1 et 2, respectivement.

Pour effectuer des simulations de GCMC avec de tels mouvements possibles des particules dans la boîte de simulation, il est crucial de tenir compte des conditions de périodicité de la boîte de simulation. Tel que présenté dans la 3.12b, une boîte de simulation en 2D de géométrie carrée est entourée d'images translatées d'une longueur correspondant à la taille de la boîte de simulation, ceci dans les deux directions ℓ_{x} (direction x) et ℓ_{y} (direction y) et éventuellement ℓ_{z} (direction z) s'il s'agit d'une boîte en 3D. Selon les conditions de périodicité présentées dans l'Équation (3.19), lors de la simulation, si une particule se déplace dans la cellule centrale, ses images dans les cellules images se déplacent de la même manière. En d'autres termes, quand la particule sort de la boîte, une particule image entre en même temps par la face opposée. Cela permet de prendre en compte la périodicité.

$$x_i = \begin{cases} x_i + \ell_x & \text{si } x_i < 0 \\ x_i - \ell_x & \text{si } x_i \geq \ell_x \end{cases}, \quad y_i = \begin{cases} y_i + \ell_y & \text{si } y_i < 0 \\ y_i - \ell_y & \text{si } y_i \geq \ell_y \end{cases} \text{ et } \quad z_i = \begin{cases} z_i + \ell_z & \text{si } z_i < 0 \\ z_i - \ell_z & \text{si } z_i \geq \ell_z \end{cases} \tag{3.19}$$

Pour ne pas allonger le calcul des interactions dans ce système, on considère que chaque particule de la boite principale interagit seulement avec les particules éloignées de moins d'une distance déterminée selon une convention, appelée la convention de troncature sphérique. Dans la Figure 3.12b, la particule rouge peut interagir avec les particules contenues dans le cercle rouge [17].

3.2.4 Potentiels d'interaction

Les simulations d'adsorption utilisent des potentiels pour décrire les interactions entre les molécules adsorbées (adsorbât) et le matériau adsorbant (adsorbant), ainsi que les interactions au sein des molécules adsorbées [324, 325]. Ces potentiels peuvent être classés en deux catégories : les potentiels intermoléculaires et les potentiels intramoléculaires.

Intermoléculaires

Les potentiels intermoléculaires décrivent les interactions entre molécules et sont essentiels pour comprendre et modéliser divers phénomènes physiques et chimiques [326]. Il est possible de prendre en compte les différents types d'interaction moléculaires définies dans le Section 2.4.3 pour établir le potentiel total d'interaction intermoléculaire ($U_{int}(r_{ij})$) de l'Équation (3.20) :

$$U_{int}(r_{ij}) = U_{coul}(r_{ij}) + U_{pol}(r_{ij}) + U_{disp}(r_{ij}) + U_{repul}(r_{ij}) \tag{3.20}$$

Où U_{int}, U_{coul}, U_{pol}, U_{disp} et U_{repul} représentent respectivement les potentiels d'interaction intermoléculaire, coulombien, de polarisation, de dispersion et de répulsion.

Le potentiel coulombien U_{coul}, décrit l'interaction entre les espèces avec des charges partielles qui peuvent être obtenues à partir de calculs quantiques ou de mesures expérimentales. Dans l'expression du potentiel coulombien :

$$U_{coul}(r_{ij}) = \sum_{i} \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \tag{3.21}$$

q_i, q_j sont les charges partielles respectives des particules i et j, r_{ij} est la distance entre elles et ε est la constante diélectrique du vide. D'un point de vue mathématique, cette relation présente une convergence conditionnelle. Pour cette raison, afin d'assurer la convergence dans les calculs, ce potentiel peut être décomposé en deux termes, un terme d'interaction à courte portée dont la sommation est dans l'espace réel et un terme d'interaction à longue portée dont la sommation est dans l'espace réciproque ou de Fourier [237, 319]. Ce type de décomposition est appelé "sommation d'Ewald". L'expression pour cette décomposition est la suivante :

$$U_{EW} = U_{réel} + U_{Fourier} + U_{Self} \tag{3.22}$$

$$\begin{aligned} U_{EW} = & \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N} \sum_{n} \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\alpha'}\,|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}\cdot\mathbf{L}|\right)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}\cdot\mathbf{L}|}}_{\text{I : Réel}} \\ & + \underbrace{\frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(\mathbf{k})|^2 e^{-\frac{k^2}{4\alpha'}}}_{\text{II : Fourier}} \\ & - \underbrace{\left(\frac{\alpha'}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{i=1}^{N} q_i^2}_{\text{III : Self}} \end{aligned} \tag{3.23}$$

où

$$\left|\rho^2(\mathbf{k})\right| = \left| \sum_{i=1}^{N} q_i \, e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right|^2 \tag{3.24}$$

U_{Self} est utilisé pour soustraire la sommation des énergies d'une charge ponctuelle au centre du nuage de sa propre gaussienne. $U_{réel}$ et $U_{Fourier}$ sont les termes d'énergie à courte portée dans l'espace réel, énergie à longue portée dans l'espace réciproque respectivement. Les paramètres N, q_i, q_j, α_θ, r_{ij}, k et ρ sont respectivement le nombre de molécules, la charge ponctuelle de l'atome i, la charge ponctuelle de l'atome j, la largeur de la gaussienne, la distance entre les atomes i et j, le vecteur périodique dans l'espace réciproque et la densité de charge. Il existe de nombreuses méthodes pour calculer la sommation d'Ewald [327–330], y compris la méthode de Fennel et Gezelter qui a été appliquée pour la molécule de phénol dans certaines études [331, 332].

Le logiciel "Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator" (LAMMPS) propose également des solveurs PPPM ("Particle–Particle Particle–Mesh") pour d'autres interactions à longue portée, notamment celles liées aux dipôles et à la dispersion de type Lennard-Jones. Ces méthodes peuvent être combinées avec le traitement des interactions électrostatiques à longue portée entre charges ponctuelles, qui correspond à une optimisation de

la sommation d'Ewald pour les systèmes de grande taille [333]. Le principe consiste à traiter les interactions de longue portée en interpolant les charges sur une grille régulière. Le potentiel électrostatique est ensuite déterminé sur cette grille à l'aide d'une transformée de Fourier rapide (FFT), avant d'être réinterpolé vers les particules. Cette approche permet de réduire la complexité à $\mathcal{O}(N\log(N))$, en comparaison de la méthode classique d'Ewald dont la complexité est en $\mathcal{O}(N^{3/2})$.

Le potentiel de polarisation U_{pol} décrit la déformation de la distribution de la charge électrique au sein d'une molécule en raison du champ externe créé par les molécules voisines, créant ainsi un moment dipolaire induit pour chaque atome i de la molécule. L'expression du potentiel de polarisation est exprimée comme suit :

$$\mathrm{U_{pol}(r_{ij})} = -\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{i=1}}^{\mathrm{N_{atomes}}} \mathbf{E}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{P}} \times \mu_{\mathbf{i}} \tag{3.25}$$

Avec $\mathbf{E}_i^P = \sum_j q_j \times \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3}$ le champ électrique total sur un atome i en raison des charges permanentes des molécules voisines. L'expression du moment dipolaire induit de l'atome i ($\mu_{\mathbf{i}}$)est donné par l'Équation (3.26) [334] :

$$\mu_{\mathbf{i}} = \alpha_{\mathbf{i}}\left(\mathbf{E}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{P}} - \sum_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}} \mathbf{T}_{\mathrm{ij}}.\mu_{\mathbf{j}}\right) \tag{3.26}$$

Où $\alpha_{\mathbf{i}}$, $\mu_{\mathbf{j}}$ sont le coefficient de polarisation de l'atome i et le moment dipolaire induit de l'atome j respectivement. Tandis que T_{ij} est le tenseur dipolaire défini par l'Équation (3.27) suivante :

$$\mathbf{T}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3}\left(1 - \frac{3\mathbf{r}_{ij}.\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2}\right) \tag{3.27}$$

Où $\mathrm{r_{ij}}$ est la norme du vecteur de position $\mathbf{r}_{\mathrm{ij}}$ entre les atomes i et j.

Le potentiel de dispersion U_{disp} et de répulsion U_{rep} sont couramment utilisés pour approximer l'énergie potentielle entre une paire d'atomes ou de molécules neutres en fonction de la distance qui les sépare [335]. Le potentiel de dispersion et de répulsion est dû aux fluctuations des densités électroniques entourant les atomes. L'interaction est connue sous le nom d'interaction de van der Waals, et elle est modélisée par plusieurs expressions mathématiques. La plus couramment utilisée est celle de Lennard Jones, présentée sous cette expression [336] :

$$\mathrm{U_{LJ}(r)} = \mathrm{U_{disp}} + \mathrm{U_{répul}} = \sum_{\mathrm{i}}\sum_{\mathrm{j>i}} 4\epsilon_{\mathrm{ij}}\left[\left(\frac{\sigma_{\mathrm{ij}}}{\mathrm{r_{ij}}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\mathrm{ij}}}{\mathrm{r_{ij}}}\right)^{6}\right] \tag{3.28}$$

Où ϵ_{ij} et σ_{ij} sont les paramètres de Lennard Jones pour les interactions entre les atomes i et j. ϵ_{ij} représente la profondeur du puits de van der Waals, qui représente le minimum de l'énergie potentielle, σ_{ij} est le diamètre de collision et r_{ij} est la distance entre les deux atomes (3.13). Si les interactions impliquent des particules différentes, ces paramètres sont obtenus en se basant sur les règles de mélange de Lorentz-Berthelot [337] décrites comme suit :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \qquad \text{et} \qquad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \tag{3.29}$$

Intramoléculaires

Comme notre système est composé de molécules de structures flexibles, il est essentiel de prendre en considération les interactions intramoléculaires. Toutes les déformations causées par la dynamique du système en évolution sur les molécules sont prises en compte dans ces interactions. L'équation décrivant cette interaction est définie comme suit :

$$\mathrm{U_{intra}} = \mathrm{U_{str}} + \mathrm{U_{bend}} + \mathrm{U_{tors}} + \mathrm{U_{improper}} \tag{3.30}$$

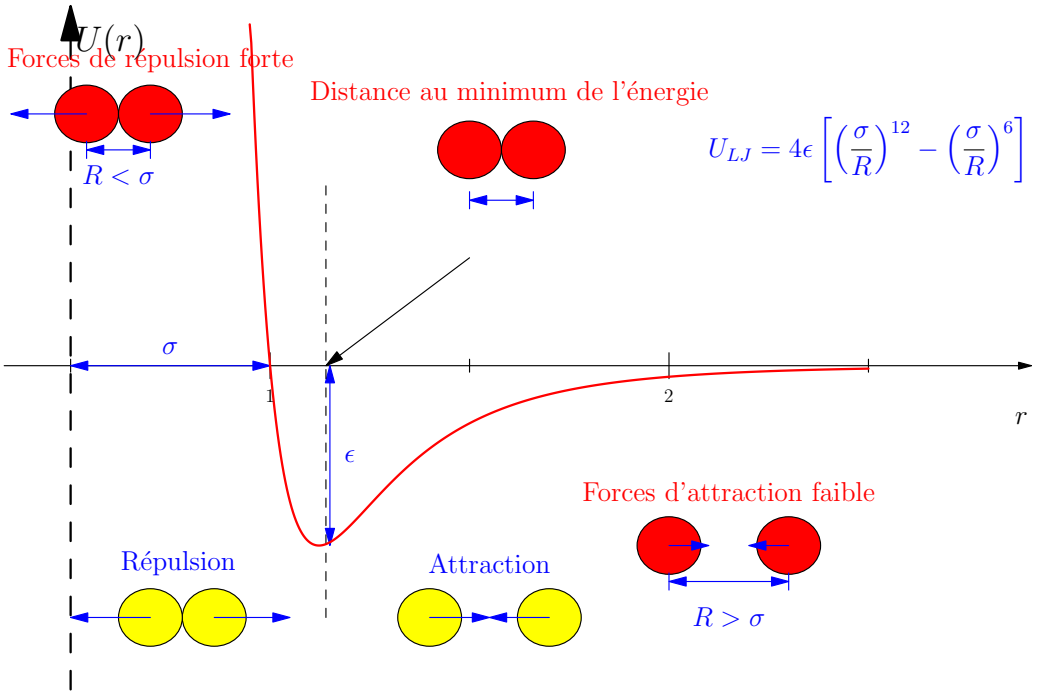


FIGURE 3.13 – Représentation du potentiel de Lennard Jones [17].

U_{str} est le potentiel d'élongation utilisé pour décrire la liaison entre deux atomes. Son expression est donné par l'Équation (3.31) :

$$U_{str} = \sum_{liaisons} k_i^l (r_i - r_0)^2 \tag{3.31}$$

Où r_i correspond à la liaison instantanée, r_0 à la liaison à l'équilibre et k_i est la constante de force associée.

On a U_{bend} le potentiel de vibration angulaire formé par trois atomes dans le plan. Il peut être harmonique ou anharmonique (Morse). Son expression harmonique est définie par l'Équation (3.32) :

$$U_{bend} = \sum_{angles} k_i^a (\theta_i - \theta_0)^2 \tag{3.32}$$

Les paramètres θ_i, θ_0 désignent à la fois l'angle instantané et l'angle à l'équilibre, et k_i^a est la constante de force associée.

L'équation de Morse suivante (Équation (3.33)) fournit l'expression anharmonique.

$$U_{bend} = \sum_{i} \sum_{j>i} D_e \left(1 - e^{-a(r_{ij} - r_e)}\right)^2 \tag{3.33}$$

Où r_{ij} représente la distance séparant les atomes i et j, r_e désigne la longueur de la liaison à l'état d'équilibre, D_e fait référence à la profondeur du puits, et a régule la largeur du potentiel.

U_{tors} se réfère au potentiel de torsion formé par quatre atomes dans deux plans non coplanaires. Voici son expression définie par l'Équation (3.34) :

$$U_{tors} = \sum_{dièdres} k_i^d (1 + \cos(n_i \phi_i - \delta_i)) \tag{3.34}$$

Où k_i^d est le paramètre qui définit la barrière de rotation d'ordre n_i, ϕ_i étant la phase et δ_i la valeur instantanée du dièdre.

$U_{improper}$ est introduite pour décrire les mouvements hors plan formés par trois atomes centrès autour d'un quatrième atome [338]. Il peut être exprimé de deux façons différentes (Équations (3.35) et (3.36)) :

$$U_{improper} = \sum_{improper} K(\chi - \chi_0)^2 \tag{3.35}$$

où K est la constante énergétique, χ est l'angle formé entre le plan ijk et l'atome l hors du plan et χ_0 est la valeur d'équilibre de l'angle.

$$U_{improper} = K\left[C_0 + C_1\cos(\omega) + C_2\cos(2\omega)\right] \tag{3.36}$$

où K est la constante énergétique, C_0, C_1, C_2 sont les coefficients réels des termes en cosinus et ω est l'angle entre l'axe il et le plan ijk.

3.2.5 Adsorption simulée sur carbone nanoporeux

La méthode de GCMC est utilisée pour étudier une large gamme de phénomènes liés aux carbones nanoporeux [8, 339]. C'est le cas pour la prédiction des isothermes d'adsorption de différents gaz (CO_2, CH_4, H_2, N_2) dans les carbones nanoporeux [340], [341]. Des résultats de simulation GCMC sont combinés avec des données expérimentales afin d'estimer la distribution des tailles de pores dans les carbones nanoporeux [342, 343]. Certains études l'ont utilisé pour comprendre les effets du confinement sur le comportement des fluides dans les nanopores, notamment les transitions de phase et la structure locale des fluides [344] ; mais aussi l'analyse de l'influence des groupes fonctionnels et des hétéroatomes présents à la surface sur l'adsorption des gaz [345].
La méthode GCMC est employée pour simuler l'adsorption sélective des mélanges gazeux dans les carbones nanoporeux, avec prise en compte des interactions entre les différentes espèces [346]. La simulation GCMC combinée avec la théorie SAFT-DFT a permis d'étudier la déformation des carbones nanoporeux lors de l'adsorption de gaz [347].

Cependant, l'insertion et la suppression aléatoires de particules, en particulier de grandes molécules flexibles, peuvent être très inefficaces en raison des faibles probabilités d'acceptation [316]. De ce fait, d'autres approches ont émergé, parmi celles-ci, on peut citer :

- **Configurational Bias Monte Carlo (CBMC)**, utilisé pour améliorer l'efficacité des simulations de GCMC, surtout pour les molécules en chaîne ou les systèmes denses [316, 348]. Cette technique permet d'échantillonner plus efficacement l'espace conformationnel en biaisant la génération des nouvelles configurations vers les régions de basse énergie [349]. Le CBMC est particulièrement utile pour simuler les chaînes polymériques et les molécules ramifiées [350].
- **Paralell Tempering (ou Replica Exchange Monte Carlo)** : Cette méthode consiste à simuler plusieurs répliques du système à différentes températures et à échanger périodiquement les configurations entre les répliques [351]. Grâce au Parallel Tempering, on peut franchir plus facilement les barrières énergétiques et améliorer l'échantillonnage de l'espace des configurations. Cela devient possible grâce aux échanges réguliers entre les systèmes simulés à haute et basse température [352].
- **Simulation hybride Monte Carlo/dynamique moléculaire (MC/MD) :** C'est un outil puissant pour capturer à la fois la flexibilité de la structure et les phénomènes d'adsorption simultanément. Elle alterne l'échantillonnage GCMC de la phase adsorbée et la relaxation MD de la structure de l'adsorbant, fournissant une description physique plus complète du processus d'adsorption en comparaison d es modèles conventionnels à structure rigide [8].

Synthèse

Dans cette section de la bibliographie, organisée en trois chapitres : les micropolluants pharmaceutiques, l'expérimentation et la simulation numérique. L'intérêt des carbones adsorbants pour l'élimination des composés organiques est mis en évidence à travers leurs propriétés physico-chimiques de surface, telles que la chimie fonctionnelle ou la texture microporeuse. Les principaux mécanismes d'adsorption, en phase liquide comme en phase gazeuse, y sont également rappelés. La capacité d'adsorption de la molécule étudiée, l'ofloxacine, est ensuite comparée pour différents matériaux carbonés synthétisés, ainsi que les divers mécanismes possibles impliqués dans ce processus.
Les données issues de certaines techniques de caractérisation texturale et structurale (XRD, SAXS, MEB, etc.) constituent une base essentielle pour l'ajustement de la reconstruction numérique du carbone activé. De plus, plusieurs travaux soulignent le rôle déterminant du choix du champ de forces dans la précision du modèle numérique obtenu, notamment lorsqu'il s'agit de reproduire fidèlement les propriétés observées expérimentalement.
L'apport principal de la simulation dans l'étude de l'adsorption réside dans la compréhension approfondie des mécanismes d'interaction entre les surfaces carbonées et les molécules organiques, ainsi que dans l'analyse de l'occupation des différents types de pores. Elle permet ainsi d'évaluer séparément l'influence de chaque paramètre sur le processus d'adsorption. Par ailleurs, l'émergence de méthodes fondées sur l'intelligence artificielle, telles que l'apprentissage automatique, ouvre de nouvelles perspectives pour la prédiction et la comparaison des propriétés structurales d'un large éventail de matériaux carbonés.

Cependant, la littérature montre que les études d'adsorption numérique par GCMC portant sur des molécules organiques ionisées et de grande taille, comme l'ofloxacine, demeurent rares. Cette situation s'explique notamment par plusieurs limitations techniques : absence de champs de forces adaptés à la modélisation des charges de surface du carbone, difficulté à simuler l'insertion de molécules volumineuses dans des pores étroits sans introduire de biais, ou encore complexité des interactions impliquées.
À la lumière de ces constats, l'objectif de ce travail est d'améliorer la compréhension fondamentale des mécanismes d'adsorption de l'ofloxacine sur une surface de carbone et de parvenir à simuler son adsorption dans un modèle de carbone activé. Les méthodes mises en œuvre et les résultats obtenus seront ensuite présentés afin d'évaluer dans quelle mesure ils permettent de répondre aux limitations identifiées dans la littérature.

Troisième partie

Résultats et discussion

Chapitre 4

Étude analytique du comportement de l'ofloxacine dans l'eau et adsorption de l'ofloxacine sur tissu de carbone activé

4.1 Introduction

Ce chapitre rassemble les résultats expérimentaux qui permettent de caractériser l'adsorption de l'ofloxacine (ofloxacine) sur un tissu de carbone activé (TCA). Je rappellerai d'abord les caractéristiques microtexturales du TCA sur lequel j'ai centré cette étude. Ceux-ci ont fait l'objet de la thèse de Zineb El Oufir pour l'étude de l'adsorption de la caféine et du phénol [22]. Nous présenterons ensuite l'étude menée sur les propriétés physico-chimiques de la molécule d'ofloxacine en fonction du pH et de la température de la solution. J'aborderai ensuite l'étude cinétique de l'adsorption ainsi que le tracé des isothermes, en distinguant trois pH et les spéciations adoptées par l'ofloxacine. La quantification des volumes poreux avant et après adsorption à différents taux de remplissage en ofloxacine sera ensuite présentée. Enfin, je conclurai sur l'apport de cette partie dans la compréhension du mécanisme d'adsorption de l'ofloxacine sur ce TCA.

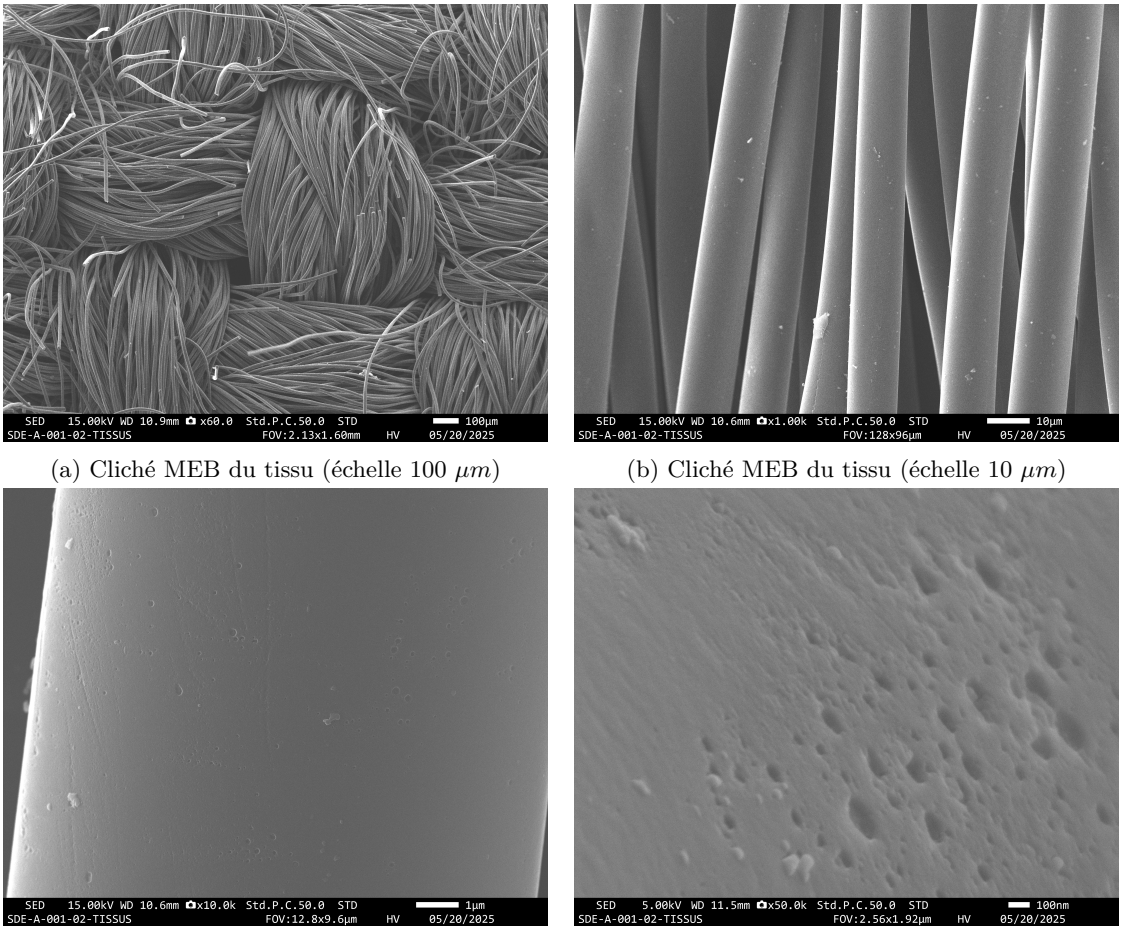
4.2 Caractéristiques du tissu de carbone activé

Le TCA utilisé dans cette étude est un matériau fourni par l'entreprise DACARB (Asnières-sur-Seine, France). Il a déjà été étudié dans plusieurs thèses en tant qu'adsorbant [18, 22] Le TCA dénommé "KIP1200", a été élaboré par carbonisation de résine phénolique, puis activation à la vapeur d'eau entre 850 et 950 °C [18]. L'analyse élémentaire indique un taux de carbone de 93.48 % ainsi qu'un faible pourcentage massique d'oxygène O de 1.99 % et d'hydrogène H de 0.63 %. Les 3.91% restants sont des cendres composées d'impuretés chimiques telles que l'oxyde de zinc et l'aluminium, issus de l'étape d'ensimage [1] du tissu [173] et visant à améliorer la résistance mécanique des fibres. Avec un rapport atomique (H/C) de 8.03% et (O/C) de 1.60%, le KIP1200 possède peu de fonctions de surface et a été sélectionné pour cette caractéristique qui minimise le rôle des groupes de surface lors de l'adsorption en solution aqueuse.

1. L'ensimage est un traitement de surface appliqué aux fibres (souvent fibres de carbone, de verre ou textiles) pour améliorer leurs propriétés.

4.2.1 Macroporosité

L'organisation texturale de ce tissu a été étudiée au microscope électronique à balayage (MEB) (Figure 4.1). Les observations ont montré que le TCA est composé de mèches tressées, constituées d'un grand nombre de fibres cylindriques de diamètre moyen d'environ $10 - 13\mu$m (Figure 4.1b) sa densité surfacique est de 140g.m^{-2}. La



(a) Cliché MEB du tissu (échelle 100 μm)

(b) Cliché MEB du tissu (échelle 10 μm)

(c) Cliché MEB du tissu (échelle 1 μm)

(d) Cliché MEB du tissu (échelle 1nm)

FIGURE 4.1 – Clichés de Microscopie Electronique à Balayage du tissu.

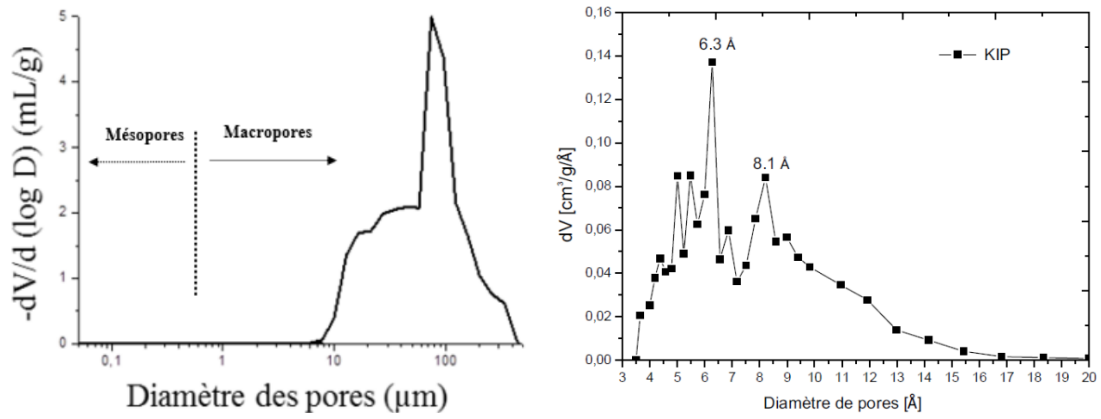
distribution du volume poreux a été déterminée par porosimétrie au mercure pour une pression allant de 0.0035 à 400 MPa. L'équation de Washburn [353] ci-dessous, permet de passer de la gamme de pression à la plage des diamètres D des pores sondés 3 nm - 450 μm

$$D = \frac{-4\gamma\cos(\theta)}{\Delta P} \tag{4.1}$$

Où D est le diamètre d'un pore cylindrique, $\theta = 480\,\mathrm{mJ}\cdot\mathrm{m}^{-2}$ la tension superficielle du mercure, $\theta = 140°$ l'angle de contact entre la surface du solide et le mercure et ΔP la pression du mercure.

La macroporosité du TCA s'étend de 8 à 450 μm (Figure 4.2a), avec un maximum autour de 75 μm qui correspond à l'espacement entre les tresses. Les espaces entre les fibres dans une mèche correspondent au volume poreux mesuré entre 50 μm et 8 μm.
Pour déduire la masse volumique du tissu et celle de la fibre, on prend le volume de Hg à la pression initiale et à celle du remplissage des pores de diamètre supérieur à 0.8 μm respectivement. Les mesures indiquent que le volume macroporeux Vmacro= 3.19 cm^3.g^{-1}, la porosité P = 80%, la masse volumique du TCA ρ_{KIP} = 0.22 g.cm^{-3} et la masse volumique de la fibre ρ_{f} = 0.76 g.cm^{-3}.
Le TCA développe une macroporosité importante, même si elle n'est pas un paramètre essentiel dans le processus d'adsorption, elle peut favoriser le contact entre la solution et la fibre et donc améliorer la cinétique d'adoption

par rapport à un CA sous forme de pellet ou grain.



(a) (b)

FIGURE 4.2 – (a) Distribution du volume poreux mesurée en porosimétrie Hg [18] et (b) Distribution en volume des pores calculée à partir de l'isotherme d'adsorption de N_2 à 77 K et CO_2 à 273 K [19].

4.2.2 Microtexture poreuse

La microporosité du tissu a été déterminée par adsorption de CO_2 à 273 K et N_2 à 77 K. Les isothermes d'adsorption et de désorption obtenues pour le N_2 sont de type I, sans hystérésis, indiquant un matériau quasi microporeux. Les caractéristiques poreuses quantifiées du KIP après exploitation des isothermes par DFT (Tableau 4.1) confirment la présence prépondérante des micropores et des ultra-micropores (1/3 du volume microporeux). De plus, on note une surface spécifique microporeuse (S_{micro}=1218 $m^2.g^{-1}$) assez conséquente. La méthode NLDFT [354, 355] appliquée à l'isotherme N_2 a permis d'obtenir la distribution en volume des pores, qui est comprise entre 4 Å à 16 Å, et une contribution majeure des pores située entre 5 Å et 10 Å (Figure 4.2b).

4.2.3 Organisation structurale

La densité structurale (ρ_S), qui correspond à la masse par unité de volume occupé par la matière carbonée renseigne sur le degré d'organisation des parois de pores. Elle a été estimée à partir de la densité structurale $\rho_S = 1.73$ g.cm^{-3}, en utilisant les relations suivantes (Équation (4.2)) :

$$\rho_S = \frac{1}{V_s} \quad \text{où} \quad V_s = \frac{1}{\rho_f} - \sum V_{\text{pores}} \tag{4.2}$$

avec :

$$\sum V_{\text{pores}} = V_{\text{ultramicropores}} + V_{\text{supermicropores}} + V_{\text{mesopores}}$$

$\rho_S \equiv$ densité structurale [g .cm^{-3}]

$\rho_f \equiv$ densité de la fibre [g .cm^{-3}]

$V_{\text{ultramicropores}} \equiv$ volume des ultramicropores [cm^3 .g^{-1}]

$V_{\text{supermicropores}} \equiv$ volume des supermicropores [cm^3 .g^{-1}]

$V_{\text{mesopores}} \equiv$ volume des mésopores [cm^3 .g^{-1}]

En supposant une organisation lamellaire des plans de carbone dans les parois de pores, l'espace interlamellaire moyen est à $\langle d_{(002)} \rangle = 0.335$ nm par la relation suivante :

$$\langle d_{(002)} \rangle = \frac{\rho_{gr} \times \langle d_{gr} \rangle}{\rho_s} \tag{4.3}$$

dans laquelle $\rho_{gr} = 2.25 g.cm^{-3}$ et $\langle d_{(002)} \rangle$, représentent respectivement la densité et l'espace interlamellaire dans le graphite.

TISSU						
%Cm	**%Om**	**%Hm**	**% cendre**	**%Cat**	**%Hat**	**%Oat**
93.48	1.99	0.63	3.91	91.1	7.4	1.45
Masse surfacique ($m^2\,g^{-1}$)	**Épaisseur** (μ**m**)	**Masse volumique** ($cm^3\,g^{-1}$)	**Porosité** (%)	**Porosité inter-filaments** (%)	**Porosité intra-filament** (%)	$V_{\mathbf{macro}}$ ($cm^3\,g^{-1}$)
140	600	0.22	87	70	17	1.45
FIBRE						
Épaisseur (μ**m**)	**Masse volumique** ($g\,cm^{-3}$)		**Meso-Microporosité** (%)	$S_{\mathbf{meso}}/S_{\mathbf{micro}}$ ($m^2\,g^{-1}$)	$V_{\mathbf{meso}}$ ($cm^3\,g^{-1}$)	$V_{\mathbf{supermi}}$ / $V_{\mathbf{ultrami}}$
13	0.76		56	34/1218	0.08	**0.43** / **0.23**
PAROI DE PORES						
L_c/L_a (**nm**)	**Masse volumique** ($g\,cm^{-3}$)		$\langle d \rangle$ **(nm)**			
1–3 / 1–2	1.73		0.42–0.44			

TABLEAU 4.1 – Tableau synthétique des paramètres caractéristiques de l'organisation multi-échelle du TCA KIP 1200.

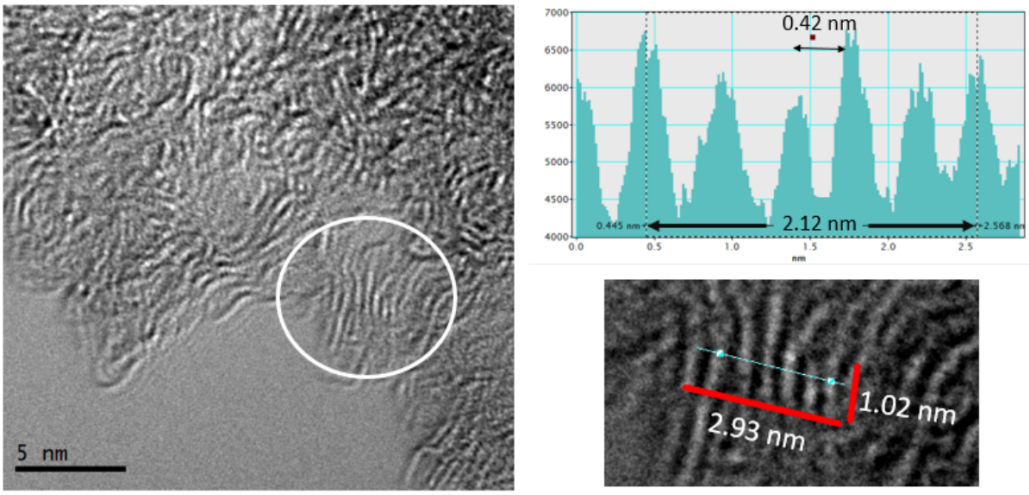


FIGURE 4.3 – Clichés de Microscopie Electronique à Transmission du tissu KIP1200 [19].

La MET (Figure 4.3) témoigne d'une structure très désordonnée avec des plans polyaromatiques associés localement pour former des empilements, dont l'extension dans le plan peut excéder 2 nm pour des empilements de 2-3 plans. Des empilements de 7 plans avec une longueur de cohérence (L_a) d'environ 1 nm ont aussi été observés (Figure 4.3 et tableau 4.1). La distance interlamellaire $d_{(002)}$ mesurée sur les images est de 0.42 nm, elle est proche de celle estimée à partir des volumes meso-microporeux V_{micro} et de la densité de la fibre ρ_f.

4.3 Propriétés physico-chimiques des solutions d'ofloxacine

4.3.1 Spéciation de l'ofloxacine en fonction du pH et de la température

En solution aqueuse, l'ofloxacine existe sous quatre formes selon le pH, à savoir HQ^0 (forme neutre), H_2Q^+ (forme acide), Q^- (forme basique) et $HQ^{\pm *}$ (forme zwitterionique) (Figure 4.4).

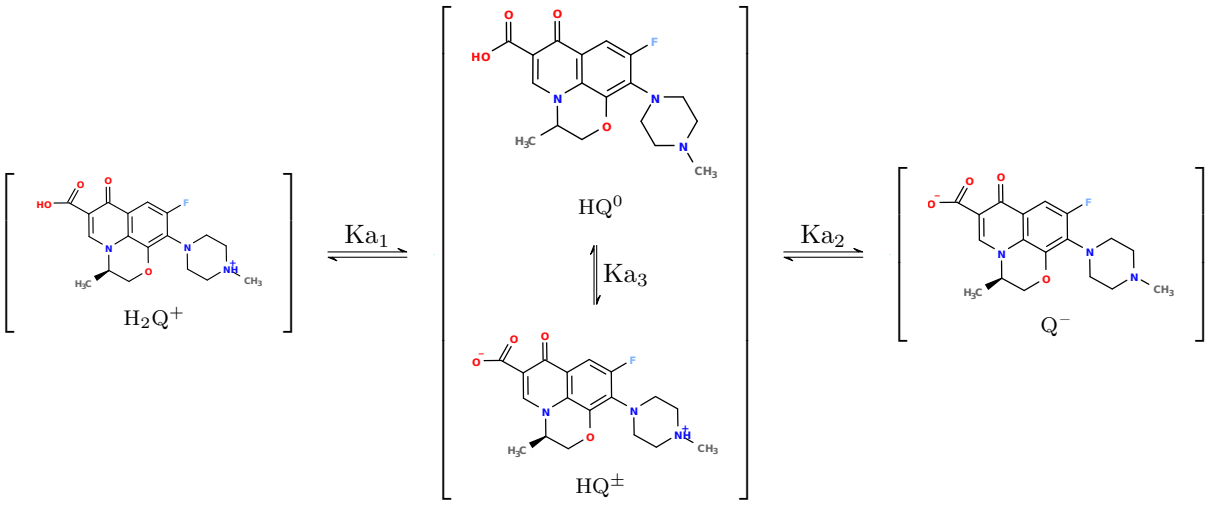


FIGURE 4.4 – Formes ioniques de l'ofloxacine en solution aqueuse : forme cationique acide (H_2Q^+, gauche), forme neutre (HQ^0, milieu en haut), forme zwitterionique ($HQ^{\pm}$, bas au centre), et forme anionique basique (Q^-, droite) [20].

Les équilibres chimiques de l'ofloxacine dans l'eau présentés dans la Figure 4.4 sont les suivants :

$$H_2Q^+ + H_2O \overset{Ka_1}{\rightleftharpoons} HQ^{\pm *} + H_3O^+ \quad \text{où} \quad Ka_1 = \frac{[HQ^{\pm *}] \times [H_3O^+]}{[H_2Q^+]} \quad \text{et} \quad pKa_1 = -\log(Ka_1) \tag{4.4a}$$

$$HQ^{\pm *} + H_2O \overset{Ka_2}{\rightleftharpoons} Q^- + H_3O^+ \quad \text{où} \quad Ka_2 = \frac{[Q^-] \times [H_3O^+]}{[HQ^{\pm *}]} \quad \text{et} \quad pKa_2 = -\log(Ka_2) \tag{4.4b}$$

$$HQ^{\pm} \overset{Ka_3}{\rightleftharpoons} HQ^0 \quad \text{où on suppose} \quad Ka_3 = \frac{Ka_2}{Ka_1} \tag{4.4c}$$

$$[HQ^{\pm *}] = [HQ^{\pm}] + [HQ^0] \quad \text{la somme globale des formes neutres} \tag{4.4d}$$

A partir de la loi de Henderson-Hasselbach $pH = pKa + \log\left(\frac{[Base]}{[Acide]}\right)$, il est possible de déterminer le taux de chaque forme présente à 25°C en fonction du pH, comme présenté sur la Figure 4.5. Les courbes obtenues représentent la résolution numérique d'un système d'équation non-linéaire (Équations (4.4d) et (F.1a) à (F.1c)) en se basant sur les valeurs de pKa en fonction de la température à partir du logiciel MarvinView (https://chemaxon.com/products/marvin). Ceci nous a permis de valider les équations analytiques obtenues (Annexe F).

On peut identifier les valeurs du pH=pKa_1, pH=pKa_2 et le pH correspondant au point isoélectrique $pK_I = (pKa_1 + pKa_2)/2$.

- À $pH = pKa_1 = 5.74$: $\frac{[H_2Q^+]}{[HQ^{\pm}]} = 1$;
- À $pH = pK_I = 6.39$: $\frac{[HQ^{\pm}]}{[\text{ofloxacine}]} = 0.66$, $\frac{[H_2Q^+]}{[\text{ofloxacine}]} = \frac{[Q^-]}{[\text{ofloxacine}]} = 0.15$, $\frac{[HQ^0]}{[\text{ofloxacine}]} = 0.04$;
- À $pH = pKa_2 = 7.04$: $\frac{[Q^-]}{[HQ^{\pm}]} = 1$.

Avec $[\text{ofloxacine}] = [HQ^{\pm}] + [H_2Q^+] + [Q^-] + [HQ^0]$.

Ainsi, seule la forme cationique est stable à pH<3.5 (H_2Q^+ à 100%) et seule la forme anionique est stable à pH>9.5 (Q^- à 100%). Dans la zone intermédiaire 3.5<pH<9.5, le taux de la forme zwitterionique croit quand le

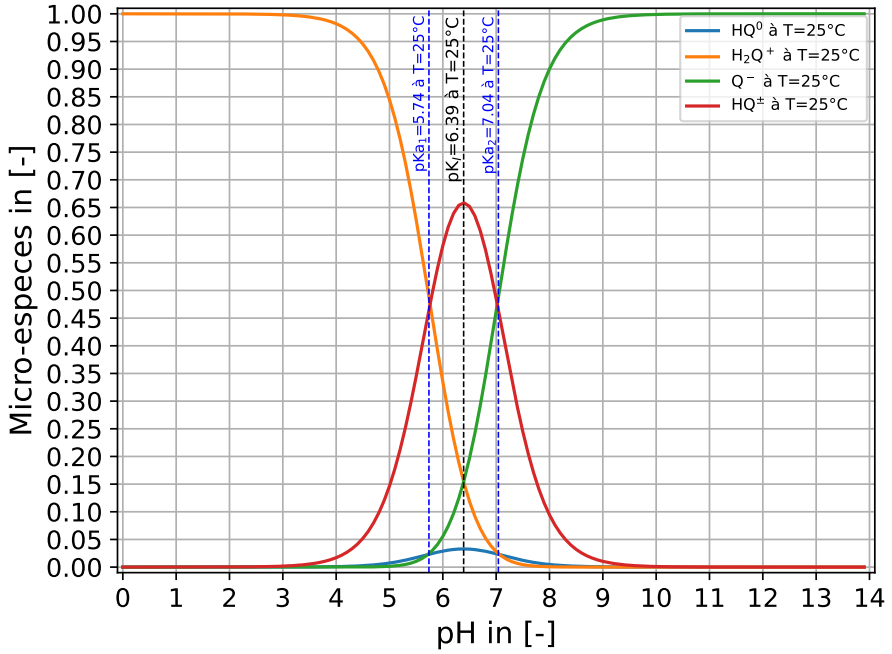


FIGURE 4.5 – Courbe de spéciation de l'ofloxacine dans l'eau pour différents pH à 25°C.

pH tend vers le pK_I=6.39 où elle atteint son maximum ($HQ^{\pm}$ à 67%).
Il est à noter que la proportion de la forme neutre (HQ^0) ne dépasse jamais 4% à la température 25°C et que sur moins de 1 unité de pH, les capacités d'adsorption peuvent être modifiées en raison du changement des formes stables en solution.

L'ofloxacine étant une molécule relativement complexe, une optimisation électronique et géométrique par DFT a été réalisée à l'aide du logiciel AMS/ADF. Une fonctionnelle de type GGA (Generalized Gradient Approximation), en particulier BP86, dépendant de la densité électronique et de son gradient, a été utilisée. Les calculs ont été effectués avec une base d'orbitales de type TZP (TripleZeta Polarized), offrant une bonne flexibilité radiale ainsi qu'une description adéquate des déformations angulaires. Le processus est itéré jusqu'à convergence de la densité électronique, puis l'énergie totale du système est minimisée par rapport aux positions nucléaires afin d'obtenir la géométrie d'équilibre. Une double optimisation est ainsi réalisée : électronique dans un premier temps, puis géométrique. Cette approche a permis d'optimiser la conformation des quatre formes d'ofloxacine et de calculer leurs surfaces ainsi que leurs volumes via l'approche COSMO-RS. Les propriétés physico-chimiques correspondantes sont présentées dans le Tableau 4.2.

L'expression analytique de Franck et Marshall [356–358] a été utilisée pour exprimer le pH de la solution en fonction de la température à travers le produit ionique de l'eau pK_e, via les Équations (4.6a) et (4.6b) :

$$[H_3O^+]\,[OH^-] = 10^{-pKe} \quad \text{où} \quad pKe = -\log(Ke) \quad \text{et} \quad pH = -\log\left([H_3O^+]\right) \tag{4.5}$$

Le $\log(K_e)$ dépend de la température (T en K) et de la densité de l'eau ($d^* = d/1000$ pour d en $kg.m^{-3}$) telles que définies dans l'équation du produit ionique Équations (4.6a) et (4.6b) [356–358]. Plus détails voir [20].

$$\log(Ke) = -4.098 + \frac{-3245.2}{T} + \frac{2.2362 \times 10^5}{T^2} + \frac{-3.984 \times 10^7}{T^3} + \left(13.957 + \frac{1262.3}{T} + \frac{8.5641 \times 10^5}{T^2}\right) \times \log(d^*). \tag{4.6a}$$

où,

$$d = 1000 - 0.0477 \times (T + 273.15) - 0.0038 \times (T + 273.15)^2 \quad \text{où} \quad T \text{ représente la température en [°C]} \tag{4.6b}$$

A. Propriétés générales de l'ofloxacine				
Molécule	**Formule brute**	**Masse molaire (g/mol)**	**pK_a (-)**	**Van der Waals Volume/Surface**
Ofloxacin	$C_{18}H_{20}FN_3O_4$	361.144	$pK_{a1} = 5.751^{\dagger}$ $pK_{a2} = 7.081^{\dagger}$	304.785 Å^{3‡} 490.766 Å^{2‡}

B. Différentes formes de l'ofloxacine				
Ofloxacine	**Formule chimique**	**Abbréviation$^{\sharp}$**	**Masse molaire (g/mol)**	**COSMO-RS Volume/Surface**
Forme neutre	$C_{18}H_{20}FN_3O_4$	HQ^0	361.144	397.221 Å^{3§} 352.633 Å^{2§}
Forme basique	$C_{18}H_{19}FN_3O_4^-$	Q^-	360.136	396.011 Å^{3§} 353.318 Å^{2§}
Forme acide	$C_{18}H_{21}FN_3O_4^+$	H_2Q^+	362.152	402.684 Å^{3§} 357.809 Å^{2§}
Forme zwitterionique	$C_{18}H_{20}FN_3O_4^{\pm}$	$HQ^{\pm}$	361.144	402.003 Å^{3§} 357.982 Å^{2§}

†pKa_1 et pKa_2 sont calculés à 23°C (https://chemaxon.com/products/marvin).
‡Donnée extraite de MarvinSketch (https://chemaxon.com/products/marvin).
§Données de nos travaux précédents utilisant des calculs DFT/COSMO-RS pour l'ofloxacine [20].

TABLEAU 4.2 – Caractéristiques physico-chimiques de la molécule d'ofloxacine.

La température influence la constante ionique de l'eau ($\log(K_e)$), et par conséquent, modifie le pH du milieu. L'effet de cette variation sur le comportement de l'ofloxacine en fonction du pH est illustré sur les diagrammes de spéciation (Figure 4.6) établis à T=5°C, T=23°C, T=37°C et T=50°C. On constate que les constantes d'acidité pKa_1 et pKa_2 et donc le pK_I deviennent plus faibles quand la température augmente, ce qui provoque un déplacement des équilibres vers la gauche. Ceci montre que les constantes Ka_1 et Ka_2 dépend de la température.

Ces changements se répercutent sur la distribution des espèces chimiques de l'ofloxacine, comme le montre la Figure 4.7 autour du pH = 6.5. On observe une diminution progressive des formes protonées, en particulier la forme zwittérionique ($HQ^{\pm}$) et acide (H_2Q^+) au profit de la forme basique (Q^-). La proportion de la forme neutre (HQ^0) reste relativement faible ($\simeq 4\%$) sur toute la gamme de température étudiée (5–50 °C).

4.3.2 Solubilité de l'ofloxacine en fonction du pH et de la tempéraure

L'étude de la solubilité a pour objectif de déterminer la quantité maximale d'une substance pouvant se dissoudre dans un solvant donné (eau, éthanol, etc.). Cette propriété fournit des informations essentielles sur les interactions entre les molécules de soluté et le solvant [359]. Par ailleurs, l'adsorption en solution étant un partage de l'adsorbat entre le solvant (l'eau) et le substrat carboné, la solubilité de l'adsorbat dans l'eau est un paramètre clé qui va fortement impacter les quantités adsorbées.

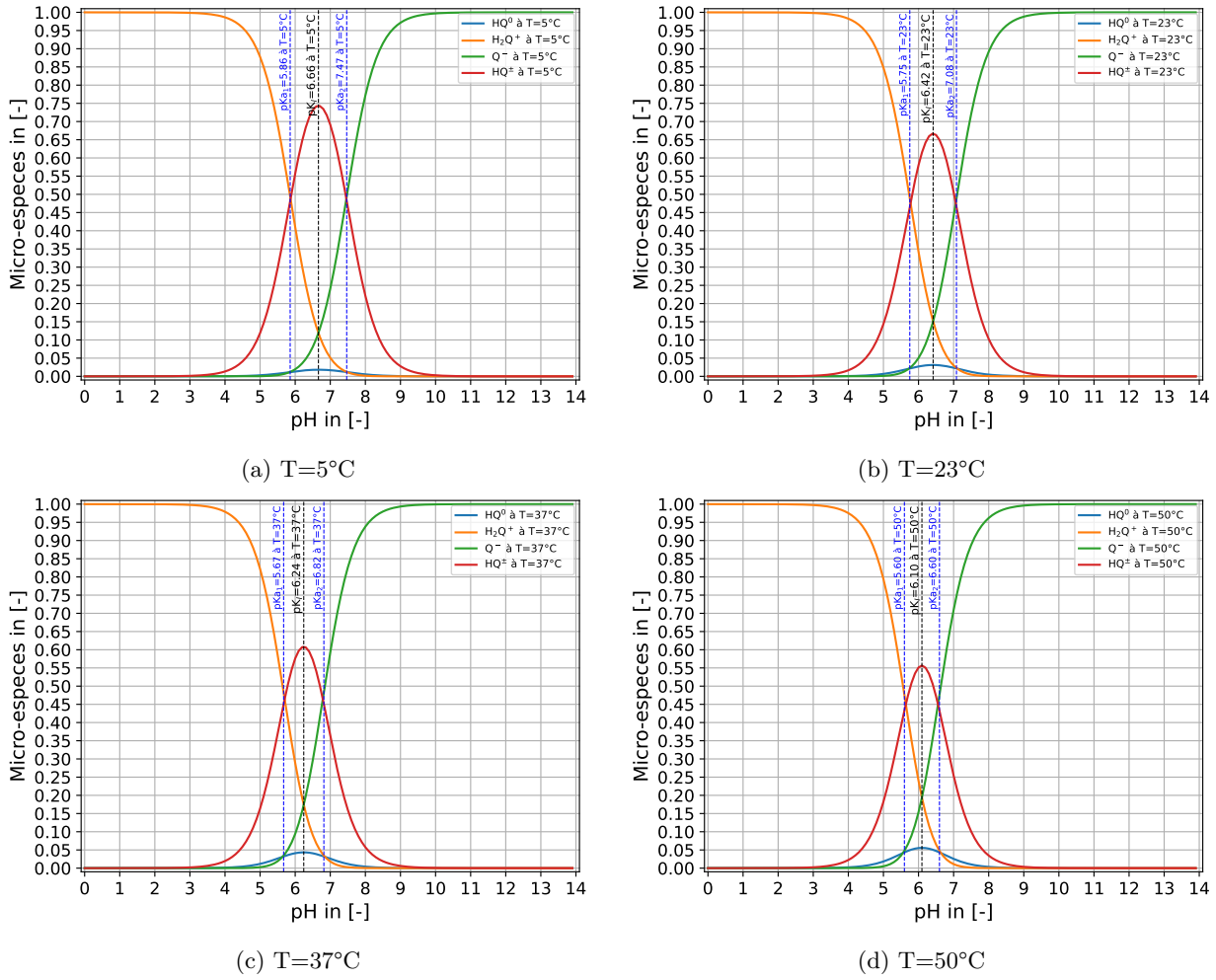
Selon la littérature, la solubilité de l'ofloxacine est fortement influencée par les variations de pH et de température, un comportement partagé par de nombreux composés pharmaceutiques à caractère acide ou basique qui vont donner lieu à des équilibres entre différentes formes chargées [201, 360]. Cette dépendance est liée au caractère amphotère de l'ofloxacine ($HQ^{\pm}$), qui peut exister sous forme cationique (H_2Q^+), neutre (HQ^0) ou anionique (Q^-) en fonction du pH de la solution [201, 360].

Plusieurs travaux rapportent que la solubilité de l'ofloxacine varie selon la gamme de pH, avec comme attendu une augmentation marquée en conditions acides et basiques (formes ionisées), et une diminution notable à proximité de son point isoélectrique (pK_I), où la molécule se trouve majoritairement sous forme neutre ($HQ^{\pm}/HQ^0$) [45, 201, 360, 361].

La majorité des études publiées considèrent généralement trois espèces seulement (H_2Q^+, $HQ^{\pm}$ et Q^-). Dans la présente étude, l'existence de la forme neutre (HQ^0) a également été prise en compte, même si sa proportion reste très faible. Dans un premier temps, la solubilité de l'ofloxacine a été estimée à l'aide du logiciel MarvinView (https://chemaxon.com/products/marvin), qui intègre le calcul de quatre espèces distinctes.

MarvinView est un outil avancé de visualisation de structures chimiques (molécules, requêtes et réactions), capable d'appeler les plugins [2] de calcul développés par ChemAxon (https://chemaxon.com/). Ces plugins reposent sur des approches empiriques et sur des modèles de type "Quantitative Structure–Property Relationship"

2. Un plugin est un composant logiciel qui ajoute une fonctionnalité spécifique à un programme informatique ou à un



(a) T=5°C

(b) T=23°C

(c) T=37°C

(d) T=50°C

FIGURE 4.6 – Influence de la température sur la spéciation de l'ofloxacine en fonction du pH.

(QSPR). Concernant la solubilité, le logiciel fournit des valeurs de $\log S$ ou S (exprimées en $mol.L^{-1}$ ou $g.L^{-1}$) en fonction du pH, à une température de référence de 25 °C. Cela a permis de tracer la courbe de solubilité de l'ofloxacine à 25 °C en fonction du pH (Figure 4.8). Les résultats obtenus avec MarvinView suivent la même tendance que celle décrite dans la littérature pour la famille des fluoroquinolones (par exemple l'ofloxacine) [45, 201, 360]. On observe une solubilité élevée aux pH acides et basiques, mais beaucoup plus faible aux pH proches du point isoélectrique ($pK_I \simeq 6.5$). On remarque aussi que la courbe de solubilité a été limitée à 1 M ($mol.L^{-1}$) pour les pH < 3.5 et > 9.3. Cette limite est une convention utilisée en chimie physique et en chimie computationnelle, qui vient à la fois de la thermodynamique des solutions et de la simulation moléculaire.

En thermodynamique des solutions, les grandeurs d'équilibre (comme la solubilité ou le produit de solubilité) sont définies à partir de l'activité des espèces dissoutes, et non à partir de leur concentration (Voir [361] à la page 3, équation 3). L'activité (a_X) est reliée à la concentration par un coefficient d'activité, qui dépend de la force ionique totale de la solution.

$$a_X = \gamma_X . \frac{[X]}{C^\circ} \tag{4.7}$$

Où X est l'espèce ionique en solution, γ_X son coefficient d'activité et $C^\circ = 1 mol.L^{-1}$ définit la concentration standard.

Comme ce coefficient d'activité (γ_X) est difficile à estimer précisément, on l'approche souvent par la valeur 1 dans les modèles de prédiction (exemple QSPR). Cela revient à considérer directement les concentrations, mais cela introduit une limite conventionnelle de 1 $mol.L^{-1}$. C'est pourquoi, pour simplifier, on emploie des termes comme « solubilité très élevée » pour décrire les valeurs observées à pH < 3.4 et à pH > 9.5.

navigateur web existant

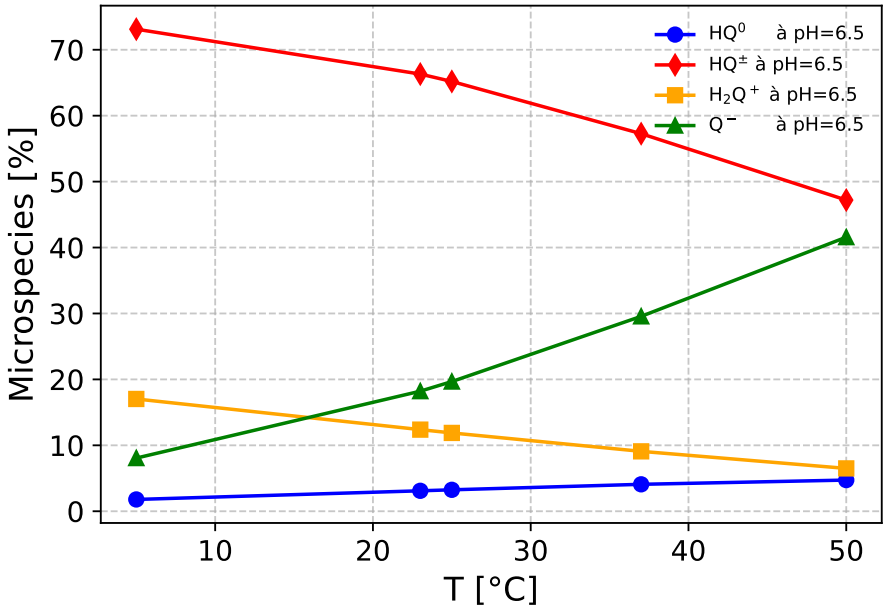


FIGURE 4.7 – Variation des formes d'ofloxacine en fonction de la température à pH=6.5.

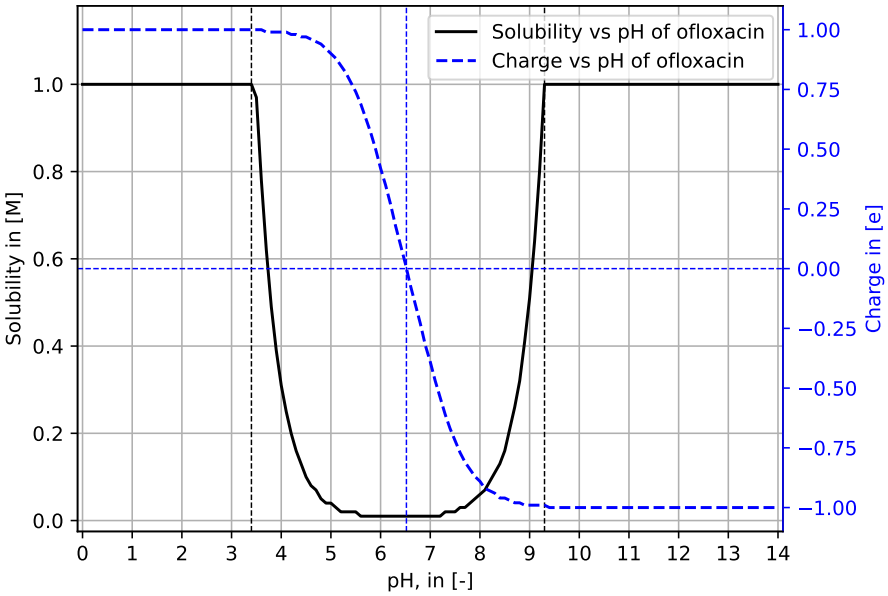


FIGURE 4.8 – Variation de la solubilité l'ofloxacine dans l'eau à 25°C en fonction du pH et donc des spéciations adoptées.

En se basant sur cette courbe de solubilité (Figure 4.8), nos pHs de travail indiquent une solubilité d'environ 0.3 M à pH=4.0, environ 0.01 M à pH=7.0, et une solubilité très élevée à pH=9.6. Ces résultats montrent que les formes cationiques (H_2Q^+) et anioniques (Q^-) de l'ofloxacine sont nettement plus solubles dans l'eau que la forme zwitterionique/neutre ($HQ^{\pm}/HQ^0$). Cela impacte les quantités adsorbées sur des matériaux comme les nanotubes de carbone [201]. La faible solubilité de la forme neutre ($HQ^{\pm}/HQ^0$) s'explique par le fait que les interactions moléculaires ofloxacine-ofloxacine (interactions dipolaires, interactions $\pi - \pi$) sont plus fortes que les interactions ofloxacine-eau. En revanche, quand le pH s'éloigne du point isoélectrique, la formation d'espèces ioniques augmente fortement leur affinité avec les molécules d'eau, ce qui améliore leur solubilité dans l'eau [201].

Dans le but de mieux comprendre la solubilité de manière analytique, et en raison de la disponibilité limitée du logiciel MarvinView, une modélisation analytique de la solubilité de l'ofloxacine a été réalisée en considérant

ses quatre micro-espèces. En général les modèles empiriques de chimie analytique cherchent à relier la structure chimique d'une molécule à sa solubilité en utilisant des paramètres facilement calculables comme la concentration. Les modèles empiriques les plus souvent utilisés sont :

-La "Generale Solubility Equation" (GSE) de Yalkowsky et al., un modèle basé sur le $\log K_{ow}$ et le point de fusion (MP) (Équation (4.8)).
Il a été utilisé pour estimer la solubilité aqueuse d'un ensemble de non-électrolytes organiques étudiés par Jorsensen et Duffy [362]. Ce modèle repose sur une base thermodynamique simple et n'utilise pas de paramètres ajustés.

$$\log S_W^{solid} = 0.5 - 0.01(MP - 25) - \log K_{ow} \tag{4.8}$$

Où $\log K_{ow}$ est le coefficient de partage octanol-eau et MP est le point de fusion du soluté.

-Les modèles statistiques telle que la "Quantitative Structure–Property Relationship" (QSPR) établissent une corrélation entre la solubilité et les descripteurs moléculaires (exemple structure moléculaire) en combinaison avec le coefficient de partage octanol-eau (Équation (4.9)) [363]. Ces modèles sont en général implantés dans des logiciels qui prédisent certaines propriétés des molécules organiques (MarvinView) comme ici la solubilité, parfois combinés avec des techniques d'apprentissage automatique.

$$\log S_W = \frac{(\Delta G_{sub} - \Delta G_{solv,oct})}{2.303 \times RT} - \log P_{ow} \tag{4.9}$$

Où ΔG_{sub} est l'énergie de Gibbs de sublimation, $\Delta G_{solv,oct}$ est l'énergie de Gibbs de solvatation dans l'octanol, $\log P_{ow}$ le coefficient de partage octanol-eau, R la constante des gaz parfaits et T la température. Le pourcentage des quatre formes ainsi que leurs solubilités en fonction du pH à T=25°C ont été calculés dans MarvinView avec ce modèle (Figures 4.5 et 4.8)

-Les modèles analytiques pour les électrolytes (composés ionisables) reposent sur la solubilité intrinsèque [3] (S_0 souvent estimé) et la relation de Henderson-Hasselbalch pour rendre compte de l'effet du pH (Équation (4.10)) [361, 364] (Section F.2).

$$S = S_0 \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka_1} + \frac{Ka_2}{[H_3O^+]}\right) \tag{4.10}$$

Où S_0 est la solubilité intrinsèque (Annexe), $[H_3O^+]$ la concentration d'hydronium, Ka_1 et Ka_2 les constantes d'équilibre des réactions chimiques.

À partir des modèles analytiques de spéciation déjà discutés et par la méthode de Preiksa [365], nous avons pu démontrer l'Équation (4.10) de Ross et en déduire l'expression de S_0 par ainsi :

$$S_0 = [HQ^{\pm^*}(aq)]\left(1 + \frac{[HQ^{\pm^*}(aq)]}{[HQ^{\pm^*}\downarrow]}\right) \tag{4.11}$$

Où $HQ^{\pm^*}(aq)$ et $HQ^{\pm^*}\downarrow$ représentent les formes dissoutes et non dissoutes de $HQ^{\pm^*}$ dans l'eau, respectivement. Pour plus de détails sur ce développement, l'annexe (solubilité) peut être consultée.

C'est donc le dernier modèle (Équation (4.10)) qui a été utilisé pour calculer les solubilités des quatre formes d'ofloxacine en fonction de la température. Afin de prendre en compte l'effet de la température sur la solubilité, le pH a été exprimé en fonction de l'expression de $\log K_e$ donnée par Marshall [356] et les valeurs de S_0, pKa_1 et pKa_2 sont obtenues par ajustement des données de MarvinView.

La solubilité de l'ofloxacine obtenue à la température de 25 °C (courbe verte) se superpose bien à celle de MarvinView (courbe noire), ce qui montre bien que l'on peut reproduire les valeurs du logiciel (Figure 4.9). La courbe de solubilité à 23 °C (courbe verte) est très peu différente de celle obtenue à 25°C par les deux méthodes (MarvinView et le modèle de Ross). Une synthèse des valeurs calculées aux deux températures 23°C et 25°C [4], pour différents pH est donnée dans le Tableau 4.3. Les valeurs montrent que les écarts les plus significatifs sont à pH basique (pH=9) (0.466 M à 23°C et 0.51 à 25°C) car l'augmentation de la température favorise la déprotonation

3. La solubilité intrinsèque est la solubilité d'un soluté sous sa forme de point de charge zéro (pH=pK_I) dans un solvant à 25°C

4. On a opté pour une température de 23°C, car c'est à cette température que se déroulent les expériences d'adsorption. La température de 25°C permet quant à elle de confronter nos résultats avec ceux déjà publiés dans la littérature.

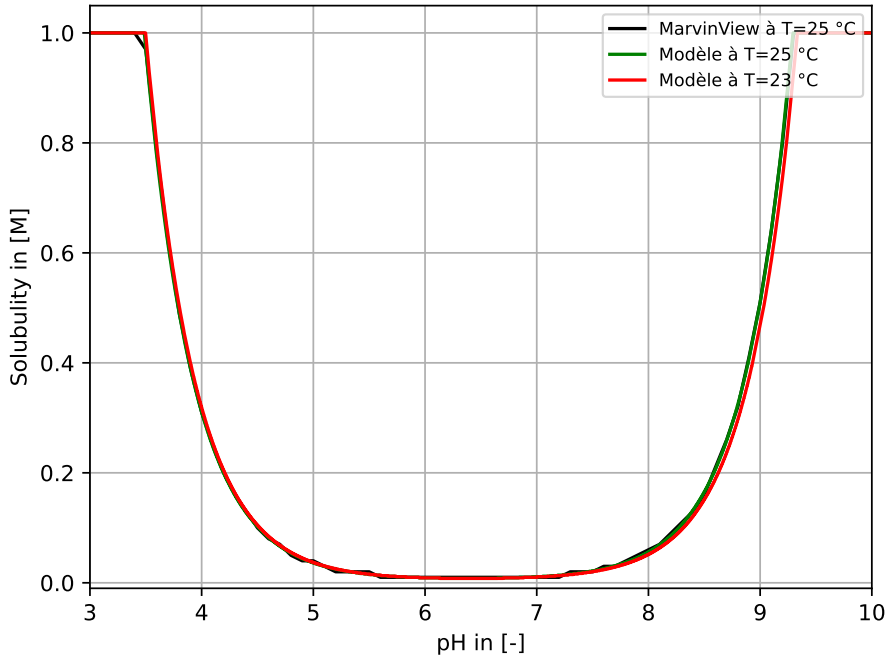


FIGURE 4.9 – Courbes de solubilité de l'ofloxacine dans l'eau en fonction du pH (courbe noire (MarvinView) à T=25 °C, courbe verte (modèle) à T=25°C et courbe rouge (modèle) à T=23°C).

(forme acide H_2Q^+) des molécules d'ofloxacine au profit de la protonation (Q^-), comme discuté précédemment (Section 4.3). Autrement dit la température déplace l'équilibre chimique vers les formes basiques les plus solubles au détriment des autres formes moins solubles ($HQ^\pm$, HQ^0 et H_2Q^+).

TABLEAU 4.3 – Comparaison de solubilité de l'ofloxacine aux pH à 23°C et pH à 25°C.

Temperature	**pH=5**	**pH=pKa$_1$**	**pH=pK$_I$**	**pH=pH neutre**	**pH=7**	**pH=pKa$_2$**	**pH=9**
23°C	0.0369 (M) 13.1988 (g/L)	0.0114 (M) 4.1158 (g/L)	0.0080 (M) 2.8773 (g/L)	0.0105 (M) 3.7882 (g/L)	0.0109 (M) 3.9390 (g/L)	0.0114 (M) 4.1062 (g/L)	0.4667 (M) 168.6657 (g/L)
25°C	0.0361 (M) 13.0512 (g/L)	0.0114 (M) 4.1149 (g/L)	0.0080 (M) 2.9056 (g/L)	0.0109 (M) 3.9440 (g/L)	0.0109 (M) 3.9440 (g/L)	0.0114 (M) 4.1192 (g/L)	0.5107 (M) 184.5454 (g/L)
25°C experiments†	0.0335 (M) 12.1 (g/L)	N/A	N/A	N/A	0.0089 (M) 3.23 (g/L)	N/A	0.2640 (M) 95.4 (g/L)
pKa$_1$=5.751, pK$_I$=6.416, pH neutre=7.039, and pKa$_2$=7.081 at 23°C dans ce travail							
pKa$_1$=5.740, pK$_I$=6.391, pH neutre=7.007, and pKa$_2$=7.042 at 25°C dans ce travail							
†pKa$_1$=6.05, pK$_I$=7.14, et pKa$_2$=8.22 at 25°C données de Ross et Riley [45].							

Il a été observé dans la littérature que la solubilité augmente généralement avec l'augmentation de la température pour de nombreuses substances, y compris les composés pharmaceutiques (exemple l'ofloxacine) [361, 366–368]. La comparaison avec des valeurs expérimentales trouvées dans la littérature , en particulier les travaux de Ross et Riley [45] montre que, à T=25°C, nos calculs de solubilités sont très proches de leurs valeurs expérimentales à pH acide et neutre. Cependant nos solubilités calculées sont presque deux fois supérieures à pH=9, sans doute parce que nos valeurs basées sur quatre espèces diffèrent fortement des données expérimentales de Ross et Riley à pH=9.
Concernant les valeurs de pKa, les valeurs rapportées dans la littérature [34, 210, 369, 370], basées sur l'hypothèse de seulement trois espèces d'ofloxacine (pas de forme neutre) sont similaires pour le pKa$_1$ mais significativement supérieures au pKa$_2$: 7.90 [371], 8.22 [45, 210, 369] et 8.4 [370]. Ceci peut être expliqué par notre modèle basé sur quatre espèces, ainsi que par les précisions des mesures expérimentales.

4.4 Etude cinétique et isothermes d'adsorption d'ofloxacine en solution

4.4.1 Expériences d'adsorption : Préparations et protocoles expérimentaux

Des expériences d'adsorption d'ofloxacine, en milieu aqueux, sur TCA (KIP1200) ont été menées à différents pH pour étudier les effets de la spéciation de l'ofloxacine (charge). Trois valeurs de pH (pH = 4.0, 7.0 et 9.6) ont été judicieusement choisies afin d'avoir 4 types de spéciations (cationique, zwiterionique, neutre et anionique). Deux systèmes de tampons non organiques ont été utilisés pour préparer les solutions à pH acide et basique. Le tampon acétate à pH= 4.0 et le tampon borate à pH= 9.6.

Tous les produits chimiques provenaient de Sigma Aldrich. Des solutions d'ofloxacine acides (pH=4.0) et basiques (pH=9.6) à une concentration de 10^{-4}mol.L^{-1} ont été préparées en dissolvant 0.0361 g de poudre d'ofloxacine dans 1 L du tampon acétate ou borate, respectivement. La solution à pH 7.0 neutre a été préparée en dissolvant 0.0361 g d'ofloxacine directement dans 1 L de l'eau déminéralisée, sans tampon. Toutes les solutions ont été agitées à 300 rpm à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 24 heures pour assurer la dissolution complète de l'ofloxacine.

Pour réaliser l'étude cinétique et dresser des équilibres d'adsorption à l'équilibre, des masses variables de TCA ont été mises en contact avec un volume variable de solution d'ofloxacine à une concentration de 10^{-4}mol.L^{-1}. La mesure de la quantité d'ofloxacine adsorbée est effectuée de manière indirecte en mesurant la quantité d'ofloxacine en solution par spectroscopie UV,à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis Cary 60 d'Agilent Technologies. Le spectre d'absorption de l'ofloxacine a été mesuré aux trois valeurs de pH, dans la gamme de longueurs d'onde de 200 à 400 nm. Le spectre présente plusieurs bandes d'absorption aux alentours de 230 ($p \rightarrow p^*$), 290 ($n \rightarrow p^*$) et 330 ($n \rightarrow p^*$) nm. L'absorbance a été mesurée à 294 nm pour les solutions acides, à 289 nm pour les solutions basiques et à 287 nm pour les solutions neutres. La capacité d'adsorption à l'équilibre Q_e a été calculée en utilisant l'Équation (4.12).

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \tag{4.12}$$

Où C_0, C_0, V et m représentent la concentration initiale en solution, la concentration à l'équilibre, le volume de la solution et la masse du TCA.

4.4.2 Cinétique d'adsorption d'ofloxacine en solution

Mesure de la cinétique d'adsorption de l'ofloxacine :

Pour étudier l'équilibre d'adsorption des molécules d'ofloxacine sur TCA, des expériences cinétiques ont été réalisées aux trois valeurs de pH. Initialement, trois solutions d'ofloxacine de 100 mL ont été préparés à une concentration de 1.10^{-4}mol.L^{-1}, et mises en contact avec un disque de 23.3 mg du TCA découpé avec un emporte-pièce de 13 mm. Ces échantillons ont été placés sous agitation magnétique à 300 rpm.

Le suivi de la concentration adsorbée en ofloxacine en fonction du temps a été effectué par les mesures d'absorbance par spectroscopie UV toutes les 24 h, pendant une durée de 10 à 40 jours. Il a été observé que l'équilibre était atteint en 5 jours à pH 4, contre 8 jours à pH 7 et environ 20 jours à pH=9.6. Les mesures ont été effectuées sur des temps plus longs pour être certain d'avoir atteint l'équilibre. Pour analyser les mécanismes d'adsorption, deux modèles cinétiques ont été appliqués pour reproduire les données expérimentales, à savoir les modèles de "Pseudo-First Order" (PFO) et de "Pseudo-Second Order" (PSO). Le modèle du pseudo-premier ordre est donné par Équation (4.13) :

$$Q(t) = Q_e \left(1 - e^{-K_1 t}\right) \tag{4.13}$$

où Q_e et Q(t) sont les quantités adsorbées à l'équilibre et à un temps donné (en mmol.g^{-1}), K_1 est la constante de taux du PFO (en jour^{-1}), et t est le temps en jours.

Le modèle du pseudo-second ordre, couramment utilisé pour décrire les processus de chimisorption, est donné

par l'Équation (4.14) :

$$Q(t) = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + Q_e K_2 t} \tag{4.14}$$

où K_2 est la constante du PSO (en g.jour^{-1}.mmol^{-1}), et t le temps en jour.

Ces deux modèles, développés initialement pour décrire des cinétiques de réactions chimiques entre 2 espèces, ne permettent pas de rendre fidèlement compte des différentes variables et étapes mises en jeux lors de l'adsorption d'un soluté sur un substrat solide. L'utilisation des modèles de pseudo premier et pseudo second ordre est discutée par le fait que les énergies d'adsorption de molécules organiques sur un carbone activé sont de l'ordre du kJ, ce qui correspond à un processus qualifié d'adsorption physique [164]. Néanmoins, ces deux modèles peuvent être utilisés pour accéder à un temps caractéristique, une vitesse d'adsorption, une quantité adsorbée qui permettent de comparer l'adsorption de l'ofloxacine en fonction du pH.

Résultats de la cinétique d'adsorption :

Les courbes cinétiques d'adsorption ($C/C_0 = f(t)$) sont présentées sur les Figures 4.10 et 4.11 pour les solutions de 100 mL décrites précédemment. Les données expérimentales ont été ajustées avec ce modèle présenté dans l'Équation (4.15) :

$$C/C_0 = Q_m e^{-t/K_1} + K_2 \tag{4.15}$$

où C, C_0 sont la concentration d'ofloxacine à l'instant t et initiale respectivement, Q_m, K_1 (jour^{-1}) et K_2 représentent les constantes de ce modèle.

Par la suite l'ajustement a été évalué en utilisant l'erreur relative moyenne (ARE), le coefficient de régression R^2, et le test non linéaire du χ^2 , comme détaillé dans ces études [149, 162]. Un intervalle de confiance à 95% a été appliqué, et les limites de confiance et de prédiction sont indiquées dans les Figure 4.10a à Figure 4.11a.

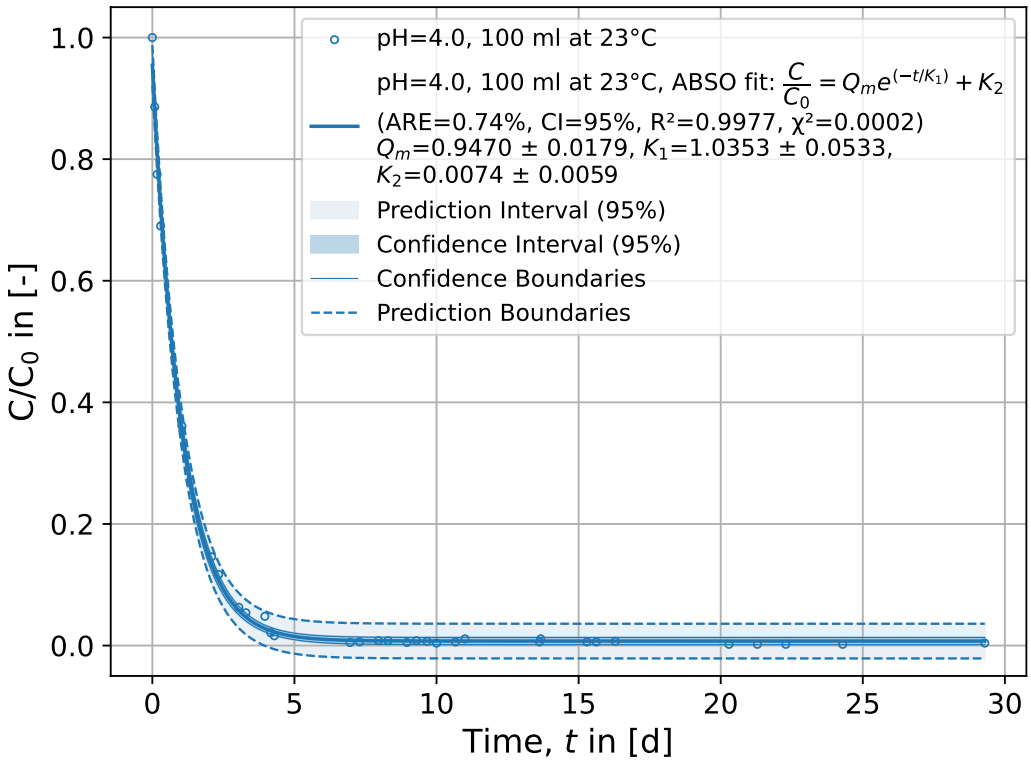
Pour plus de clarté et de comparaison, les cinétiques d'adsorption pour le pH 4.0, 7.0 et 9.6 ont été également tracées ensemble sans intervalle de confiance ni limite de prédiction, comme indiqué dans la Figure 4.11b. L'évolution de la concentration relative C/C_0 en fonction du temps (Figures 4.10a et 4.10b) montre une diminution rapide de la concentration au cours des premiers jours de contact ($t \leq 5$ jours), suivie d'une phase plus lente avant d'atteindre un plateau autour de sept jours pour les pH 4.0 et 7.0.

Cette tendance traduit une adsorption initiale rapide sur les sites de surface facilement accessibles (surface externe), puis une diffusion progressive des molécules d'adsorbats vers les sites situés dans les pores internes. À ces valeurs de pH, la surface du carbone activé est globalement chargée positivement, ce qui favorise les interactions électrostatiques avec les groupements carboxyliques de la forme zwitterionique de l'ofloxacine, ainsi que des interactions $\pi - \pi$ entre les cycles aromatiques de la molécule et la surface carbonée. L'électronégativité de l'atome de fluor présent dans la structure de l'ofloxacine peut également renforcer ces interactions. Toutefois, certaines répulsions électrostatiques peuvent exister entre la surface du carbone et les groupements pipéraziniques de l'ofloxacine, mais elles demeurent moins marquées à ces pH qu'en milieu basique (Section 7.6.1).

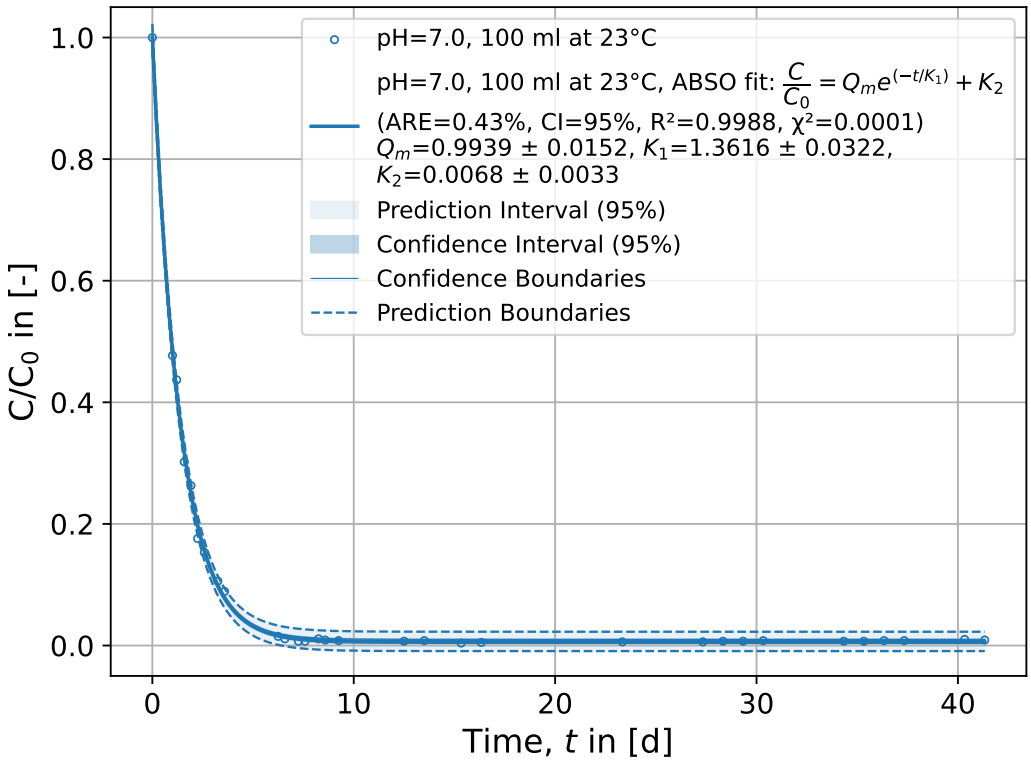
À pH=9.6, la cinétique d'adsorption est nettement plus lente, et l'équilibre n'est atteint qu'au-delà de quinze jours. Ce ralentissement s'explique par la déprotonation des molécules d'ofloxacine et la charge négative acquise par la surface du carbone en milieu basique, entraînant des répulsions électrostatiques entre les deux espèces. De plus, la densité de charge négative est particulièrement élevée à ce pH (Section 7.6.1), ce qui accentue ces effets.

Les données expérimentales pour toutes les valeurs de pH des solutions choisies (4.0, 7.0 et 9.6) ont été adjustées par la suite aux modèles de PFO et de PSO (Figures 4.12a et 4.12b) pour identifier le mécanisme cinétique dominant. Les résultats indiquent que le modèle cinétique du pseudo-premier ordre (PFO) décrit correctement les données expérimentales obtenues aux pH 4.0 et 7.0, avec des coefficients de corrélation R^2 supérieurs à 0.95. Cela suggère que, dans ces conditions, le processus d'adsorption est dominé par une physisorption rapide suivie d'une diffusion vers les sites actifs internes. En revanche, à pH=9.6, les données sont mieux ajustées par le modèle du pseudo-second ordre (PSO), avec un coefficient R^2 de 0.98, indiquant généralement que le mécanisme d'adsorption n'est pas principalement gouverné par la physisorption.

On observe également que les constantes de vitesse d'adsorption (K_1 et K_2) diminuent d'un facteur deux avec l'augmentation du pH (Tableau 4.4), confirmant l'influence majeure de ce paramètre sur la cinétique d'adsorption. Le pH détermine en effet l'état de charge des molécules d'ofloxacine ainsi que celui de la surface du carbone, les

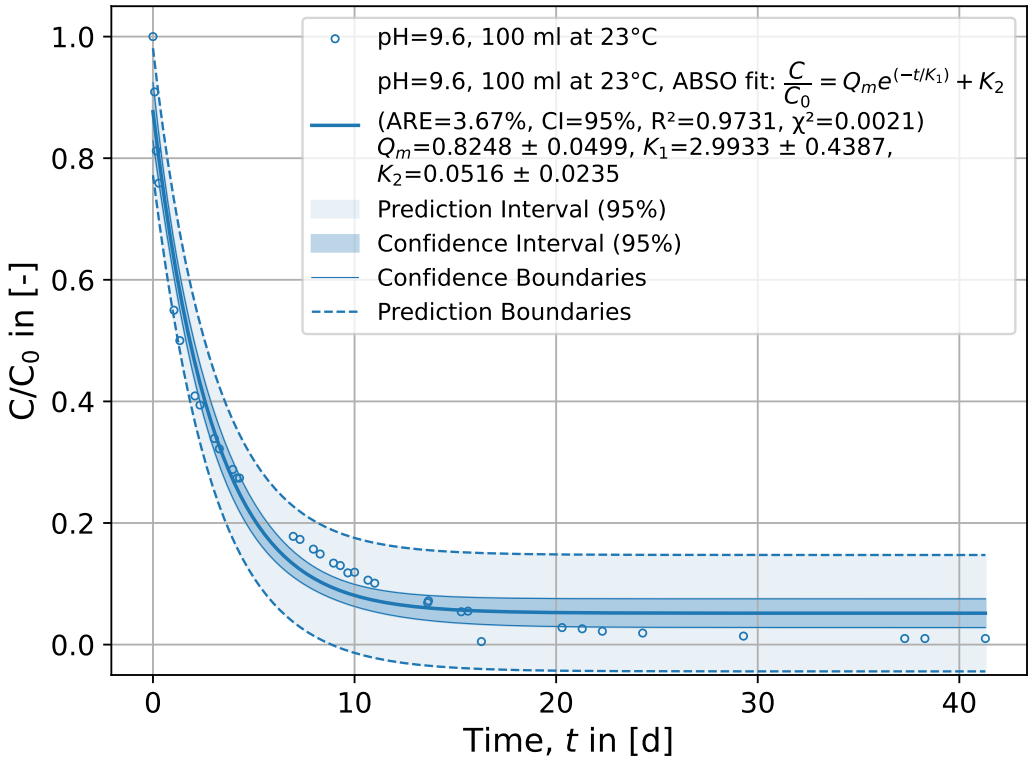


(a) pH=4.0

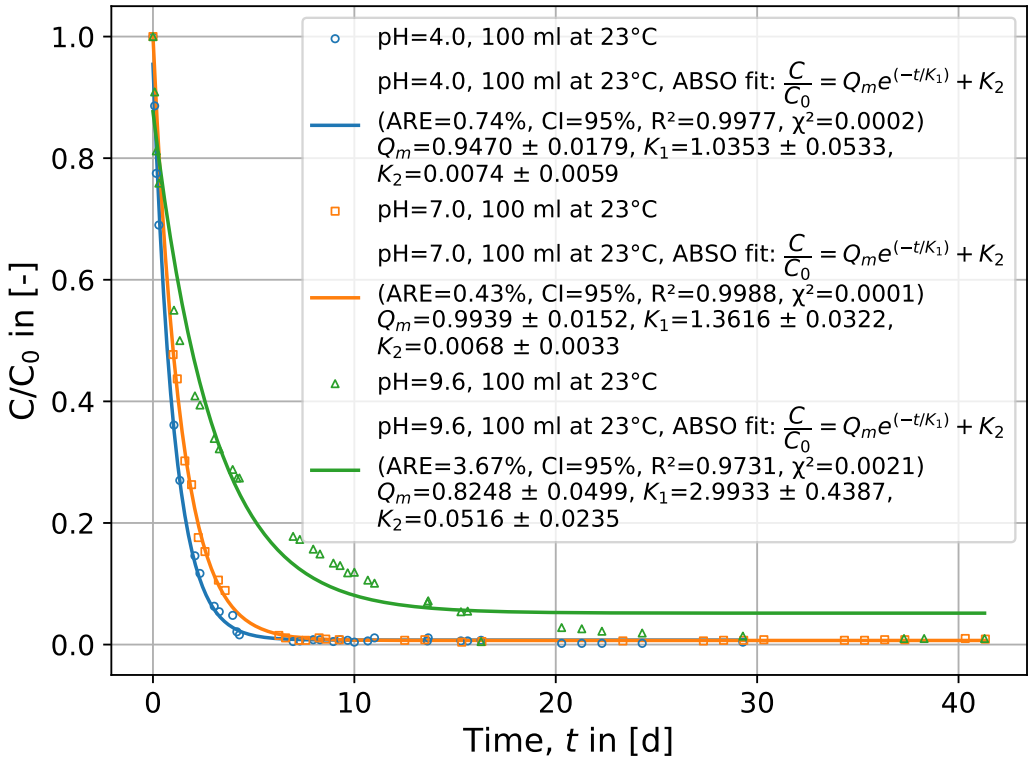


(b) pH=7.0

FIGURE 4.10 – Cinétiques d'adsorption d'ofloxacine sur le tissu à 23°C pour pH=4.0 et pH=7.0.

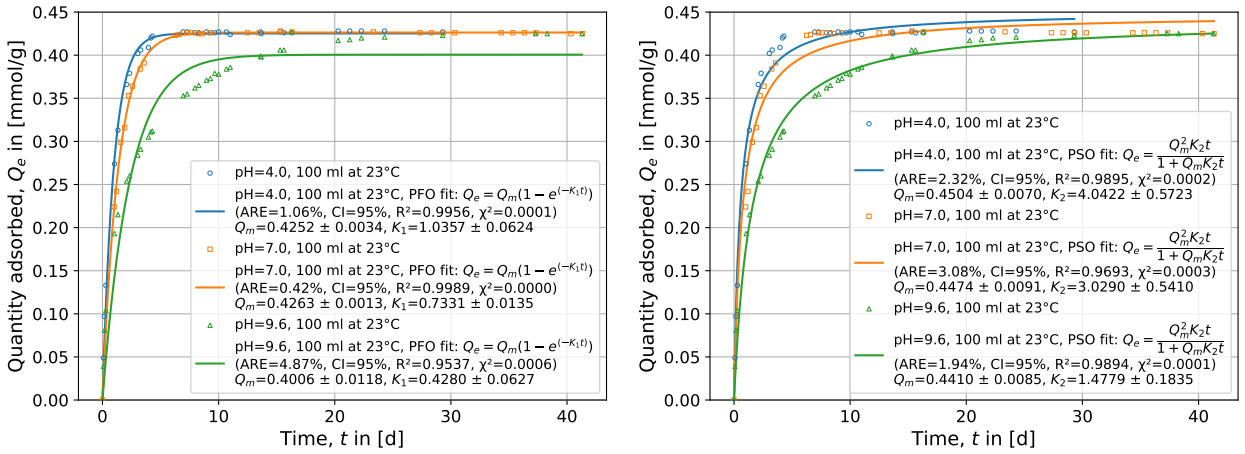


(a) pH=9.6



(b) pH=4.0, 7.0 et 9.6

FIGURE 4.11 – Cinétiques d'adsorption d'ofloxacine sur le tissu à 23°C pour pH=9.6 et la superposée pour les 3 pH.



(a) Modèle de pseudo-premier ordre (PFO)

(b) Modèle de pseudo-second ordre (PSO)

FIGURE 4.12 – Courbes cinétiques d'adsorption utilisant des modèles PFO et PSO pour pH=4.0, 7.0 et 9.6 à 23°C.

conditions les plus favorables aux interactions étant rencontrées en milieu acide ou neutre.

Enfin, la quantité adsorbée à temps long varie peu avec le pH (Tableau 4.4), ce qui montre que ce paramètre agit principalement sur la vitesse d'adsorption, sans modifier de manière significative la quantité finale retenue pour des masses de TCA supérieures ou égales à 100 mg. Dans les conditions expérimentales utilisées, la quasi-totalité de l'ofloxacine est adsorbée à l'issue de la cinétique.

Le modèle de pseudo-deuxième ordre (PSO) est couramment utilisé pour décrire la cinétique d'adsorption de l'ofloxacine sur divers matériaux, indiquant généralement que le mécanisme dominant est la chimisorption [372–374]. Par exemple, l'adsorption de l'ofloxacine sur un charbon actif dérivé d'éponge de Luffa a été rapportée comme suivant parfaitement ce modèle, avec un coefficient de R^2 de 0.9997, confirmant ainsi un processus contrôlé par la chimisorption [200]. De manière similaire, l'adsorption sur des cendres de charbon modifiées [375] ainsi que sur des composites hydroxyapatite/charbon actif [207] s'ajuste également très bien au modèle de pseudo-deuxième ordre.

Toutefois, certaines recherches indiquent que la dégradation de l'ofloxacine, notamment lorsqu'elle est soumise à des procédés d'oxydation avancés, peut obéir à des cinétiques de pseudo-premier ou de pseudo-deuxième ordre [376]. Par exemple, dans le cas de la dégradation photocatalytique de l'ofloxacine à l'aide de nanophotocatalyseurs de ZnO dopés au carbone, les résultats expérimentaux ont mis en évidence un comportement cinétique de premier ordre, avec des valeurs élevées des constantes de vitesse (k) et des coefficients de corrélation R^2 pour différentes concentrations de catalyseur [377].

pH de la Solution	**Pseudo-premier-ordre**			**Pseudo-second-ordre**		
	Q_m (mmol.g^{-1})	K_1 **(1/d)**	**ARE** (%)	Q_m (mmol.g^{-1})	K_2 (g.mmol^{-1}ůd^{-1})	**ARE** (%)
pH=4.0	0.425	1.04	1.1	0.45	4.04	2.3
pH=7.0	0.426	0.73	0.4	0.45	3.03	3.1
pH=9.6	0.400	0.43	4.9	0.44	1.48	1.9

TABLEAU 4.4 – Paramètres et évaluations d'erreurs (ARE) des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre.

4.4.3 Etude des isothermes d'adsorption d'ofloxacine en solution

Mesure des isothermes d'adsorption de l'ofloxacine :

La cinétique d'adsorption aux trois valeurs de pH a permis de déterminer le temps minimal d'adsorption à l'équilibre. Pour réaliser les isothermes le TCA (masses de 2 à 100 mg) a été mis en contact avec des solutions

d'ofloxacine de concentration 10^{-4}mol.L^{-1} et de volume 50 ou 100 ml. Une fois le temps d'équilibre défini par les cinétiques atteint, des mesures de concentrations en ofloxacine par spectroscopie UV ont été effectuées à des intervalles de temps de 24h afin de vérifier que la concentration était constante, montrant que l'équilibre était véritablement atteint. Il existe plusieurs modèles d'isothermes dans la littérature pour modéliser l'adsorption en milieux aqueux, par exemple, Langmuir (L) [150], Freundlich (F) [158] et Langmuir-Freundlich (LF) [159] (Tableau 2.4). Le modèle de Langmuir est particulièrement intéressant pour déterminer les propriétés thermodynamiques de l'adsorption, par exemple, l'énergie libre d'adsorption (ΔG), l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS) au moyen de certaines hypothèses, telles que l'hypothèse de Van't Hoff.

Résultats des isothermes d'adsorption :

La caractéristique de l'adsorption est la relation entre l'adsorbat et l'adsorbant à l'équilibre, qui est principalement déterminée par les isothermes. Les modèles de Langmuir, Freundlich et Langmuir-Freundlich ont été utilisés, et seul le modèle de Langmuir est présenté comme déjà évoqué (voir les résultats pour les modèles de Freundlich et Langmuir Freundlich dans l'annexe). Les quantités maximales adsorbées sont deux fois plus élevées à pH=7.0 (Q_m=0.8 mmol.g^{-1}) qu'à pH=9.6 (0.44 mmol.g^{-1}), et assez proche à pH=4.0 (0.72 mmol.g^{-1}) (Section 4.4.3).

À pH=9.6, les molécules sont négativement chargées (Q^-) et présentent une solubilité très élevée. Elles subissent une répulsion électrostatique de la surface du carbone, qui est également fortement chargée négativement, étant donné que le point de charge nulle du KIP1200 est pH_{pZC}=8.75) (Tableau 48 à la page 126 de la thèse de doctorat de Gineys [18, 378] et Tableau 10 à la page 48 de la thèse de doctorat de Masson [164]). A pH=4.0, bien que la solubilité reste élevée, elle est bien inférieure à celle à pH=9.6. De plus, la surface du carbone est chargée positivement et avec une valeur absolue de charge partielle cinq fois moins élevée qu'à pH= 9.6, tandis que les molécules d'ofloxacine sont chargées positivement (H_2Q^+) [379]. Malgré la répulsion électrostatique attendue

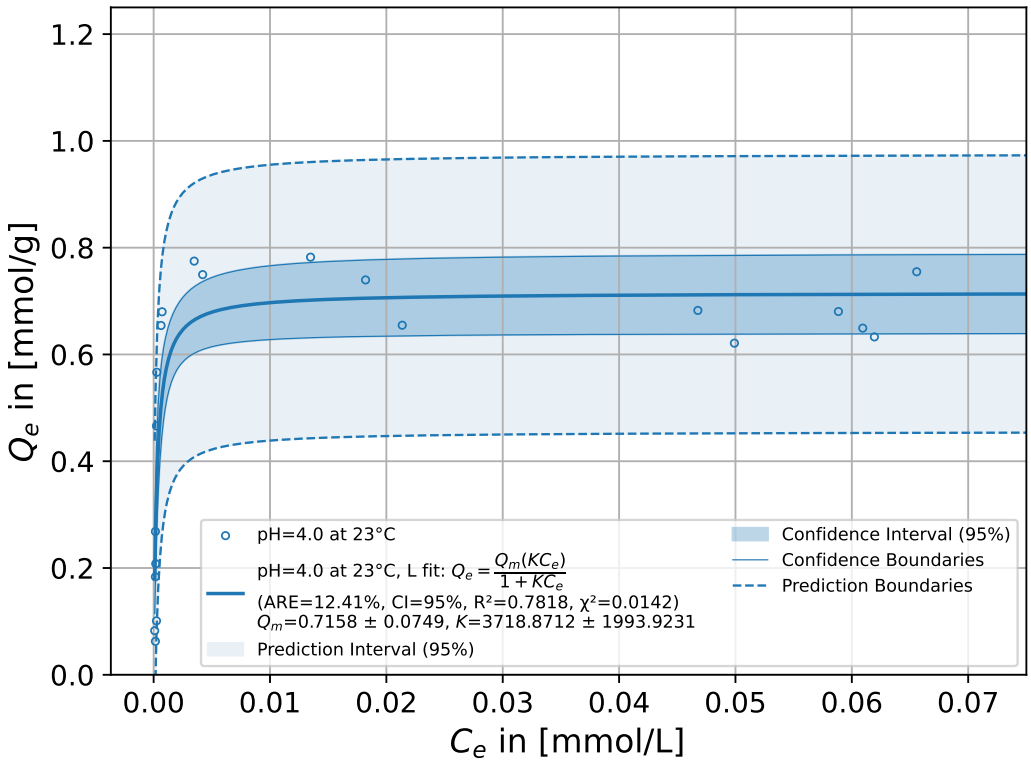
pH	Q_m (mmol.g^{-1})	K_L (L.mmol^{-1})	**ARE (%)**
4.0	0.72	3718.90	12.4
7.0	0.80	1874.63	11.6
9.6	0.44	4147.45	12.4

TABLEAU 4.5 – Résultats du modèle de Langmuir pour les isothermes d'adsorption de l'ofloxacine à différents pH à 23°C.

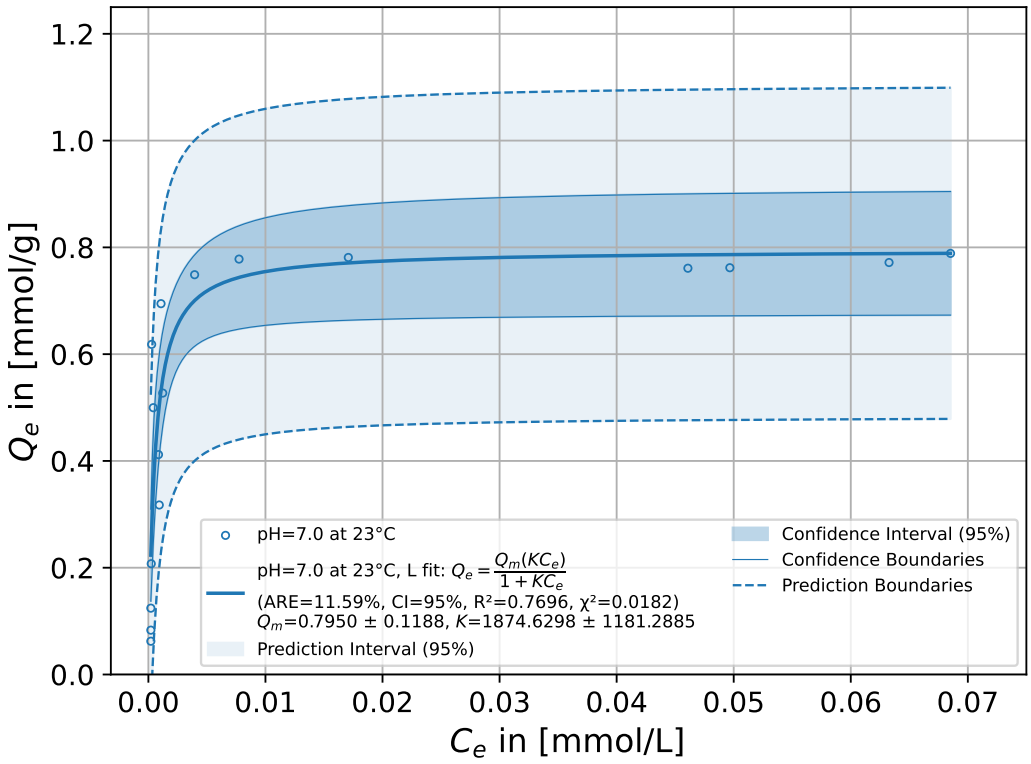
entre des espèces chargées de manière similaire, l'adsorption augmente considérablement à ce pH. La principale raison de ce comportement est la répulsion relativement faible combinée à l'électronégativité élevée de l'atome de fluor dans la molécule d'ofloxacine. Cela favorise une rotation moléculaire, positionnant le groupe pipérazinyle chargé positivement loin de la surface du Carbone tout en rapprochant l'atome de fluor de la surface du carbone, permettant ainsi une attraction électrostatique. De plus, le cycle aromatique de la molécule peut maintenir des interactions $\pi - \pi$ avec la surface du carbone. À pH= 7.0, donc très proche de pKa_2, les formes zwitterioniques ($HQ^{\pm}$) et basiques (Q^-) sont présentent dans les mêmes proportions (Figure 4.5). L'adsorption sur le substrat carboné est plus favorable à ce pH car la surface du carbone reste faiblement chargée positivement, favorisant les interactions avec les espèces chargées négativement et les zwitterions par empilement $\pi - \pi$ ou forces d'attraction électrostatique. Nous développerons ce mécanisme au niveau moléculaire dans la Section 4.5. Dans la littérature, des études ont montré que l'adsorption de l'ofloxacine sur les nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs) est fortement influencée par le pH du milieu [201]. À pH 3, les MWCNTs, dont le point de charge nulle (pH_{pzc}) se situe entre 7.8 et 8.3, présentent une surface neutre ou légèrement positive, tandis que l'ofloxacine est majoritairement sous forme cationique ($H2Q^+$) ou zwitterionique ($HQ^{\pm}$) [201]. L'adsorption maximale est généralement observée lorsque l'ofloxacine adopte sa forme zwitterionique, soit aux alentours de pH 6 et 7, condition favorisant à la fois les interactions électrostatiques et les interactions hydrophobes entre l'adsorbant et la molécule. Le même constat est observé dans cette étude.

De même, les quantités d'ofloxacine adsorbée sur un biochar issu de résidus de manioc varie également avec le pH [380]. À des pH élevés (entre 8 et 10), la surface du biochar devient négativement chargée, tandis que l'OFL est principalement sous forme anionique, ce qui entraîne une répulsion électrostatique et donc une diminution de la capacité d'adsorption [380]. En revanche, à des pH modérément acides ou neutres, l'adsorption est favorisée, probablement en raison de la formation de complexes de surface et de contributions hydrophobes accrues.

Par ailleurs, plusieurs travaux ont montré que le modèle de Langmuir représente bien l'isotherme d'adsorption de l'ofloxacine sur divers adsorbants. Par exemple, l'adsorption sur des cendres volantes de charbon modifiées suit

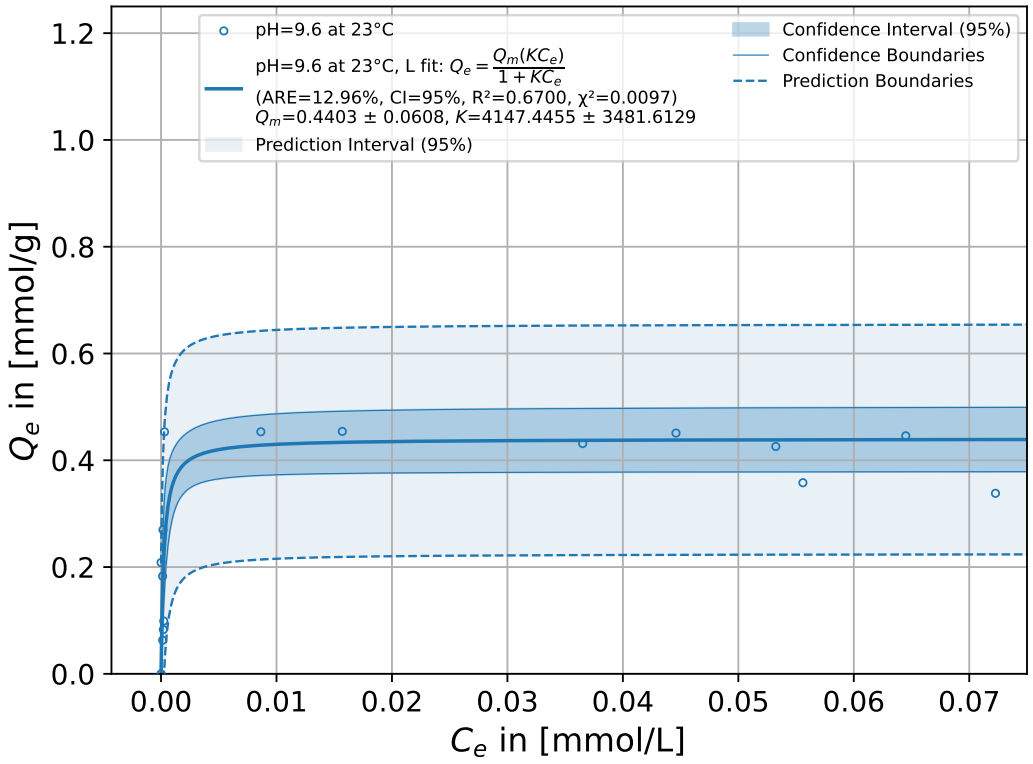


(a) pH=4.0

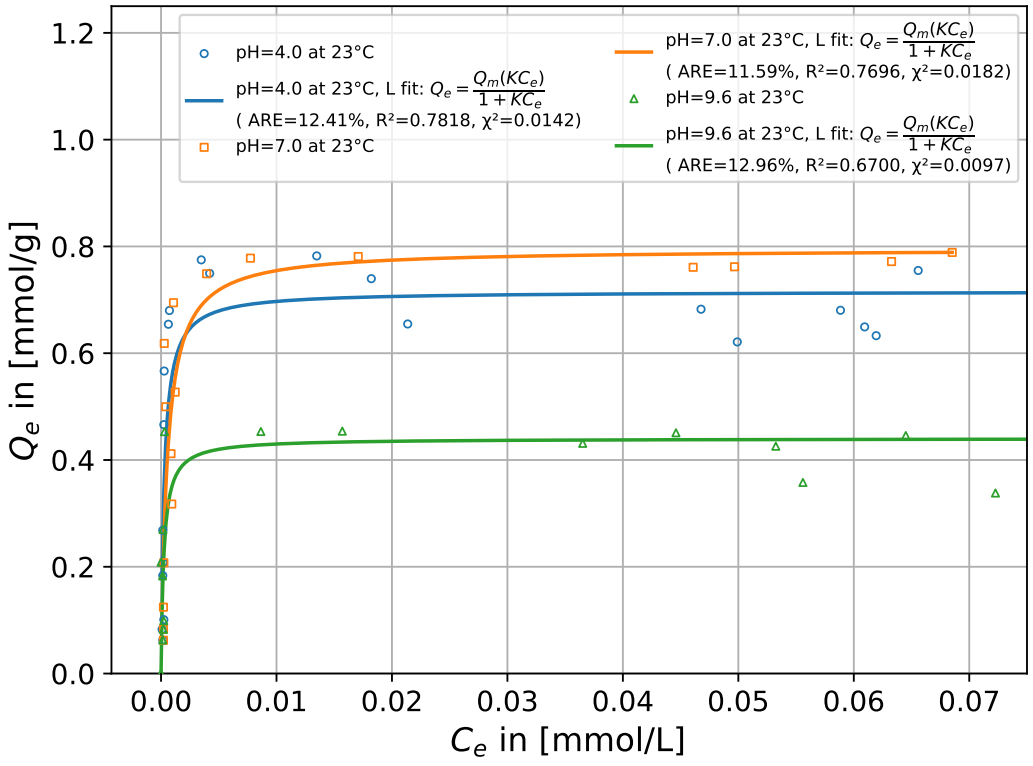


(b) pH=7.0

FIGURE 4.13 – Isothermes de Langmuir pour des solutions à pH=4.0, 7.0 (23 °C).



(a) pH=9.6



(b) pH=4.0, 7.0, et 9.6

FIGURE 4.14 – Isothermes de Langmuir à pH = 9,6 et superposition avec celles aux pH 4.0, 7.0 et 9.6 (23 °C).

bien ce modèle [375], indiquant une adsorption monocouche uniforme. De même, l'adsorption sur le charbon actif dérivé d'éponge de Luffa présente une capacité maximale d'environ 132 mg.g^{-1}, caractéristique d'un comportement de type Langmuir [200]. Enfin, des matériaux composites tels que le Co_3O_4/SBA-15 ont également montré un bon ajustement au modèle de Langmuir, avec une capacité maximale d'adsorption de 26.17 mg.g^{-1} pour l'ofloxacine [381].

4.5 Caractérisation microtexturale du TCA chargé en ofloxacine

Pour suivre l'évolution du remplissage des pores par l'adsorbât au cours de l'adsorption, nous avons réalisé des mesures d'adsorption de N2 et de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) à des concentrations précises sur l'isotherme d'adsorption.

4.5.1 Caractérisation par SAXS

Principe et théorie

Quand un milieu hétérogène à l'échelle nanométrique est irradié par un rayonnement X monochromatique de longueur d'onde λ faiblement divergent, l'intensité diffusée (I(q)) en fonction de l'angle θ ou du vecteur d'onde de norme $q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$ représente la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des fluctuations de densités électroniques à l'intérieur du volume de l'échantillon irradié. Les informations qui caractérisent le milieu hétérogène peuvent donc être déduites des propriétés de la fonction d'autocorrelation dans l'espace réel ou le plus souvent de celle de (I(q)), sa transformée de Fourier.
Dans une expérience SAXS, la distance échantillon-détecteur et les dimensions du faisceau incident déterminent la gamme $q_{min} - q_{max}$ couverte par le vecteur d'onde q, qui elle-même fixe le domaine d'étude des hétérogénéités du milieu entre π/q_{min} et π/q_{max}.

Conditions expérimentales

Les mesures SAXS ont été réalisées sur la ligne expérimentale SAXS-GISAXS de l'ICMN, équipée d'un tube RX scellé (30W, anode C_u,$\lambda_{\alpha C_u} = 0.1541$ nm). La dimension du faisceau de rayons X sur l'échantillon est d'environ 1 mm, et le flux incident est de 6×10^6 photons/sec. Les diagrammes de diffusion aux petits angles des rayons X (SAXS) ont été enregistrés à l'aide d'un détecteur bidimensionnel (Pilatus 300K), positionné perpendiculairement au faisceau de rayons X (taille de pixel = 172μm). Les mesures SAXS ont été effectuées à deux distances échantillon-détecteur afin d'enregistrer les intensités dans la plage de vecteurs d'onde q = 0.04 – 8 nm^{-1}.
Pour les acquisitions sous vide, un disque de TCA (ϕ=4 mm) est placé entre deux fenêtres de Mylar avec un joint d'étanchéité. La durée d'acquisition par échantillon est de 6h.

Traitement des données

Les profils unidimensionnels ont été extraits des images SAXS à l'aide du logiciel FIT2D [382, 383], puis corrigés en fonction du flux incident I_o (ph/cm^2/s), de la surface irradiée S (cm^2), de l'épaisseur de fibres e(1-ϕ) (cm), du temps de comptage t(s) , de la transmission de l'échantillon tr, ainsi que de l'angle solide de détection $\Delta\Omega$(sr), de sorte que $I_{fibre}(q)$ soit exprimé sur une échelle absolue en cm^{-1} (Équation (4.16)) :

$$I_{fibre}(q) = I_0 \times S \times e \times t \times \Delta\Omega \times tr \times (1 - \phi) \tag{4.16}$$

Exploitation quantitative : Lois de diffusion

Hypothèse des milieux bi-phasiques-Invariant

L'obtention de paramètres quantitatifs impose que dans le domaine étudié, le milieu soit assimilable à un système à deux phases de densités électroniques homogènes, soit pour un milieu poreux, de pores de densités électronique ρ_p et de parois de pores de densité électronique ρ_m. Si l'interface pore/matière est franche et lisse à l'échelle d'observation alors I(q) exprimée en cm^{-1} est reliée à l'invariant Q par la relation suivante (Équation (4.17))

$$\frac{1}{2\pi^2}\int_0^\infty q^2 I_{pm}(q)\,dq = r_e^2\,(\rho_m - \rho_p)^2\,P(1\text{-}P) = Q \tag{4.17}$$

Dans laquelle, P est la porosité et r_e représente le rayon de diffusion d'un électron (2.819×10^{-13} cm). Le contraste électronique entre la matière et les pores est $r_e^2\,(\rho_m - \rho_p)^2 = (\Delta\rho \times r_e)^2 = 2.18 \times 10^{22}\,cm^{-4}$.

$Q(cm^{-4})$ est appelé l'invariant car il ne dépend pas des caractéristiques géométriques du milieu (morphologie, distribution) mais seulement de la fraction volumique poreuse [22].

Loi de Porod-Surface spécifique

Les caractéristiques de l'interface sont généralement visibles à une échelle plus locale que celle qui est sensible à la dimension ou forme des phases diffusantes, donc dans le domaine des plus grands q. Si l'interface est lisse et franche alors I(q) obéit à la loi de Porod (Équation (4.18)).

$$I_{pm}(q) \rightarrow \frac{2\pi(\Delta\rho \times r_e)^2}{q^4}\frac{S}{V} \quad \text{, si} \quad qL >> 1 \tag{4.18}$$

Il existe alors une relation entre la surface par unité de volume S/V et la longueur moyenne des cordes interceptés par les phases (Équation (4.19)).

$$\frac{S}{V} = \frac{4P.(1-P)}{<l>} \tag{4.19}$$

La longueur de corde moyenne dans les pores $<l_p>$ et dans la matière $<l_m>$ sont calculées à partir de la longueur de corde moyenne <l> et de la porosité P par :

$$<l> = (1-P)<l_p> = P<l_m> \tag{4.20}$$

Cas des carbones adsorbants Le profil de diffusion d'un carbone désordonné nanoporeux est schématiquement représenté sur la Figure 4.15.

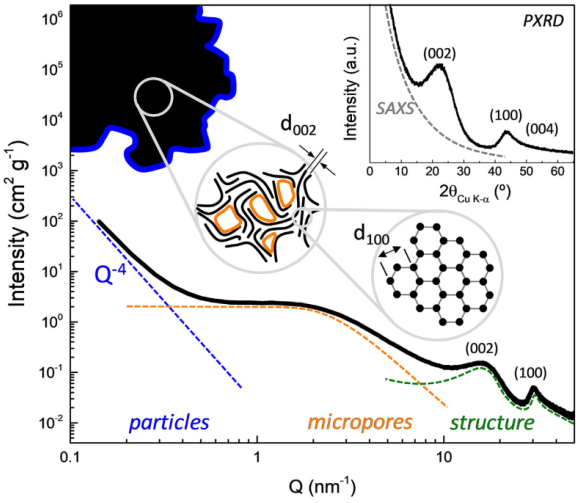


FIGURE 4.15 – Intensité vs vecteur de diffusion (log-log) d'un carbone microporeux [21].

Il comporte

— aux petits q, une remontée en q^{-4} témoignant de la diffusion de surface de domaines diffusants dont la taille dépasse le domaine couvert par l'expérience, comme des macropores ou même la surface des filaments.
— un domaine de q intermédiaire qui comporte les informations sur l'organisation des deux phases nanopores et matière.
— aux plus grands q, des informations sur la structure du carbone dans les parois de pores.

Néanmoins dans le domaine 2, la loi de Porod (décroissance en q^{-4}) qui caractérise l'interface micropores-matière n'est jamais directement observée. En effet à cette échelle, la matière ne peut pas être considérée comme homogène en raison du désordre dans l'association des plans polyaromatiques (voir le cliché MET Figure 4.1). Il en résulte qu'une intensité Ifluct (q) s'ajoute à l'intensité du système à deux phases $I_{pm}(q)$ (Équation (4.21)).

$$I(q) = I_{pm}(q) + I_{fluc}(q) \tag{4.21}$$

Plus la matière est désordonnée, plus cette contribution est importante. Son expression a été proposée il y a longtemps pour les carbones graphitables ([384]) et non graphitables ([385]) en relation avec la taille finie des empilements selon $\vec{a}$ et selon $\vec{z}$. Ces relations ne sont pas applicables aux carbones adsorbants, trop désordonnés. Pour les carbones quasi-amorphes, (Härk et al. [386, 387] et Jafta et al. [388]) ont proposé la relation suivante (Équation (4.22)) :

$$I_{fluc}(q) = \frac{B_f l_R^2 \left(18 + l_R^2 q^2\right)}{\left(9 + l_R^2 q^2\right)^2} \tag{4.22}$$

l_R, la longueur de Ruland décrit l'étendue des corrélations latérales et B_f, une contribution essentielle de la phase carbonée aux grands q.

Pour les grandes valeurs de q, une loi de Porod modifiée peut être utilisée (Équation (4.23)) :

$$I(q) \rightarrow \frac{2\pi(\Delta\rho \times r_e)^2}{q^4}\frac{S}{V} + \frac{B_f}{q^2} \quad \text{, if} \quad qL >> 1 \tag{4.23}$$

Les paramètres P, S/V, <l>, <l_m> et <l_p> sont déterminés après avoir éliminé le terme $I_{fluc}(q)$. La méthode consiste donc à déterminer B_f à partir de (Équation (4.23)), puis <l_r> à partir de (Équation (4.22)) dans le tracé de Porod $q^4.I(q)$ vs q^2. Le terme $I_{fluc}(q)$ est ensuite soustrait à I(q) pour obtenir $I_{pm}(q)$ (relation Équation (4.21)) et calculer l'invariant Q et $P(1-P)$ (Équation (4.17)), S/V (Équation (4.18)), <l>, <l_m>, <l_p> (Équation (4.19) et Équation (4.20)).

4.5.2 Résultats qualitatifs

Comme l'indique l'Équation (4.17), l'intensité diffusée varie proportionnellement au contraste de la densité de longueur de diffusion des électrons (SLD ou $r_e^2.\Delta\rho_e^2$) entre les deux phases en présence. Dans le cas d'un milieu poreux, le contraste dépend de la composition et de la densité des parois de pores et Il est maximal quand les pores ne sont pas occupés :

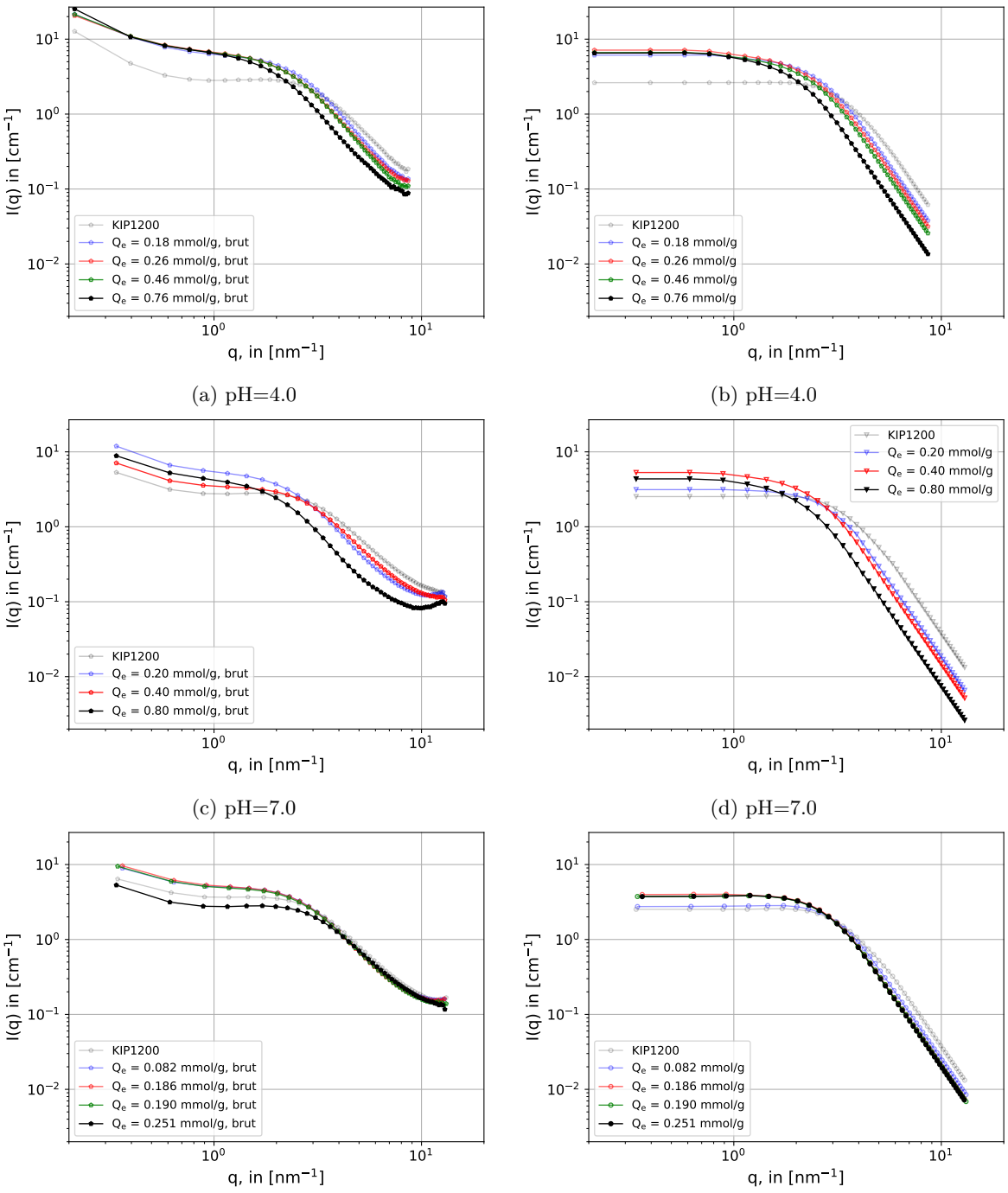
$$I_{pm}(q) \propto (SLD_m - SLD_p)^2 = (\rho_{e/m} - \rho_{e/p})^2 \times r_e^2 = \Delta\rho_e^2 \times r_e^2 \tag{4.24}$$

Donc SLD_m et SLD_p sont les densités de longueur de diffusion des électrons dans la phase carbonée et poreuse, respectivement, et r_e est la longueur de diffusion de l'électron (2.819×10^{-13}cm).

Lorsque les molécules d'adsorbat occupent les pores, le contraste et donc l'intensité diffusée diminuent, surtout si la densité des longueurs de diffusion de l'adsorbat (SLD_a) se rapproche de celle de la matrice carbonée (SLD_m). SLD_m a été calculée à partir de la composition atomique, fournie par l'analyse élémentaire et de la densité structurale (Section 4.2), et celui $SDL_{ofloxacine}$ à partir de la composition atomique et du volume de van der Waals moléculaire (voir Tableau 4.2).

Le contraste électronique résultant décroit de $\Delta\rho_e^2 \times r_e^2 = 225.9 \times 10^{20}\text{cm}^{-1}$ avant adsorption à $6.3 \times 10^{20} cm^{-4}$ pour des pores complètement remplis. En conséquence, les intensités devraient diminuer d'un facteur 36, éliminant la diffusion dans la gamme de q étudiée. Cependant, comme indiqué dans la Figure 4.16, qui affiche des profils SAXS à pH 4.0, 7.0 et 9.6 pour diverses quantités adsorbées à l'équilibre, ce comportement n'est jamais observé et peut être expliqué par un remplissage partiel des pores, ce qui est cohérent avec les calculs qui rapportent

qu'à la capacité maximale d'adsorption ($\simeq 0.8$mmol.g^{-1}), l'ofloxacine n'occupe que 0.19 cm^3.g^{-1} (en considérant $V^{wdv}_{ofloxacine} = 400$Å^3 (Tableau 4.2)) , c'est à dire 35 % du volume des pores. On constate que les profils sont



(a) pH=4.0 (b) pH=4.0

(c) pH=7.0 (d) pH=7.0

(e) pH=9.6 (f) pH=9.6

FIGURE 4.16 – Profils SAXS des tissus de carbone avant et après l'adsorption de l'ofloxacine à pH 4,0, 7,0 et 9,6.

différenciés à pH=4 et pH=7 mais seulement entre les Q_e extrêmes à pH=9.6.

Quand Qe augmente, la diminution du contraste entraine une baisse de la diffusion dans la zone de Porod (en q^{-4}), et une hausse de valeur du plateau ($q < 2$nm^{-1}).

4.5.3 Résultats quantitatifs

Pour quantifier ces changements, nous avons calculé les différents paramètres SAXS en fonction de la quantité adsorbée (Figure 4.16). Les résultats sont résumés dans Tableaux 4.6 à 4.8, organisés par pH de la solution.

TABLEAU 4.6 – Analyse texturale microporeuse de tissu de carbone (KIP1200) avec des molécules d'ofloxacine adsorbées à pH=4.0 et 23 °C.

Echantillon / Q_e	S_V ($m^2.cm^{-3}$)	S_V ($m^2.g^{-1}$)	B_f ($cm^{-1}.nm^{-2}$)	l_r **(nm)**	**P (%)**	$< l >$ **(nm)**	$< l_{matter} >$ **(nm)**	$< l_{pore} >$ **(nm)**
KIP1200	2045	1627	14	0.28	36.0	0.44	1.23	0.68
0.18 $mmol.g^{-1}$ (65.19 $mg.g^{-1}$)	1533	1220	5.94	0.66	22.62	0.46	2.02	0.59
0.26 $mmol.g^{-1}$ (94.16 $mg.g^{-1}$)	1277	1016	4.21	0.63	19.12	0.48	2.53	0.60
0.46 $mmol.g^{-1}$ (166.59 $mg.g^{-1}$)	1039	827	6.11	0.87	15.96	0.52	3.24	0.61
0.76 $mmol.g^{-1}$ (275.24 $mg.g^{-1}$)	548	436	4.37	1.00	9.70	0.64	6.59	0.71

TABLEAU 4.7 – Analyse texturale microporeuse de tissu de carbone (KIP1200) avec des molécules d'ofloxacine adsorbées à pH=7.0 et 23 °C.

Echantillon / Q_e	S_V ($m^2.cm^{-3}$)	S_V ($m^2.g^{-1}$)	B_f ($cm^{-1}.nm^{-2}$)	l_r **(nm)**	**P (%)**	$< l >$ **(nm)**	$< l_{matter} >$ **(nm)**	$< l_{pore} >$ **(nm)**
KIP1200	2045	1627	14	0.28	36.0	0.44	1.23	0.68
0.20 $mmol.g^{-1}$ (72.23 $mg.g^{-1}$)	1350	1074	9.80	0.40	19.00	0.45	2.41	0.56
0.40 $mmol.g^{-1}$ (144.46 $mg.g^{-1}$)	1066	848	7.60	0.57	17.25	0.54	3.10	0.65
0.80 $mmol.g^{-1}$ (289.00 $mg.g^{-1}$)	540	430	3.26	0.60	9.00	0.61	6.74	0.67

TABLEAU 4.8 – Analyse texturale microporeuse de tissu de carbone (KIP1200) avec des molécules d'ofloxacine adsorbées à pH=9.6 et 23 °C.

Echantillon / Q_e	S_V ($m^2.cm^{-3}$)	S_V ($m^2.g^{-1}$)	B_f ($cm^{-1}.nm^{-2}$)	l_r **(nm)**	**P (%)**	$< l >$ **(nm)**	$< l_{matter} >$ **(nm)**	$< l_{pore} >$ **(nm)**
KIP1200	2045	1627	14	0.28	36.0	0.44	1.23	0.68
0.082 $mmol.g^{-1}$ (29.53 $mg.g^{-1}$)	1857	1477	14.00	0.54	25.50	0.45	1.60	0.55
0.186 $mmol.g^{-1}$ (67.00 $mg.g^{-1}$)	1517	1207	11.00	0.69	23.24	0.41	2.02	0.61
0.190 $mmol.g^{-1}$ (68.43 $mg.g^{-1}$)	1502	1195	11.50	0.64	22.70	0.47	2.06	0.60
0.251 $mmol.g^{-1}$ (90.40 $mg.g^{-1}$)	1462	1163	11.50	0.71	22.30	0.47	2.13	0.61

Comme mentionné, des quantités adsorbées plus élevées correspondent à des valeurs S_V plus faibles. La constante B_f est maximale pour le tissu (14 $cm^{-1}.nm^{-2}$) et diminue de manière non monotone avec l'augmentation de Q_e, indiquant que le remplissage des pores par les molécules d'ofloxacine atténue l'intensité de fluctuations $I_{fluc}(q)$.

La fraction volumique poreuse, P (%) initialement égale à 36%, diminue avec l'augmentation de Q_e, cette réduction du volume des pores induit une augmentation de la longueur de corde moyenne dans la matrice solide $< l_m >$, parallèlement $< l_p >$ diminue pour des faibles valeurs de Q_e avant d'augmenter par la suite, comme le montre la Figure 4.17.

L'augmentation de $< l_m >$ traduit l'accumulation progressive des molécules d'ofloxacine sur les parois des pores, ce qui provoque, dans un premier temps, une diminution de $< l_p >$ en raison du remplissage partiel de certains pores. Parallèlement, la légère augmentation ultérieure de $< l_p >$ peut s'expliquer par la disparition des plus petits micropores au fur et à mesure de leur comblement, ce qui déplace la PSD vers les grands pores et donc accroît $< l_p >$.

Ce comportement est observé aux trois valeurs de pH, démontrant une corrélation claire entre la quantité adsorbée, Q_e, et l'évolution des paramètres de texture des pores, et confirme que l'ofloxacine occupe les pores. En revanche, à pH = 9.6, les paramètres de texture restent presque constants sur la plage étroite de 0.186, 0.190 et 0.251 $mmol.g^{-1}$, indiquant que nous avons atteint la limite de résolution de la technique SAXS dans ces conditions. La technique SAXS est donc sensible à des variations de Q_e de l'ordre 0.1 $mmol.g^{-1}$ ce qui représente des variations de volume poreux de l'ordre 0.025 $cm^3.g^{-1}$ avec $V^{wdv}_{ofloxacine} = 400Å^3$.

4.6 Conclusion

Cette étude met en évidence l'influence déterminante du pH sur l'adsorption de l'ofloxacine par le tissu de carbone activé (KIP1200). Les résultats montrent que la spéciation de la molécule d'ofloxacine au regard de la

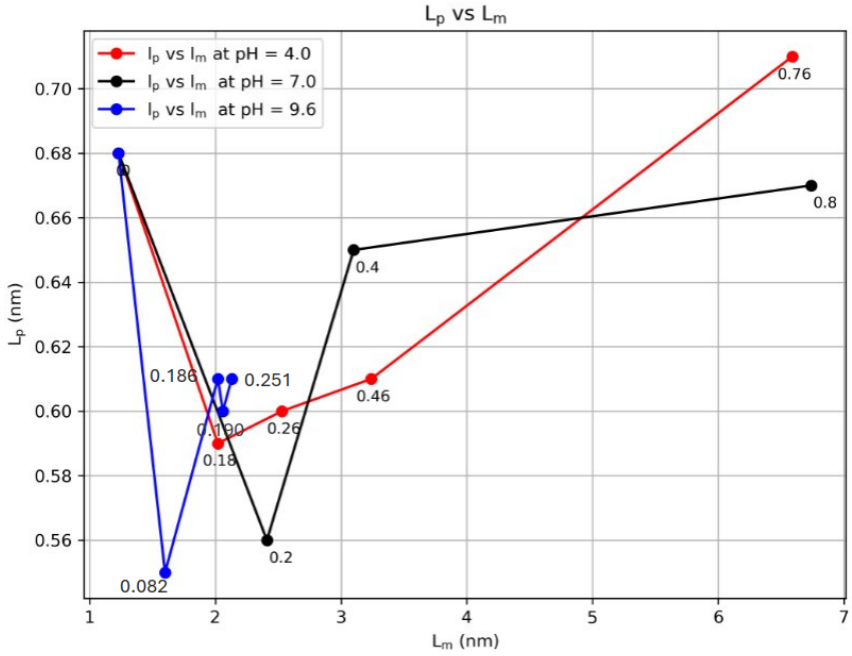


FIGURE 4.17 – Évolution de la longueur des cordes moyennes de pores $< l_p >$ par rapport aux cordes moyennes dans la matière $< l_m >$ pour les trois pH (4.0, 7.0 et 9.6).

charge de surface du carbone conditionnent fortement le processus d'adsorption. À pH basique (9.6), la répulsion électrostatique entre les espèces négatives d'ofloxacine et la surface du carbone limite fortement l'adsorption, tandis qu'à pH acide (4.0) elle reste possible grâce aux interactions $\pi - \pi$ et à l'effet attractif du fluor malgré une solubilité élevée. Le pH neutre (7.0) offre les conditions les plus favorables, combinant une faible solubilité et une neutralité de charge des formes zwittérioniques et neutres, conduisant à une adsorption maximale. Les analyses SAXS confirment ces résultats en révélant un remplissage significatif des pores à pH 4.0 et 7.0, mais limité à pH=9.6. Ces observations soulignent le rôle essentiel de la charge moléculaire de l'adsorbat et de la charge de surface (chimie de surface) du carbone dans la compréhension et l'optimisation des processus d'adsorption des micropolluants organiques en solution aqueuse.

Chapitre 5

Reconstruction atomique par la méthode HRMC

5.1 Introduction

Afin de simuler numériquement l'adsorption de l'ofloxacine, un modèle atomique de la structure de l'adsorbant carboné a d'abord été généré par la méthode Hybrid Reverse Monte Carlo (HRMC), dans lequel les propriétés structurales et texturales expérimentales du TCA KIP1200 ont été imposées comme contraintes géométriques, afin d'obtenir une représentation atomique simulée très proche du TCA réel. Dans cette étude, nous avons utilisé les données expérimentales du carbone cible issues de travaux antérieurs [22].

5.2 Données expérimentales pour la reconstruction

Le modèle 3D de la structure atomique du tissu a été construit dans une boîte de simulation 60 Å, en utilisant la méthode HRMC.

L'algorithme tend à minimiser les écarts entre $S_{exp}(q)$, le facteur de structure expérimental du KIP1200 obtenu par DRX [22] et $S_{num}(q)$, le facteur de structure calculé par la relation (Équation (5.1)) à partir de g(r), la fonction de corrélation de paires des distances C−C obtenue sur le modèle atomique.

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} g(r)\, dr \tag{5.1}$$

Où ρ est la densité réduite en $Å^{-3}$ du système et q le vecteur de diffusion en $Å^{-1}$.

En combinant le profil de diffusion des rayons X aux petits angles obtenu sur le banc SAXS XEUSS de l'ICMN et le diffractogramme obtenu sur le diffractomètre X D8 Advanced de l'ICMN, on obtient un profil d'intensités qui traduit la distribution des atomes sur 3 ordres de grandeurs, soit entre 0.5 Å (q_{max} = 10 $Å^{-1}$) et 600 Å (q_{min} = 0.01 $Å^{-1}$). Les données structurales (S(q)) sont déterminées en utilisant la diffraction des rayons X aux grands angles, avec un q_{max} de 12.5 $Å^{-1}$, capable de détecter la distance 1.42 Å, qui représente la distance interatomique C−C dans la structure. De plus, cette intensité était associée à celle obtenue lors de la diffusion des rayons X à petits angles dans le domaine $0.01 < q < 2.1$ $Å^{-1}$ (Figure 5.1).

Après avoir corrigé l'intensité diffusée [22], le facteur de structure S(q) a été déterminé en supposant que le KIP1200 est uniquement composé d'atomes de carbone, cette hypothèse étant possible en raison du taux faible d'hétéroatomes (Section 4.2). La g(r), est déterminée en utilisant la transformée de Fourier inverse de S(q)

1. SAXS = Small Angle X-ray Scattering, WAXS = Wide Angle X-ray Scattering.
2. DRX = Diffraction de Rayons-X.

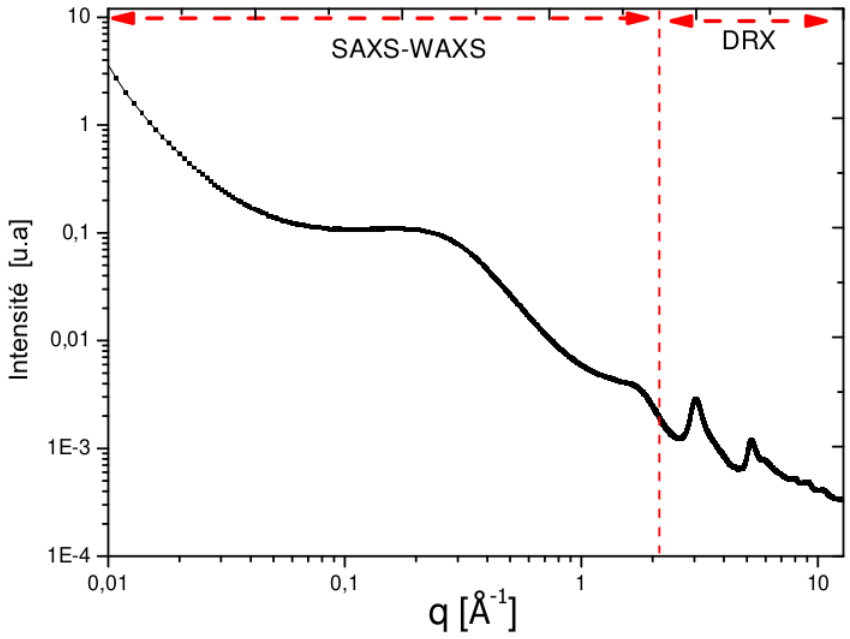


FIGURE 5.1 – Profil SAXS[1]-DRX[2] du TCA (KIP1200) [22].

(Équation (5.2)).

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho r} \int_0^\infty q\,\big(S(q) - 1\big)\sin(qr)\,dq \tag{5.2}$$

Les fonctions expérimentales S(q) et g(r) du TCA sont présentées dans la Figure 5.2. D'autre part, nous estimons le nombre d'atomes de carbone requis dans la boîte de simulation en fonction de la densité atomique en carbone ρ_C. Son expression est déterminée par l'équation suivante (Équation (5.3))[389] :

$$\rho_c = \frac{X_c}{V_{pore} + 1/\rho_{struct}} \tag{5.3}$$

Où $X_c = 0.9348$ est le taux massique de carbone, obtenu à partir de l'analyse élémentaire du KIP1200 (Chapitre 4,Section 4.2). Par ailleurs, ρ_{struct}=1.76 g.cm^{-3} est la densité structurale et $V_{pore} = 0.432$ cm^3.g^{-1} est le volume poreux calculé à partir de l'adsorption de N_2 [22]. À partir de ces données, le nombre d'atomes de C, H et O à placer dans une boîte de simulation de 60 Å a été déterminé, soit 10070 atomes de carbone, 804 atomes d'hydrogène et 160 atomes d'oxygène, ainsi que les rapports H/C et O/C. (Tableau 5.1).

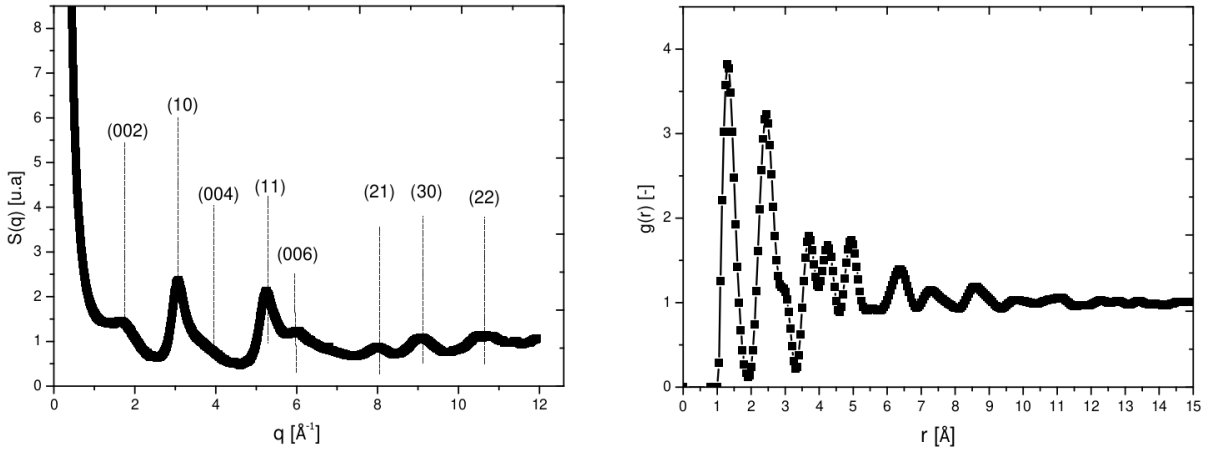
TABLEAU 5.1 – Densité et composition atomique de la boite de simulation[22].

Nom de tissu	H/C (%)	O/C (%)	ρ_c (g.cm^{-3})
KIP1200	7.98	1.59	0.9298

5.3 Simulation HRMC

HRMC est une méthode de simulation basée sur Monte Carlo qui est née des premiers travaux de modélisation inverse [233, 234] et a été développée par les pionniers du Reverse Monte Carlo et du Reverse Monte Carlo hybride (Opletal, Thomson, Palmer et etc.) [11, 27, 242, 243, 251, 252, 389–395]. Il reproduit les structures atomiques sous des contraintes structurales et énergétiques en guidant la simulation pour minimiser les écarts entre les données calculées et expérimentales.

La procédure commence par une relaxation MC, dans laquelle la g(r) et le S(q) simulés sont calculés avec leur



(a) (b)

FIGURE 5.2 – KIP1200 (a) $S_{exp}(q)$, facteur de structure expérimental et (b) $g_{exp}(r)$, fonction de corrélation de paires expérimentales du tissu.

énergie totale. Ensuite, les données expérimentales et simulées (extraites des configurations atomiques générées de manière aléatoire) sont comparées en utilisant la fonction de coût définie dans l'Équation (5.4).

$$\chi_{total,old} = \sum_i \sum_j \frac{\left(A_{ij}^{exp} - A_{ij}^{sim,old}\right)^2}{W_i} + \frac{E^{old}}{k_B T} \quad \text{et} \quad \chi_{total,new} = \sum_i \sum_j \frac{\left(A_{ij}^{exp} - A_{ij}^{sim,new}\right)^2}{W_i} + \frac{E^{new}}{k_B T} \tag{5.4}$$

Le premier terme représente la différence pondérée entre la valeur expérimentale (cible) d'A_{ij}^{exp} et la valeur de simulation précédente $A_{ij}^{sim,old}$, mise à l'échelle par le facteur de pondération W_i, tandis que le deuxième terme est l'énergie totale du système E^{old} normalisée par le produit de la constante de Boltzmann k_B et de la température T (Équation (5.4)). Après lancement d'une nouvelle configuration, celle-ci n'est acceptée que si et seulement si $\chi_{total,new} < \chi_{total,old}$ ou $\eta < P_{acc}$, η est une variable aléatoire sur l'intervalle $[0, 1]$ et $P_{acc} = \exp\left(\chi_{total,old} - \chi_{total,new}\right)$ la probabilité d'acceptation. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que le nombre maximal d'itérations soit atteint (Figure 5.3).

Pour effectuer des simulations HRMC, divers champs de force réactifs empiriques peuvent être utilisés dans les calculs d'énergie. Dans cette étude, nous avons utilisé le champ de force du potentiel interatomique dépendant de l'environnement (EDIP) qui considère un seul type d'atomes, en l'occurrence le carbone [285, 396]. Ce choix a été fait parce que le KIP1200 contient peu d'hétéroatomes.

Comme indiqué dans la Figure 5.4, la simulation HRMC suit un schéma de relaxation MC présenté dans la Figure 5.3 et s'arrête lorsque les critères sont satisfaits. Nous avons utilisé une version légèrement modifiée du Modèle C comme suggéré par le groupe de Bhatia [245, 251], que nous avons appelé Modèle C-2M. La procédure de modélisation MC du modèle C-2M est illustrée dans les Figure 5.4a et Figure 5.4b. Nous notons que les valeurs entre parenthèses dans les Figure 5.4a et Figure 5.4b correspondent aux paramètres utilisés dans le code de simulation HRMC [251, 395, 397]. L'avantage de ce modèle réside dans l'utilisation multi-étape des calculs HRMC avec un nombre de configurations MC important afin de trouver un résultat de qualité.

Les simulations HRMC ont été menées en deux étapes :

-Dans la première étape, les contraintes S(q) et les "rings" à 3 éléments sont utilisées lors de la minimisation de l'énergie en utilisant le champ de force réactif EDIP par trempe thermique exponentiel de 5500 K à 300 K. Le nombre de configurations MC dans cette étape est n=$2.10^6 \times N_{at}$ avec N_{at} le nombre d'atomes dans la boîte de simulation (Figure 5.4a).

-Dans la deuxième étape de la simulation HRMC, la structure atomique du carbone obtenue à la fin de l'étape 1 a été utilisée comme structure d'entrée, en appliquant des contraintes HRMC supplémentaires, c'est-à-dire la g(r) et le volume poreux (V_{pore}), tout en maintenant la contrainte des cycles à 3 carbones et la minimisation de l'énergie. Un schéma de trempe thermique exponentiel de 5200 K à 300 K a été appliqué dans cette étape,

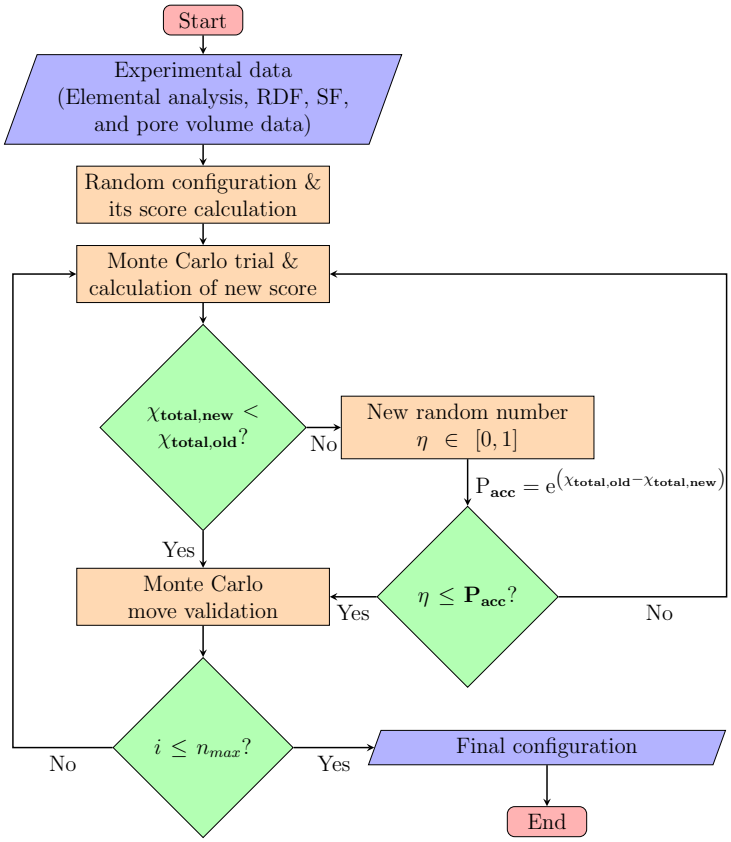


FIGURE 5.3 – Organigramme de modélisation HRMC.

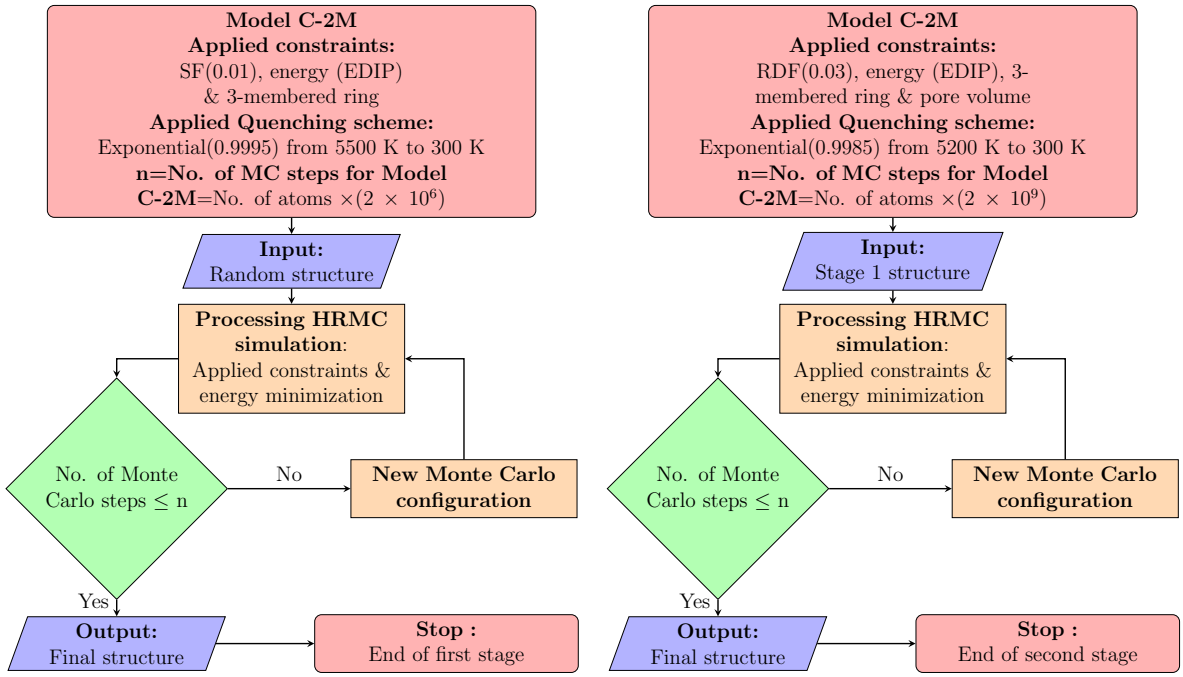
traitant n=2.10^{12} × N_{at} de configurations MC comme le montre la Figure 5.4b, ceci est important afin d'obtenir la structure finale avec une trempe thermique très lente.

L'utilisation de la modélisation en 2 étapes nous permet d'appliquer différentes contraintes étape par étape, évitant la perte de précision qui pourrait survenir lors de la minimisation par moindres carrés de toutes les contraintes simultanément. Cette approche s'est révélée être une manière robuste et efficace de réaliser des simulations HRMC [251, 398, 398]. La structure de carbone construite dans ce travail est affichée dans la Figure 5.5.

5.4 Validation du modèle de carbone nanoporeux

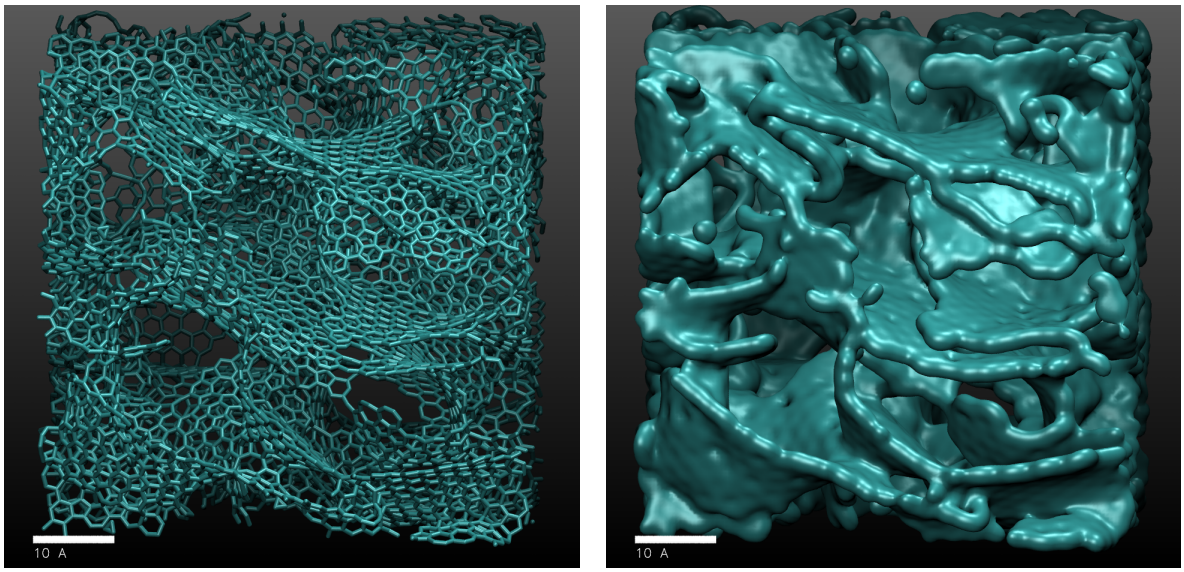
La caractérisation numérique de la structure atomique du tissu a été réalisée à l'aide d'une série de descripteurs vectoriels et scalaires. Les descripteurs vectoriels calculées étaient la distribution en taille des pores (PSD), les fonctions numériques g(r) et S(q) et le profil SAXS-DRX (I(q)). Les courbes PSD sont basées sur la méthode d'approximation géométrique de sonde sphérique, ce qui permet de trouver les plus grandes sphères dans le volume sans chevauchement avec les atomes de la structure [23, 232, 399]. Les courbes numériques g(r) et S(q) ont été obtenues à partir d'un code, largement parallélisé [16, 400] et du code HRMC [394]. La S(q) a été calculée à l'aide de l'équation de Debye [401, 402], en supposant des conditions aux limites périodiques.

Les descripteurs scalaires sont la surface spécifique totale accessible au réseau par la sonde, le volume d'He, le volume poreux V_{pore}, l'analyse du système de percolation et le "Pore Limiting Diameter" (PLD), ainsi que le "Largest Cavity Diameter" (LCD) (Figure 5.6). Ces informations ont été obtenues à l'aide d'un découpage de l'espace poreux en mailles, en utilisant l'algorithme de Hoshen-Kopelman [403], implémenté dans le logiciel PoreBlazer [23]. On a aussi utilisé la décomposition de Voronoi pour effectuer une analyse basée sur la géométrie en utilisant Zeo++, un algorithme qui partitionne l'espace en régions basées sur la distance à un ensemble de points donnés [404–406]. Pour les deux algorithmes (Hoshen-Kopelman et Voronoi), nous avons appliqué le même rayon de sonde de 1.32 Å pour He et de 1.86 Å pour N_2.



(a) HRMC modeling : Stage 1 (b) HRMC modeling : Stage 2

FIGURE 5.4 – Procédure HRMC : (a) Première étape et (b) deuxième étape.



(a) Illustration en licorice [1] (b) Illustration de surface

FIGURE 5.5 – Structure atomique simulée du tissu avec une taille de boîte de simulation de 60×60×60 Å.

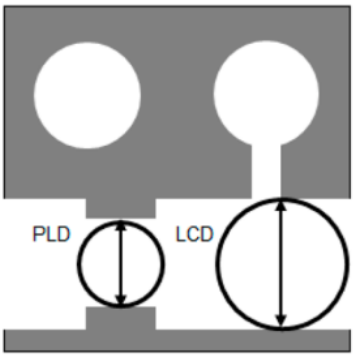


FIGURE 5.6 – Illustration des concepts du diamètre limite des pores (PLD) et du plus grand diamètre de cavité (LCD) [23].

5.4.1 Descripteurs vectoriels

Nous avons utilisé la simulation HRMC pour déterminer la structure atomistique du tissu à l'échelle nanométrique, comme détaillé dans la Section 5.3. L'aspect le plus critique de la modélisation au niveau moléculaire est d'obtenir une structure précise du carbone nanoporeux. L'étape fondamentale consiste à comparer les g(r) et S(q) expérimentales avec celles simulées en utilisant l'algorithme HRMC (Figures 5.7, 5.7a et 5.7b). Le facteur de structure S(q) montre un bon accord global (Figure 5.7a), notamment concernant la position des maxima principaux aux grandes valeurs de q (> 3 Å^{-1}), correspondant aux faibles distances interatomiques. Cette concordance se reflète dans les fonctions g(r) (Figure 5.7b), avec une très bonne reproduction des positions des trois premiers maxima (< 4 Å), indiquant que les distances interatomiques des trois premiers voisins sont correctement décrites. En revanche, les maxima des deux premiers pics de g(r) sont plus élevés dans le modèle simulé, ce qui suggère une légère sousestimation des défauts structuraux. On observe par ailleurs une perte d'accord audelà de 4 Å, ce qui s'explique par le fait que le potentiel EDIP ne décrit que les interactions interatomiques à courte portée (inférieures à 3.5 Å). Dans l'ensemble, ces résultats confirment que la méthode HRMC permet d'obtenir une structure atomique cohérente à courte et moyenne portée [2].

Nous avons effectué les post-traitements à l'aide d'un script Python (polypy) [3] afin de calculer la distribution du nombre d'atomes de carbone par cycle et de déterminer l'histogramme des plus proches voisins. Le profil SAXS/DRX a été obtenu à l'aide du logiciel Debyer, tandis que la distribution de taille de pores (PSD) a été calculée à l'aide des logiciels PoreBlazer et Zeo++. Les Figures 5.7c et 5.7d montrent la distribution du nombre de carbone par cycle et la distribution de la coordinence (nombre de plus proche voisins), obtenues à l'aide d'algorithmes connus [407–409].

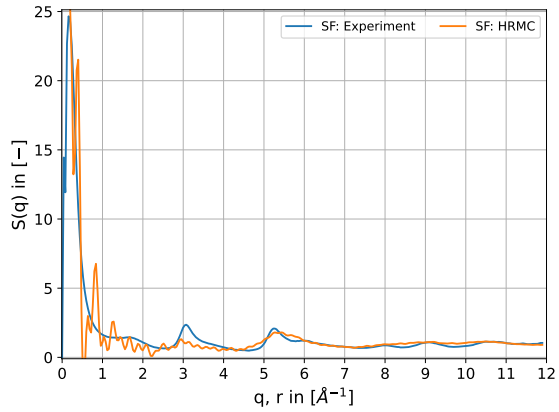
SSelon les résultats de ces analyses, plus de 50 % des cycles sont constitués de 6 atomes de carbone (hybridation sp^2), suivis par environ 20 % de cycles à 5 atomes et 18 % de cycles à 7 atomes. Ces résultats indiquent la présence de défauts et de structures non purement sp^2 (hybridations sp et sp^3), notamment des cycles de taille supérieure (≥ 8 atomes), certains étant associés à la formation de larges pores au sein de la structure. L'histogramme des plus proches voisins confirme celle-ci dans la Figure 5.7d, montrant qu'environ 80 % des atomes de carbone ont trois voisins.

Le profil SAXS-DRX et le profil numérique calculé par l'équation de Debye sont comparées dans la Figure 5.8a. Les maxima expérimentaux sont visibles sur la fonction de Debye. Cependant l'épaulement à $q = 2$ Å^{-1} traduisant la réflexion (002), donc la périodicité des espacements entre les plans aromatiques est plus visible sur le profil expérimental. Le modèle semble donc sous-estimer la texture lamellaire, visible sur les images MET du KIP1200 (Figure 4.3).

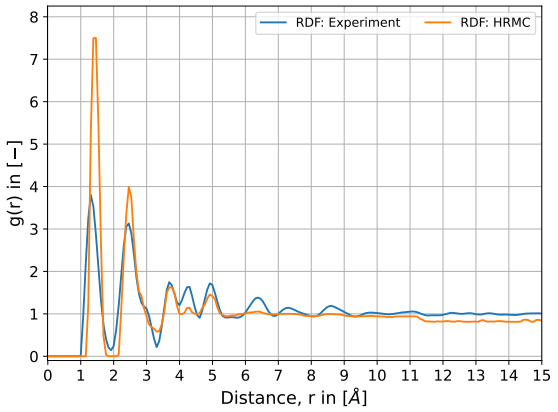
Cependant, pour les courbes PSD montrées dans la Figure 5.8b, la PSD expérimentale (courbe bleue), montre deux plages de pores autours de 6 Å et de 8 Å (ultramicropores), et une large gamme de pores entre 8 Å et 14 Å. Dans les PSD simulés (courbe jaune N_2, verte CO_2), le potentiel EDIP produit une distribution bimodale : des ultra-micropores (< 8 Å), moins marquée que dans la PSD expérimentale, et des super-micropores (> 8 Å),

2. Nous notons que la simulation HRMC utilise des facteurs de pondération pour les contraintes appliquées comme expliqué dans l'Équation (5.4). Lors de l'utilisation de boîtes de simulation plus grandes, comme dans le présent travail, il est également nécessaire d'utiliser des facteurs de pondération adaptatifs pendant la simulation HRMC ; cette approche peut améliorer la concordance entre les g(r) et S(q) expérimentaux et simulés.

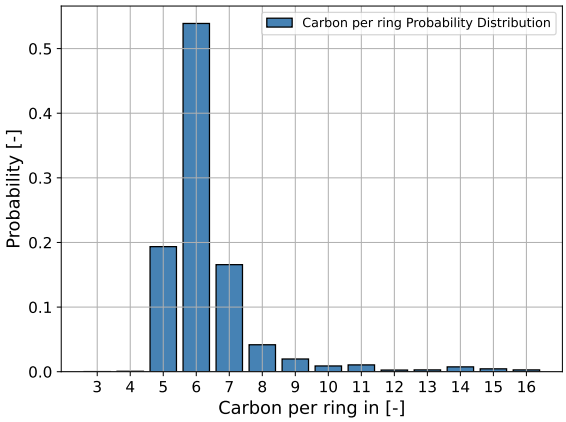
3. https://github.com/jaapkroe/polypy



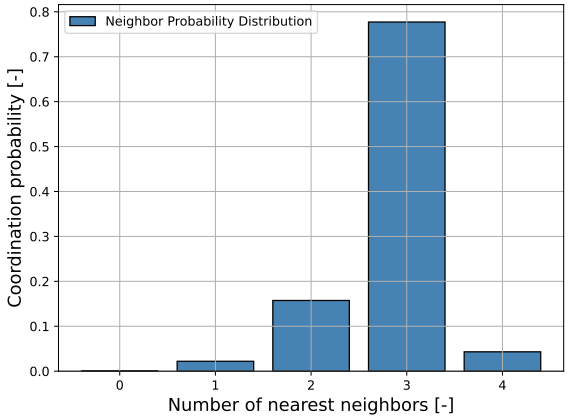
(a) Facteur de structure (S(q))



(b) Fonction de correlation de paires (g(r))

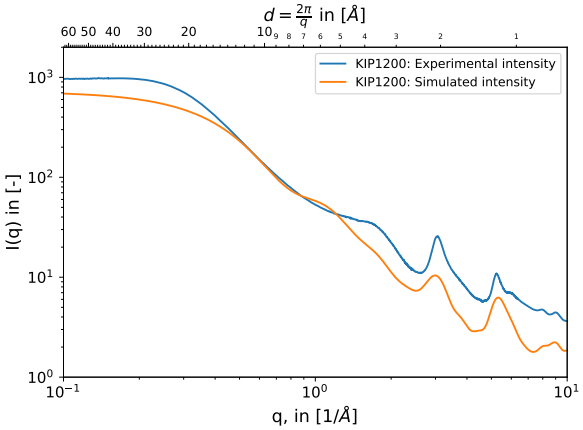


(c) Distribution du nombre de carbone par cycle

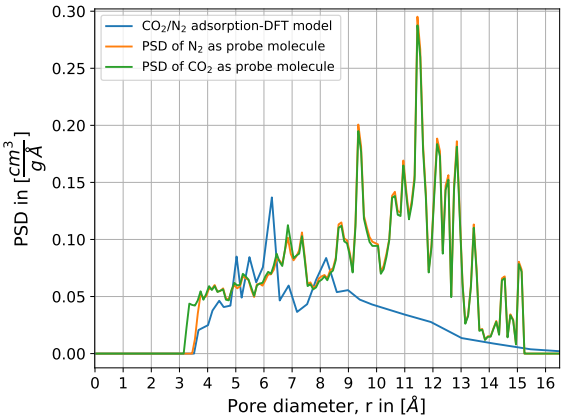


(d) Distribution de la coordinence

FIGURE 5.7 – (a)-(b) Comparaison des g(r) et S(q) expérimentales et simulées extraites des résultats de simulation HRMC, (c) distribution de carbone par cycle, et (d) distribution du plus proche voisin.



(a) Diffraction des rayons X (DRX)



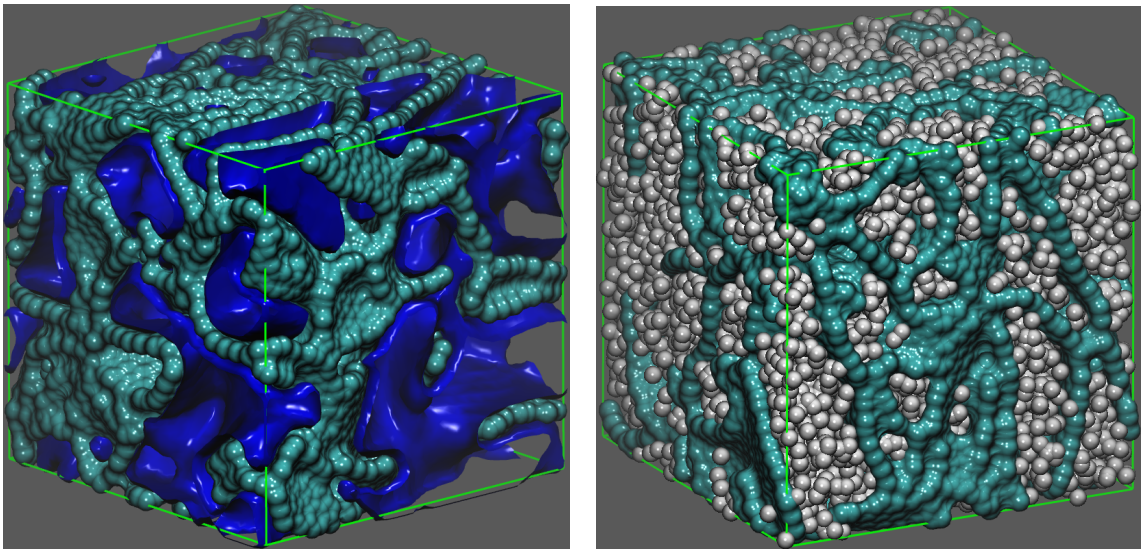
(b) Distribution géométrique de taille des pores (PSD)

FIGURE 5.8 – Comparaison des fonctions expérimentales et simulées : (a) I(q) SAXS-DRX b) Por size distribution (PSD).

prédominants dans les PSD numériques. Il existe donc une différence notable entre les résultats expérimentaux et numériques, comme précédemment rapporté dans la littérature [389]. Cette différence s'explique par le fait que les PSD numériques calculées dans ce manuscrit sont les PSD géométriques, et elles sont intrinsèquement différentes des PSD expérimentales, lesquelles sont obtenues à l'aide de la méthode DFT [354, 410]. En effet, les PSD expérimentales et numériques ne sont pas directement comparables, car elles ne décrivent pas la même réalité physique. Afin de valider la structure générée, nous avons donc recours, en complément, à des simulations d'adsorption de gaz.

5.4.2 Descripteurs scalaires

Les surfaces spécifiques totales et accessibles par réseau simulé, le volume des pores et le volume d'hélium, obtenus à l'aide des "Materials informatics" détaillée précédemment. La surface accessible de 1262.5 $m^2.g^{-1}$ correspond étroitement à la surface accessible à l'adsorption (présentée par la surface bleue dans la Figure 5.9a). Le volume d'hélium a également été calculé et rapporté dans le Tableau 5.2 en suivant la procédure détaillée dans [23, 232] et illustrée dans la Figure 5.9b.



(a) Surface spécifique obtenue en utilisant N_2 (b) Image d'adsorption du gaz de l'hélium

FIGURE 5.9 – (a) surface spécifique obtenue en utilisant N_2 comme molécule sonde (N_2 en bleu), and (b) adsorption de gaz hélium dans le TCA (H_e en blanc).

Cela démontre que notre modèle numérique de carbone nanoporeux ressemble étroitement aux données expérimentales (Tableau 5.2). Le tissu présente un PLD de 18.6 Å et un LCD de 21.94 Å, caractéristiques du domaine microporeux. La proximité de ces valeurs suggère des cavités confinées et accessibles. Le volume poreux du KIP1200 mesuré par pycnométrie à l'hélium est 0.78 $cm^3.g^{-1}$. La dimension de percolation égale à 1 révèle une connectivité essentiellement unidimensionnelle, limitant la redondance des chemins de diffusion et la cinétique de transport (Tableau 5.2).

Bien que ces vérifications montrent un bon accord avec les expériences, la validation la plus importante implique des expériences d'adsorption de gaz, ce qui nous permet de comparer rigoureusement les modèles expérimentaux et numériques du carbone nanoporeux avant de réaliser des simulations en milieu aqueux.

5.4.3 Adsorption de gaz

On a également effectué des simulations de la sorption de gaz (CO_2 et N_2) et comparé les isothermes simulées avec les isothermes expérimentales mesurées sur le TCA. Cette approche nous permet de comparer les expériences et les simulations sans traitement supplémentaire des isothermes expérimentales pour dériver les courbes des PSD, donc sans avoir besoin de faire des hypothèses sur la configuration des pores et l'utilisation de différentes méthodes

Molécule sonde	Taille molécule (nm)	Surface Spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Volume poreux ($cm^3.g^{-1}$)	PLD (Å)	LCD (Å)	Percolation (-)
N_2	3.64	1292.17 (1262.50†)	0.532‡	18.6	21.94	1 dimension
CO_2	3.30	1410.46 (1381.19†)	0.541‡	18.6	21.94	1 dimension
Expérience (N_2)	N/A	1218	0.55	N/A	N/A	N/A

†Les valeurs entre parenthèses indiquent la surface accessible au réseau ($m^2.g^{-1}$).

‡Réseau-accessible volume poreux ($cm^3.g^{-1}$).

TABLEAU 5.2 – Descripteurs scalaires du modèle 3D du KIP 1200, calculés en utilisant les "Materiels Informatics".

DFT dans leur évaluation. La méthode de simulation GCMC a été utilisée pour l'adsorption de gaz, les détails de simulation sont présentés par la suite.

Détails sur simulation GCMC

La méthode de GCMC calcule les propriétés thermodynamiques qui dépendent explicitement de l'intégrale configurationnelle du système [237, 319]. Elle est bien adaptée à l'adsorption, où les particules d'adsorbat s'échangent avec un adsorbant solide. Cela fixe la température, le volume et le potentiel chimique tout en permettant au nombre de particules de fluctuer (Figure 5.10). Les mouvements d'essai (translations, rotations, insertions, échanges et suppressions) sont acceptés avec une certaine probabilité en fonction des énergies avant et après chaque étape de Monte Carlo (MC) (page 41, Section 3.2.3). En échantillonnant ces mouvements dans une chaîne de Markov, GCMC explore efficacement les configurations de basse énergie à l'équilibre.

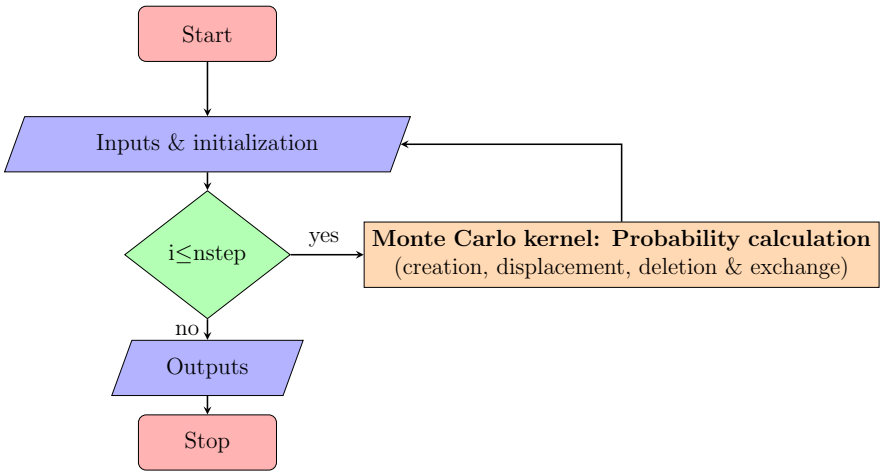


FIGURE 5.10 – Organigramme simple de la simulation Grand Canonique Monte Carlo [16, 24, 25].

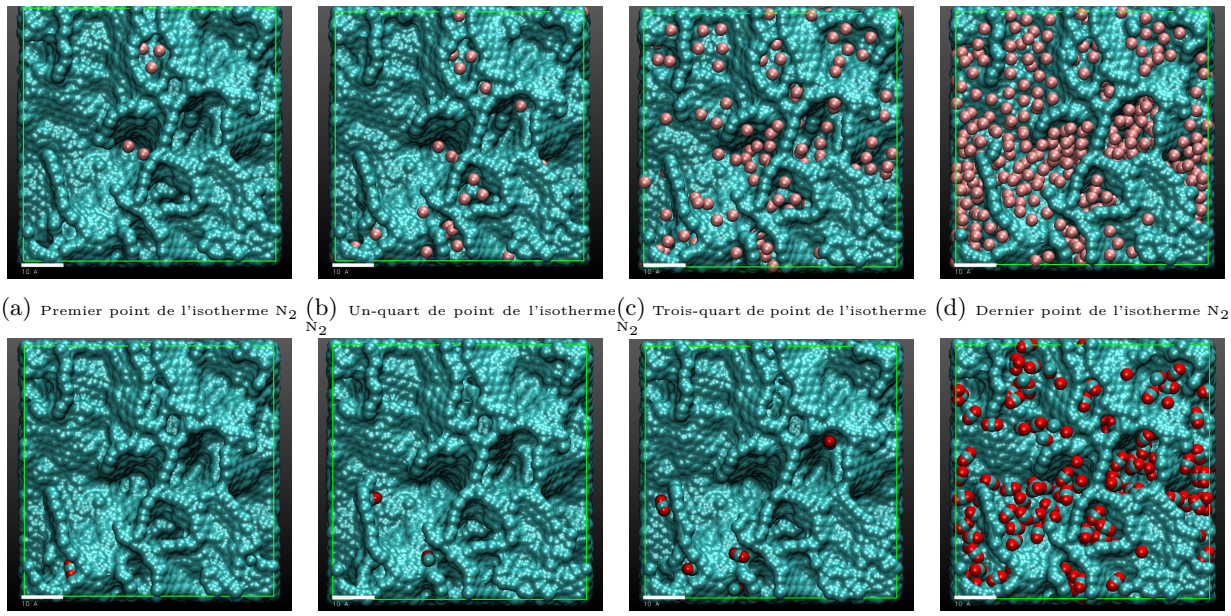
Nous avons réalisé des simulations d'adsorption de N_2 et de CO_2 en tenant compte de la flexibilité à la fois des molécules adsorbées et de l'adsorbant. La structure carbonée a été décrite à l'aide du champ de force réactif de Tersoff [259, 411], choisi pour son efficacité numérique dans la prise en compte de la flexibilité du réseau carboné.

Pour les molécules adsorbées, à savoir N_2 et CO_2, nous avons utilisé différents modèles d'interaction. Les paramètres de Lennard-Jones proposés par Cuadros et al. [412], correspondant à un modèle monosite, ont été employés, ainsi que les modèles EPM2 et TraPPE [413, 414], qui incluent des degrés de liberté internes (liaisons et angles flexibles) (https://github.com/paduagroup/fftool/tree/master/examples). Le modèle TraPPE, est un modèle flexible à trois sites qui prend en compte le tenseur du moment quadrupolaire du CO_2 [4].

4. Il existe dans la littérature plusieurs modèles pour le calcul des isothermes d'adsorption des gaz, par exemple [415] pour N_2 et [414, 416] pour CO_2. Dans ce travail, nous avons retenu uniquement les modèles de Cuadros et al. et TraPPE, car ils présentent une bonne concordance avec les données expérimentales.

Les simulations ont combiné des calculs de dynamique moléculaire (DM) dans l'ensemble NPT, permettant la minimisation de l'énergie tout en maintenant la température et la pression constantes, suivis de calculs dans l'ensemble µVT (GCMC). Pour ces derniers, 1000 itérations par atome d'adsorbant ont été effectuées dans la boîte de simulation.

Les simulations hybrides MD–GCMC ont été réalisées à l'aide du logiciel LAMMPS [333], avec un déplacement maximal de 0.1 Å et un angle de rotation maximal de 10°. Les interactions entre les structures carbonées et les molécules adsorbées ont été calculées en appliquant la règle de mélange géométrique aux paramètres de Lennard-Jones du carbone (Annexe B) et des adsorbats.



(a) Premier point de l'isotherme N_2 (b) Un-quart de point de l'isotherme N_2 (c) Trois-quart de point de l'isotherme N_2 (d) Dernier point de l'isotherme N_2

(e) Premier point de l'isotherme CO_2 (f) Un-quart de point de l'isotherme CO_2 (g) Trois-quart de point de l'isotherme CO_2 (h) Dernier point de l'isotherme CO_2

FIGURE 5.11 – Snapshots de l'adsorption de N_2 (a-d) et CO_2 (e-h) pour différents volumes poreux (V_{pore}) mesurés sur nl'isotherme.

Les simulations dans l'ensemble µVT nécessitent la connaissance du potentiel chimique du gaz considéré. À cet effet, les coefficients de fugacité des gaz étudiés ont été calculés à partir des seconds coefficients du viriel (Annexe H), en utilisant les données de Dymond et al. [417] pour N_2 et de Weiss et al. [418, 419] pour CO_2, selon l'Équation (5.5) :

$$F = P \exp\left(\frac{B(T) \times P}{RT}\right) \Rightarrow f = \frac{F}{P} = \exp\left(\frac{B(T) \times P}{RT}\right) \tag{5.5}$$

Où, F, P, B(T), R et T sont la fugacité, la pression, le second coefficient de viriel du gaz, la constante des gaz parfaits, et la température en K, respectivement. Le coefficient de fugacité (f) peut alors être calculé et utilisé pour déterminer le potentiel chimique ($\mu = \mu_{ideal} + \mu_{excess}$) [237, 319].

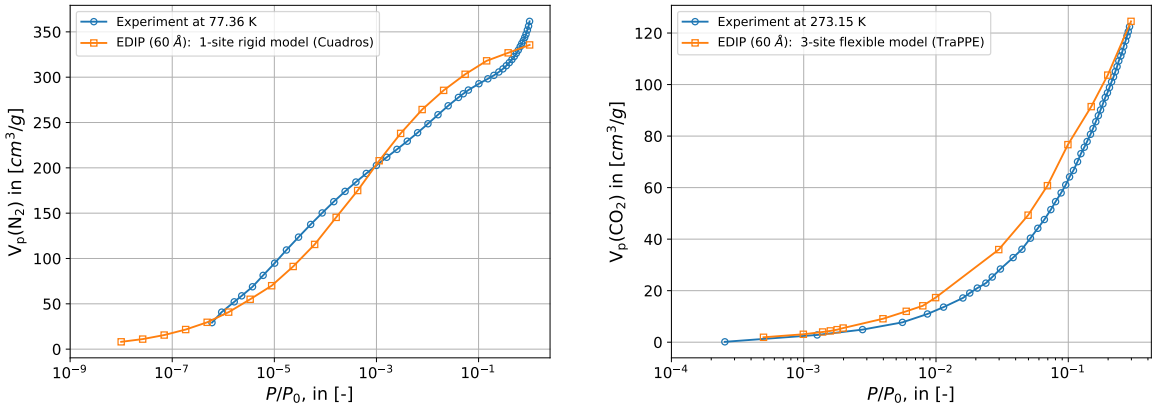
En considérant que les interactions énergétiques du réservoir de gaz sont nulles, nous avons négligé le terme excès pour les molécules de gaz, afin d'obtenir l'expression de ce potentiel chimique (Équation (5.6)) :

$$\mu = \mu_{ideal} + 0 = RT \ln\left(\rho \Lambda^3\right) \tag{5.6}$$

Où , ρ et Λ désignent respectivement la densité et la longueur d'onde thermique de Borgolie.

La dynamique de remplissage des pores est illustrée sur les snapshots de la Figure 5.12 montrant 4 étapes du remplissage du volume poreux mesuré avec N_2 (Figures 5.11a à 5.11d) et CO_2 (Figures 5.11e à 5.11h). La comparaison entre les expériences et les simulations de MD-GCMC est présentée dans la (Figure 5.12) uniquement pour les modèles de gaz les plus pertinents, tels que le modèle Cuadros et al. [412] et le modèle TraPPE [414].

Les isothermes N_2 et CO_2 expérimentales et simulées divergent aux pressions relatives élevées P/P_0. Comme le



(a) N_2 (b) CO_2

FIGURE 5.12 – Comparaison entre les isothermes expérimentaux et simulés de (a) N_2, et (b) CO_2 sur le tissu.

modèle HRMC du tissu est limité à un volume de 60 $Å^3$, les simulations ne peuvent pas prendre en compte les plus grands pores (mésopores et macropores). En conséquence, l'isotherme N_2 simulée devient asymptotique à haute pression. Le modèle flexible TraPPE décrit le mieux les données expérimentales, et dans l'ensemble les courbes de simulation et d'expérience sont en bon accord. Sur la base des résultats des analyses structurale numérique et de l'adsorption numérique, nous concluons que la structure du carbone nanoporeux est suffisamment précise pour la prochaine étape qui consiste à réaliser les simulations d'adsorption de l'ofloxacine en milieu acqueux.

5.5 Conclusion

La reconstruction en 3D d'un modèle numérique est une étape indispensable pour l'étude des phénomènes d'adsorption sur les nanopores de carbone. Cependant, l'obtention d'une structure atomique précise par la méthode numérique HRMC repose principalement sur l'utilisation de données expérimentales fiables. Grâce aux données expérimentales, nous avons pu obtenir une structure atomique très précise en appliquant la méthode de simulation HRMC (C-2M) avec le champ de force EDIP. La validation a été effectuée en comparant les fonctions structurales (g(r), S(q), intensités) ainsi que certaines grandeurs texturales (Surface Spécifique, volume poreux, PSD) du modèle atomique et du tissu. Les résultats ont montré une bonne similarité entre les deux structures, à l'exception d'une divergence observée dans le calcul des PSD. En conséquence, une comparaison des isothermes d'adsorption des gaz (N_2, CO_2) sur les deux structures a été réalisée, révélant une superposition globalement satisfaisante des courbes. Cela confirme l'obtention d'un modèle atomique aux caractéristiques proches du TCA (KIP1200). Cependant, ce modèle est moins "organisé" que le KIP1200 donc pour l'améliorer, on pourrait mesurer expérimentalement la coordinence à partir de la g(r) obtenue par transformée de Fourier du facteur de structure S(q), laquelle constituerait alors une nouvelle contrainte structurale intégrée aux simulations HRMC.

Chapitre 6

Étude comparative de modèles d'eau

6.1 Introduction

En milieu aqueux, l'adsorption implique majoritairement des molécules d'eau. On peut donc s'attendre à ce que, dans les simulations numériques, le modèle d'eau utilisé influence les interactions avec l'adsorbat et, par conséquent, le processus d'adsorption. Ce chapitre a ainsi pour objectif d'analyser certains modèles d'eau proposés dans la littérature afin de sélectionner celui le plus adapté à notre système.

6.1.1 Classement des modèles d'eau

L'eau est souvent qualifiée de solvant universel, car elle dissout plus de substances que tout autre liquide connu [35], ce qui en fait un milieu privilégié pour les systèmes biologiques et biochimiques. Le développement de modèles d'eau s'est imposé depuis longtemps comme une nécessité en physique et en chimie numérique, en raison de la présence omniprésente de cette molécule dans des domaines variés tels que la biologie, la chimie et la science des matériaux. Ces modèles permettent de mieux comprendre une grande diversité de phénomènes complexes (solvatation, liaisons hydrogène, cristallisation, diffusion, etc.) observés à l'échelle atomique dans ces systèmes [35, 420].

L'étude numérique de ces phénomènes repose généralement sur la dynamique moléculaire. Dans ce cadre, le terme de modèle d'eau désigne l'ensemble des paramètres d'un champ de force (longueurs de liaisons, angles, constantes de force, etc.) nécessaires pour simuler l'eau [35]. Du point de vue de la modélisation, un modèle d'eau est défini par son énergie totale, exprimée par l'Équation (6.1) :

$$U_{Total}(r_{ij}) = U_{LJ}(r_{ij}) + U_{Coul}(r_{ij}) + U_{bond}(r_{ij}) + U_{angle}(\theta_{ij}) \tag{6.1}$$

Où $U_{LJ}(r_{ij})$, $U_{coul}(r_{ij})$, $U_{bond}(r_{ij})$ et $U_{angle}(\theta_{ij})$ représentent l'énergie de van der Waals modélisé par le potentiel de Lennard Jones, l'énergie coulombienne, l'énergie d'étirement de la liaison O–H et l'énergie de vibration de l'angle H–O–H.

On peut classer les modèles selon plusieurs critères :

- Le **nombre de sites** d'interactions intermoléculaires (O, H, point fictif) dans le modèle.
- La **rigidité ou la flexibilité** des liaisons $O-H$ et de l'angle $H-O-H$ dans le modèle.
- La **polarisabilité** de la molécule d'eau (Figure 6.1) induite par son environnement [35].
- La réactivité du modèle sur la formation ou la rupture possible des liaisons $O-H$ avec d'autres molécules [421, 422].

Les modèles existants les plus répandus, en se basant sur le nombre de sites, sont les suivants :

- **Modèles à 3 sites** : les interactions sont portées par les centres atomiques (O, H). Seul l'oxygène (O) combine une interaction de Lennard-Jones avec une interaction électrostatique outre que les autres atomes H n'effectuent que des interactions électrostatiques (Figure 6.1).

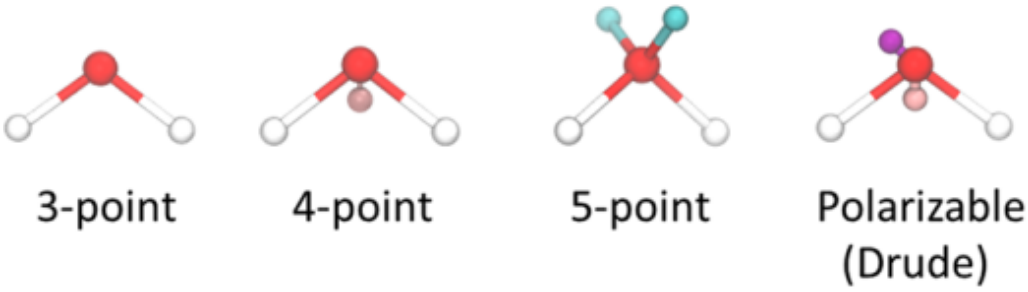


FIGURE 6.1 – Exemples de géométrie des modèles d'eau. L'oxygène et l'hydrogène sont colorés respectivement en rouge et en blanc. La charge partielle décalée de l'oxygène au point fictif, dans les modèles à 4 points, est colorée en beige clair. Les paires libres dans les modèles à 5 points sont colorées en cyan. L'oscillateur de Drude [1] dans le modèle polarisable est coloré en violet [35].

— **Modèles à 4 sites** : le barycentre des charges autour de l'oxygène est déplacé le long de la bissectrice de l'angle H−O−H ; un point fictif (coloré en beige clair est placé pour effectuer les interactions coulombiennes (Figure 6.1).
— **Modèles à 5 sites** : basés sur les modèles à 3 sites, ils ajoutent deux sites fictifs, représentant les doublets électroniques de l'oxygène, pour décrire plus finement les interactions électrostatiques (Figure 6.1).
— **Modèles à 6 sites** : la géométrie moléculaire du modèle à six sites comporte une charge ponctuelle positive placée sur chaque site hydrogène H, ainsi qu'une charge négative sur chaque site de doublet libre L, à l'instar du modèle TIP5P. Une charge négative supplémentaire est également positionnée sur un site M situé sur la bissectrice de l'angle HOH, comme dans le modèle TIP4P. Contrairement aux modèles TIP4P et TIP5P, l'interaction de Lennard-Jones agit dans ce modèle non seulement sur le site oxygène O, mais également sur les sites H [423]. Il est plus coûteux en calcul, car le temps de simulation croît avec le carré du nombre de distances interatomiques à évaluer.

Nous allons présenter la comparaison de certaines caractéristiques structurales et dynamiques de certains de ces modèles que nous avons effectuée lors de ce travail de thèse. Il est important de noter que tous les modèles d'eau étudiés dans ce travail ont des structures flexibles.

6.1.2 Historique des modèles d'eau

Les premières simulations de l'eau ont été rapportées dans les années 1960. Ce n'est toutefois qu'au début des années 1980 que les premiers modèles d'eau ont été véritablement développés. Le premier modèle à trois sites SPC ("Simple Point Charge"), proposé en 1981 par Berendsen et al., [424] assigne une charge ponctuelle à chacun des trois atomes de la molécule. En 1983, Jorgensen introduisit la famille des modèles TIPnP ("Transferable Intermolecular Potential with n Particles"), dont les plus connus sont le TIP3P (3 sites) avec une géométrie basée sur l'eau en phase gazeuse et le TIP4P (4 sites) reparamétré pour reproduire des propriétés expérimentales avec des paramètres MD [41]. Comme le SPC, le TIP3P ne reproduit pas correctement le second pic de la fonction de distribution radiale $g(r)_{O_W-O_W}$, une version modifiée, intégrant des interactions Lennard-Jones pour l'atome d'hydrogéne via le champ de force "Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics" (CHARMM), a donc été proposée [425]. Tous ces modèles ont été initialement proposés à géométrie rigide.

CVFF, le premier modèle flexible proposé, reprend la géométrie du TIP3P et les paramètres non-liés (Lennard-Jones) du SPC. Sa flexibilité provient de l'utilisation d'un potentiel de Morse pour les liaisons O−H, complétée par un terme croisé permettant de mieux reproduire le spectre vibrationnel de l'eau [35]. L'ensemble de ces modèles relève de la classe I et est largement employé en DM et en simulations MC. Ils se caractérisent par une description simple, rigide et non polarisable, nécessitant un nombre limité de paramètres et offrant une mise en œuvre numérique aisée.

Dans les années 1990, une nouvelle génération de modèles, dits de classe II, a émergé à partir de calculs ab initio. Plus sophistiqués, ces modèles intègrent la flexibilité et/ou la polarisabilité, permettant une description plus fidèle des propriétés physiques de l'eau, au prix toutefois d'un coût de calcul nettement plus élevé. Parmi eux, "Condensed-Phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies" (COMPASS) [426] et "Polymer Consistent Force Field" (PCFF) [2] [427] combinent un terme de Lennard-Jones (9-6) et des termes

2. Les paramètres approximatifs du modèle COMPASS (sans termes croisés) et du modèle d'eau PCFF ont été publiés

croisés pour mieux reproduire les spectres vibrationnels expérimentaux.

En 2000, Mahoney et al. ont proposé le modèle TIP5P (cinq sites), conçu pour décrire l'eau sur une large gamme de températures (37–100 °C) et de pressions (1–10 000 atm) [428]. Depuis, de nombreuses améliorations ont été apportées grâce à l'augmentation des capacités de calcul. Le SPC a par exemple été ajusté en SPC/E pour mieux représenter les interactions intermoléculaires [36]. En 2004, les variantes TIP3P-Ew [429], TIP4P-Ew [42] et TIP5P-Ew [430] ont été adaptées aux techniques de sommation d'Ewald, afin d'améliorer la prise en compte des interactions électrostatiques de longue portée. En 2005, le TIP4P a été optimisé en TIP4P/2005 afin de mieux reproduire les propriétés expérimentales [431].

Des modèles flexibles sont ensuite apparus, comme le SPC/Fw [432], le TIP3P/Fw [37] et le TIP4P/2005f [43]. En 2006, le SWM4-NDP a été développé pour introduire explicitement la polarisation de la molécule d'eau [433]. D'autres variantes, telles que TIP4P/ε [434], SPC/ε [435], H2O-DC [436] ou FBA/ε [437], ont été proposées pour mieux reproduire la constante diélectrique. Le TIP4P/Ice a été conçu pour décrire la glace [438], tandis que le SPC/Eb améliore la diffusion translationnelle et rotationnelle [439]. Enfin, le TIP4P-D [440], adapté aux interactions de dispersion de London, a été intégré au champ de force a99SB-disp [441], utilisé notamment à la fois pour les protéines repliés et désordonnés.

Depuis les années 2010, d'autres améliorations ont été proposées. Certains modèles, comme TIP3P-FB et TIP4P-FB [442], utilisent une approche basée sur l'équilibre des forces et ont ensuite été modifiés en TIP3P-ST et TIP4P-ST pour inclure la tension de surface en 2019 [443]. En parallèle, le modèle OPC (4 sites) a été introduit en 2014 [40], suivi de l'OPC3 (3 sites) en 2016 [38], tous deux visant une meilleure répartition des charges. Enfin, le TIP5P a été actualisé en TIP5P/2018 [444].

Les caractéristiques des modèles énumérés ci-dessus dans un ordre chronologique, sont résumées dans le Tableau 6.1 indiquant leurs caractéristiques.

Tableau 6.1 – Caractéristiques de différents modèles d'eau [35].

Modèle	Type	Flexible	Lennard-Jones sur l'atome H	Anneé de publication	Référence
SPC	3-point	non	non	1981	[424]
TIP3P	3-point	non	non	1983	[41]
TIP4P	4-point	non	non	1983	[41]
TIPS3P	3-point	non	oui	1985	[445]
SPC/E	3-point	non	non	1987	[36]
CVFF	3-point	oui	non	1988	[446]
PCFF	class II	oui	oui	1994	[427]
COMPASS	class II	oui	oui	1998	[426]
TIP3P/Fw	3-point	oui	non	1999	[37]
TIP5P	5-point	non	non	2000	[428]
TIP3P/Ew	3-point	non	non	2004	[429]
TIP4P/Ew	4-point	non	non	2004	[42]
TIP5P/Ew	5-point	non	non	2004	[430]
TIP4P/2005	4-point	non	non	2005	[431]
TIP4P/Ice	4-point	non	non	2005	[438]
SPC/Fw	3-point	oui	non	2006	[432]
SWM4-NDP	polarizable	non	non	2006	[433]
TIP4P/2005f	4-point	oui	non	2011	[43]
TIP4P/ε	4-point	non	non	2014	[434]
OPC	4-point	non	non	2014	[40]
TIP3P-FB	3-point	non	non	2014	[442]
TIP4P-FB	4-point	non	non	2014	[442]
TIP4P-D	4-point	non	non	2015	[440]
SPC/ε	3-point	non	non	2015	[435]

dans le cadre du champ de force INTERFACE en 2012.

Tableau 6.1 – continued from previous page

Modèle	Type	Flexible	Lennard-Jones sur l'atome H	Anneé de publication	Référence
OPC3	3-point	non	non	2016	[38]
a998B-disp	4-point	non	non	2018	[441]
TIP5P/2018	5-point	non	non	2018	[444]
TIP3P-ST	3-point	non	non	2019	[443]
TIP4P-ST	4-point	non	non	2019	[443]
FBA/ε	3-point	oui	non	2020	[437]

6.2 Choix d'un modèle d'eau

Avec tous ces nombreux modèles existants dans la littérature, il devient difficile de choisir celui qui conviendrait le mieux à notre système d'étude. Par conséquent, en ce qui concerne notre système composé d'eau, de carbone nanoporeux et de molécules organiques (ofloxacine) et aussi nos ressources de calcul disponibles, nous avons effectué une analyse comparative entre certains modèles d'eau à 3 et 4 sites (Tableau 6.2). La comparaison porte sur certaines caractéristiques structurales et dynamiques, telles que la coordination/fonction de distribution de paires, la constante de diffusion, la constante diélectrique et le spectre vibrationnel, ainsi qu'une comparaison d'un point de vue énergétique avec l'énergie libre de solvatation ("Gibbs free energy of solvatation"). Dans ce qui suit, nous allons expliquer en détail la simulation de DM effectuée, ainsi que les résultats de simulation obtenus pour chaque propriété mentionnée ci-dessus.

Tableau 6.2 – Les différents modèles d'eau étudiés

Nom de modèle	**Type**	**Flexible**	**Liaison O-H**	**Liaison H-O-H**
SPC/E	3-point	oui	Harmonique	Harmonique
TIP3Pf	3-point	oui	Harmonique	Harmonique
TIP3P/Fw	3-point	oui	Harmonique	Harmonique
mSPC/Fw	3-point	oui	Morse	Harmonique
OPC3	3-point	oui	Harmonique	Harmonique
OPC	4-point	oui	Harmonique	Harmonique
TIP4P	4-point	oui	Harmonique	Harmonique
TIP4P-Ew	4-point	oui	Harmonique	Harmonique
TIP4P/2005f	4-point	oui	Morse	Harmonique

6.2.1 Simulations de DM et post-traitement des résultats

Toutes les simulations de DM ont été réalisées à l'aide du logiciel LAMMPS [333], à partir de fichiers d'entrée générés en Python. Les positions initiales des molécules ont été générées avec PACKMOL [447], en utilisant une tolérance de 2.5 Å et une boîte de simulation de $31 \times 31 \times 31$ Å^3. Cette configuration correspond à un système de 1000 molécules d'eau en tenant compte de la masse volumique de l'eau à la température de 300 K. Un pas de temps de 1 fs est utilisé pour intègrer les équations du mouvement de Newton sur une durée totale de 6 ns (5 ns dans l'ensemble NPT, suivi de 1 ns dans l'ensemble NVT) pour parvenir à l'équilibre. En utilisant nos codes TCL ("Tool Command Language") dans le logiciel de "Visual Molecular Dynamics" (VMD) [448], nous avons calculé les g(r), leurs intégrales et les constantes de diffusion sur les trajectoires des simulations DM. En parallèle, nous avons calculé les nombres de coordination et les constantes diélectriques avec PyLAT [449], également en utilisant nos simulations DM. Les spectres vibrationnels ont été obtenus à la fois par des calculs de DFT et à partir des trajectoires issues de la dynamique moléculaire (MD). Pour la DFT, la fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP et le "subset" TZ2P ont été employées via ADF [450, 451]. Les spectres dérivés des simulations de DM ont, quant à eux, été extraits au moyen d'un plugin de VMD. Ces résultats ont été comparés aux données expérimentales

rapportées dans la littérature [452]. Les paramètres de champ de force de l'ensemble des modèles étudiés sont rassemblés dans l'Annexe C.

6.2.2 Propriétés structurales : densité et coordinence

Les propriétés structurales simulées avec ces modèles sont la densité structurale et la fonction de corrélation de paires présentée par l'Équation (6.2) :

$$g(r) = \frac{1}{N^2} \times \frac{dN_i}{V(r_i + dr) - V(r_i)} \tag{6.2}$$

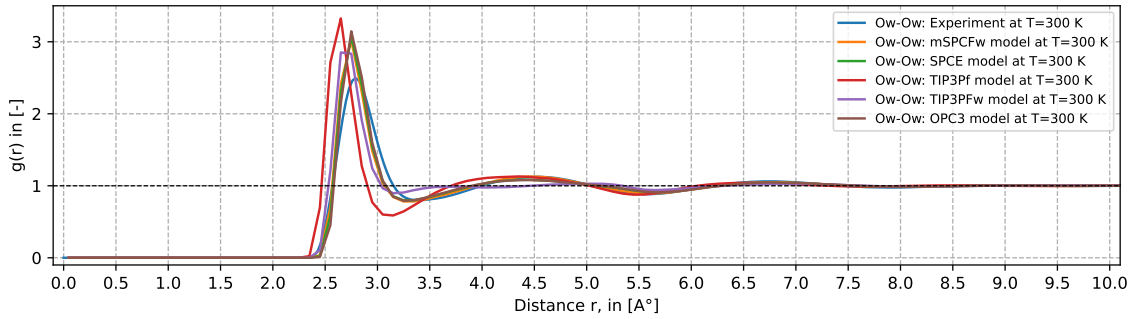
Où r_i est la position d'un atome i, N est le nombre d'atomes dans la boîte, et dN_i est le nombre d'atomes dont les positions sont situées entre r_i et $r_i + dr$.

On a comparé les $g(r)_{O_W-O_W}$ et $g(r)_{O_W-H_W}$ de tous les modèles avec les g(r) expérimentales [26], et la coordinence pour le deuxième pic des $g(r)_{O_W-O_W}$ [28], situé à environ 1.7 Å du premier pic, lui-même localisé à 2.8 Å de l'origine, est généralement utilisé comme référence structurale pour évaluer la capacité d'un modèle d'eau à reproduire l'organisation du réseau de liaisons hydrogène. Concernant les $g(r)_{O_W-O_W}$ des modèles à 3 sites (Figure 6.2a), tous présentent un premier pic vers 2.75–2.8 Å et un deuxième pic entre 4.0-5.0 Å. L'intensité et la position sont similaires à celles de l'expérience, mais les positions du premier pic par rapport à l'expérience sont légèrement déplacées vers les valeurs basses surtout pour TIP3Pf et TIP3P/Fw , tandis que toutes les intensités sont surestimées par rapport à l'expérience. Les modèles sur le deuxième pic sont assez satisfaisants, sauf TIP3Pf et TIP3P/Fw. Cependant, la superposition est plus ou moins évidente pour les modèles à 4 sites (Figure 6.2b), à l'exception d'une légère surestimation des intensités par rapport à l'expérience. Pour les $g(r)_{O_W-H_W}$, tous les modèles ont un premier pic autour de 1 Å, qui représente la liaison intramoléculaire Oxygène-Hydrogène de la molécule d'eau (H_2O). Ainsi que deux autres pics autour de 1.7 Å et 3.3 Å respectivement, qui représentent des interactions intermoléculaires. Au niveau du deuxième pic des modèles à 3 sites (Figure 6.2c), on observe un décalage des positions et une surestimation des intensités de tous les modèles par rapport à celles expérimentales. A l'exception encore une fois de TIP3Pf et de TIP3P/Fw, tous les autres modèles se superposent assez bien avec la courbe expérimentale sur le troisième pic. En revanche, sur le graphe des modèles à 4 sites (Figure 6.2d), on observe une bonne correspondance entre les courbes des modèles et la courbe expérimentale sur le troisième pic, ainsi qu'une surestimation des intensités au deuxième pic, à l'exception du modèle OPC qui est déplacé vers des positions plus élevées.

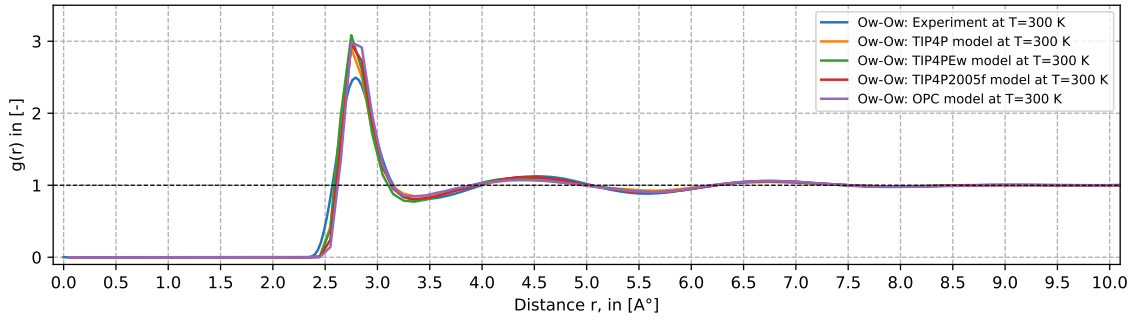
Pour mieux visualiser les différences entre les données expérimentales et nos simulations DM, les positions des pics des g(r) sont montrées dans les graphiques radar. Les différences observées sont plus marquées aux premiers pics des $g(r)_{O_W-O_W}$ (Figure 6.3a et Figure 6.3b) et $g(r)_{O_W-H_W}$ (Figure 6.3c et Figure 6.3d), ainsi qu'au deuxième pic des $g(r)_{O_W-H_W}$ des modèles à 3 sites (Figure 6.3c).

Dans la globalité, on constate que pratiquement tous les modèles reproduisent plus ou moins la caractéristique structurale ($g(r)_{O_W-O_W}$) de l'eau expérimentale à l'exception des modèles TIP3Pf et TIP3P/Fw qui n'ont pas été configurés pour reproduire la seconde pic du $g(r)_{O_W-O_W}$ de l'eau. Les modèles à 4 sites reproduisent mieux les liaisons hydrogène de l'eau par rapport aux modèles à 3 sites (Figure 6.3d), car les interactions électrostatiques sont améliorées avec l'ajout d'un site fictif.

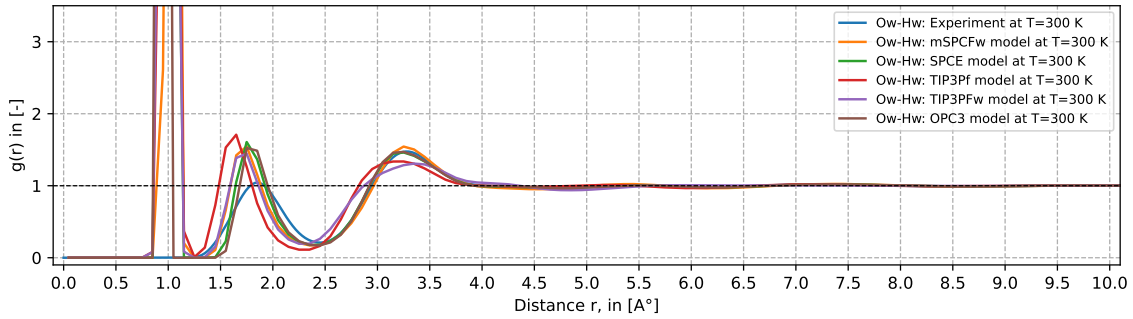
Les valeurs de coordinence des $g(r)_{O_W-O_W}$ de tous les modèles sont représentés sous forme d'histogramme (Figure 6.4). Il est observé que la plupart des modèles à 3 sites (OPC3, SPC/E, TIP3P/Fw et mSPC/Fw), à l'exception de TIP3Pf, approchent la valeur expérimentale (Nc = 4.7). Tous les modèles à 4 sites (OPC, TIP4P, TIP4P/2005f, TIP4P-Ew) surestiment cette valeur. Cela peut s'expliquer par le fait que les modèles à 3 sites avec des géométries simples, génèrent une structure de l'eau moins fortement corrélée (Nc = 4.8) mais aussi paramétrés afin de reproduire cette valeur. D'un autre côté, déplacer le barycentre de charge vers un point fictif dans les modèles à 4 sites dégrade la coordinence, mais peut améliorer d'autres propriétés telles que la constante diélectique ou la polarisation.



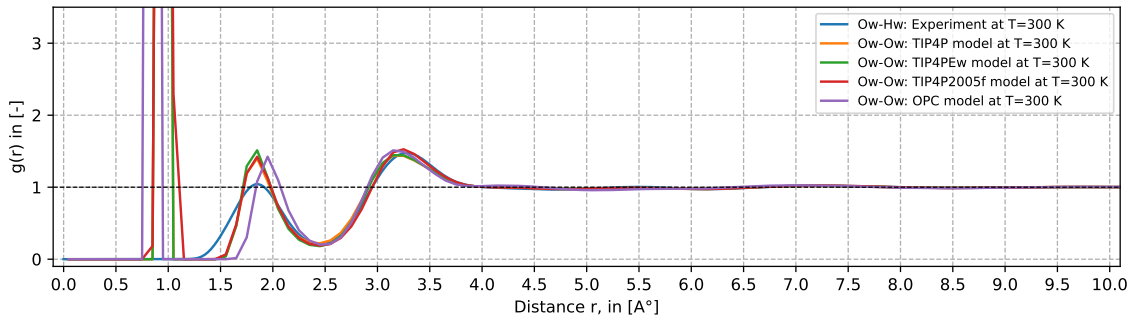
(a) $g(r)_{O_W-O_W}$ pour des modèles d'eau à 3 sites



(b) $g(r)_{O_W-O_W}$ pour des modèles d'eau à 4 sites

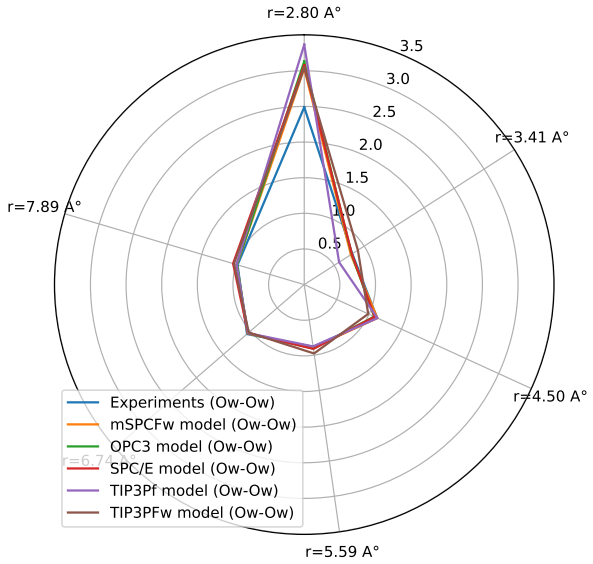


(c) $g(r)_{O_W-H_W}$ pour des modèles d'eau à 3 sites

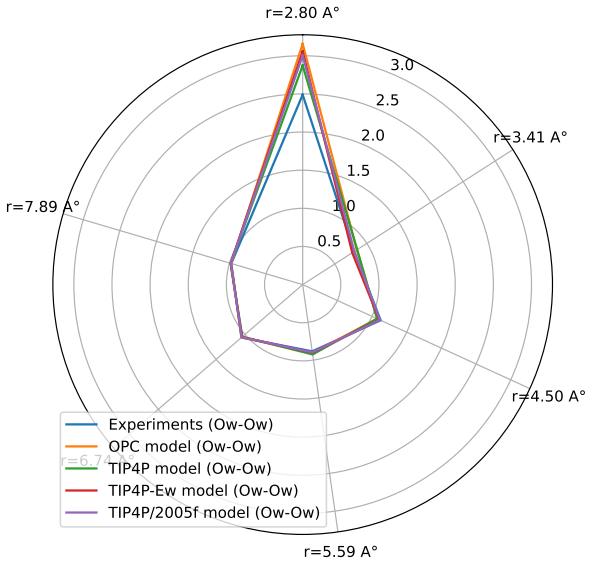


(d) $g(r)_{O_W-H_W}$ pour des modèles d'eau à 4 sites

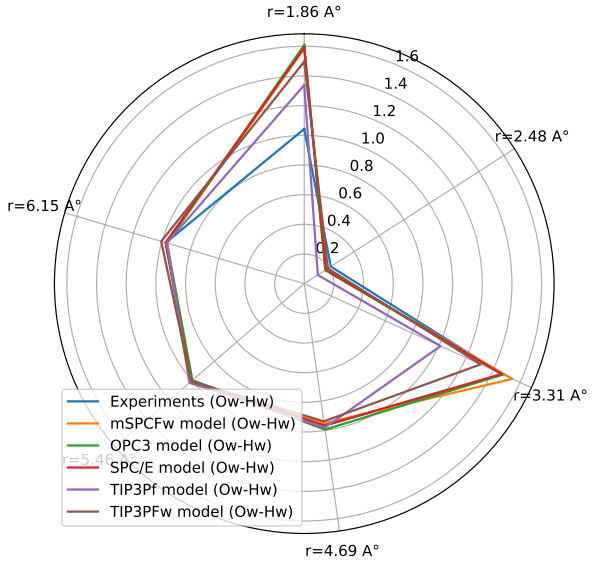
FIGURE 6.2 – Modèles d'eau à 3 et 4 sites : comparaison des fonctions de distribution radiale $g(r)$ avec les données expérimentales [26].



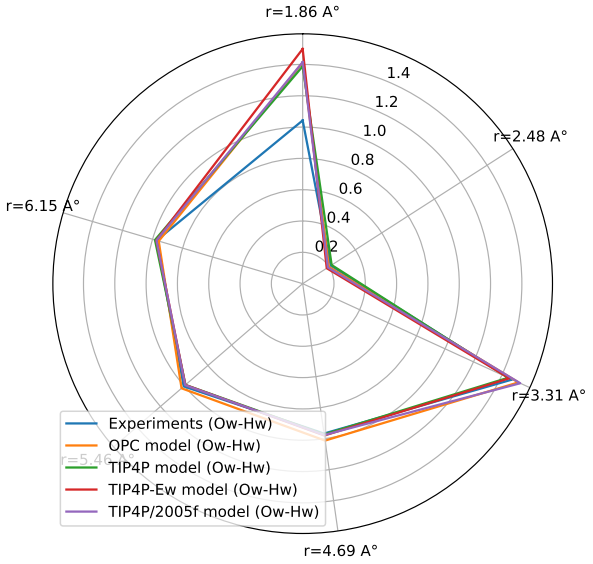
(a) Pics des $g(r)_{O_W-O_W}$ pour des modèles d'eau à 3 sites



(b) Pics des $g(r)_{O_W-O_W}$ pour des modèles d'eau à 4 sites



(c) Pics des $g(r)_{O_W-H_W}$ pour des modèles d'eau à 3 sites



(d) Pics des $g(r)_{O_W-H_W}$ pour des modèles d'eau à 4 sites

FIGURE 6.3 – Graphiques radar comparant les positions des pics des fonctions de distribution radiale g(r) Ow–Ow et Ow–Hw pour des modèles d'eau à 3 et 4 sites issus de la littérature, comparés aux données expérimentales [26].

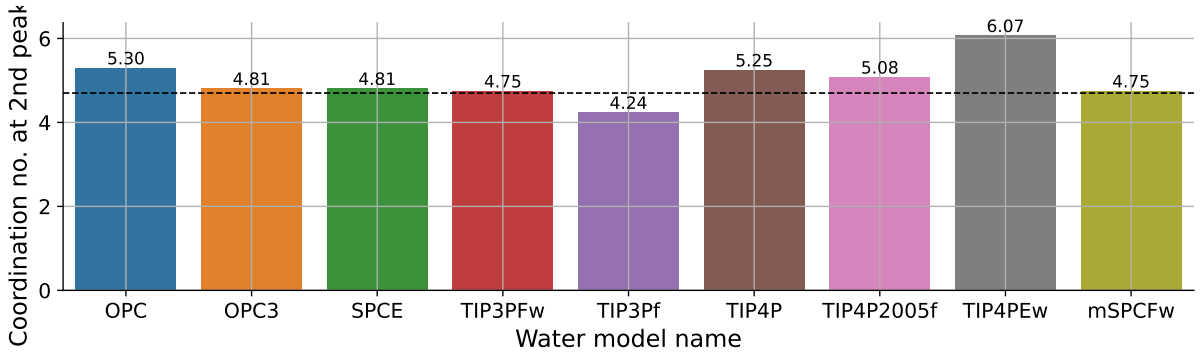


FIGURE 6.4 – Coordinence au deuxième pic de la g(r) Ow-Ow pour différents modèles d'eau [27] comparés à la valeur expérimentale [28].

6.2.3 Propriétés dynamiques : constante diélectrique, constante de diffusion et spectre vibrationnel

Constante diélectrique

La constante diélectrique macroscopique (ε_s) contient des informations sur les corrélations d'orientation collectives entre les molécules et leurs moments dipolaires permanents, elle est directement liée à l'intensité des forces dipolaires entre les molécules d'eau [35]. En raison de sa forte polarité, l'eau constitue un environnement favorable à la stabilisation et à la solvatation des ions [453]. Puisque la constante diélectrique résulte du mouvement et de la structure coopératifs entre les molécules d'eau, c'est l'une des propriétés les plus importantes qu'un modèle d'eau devrait reproduire [454]. Pour obtenir ε_s, on utilise l'Équation (6.3), qui est basée sur le moment dipolaire total du système.

$$\varepsilon_s = 1 + \frac{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}{3\varepsilon_0 V k_B T} \tag{6.3}$$

Où, M est le moment dipolaire total du système, ε_0, V, k_B, et T sont la permittivité du vide, le volume du système, la constante de Boltzmann et la température du système.

En se basant sur les résultats de la simulation présentés dans la Figure 6.5, on constate que les modèles SPC/E (69.23) et mSPC/F_w (74.22) sont les plus proches de la valeur expérimentale (ε_s= 78.5), qui correspond à la ligne noire pointillée [29]. En parallèle, les modèles TIP4P-Ew (118.58), TIP4P (113.34) et TIP4P/2005f (101.95) surestiment ε_s mais restent dans un ordre de grandeur acceptable.

Les modèles OPC3 (135.54) et OPC (191.28) surestiment assez fortement ε_s. Par contre les modèles TIP3Pf (250.94) et surtout TIP3P/Fw (574.21) dépassent largement ε_s.

On peut donc estimer que les modèles SPC/E et mSPC/Fw décrivent correctement l'écrantage électrostatique des ions en solution aqueuse. En revanche, les modèles TIP3Pf et TIP3PFw, conduisent à des systèmes aqueux assez polarisables, avec une forte cohésion des liaisons hydrogéne qui peut biaiser la dynamique des ions.

En conclusion, les modèles SPC/E, mSPCFw, TIP4P/2005f et TIP4P seraient plus adaptés pour décrire les interactions entre les formes ioniques/polarisées de la molécule dans un milieu aqueux de pH donné.

Constante de diffusion

La constante de diffusion D en ($m^2.s^{-1}$) de chaque modèle a été calculée avec la formule d'Einstein [455] qui le relie au déplacement quadratique moyen (Équation (6.4)) :

$$D = \frac{1}{2d} \lim_{t \to \infty} \frac{\langle |\mathbf{r}(t + t_0) - \mathbf{r}(t_0)|^2 \rangle}{t} \tag{6.4}$$

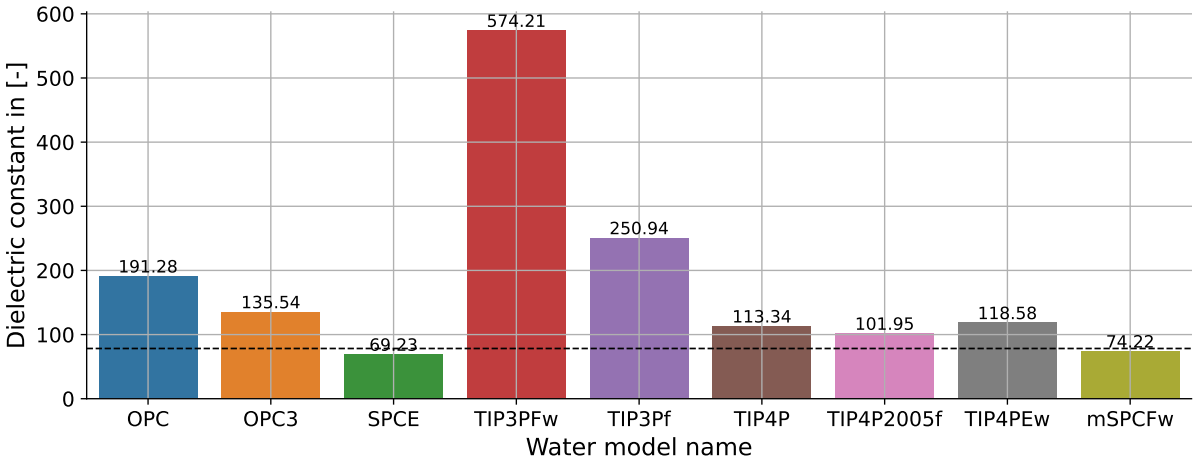


FIGURE 6.5 – Constantes diélectriques de différents modèles d'eau calculées via des simulations DM [27] comparées avec la valeur expérimentale [29].

Où d est la dimension du système, $\mathbf{r}(t_0)$ et $\mathbf{r}(t_0 + t)$ sont les positions aux temps t_0 et $t_0 + t$, respectivement.

C'est un paramètre physique qui mesure la vitesse moyenne à laquelle les molécules (eau) se déplacent dans un liquide en raison de l'agitation thermique. La méthode de calcul de D consiste à mesurer le déplacement quadratique moyen (MSD) du système, via la commande compute "msd" de VMD. La pente de la MSD en fonction du temps est proportionnelle au coefficient de diffusion présenté par l'Équation (6.5) [319] :

$$\mathrm{MSD} \equiv \langle |\mathrm{X(t)} - \mathrm{X(0)}|^2 \rangle = \frac{1}{\mathrm{N}} \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{N}} \left| \mathrm{X^i(t)} - \mathrm{X^i(0)} \right|^2 \tag{6.5}$$

où N est le nombre de particules à moyenner, le vecteur $\mathrm{X^i(0)}$ est la position de référence de la i-ème particule, et le vecteur $\mathrm{X^i(t)}$ est la position de la i-ème particule au temps t. De ce fait, on calcule la valeur de cette pente dans la partie NVT, puis on récupère sa racine carrée (RMSD). Ce calcul a été réalisé par notre code TCL exécuté sous VMD.

Les résultats de simulation (en $\times 10^{-09} \mathrm{m^2.s^{-1}}$) présentés dans le Figure 6.6 montrent que les modèles SPC/E (2.45), TIP4P/2005f (2.77), TIP4P-Ew (2.65) et mSPC/Fw (2.31) reproduisent des constantes de diffusion proches de la valeur expérimentale (2.3 [456], ligne noire pointillée). Les modèles TIP3Pf (9.93), TIP3P/Fw (1.69), OPC3 (1.97) et OPC (2.04) sous-estiment cette valeur expérimentale. D'un autre côté, TIP4P (4.10) sur-estime la constante de diffusion, ce qui indique que l'eau simulée en DM est beaucoup plus fluide que l'eau aux CNTP. En

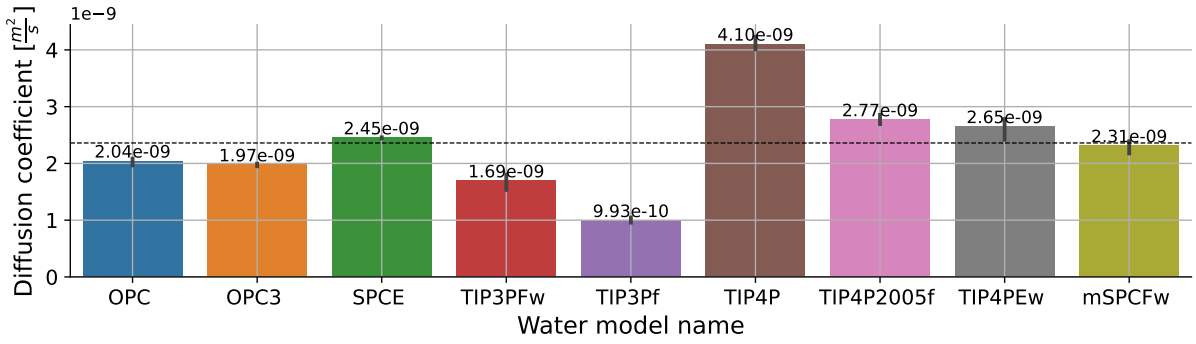


FIGURE 6.6 – Coefficients d'auto-diffusion des modèles d'eau comparés à la valeur expérimentale [30].

conclusion, les meilleurs modèles pour décrire la constante de diffusion de l'eau sont SPC/E, mSPCFw, TIP4PEw et TIP4P/2005f.

Spectre vibrationnel

En tant que molécule triatomique non linéaire, la molécule d'eau possède trois modes vibratoires fondamentaux à savoir :

- Un étirement symétrique (ν_1) : Dans ce mode, les deux liaisons O−H s'allongent et se compriment simultanément et en phase [457].
- Une flexion (ν_2) : Ce mode implique un changement de l'angle de la liaison H−O−H [457].
- Un étirement asymétrique (ν_3) : Dans ce mode, une liaison O−H s'allonge tandis que l'autre se comprime [457].

Dans l'eau liquide [458], on s'attend à ce que les fréquences d'étirement O–H (symétrique et asymétrique) soient fortement décalées vers les basses fréquences, passant des valeurs caractéristiques de la phase gazeuse [3] ($\approx$ 3657–3756 cm^{-1}) à une large bande centrée autour de 3200–3400 cm^{-1}, en raison du réseau de liaisons hydrogène. La fréquence de flexion se situe quant à elle autour de 1640 cm^{-1}. Enfin, les larges bandes associées aux mouvements collectifs de libration et de torsion des molécules d'eau s'étendent dans la région des basses fréquences, typiquement en dessous de 1000 cm^{-1}.

Cependant il est difficile d'identifier précisément l'origine moléculaire des pics observés dans les spectres vibratoires de l'eau liquide. Cela est dû au caractère très fluctuant de liaisons hydrogène qui se rompent et se reforment en permanence, ainsi qu'aux couplages vibrationnels intra- et intermoléculaires. Afin d'analyser la dynamique moléculaire dominante, nous calculons le spectre vibratoire à partir de la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des vitesses des atomes [452] donnée par l'Équation (6.6) :

$$I(v) \propto \lim_{\tau\to\infty} \int_{-\tau}^{\tau} \langle \boldsymbol{v}_j(t_0+t)\cdot \boldsymbol{v}_j(t_0)\rangle e^{-i2\pi vt}\, dt, \tag{6.6}$$

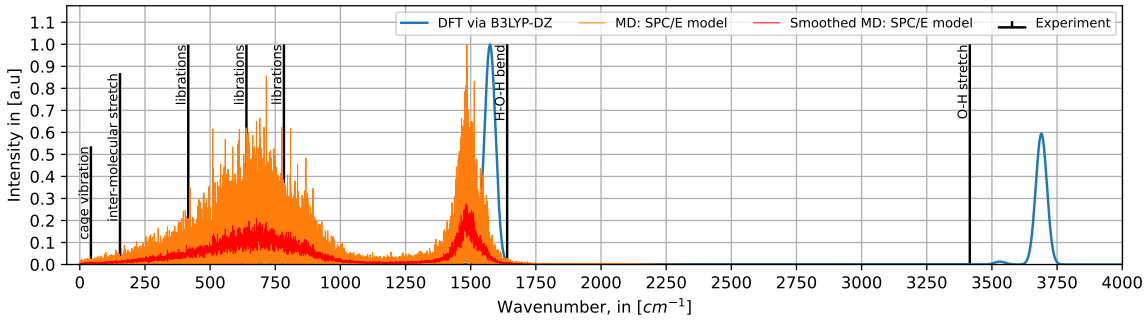
où I désigne l'intensité, ν la fréquence vibrationnelle, $\mathbf{v}_j$ la vitesse de l'atome j, et t le temps écoulé depuis un instant initial arbitraire t_0. Le spectre de puissance offre la possibilité d'analyser les fréquences vibrationnelles sans être contraint par les règles de sélection infrarouge (IR) et Raman [452].

Par la suite, les spectres vibrationnels obtenus par simulation de dynamique moléculaire ont été comparés à ceux issus de nos calculs DFT ainsi qu'aux données expérimentales de la littérature [452]. On constate que parmi les modèles étudiés, le modèle SPC/E montre des déviations significatives dans les spectres vibrationnels par rapport à mSPC/Fw et TIP4P/2005f, comme illustré sur les Figure 6.7 et Figure 6.8. Pour les simulations DFT, nous notons que le mode de flexion H−O−H est reproduit avec précision par notre calcul DFT, tandis que le mode d'étirement O−H n'est pas bien capturé par la DFT. Cette limitation survient parce que la DFT ne tient pas compte de l'interaction intermoléculaire dans les intensités spectrales induites, un aspect qui est abordé par les simulations DM. D'autre part les simulations DM, capturent à la fois les caractéristiques vibratoires intermoléculaires et intramoléculaires, comme démontré dans les Figures 6.7 et 6.8. Parmi tous les modèles à 3 sites et à 4 sites testés, seuls mSPC/Fw et TIP4P/2005f reproduisent avec succès le spectre vibrationnel complet, en particulier dans la région autour de 3400 cm^{-1}, comme présenté dans les Figures 6.7d et 6.8d.

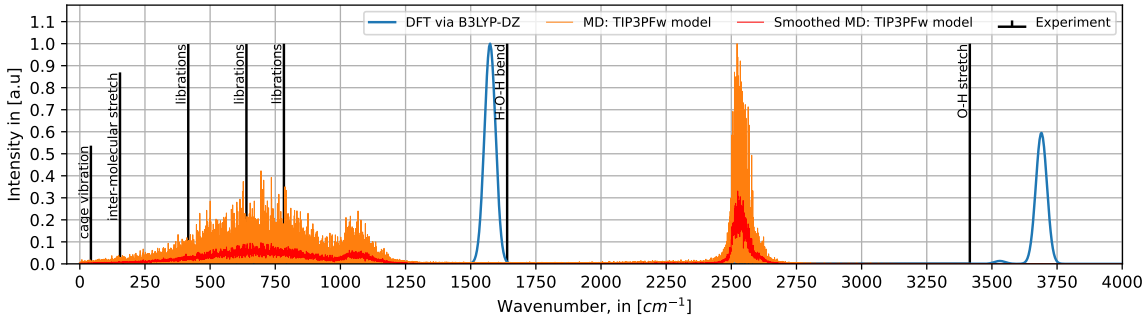
6.2.4 Energie libre de solvatation ("Gibbs Free energy of solvation") du méthane

La solvatation est le processus physico-chimique de dissolution au cours duquel la substance chimique (soluté) s'entoure de molécules de solvant. Ce phénomène s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG_{Solv}) à une température et pression constantes [461]. La solvatation d'une molécule organique est fortement influencée par ses caractéristiques physico-chimiques (polarité, liaison hydrogène, structure microscopique, etc.) et celles du solvant [462]. Donc, il est indispensable de trouver un modèle d'eau capable de reproduire une énergie de solvatation très proche de la mesure expérimentale. On peut utiliser différentes méthodes numériques pour calculer cette grandeur thermodynamique, comme la simulation en DM, MC ou DFT. En DM, on applique une perturbation aux paramètres du potentiel d'interaction pour recalculer l'énergie potentielle de la paire sans changer les coordonnées atomiques par rapport à celles du système de référence non perturbé. Ceci peut se faire soit par la méthode

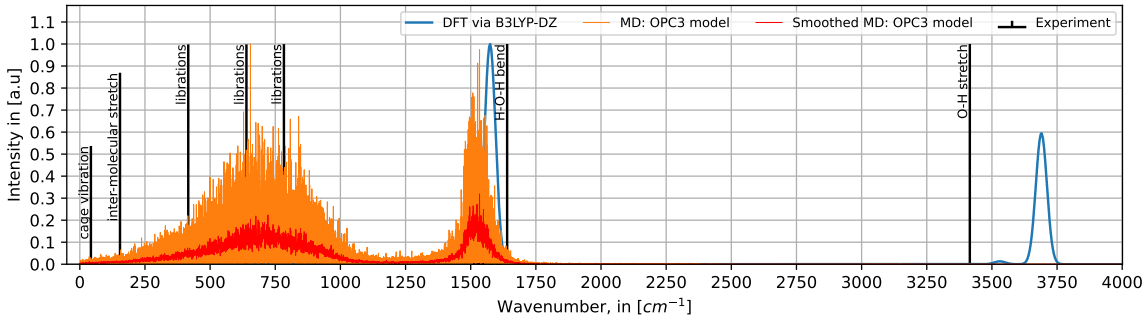
3. Pour le gaz les vibrations se produit à des fréquences spécifiques. En phase gazeuse, les modes d'étirement symétrique et antisymétrique ont des fréquences de 3657 cm^{-1} et 3756 cm^{-1}, respectivement [459]. Concernant l'eau liquide, les fréquences sont légèrement différentes à cause de l'existence de la liaison hydrogène [460]. Le réseau de liaisons hydrogène dans l'eau liquide et la glace influence les fréquences vibratoires et conduit à des bandes spectrales plus larges par rapport à l'état gazeuse [459]. La participation d'une liaison O − H à une liaison hydrogène conduit à son allongement et à son affaiblissement, provoquant ainsi un déplacement de sa vibration vers des nombres d'onde plus bas.



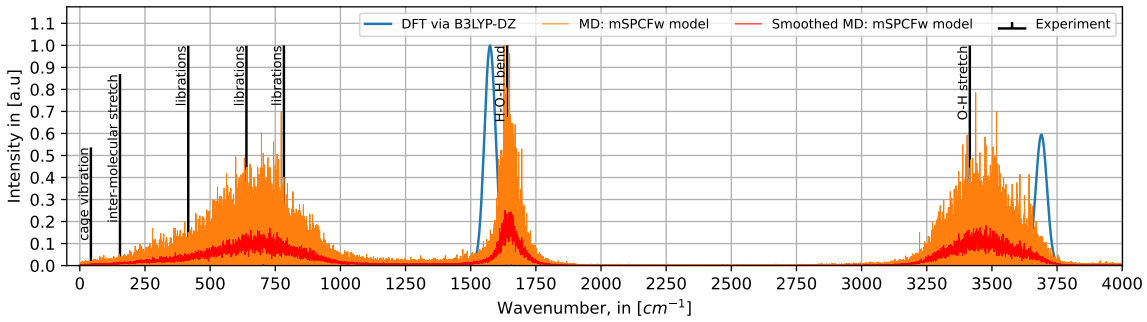
(a) Modèle SPC/E



(b) Modèle TIP3P/Fw

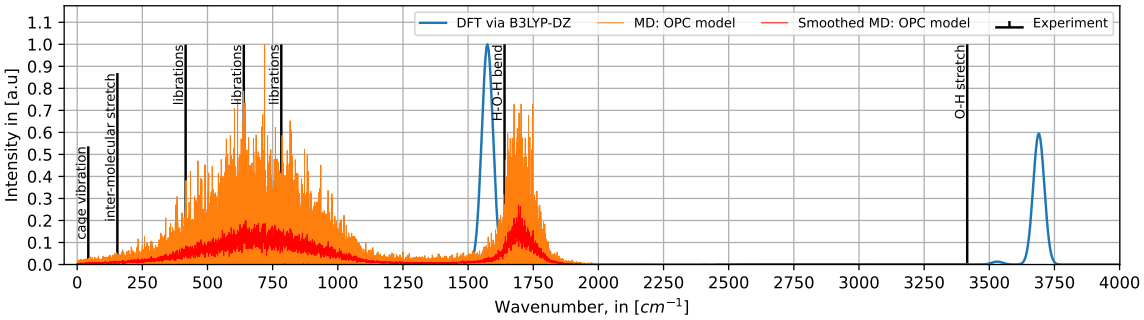


(c) Modèle OPC3

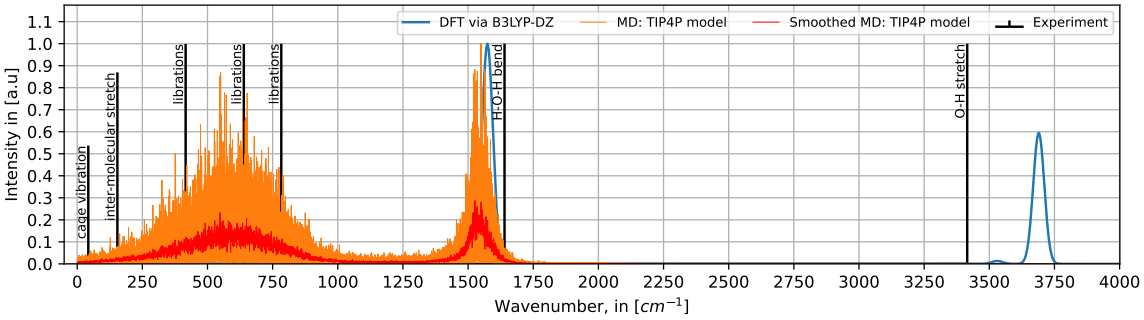


(d) Modèle mSPC/Fw

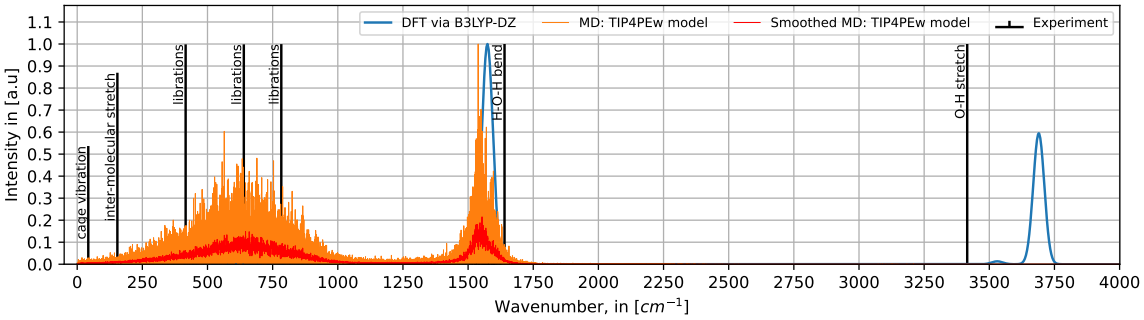
FIGURE 6.7 – Spectres vibrationnels DM de modèles d'eau à 3 sites comparés à notre calcul DFT et au résultat expérimental.



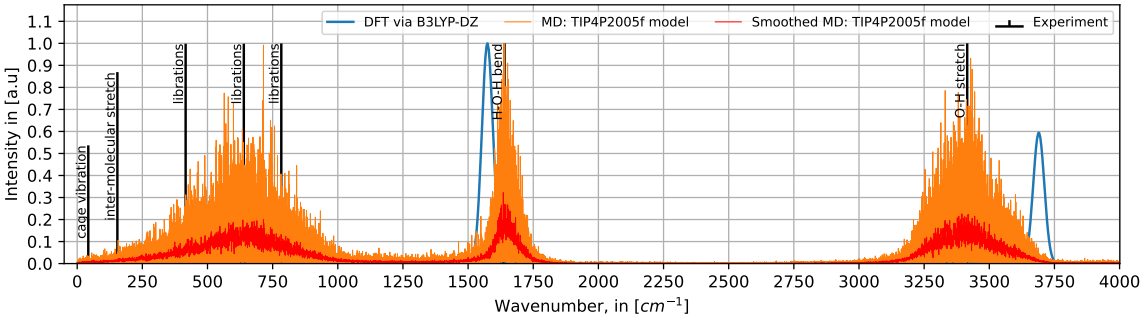
(a) Modèle OPC



(b) Modèle TIP4P



(c) Modèle TIP4P/Ew



(d) Modèle TIP4P/2005f

FIGURE 6.8 – Spectres vibrationnels DM de modèles d'eau à 4 sites comparés à notre calcul DFT et au résultat expérimental.

de "Free-Energy Perturbation" (FEP), soit par la méthode de "Finite-Difference Thermodynamic Integration" (FDTI) et également par la méthode de "Bennet's acceptance ratio method" (BAR) [463]. Dans ce travail nous avons utilisé la méthode de FEP (Équation (6.7)), qui est décrite de cette façon par le logiciel LAMMPS [333, 464] :

$$\Delta_0^1 G = \sum_{i=0}^{n-1} \Delta_{\lambda_i}^{\lambda_{i+1}} G = -k_B T \sum_{i=0}^{n-1} \ln \left\langle \exp\left(-\frac{U(\lambda_{i+1}) - U(\lambda_i)}{k_B T} \right) \right\rangle_{\lambda_i} \tag{6.7}$$

Où G(λ) représente l'énergie de Gibbs, k_B est la constante de Boltzmann, T la température, U(λ) l'énergie potentielle du système, et λ est appelé paramètre de couplage.

L'énergie potentielle du système selon l'Équation (6.8), est décomposé en trois termes. Un terme de référence ($U_{bg}(\lambda)$) correspondant à des sites d'interaction dont les paramètres restent constants, un terme de référence ($U_0(\lambda)$) correspondant aux interactions initiales des atomes qui vont être perturbés et finalement un terme ($U_1(\lambda)$) qui correspond aux interactions finales de ces atomes.

$$U(\lambda) = U_{bg}(\lambda) + U_0(\lambda) + U_1(\lambda) \tag{6.8}$$

Le paramètre λ varie entre 0 et 1 et relie l'état de référence à l'état perturbé avec ce système d'équation :

$$\begin{array}{rcl} \lambda = 0 & \Rightarrow & U = U_{bg} + U_0 \\ \lambda = 1 & \Rightarrow & U = U_{bg} + U_1 \end{array} \tag{6.9}$$

La variation de l'énergie libre est calculée entre l'état de référence (λ=0) et l'état perturbé (λ=1) par échantillonnage des configurations, en découpant la transformation en petites étapes le long du λ (λ = 0.0, 0.1,0.2,..., 1.0). Chaque valeur de λ correspond à une fenêtre où l'on réalise une simulation de DM indépendante. Après cela, on regroupe les contributions pour obtenir la variation finale.

Afin de tester le modèle FEP, nous l'avons appliqué la méthode FEP, basée sur des simulations de DM, afin d'identifier le modèle d'eau qui reproduit le plus fidèlement l'énergie libre de solvatation du méthane dans l'eau. Dans la Figure 6.9, la ligne horizontale noire en pointillés représente la valeur expérimentale de référence, soit environ +8.5 kJ.mol^{-1} [465]. Les histogrammes bleus représentent les énergies calculées pour le processus d'insertion (λ, 0 $\rightarrow$ 1) tandis que les histogrammes en orange correspondent aux énergies du processus de retrait (λ, 1 $\rightarrow$ 0), présentées en valeur absolue pour chacun des modèles d'eau. Un modèle est considéré comme précis lorsque l'écart absolu entre la valeur calculée et la valeur expérimentale est faible.

Le modèle TIP4P/2005f est celui qui donne la meilleure précision pour l'insertion (01), avec un écart de seulement 0.24 kJ.mol^{-1} suivi du modèle SPC/E, qui donne la valeur expérimentale pour le retrait (10). Les modèles les moins performants sont le TIP3Pf, dont l'écart atteint 2.34 kJ.mol^{-1} pour l'insertion (01) et le OPC3 avec un écart de 2.51 kJ.mol^{-1}.
En théorie, les énergies libres d'insertion et de retrait, prises en valeur absolue, devraient être identiques dans le cas d'un échantillonnage parfait. Ce n'est pas observé ici, ce qui peut refléter à la fois des limites de convergence de la simulation ou un choix non optimal des intervalles de λ. Parmi tous les modèles étudiés, seul le TIP4P-Ew présente des valeurs très proches pour l'insertion (8.76 kJ.mol^{-1}) et le retrait (8.74 kJ.mol^{-1}), soit un écart absolu de seulement 0.02 kJ.mol^{-1}.

Une énergie libre de solvatation positive pour l'insertion traduit le caractère hydrophobe du méthane. D'après la relation de Gibbs ($\Delta G_{Solv} = \Delta H_{Solv} - T\Delta S_{Solv}$), ΔG_{Solv} est positive uniquement si l'entropie est négative ($\Delta S_{Solv} < 0$) et si le terme $-T\Delta S_{Solv}$ dépasse ΔH_{Solv}. La formation de nouvelles interactions entre l'eau et le méthane, exothermique ($\Delta H_{Solv} < 0$), contribue alors à stabiliser une cage hydrophobe autour de la molécule de méthane. Les résultats montrent que les modèles TIP4P/2005f et SPC/E offrent une description structurale particulièrement adaptée à la solvatation du méthane lors de l'insertion et du retrait respectivement.

6.3 Conclusion

Ce chapitre présente une analyse comparative de certains modèles d'eau utilisés dans la littérature à savoir des modèles à 3 et 4 sites (SPC/E, TIP3P, TIP3Pf, TIP3P/Fw, mSPC/Fw, OPC3, OPC, TIP4P, TIP4P-Ew,

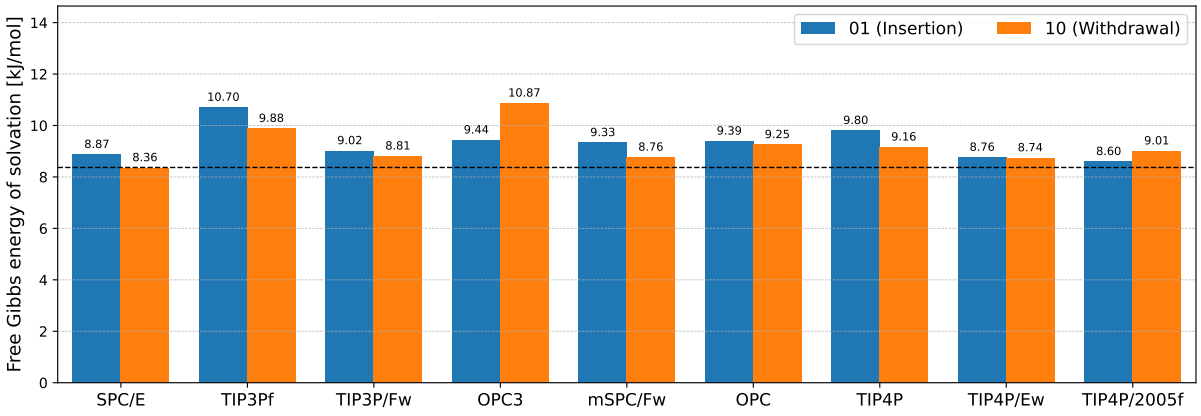


FIGURE 6.9 – Énergie libre de solvatation (valeur absolue) du méthane obtenue avec chacun des modèles d'eau à l'aide de la méthode FEP. Les histogrammes bleus correspondent aux énergies d'insertion, tandis que les histogrammes orange représentent les énergies de retrait.

TIP4P/2005f). La comparaison porte plutôt sur certains propriétés structurales, dynamiques et énergétiques. Ainsi, nous avons cherché à guider notre choix vers le modèle le plus adapté au système étudié, impliquant l'adsorption de molécules organiques sur un tissu de carbone activé en milieu aqueux. L'historique des modèles met en évidence une évolution constante du développement de ces modèles d'eau, dans le but de reproduire avec précision le comportement et les propriétés complexes de l'eau liquide. La comparaison dans cette étude met en évidence un compromis fondamentale entre les modèles à 3 sites, plus simple, moins couteux en temps de calcul et dont certains (SPC/E, mSPC/Fw) peuvent reproduire certaines propriétés avec précision comme la g(r) et la coordinence, les constantes diélectrique et de diffusion. Toutefois, certains modèles tels que les modèles TIP3P/Fw et TIP3Pf présentent des limitations sur la plupart des propriétés, comme la constante diélectrique, ce qui pourrait perturber la dynamique des solutés dans l'eau. Certains modèles à 4 sites, comme le TIP4P/2005f et le TIP4P-Ew, montrent une performance globale car chaque propriété étudiée est reproduite plus ou moins précisément. Parmi tous les modèles étudiés, le TIP4P/2005f et le SPC/E offrent une structure de solvatation du méthane particulièrement adaptée, ce qui est essentiel pour analyser les phénomènes de solubilité des molécules organiques dans le cadre de ce travail. En se basant sur tous les résultats obtenus, le modèle TIP4P/2005f s'avère être le choix le plus robuste et le plus adapté à notre système. Il propose le meilleur compromis en reproduisant de manière précise, parfois sans surestimer excessivement les propriétés structurales, dynamiques et énergétiques sur le système CA-ofloxacine-eau. Ce choix est également conforté par les résultats obtenus sur les calculs effectués dans notre système d'étude décrit dans le chapitre suivant. Il est important de se rappeler qu'il n'existe pas de modèle qui reproduise toutes les propriétés de l'eau à la perfection. En conséquence, le choix d'un modèle est principalement basé sur le système étudié.

Chapitre 7

Étude numérique du comportement de l'ofloxacine en milieu aqueux et de son interaction avec le carbone adsorbant

7.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de comprendre les mécanismes moléculaires qui régissent le processus d'adsorption, en mettant l'accent sur les interactions entre l'ofloxacine, l'eau et la surface de différents types de carbone (chargé ou non chargé). Par la suite, nous étudions plus spécifiquement l'interaction de l'ofloxacine avec les surfaces de carbone chargées, notamment dans le cas du TCA. Pour cela, nous utilisons des simulations moléculaires permettant d'étudier et de comprendre ces phénomènes à l'échelle atomique. Nous présentons les potentiels d'interaction utilisés, la polarité de l'ofloxacine ainsi que sa densité électronique, en Sections 7.2 et 7.3. Les interactions ofloxacine-ofloxacine en milieu aqueux ainsi qu'avec les surfaces de carbone neutres et chargées seront abordées dans les Sections 7.4 à 7.6.

7.2 Potentiels d'interaction et simulation moléculaire

Pour comprendre les interactions entre l'ofloxacine et les surfaces de carbone en milieu aqueux, deux approches de simulation sont utilisées à savoir la méthode HRMC pour reconstruire la structure 3D des carbones et la dynamique moléculaire (DM) pour explorer les interactions intermoléculaires sans et avec le TCA. Ces simulations sont combinées avec l'étude de la spéciation et de la solubilité de l'ofloxacine, ainsi qu'avec des concepts électrostatiques comme le potentiel zêta, afin de déterminer la charge des carbones en fonction du pH. L'ensemble fournit une vision moléculaire complète des interactions de l'ofloxacine entre elle-même, avec l'eau et avec les surfaces carbonées.

Les différentes formes de l'ofloxacine se caractérisent par des distributions de charge distinctes, rendant ainsi indispensable une optimisation géométrique par DFT (Annexe A). Afin d'évaluer la précision de la fonctionnelle DFT [1] et du "subset" [2] associé, nous avons comparé les angles et distances obtenus à partir des données expérimentales. La concordance entre nos résultats, les mesures expérimentales et les valeurs issues de la base de données [450] confirme que notre approche reproduit fidèlement les caractèristiques structurales de l'ofloxacine.

1. En théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), une fonctionnelle est une relation mathématique qui associe une énergie électronique à une densité électronique. Elle permet d'exprimer l'énergie totale d'un système quantique en fonction de la densité électronique, plutôt que de la fonction d'onde.
2. Un ensemble de fonctions mathématiques utilisées pour approximer les orbitales électroniques d'un atome ou d'une molécule.

En l'absence de données expérimentales pour l'ensemble des formes, cette validation a été réalisée uniquement pour la forme neutre de l'ofloxacine (HQ^0). La fonctionnelle et le "subset" ainsi validés ont ensuite été appliqués pour optimiser les structures des autres formes d'ofloxacine. Nous soulignons que le potentiel d'échange-corrélation LDA combinée au "subset" DZ a également été évaluée ; toutefois, l'association GGA :BP86 avec le "subset" TZP a fourni les résultats les plus cohérents avec les données expérimentales et la littérature [450].

On a également calculé les moments dipolaires de chaque espèce et leur polarité, puis étudié l'auto-assemblage de l'ofloxacine selon la concentration et le pH, ainsi que ses interactions avec différentes surfaces de carbone Feuillet de graphène (FG), Graphène Palette (GP), Single-Walled Carbon NanoTube (SWCNT) et Carbone Activé non chargé et chargé (TCA)).

Les simulations ont été réalisées avec LAMMPS [333, 466–471], en utilisant comme modèle d'eau TIP4P/2005f comme nous l'avons discuté dans le Chapitre 6 et les interactions de type Lennard-Jones comme présentées dans Annexe B. Les simulations ont été menées avec des concentrations variant de fortes (0.8 M) à faibles (0.005 M), en ajustant le nombre de molécules d'eau et d'ofloxacine pour conserver une densité proche de celle de l'eau pour la partie autoassemblage des molécules d'ofloxacine. Le système est gardé neutre en tenant compte des espèces ionisées de l'eau et des contre-ions. Nous avons utilisé 42 molécules d'ofloxacine dans les boîtes de simulation car ce nombre s'avère suffisant afin d'étudier les formations des clusters. Les positions initiales ont été générées par PACKMOL [447] et les contraintes sur les liaisons d'hydrogène fixées avec l'algorithme SHAKE de LAMMPS [472].
Enfin, des analyses structurales ont été effectuées en calculant les fonctions de corrélation de paires (g(r)) pour différentes corrélations et la surface accessible au solvant (SASA) [3], a été utilisée pour évaluer l'autoassemblage des molécules d'ofloxacine.

7.3 Polarité de la molécule d'ofloxacine

Les interactions entre la surface carbonée et les grandes molécules organiques dépendent fortement de la charge de surface, elle-même variable avec le pH. Par ailleurs, les charges partielles, le moment dipolaire et les cycles aromatiques jouent un rôle central dans les mécanismes d'interaction, aussi bien vis-à-vis de la surface de carbone que dans les interactions intermoléculaires. Pour mieux tenir compte de ces paramètres, nous avons calculé, pour chaque forme de l'ofloxacine, sa géométrie optimisée par DFT comme décrit dans la Section 7.2, ainsi que ses charges ponctuelles partielles et son moment dipolaire donné par l'Équation (7.1) :

$$\overrightarrow{D} = \sum_{i=1}^{N} \overrightarrow{r}_i q_i \tag{7.1}$$

Où $\overrightarrow{r_i}$, q_i et N désignent respectivement le vecteur position, la charge de l'atome i et le nombre total d'atomes de la molécule. Les vecteurs moments dipolaires sont illustrès dans la Figure 7.1, leurs valeurs sont données dans le (Tableau 7.1). Elles sont calculées par rapport au centre de masse (COM) de la molécule, selon l'Équation (7.2).

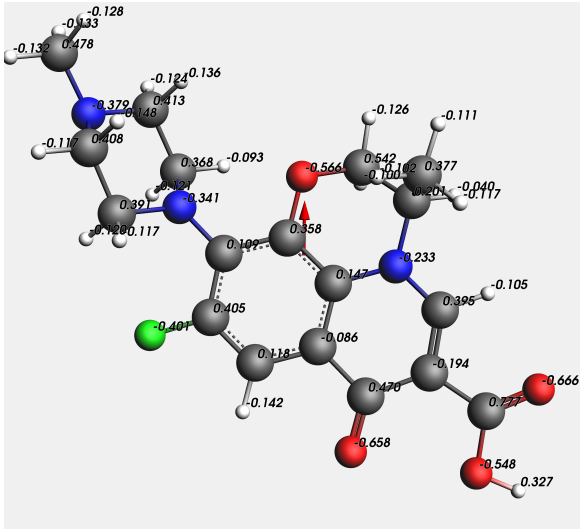
$$\overrightarrow{COM} = \frac{\sum_{i=1}^{N} m_i \overrightarrow{r}_i}{\sum_{i=1}^{N} m_i} \tag{7.2}$$

Avec m_i désignant la masse de l'atome i.

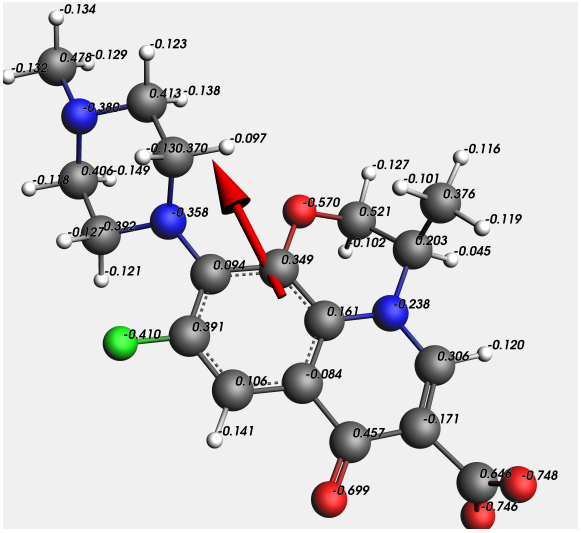
Tableau 7.1 – Moment dipolaire des différentes formes de l'ofloxacine via DFT.

Forme d'ofloxacine	**Vecteur de moment dipolaire (Debye)**	**Amplitude du moment dipolaire (Debye)**
Forme neutre (HQ^0)	$\overrightarrow{D} = -2.03839387\hat{e}_1 + 7.70253918\hat{e}_2 + 2.30628336\hat{e}_3$	$\|\overrightarrow{D}\| = 8.29476355$
Forme basique (Q^-)	$\overrightarrow{D} = -22.89391551\hat{e}_1 + 7.24762124\hat{e}_2 + 2.80721112\hat{e}_3$	$\|\overrightarrow{D}\| = 24.17725822$
Forme acide H_2Q^+	$\overrightarrow{D} = -23.78849841\hat{e}_1 + 1.21277760\hat{e}_2 + 5.68075772\hat{e}_3$	$\|\overrightarrow{D}\| = 24.48743544$
Forme zwittérionique ($HQ^\pm$)	$\overrightarrow{D} = -41.01077016\hat{e}_1 + 8.18592837\hat{e}_2 + 0.93890839\hat{e}_3$	$\|\overrightarrow{D}\| = 41.83030290$

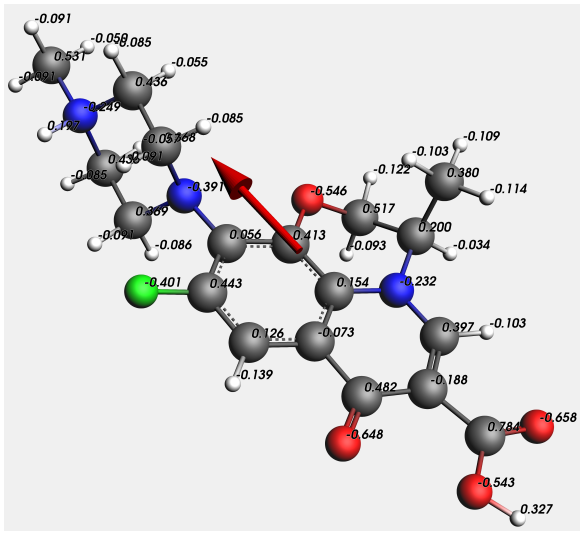
3. Le "Solvent Accessible Surface Area" (SASA), calculé par l'algorithme de Shrake-Rupley dans VMD en utilisant notre code TCL ("Text Command Language"), permet de suivre l'évolution des clusters en fonction du pH et de la concentration, et d'identifier les conditions favorisant la dispersion ou l'assemblage de l'ofloxacine dans l'eau [473].



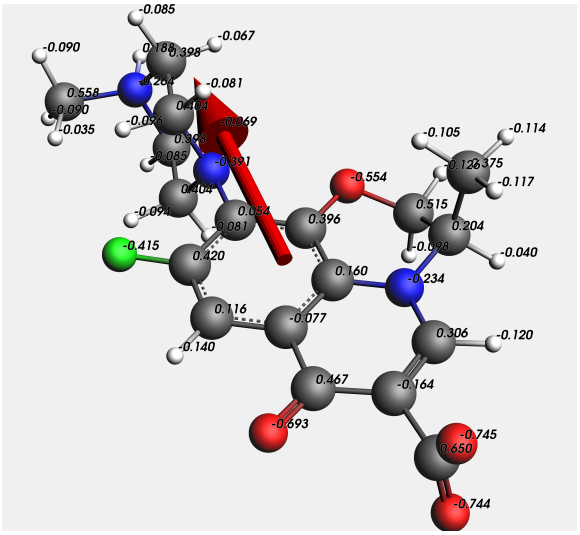
(a) Forme neutre (HQ^0)



(b) Forme basique (Q^-)



(c) Forme acide H_2Q^+

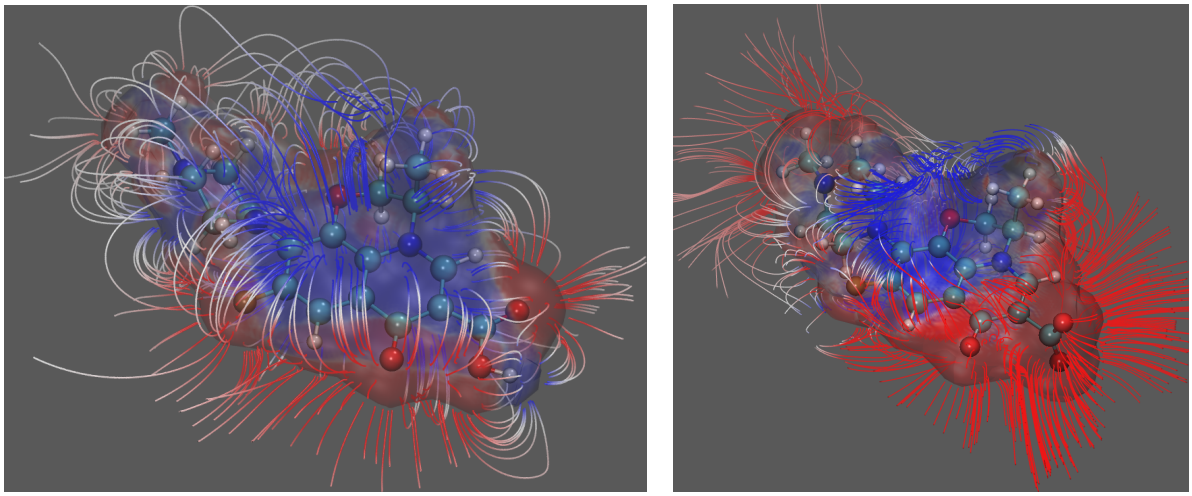


(d) Forme zwittérionique ($HQ^\pm$)

FIGURE 7.1 – Représentation du moment dipolaire avec des charges partielles calculées par DFT pour toutes les formes d'ofloxacine (carbone en gris, azote en bleu, hydrogène en blanc et fluor en vert).

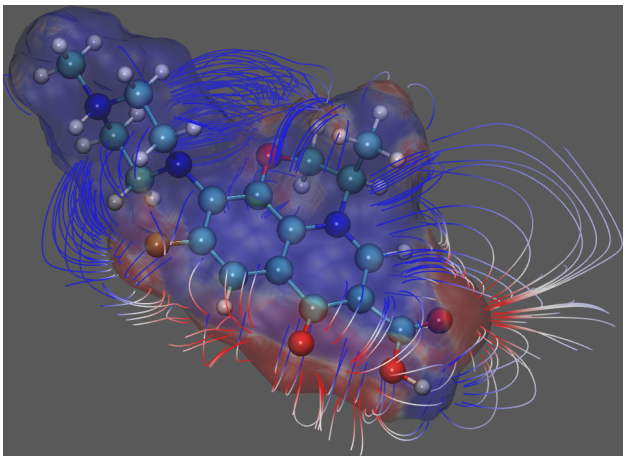
La Figure 7.1 illustre la haute électronégativité de l'atome de fluor (variant entre -0.415 e et -0.401 e) dans toutes les formes d'ofloxacine. C'est une observation cruciale que nous discuterons plus en détail plus tard. La forme neutre et la forme zwittérionique ont les moments dipolaires les plus petits et les plus grands, respectivement (Figures 7.2a et 7.2d). Notamment, la forme zwittérionique ($HQ^{\pm}$) présente un moment dipolaire plus de quatre fois supérieur à celui de la forme neutre (HQ^{0}). Les formes acide (H_2Q^{+}) et basique (Q^{-}) présentent des moments dipolaires presque identiques (Tableau 7.1).

Outre le moment dipolaire, qui est calculé et illustré dans la Figure 7.1 , nous avons également calculé la densité électronique de toutes les formes d'ofloxacine et la zone où la charge partielle est fortement négative Figure 7.2. Le schéma de couleur bleu-blanc-rouge est utilisé pour visualiser à la fois la densité électronique et les lignes de champ. La couleur rouge représente les zones de charges partielles négatives et la couleur bleue représente les zones de charges partielles positives, en utilisant le schéma de couleurs Bleue-Blanc-Rouge de VMD [448, 474, 475].

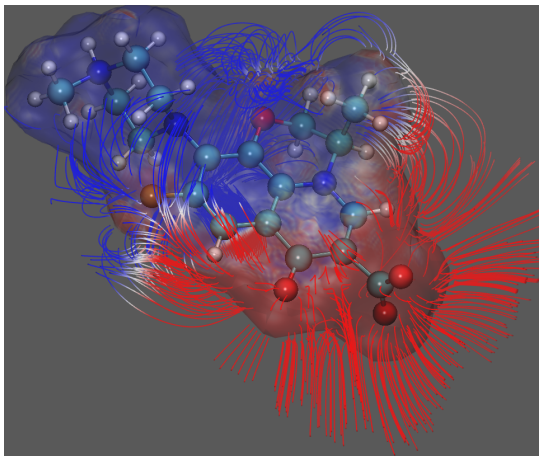


(a) HQ^{0} (Forme Neutre)

(b) Q^{-} (Forme basique)



(c) H_2Q^{+} (Forme acide)



(d) $HQ^{\pm}$ (Forme zwittérionique)

FIGURE 7.2 – Densité électronique et lignes de champ électrique de toutes les formes d'ofloxacine (schéma de couleur bleu-blanc-rouge).

On observe, sur la Figure 7.2a, que la forme neutre de l'ofloxacine présente un champ électrostatique relativement faible comparativement aux autres formes. La forme basique est caractérisée par des zones à charge partielle négative marquée (coloration rouge), tandis que la forme acide présente des zones à charge partielle fortement positive (coloration bleue). Enfin, la forme zwittérionique exhibe simultanément des régions à fortes charges partielles positives et négatives, ainsi que des lignes de champ prononcées, traduisant un moment dipolaire plus élevé que celui des autres formes de l'ofloxacine. Ces résultats suggèrent que la forme zwittérionique est la plus enclin à interagir avec les surfaces de carbone chargées et avec elle-même.

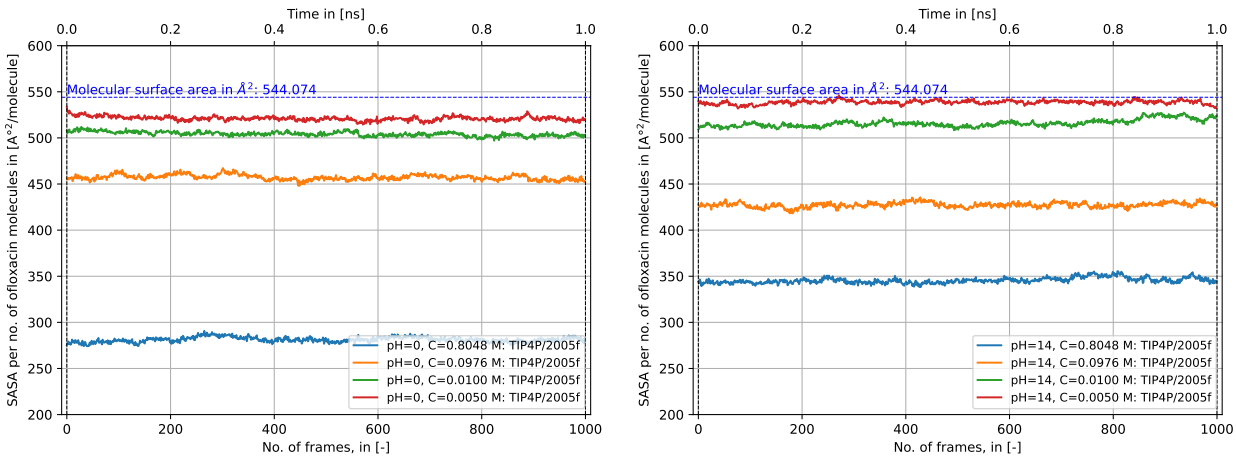
7.4 Interaction ofloxacine-ofloxacine

L'interaction entre molécules d'ofloxacine en solution aqueuse peut présenter un intérêt particulier, car elle favorise la formation de colloïdes et la croissance de clusters. Ce phénomène est étroitement lié aux interactions entre l'ofloxacine et le solvant, autrement dit à la solubilité de l'ofloxacine. Afin d'étudier la formation de clusters, nous avons examiné un mélange binaire eau-ofloxacine, en tenant compte des formes ioniques présentes en fonction du pH à 23 °C. Puisque la formation de clusters est directement lié à la concentration, l'effet du pH a été exploré à l'aide de calculs de SASA "Solvent Accessible Surface Area" par molécule. Les simulations de DM ont été faites pour 4 concentrations comprises entre 0.8048 M et 0.005 M et 3 pHs : acide (pH = 0), base (pH = 14) et du cas de charge nulle (pH = pK_I).

Avec la diminution de la concentration, on pouvait s'attendre à ce que le SASA par molécule d'ofloxacine augmente progressivement jusqu'à atteindre $\sim 544 Å^2$, correspondant à la surface solvatée d'une molécule [4] d'ofloxacine isolée. Cependant, les résultats montrent qu'à certains pH cette tendance n'est pas respectée. Cela suggère que le pH modifie les mécanismes d'interaction (interactions $\pi - \pi$ et dipolaires) entre les molécules d'ofloxacine, entraînant une séparation incomplète des molécules en solution aux faibles concentrations étudiées dans ce travail.

7.4.1 Formation de cluster aux pH extrêmes

À pH = 0 et pH = 14, des clusters se forment même à faible concentration (0.005 M), comme l'indiquent les courbes rouges des Figures 7.3a et 7.3b. En effet, la valeur maximale du SASA par molécule n'est pas atteinte, bien qu'elle soit très proche à pH = 14, malgré la forte solubilité de l'ofloxacine dans ces deux pHs. Ce comportement peut être expliqué par une orientation préférentielle des molécules lors des interactions dipôle-dipôle, car elles adoptent des configurations énergétiquement stables en plaçant leurs dipôles en sens opposé.

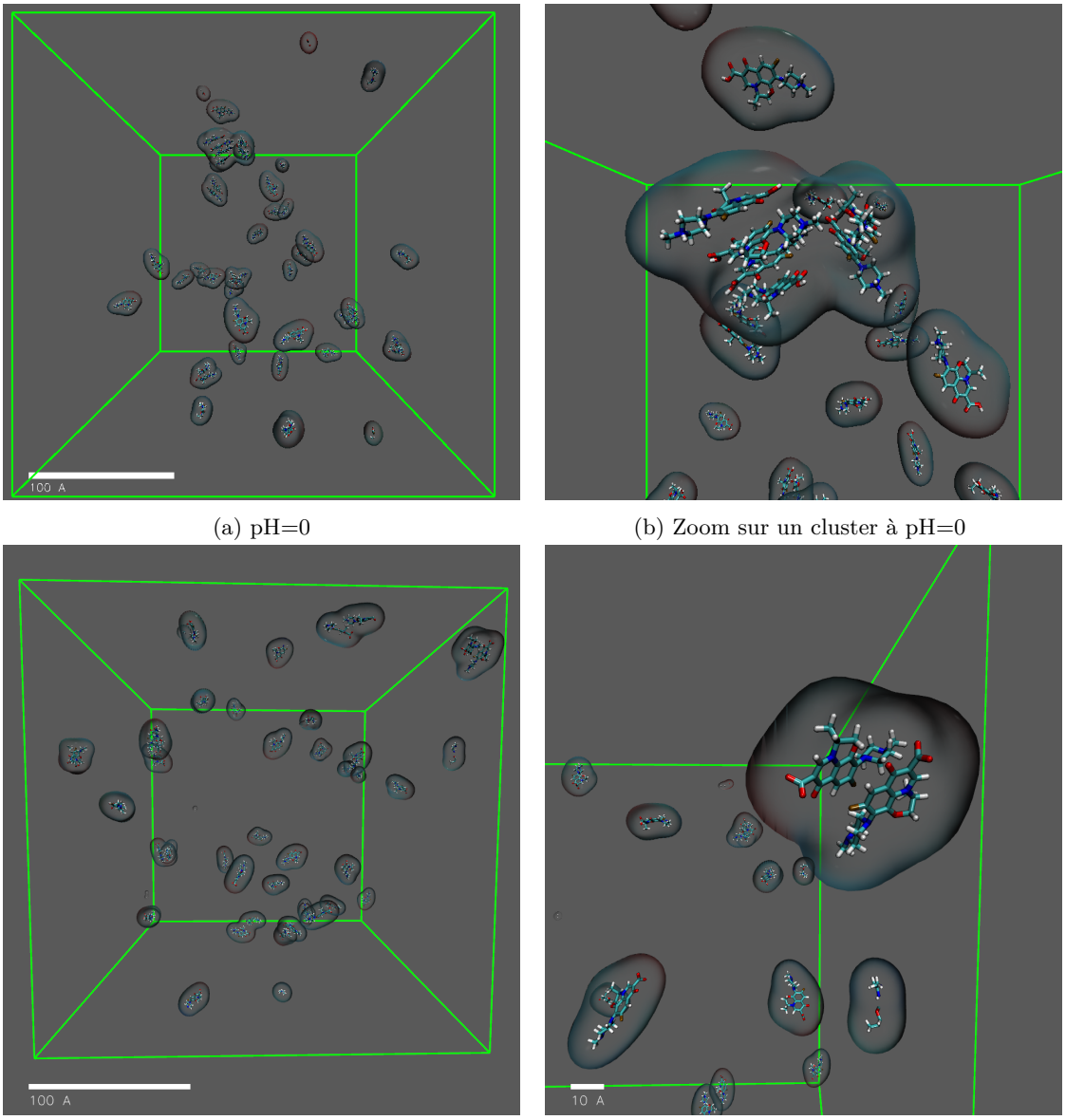


(a) (b)

FIGURE 7.3 – Variation de SASA par molécule d'ofloxacine avec le temps pour différentes concentrations à a) pH = 0 et b) pH = 14.

Ainsi, à pH = 0 où l'ofloxacine est sur la forme H_2Q^+, la partie pipérazinyle de l'ofloxacine, chargée positivement, a tendance à se rapprocher de l'atome de fluor d'une autre molécule, fortement électronégatif (Figure 7.4b). Cela favorise à la fois des interactions électrostatiques et des interactions $\pi - \pi$ faibles entre les cycles aromatiques des molécules. À pH = 14 où l'ofloxacine est sur la forme Q^-, un mécanisme similaire est observé (Figure 7.4d), mais impliquant le groupe carboxyle chargé négativement et l'atome de fluor électronégatif. Cette configuration accroît la répulsion électrostatique, ce qui explique une séparation plus marquée des molécules à pH = 14 (SASA plus proche de 544.075 $Å^2$) (Figure 7.3b).

4. Nous avons utilisé la surface moléculaire de l'ofloxacine comme indiqué dans MarvinView (https://chemaxon.com/products/marvin). Cette valeur a été utilisée pour le calcul SASA dans le présent travail.



(a) pH=0

(b) Zoom sur un cluster à pH=0

(c) pH=14

(d) Zoom sur un cluster à pH=14

FIGURE 7.4 – Snapshots de simulation DM d'ofloxacine dans l'eau à pH=0 et pH=14 pour une concentration de 0.01 M (les molécules d'eau ont été retirées pour plus de clarté).

7.4.2 Formation de clusters au pH proche du pK_I

À pH = pK_I = 6.416, la Figure 7.5 révèle que la séparation complète des molécules d'ofloxacine n'est pas atteinte à la concentration la plus faible (0.005 M) [5]. À ce pH, la distribution des espèces est la suivante : 67% de $HQ^{\pm}$, 15% de H_2Q^+ et de Q^-, et 3% de HQ^0. Utiliser 42 molécules d'ofloxacine pour représenter cette répartition s'avère trop limitée. Pour améliorer la représentativité, des simulations ont donc été réalisées avec 120 molécules d'ofloxacine, à concentration 0.01 M.

Les résultats montrent que les courbes de SASA obtenues avec 42 et 120 molécules (Figures 7.6a et 7.6b) sont presque identiques, confirmant la robustesse de la tendance globale. Cependant, la coexistence de plusieurs formes d'ofloxacine rend difficile l'identification des combinaisons de dimères ($HQ^{\pm}$-$HQ^{\pm}$, H_2Q^+-H_2Q^+, Q^--Q^-, $HQ^{\pm}$-H_2Q^+, $HQ^{\pm}$-Q^-, etc.) les plus probables.

5. À la valeur de pH neutre de 7.039, nous observons la même situation que celle rapportée pour pH = pK_I

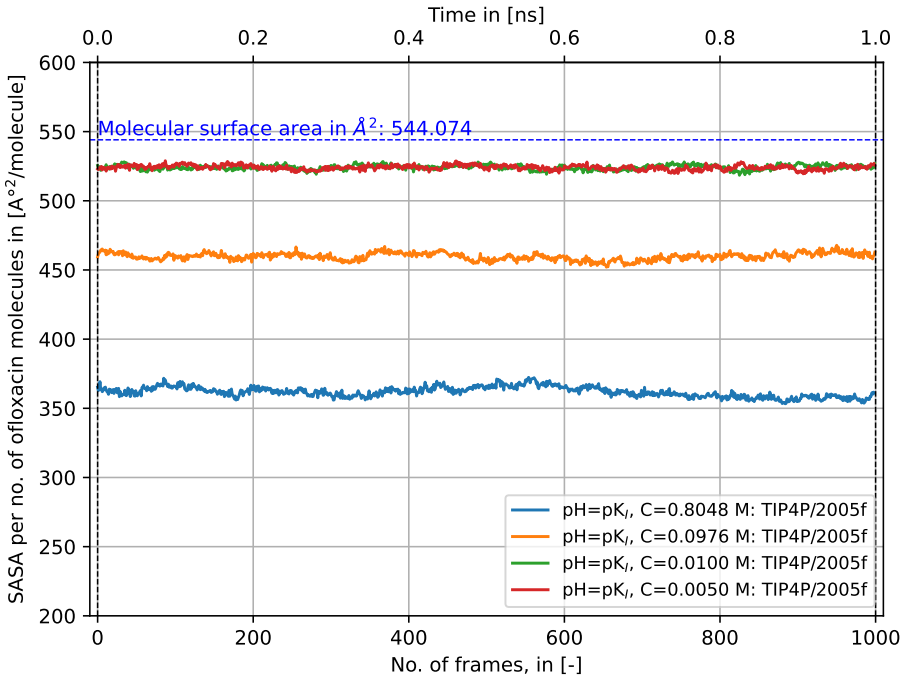
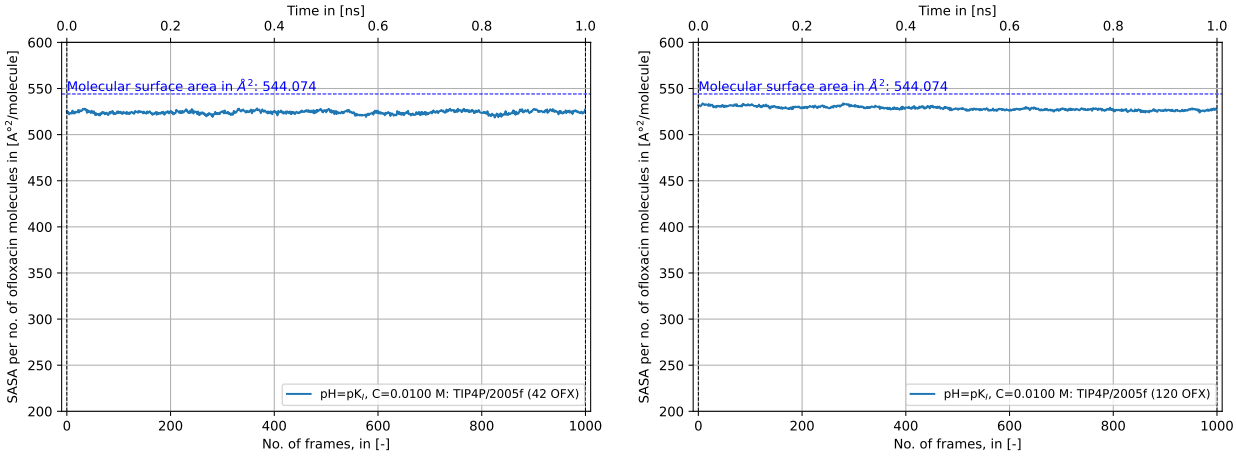


FIGURE 7.5 – SASA par molécule d'ofloxacine en fonction de la concentration à pH =pK$_I$ avec 42 molécules.



(a) (b)

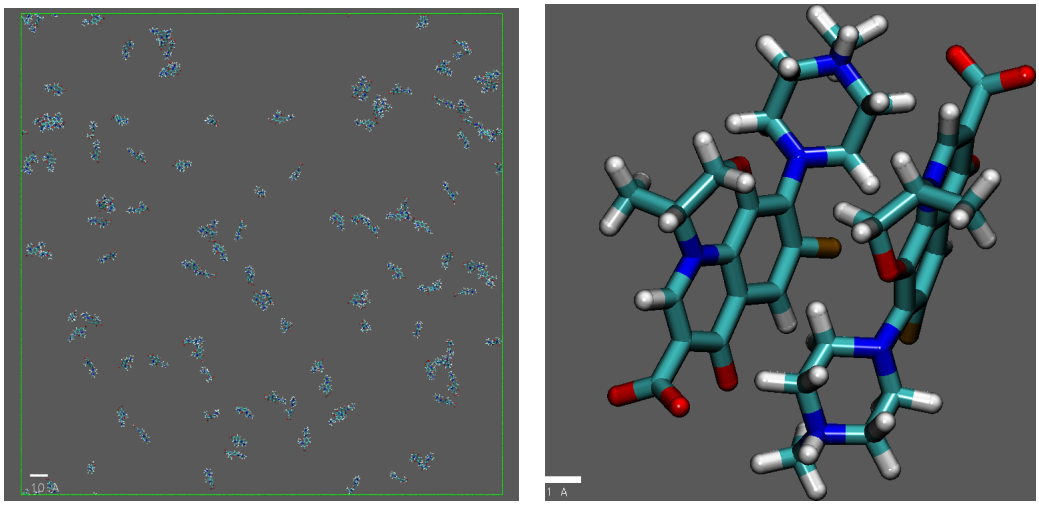
FIGURE 7.6 – SASA par molécule d'ofloxacine à pH= pK$_I$: (a) 42 molécules d'ofloxacine, et (b) 120 molécules d'ofloxacine.

L'analyse des clusters révèle toutefois une prédominance des dimères $HQ^{\pm}$-$HQ^{\pm}$ (Figure 7.7), aux côtés d'autres combinaisons comme $HQ^{\pm}$-H_2Q^{+} ou $HQ^{\pm}$-Q^{-}. Ces résultats confirment l'existence d'interactions dipôle-dipôle entre les molécules, stabilisées par l'alignement de leurs dipôles en sens opposé, ainsi que les interactions $\pi - \pi$ entre les cycles aromatiques, jouant un rôle central dans la formation des clusters.

7.4.3 Distances intermoléculaires et persistance des dimères

La distance entre molécules au sein des principaux dimères ($HQ^{\pm}$-$HQ^{\pm}$ Figure 7.8a, $HQ^{\pm}$-H_2Q^{+} Figure 7.8b, et $HQ^{\pm}$-Q^{-} Figure 7.8c) a été analysée au cours des simulations à pH = pK$_I$.

— Les dimères $HQ^{\pm}$-$HQ^{\pm}$ présentent une distribution des distances étroite et centrée autour de 5 Å, avec



(a) pH=pK$_I$=6.416

(b) Vue zoomée d'un couple $HQ^{\pm}$ à pH=pK$_I$=6.416

FIGURE 7.7 – Simulation DM du comportement de l'ofloxacine dans l'eau à pH= pK$_I$ pour une concentration de 0.01 M et 120 molécules d'ofloxacine dans une boîte de simulation de 247 Å× 247 Å× 247 Å (les molécules d'eau sont retirées uniquement pour plus de clarté).

une faible variance (courbe bleue).
- Les dimères $HQ^{\pm}$-H_2Q^+ montrent une distribution légèrement plus large, centrée autour de 5.5 Å (courbe orange).
- Les dimères $HQ^{\pm}$-Q^- possèdent la distribution la plus étalée, également autour de 5.5 Å, traduisant une variance plus élevée (courbe verte).

Ces observations indiquent que les interactions $HQ^{\pm}$-$HQ^{\pm}$ sont les plus fortes, suivies des interactions $HQ^{\pm}$-H_2Q^+, puis les $HQ^{\pm}$-Q^-.

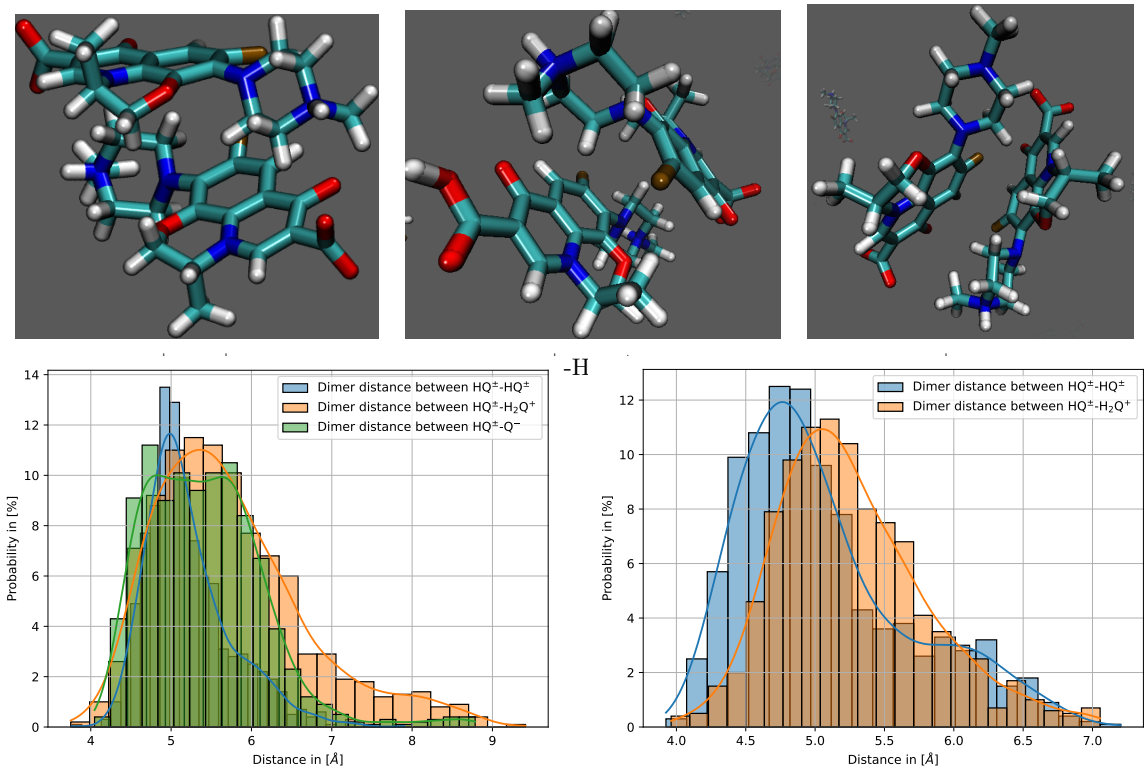
Pour étudier la persistance de ces interactions, des simulations ont été menées à plus faible concentration (0.005 M) au même pH = pK$_I$ avec une taille de boîte de simulation 342 Å × 342 Å × 342 Å. Les résultats montrent que les dimères $HQ^{\pm}$-Q^- disparaissent (Figure 7.8e), confirmant ainsi la faible interaction dans ce type de dimère par rapport aux dimères $HQ^{\pm}$-$HQ^{\pm}$ et $HQ^{\pm}$-H_2Q^+. Ceci est en accord avec la solubilité forte de la forme Q^- dans l'eau.

7.5 Interaction ofloxacine-surface carbone non chargée

Les carbones nanoporeux désordonnés suscitent un grand intérêt dans les domaines de la science des interfaces et des surfaces, ainsi que dans l'étude des phénomènes d'adsorption. Toutefois, les mécanismes d'interaction entre l'ofloxacine et la surface du carbone activé (CA) demeurent complexes à analyser, en raison de la structure et de la texture hétérogènes de ce matériau. En effet, un CA présente différentes spécifiés structurales, telles que des plans de graphènes, des pores étroits et des surfaces courbées.

Afin de mieux comprendre l'impact de chacune de ces géométries sur le processus d'adsorption, des simulations de dynamique moléculaire (DM) ont été réalisées : Une Feuillet de Graphène (FG) de taille 60 Å × 60 Å a été utilisé pour représenter une surface plane, un "Graphène Palette" (GP) c'est à dire 2 feuillets de graphène séparées par un espace de 10 Å pour les pores étroits, et un "Single-Walled Carbon NanoTube" (SWCNT) de 60 Å de longueur et de diamètre 10 Å pour les surfaces courbées. Des simulations supplémentaires ont été menées sur un CA dans une boîte de 60 Å de côté afin d'évaluer l'effet combiné de l'ensemble de ces structures de carbones.

Les simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées à l'aide de LAMMPS dans les ensembles NPT et NVT, avec un pas de temps de 1 fs et une durée totale de 6 ns. Une phase de thermalisation de 5 ns a été effectuée dans l'ensemble NPT, au cours de laquelle l'équilibre a été vérifié par la stabilité de la pression et de l'énergie par atome. Les analyses des trajectoires moléculaires ont été réalisées sur la dernière nanoseconde de



(d) (e)

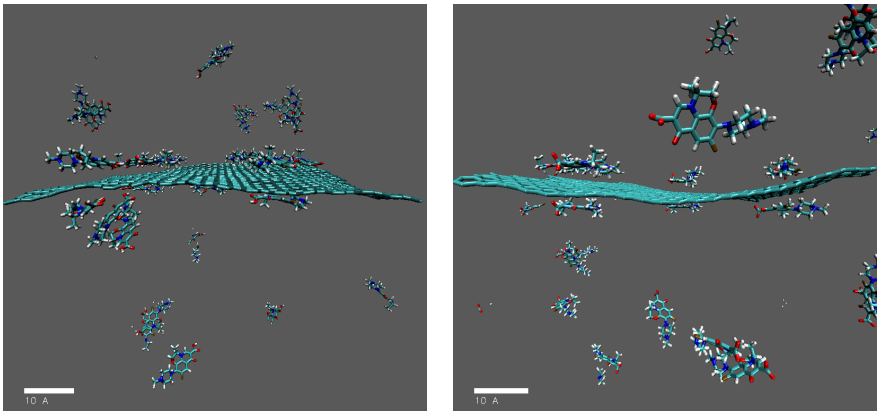
FIGURE 7.8 – (a)–(c) Snapshots de différents dimères sélectionnés, (d) et (e) histogrammes montrant les distances entre les carbones reliant les groupes pipérazinyles.

simulation. Le champ de force Tersoff a été utilisé pour modéliser les structures de carbone, car il offre une grande rapidité d'exécution et une compatibilité avec les calculs sur GPU. Il est donc particulièrement adapté pour obtenir rapidement des résultats sur des structures carbonées déformables. Les analyses portent sur le calcul des fonctions de corrélation de paire, g(r), entre les cycles aromatiques de l'ofloxacine et la surface du carbone, ainsi qu'entre le fluor de l'ofloxacine et la surface du carbone.

-Pour le feuillet de graphène (FG), l'analyse des amplitudes des deux types g(r) (Figures 7.9e et 7.9f), montre que la force d'interaction suit l'ordre : $HQ^0 > H_2Q^+ > Q^- > HQ^{\pm}$. Par ailleurs, la position du premier pic g(r) apparaît à une distance plus faible pour l'atome de fluor (4.0 Å) (Figure 7.9f) par comparaison avec le cycle aromatique (4.5 Å) (Figure 7.9e). Ces résultats indiquent que, sur un feuillet de graphène (FG), la forme neutre de l'ofloxacine est la plus encline à interagir avec la surface. Cette interaction est dominée par des forces de van der Waals ($\pi - \pi$), et la molécule s'approche de la surface préférentiellement par son atome de fluor plutôt que par son cycle aromatique, traduisant ainsi une géométrie d'adsorption inclinée (ou biaisée) par rapport au plan du graphène.

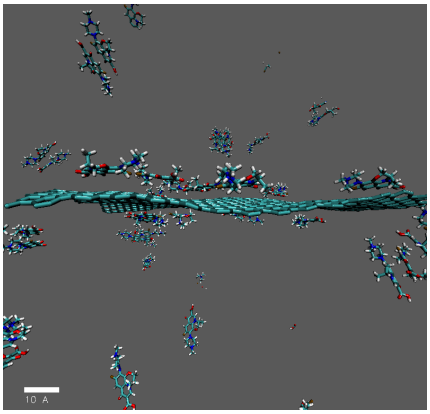
Les snapshots issus des simulations illustrant ces interactions sont présentées dans les Figures 7.9a à 7.9d. **-Pour le "Graphène Palette" (GP)**, les g(r) présentent deux pics distincts (Figures 7.10e et 7.10f), séparés d'une distance correspondant à l'espacement inter-feuillets du GP. Comme notre objectif est d'évaluer l'interaction avec la surface, l'analyse se concentre principalement sur les premiers pics. La présence d'un second pic à 14 Å représente la distance entre les molécules d'ofloxacine et le deuxième feuillet du GP.
Dans ce cas, l'intensité d'interaction suit l'ordre : $H_2Q^+ > Q^- > HQ^0 > HQ^{\pm}$. Cela montre que l'empilement des feuillets de graphène perturbe l'ordre observé avec un feuillet isolé, en favorisant l'interaction de la forme acide au détriment des autres. Par ailleurs, la distance associée à l'atome de fluor est plus courte que celle du cycle aromatique, comme dans le cas du graphène, Ceci démontre que le plan aromatique de l'ofloxacine est incliné par rapport à la surface du GP en raison de la présence du groupe pipérazinyl et des interactions avec l'eau. Les snapshots issus des simulations illustrant ces interactions sont présentées dans les Figures 7.10a à 7.10d.

-"Single-Walled Carbon NanoTube" (SWCNT) se distingue nettement de celle d'un FG ou d'un GP. Les snapshots présentés dans les Figures 7.11a à 7.11d. Les g(r) mettent en évidence trois pics distincts, dont la distance entre les deux premiers correspond au diamètre de pore (10 Å), comme observé précédemment avec le

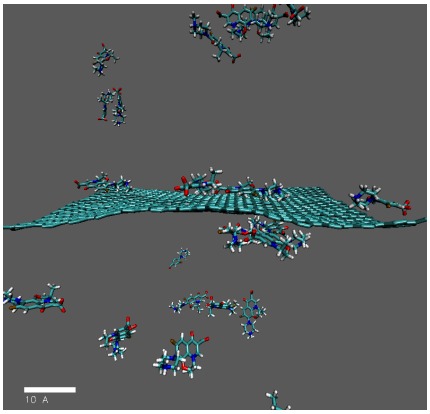


(a) HQ^0

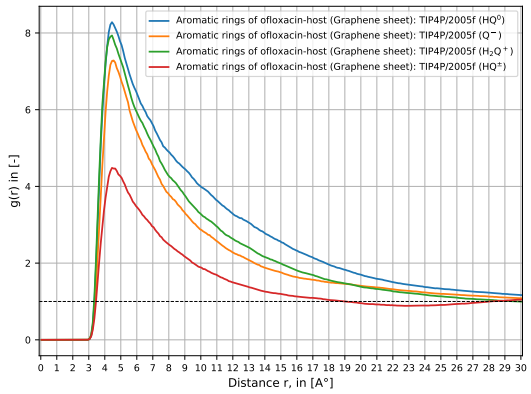
(b) Q^-



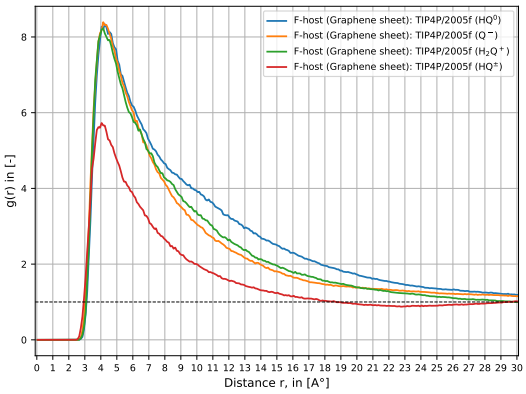
(c) H_2Q^+



(d) $HQ^{\pm}$



(e)

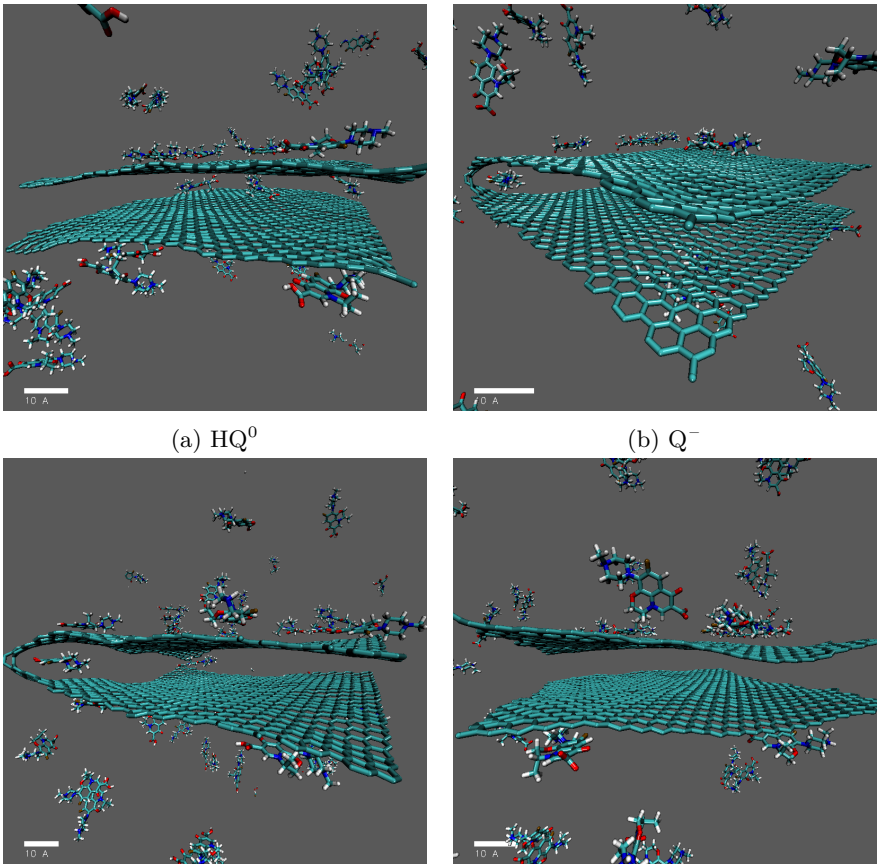


(f)

FIGURE 7.9 – (a),(b),(c),(d) Snapshots de simulation d'ofloxacine pour une feuille de graphène, (e) g(r) cycles aromatiques d'ofloxacine et surface du graphène, et (f) g(r) atome fluor d'ofloxacine et surface du graphène.

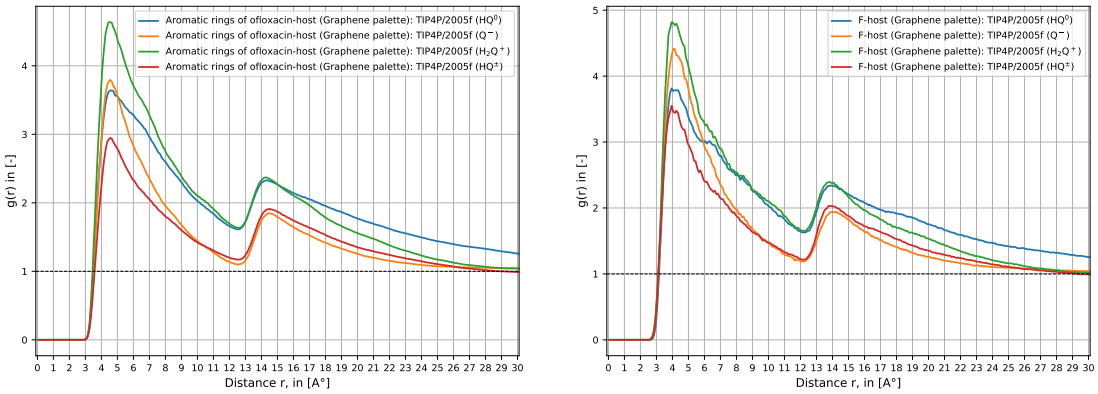
GP. L'analyse des premiers pics, révèle que l'interaction suit l'ordre : $H_2Q^+ > HQ^{\pm} > Q^- > HQ^0$.

Ainsi, la forme acide (H_2Q^+) présente la plus forte interaction avec le SWCNT, suivie par la forme zwittérionique ($HQ^{\pm}$), tandis que l'interaction est plus faible pour la forme basique (Q^-) et neutre (HQ^0). L'interaction relativement marquée de la forme zwittérionique avec le SWCNT a aussi été rapportée pour la ciprofloxacine dans des simulations de dynamique moléculaire [476]. De même, des données expérimentales disponibles dans la littérature confirment que, pour l'ofloxacine, la forme acide s'adsorbe plus efficacement que la forme neutre (HQ^0) sur un SWCNT, tandis que la forme basique (Q^-) présente l'adsorption la plus faible [201].



(a) HQ^0 (b) Q^-

(c) H_2Q^+ (d) $HQ^\pm$

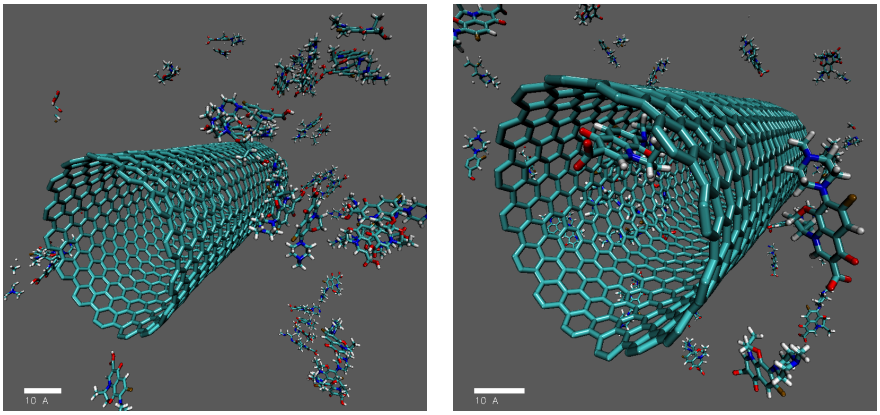


(e) (f)

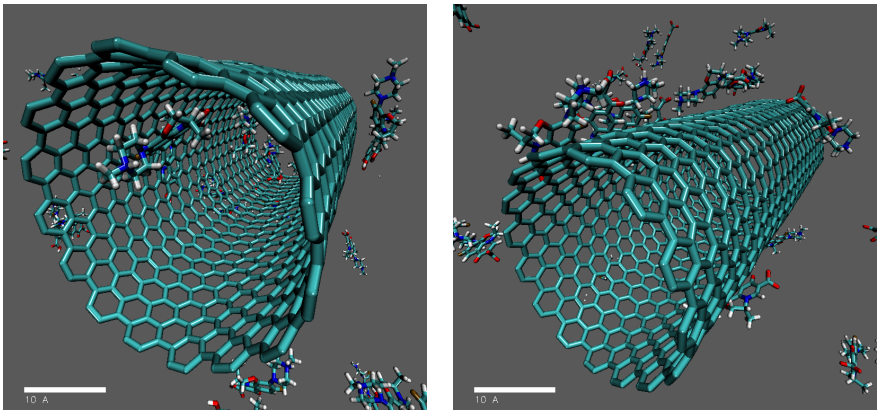
FIGURE 7.10 – (a),(b),(c),(d) Snapshots de simulation d'ofloxacine avec le GP, (e) g(r) cycles aromatiques d'ofloxacine et surface du graphène palette, et (f) g(r) atome fluor d'ofloxacine et surface du graphène palette.

Il est à noter que la courbure de la surface du SWCNT favorise l'interaction de la forme zwittérionique ($HQ^\pm$) par rapport au FG et au GP, ceci peut être dû à une orientation plus adaptée à sa distribution anisotrope de charges, augmentant ainsi le nombre de contacts de van der Waals tout en réduisant les contraintes géométriques. Cela suggère donc, dans un environnement où les formes ($HQ^\pm$) dominent (par exemple en conditions neutres et aux pH proche des pKas), l'utilisation de surfaces courbées donnerait de meilleurs résultats. Enfin, comme dans les cas précédents, la distance associée à l'atome de fluor Figure 7.11f demeure plus faible que celle du cycle aromatique Figure 7.11e, ce qui confirme l'inclinaison du cycle aromatique sur la surface.

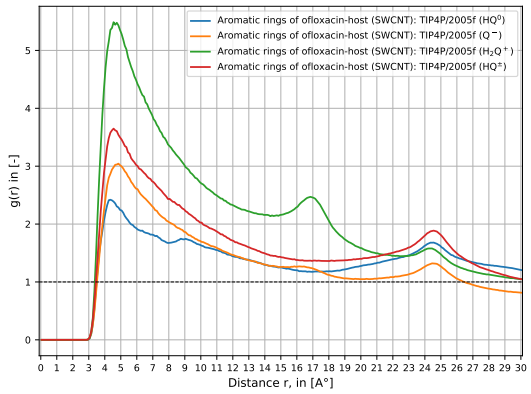
-Enfin, l'étude avec le carbone activé (CA), les images issues des simulations sont présentées dans les Fi-



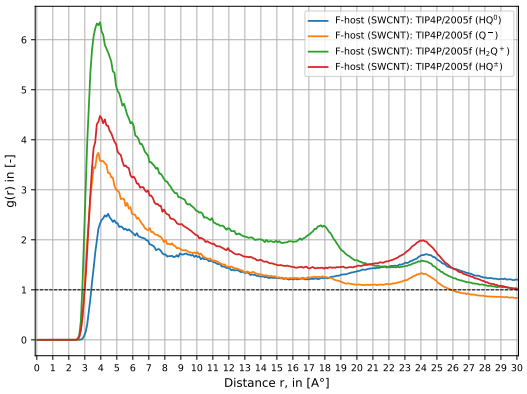
(a) HQ^0 (b) Q^-



(c) H_2Q^+ (d) $HQ^\pm$



(e)

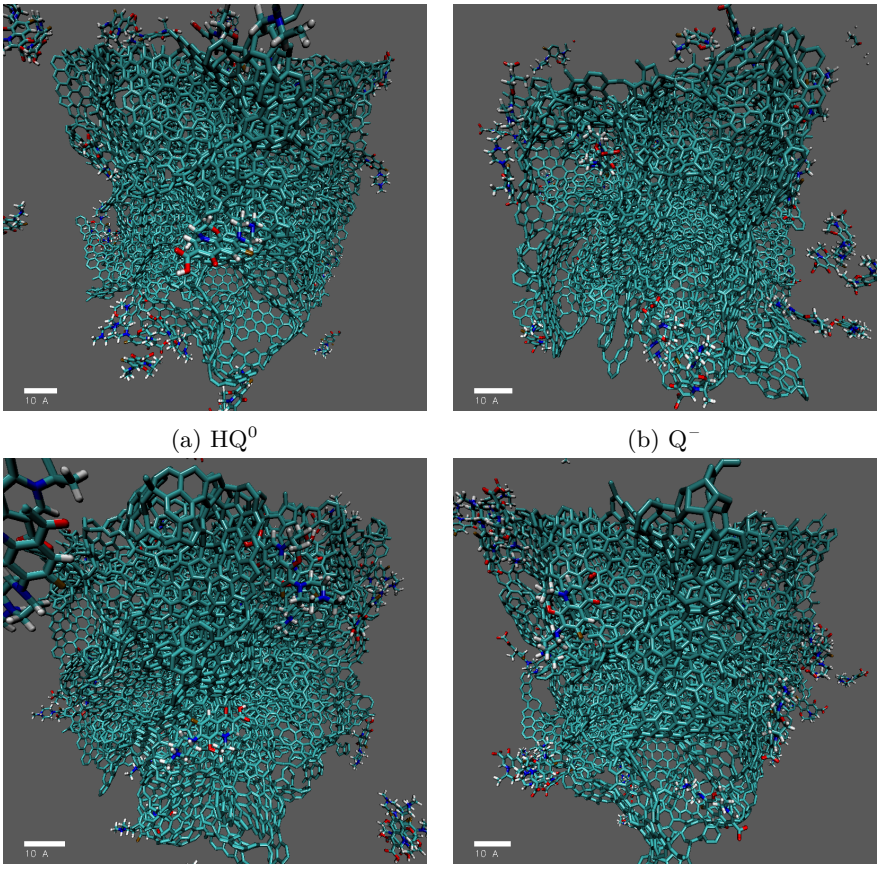


(f)

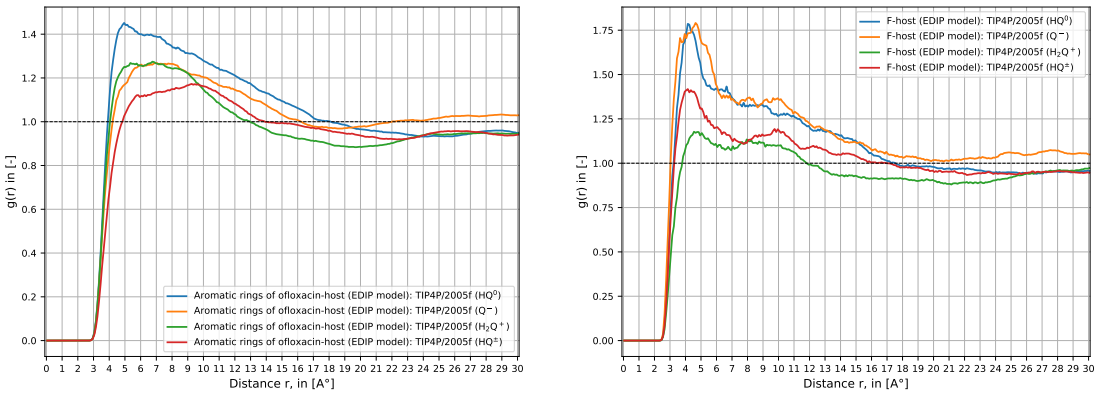
FIGURE 7.11 – (a),(b),(c),(d) Snapshots de simulation d'ofloxacine avec le nanotube de carbone, (e) g(r) cycles aromatiques d'ofloxacine et surface du SWCNT, et (f) g(r) atome fluor d'ofloxacine et surface du SWCNT.

gures 7.12a et 7.12d. Les g(r) présentent globalement un unique pic, plus marqué dans le cas du g(r) fluor-carbone qu'avec le g(r) aromatic-carbone (Figures 7.12e et 7.12f).

Pour les g(r) cycle aromatique-carbone, l'ordre d'intensité des interactions est le suivant : $HQ^0 > H_2Q^+ = Q^- > HQ^\pm$. En revanche, pour les g(r) fluor-carbone, la tendance diffère : $HQ^0 = Q^- > H_2Q^+ > HQ^\pm$. Ces résultats indiquent que le CA non chargé interagit préférentiellement avec la forme neutre de l'ofloxacine, car, en l'absence de charges électrostatiques pour le CA et l'ofloxacine, les interactions sont dominées par les forces de van der Waals ($\pi - \pi$), également favorisées par l'aromaticité de la forme neutre.



(a) HQ^0 (b) Q^-



(e) (f)

FIGURE 7.12 – (a) , (b), (c), (d) Snapshots de simulation d'ofloxacine avec le TCA (KIP1200) générés via HRMC en utilisant le champ de force EDIP, (e) g(r) cycles aromatiques d'ofloxacine et surface du carbone activé, et (f) g(r) atome fluor d'ofloxacine et surface du carbone activé.

En résumé (Tableau 7.2), l'effet géométrique de la surface carbonée sur les interactions avec les différentes formes d'ofloxacine est non négligeable, puisque l'ordre d'interaction varie selon le type de surface. Toutefois, la majorité de ces interactions relève des forces de van der Waals de type π–π entre le cycle aromatique de la molécule et la surface du carbone qui maintient le fluor de l'ofloxacine à une distance plus proche environ 4 Å alors que la distance cycle aromatique et la surface du carbone est d'environ 4.5 Å.

TABLEAU 7.2 – Résumé des ordres d'interaction et distances du premier pic de la g(r) des molécules d'ofloxacine et les différentes surfaces de carbone.

Type de surface	g(r) cycle aromatique-carbone		g(r) fluor-carbone	
	Ordre d'interaction	Distance (Å)	Ordre d'interaction	Distance (Å)
FG	$HQ^0 > H_2Q^+ > Q^- > HQ^\pm$	∼ 4.5	$HQ^0 > H_2Q^+ > Q^- > HQ^\pm$	∼ 4.0
GP	$H_2Q^+ > Q^- > HQ^0 > HQ^\pm$	∼ 4.5	$H_2Q^+ > Q^- > HQ^0 > HQ^\pm$	∼ 4.0
SWCNT	$H_2Q^+ > HQ^\pm > Q^- > HQ^0$	∼ 4.5	$H_2Q^+ > HQ^\pm > Q^- > HQ^0$	∼ 4.0
CA	$HQ^0 > H_2Q^+ = Q^- > HQ^\pm$	∼ 4.5	$HQ^0 = Q^- > H_2Q^+ > HQ^\pm$	∼ 4.0

7.6 Interaction ofloxacine-surface chargée (CA)

Les résultats obtenus dans la Section 7.5 sont particulièrement intéressants. Toutefois, un paramètre essentiel de la surface carbonée n'a pas été pris en compte précédemment : la présence de charges partielles sur les atomes de carbone. Comme ce facteur peut jouer un rôle déterminant dans les interactions avec des molécules polaires, l'objectif de cette section est de déterminer l'impact des charges de surface du TCA sur son interaction avec les différentes formes d'ofloxacine, en modélisant les charges partielles du carbone comme il est détaillé dans la Section 7.6.1.

7.6.1 Potentiel Zeta et paramétrage des charges en fonction du pH

Les carbones nanoporeux désordonnés sont aussi des matériaux conducteurs [378]. Par conséquent, déterminer la charge de surface du carbone en fonction du pH est un problème extrêmement compliqué qui nécessite des simulations ab-initio ou des champs de force réactifs empiriques, tels que ReaxFF [287, 477], pour calculer la distribution de la charge sur une large plage de pH. Le défi avec les simulations ab-initio est que, bien qu'elles représentent l'approche la plus rigoureuse pour déterminer la charge de surface du carbone, elles sont très coûteuses. On peut effectuer des simulations en utilisant la méthode de ReaxFF pour calculer les charges partielles des atomes de carbone en tenant compte de leur environnement atomique.

La méthode de simulation de charge (CSM) [478, 479], telle qu'elle est mise en oeuvre ailleurs [22, 24], offre une solution à priori envisageable. Cette méthode détermine les charges ponctuelles en résolvant l'équation de Gauss (Équation (7.3)) à chaque étape de la simulation :

$$\nabla \cdot \tilde{E} = -\bar{\rho}/\epsilon_0 \quad \text{and} \quad \tilde{E} = -\nabla V \tag{7.3}$$

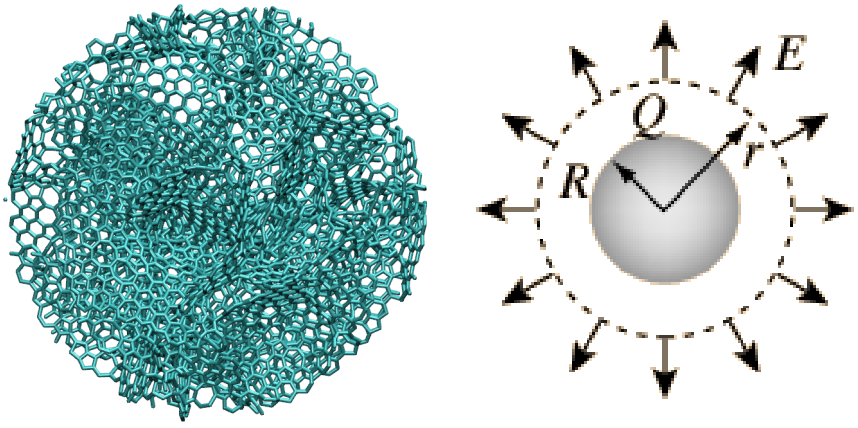
Où, $\vec{E}$, ρ, ϵ_0 et V sont le vecteur champ électrique, la densité volumique de charge, la permittivité du vide et le potentiel électrique, respectivement.

Bien que prometteuse, cette approche augmente également la durée de calcul et n'est pas réalisable pour les simulations à grande échelle menées dans ce travail. Une approche alternative consiste à utiliser le potentiel zêta et la théorie électrostatique pour déterminer la charge de surface.

Méthode du potentiel zêta : La solution consiste à utiliser la solution analytique pour une sphère conductrice et à répartir uniformément la charge totale sur la surface du carbone nanoporeux en divisant la charge totale par le nombre d'atomes. Cela donne des résultats raisonnables en termes de précision et de coût de calcul. Pour modéliser l'effet de la charge de surface, nous supposons que le carbone nanoporeux se comporte comme un conducteur électrique. Ensuite nous calculons la charge de surface totale sur une sphère avec une surface très proche de notre modèle numérique (Figure 7.13). Une sphère avec un rayon égal à la valeur moyenne des rayons de la sphère inscrite et circonscrite d'une boîte de simulation. En utilisant la solution analytique de l'équation de Gauss dans la théorie électrostatique [480, 481], nous pouvons relier le potentiel électrique mesuré par la technique du potentiel zêta (V_B) à la charge totale (Q_T). De cette façon, V_B est écrit en fonction de Q_T par l'équation suivante :

$$V_B(r = R) = \frac{kQ_T}{r}|_{r=R} = \frac{kQ_T}{R} \quad \text{où} \quad k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \tag{7.4}$$

Où, V_B, R, ϵ_0, k, Q_T et r sont le potentiel électrique à la surface de la sphère, le rayon de la sphère, la permittivité du vide, la constante de Coulomb, la quantité totale de charge à la surface de la sphère et la distance du centre de la sphère, respectivement. Pour un carbone activé, on déduit la charge partielle de chaque atome de



(a) (b)

FIGURE 7.13 – (a) Carbone sphérique et conducteur, et (b) Illustration de la divergence du champ électrique à la surface d'une sphère conductrice http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/electric/elesph.html.

carbone comme étant $q_{ave} = Q_T/N$, où N représente le nombre d'atomes de carbone dans la boîte de simulation.

Paramètrisation des charges en fonction du pH :

Afin d'évaluer l'impact de la charge de surface du carbone sur l'adsorption de l'ofloxacine, nous avons paramétré des charges ponctuelles partielles pour la surface de carbone. Étant donné que la charge de surface du carbone s'inverse au pH_{PZC}=8.7 [18, 164], plusieurs charges positives (+) ont été attribuées à deux valeurs de pH < pH_{PZC} à savoir pH=4.0 et pH= neutre. Plusieurs charges négatives (-) ont été considérées pour une valeur de pH=9.6 > pH_{PZC}. En plus de la forme neutre, les effets de 4 charges positives et négatives sont comparés : ±0.001e, ±0.0025e, ±0.01e, ±0.0127e.

Les valeurs de charges ponctuelles de 0.0025e et −0.0127e ont été dérivées à partir des mesures de potentiel zêta de 7 mV et −50 mV, correspondant respectivement aux pH 2 et 12, selon les données expérimentales de Niksirat et al. [379].

Neutralité électrique du système : La simulation de systèmes ioniques requiert la neutralité électrique, tant pour des raisons techniques que physiques. D'un point de vue numérique, LAMMPS emploie fréquemment des méthodes de calcul des interactions électrostatiques à longue portée, telles que la sommation d'Ewald, qui supposent un système globalement neutre afin d'assurer la convergence et la conservation des charges. En l'absence de neutralité, LAMMPS applique des corrections pouvant introduire des biais et conduire à des résultats erronés. Sur le plan physique, la neutralité du système constitue également une condition essentielle pour une représentation réaliste, même si certaines études récentes tendent à remettre partiellement en question cette exigence [482]. Dans ce travail, la coexistence de plusieurs formes ioniques d'ofloxacine, ainsi que la charge de surface du carbone, impose l'introduction de contre-ions pour maintenir la neutralité globale du système. Ainsi, des cations Na^+ et anions Cl^- ont été ajoutés de manière à ce que la charge totale de chaque boîte de simulation soit nulle, ou du moins aussi proche de zéro que possible. Les paramètres de simulation de ces contre-ions se trouvent dans Annexe D. Le Tableau 7.3 illustre la répartition des différentes espèces moléculaires dans les simulations en fonction du pH et de la charge de surface, pour des structures carbonées contenant 9974 atomes, de manière à assurer la neutralité électrique du système.

Post-traitements des résultats : Pour l'analyse des résultats issus des simulations moléculaires, plusieurs méthodes de caractérisation numérique et de post-traitement ont été mises en œuvre. Des scripts TCL développés pour VMD ont été utilisés afin de calculer les fonctions de corrélation de paires g(r) à partir des trajectoires simulées [483, 484], ainsi que pour évaluer le champ électrostatique dérivé des simulations [474]. Le centre de masse (COM) des molécules organiques et de l'eau a également été déterminé à l'aide des scripts TCL développés. Étant donné la taille importante de la molécule organique étudiée, l'analyse ne s'est pas limitée aux fonctions g(r) atome-atome, mais a aussi porté sur les fonctions g(r) centre de masse-centre de masse. Cette double approche permet d'obtenir une vision à la fois locale et globale des interactions. Ainsi, nous avons examiné les fonctions g(r) entre le centre de masse de l'ofloxacine et les atomes de carbone activé (COM ofloxacine-carbone), ainsi que celles entre l'atome de fluor de l'ofloxacine et les atomes de carbone activé (Fluor-Carbone). Ces deux types d'analyses

TABLEAU 7.3 – Répartition du nombre de molécules dans la boîte de simulation en fonction du pH et de la charge de surface du carbone.

pH	Charge	HQ^0	Q^-	H_2Q^+	$HQ^\pm$	H_2O	Na^+	Cl^-	Charge nette
	0	0	0	42	0	29958	0	42	0
	0.001	0	0	42	0	29948	0	52	0
	0.0025	0	0	42	0	29933	0	67	0
	0.01	0	0	42	0	29858	0	142	0
	0.0127	0	0	42	0	29831	0	169	0
	0	1	19	1	21	29982	18	0	0
	0.001	1	19	1	21	29972	18	10	0
	0.0025	1	19	1	21	29957	18	25	0
	0.01	1	19	1	21	29882	18	100	0
	0.0127	1	19	1	21	29855	18	127	0
	0	0	42	0	0	29908	42	0	0
	-0.001	0	42	0	0	29948	52	0	0
	-0.0025	0	42	0	0	29933	67	0	0
	-0.01	0	42	0	0	29858	142	0	0
	-0.0127	0	42	0	0	29831	169	0	0

offrent une compréhension complémentaire de la structure et des interactions dans le système simulé.

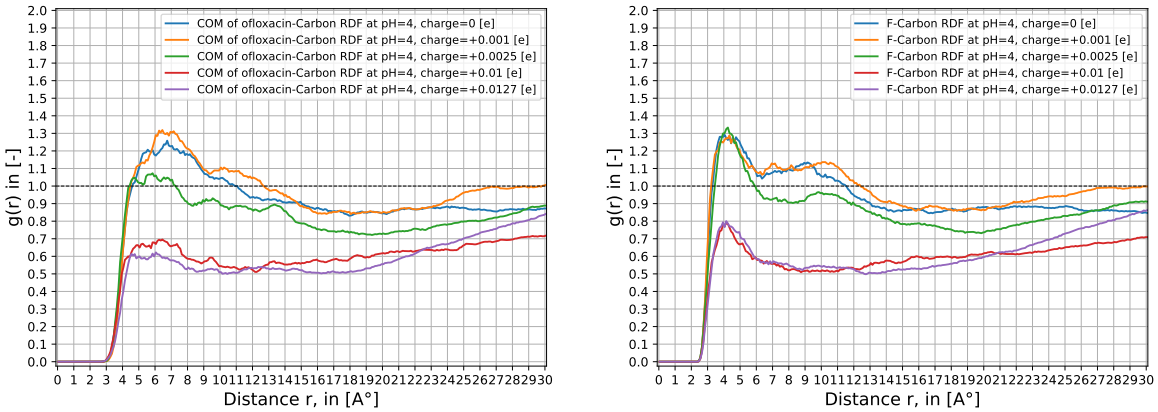
7.6.2 Résultats des simulations

Les g(r) ont été calculées pour chaque niveau de charge partielle appliquée au carbone, et ce pour chaque valeur de pH. Afin d'approfondir l'analyse des g(r), les amplitudes et les positions des pics maximaux situés à des distances inférieures à 8 Å ont été extraites des courbes obtenues. Le Tableau 7.4 regroupe les valeurs caractèristiques des g(r) calculées entre, d'une part, le centre de masse (COM) de l'ofloxacine et les atomes de la surface carbonée (Figure 7.14a), et d'autre part, entre l'atome de fluor de l'ofloxacine et le carbone (Figure 7.14b), pour différentes charges de surface positives appliquées.

À pH = 4.0 :, la molécule d'ofloxacine se trouve majoritairement sous sa forme cationique (H_2Q^+). Pour la g(r) COM ofloxacine–carbone, on observe qu'une faible charge positive sur la surface du carbone (+0.001 e) renforce légèrement l'interaction : l'amplitude du pic principal augmente (de 1.25 à 1.30) tandis que la distance moyenne entre l'ofloxacine et la surface diminue (de 6.8 Å à 6.5 Å) (Tableau 7.4). Dans la Figure 7.14b, la courte distance d'interaction fluor–carbone (environ 4.1 Å), suggère une orientation préférentielle de la molécule avec son atome de fluor dirigé vers la surface, accompagnée d'une amplitude d'interaction plus marquée (1.3). De plus, la charge positive de la surface renforce l'attraction carbone–fluor, qui s'ajoute à l'interaction $\pi-\pi$. Lorsque la charge de surface atteint des valeurs plus élevées (+0.01 e), les amplitudes de g(r) diminuent significativement, indiquant que les forces électrostatiques répulsives surpassent les interactions attractives $\pi-\pi$ ainsi que celles associées aux atomes de fluor (électronégatifs) des molécules d'ofloxacine. L'analyse conjointe de l'amplitude et de la distance de g(r) met en évidence qu'une charge de +0.001 e constitue un compromis optimal, correspondant à une interaction renforcée entre les molécules d'ofloxacine et la surface de carbone (Tableau 7.4). Le snapshot de simulation de la Figure 7.15 illustre ce comportement car la queue de l'ofloxacine, portée par le groupe pipérazinyle chargé positivement, est repoussée par la surface carbonée, tandis que la région autour de l'atome de fluor, hautement électronégatif, est attirée par la charge positive du carbone. Cette tendance résulte donc de la répulsion du groupe pipérazinyle et de l'attraction exercée sur l'atome de fluor.

En conclusion, lorsque les charges de surface sont faiblement positives, l'attraction fluor–carbone s'ajoute aux interactions attractives $\pi-\pi$. Lorsque la charge dépasse la valeur optimale (+0.001 e), la répulsion entre le groupement pipérazinyl et la surface carbonée devient prépondérante ce qui renforce les interactions attractives $\pi-\pi$.

À pH neutre : plusieurs formes d'ofloxacine coexistent dans la solution, conformément à la courbe de spéciation (Figure 4.5) : Environ 49 % sous forme zwitterionique ($HQ^\pm$), 48 % sous forme basique (Q^-), 1.5 % sous forme



(a) g(r) COM-Carbone à pH=4.0

(b) g(r) Fluor-Carbone à pH=4.0

FIGURE 7.14 – g(r) multi-composants entre (a) le COM de l'ofloxacine et le carbon activé, et (b) l'atome de fluor et le carbon activé à pH=4.0.

TABLEAU 7.4 – pH=4.0 : Amplitudes et distances de pic maximales inférieures à 8 Å des g(r) COM ofloxacine–carbone et fluor–carbone en fonction des charges partielles appliquées sur la surface du CA.

Charge (e)	Étiquette	g(r) COM ofloxacine–carbone		g(r) fluor–carbone	
		Distance max pic (Å)	Max amplitude [-]	Distance max pic (Å)	Max amplitude [-]
0	nulle	∼ 6.8	∼ 1.25	∼ 4.0	∼ 1.30
+0.001	très faible	∼ 6.5	∼ 1.30	∼ 4.2	∼ 1.30
+0.0025	faible	∼ 6.0	∼ 1.05	∼ 4.1	∼ 1.30
+0.01	forte	∼ 6.2	∼ 0.70	∼ 4.1	∼ 0.80
+0.0127	très forte	∼ 6.1	∼ 0.60	∼ 4.1	∼ 0.80

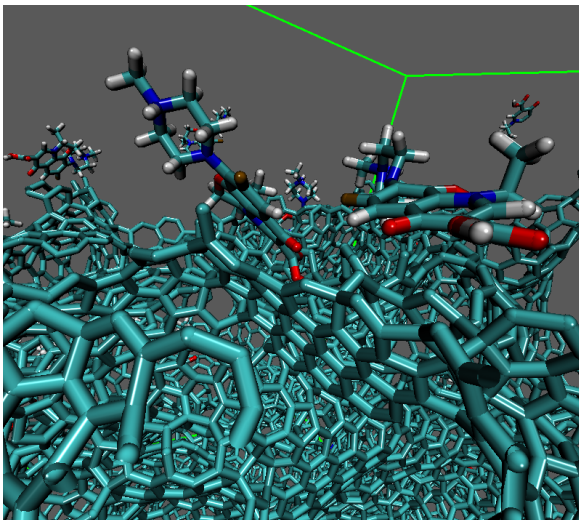
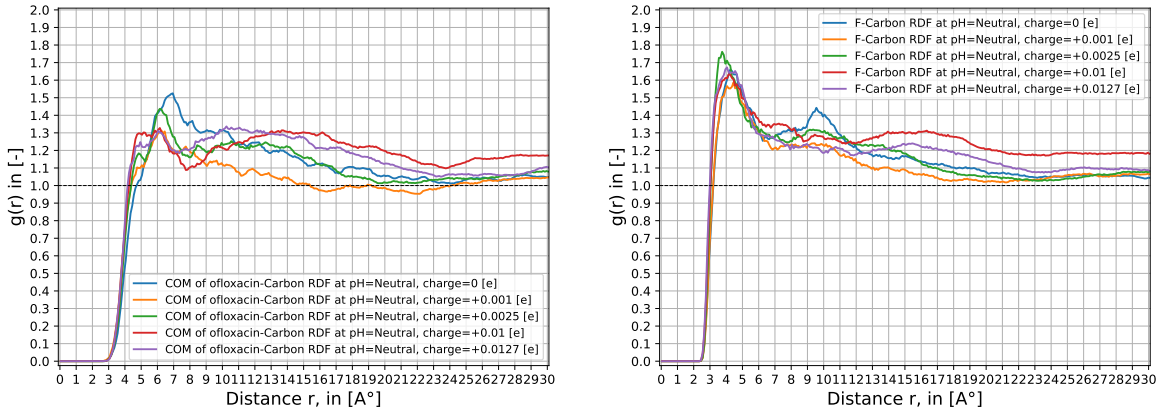


FIGURE 7.15 – Illustration schématique de la forme acide de l'ofloxacine, montrant l'atome de fluor (marron) attiré par la surface du carbone chargée positivement.

acide (H_2Q^+) et 1.5 % sous forme neutre (HQ^0). Ainsi, d'un point de vue statistique, l'intensité des g(r) provient principalement des interactions entre les formes zwittérioniques ($HQ^{\pm}$) et basiques (Q^-) et la surface du carbone. On peut supposer que des interactions existent également avec les autres formes présentes H_2Q^+ et HQ^0, mais leur contribution à l'intensité globale demeure négligeable. À ce pH, la présence de charges partielles positives à la surface du carbone, combinée à l'électronégativité du fluor des molécules d'ofloxacine et à la charge négative

des formes Q^-, renforce les interactions entre ces molécules et le carbone.

Dans les Figure 7.16a et Figure 7.16b sont présentés les g(r) de l'ensemble des formes d'ofloxacine présentes en solution à pH neutre.



(a) g(r) COM-Carbone à pH=neutre

(b) g(r) Fluor-Carbone à pH=neutre

FIGURE 7.16 – g(r) multi-composants entre (a) le COM de l'ofloxacine et le carbon activé, et (b) l'atome de fluor et le carbon activé à pH=neutre.

Dans la Figure 7.16a, les amplitudes des g(r) COM–carbone dans l'état non chargé sont plus élevées à pH neutre ($\sim$ 1.51) qu'à pH 4.0 ($\sim$ 1.25), comme indiqué dans le Tableau 7.5. Cela indique que les formes $HQ^{\pm}$ et Q^- interagissent plus fortement avec la surface de carbone non chargée que la forme $HQ^{\pm}$ à pH=4.0 (Tableau 7.4). Pour les formes $HQ^{\pm}$ et Q^-, lorsque la charge positive de surface augmente, l'amplitude de la g(r) diminue (de $\sim$ 1.52 à $\sim$ 1.30) et la distance des molécules les plus proches se réduit légèrement (de $\sim$ 6.94 Å à $\sim$ 6.10 Å) (Tableau 7.5). Cette évolution conjointe indique un rapprochement des molécules de la surface carbonée, associé à une diminution de la structuration locale de la couche des molécules attirées. Ce comportement traduit une adsorption renforcée sous l'effet des interactions électrostatiques induites par la charge de surface, mais caractérisée par une organisation plus diffuse et dynamique des molécules à l'interface. Ainsi, à pH neutre, l'augmentation modérée de la charge positive favorise une interaction globale plus attractive entre l'ofloxacine et la surface, en particulier autour de la charge optimale de +0.0025e, sans conduire à une structuration interfaciale aussi marquée que dans le cas non chargé.

Dans la Figure 7.16b, le g(r) fluor–carbone atteint un maximum ($\sim$ 1.74) pour une faible charge de surface (+0.0025 e), avec une distance de 3.80 Å (Tableau 7.5). Ceci révèle une interaction électrostatique notable entre l'atome de fluor fortement électronégatif et la surface légèrement positive. Les amplitudes se maintiennent à des valeurs élevées ($\sim$ 1.57 à $\sim$ 1.74), contrairement à la forte décroissance observée à pH 4.0 (Tableau 7.4). Cela indique qu'à pH neutre, les molécules d'ofloxacine tolèrent mieux la charge de surface et conservent un contact étroit entre l'atome de fluor et le carbone, grâce à un meilleur équilibre entre interactions électrostatiques et forces de van der Waals.

TABLEAU 7.5 – pH=neutre : Amplitudes et distances de pic maximales inférieures à 8 Å des g(r) ($HQ^{\pm}/Q^-$) COM ofloxacine–carbone et fluor–carbone en fonction des charges partielles appliquées sur la surface du CA.

Charge (e)	Étiquette	g(r) COM ofloxacine–carbone		g(r) fluor–carbone	
		Distance max pic (Å)	Max amplitude [-]	Distance max pic (Å)	Max amplitude [-]
0	nulle	$\sim$ 6.94	$\sim$ 1.52	$\sim$ 4.29	$\sim$ 1.64
+0.001	très faible	$\sim$ 6.35	$\sim$ 1.30	$\sim$ 4.39	$\sim$ 1.57
+0.0025	faible	$\sim$ 6.25	$\sim$ 1.43	$\sim$ 3.80	$\sim$ 1.74
+0.01	forte	$\sim$ 6.25	$\sim$ 1.32	$\sim$ 4.19	$\sim$ 1.61
+0.0127	très forte	$\sim$ 6.10	$\sim$ 1.30	$\sim$ 4.04	$\sim$ 1.65

Ces résultats sont en bon accord avec les données expérimentales (Figure 4.14) et cohérentes avec les conclusions de la littérature récente [205, 485–487]. Toutefois, à ce stade de l'analyse, il est pertinent d'identifier quelle

forme $HQ^{\pm}$ ou Q^{-} contribue prioritairement aux amplitudes des g(r). Pour cela, les intensités des g(r) ont été extraites séparément pour chaque forme (Tableau 7.6 pour la forme $HQ^{\pm}$ et Tableau 7.7 pour la forme Q^{-}).

TABLEAU 7.6 – pH=neutre : Amplitudes et distances de pic maximales inférieures à 8 Å des g(r) de la forme $HQ^{\pm}$ (COM ofloxacine–carbone et fluor–carbone) en fonction des charges partielles appliquées sur la surface du CA.

Charge (e)	Étiquette	g(r) COM ofloxacine–carbone		g(r) fluor–carbone	
		Distance max pic (Å)	Max amplitude [-]	Distance max pic (Å)	Max amplitude [-]
0	nulle	∼ 6.89	∼ 1.76	∼ 4.34	∼ 1.91
+0.001	très faible	∼ 5.02	∼ 1.26	∼ 4.53	∼ 1.59
+0.0025	faible	∼ 6.20	∼ 1.71	∼ 4.09	∼ 2.21
+0.01	forte	∼ 6.20	∼ 1.48	∼ 3.8	∼ 1.79
+0.0127	très forte	∼ 5.07	∼ 1.51	∼ 4.09	∼ 1.93

TABLEAU 7.7 – pH=neutre : Amplitudes et distances de pic maximales inférieures à 8 Å des g(r) de la forme Q^{-} (COM ofloxacine–carbone et fluor–carbone) en fonction des charges partielles appliquées sur la surface du CA.

Charge (e)	Étiquette	g(r) COM ofloxacine–carbone		g(r) fluor–carbone	
		Distance max pic (Å)	Max amplitude [-]	Distance max pic (Å)	Max amplitude [-]
0	nulle	∼ 6.35	∼ 1.18	∼ 4.29	∼ 1.21
+0.001	très faible	∼ 6.30	∼ 1.49	∼ 4.53	∼ 1.73
+0.0025	faible	∼ 6.25	∼ 1.28	∼ 3.70	∼ 1.44
+0.01	forte	∼ 5.51	∼ 1.39	∼ 4.24	∼ 1.62
+0.0127	très forte	∼ 6.35	∼ 1.24	∼ 4.63	∼ 1.60

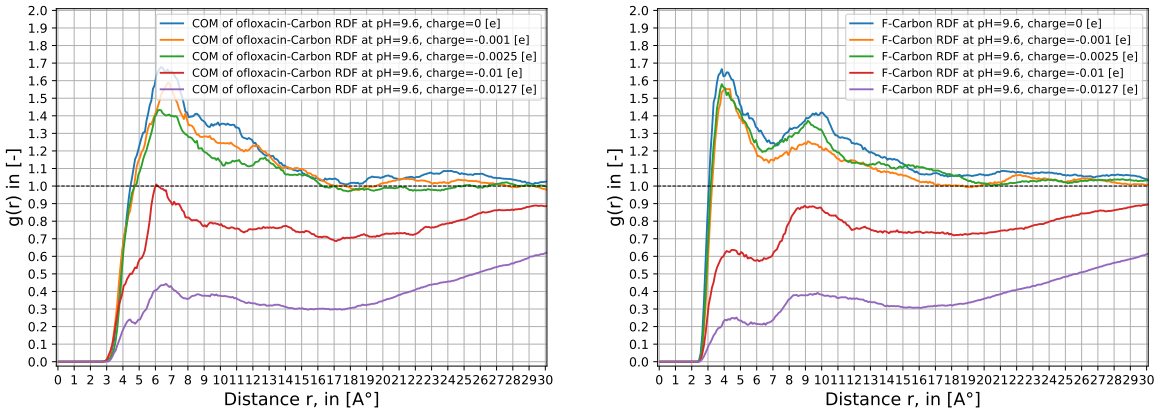
Il ressort que les amplitudes des g(r) (COM–carbone et Fluor-carbone) associées aux formes zwittérioniques $HQ^{\pm}$ sont globalement plus élevées que celles correspondant aux formes anioniques Q^{-}, à l'exception du cas de la charge +0.001 e, qui correspond au seuil à partir duquel la charge positive commence à influencer significativement l'interface. À ce niveau de charge, une légère diminution de la structuration des formes $HQ^{\pm}$ est observée, tandis que les formes Q^{-} présentent une interaction électrostatique plus favorable avec la surface, conduisant à une augmentation relative de leur proximité interfaciale. Au-delà de +0.001 e, cette tendance s'inverse progressivement, les formes $HQ^{\pm}$ redevenant majoritaires dans la structuration interfaciale. Par ailleurs, pour la forme Q^{-}, les amplitudes des pics sont globalement plus faibles et plus régulières, avec des distances fluor–carbone qui restent proches de celles observées dans le cas global. La réponse à la charge de surface demeure plus modérée, à l'exception du début de l'application des charges (+0.0025 e), où les amplitudes de g(r) deviennent supérieures à celles de la forme $HQ^{\pm}$. Ainsi, la forme Q^{-} contribue de manière moins intense au g(r) total.

Cette observation s'explique par le fait qu'à pH neutre, une fraction significative des molécules Q^{-} reste engagée dans des associations en solution, telles que la formation de dimères ou des interactions renforcées avec les molécules d'eau, en accord avec leur forte solubilité dans l'eau à ce pH. En conséquence, leur densité à la surface demeure inférieure à celle des formes zwittérioniques.

Ainsi, les formes $HQ^{\pm}$ constituent la contribution dominante aux amplitudes globales des g(r), principalement en raison de leur concentration plus élevée dans la région interfaciale, plutôt que d'une interaction individuelle plus forte avec la surface du carbone.

À pH = 9.6, l'ofloxacine est majoritairement présente sous sa forme anionique (Q^{-}) alors que la surface du carbone est chargée négative. Quand la charge de surface augmente, la g(r) COM–carbone entre le centre de masse de la molécule et la surface carbonée (Figure 7.17a) est fortement affectée par la charge négative portée par le carbone. En particulier, l'augmentation de cette charge entraîne une diminution marquée de l'amplitude du premier pic de g(r), qui passe d'environ 1.68 à 0.45 (Tableau 7.8). Cette évolution indique une désaffinité croissante entre les formes Q^{-} et la surface, traduisant la prédominance d'une répulsion électrostatique entre les deux entités portant des charges de même signe.

En revanche, la g(r) fluor–carbone reste relativement peu affectée par des charges de surface modérément négatives (jusqu'à -0.0025 e), avec une amplitude élevée et une distance du premier maximum voisine de 4.0



(a) g(r) COM-Carbone à pH=9.6

(b) g(r) Fluor-Carbone à pH=9.6

FIGURE 7.17 – g(r) multi-composants entre (a) le COM de l'ofloxacine et le carbon activé, et (b) l'atome de fluor et le carbon activé à pH=9.6.

TABLEAU 7.8 – Résumé des amplitudes et des distances de pic maximales inférieures à 8 Å des g(r) COM ofloxacine–carbone et fluor–carbone en fonction des charges partielles appliquées sur la surface du CA à pH=9.6.

Charge (e)	Étiquette	g(r) COM ofloxacine–carbone		g(r) fluor–carbone	
		Distance max pic (Å)	Max amplitude [-]	Distance max pic (Å)	Max amplitude [-]
0	nulle	∼ 6.2	∼ 1.68	∼ 4.0	∼ 1.65
-0.001	très faible	∼ 6.8	∼ 1.60	∼ 4.0	∼ 1.55
-0.0025	faible	∼ 6.1	∼ 1.42	∼ 4.0	∼ 1.58
-0.01	forte	∼ 6.0	∼ 1.00	∼ 4.3	∼ 0.65
-0.0127	très forte	∼ 6.5	∼ 0.45	∼ 4.5	∼ 0.25

Å (Figure 7.17b et Tableau 7.8). Cela suggère que, dans ce cas, l'interaction locale impliquant l'atome de fluor, renforçant les interactions attractives $\pi - \pi$, demeure dominante par rapport à la répulsion électrostatique globale. Pour des charges de surface plus négatives (au-delà de -0.01 e), l'amplitude de la g(r) fluor–carbone chute fortement (jusqu'à ∼ 0.25), accompagnée d'une légère modification de la position du maximum. Cette évolution traduit un affaiblissement du rapprochement entre l'atome de fluor et la surface, conséquence d'une répulsion électrostatique accrue à l'échelle de la molécule entière.

Les observations expérimentales (Section 4.4.3), ainsi que la valeur de la charge déduite du potentiel zêta (-0.0127 e)[6], confirment que notre système à pH basique correspond bien à cette dernière configuration. Ces observations sont en accord avec les résultats expérimentaux rapportés dans la littérature [205, 485–488].

7.7 Conclusion

Cette étude repose sur deux axes : la compréhension du comportement des molécules d'ofloxacine en solution aqueuse et l'analyse de leurs interactions avec les surfaces carbonées. Les simulations de dynamique moléculaire ont montré que la formation de clusters d'ofloxacine ne dépend pas uniquement de sa solubilité, mais également de la compétition entre les répulsions électrostatiques et les interactions attractives $\pi - \pi$, fortement influencées par l'électronégativité du fluor. L'étude des interactions avec des surfaces de carbone sans charge a mis en évidence que la forme neutre (HQ^0) présente la plus forte affinité via des interactions attractives $\pi - \pi$, tandis que la forme zwittérionique ($HQ^{\pm}$) se lie plus faiblement, sauf dans le cas de la surface courbe (SWCNT) où la flexibilité du groupement pipérazinyle favorise une conformation plus stable et une meilleure interaction.

Lorsque la surface du CA est chargée, le pH joue un rôle déterminant. En milieu acide, les interactions sont

6. Nottons pour un carbone activé dans le travail de Niksirat et al. [379], cette valeur correspond à celle au pH=12.

favorisées par la faible répulsion entre les formes cationiques (H_2Q^+) et la surface (+), renforcées par les effets du fluor et les interactions ($\pi - \pi$) de leurs cycles aromatiques. En milieu basique, la répulsion entre les formes anioniques (Q^-) et la surface (-) limite fortement l'interaction, tandis qu'en milieu neutre, un mélange $HQ^{\pm}$ (dipôle le plus élevé) et Q^-, sur un carbone légèrement positif près de pH_{PZC}, produit une interaction aussi forte que dans le milieu acide. Ceci à cause de la forte électronégativité de l'atome fluor, mais aussi des interaction $\pi - \pi$ avec la surface carbone chargée.
L'ensemble de ces résultats offre une compréhension approfondie des mécanismes gouvernant l'interaction de l'ofloxacine avec les surfaces carbonées en milieu aqueux. Ces connaissances constituent une base essentielle pour la modélisation atomistique de l'adsorption des grandes molécules organiques sur le carbone activé. L'étude de l'effet des liaisons hydrogènes sur les mécanismes d'interactions n'a pas été incluse dans ce chapitre. Toutefois, une méthodologie d'étude pour conclure ces interactions est proposé dans Annexe I "liaison hydrogène".

Quatrième partie

Conclusion générale & perspectives

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Le processus et donc l'efficacité d'un procédé d'adsorption sur carbones activés dépend à la fois des propriétés texturales et de la chimie de surface du carbone, ainsi que des caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbat, car elles déterminent les interactions moléculaires mises en jeu, de nature à favoriser ou à desservir le phénomène d'adsorption. Le phénomène est particulièrement complexe quand l'adsorbat voit sa charge changer en fonction des caractéristiques du milieu dans lequel il est dispersé. Ce travail de thèse s'inscrit dans cette problématique en considérant le cas de la dépollution des eaux contaminées par des micropolluants organiques, et plus particulièrement par l'ofloxacine, une fluoroquinolone présentant un équilibre acidobasique complexe, avec quatre formes ioniques coexistantes selon le pH. L'élimination de cette molécule a été étudiée par adsorption sur un tissu de carbone activé, dont la forte surface spécifique et la porosité nanométrique en font un matériau particulièrement adapté à la rétention des composés organiques.

Dans ce cadre, les simulations moléculaires constituent un outil complémentaire aux approches expérimentales pour accéder, à l'échelle nanoscopique, aux mécanismes fondamentaux de l'adsorption. Cette étude repose ainsi sur une approche de modélisation multi-échelle combinant calculs ab initio (optimisation géométrique, calcul du moment dipolaire, calcul de la surface et du volume COSMO-RS), simulations Monte Carlo (HRMC et GCMC) et dynamique moléculaire, couplée à des caractérisations expérimentales, afin d'élucider l'influence des formes ioniques et neutres (effet de pH) sur les mécanismes d'adsorption de l'ofloxacine. La reconstruction de la structure nanoporeuse du carbone (HRMC), l'étude des conditions d'existence des différentes formes ioniques de l'ofloxacine (spéciation) et leur prise en compte pour expliquer les interactions attractives ou répulsives agissant entre ces différentes formes et le solvant d'une part, et diverses structures carbonées d'autre part, constitue une démarche cohérente pour interpréter les comportements observés expérimentalement.

Apport de l'approche expérimentale sur l'adsorption de l'ofloxacine sur le TCA :
L'approche expérimentale a permis de mettre en évidence le rôle central des formes ioniques et neutres de l'ofloxacine dans le processus d'adsorption sur le TCA. Une analyse approfondie des propriétés physico-chimiques de l'ofloxacine a montré que cette molécule présente un équilibre acido-basique complexe, impliquant l'existence de quatre formes ioniques avec des ratios qui dépendent fortement du pH et de la température. Les modèles analytiques développés dans ce travail ont permis de décrire quantitativement l'évolution de la spéciation et de la solubilité en fonction de ces paramètres, avec un bon accord avec les données issues du logiciel MarvinView et de la littérature, en particulier en conditions acide (pH=4.0) et neutre (pH=7.0).

Les expériences d'adsorption ont montré que la cinétique est fortement dépendante du pH. L'adsorption est rapide pour pH = 4.0 (forme cationique) et pH = 7.0 (coexistence de toutes les formes notamment la forme zwittérionique et anionique), avec des cinétiques décrites par le modèle du pseudo-premier ordre, traduisant un régime majoritairement diffusionnel mettant en évidence la physisorption comme le phénomène dominant. À l'inverse, à pH 9.6 (forme anionique), l'adsorption est significativement ralentie, l'équilibre n'étant atteint qu'après des durées prolongées et suivant une cinétique de pseudo-second ordre. Ceci peut s'expliquer par la déprotonation des molécules d'ofloxacine, qui augmente leur solubilité, ainsi que par la charge négative acquise par la surface du carbone en milieu basique, entraînant des répulsions électrostatiques qui ralentissent le processus d'adsorption. Par conséquent, le pH joue un rôle central dans le processus d'adsorption de l'ofloxacine sur le TCA, en raison de son influence conjointe sur la spéciation/distribution des charges de la molécule en solution et sur la charge de surface du carbone.

En ce qui concerne les isothermes d'adsorption, nous observons une capacité d'adsorption maximale plus élevée à pH 7.0, presque identique à pH 4.0, mais deux fois plus faible à pH 9.6. À pH 4.0, malgré une répulsion électrostatique attendue entre la forme cationique et la surface carbonée chargée positivement, l'adsorption augmente

significativement. Ce comportement résulte d'une réorientation moléculaire favorisée par l'électronégativité de l'atome de fluor, qui limite la répulsion et permet des interactions attractives avec la surface du carbone, renforcées par des interactions $\pi - \pi$. À pH 9.6, l'ofloxacine est présente sous sa forme anionique avec une solubilité très élevée. La forte répulsion électrostatique avec la surface du carbone, elle-même fortement chargée négativement du fait d'un pH supérieur à son point de charge nulle ($pH_{PZC} = 8.75$), limite ainsi l'adsorption. À pH 7.0, la faible solubilité de la molécule, combinée à une charge de surface modérément positive du carbone, favorise à la fois les interactions électrostatiques avec les formes ionisées et les interactions attractives $\pi - \pi$, conduisant à une adsorption optimale.

Enfin, les mesures SAXS ont permis de relier quantitativement l'adsorption à l'évolution de la texture poreuse du carbone. Les résultats montrent un remplissage progressif des micropores par les molécules d'ofloxacine, avec une diminution du contraste électronique et une occupation pouvant atteindre environ 35% du volume poreux aux plus fortes qauntités adsorbées. L'évolution cohérente des paramètres structuraux de SAXS en fonction de la quantité adsorbée confirme que les molécules d'ofloxacine occupent bien les micropores du TCA en plus forte proportion à pH= 4 et 7 sans toutefois remplir complètement le volume poreux, en accord avec la formation d'une monocouche. Lors de l'étude pH=9.6, la technique a révélé ses limites pour détecter des variations de quantités adsorbées inférieures à 0.2 $mmol.g^{-1}$.

Apport de l'approche numérique sur l'adsorption de l'ofloxacine sur le TCA :
En complément des observations expérimentales, l'approche numérique a permis d'obtenir une compréhension précise, à l'échelle atomistique, des mécanismes qui régulent l'adsorption de l'ofloxacine sur le TCA. La reconstruction en 3D de la structure nanoporeuse du carbone constitue une étape clé de cette démarche. En s'appuyant sur des données expérimentales (fonction de corrélation de paires expérimentales, facteur de structure expérimental, volume poreux et analyse élémentaire), la méthode HRMC couplée au champ de force EDIP a permis d'obtenir une structure atomique numérique plus ou moins fidèle au carbone réel (KIP1200). La validation de ce modèle, fondée sur la comparaison des résultats expérimentaux supplémentaires tels que la surface spécifique, volume d'hélium, distribution en taille de pores et des isothermes d'adsorption de gaz (N_2 et CO_2), confirme toutefois la pertinence de la structure simulée pour l'étude des phénomènes d'adsorption en milieux aqueux.

En parallèle, un travail a également été réalisé sur le choix du modèle d'eau, élément déterminant pour la description des interactions en milieu aqueux. La comparaison systématique de plusieurs modèles à trois et quatre sites a mis en évidence les compromis existants entre coût numérique et fidélité dans la reproduction des propriétés structurales, dynamiques et énergétiques de l'eau. Parmi les modèles étudiés, le TIP4P/2005f s'est révélé le plus robuste et le plus adapté au système carbone–ofloxacine–eau, offrant un équilibre optimal pour la description des phénomènes de solvatation conduisant à la solvatation des molécules organiques.

Les simulations de DM ont permis d'analyser le comportement de l'ofloxacine en solution aqueuse et ses interactions avec différentes surfaces carbonées. Elles montrent que l'auto-assemblage des molécules et leur affinité pour le carbone résultent d'un équilibre entre interactions électrostatiques impliquant l'atome de fluor et les interactions $\pi - \pi$. En l'absence de charge de surface, la forme neutre de l'ofloxacine présente la plus forte affinité pour le carbone via des interactions $\pi - \pi$, tandis que la forme zwittérionique interagit plus faiblement, sauf dans le cas d'une surface courbée où des effets conformationnels favorisent l'adsorption. En comparaison des formes anioniques, les formes cationiques ont tendance à se rapprocher de la surface des carbones étudiés.

Lorsque la charge de surface du carbone est prise en compte, les simulations mettent en évidence le rôle déterminant de différentes formes de l'ofloxacine. A pH=4.0, lorsque les charges de surface sont faiblement positives, l'attraction fluor–carbone s'ajoute aux interactions attractives $\pi - \pi$. Lorsque la charge dépasse la valeur optimale (+0.001 e), la répulsion entre le groupement pipérazinyl et la surface carbonée devient prépondérante, ce qui renforce les interactions attractives $\pi - \pi$. A pH=9.6, la répulsion entre les formes anioniques de l'ofloxacine et la surface négative du carbone réduit fortement l'interaction, en accord avec les tendances observées expérimentalement. Pour le pH = 7.0, les formes zwittérioniques constituent la contribution dominante des interactions avec le carbone, principalement en raison de leur disponibilité plus élevée dans la région interfaciale. En même temps, les formes anioniques ont plus d'affinité avec l'eau qu'avec la surface du carbone.

Cette thèse met en évidence l'intérêt d'une approche intégrée combinant expériences et simulations numériques pour l'étude de l'adsorption de l'ofloxacine sur des TCAs. L'approche expérimentale a permis de quantifier l'influence des formes d'ofloxacine sur les cinétiques d'adsorption, les quantités adsorbées à l'équilibre et le remplissage de la microporosité, soulignant le rôle central de la spéciation de la molécule et de la charge de surface du carbone. En parallèle, les simulations de DM ont apporté une compréhension à l'échelle atomistique des interactions mises en jeu et les contributions des interactions électrostatiques, des interactions $\pi - \pi$ et des effets liés à la morphologie et à la courbure des structures carbonées sur le phénomène d'adsorption. La complémentarité de ces deux approches a ainsi permis de relier les observations expérimentales aux phénomènes nanoscopiques et d'établir une vision cohérente et multi-échelle de l'adsorption des micropolluants organiques en milieu aqueux.

Perspectives

Les travaux présentés dans cette thèse ouvrent plusieurs perspectives de recherche, tant sur le plan méthodologique que fondamental, visant à approfondir la compréhension des mécanismes d'adsorption des molécules organiques ionisables sur les carbones activés en milieu aqueux.

Une première perspective concerne la mise en place d'expériences de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS-in-situ) lors de l'adsorption de l'ofloxacine sur le TCA qui constitue une perspective expérimentale majeure. Bien que des contraintes techniques aient empêché leur réalisation dans le cadre de cette thèse, de telles expériences permettraient de suivre en temps réel le remplissage des micropores, l'évolution de la texture du carbone, la nature des interactions dominantes au cours de l'adsorption et la réversibilité du phénomène. Le développement de dispositifs expérimentaux adaptés ouvrirait ainsi la voie à une corrélation encore plus étroite entre observations expérimentales et modélisation atomistique.

Bien que des mesures expérimentales aient permis d'accéder aux grandeurs thermodynamiques globales sur le tissu de TCA, la détermination numérique des énergies libres d'hydratation et d'adsorption, notamment pour les formes ionisées de l'ofloxacine, reste un défi majeur. Les calculs d'énergie libre par perturbation (FEP), en particulier pour les espèces chargées, présentent encore des limitations méthodologiques bien connues, qui n'ont pas permis d'obtenir un accord satisfaisant avec les données expérimentales. Or, cette problématique est d'autant plus cruciale que l'ofloxacine se trouve majoritairement sous des formes ionisées (cationique, anionique et zwittérionique) sur la plage de pH étudiée. Le développement ou l'adaptation de méthodes plus robustes pour le calcul des énergies libres de solvatation et d'adsorption des espèces chargées constitue ainsi une perspective essentielle de ce travail.

Sur le plan de la modélisation du TCA, le choix délibéré d'un tissu faiblement fonctionnalisé (KIP1200) a permis de mettre en évidence, dans un premier temps, l'impact de la texture, de la morphologie et de la courbure des structures carbonées sur les interactions avec les différentes formes de l'ofloxacine. L'utilisation du champ de force EDIP, limité aux interactions carbone–carbone, a facilité l'analyse de ces effets structuraux en DM, tout en intégrant des charges ponctuelles effectives pour mimer l'influence globale des groupements de surface. Néanmoins, cette approche montre ses limites lorsqu'il s'agit de décrire finement l'adsorption à l'aide de simulations GCMC, en particulier en ce qui concerne la distribution réaliste des charges de surface et le calcul des potentiels chimiques en fonction de la concentration et de la température.

Afin de dépasser ces limitations, une perspective naturelle consiste à intégrer explicitement les hétéroatomes dans la reconstruction en 3D du TCA. La prise en compte des atomes d'oxygène et d'hydrogène, responsables de la formation de groupements de surface tels que les fonctions hydroxyle, époxy ou topsite, apparaît indispensable pour reproduire fidèlement les interactions en milieu aqueux. L'utilisation de champs de force réactifs de type ReaxFF, paramétrés à partir de calculs quantiques des surfaces d'énergie potentielle, permettrait de décrire simultanément les hybridations du carbone, la formation des groupements de surface et l'évolution dynamique des charges ponctuelles. Des travaux préliminaires en ce sens sont actuellement en cours, avec pour objectif la génération de modèles de carbone nanoporeux encore plus représentatifs des matériaux expérimentaux.

Enfin, des expériences de diffusion de neutrons réalisées à l'Institut Laue-Langevin ont été réalisées au cours de cette thèse de façon à identifier le rôle des différentes formes de l'ofloxacine et leur coexistence en solution, en présence ou non de TCA. Bien que ces mesures n'aient pas fourni la preuve de la formation d'auto-assemblage des molécules d'ofloxacine, les simulations comparant des modèles obtenus avec l'eau ou l'eau deutérée ont mis en évidence l'influence déterminante des liaisons hydrogène sur la formation de dimères. Ces résultats suggèrent que la structuration par l'eau peut masquer certains phénomènes et soulignent la nécessité d'intégrer plus systématiquement l'analyse des réseaux de liaisons hydrogène dans les études futures.

Cinquième partie

Annexes

Annexe A

Champ de force de l'ofloxacine

A.1 Paramètres de Lennard-Jones pour les formes d'ofloxacine

Les paramètres du champ de force pour les molécules d'ofloxacine dans les cas neutres et chargés ont été optimisés en utilisant la fonctionnelle GGA :BP86 et le sous-ensemble TZP. La structure calculée de l'ofloxacine a ensuite été utilisée pour générer le champ de force en utilisant LigPargen.

Les paramètres du champ de force non lié pour HQ^0, Q^-, H_2Q^+, $HQ^\pm$ sont rapportés dans le Tableaux A.1 à A.4.

Nous avons utilisé la même méthode pour optimiser les structures de ces quatre formes d'ofloxacine et calculer leurs surfaces et volumes COSMO-RS, illustrés dans les Figures A.1e à A.1h.

TABLEAU A.1 – Paramètres du champ de force de l'Ofloxacine neutre HQ^0 (TYPE1).

No.	Atom ID	Atom label	σ (Å)	ϵ (kJ/mol)	ϵ/k_B (K)	Charge (e)
1	H14	H0O_TYPE1	2.50	0.12552	15.09659	0.11240
2	H5	H0Z_TYPE1	2.50	0.12552	15.09659	0.10350
3	C5	C0A_TYPE1	3.50	0.33472	40.25756	-0.16640
4	H15	H1A_TYPE1	2.50	0.12552	15.09659	0.08450
5	H16	H19_TYPE1	2.50	0.12552	15.09659	0.08450
6	H6	H0W_TYPE1	2.50	0.12552	15.09659	0.10840
7	C11	C0V_TYPE1	3.50	0.27614	33.21249	0.08980
8	C13	C11_TYPE1	3.50	0.27614	33.21249	0.00350
9	N2	N0T_TYPE1	3.30	0.71128	85.54732	-0.70040
10	H11	H12_TYPE1	2.50	0.12552	15.09659	0.09640
11	F1	F0S_TYPE1	2.90	0.25104	30.19317	-0.09450
12	C2	C0B_TYPE1	3.50	0.33472	40.25756	0.13160
13	C1	C0M_TYPE1	3.55	0.29288	35.22537	0.22810
14	C18	C0G_TYPE1	3.50	0.27614	33.21249	-0.25910
15	C7	C0J_TYPE1	3.55	0.29288	35.22537	0.01300
16	O1	O0K_TYPE1	2.90	0.58576	70.45073	-0.28270
17	N1	N08_TYPE1	3.25	0.71128	85.54732	-0.50000
18	H19	H0N_TYPE1	2.50	0.12552	15.09659	0.11240
19	C15	C05_TYPE1	3.55	0.31798	38.24468	0.21810
20	O2	O01_TYPE1	3.12	0.71128	85.54732	-0.49280
21	C10	C0H_TYPE1	3.50	0.27614	33.21249	-0.01870
22	C17	C17_TYPE1	3.50	0.27614	33.21249	-0.04790
23	H2	H0Q_TYPE1	2.50	0.12552	15.09659	0.13620
24	H12	H07_TYPE1	2.42	0.12552	15.09659	0.20540
25	H8	H15_TYPE1	2.50	0.12552	15.09659	0.09650
26	H1	H0F_TYPE1	2.50	0.12552	15.09659	0.13120
27	H7	H0X_TYPE1	2.50	0.12552	15.09659	0.10840
28	H3	H0R_TYPE1	2.50	0.12552	15.09659	0.13620
29	C6	C03_TYPE1	3.55	0.31798	38.24468	-0.34720
30	C4	C0C_TYPE1	3.50	0.27614	33.21249	0.08070
31	C8	C06_TYPE1	3.55	0.29288	35.22537	0.44010
32	H4	H10_TYPE1	2.50	0.12552	15.09659	0.10350
33	C14	C0Y_TYPE1	3.50	0.27614	33.21249	0.00270
34	O4	O09_TYPE1	2.96	0.87864	105.67610	-0.39760
35	C16	C0D_TYPE1	3.55	0.31798	38.24468	-0.09900
36	H18	H00_TYPE1	0.00	0.00000	0.00000	0.43900
37	H20	H0P_TYPE1	2.50	0.12552	15.09659	0.11240
38	H10	H13_TYPE1	2.50	0.12552	15.09659	0.09640
39	C9	C02_TYPE1	3.55	0.29288	35.22537	0.51330
40	C3	C0E_TYPE1	3.55	0.29288	35.22537	0.04300
41	H13	H0I_TYPE1	2.42	0.12552	15.09659	0.20760
42	C12	C0U_TYPE1	3.50	0.27614	33.21249	0.08690
43	H9	H16_TYPE1	2.50	0.12552	15.09659	0.09650
44	O3	O04_TYPE1	2.96	0.87864	105.67610	-0.51310
45	H17	H18_TYPE1	2.50	0.12552	15.09659	0.08450
46	N3	N14_TYPE1	3.30	0.71128	85.54732	-0.58710
47	-	-	-	-	-	-

TABLEAU A.2 – Paramètres du champ de force de l'Ofloxacine déprotonée Q^- (TYPE2).

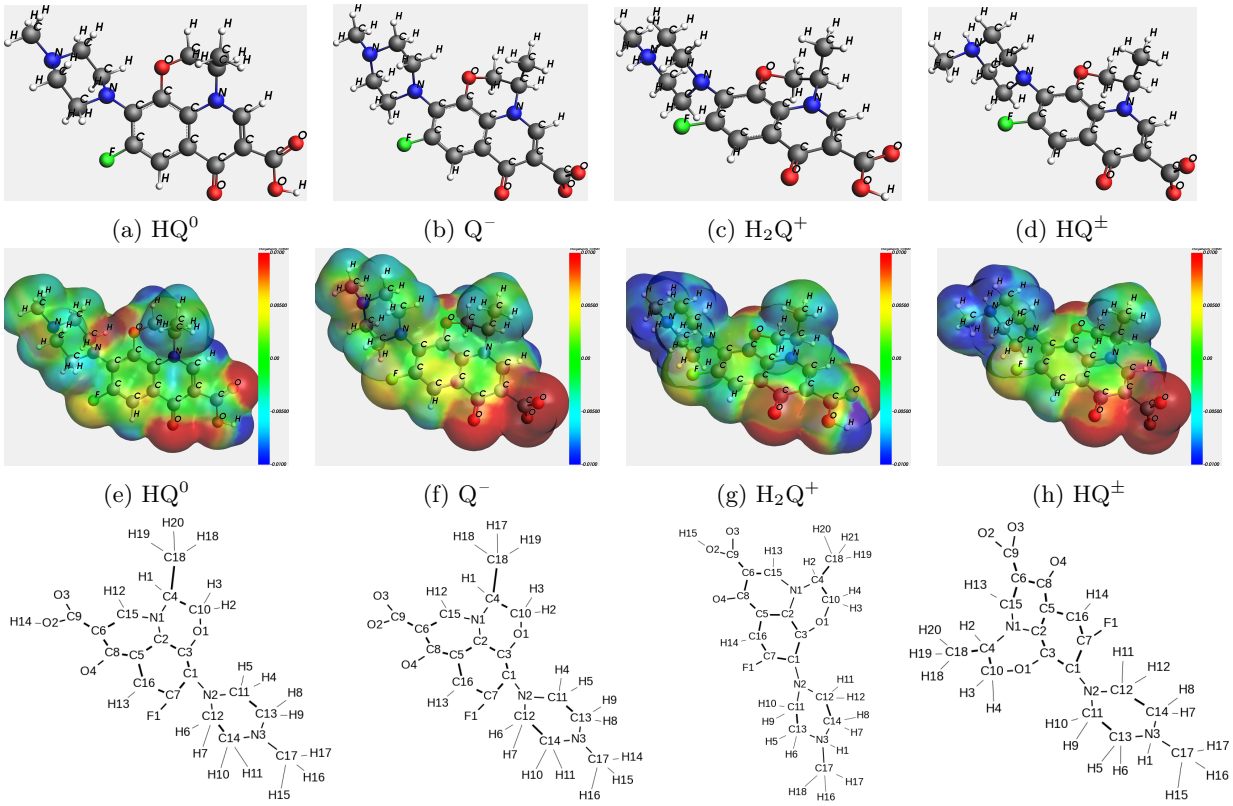
No.	Atom ID	Atom label	σ (Å)	ϵ (kJ/mol)	ϵ/k_B (K)	Charge (e)
1	C7	C01_TYPE2	3.55	0.29288	35.22563	-0.02080
2	H3	H0P_TYPE2	2.50	0.12552	15.09670	0.10230
3	O4	O0M_TYPE2	2.96	0.87864	105.67690	-0.38260
4	C1	C02_TYPE2	3.55	0.29288	35.22563	0.15740
5	C15	C0R_TYPE2	3.55	0.31798	38.24497	0.03510
6	H19	H14_TYPE2	2.50	0.12552	15.09670	0.08420
7	H17	H16_TYPE2	2.50	0.12552	15.09670	0.08420
8	H16	H18_TYPE2	2.50	0.12552	15.09670	0.06680
9	H12	H10_TYPE2	2.42	0.12552	15.09670	0.15470
10	H8	H0T_TYPE2	2.50	0.12552	15.09670	0.07830
11	H4	H0G_TYPE2	2.50	0.12552	15.09670	0.08860
12	C12	C0B_TYPE2	3.50	0.27614	33.21274	0.06640
13	C17	C11_TYPE2	3.50	0.27614	33.21274	-0.03860
14	H9	H0S_TYPE2	2.50	0.12552	15.09670	0.07830
15	F1	F00_TYPE2	2.90	0.25104	30.19340	-0.11410
16	C13	C0H_TYPE2	3.50	0.27614	33.21274	0.00420
17	C8	C0C_TYPE2	3.55	0.29288	35.22563	0.36750
18	C3	C04_TYPE2	3.55	0.29288	35.22563	0.02060
19	C9	C0X_TYPE2	3.55	0.29288	35.22563	0.49010
20	O1	O08_TYPE2	2.90	0.58576	70.45127	-0.26090
21	H18	H15_TYPE2	2.50	0.12552	15.09670	0.08420
22	H7	H0J_TYPE2	2.50	0.12552	15.09670	0.09060
23	C4	C0Q_TYPE2	3.50	0.27614	33.21274	0.08010
24	C18	C0Z_TYPE2	3.50	0.27614	33.21274	-0.22660
25	N3	N0U_TYPE2	3.30	0.71128	85.54796	-0.51730
26	H6	H0I_TYPE2	2.50	0.12552	15.09670	0.09060
27	C6	C0N_TYPE2	3.55	0.31798	38.24497	-0.18980
28	H10	H0W_TYPE2	2.50	0.12552	15.09670	0.07800
29	C5	C07_TYPE2	3.50	0.33472	40.25787	-0.16280
30	C14	C0K_TYPE2	3.50	0.27614	33.21274	0.00300
31	H11	H0V_TYPE2	2.50	0.12552	15.09670	0.07800
32	C11	C0A_TYPE2	3.50	0.27614	33.21274	0.06660
33	H1	H0Y_TYPE2	2.50	0.12552	15.09670	0.11170
34	H2	H0O_TYPE2	2.50	0.12552	15.09670	0.10230
35	H13	H06_TYPE2	2.42	0.12552	15.09670	0.17180
36	H14	H19_TYPE2	2.50	0.12552	15.09670	0.06680
37	C16	C03_TYPE2	3.55	0.31798	38.24497	-0.08120
38	C10	C0D_TYPE2	3.50	0.27614	33.21274	-0.00710
39	N2	N05_TYPE2	3.30	0.71128	85.54796	-0.57750
40	H5	H0F_TYPE2	2.50	0.12552	15.09670	0.08860
41	O2	O13_TYPE2	2.96	0.87864	105.67690	-0.58430
42	C2	C09_TYPE2	3.50	0.33472	40.25787	0.16380
43	N1	N0E_TYPE2	3.25	0.71128	85.54796	-0.47350
44	H15	H17_TYPE2	2.50	0.12552	15.09670	0.06680
45	O3	O12_TYPE2	2.96	0.87864	105.67690	-0.58430
-	-	-	-	-	-	
	-					
-	-	-	-	-	-	
	-					

TABLEAU A.3 – Paramètres du champ de force de l'Ofloxacine protonée H_2Q^+ (TYPE3).

No.	Atom ID	Atom label	σ (Å)	ϵ (kJ/mol)	ϵ/k_B (K)	Charge (e)
1	N3	N14_TYPE3	3.25	0.71128	85.54796	-0.17130
2	H10	H0X_TYPE3	2.50	0.12552	15.09670	0.12560
3	H4	H0R_TYPE3	2.50	0.12552	15.09670	0.12480
4	C14	C11_TYPE3	3.50	0.27614	33.21274	-0.08250
5	O3	O04_TYPE3	2.96	0.87864	105.67690	-0.42700
6	H20	H0P_TYPE3	2.50	0.12552	15.09670	0.10130
7	C18	C0G_TYPE3	3.50	0.27614	33.21274	-0.22880
8	H12	H10_TYPE3	2.50	0.12552	15.09670	0.12560
9	H14	H0I_TYPE3	2.42	0.12552	15.09670	0.19880
10	F1	F0S_TYPE3	2.90	0.25104	30.19340	-0.09360
11	H11	H0Z_TYPE3	2.50	0.12552	15.09670	0.12560
12	C11	C0U_TYPE3	3.50	0.27614	33.21274	-0.00180
13	C13	C0Y_TYPE3	3.50	0.27614	33.21274	-0.08850
14	N2	N0T_TYPE3	3.30	0.71128	85.54796	-0.48730
15	O1	O0K_TYPE3	2.90	0.58576	70.45127	-0.24800
16	C10	C0H_TYPE3	3.50	0.27614	33.21274	-0.01370
17	C1	C0M_TYPE3	3.55	0.29288	35.22563	0.04220
18	H9	H0W_TYPE3	2.50	0.12552	15.09670	0.12560
19	H17	H1B_TYPE3	2.50	0.12552	15.09670	0.13850
20	H1	H17_TYPE3	0.00	0.00000	0.00000	0.32570
21	H6	H12_TYPE3	2.50	0.12552	15.09670	0.14410
22	C9	C02_TYPE3	3.55	0.29288	35.22563	0.45070
23	H3	H0Q_TYPE3	2.50	0.12552	15.09670	0.12480
24	H16	H1A_TYPE3	2.50	0.12552	15.09670	0.13850
25	N1	N08_TYPE3	3.25	0.71128	85.54796	-0.44620
26	H15	H0O_TYPE3	2.50	0.12552	15.09670	0.10130
27	C8	C06_TYPE3	3.55	0.29288	35.22563	0.37840
28	H13	H07_TYPE3	2.42	0.12552	15.09670	0.19280
29	H7	H16_TYPE3	2.50	0.12552	15.09670	0.14420
30	H5	H13_TYPE3	2.50	0.12552	15.09670	0.14410
31	H8	H15_TYPE3	2.50	0.12552	15.09670	0.14420
32	H2	H0F_TYPE3	2.50	0.12552	15.09670	0.13060
33	H19	H00_TYPE3	0.00	0.00000	0.00000	0.39550
34	C3	C0E_TYPE3	3.55	0.29288	35.22563	0.11800
35	C4	C0C_TYPE3	3.50	0.27614	33.21274	0.07080
36	C15	C05_TYPE3	3.55	0.31798	38.24497	0.18460
37	C12	C0V_TYPE3	3.50	0.27614	33.21274	-0.00230
38	C7	C0J_TYPE3	3.55	0.29288	35.22563	0.03730
39	O2	O01_TYPE3	3.12	0.71128	85.54796	-0.42940
40	C6	C03_TYPE3	3.55	0.31798	38.24497	-0.28440
41	H21	H0N_TYPE3	2.50	0.12552	15.09670	0.10130
42	C17	C18_TYPE3	3.50	0.27614	33.21274	-0.15230
43	H18	H19_TYPE3	2.50	0.12552	15.09670	0.13850
44	C2	C0B_TYPE3	3.50	0.33472	40.25787	0.10590
45	O4	O09_TYPE3	2.96	0.87864	105.67690	-0.32070
46	C16	C0D_TYPE3	3.55	0.31798	38.24497	-0.09110
47	C5	C0A_TYPE3	3.50	0.33472	40.25787	-0.11050

TABLEAU A.4 – Paramètres du champ de force de l'Ofloxacine zwitterionique $HQ^{\pm}$ (TYPE4).

No.	Atom ID	Atom label	σ (Å)	ϵ (kJ/mol)	ϵ/k_B (K)	Charge (e)
1	H17	H1A_TYPE4	2.50	0.12552	15.09670	0.15520
2	C9	C0X_TYPE4	3.55	0.29288	35.22563	0.55390
3	C18	C0Z_TYPE4	3.50	0.27614	33.21274	-0.25630
4	H10	H0I_TYPE4	2.50	0.12552	15.09670	0.14230
5	H19	H16_TYPE4	2.50	0.12552	15.09670	0.10530
6	O1	O08_TYPE4	2.90	0.58576	70.45127	-0.29980
7	H7	H0T_TYPE4	2.50	0.12552	15.09670	0.15660
8	C3	C04_TYPE4	3.55	0.29288	35.22563	0.09820
9	C16	C03_TYPE4	3.55	0.31798	38.24497	-0.08180
10	C15	C0R_TYPE4	3.55	0.31798	38.24497	0.03670
11	H9	H0J_TYPE4	2.50	0.12552	15.09670	0.14230
12	C8	C0C_TYPE4	3.55	0.29288	35.22563	0.41510
13	F1	F00_TYPE4	2.90	0.25104	30.19340	-0.15070
14	H1	H11_TYPE4	0.00	0.00000	0.00000	0.35730
15	C2	C09_TYPE4	3.50	0.33472	40.25787	0.17730
16	C17	C12_TYPE4	3.50	0.27614	33.21274	-0.17890
17	C13	C0K_TYPE4	3.50	0.27614	33.21274	-0.09830
18	H3	H0O_TYPE4	2.50	0.12552	15.09670	0.12270
19	H6	H0W_TYPE4	2.50	0.12552	15.09670	0.15620
20	H11	H0G_TYPE4	2.50	0.12552	15.09670	0.14240
21	H4	H0P_TYPE4	2.50	0.12552	15.09670	0.12270
22	C1	C02_TYPE4	3.55	0.29288	35.22563	0.02610
23	C12	C0A_TYPE4	3.50	0.27614	33.21274	-0.00950
24	C6	C0N_TYPE4	3.55	0.31798	38.24497	-0.20670
25	H14	H06_TYPE4	2.42	0.12552	15.09670	0.21420
26	H8	H0S_TYPE4	2.50	0.12552	15.09670	0.15660
27	H5	H0V_TYPE4	2.50	0.12552	15.09670	0.15620
28	C5	C07_TYPE4	3.50	0.33472	40.25787	-0.16120
29	C4	C0Q_TYPE4	3.50	0.27614	33.21274	0.09100
30	H2	H0Y_TYPE4	2.50	0.12552	15.09670	0.14040
31	H15	H18_TYPE4	2.50	0.12552	15.09670	0.15520
32	H13	H10_TYPE4	2.42	0.12552	15.09670	0.18730
33	N2	N05_TYPE4	3.30	0.71128	85.54796	-0.51830
34	H20	H15_TYPE4	2.50	0.12552	15.09670	0.10530
35	C11	C0B_TYPE4	3.50	0.27614	33.21274	-0.00970
36	O4	O0M_TYPE4	2.96	0.87864	105.67690	-0.40490
37	C7	C01_TYPE4	3.55	0.29288	35.22563	-0.01820
38	O3	O13_TYPE4	2.96	0.87864	105.67690	-0.65050
39	H18	H17_TYPE4	2.50	0.12552	15.09670	0.10530
40	N1	N0E_TYPE4	3.25	0.71128	85.54796	-0.52550
41	H16	H19_TYPE4	2.50	0.12552	15.09670	0.15520
42	C14	C0H_TYPE4	3.50	0.27614	33.21274	-0.09420
43	C10	C0D_TYPE4	3.50	0.27614	33.21274	-0.01870
44	N3	N0U_TYPE4	3.25	0.71128	85.54796	-0.18560
45	H12	H0F_TYPE4	2.50	0.12552	15.09670	0.14240
46	O2	O14_TYPE4	2.96	0.87864	105.67690	-0.65050
-	-	-	-	-	-	
	-					



(a) HQ^0 (b) Q^- (c) H_2Q^+ (d) $HQ^\pm$

(e) HQ^0 (f) Q^- (g) H_2Q^+ (h) $HQ^\pm$

(i) HQ^0 (j) Q^- (k) H_2Q^+ (l) $HQ^\pm$

FIGURE A.1 – Vues 3D de la molécule d'ofloxacine : types d'atomes dans la première ligne ((a), (b), (c) et (d)) ; surfaces COSMO-RS dans la deuxième ligne ((e), (f), (g) et (h)) ; et identifiants atomiques pour la simulation MD dans la troisième ligne ((i), (j), (k) et (l)).

Annexe B

Paramètres de Lennard-Jones pour l'atome de carbone

B.1 Paramètres de Lennard-Jones pour le carbone désordonné

Pour les feuilles de carbone hautement déformées, la valeur de $\epsilon_{\text{C-C}}/k_B = 36.5$ K est quelque peu supérieure à celle du potentiel en graphite ($\epsilon_{\text{C-C}}/k_B = 28$ K) en raison de l'effet de la courbure [252] (Tableau B.1). Les paramètres potentiels de Lennard-Jones des carbones désordonnés sont présentés dans (Tableau B.1).

Tableau B.1 – Paramètres de Lennard-Jones pour le carbone désordonné

Atome	$\boldsymbol{\sigma}$ **(Å)**	$\boldsymbol{\epsilon}$ **(kJ/mol)**	$\boldsymbol{\epsilon}/k_B$ **(K)**	**Charge (e)**
Carbon	3.4	0.3035	36.25	0.0000

B.2 Paramètres de Lennard-Jones pour le graphène palette

Il a été montré que la courbure des surfaces de carbone améliore la force potentielle d'interaction du carbone désordonné par rapport à celle du graphite planaire [242, 243]. Les paramètres potentiels de Lennard-Jones du graphène palette sont présentés dans Tableau B.2.

Tableau B.2 – Paramètres de potentiel de Lennard-Jones et charges partielles de l'atome carbone (atomes de carbone du graphite pour les simulations moléculaires).

Atome	$\boldsymbol{\sigma}$ **(Å)**	$\boldsymbol{\epsilon}$ **(kJ/mol)**	$\boldsymbol{\epsilon}/k_B$ **(K)**	**Charge (e)**
Carbon	3.4	0.2328	28	0.0000

Pour le graphène palette et le carbone nanotube à paroi unique, les paramètres de Lennard-Jones sont égaux à $\sigma_{\text{C-C}}$= 3.4 Å et $\epsilon_{\text{textC}-\text{C}}/k_B$=28 K =0.2328 kJ/mol [416, 489, 490] (Tableau B.2).

Annexe C

Paramètres de Lennard-Jones des modèles d'eau utilisés

C.1 Paramètres de Lennard-Jones pour les modèles d'eau à 3-site et à 4-site

Les paramètres flexibles SPC/E, mSPC/Fw et TIP4P/2005f sont présentés dans cette sous-section. Le SPC/E et le mSPC/Fw sont des modèles à 3 sites, qui sont efficaces sur le plan computationnel pour les grands systèmes incorporant respectivement des énergies de liaison harmoniques et anharmoniques. Le TIP4P/2005f est un modèle d'eau à 4 sites qui est fréquemment utilisé dans les simulations MD avec une énergie de liaison anharmonique, nécessitant plus de ressources informatiques, et les simulations impliquant le TIP4P/2005f nécessitent des temps de calcul plus longs que celles avec des modèles d'eau à 3 sites.

C.1.1 Paramètres de Lennard-Jones pour les modèles d'eau à 3-site

C.1.2 Paramètres de Lennard-Jones pour le modèle d'eau SPC/E

Les paramètres potentiels de Lennard-Jones et les charges partielles du modèle SPC/E [36] sont rapportés dans le Tableau C.1.

Tableau C.1 – Paramètres potentiels de Lennard-Jones et charges partielles de SPC/E [36].

Eau (H_2O)		σ **(Å)**	ϵ (kJ.mol^{-1})	ϵ/k_B **(K)**	**Charge** (e)
Oxygène	O	3.1655	0.6503	78.2131	−0.8476
Hydrogène	H	0	0	0	+0.4238

Nous notons que le modèle SPC/E dans le présent travail est un modèle SPC/E flexible prenant en compte les énergies de liaison (k_i^{bonds}=4331.5300 kJ.mol^{-1}, r_0=1.0000 Å) et d'angle (k_i^{angles}=317.5700 kJ.mol^{-1} and θ_0=109.47°) lors des simulations MD (https://github.com/paduagroup/fftool/blob/master/examples/spce.ff).

C.1.3 Paramètres de Lennard-Jones pour le modèle d'eau TIP3P/Fw

Nous notons que le modèle TIP3P/Fw dans le présent travail est un modèle TIP3P/Fw flexible prenant en compte les énergies de liaison (k_i^{bonds}=2215.766904 kJ.mol^{-1}, r_0=0.96 Å) et d'angle (k_i^{angles}=142.438004 kJ.mol^{-1} and θ_0=104.5 °) lors des simulations MD ([37]).

TABLEAU C.2 – Paramètres potentiels de Lennard-Jones et charges partielles de TIP3P/Fw [37].

Eau (H_2O)		**σ (Å)**	**ϵ (kJ.mol^{-1})**	**ϵ/k_B (K)**	**Charge (e)**
Oxygène	O	3.1506	0.63680	76.5894	−0.834
Hydrogène	H	0	0	0	+0.417

C.1.4 Paramètres de Lennard-Jones pour le modèle d'eau OPC3

TABLEAU C.3 – Paramètres potentiels de Lennard-Jones et charges partielles de OPC3 [38].

Eau (H_2O)		**σ (Å)**	**ϵ (kJ.mol^{-1})**	**ϵ/k_B (K)**	**Charge (e)**
Oxygène	O	3.17427	0.68369	82.2290	−0.8952
Hydrogène	H	0	0	0	+0.4476

Nous notons que le modèle OPC3 dans le présent travail est un modèle OPC3 flexible prenant en compte les énergies de liaison (k_i^{bonds}=4331.53 kJ.mol^{-1}, r_0=0.9789 Å) et d'angle (k_i^{angles}=317.57 kJ.mol^{-1} and θ_0=109.47°) lors des simulations MD (https://github.com/paduagroup/fftool/blob/master/examples/opc3.ff).

C.1.5 Paramètres de Lennard-Jones pour le modèle d'eau mSPC/Fw

Les paramètres potentiels de Lennard-Jones et les charges partielles du modèle mSPC/Fw [39] sont rapportés dans le Tableau C.4.

TABLEAU C.4 – Paramètres potentiels de Lennard-Jones et charges partielles de mSPC/Fw [39]

Eau (H_2O)		**σ (Å)**	**ϵ (kJ.mol^{-1})**	**ϵ/k_B (K)**	**Charge (e)**
Oxygène	O	3.554	0.650299	78.2497	−0.82
Hydrogène	H	0	0	0	+0.41

Dans le modèle mSPC/Fw contrairement au modèle SPC/E, l'énergie de liaison est anharmonique et peut être indiquée par le potentiel de Morse ($U_{bond}(r) = \sum_{bonds} D_{0,i}^{bond}\left[e^{-2\alpha_i^{bond}(r-r_0)} - 2e^{-\alpha_i^{bond}(r-r_0)}\right]$). Les paramètres d'énergie de la liaison sont $D0_i^{bond}$=492.2681 kJ.mol^{-1}, α_i^{bonds}=2.1578 1/Å, r_0=1.012 Å. L'énergie angulaire est harmonique comme SPC/E ($U_{angle}(r) = \sum_{angles} k_i^{angles}(\theta_i - \theta_0)^2$). Les paramètres de l'énergie angulaire sont k_i^{angles}=424.1496 kJ.mol^{-1}/rad^2 et θ_0=113.24°.

C.1.6 Paramètres de Lennard-Jones pour les modèles d'eau à 4-site

C.1.7 Paramètres de Lennard-Jones pour le modèle d'eau OPC

TABLEAU C.5 – Paramètres potentiels de Lennard-Jones et charges partielles de OPC [40].

Eau (H_2O)		**σ (Å)**	**ϵ (kJ.mol^{-1})**	**ϵ/k_B (K)**	**Charge (e)**
Oxygène	O†	3.16655	0.89036	107.0857	−1.3582
Hydrogène	H	0	0	0	+0.6791

†La charge ponctuelle de l'atome d'oxygène est décalée en atome fictif à 0.1594 Å.

Nous notons que le modèle OPC dans le présent travail est un modèle OPC flexible prenant en compte les énergies de liaison (k_i^{bonds}=4331.53 kJ.mol^{-1}, r_0=0.8724 Å) et d'angle (k_i^{angles}=317.57 kJ.mol^{-1} et θ_0=103.6 °) lors des simulations MD (https://github.com/paduagroup/fftool/blob/master/examples/opc.ff).

C.1.8 Paramètres de Lennard-Jones pour le modèle d'eau TIP4P

TABLEAU C.6 – Paramètres potentiels de Lennard-Jones et charges partielles de TIP4P [41].

Eau (H_2O)		**σ (Å)**	**ϵ (kJ.mol^{-1})**	**ϵ/k_B (K)**	**Charge (e)**
Oxygène	O†	3.1536	0.64852	77.9990	−1.04
Hydrogène	H	0	0	0	+0.52

†La charge ponctuelle de l'atome d'oxygène est décalée en atome fictif à 0.15 Å.

Nous notons que le modèle TIP4P dans le présent travail est un modèle TIP4P flexible prenant en compte les énergies de liaison (k_i^{bonds}=4331.53 kJ.mol^{-1}, r_0=0.9572 Å) et d'angle (k_i^{angles}=317.57 kJ.mol^{-1} et θ_0=104.52 °) lors des simulations MD (https://github.com/paduagroup/fftool/blob/master/examples/tip4p.ff).

C.1.9 Paramètres de Lennard-Jones pour le modèle d'eau TIP4P-Ew

TABLEAU C.7 – Paramètres potentiels de Lennard-Jones et charges partielles de TIP4P-Ew [42].

Eau (H_2O)		**σ (Å)**	**ϵ (kJ.mol^{-1})**	**ϵ/k_B (K)**	**Charge (e)**
Oxygène	O†	3.16435	0.680946	81.8989	−1.04844
Hydrogène	H	0	0	0	+0.52422

†La charge ponctuelle de l'atome d'oxygène est décalée en atome fictif à 0.1594 Å.

Nous notons que le modèle TIP4P-Ew dans le présent travail est un modèle TIP4P-Ew flexible prenant en compte les énergies de liaison (k_i^{bonds}=4331.53 kJ.mol^{-1}, r_0=0.9572 Å) et d'angle (k_i^{angles}=317.57 kJ.mol^{-1} et θ_0=104.52 °) lors des simulations MD (https://github.com/paduagroup/fftool/blob/master/examples/tip4pew.ff).

C.1.10 Paramètres de Lennard-Jones pour le modèle d'eau TIP4P/2005f

Les paramètres potentiels de Lennard-Jones et les charges partielles de TIP4P/2005f [43] sont rapportés dans Tableau C.8. Le modèle d'eau TIP4P/2005f, comme mSPC/Fw, est flexible et présente également un étirement anharmonique au niveau de la liaison OH (potentiel de Morse). Nous prenons en compte l'énergie de la liaison ($D0_i^{bonds}$ = 432.5809 kJ.mol^{-1}, α_i^{bonds} = 2.287 1/Å, r_0 = 0.9419 Å, et O − M = 0.15555 Å) et l'énergie angulaire (k_i^{angles} = 367.810 kJ.mol^{-1}/rad^2, θ_0 = 107.4°, et ϕ_0 = 53.7°) lors des simulations MD.

TABLEAU C.8 – Paramètres potentiels de Lennard-Jones et charges partielles de TIP4P/2005f [43]

Eau (H_2O)		**σ (Å)**	**ϵ (kJ.mol^{-1})**	**ϵ/k_B (K)**	**Charge (e)**
Oxygène	O†	3.1644	0.774906	93.2436	−1.1128
Hydrogène	H	0	0	0	+0.5564

†La charge ponctuelle de l'atome d'oxygène est décalée en atome fictif à 0.15555 Å.

Annexe D

Paramètres Lennard-Jones des contre-ions

D.1 Introduction

La présence de différentes formes d'ofloxacine dans la boîte de simulation, comme décrit et détaillé dans l'article, ainsi que la charge de surface du matériau carboné, nécessite l'utilisation de contre-ions pour maintenir la neutralité de la charge. Pour répondre à cette exigence pour les simulations MD, nous avons introduit des cations (Na^+) et des anions (Cl^-) de sorte que la charge en points totale de chaque boîte de simulation était nulle ou très proche de zéro.

D.1.1 Paramètres de Lennard-Jones pour le Na^+

Les paramètres de Lennard-Jones et Coulombic utilisés pour Na^+ sont résumés dans le Tableau D.1

Tableau D.1 – Paramètres potentiels de Lennard-Jones et charges partielles de Na^+.

Nom de cation	$\boldsymbol{\sigma}$ **(Å)**	$\boldsymbol{\epsilon}$ **(kJ.mol^{-1})**	$\boldsymbol{\epsilon}/k_B$ **(K)**	**Charge (e)**
Na^+	3.33	0.01160	1.39524	+1

Les valeurs dans Tableau D.1 ont été prises de https://github.com/paduagroup/fftool/blob/master/examples/oplsaa.ff.

D.1.2 Paramètres de Lennard-Jones pour le Cl^-

Les paramètres de Lennard-Jones et de Coulomb utilisés pour Cl^- sont résumés dans Tableau D.2.

Tableau D.2 – Paramètres potentiels de Lennard-Jones et charges partielles de Cl^-.

Nom d'anion	$\boldsymbol{\sigma}$ **(Å)**	$\boldsymbol{\epsilon}$ **(kJ.mol^{-1})**	$\boldsymbol{\epsilon}/k_B$ **(K)**	**Charge (e)**
Cl^-	4.417	0.49283	59.27712	-1

Les valeurs dans Tableau D.2 ont été prises de https://github.com/paduagroup/fftool/blob/master/examples/oplsaa.ff.

Annexe E

Champ de forces réactifs

Les potentiels réactifs permettent de modéliser de manière réaliste la formation et la rupture des liaisons chimiques, ainsi que la redistribution dynamique des charges atomiques au cours des interactions. Contrairement aux potentiels classiques, qui supposent une topologie de liaison fixe, ils intègrent explicitement la réactivité chimique et peuvent donc décrire des processus tels que les réactions, les réarrangements structuraux ou les changements d'hybridation. Leur conception vise à fournir un cadre suffisamment général pour être applicable à un large éventail de matériaux et de conditions physico-chimiques. Parmi ces potentiels on peut citer EDIP et ReaxFF.

E.1 EDIP

Le Environment-Dependent Interatomic Potential (EDIP) est défini par l'Équation (E.1). Ce potentiel comporte une contribution à deux corps U_2, une contribution à trois corps U_3 décrivant les interactions angulaires, ainsi qu'un terme dépendant de la coordination Z_i.

$$U_i = \sum_j U_2(r_{ij}, Z_i) + \sum_{j<k} U_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}, Z_i) \tag{E.1}$$

Les grandeurs r_{ij}, r_{ik} et θ_{ijk} représentent respectivement la distance entre les atomes i et j, la distance entre i et k, ainsi que l'angle formé par les atomes i-j-k.

E.1.1 Énergie à deux corps

La contribution à deux corps U_2 est un potentiel de paire à courte portée, défini par l'Équation (E.2) :

$$U_2(r, Z) = \varepsilon \left[\left(\frac{B}{r}\right)^4 - \exp\{(-\beta \times Z^2)\} \right] \times \exp\left\{ \left(\frac{\sigma}{r - a - a' \times Z} \right) \right\} \tag{E.2}$$

Le terme exponentiel en $-\beta\times Z^2$ modélise l'ordre de liaison. Les paramètres ε, B, β, σ, a et a$'$ sont constants et propres aux interactions à deux corps. Pour r$>$ a+a$'$Z, la contribution U_2 devient nulle.

E.1.2 Énergie à trois corps

L'énergie à trois corps U3 combine des facteurs radiaux et angulaires, comme exprimé dans Équation (E.3) :

$$U_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}, Z_i) = \lambda(Z_i) \times g(r_{ij}, Z_i) \times g(r_{ik}, Z_i) \times h(\theta_{ijk}, Z_i) \tag{E.3}$$

Pour des distances r_{ij} et r_{ik} inférieures au seuil d'interaction, les trois fonctions intervenant dans U_3 sont :

$$\lambda(Z) = \lambda_0 \exp\left[-\lambda' \left(Z - Z_0\right)^2\right] \tag{E.4}$$

$$g(r, Z) = \exp\left[\gamma / \left(r - a - a' Z\right)\right] \tag{E.5}$$

$$h(\theta, Z) = 1 - \exp\left(-q[\cos\theta + \tau(Z)]^2\right) \tag{E.6}$$

$$\tau(Z) = 1 - \frac{Z}{12} \tanh\left[t_1 \left(Z - t_2\right)\right] \tag{E.7}$$

Les fonctions λ(Z), g(r, Z) et h(θ, Z) contrôlent respectivement l'intensité de l'interaction à trois corps, la contribution radiale et la contribution angulaire.

La fonction g(r, Z) devient nulle pour r> a+a′Z. Les constantes λ_0, λ', Z_0, γ, q, t_1 et t_2 sont données dans la Tableau E.1. La fonction τ(Z) fixe l'angle d'équilibre.

E.1.3 Coordination Z_i

La coordination d'un atome i est donnée par la Équation (E.8) :

$$Z_\mathrm{i} = z_\mathrm{i} + \pi_3(z_\mathrm{i}) \times X_\mathrm{i}^\mathrm{dih} + \pi_3(z_\mathrm{i}) \times X_\mathrm{i}^\mathrm{rep3} + \pi_2(z_\mathrm{i}) \times X_\mathrm{i}^\mathrm{rep2} \tag{E.8}$$

où

$$z_i = \sum_{j \neq i} f\left(r_\mathrm{ij}\right) \tag{E.9}$$

La fonction de coupure f(r_ij) évalue la contribution du voisin j à la coordination de l'atome i :

$$f(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & \text{si} \quad r_{ij} \leqslant f_\mathrm{low} \\ \exp\left(\frac{\alpha}{1-\rho^3}\right) & \text{si} \quad f_\mathrm{low} < r_{ij} < f_\mathrm{high} \quad \text{où} \quad \rho = \frac{f_\mathrm{high} - f_\mathrm{low}}{r_{ij} - f_\mathrm{low}} \\ 0 & \text{si} \quad r_{ij} \geqslant f_{high} \end{cases} \tag{E.10}$$

Ainsi, un voisin situé à $r_{ij} < f_\mathrm{low}$ est pleinement pris en compte, tandis que ceux entre f_low et f_low ne contribuent que partiellement. Les voisins plus éloignés ne sont pas pris en compte dans la coordination.

— π_2 : fonctions de commutation de deux corps du champ de force EDIP.
— π_3 : fonctions de commutation de trois corps du champ de force EDIP.
— Xi^dih : fonction décrivant la rotation dièdre du champ de force EDIP.
— $\mathrm{Xi}^\mathrm{rep3}$: répulsion sur un site triple du champ de force EDIP.
— $X_\mathrm{i}^\mathrm{rep2}$: répulsion sur un site double du champ de force EDIP.

Les termes X_i rendent compte de la rotation dièdre, des répulsions sur sites triples et doubles. Ils sont exprimés par les relations :

$$X_i^\mathrm{dih} = Z_\mathrm{dih} \sum \pi_3\left(z_j\right) \left(\hat{\mathbf{R}}jm \cdot \hat{\mathbf{R}}ik \times \hat{\mathbf{R}}il\right)^2 Cijklm^\mathrm{dih} \tag{E.11}$$

$$X_i^\mathrm{rep3} = Z_\mathrm{rep} \sum \pi\left(z_j\right) \left(\hat{\mathbf{R}}ij \cdot \hat{\mathbf{R}}ik \times \hat{\mathbf{R}}il\right)^2 Cijkl^\mathrm{rep3} \tag{E.12}$$

$$X_i^\mathrm{rep2} = Z_\mathrm{rep} \sum \pi\left(z_j\right) \left[1 - \left(\hat{\mathbf{R}}ij \cdot \hat{\mathbf{R}}ik\right)^2\right] C_{ijk}^\mathrm{rep2} \tag{E.13}$$

Les indices j, k, l désignent les voisins de i ; m désigne un voisin de j. Les fonctions de coupure π sont définies par :

$$\pi_\xi(z) = \begin{cases} \left[(z-\xi)^2 - 1\right] & \text{si } |z-\xi| < 1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}. \tag{E.14}$$

$$\pi(z) = \begin{cases} \pi_3(z) & \text{si } z > 3 \\ 1 & \text{sinon} \end{cases} \tag{E.15}$$

Les fonctions de coupure C sont données par :

$$C^{\text{dih}}_{ijklm} = p\left(R_{ij}\right) p\left(R_{ik}\right) p\left(R_{il}\right) p\left(R_{jm}\right) \tag{E.16}$$

$$C^{\text{rep3}}_{ijkl} = \left(R_{ij} - c_0\right)^2 \left[1 - p\left(R_{ij}\right)\right] p\left(R_{ik}\right) p\left(R_{il}\right) \tag{E.17}$$

$$C^{\text{rep2}}_{ijk} = \left(R_{ij} - c_0\right)^2 \left[1 - p\left(R_{ij}\right)\right] p\left(R_{ik}\right) \tag{E.18}$$

La fonction p(R) correspond à la même expression que f(r) dans la Équation (E.10), mais utilise des bornes p_{low} et p_{high}.

Les paramètres f_{low}, f_{high}, p_{low}, p_{high}, c_0, α, Z_{dih} et Z_{rep} sont regroupés dans la Tableau E.1.

Deux corps	$\varepsilon = 20.09$ eV	$B = 0.9538$ Å	$\beta = 0.0490$
	$\sigma = 1.257$ Å	$a = 1.892$ Å	$a' = 0.170$ Å
Trois corps	$Z_0 = 3.615$	$\lambda_0 = 19.86$ eV	$\lambda' = 0.30$
	$\gamma = 1.354$ Å	$q = 3.5$	
Coordination	$f_{\text{low}} = 1.547$ Å	$f_{\text{high}} = 2.27$ Å	$\alpha = 1.544$
	$p_{\text{low}} = 1.481$ Å	$p_{\text{high}} = 2.0$ Å	
	$Z_{\text{dih}} = 0.30$ eV	$Z_{\text{rep}} = 0.06$ eV	$c_0 = 3.2$ Å

TABLEAU E.1 – Paramètres du potentiel EDIP adaptés aux données ab initio [285, 396].

E.2 ReaxFF

L'énergie potentielle ReaxFF est décomposée en une somme de termes : des énergies non liées qui représentent les interactions entre atomes non liés (interactions de Van der Waals , Coulomb), des énergies liées qui maintiennent la géométrie covalente du système (E_{coord}, E_{over}, etc.) et des énergies spécifiques au système C-H-O (E_{lp}, E_{pen}, etc.).

$$\begin{aligned} E_{\text{ReaxFF}} = & \overbrace{E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{Coul}}}^{\text{Énergies non liées}} + \\ & \overbrace{E_{\text{Bond}} + \underbrace{E_{\text{coord}}}_{E_{\text{over}}+E_{\text{under}}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{Torsion}}}^{\text{Énergies liées}} + \\ & \overbrace{E_{\text{lp}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{C2}} + E_{\text{triple}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{H-bond}}}^{E_{\text{système C-H-O}}} \end{aligned} \tag{E.19}$$

— **Énergies non liées** : Ces interactions sont considérées uniquement entre les paires d'atomes non liés. Elles sont décrites par des fonctions prenant en compte à la fois les répulsions à courte distance et les attractions à longue distance. Ces énergies incluent l'énergie de Van der Waals , obtenue à partir d'un potentiel corrigé, et l'énergie de Coulomb.
— **Énergies liées** : Ce sont des énergies à un, deux, trois et quatre corps. On y trouve :
  — E_{Bond} : calculée à partir des ordres de liaison BO_{ij} atomiques dépendant des distances interatomiques

- E_{coord} : impose une pénalité selon la coordination de l'atome considéré. Si Δ_i (la coordination) est positive, elle fait intervenir E_{over} pour éviter la surcoordination ; si Δ_i est négative, elle donne E_{under} pour éviter la sous-coordination
- E_{angle} : contribue à stabiliser l'angle formé par trois atomes *i-j-k*
- E_{Torsion} : sert à forcer la planéité des cycles aromatiques.

— **Énergies spécifiques au système C-H-O** :

- E_{lp} : énergie de paire isolée permettant la rupture de paires isolées autour d'un atome
- E_{pen} : énergie stabilisant un système constitué de deux doubles liaisons partageant un atome dans un angle de valence, comme dans la molécule d'allène
- E_{coa} : stabilise la triple liaison dans la molécule de monoxyde de carbone, la rendant à la fois stable et inerte
- E_{C2} : évite la formation de la triple liaison carbone-carbone, car les électrons des radicaux autour de cette triple liaison C-C déstabilisent sa formation
- E_{triple} : stabilise la conjugaison de trois corps et leurs combinaisons
- E_{conj} : énergie pour l'effet de conjugaison de quatre corps sur les molécules aromatiques
- $E_{\text{H-bond}}$: stabilise les liaisons formées par l'atome d'hydrogène avec deux autres atomes.

E.2.1 Énergies non liées

Van der Waals

L'énergie de Van der Waals est donnée par :

$$E_{VdWaals} = Tap.D_{ij}\left\{\exp\left[\alpha_{ij}\left(1-\frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdw}}\right)\right]-2.\exp\left[\frac{1}{2}\alpha_{ij}\left(1-\frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdw}}\right)\right]\right\} \tag{E.20}$$

La fonction Taper est une correction utilisée pour éviter la discontinuité de l'énergie lorsque les espèces chargées se déplacent à partir du rayon de coupure. C'est un polynôme d'ordre 7 qui dépend de la distance. Elle est choisie de telle sorte que les dérivées première, deuxième et troisième ($1^{\text{ère}}$, $2^{\text{ème}}$ et $3^{\text{ème}}$) soient nulles à la limite de la coupure. Les paramètres D_{ij}, α_{ij}, r_{vdw} et r_{ij} correspondent respectivement à la profondeur du puits de potentiel, au facteur de forme qui contrôle la largeur du potentiel, au rayon de Van der Waals et à la distance entre l'atome i et j.

Tableau E.2 – Tableau des paramètres et de la fonction de l'énergie de **Van der Waals **

coefficients	Définition	unité
D_{ij}	Profondeur du puits de potentiel	ev
α_{ij}	facteur de forme (contrôle la largeur du potentiel)	$Å^{-1}$
r_{ij}	Distance entre l'atome i et j	Å
r_{vdw}	Rayon de Van der Waals	Å
Tap	Correction pour éviter la discontinuité d'énergie à partir de R_{cut}	-
R_{cut}	Rayon supérieur de Taper	Å
P_{vdw1}	Paramètre de Van der Waals	-

.

Énergie de Coulomb

Les interactions de Coulomb sont prises entre toutes les paires d'atomes. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$E_{Coulomb} = Tap.C.\frac{q_i q_j}{\left[r_{ij}^3+(\frac{1}{\gamma_{ij}})^3\right]^{\frac{1}{3}}} \tag{E.21}$$

C : est la constante diélectrique, q_i : la charge de l'atome i, Tap : est la correction Taper, r_{ij} : est la distance entre l'atome i et j, et γ_{ij} : paramètre d'écrantage. La fonction Taper est donnée par l'équation suivante :

$$Tap = Tap_7 r_{ij}^7 + Tap_6 r_{ij}^6 + Tap_5 r_{ij}^5 + Tap_4 r_{ij}^4 + Tap_3 r_{ij}^3 + Tap_2 r_{ij}^2 + Tap_1 r_{ij}^1 + Tap_0 r_{ij}^0 \tag{E.22}$$

$Tap_7 = \frac{20}{R_{cut}^7}$, $Tap_6 = \frac{-70}{R_{cut}^6}$, $Tap_5 = \frac{84}{R_{cut}^5}$, $Tap_4 = \frac{-35}{R_{cut}^4}$, $Tap_3 = 0$, $Tap_2 = 0$, $Tap_1 = 0$, $Tap_0 = 1$

avec

$$f_{13}(r_{ij}) = \left[r_{ij}^{P_{vdw1}} + \left(\frac{1}{\gamma_\omega} \right)^{P_{vdw1}} \right]^{\frac{1}{P_{vdw1}}} \tag{E.23}$$

De ce fait, les coefficients D_{ij} et α_{ij} sont données par :

$$D_{ij} = (D_i D_j)^{\frac{1}{2}} \tag{E.24}$$

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{2} (\alpha_i + \alpha_j) \tag{E.25}$$

Tableau E.3 – Tableau des paramètres des énergies non liées de **Van der Waals ** et Coulombienne

	α	r_{vdw}	R_{cut}	P_{vdw1}	$\gamma(w)$	η	χ	γ_{ij}	D_{ij}
C	9.7602	1.9133	10.0000	1.5591	2.1346	7.0000	5.8678	0.9000	-
H	9.3557	1.5904	10.0000	1.5591	5.0518	7.4366	5.3200	0.7625	-
O	10.2127	1.9236	10.0000	1.5591	7.7719	8.9989	8.5000	1.0503	-
C-H	-	-	-	-	-	-	-	-	9.8442
H-O	-	-	-	-	-	-	-	-	10.3247
C-O	-	-	-	-	-	-	-	-	9.8442

.

E.2.2 Énergies liées

Énergie de liaison

L'énergie de liaison est donnée par l'équation suivante :

$$E_{\text{bond}} = -D_e^\sigma \cdot \text{BO}_{ij}^\sigma \cdot \exp\left[P_{\text{be},1} \left(1 - (\text{BO}_{ij}^\sigma)^{P_{\text{be},2}} \right) \right] - D_e^\pi \cdot \text{BO}_{ij}^\pi + D_e^{\pi\pi} \cdot \text{BO}_{ij}^{\pi\pi} \tag{E.26}$$

Notations :

— BO_{ij}^σ : ordre de liaison σ corrigé
— BO_{ij}^π : ordre de liaison π corrigé
— $\text{BO}_{ij}^{\pi\pi}$: ordre de liaison π double corrigé
— $P_{\text{be},1}$ et $P_{\text{be},2}$: paramètres empiriques d'énergie de liaison
— D_e^σ : énergie de dissociation de la liaison σ
— D_e^π : énergie de dissociation de la liaison π
— $D_e^{\pi\pi}$: énergie de dissociation de la double liaison π

L'équation des ordres de liaison non corrigés est donnée par :

$$\text{BO}'_{ij} = \text{BO}'^{\sigma}_{ij} + \text{BO}'^{\pi}_{ij} + \text{BO}'^{\pi\pi}_{ij} = \exp\left[P_{\text{bo},1} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^\sigma} \right)^{P_{\text{bo},2}} \right] + \exp\left[P_{\text{bo},3} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^\pi} \right)^{P_{\text{bo},4}} \right] + \exp\left[P_{\text{bo},5} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}} \right)^{P_{\text{bo},6}} \right] \tag{E.27}$$

Notations :

— BO'^{σ}_{ij} : ordre de liaison σ non corrigé ;
— BO'^{π}_{ij} : ordre de liaison π non corrigé ;
— $\text{BO}'^{\pi\pi}_{ij}$: ordre de liaison π double non corrigé ;
— r_0^σ : rayon covalent associé à la liaison σ ;
— r_0^π : rayon covalent associé à la liaison π ;

— $r_0^{\pi\pi}$: rayon covalent associé à la double liaison π ;
— $P_{\mathrm{bo},1}$ et $P_{\mathrm{bo},2}$: paramètres de l'ordre de liaison σ ;
— $P_{\mathrm{bo},3}$ et $P_{\mathrm{bo},4}$: paramètres de l'ordre de liaison π ;
— $P_{\mathrm{bo},5}$ et $P_{\mathrm{bo},6}$: paramètres de l'ordre de liaison π double.
Pour corriger l'ordre de liaison, une surcoordination a été introduite, donnée par :

$$\Delta' = -\mathrm{Val}_i + \sum_{j=1}^{\mathrm{voisins}(i)} \mathrm{BO}'_{ij} \tag{E.28}$$

où Δ' est la surcoordination non corrigée.

$$\mathrm{BO}^{\sigma}_{ij} = {\mathrm{BO}'_{ij}}^{\sigma} \cdot f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) \cdot f_4(\Delta'_i, \mathrm{BO}'_{ij}) \cdot f_5(\Delta'_j, \mathrm{BO}'_{ij}) \tag{E.29}$$

$$\mathrm{BO}^{\pi}_{ij} = {\mathrm{BO}'_{ij}}^{\pi} \cdot f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) \cdot f_4(\Delta'_i, \mathrm{BO}'_{ij}) \cdot f_5(\Delta'_j, \mathrm{BO}'_{ij}) \tag{E.30}$$

$$\mathrm{BO}^{\pi}_{ij} = \mathrm{BO}'^{\pi}_{ij} \cdot f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) \cdot f_4(\Delta'_i, \mathrm{BO}'_{ij}) \cdot f_5(\Delta'_j, \mathrm{BO}'_{ij}) \tag{E.31}$$

$$\mathrm{BO}_{ij} = \mathrm{BO}^{\sigma}_{ij} + \mathrm{BO}^{\pi}_{ij} + \mathrm{BO}^{\pi\pi}_{ij} \tag{E.32}$$

Les fonctions de correction sont définies par :

$$f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) = \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{Val}_i + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j)}{\mathrm{Val}_i + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) + f_3(\Delta'_i, \Delta'_j)} + \frac{\mathrm{Val}_j + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j)}{\mathrm{Val}_j + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) + f_3(\Delta'_i, \Delta'_j)}\right) \tag{E.33}$$

$$f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) = \exp\left(-P_{\mathrm{boc},1} \cdot \Delta'_i\right) + \exp\left(-P_{\mathrm{boc},1} \cdot \Delta'_j\right) \tag{E.34}$$

$$f_3(\Delta'_i, \Delta'_j) = -\frac{1}{P_{\mathrm{boc},2}} \cdot \ln\left[\frac{1}{2}\left(\exp\left(-P_{\mathrm{boc},2} \cdot \Delta'_i\right) + \exp\left(-P_{\mathrm{boc},2} \cdot \Delta'_j\right)\right)\right] \tag{E.35}$$

$$f_4(\Delta'_i, \mathrm{BO}'_{ij}) = \frac{1}{1 + \exp\left[-P_{\mathrm{boc},3} \cdot \left(P_{\mathrm{boc},4} \cdot (\mathrm{BO}'_{ij})^2 - {\Delta'}_i^{\mathrm{boc}}\right) + P_{\mathrm{boc},5}\right]} \tag{E.36}$$

$$f_5(\Delta'_j, \mathrm{BO}'_{ij}) = \frac{1}{1 + \exp\left[-P_{\mathrm{boc},3} \cdot \left(P_{\mathrm{boc},4} \cdot (\mathrm{BO}'_{ij})^2 - {\Delta'}_j^{\mathrm{boc}}\right) + P_{\mathrm{boc},5}\right]} \tag{E.37}$$

La déviation ${\Delta'}_i^{\mathrm{boc}}$ pour les atomes portant des paires isolées est donnée par :

$${\Delta'}_i^{\mathrm{boc}} = -\mathrm{Val}_i + \sum_{j=1}^{\mathrm{voisins}(i)} \mathrm{BO}'_{ij} \tag{E.38}$$

La surcoordination corrigée est obtenue à partir de l'ordre de liaison corrigé :

$$\Delta_i^{\mathrm{boc}} = -\mathrm{Val}_i + \sum_{j=1}^{\mathrm{voisins}(i)} \mathrm{BO}_{ij} \tag{E.39}$$

où Val_i est la valence de l'atome i.

Énergie de coordination

L'énergie de coordination est donnée par l'équation suivante :

TABLEAU E.4 – Paramètres de l'énergie de liaison

	$P_{\mathrm{bo},1}$	$P_{\mathrm{bo},2}$	$P_{\mathrm{bo},3}$	$P_{\mathrm{bo},4}$	$P_{\mathrm{bo},5}$	$P_{\mathrm{bo},6}$	D_e^{σ}	D_e^{π}	$D_e^{\pi\pi}$	$P_{\mathrm{be},1}$	$P_{\mathrm{be},2}$	r_0^{σ}	r_0^{π}	$r_0^{\pi\pi}$	Val
C	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1.3825	1.1359	1.2104	4.0000
H	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.7853	−0.1000	−0.1000	1.0000
O	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1.2477	1.0863	0.9088	2.0000
C-C	6.8316	1.0000	9.2605	1.0000	−0.4591	0.4235	156.5953	100.0397	80.0000	−0.8157	−0.1000	–	–	–	–
C-H	6.8315	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.7140	156.5953	100.0397	80.0000	−0.8157	−0.1000	–	–	–	–
H-H	4.8358	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.8240	156.0973	0.0000	0.0000	−0.1377	1.0000	–	–	–	–
C-O	5.2913	0.0000	7.0303	1.0000	−0.1613	1.0000	160.4802	105.1693	23.3059	−0.3873	−0.3174	–	–	–	–
O-O	6.2919	1.0000	7.6487	1.0000	−0.1244	0.9114	60.1463	176.6202	51.1430	−0.2802	−0.1239	–	–	–	–
H-O	5.0451	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.5514	180.4373	0.0000	0.0000	−0.8074	1.0000	–	–	–	–

$$
\begin{cases}
E_{\mathrm{over}} = \left(\sum_{j=1}^{n_{\mathrm{bond}}} P_{\mathrm{ovun1}} D_e^{\sigma} BO_{ij}\right) \dfrac{\Delta_i^{\mathrm{lpcorr}}}{\Delta_i^{\mathrm{lpcorr}} + Val_i} \\
\qquad\qquad \times \left[\dfrac{1}{1+\exp\left(P_{\mathrm{ovun2}}\Delta_i^{\mathrm{lpcorr}}\right)}\right], \qquad \text{si } \Delta_i' > 0, \\
E_{\mathrm{under}} = -P_{\mathrm{ovun5}} \dfrac{1-\exp\left(P_{\mathrm{ovun6}}\Delta_i^{\mathrm{lpcorr}}\right)}{1-\exp\left(P_{\mathrm{ovun2}}\Delta_i^{\mathrm{lpcorr}}\right)} \\
\qquad\qquad \times \dfrac{1}{1+P_{\mathrm{ovun7}}\exp\left[P_{\mathrm{ovun8}}\left(\sum_{j=1}^{\mathrm{neighbours}(i)}(\Delta_j - \Delta_j^{lp})(BO_{ij}^{\pi}+BO_{ij}^{\pi\pi})\right)\right]} \\
\qquad\qquad \text{si } \Delta_i' \leq 0.
\end{cases}
\tag{E.40}
$$

— Si $\Delta_i' > 0$, l'énergie de coordination fait intervenir E_{over} afin d'éviter la surcoordination autour de l'atome, d'où la correction $\Delta_i^{lpcorr} = \Delta_i - \frac{\Delta_i^{lpcorr}}{1+P_{ovun3}.\exp\left(P_{ovun4}.\left\{\sum_{j=1}^{neighbours(i)}(\Delta_j-\Delta_j^{lp}).(BO_{ij}^{\pi}+BO_{ij}^{\pi\pi})\right\}\right)}$

— Si $\Delta_i' \leq 0$, dans ce cas c'est le E_{under} qui joue le rôle de pénalité et évite la sous-coordination autour de l'atome.

D_e^{σ} : énergie de dissociation de surcoordination, $P_{ovun1}, P_{ovun2}, P_{ovun3}, P_{ovun4}$: paramètres empiriques de surcoordination, Δ_i : degré de surcoordination, Δ_i^{lpcorr} : c'est la déviation provoquée par la rupture d'une paire isolée, Val_i : c'est la valence autour de l'atome i, et $P_{ovun1}, P_{ovun2}, P_{ovun3}, P_{ovun4}, P_{ovun5}, P_{ovun6}, P_{ovun7}, P_{ovun8}$ correspondent aux paramètres empiriques de sous-coordination.

Énergie d'angle de valence

L'énergie de valence est donnée par :

$$E_{val} = f_7(BO_{ij}).f_7(BO_{jk}).f_8(\Delta_j).\left\{P_{val1} - P_{val1}.\exp\left[-P_{val2}.(\Theta_o(BO) - \Theta_{ijk})^2\right]\right\} \tag{E.41}$$

Θ_{ijk} : l'angle formé par les liaisons i-j-k de sommé l'atome j, Θ_o : l'angle d'équilibre, P_{val1} et P_{val2} sont les paramètres empiriques d'angle de valence.

$$f_7(BO_{ij}) = 1 - \exp\left(P_{val3}.BO_{ij}^{Pval4}\right) \tag{E.42}$$

Il prend en compte aussi les effets de la sur-/sous-coordination sur l'atome j à cause des paires d'électrons libres. Avec le facteur $f_8(\Delta_j)$ ci-dessous :

$$f_8(\Delta_j) = P_{val5} - (P_{val5}-1).\frac{2+\exp\left(P_{val6}.\Delta_j^{angle}\right)}{1+\exp\left(P_{val6}.\Delta_j^{angle}\right)+\exp\left(-P_{val7}.\Delta_j^{angle}\right)} \quad (\text{Correction} : \Delta_i^{angle} \rightarrow \Delta_j^{angle}) \tag{E.43}$$

avec :

$$\Delta_j^{angle} = -Val_j^{angle} + \sum_{n=1}^{neighbours(j)} BO_{jn} \tag{E.44}$$

$$\Theta_o(BO) = \pi - \Theta_{o,o}\left\{1 - \exp\left[-P_{val10}.(2 - SBO2)\right]\right\} \tag{E.45}$$

avec

$$SBO = \sum_{n=1}^{neighbours(j)} (BO_{jn}^{\pi} + BO_{jn}^{\pi\pi}) + [1 - \prod_{n=1}^{neighbours(j)} \exp\left(-BO_{jn}^{8}\right)](-\Delta j^{angle} - P_{val8}.n_{lp,j})] \tag{E.46}$$

SBO : la somme des ordres de liaison π

$$\begin{cases} SBO2 = 0 & \text{si} \quad SBO < 0 \\ SBO2 = SBO^{Pval9} & \text{si} \quad 0 < SBO < 1 \\ SBO2 = 2 - (2 - SBO)^{Pval9} & \text{si} \quad 1 < SBO < 2 \\ SBO2 = 2 & \text{si} \quad SBO > 2 \end{cases} \tag{E.47}$$

Tableau E.5 – Tableau des paramètres de l' énergie d'angle de valence

.

	P_{val1}	P_{val2}	P_{val3}	P_{val4}	P_{val5}	P_{val6}	P_{val7}	P_{val8}	P_{val9}	P_{val10}	$\Theta_{o,o}$
C	-	-	2.5000	-	2.9663	33.8667	-	1.8512	1.0563	2.0384	-
H	-	-	2.1488	-	2.8793	33.8667	-	1.8512	1.0563	2.0384	-
O	-	-	2.7025	-	2.9225	33.8667	-	1.8512	1.0563	2.0384	-
C-C-C	22.0695	1.6286	-	1.8089	-	-	1.7959	-	-	-	67.2326
C-C-H	14.3185	6.2977	-	1.1530	-	-	0.5645	-	-	-	65.2527
H-C-H	25.3540	3.4508	-	3.0000	-	-	0.0050	-	-	-	70.0840
C-H-H	0.0000	6.0000	-	1.0400	-	-	0.0000	-	-	-	0.0000
C-H-C	3.4110	7.7350	-	1.0400	-	-	0.0000	-	-	-	0.0000
H-H-H	27.9213	5.8635	-	1.0400	-	-	0.0000	-	-	-	0.0000
C-C-O	7.3771	4.9568	-	1.0010	-	-	0.7533	-	-	-	49.5561
O-C-O	39.8746	2.5403	-	2.1240	-	-	1.7740	-	-	-	77.1171
H-C-O	14.2057	4.8649	-	1.7185	-	-	0.3504	-	-	-	65.0000
C-O-H	44.75000	0.7982	-	1.0528	-	-	3.0000	-	-	-	74.3994
C-O-O	36.6201	2.0221	-	3.0000	-	-	0.7434	-	-	-	77.9854
O-O-O	30.4554	0.9953	-	1.0783	-	-	1.6310	-	-	-	80.7324
C-O-H	21.7062	0.4735	-	1.1793	-	-	0.5186	-	-	-	71.5018
H-O-O	23.3540	1.5057	-	1.3023	-	-	2.6374	-	-	-	84.9458
H-O-H	10.4737	1.2895	-	1.1043	-	-	0.9924	-	-	-	77.0645
C-H-O	25.0000	3.0000	-	1.0400	-	-	1.0000	-	-	-	0.0000
O-H-O	0.0148	6.0000	-	1.0400	-	-	0.0000	-	-	-	0.0000
H-H-O	9.7025	6.0000	-	1.0400	-	-	0.0000	-	-	-	0.0000

Θ_o dépend de la somme des ordres de liaison π autour de l'atome central j

Énergie de Torsion

L'énergie de torsion est donnée par :

$$E_{tors} = f_{10}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) \sin\theta_{ijk} \sin\theta_{jkl} \cdot [\frac{1}{2}V_1.(1+\cos\omega_{ijkl})+ \frac{1}{2}V_2.\exp\left\{P_{tors1}.(BO_{jk}^{\pi} - 1 + f_{11}(\Delta_j, \Delta_k))^2\right\}.(1-\cos 2\omega_{ijkl})+ \frac{1}{2}V_3.(1+\cos 3\omega_{ijkl}] \quad \text{(E.48)}$$

V_1, V_2, V_3 sont les barrières d'énergie de Torsion et P_{tors1} c'est un paramètre empirique de torsion, Δ_j correspond à la coordination de l'atome j, BO_{ij} : l'ordre de liaison entre les atomes i et j. L'angle θ_{ijk} est l'angle formé par les atomes $i-j-k$, et ω_{ijkl} est l'angle de torsion entre les quatre atomes $i-j-k-l$. D'où

$$f_{10}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) = [1-\exp(-P_{tors2}.BO_{ij})].[1-\exp(-P_{tors2}.BO_{jk})].[1-\exp(-P_{tors2}.BO_{kl})] \quad \text{(E.49)}$$

$$f_{11}(\Delta_j, \Delta_k) = \frac{2+\exp\left[-P_{tors3}.(\Delta_j^{angle}+\Delta_k^{angle})\right]}{1+\exp\left[-P_{tors3}.(\Delta_j^{angle}+\Delta_k^{angle})\right]+\exp\left[P_{tor4}.(\Delta_j^{angle}+\Delta_k^{angle})\right]} \quad \text{(Correction : } P_{pen4} \rightarrow P_{tor4}\text{)} \quad \text{(E.50)}$$

Tableau E.6 – Tableau des paramètres de l' énergie de torsion

	V_1	V_2	V_3	P_{tor1}	P_{tor2}	P_{tor3}	P_{tor4}
C	-	-	-	-			
H	-	-	-	-			
O	-	-	-	-			
C-C-C-C	-0.2500	11.5822	0.1879	-2.2047	5.7796	10.0000	1.9487
C-C-C-H	-0.2500	31.2596	0.1709	-1.9002	5.7796	10.0000	1.9487
H-C-C-H	-0.1770	30.0252	0.4340	-2.0697	5.7796	10.0000	1.9487
C-C-C-O	-0.7098	22.2951	0.0060	-2.1688	5.7796	10.0000	1.9487
H-C-C-O	-0.3568	22.6472	0.6045	-1.0000	5.7796	10.0000	1.9487
O-C-C-O	-0.0528	6.8125	0.7498	-1.0000	5.7796	10.0000	1.9487
C-C-O-C	2.0007	25.5641	-0.0608	-1.1766	5.7796	10.0000	1.9487
C-C-O-H	-1.1953	42.1545	-1.0000	-1.0000	5.7796	10.0000	1.9487
H-C-O-C	-0.9284	34.3952	0.7285	-2.4641	5.7796	10.0000	1.9487
H-C-O-H	-2.5000	79.6980	1.0000	-2.7501	5.7796	10.0000	1.9487
C-C-O-O	-0.0179	5.0603	-0.1894	-2.0399	5.7796	10.0000	1.9487
H-C-O-O	-0.5583	80.0000	1.0000	-3.0000	5.7796	10.0000	1.9487
O-C-O-C	-2.5000	76.0427	-0.0141	-2.9000	5.7796	10.0000	1.9487
O-C-O-H	0.0345	78.9586	-0.6810	-3.0000	5.7796	10.0000	1.9487
O-C-O-O	-2.5000	66.3525	0.3986	-3.0000	5.7796	10.0000	1.9487
C-O-O-C	2.5000	-0.5332	1.0000	-2.9000	5.7796	10.0000	1.9487
C-O-O-H	-2.5000	3.3219	0.7180	-2.9330	5.7796	10.0000	1.9487
H-O-O-H	2.2500	-6.2288	1.0000	-1.0000	5.7796	10.0000	1.9487
C-O-O-O	0.0531	-17.3983	1.0000	-2.1584	5.7796	10.0000	1.9487
H-O-O-O	0.4723	-12.4144	-1.0000	- 1.0000	5.7796	10.0000	1.9487
O-O-O-O	-2.5000	-25.0000	1.0000	-1.0000	5.7796	10.0000	1.9487

E.2.3 Énergie du système CHO

Énergie de paire isolée

L'énergie de paire isolée est donnée par :

$$E_{lp} = \frac{P_{lp2}\,\Delta_i^{lp}}{1+\exp\left(-75\,\Delta_i^{lp}\right)} \tag{E.51}$$

Δ_i^{lp} représente l'écart dû à la rupture d'une paire de liaison de l'atome i. P_{lp2} est un paramètre empirique associé à l'énergie de paire isolée. Sa définition est donnée par :

$$\Delta_i^{lp} = n_{lp,\mathrm{opt}} - n_{lp,i} \tag{E.52}$$

$$n_{lp,i} = \mathrm{int}\left(\frac{\Delta_i^l}{2}\right) + \exp\left[-P_{lp1}\left(2+\Delta_i^l - 2\,\mathrm{int}\left(\frac{\Delta_i^l}{2}\right)\right)^2\right] \tag{E.53}$$

$n_{lp,\mathrm{opt}}$ correspond au nombre optimal de paires électroniques ; $n_{lp,i}$ désigne le nombre de paires isolées pour l'atome i ; P_{lp1} est un paramètre empirique additionnel.

Énergie de pénalité

L'énergie de pénalité est donnée par :

$$E_{pen} = P_{pen1}\,f_9(\Delta_j)\,\exp\left[-P_{pen2}(BO_{ij}-2)^2\right]\,\exp\left[-P_{pen2}(BO_{jk}-2)^2\right] \tag{E.54}$$

P_{pen1} et P_{pen2} sont des paramètres empiriques ; BO_{ij} est l'ordre de liaison entre les atomes i et j. Le terme $f_9(\Delta_j)$ prend en compte les effets de sur- ou sous-coordination de l'atome j :

$$f_9(\Delta_j) = \frac{2+\exp(-P_{pen3}\,\Delta_j)}{1+\exp(-P_{pen3}\,\Delta_j)+\exp(P_{pen4}\,\Delta_j)} \tag{E.55}$$

Tableau E.7 – Paramètres de l'énergie de pénalité

Coefficient	Définition	Unité
P_{pen1}	Premier paramètre d'énergie de pénalité	–
P_{pen2}	Deuxième paramètre d'énergie de pénalité	–
P_{pen3}	Troisième paramètre d'énergie de pénalité	–
P_{pen4}	Quatrième paramètre d'énergie de pénalité	–
Δ_j	Sur-coordination autour de l'atome j	–

Énergie de conjugaison à trois corps

L'énergie de conjugaison à trois corps est donnée par :

$$\begin{aligned} E_{coa} = {} & \frac{P_{coa1}}{1+\exp\left(P_{coa2}\,\Delta_j^{val}\right)}\,\exp\left[-P_{coa3}\left(-BO_{ij}+\sum_{n=1}^{\mathrm{neigh}(i)} BO_{in}\right)^2\right] \\ & \times\exp\left[-P_{coa3}\left(-BO_{jk}+\sum_{n=1}^{\mathrm{neigh}(k)} BO_{kn}\right)^2\right] \\ & \times\exp\left[-P_{coa4}(BO_{ij}-1.5)^2\right]\,\exp\left[-P_{coa4}(BO_{jk}-1.5)^2\right] \end{aligned} \tag{E.56}$$

P_{coa1} à P_{coa4} sont des paramètres empiriques ; Δ_j^{val} représente la sur-coordination de valence de l'atome j.

Énergie de correction pour C2

L'énergie de correction pour C2 est donnée par :

$$E_{C2} = k_{c2}\left(BO_{ij} - \Delta_i - 0.04\,\Delta_i^4 - 3\right)^2 \tag{E.57}$$

k_{c2} est la constante de force associée à cette correction.

Correction de la triple liaison

L'énergie de correction de la triple liaison est donnée par :

$$\begin{aligned} E_{triple} = P_{trip1}\,\exp\left[-P_{trip2}(BO_{ij}-2.5)^2\right] \\ \times \frac{\exp\left[P_{trip4}\left(\sum_{k=1}^{\mathrm{neigh}(i)}(BO_{ik}-BO_{ij})\right)\right]}{1+25\,\exp[P_{trip3}(\Delta_i-\Delta_j)]} \\ \times \frac{\exp\left[-P_{trip4}\left(\sum_{k=1}^{\mathrm{neigh}(i)}(BO_{jk}-BO_{ij})\right)\right]}{1+25\,\exp[P_{trip3}(\Delta_i-\Delta_j)]} \end{aligned} \tag{E.58}$$

P_{trip1}, P_{trip2}, P_{trip3} et P_{trip4} correspondent aux paramètres empiriques d'énergie de la triple liaison ; Δ_i est la sur-coordination de l'atome i et BO_{ij} l'ordre de liaison entre les atomes i et j.

Énergie de conjugaison de quatre corps

Cette énergie est donnée par :

$$E_{\mathrm{conj}} = f_{12}(\mathrm{BO}_{ij},\mathrm{BO}_{jk},\mathrm{BO}_{kl})\cdot P_{\mathrm{cot},1}\left[1+(\cos^2\omega_{ijkl}-1)\sin\theta_{ijk}\cdot\sin\theta_{jkl}\right] \tag{E.59}$$

Notations :

— $P_{\mathrm{cot},1}$: paramètre empirique de l'énergie de conjugaison
— BO_{ij} : ordre de liaison entre les atomes i et j
— θ_{ijk} : angle formé par les atomes i-j-k
— ω_{ijkl} : angle de torsion des quatre corps
avec

$$f_{12}(\mathrm{BO}_{ij},\mathrm{BO}_{jk},\mathrm{BO}_{kl}) = \exp\left[-P_{\mathrm{cot},2}\cdot\left(\mathrm{BO}_{ij}-\frac{1}{2}\right)^2\right]\cdot\exp\left[-P_{\mathrm{cot},2}\cdot\left(\mathrm{BO}_{jk}-\frac{1}{2}\right)^2\right]\cdot\exp\left[-P_{\mathrm{cot},2}\cdot\left(\mathrm{BO}_{kl}-\frac{1}{2}\right)^2\right] \tag{E.60}$$

Énergie d'interaction des liaisons d'hydrogène

$E_{\text{H-bond}}$ est définie comme l'énergie de liaison hydrogène pour un système X-H-Z avec X et Z comme atomes liés à l'atome d'hydrogène. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$E_{\text{H-bond}} = P_{\mathrm{hb},1}\cdot[1-\exp(P_{\mathrm{hb},2}\cdot\mathrm{BO}_{XH})]\cdot\exp\left[P_{\mathrm{hb},3}\cdot\left(\frac{r_{\mathrm{hb}}^0}{r_{HZ}}+\frac{r_{HZ}}{r_{\mathrm{hb}}^0}-2\right)\right]\cdot\sin^8\left(\frac{\Theta_{XHZ}}{2}\right) \tag{E.61}$$

Notations :

— $P_{\mathrm{hb},1}$, $P_{\mathrm{hb},2}$, $P_{\mathrm{hb},3}$: paramètres empiriques de la liaison hydrogène
— BO_{XH} : ordre de liaison entre l'atome X et l'atome d'hydrogène
— r_{hb}^0 : distance d'équilibre de liaison hydrogène
— r_{HZ} : distance entre l'atome hydrogène et l'atome Z

TABLEAU E.8 – Paramètres de l'énergie de conjugaison de quatre corps

	$P_{\mathrm{cot},1}$	$P_{\mathrm{cot},2}$
C-C-C-C	−2.2047	2.1645
C-C-C-H	−1.9002	2.1645
H-C-C-H	−2.0697	2.1645
C-C-C-O	−2.1688	2.1645
H-C-C-O	−1.0000	2.1645
O-C-C-O	−1.0000	2.1645
C-C-O-C	−1.1766	2.1645
C-C-O-H	−1.0000	2.1645
H-C-O-C	−2.4641	2.1645
H-C-O-H	−2.7501	2.1645
C-C-O-O	−2.0399	2.1645
H-C-O-O	−3.0000	2.1645
O-C-O-C	−2.9000	2.1645
O-C-O-H	−3.0000	2.1645
O-C-O-O	−3.0000	2.1645
C-O-O-C	−2.9000	2.1645
C-O-O-H	−2.9330	2.1645
H-O-O-H	−1.0000	2.1645
C-O-O-O	−2.1584	2.1645
H-O-O-O	−1.0000	2.1645
O-O-O-O	−1.0000	2.1645

— Θ_{XHZ} : angle formé par les atomes X, Z et H

TABLEAU E.9 – Paramètres des énergies de conjugaison des 3 corps et de liaison hydrogène

	$P_{\text{trip},1}$	$P_{\text{trip},2}$	$P_{\text{trip},3}$	$P_{\text{trip},4}$	$P_{\text{hb},1}$	$P_{\text{hb},2}$	$P_{\text{hb},3}$	r_{hb}
C-C-C	−70.1292	4.6000	6.6630	1.5105	–	–	–	–
C-C-H	−70.1292	4.6000	6.6630	1.5105	–	–	–	–
H-C-H	−70.1292	4.6000	6.6630	1.5105	–	–	–	–
C-H-H	−70.1292	4.6000	6.6630	1.5105	–	–	–	–
C-H-C	−70.1292	4.6000	6.6630	1.5105	–	–	–	–
H-H-H	−70.1292	4.6000	6.6630	1.5105	–	–	–	–
C-C-O	−70.1292	4.6000	6.6630	1.5105	–	–	–	–
O-C-O	−70.1292	4.6000	6.6630	1.5105	–	–	–	–
H-C-O	−70.1292	4.6000	6.6630	1.5105	–	–	–	–
C-O-C	−70.1292	4.6000	6.6630	1.5105	–	–	–	–
C-O-O	−70.1292	4.6000	6.6630	1.5105	–	–	–	–
O-O-O	−70.1292	4.6000	6.6630	1.5105	–	–	–	–
C-O-H	−70.1292	4.6000	6.6630	1.5105	–	–	–	–
H-O-O	−70.1292	4.6000	6.6630	1.5105	–	–	–	–
H-O-H	−70.1292	4.6000	6.6630	1.5105	−4.4628	1.7976	3.0000	1.9682
C-H-O	−70.1292	4.6000	6.6630	1.5105	–	–	–	–
O-H-O	−70.1292	4.6000	6.6630	1.5105	–	–	–	–
H-H-O	−70.1292	4.6000	6.6630	1.5105	–	–	–	–

Annexe F

Calcul du taux de spéciation, de la solubilité et des conformères d'ofloxacine

F.1 Calculs analytiques du pH et des espèces d'ofloxacine

La haute solubilité de l'ofloxacine dans l'eau est due à la présence de deux groupes fonctionnels : un groupe carboxylique et le groupe pipérazynil. L'ofloxacine s'équilibre entre sa forme neutre et celle du zwittérion, avec une proportion beaucoup plus élevée pour une solution de pH entre pKa_1 et pKa_2. Dans lequel il perd un proton sur la partie carboxylique et en acquiert un sur la partie amine dans le groupe pipérazynil. Lorsque le pH est inférieur à pKa_1, il se transforme en acide en récupérant le proton du groupe carboxylique. Si le pH de la solution est supérieur à pKa_2 et que l'amine du groupe pipérazynil est ionisée, une base se forme [45, 364, 369].

L'équilibre chimique entre les espèces cationiques (H_2Q^+) et zwittérioniques ainsi que les espèces neutres ($HQ^{\pm}$ + HQ^0), ainsi que la balance chimique entre les espèces anioniques (Q^-) et zwittérioniques ainsi que les espèces neutres ($HQ^{\pm}$ + HQ^0), peut être exprimé par Équations (F.1a) à (F.1c). L'échange entre neutre et zwittérion est donné par l'équation de Équation (F.1c), dont le rapport est supposé être égal à Ka_2/Ka_1. Le terme $HQ^{\pm^*}$ peut être défini comme l'espèce dont la concentration est égale à la somme de la concentration du zwitterion et des formes neutres de l'ofloxacine Équation (F.1c).

$$H_2Q^+ + H_2O \overset{Ka_1}{\rightleftharpoons} HQ^{\pm^*} + H_3O^+ \quad \text{où} \quad Ka_1 = \frac{[HQ^{\pm^*}] \times [H_3O^+]}{[H_2Q^+]} \tag{F.1a}$$

$$HQ^{\pm^*} + H_2O \overset{Ka_2}{\rightleftharpoons} Q^- + H_3O^+ \quad \text{où} \quad Ka_2 = \frac{[Q^-] \times [H_3O^+]}{[HQ^{\pm^*}]} \tag{F.1b}$$

$$HQ^{\pm} \overset{Ka_3}{\rightleftharpoons} HQ^0 \quad \text{où} \quad Ka_3 = \frac{Ka_2}{Ka_1} \quad \text{et} \quad [HQ^{\pm^*}] = [HQ^{\pm}] + [HQ^0] \tag{F.1c}$$

Les équations d'équilibre et d'échange chimique permettent de déterminer le diagramme de spéciation de l'ofloxacine en fonction du pH. La fraction dépendante du pH de chaque espèce peut être calculée en utilisant les rapports de concentration, comme indiqué dans l'équation Équation (F.2b). La concentration totale C dans l'équation Équation (F.2a) représente la somme des concentrations de toutes les quatre espèces d'ofloxacine possibles.

$$\begin{aligned} C = [H_2Q^+] + [Q^-] + [HQ^{\pm^*}] \Rightarrow C = [H_2Q^+] + [Q^-] + \overbrace{[HQ^0] + [HQ^{\pm}]}^{[HQ^{\pm^*}]} \Rightarrow \\ C = [HQ^0] + [Q^-] + [H_2Q^+] + [HQ^{\pm}] \Rightarrow \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 = 1 \end{aligned} \tag{F.2a}$$

où,

$$\alpha_1 = \frac{[HQ^0]}{C}, \quad \alpha_2 = \frac{[Q^-]}{C}, \quad \alpha_3 = \frac{[H2Q^+]}{C}, \quad \alpha_4 = \frac{[HQ^\pm]}{C} \tag{F.2b}$$

où C est la quantité totale de concentration molaire et α_1, α_2, α_3 et α_4 sont les proportions des concentrations d'espèces neutres ($[HQ^0]$), basiques ($[Q^-]$), acides ($[H_2Q^+]$) et zwittérioniques ($[HQ^\pm]$).

En effectuant les calculs nécessaires, les solutions analytiques suivantes de ces coefficients peuvent être obtenues en utilisant Équations (F.1) et (F.2) comme ci-dessous :

$$\alpha_1 = \frac{10^{-(\mathrm{pH}+\mathrm{pKa_1}+\mathrm{pKa_2})}}{10^{-(\mathrm{pH}+2(\mathrm{pKa_1}))} + 10^{-(\mathrm{pH}+\mathrm{pKa_1}+\mathrm{pKa_2})} + (10^{-\mathrm{pKa_1}} + 10^{-\mathrm{pKa_2}}) \times (10^{-2(\mathrm{pH})} + 10^{-(\mathrm{pKa_1}+\mathrm{pKa_2})})} \tag{F.3a}$$

$$\alpha_2 = \frac{\left(10^{-\mathrm{pKa_1}} + 10^{-\mathrm{pKa_2}}\right) \times \left(10^{-(\mathrm{pKa_1}+\mathrm{pKa_2})}\right)}{10^{-(\mathrm{pH}+2(\mathrm{pKa_1}))} + 10^{-(\mathrm{pH}+\mathrm{pKa_1}+\mathrm{pKa_2})} + (10^{-\mathrm{pKa_1}} + 10^{-\mathrm{pKa_2}}) \times (10^{-2(\mathrm{pH})} + 10^{-(\mathrm{pKa_1}+\mathrm{pKa_2})})} \tag{F.3b}$$

$$\alpha_3 = \frac{10^{-(\mathrm{pKa_1}+\mathrm{pKa_2})} \times 10^{-(2\mathrm{pH})}}{10^{-(\mathrm{pH}+2(\mathrm{pKa_1}))} + 10^{-(\mathrm{pH}+\mathrm{pKa_1}+\mathrm{pKa_2})} + (10^{-\mathrm{pKa_1}} + 10^{-\mathrm{pKa_2}}) \times (10^{-2(\mathrm{pH})} + 10^{-(\mathrm{pKa_1}+\mathrm{pKa_2})})} \tag{F.3c}$$

$$\alpha_4 = \frac{10^{-(\mathrm{pH}+2(\mathrm{pKa_1}))}}{10^{-(\mathrm{pH}+2(\mathrm{pKa_1}))} + 10^{-(\mathrm{pH}+\mathrm{pKa_1}+\mathrm{pKa_2})} + (10^{-\mathrm{pKa_1}} + 10^{-\mathrm{pKa_2}}) \times (10^{-2(\mathrm{pH})} + 10^{-(\mathrm{pKa_1}+\mathrm{pKa_2})})} \tag{F.3d}$$

F.2 Calculs analytiques de la solubilité en fonction du pH pour les différentes espèces d'ofloxacine

Le calcul de la solubilité peut être effectué au moyen de l'équilibre entre les micro-espèces dissoutes et non dissoutes dans le solvant. En supposant que $HQ^{\pm^*}$ (formes zwittérioniques et neutres de l'ofloxacine) a la solubilité dans l'eau la plus faible telle que rapportée dans la littérature, par exemple, [45, 364], nous pouvons arriver à l'équation suivante :

$$HQ^{\pm^*}(\mathrm{aq}) \leftrightarrows HQ^{\pm^*}\downarrow \tag{F.4}$$

Où $HQ^{\pm^*}(\mathrm{aq})$ et $HQ^{\pm^*}\downarrow$ représentent les formes dissoutes et non dissoutes de $HQ^{\pm^*}$ dans l'eau, respectivement. Équation (F.4) signifie l'équilibre entre les formes dissoutes et non dissoutes de $HQ^{\pm^*}$. La solubilité de l'eau peut être définie comme décrit ci-dessous en utilisant une méthode similaire ailleurs [365] :

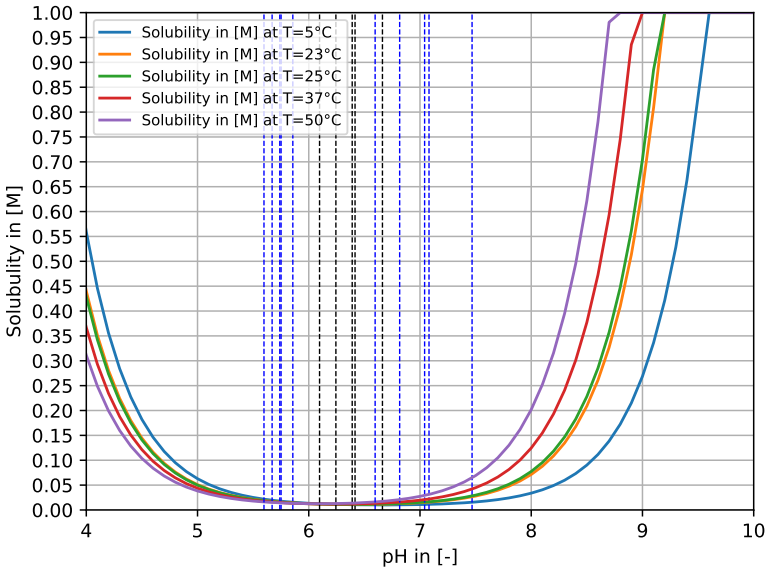
$$A = \frac{1}{S} = \frac{[HQ^{\pm^*}\downarrow]}{C[HQ^{\pm^*}(\mathrm{aq})]} \Rightarrow S = \frac{1}{A} = \frac{C[HQ^{\pm^*}(\mathrm{aq})]}{[HQ^{\pm^*}\downarrow]} \tag{F.5}$$

Où A, S et C sont respectivement le coefficient d'agrégation, la solubilité dans le solvant et la concentration. En appliquant l'équation de Équations (F.1a) et (F.1b) dans Équation (F.2a), nous pouvons écrire la concentration en fonction de $[HQ^{\pm *}]$, $[H_3O^+]$, Ka_1, et Ka_2 :

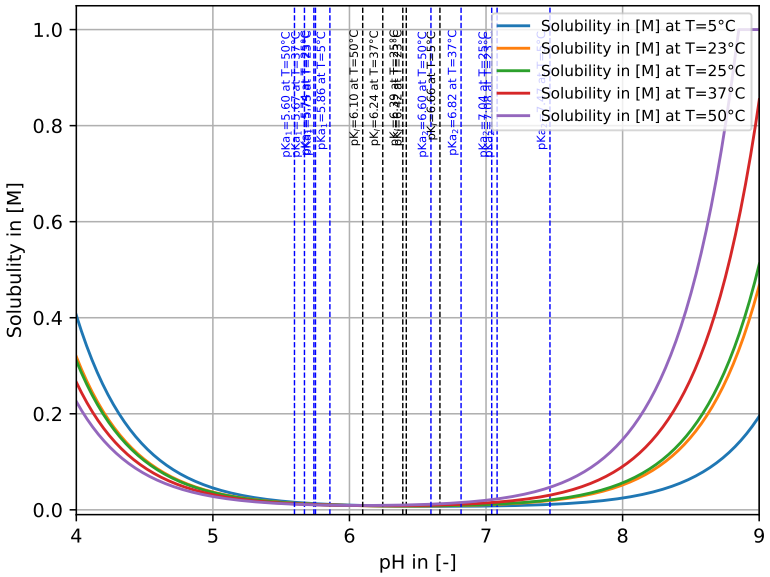
$$\begin{aligned} &C = [H_2Q^+] + [Q^-] + [HQ^{\pm^*}] \Rightarrow C = [H_2Q^+] + [Q^-] + [HQ^{\pm^*}] \Rightarrow \\ &C = \frac{[HQ^{\pm^*}][H_3O^+]}{Ka_1} + \frac{Ka_2[HQ^{\pm^*}]}{H_3O^+} + [HQ^{\pm^*}] \Rightarrow C = [HQ^{\pm^*}]\left(\frac{[H_3O^+]}{Ka_1} + \frac{Ka_2}{[H_3O^+]} + 1\right) \end{aligned} \tag{F.6}$$

En substituant Équation (F.6) dans Équation (F.5), nous pouvons obtenir la solubilité comme ci-dessous :

$$
\begin{aligned}
S = \frac{1}{A} &= \frac{[\mathrm{HQ}^{\pm^*}(\mathrm{aq})]}{[\mathrm{HQ}^{\pm^*}\downarrow]}\left([\mathrm{HQ}^{\pm^*}]\left(\frac{[\mathrm{H_3O^+}]}{\mathrm{Ka_1}} + \frac{\mathrm{Ka_2}}{[\mathrm{H_3O^+}]} + 1\right)\right) \Rightarrow \\
S = \frac{1}{A} &= \frac{[\mathrm{HQ}^{\pm^*}(\mathrm{aq})][\mathrm{HQ}^{\pm^*}]}{[\mathrm{HQ}^{\pm^*}\downarrow]}\left(1 + \frac{[\mathrm{H_3O^+}]}{\mathrm{Ka_1}} + \frac{\mathrm{Ka_2}}{[\mathrm{H_3O^+}]}\right) \Rightarrow \\
S = \frac{1}{A} &= S_0\left(1 + \frac{[\mathrm{H_3O^+}]}{\mathrm{Ka_1}} + \frac{\mathrm{Ka_2}}{[\mathrm{H_3O^+}]}\right) \quad \text{où} \quad S_0 = \frac{[\mathrm{HQ}^{\pm^*}(\mathrm{aq})][\mathrm{HQ}^{\pm^*}]}{[\mathrm{HQ}^{\pm^*}\downarrow]}
\end{aligned}
\tag{F.7}
$$



(a)



(b)

FIGURE F.1 – Solubilité versus pH à différentes températures entre 5 et 50°C en supposant S_0 = 2.01 g/L.

Où S_0 est nommé comme solubilité intrinsèque qui est différente de la solubilité intrinsèque bien connue [1].

1. La solubilité intrinsèque est la solubilité d'un soluté sous sa forme à point de charge zéro (pH=pK_I) dans un solvant à 25°C.

Évidemment, la concentration totale de $HQ^{\pm^*}$ est la somme des concentrations dissoutes et non dissoutes, c'est-à-dire, $[HQ^{\pm^*}] = [HQ^{\pm^*}(aq)] + [HQ^{\pm^*}\downarrow]$. Cela signifie que l'équation Équation (F.7) peut être réécrite comme suit :

$$\begin{aligned} S = \frac{1}{A} &= S_0 \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka_1} + \frac{Ka_2}{[H_3O^+]}\right) \quad \text{où} \\ S_0 &= \frac{[HQ^{\pm^*}(aq)][HQ^{\pm^*}]}{[HQ^{\pm^*}\downarrow]} = \frac{[HQ^{\pm^*}(aq)]\left([HQ^{\pm^*}(aq)] + [HQ^{\pm^*}\downarrow]\right)}{[HQ^{\pm^*}\downarrow]} \end{aligned} \tag{F.8}$$

L'équation de solubilité peut donc être réécrite :

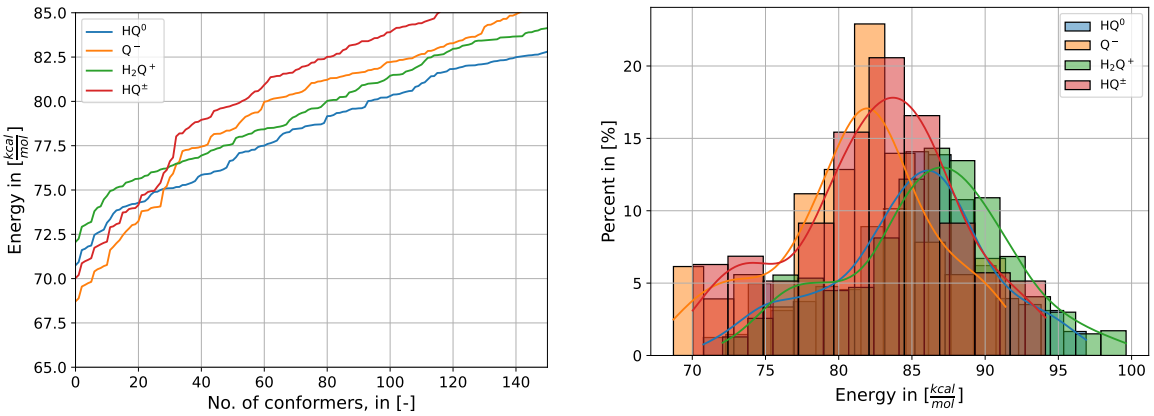
$$S = \frac{1}{A} = S_0 \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka_1} + \frac{Ka_2}{[H_3O^+]}\right) \quad \text{où} \quad S_0 = [HQ^{\pm^*}(aq)]\left(1 + \frac{[HQ^{\pm^*}(aq)]}{[HQ^{\pm^*}\downarrow]}\right) \tag{F.9}$$

S_0, Ka_1, et Ka_2 peuvent être extraits de l'ajustement de la courbe des données expérimentales comme cela a été fait dans [45].

F.3 Conformères d'Ofloxacine

F.3.1 Hypothèses et calculs de base

Les conformères peuvent être calculés à l'aide de méthodes DFT et de générateurs telles que RDKit. Étant donné que les calculs DFT sont coûteux en termes de calcul pour trouver tous les conformateurs possibles et sélectionner les plus stables, nous utilisons la méthode du générateur avec un seuil d'énergie de 0.05 kcal/mol et un seuil RMSD ("Root Mean Square Deviation") de 0,125. Cette approche évite la charge de calcul lors des calculs tout en fournissant des résultats satisfaisants [451, 491].

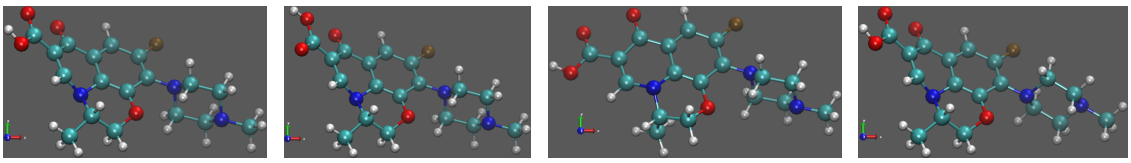


(a) (b)

FIGURE F.2 – Énergie des conformères en fonction du nombre de conformères et distribution de probabilité en fonction de l'énergie.

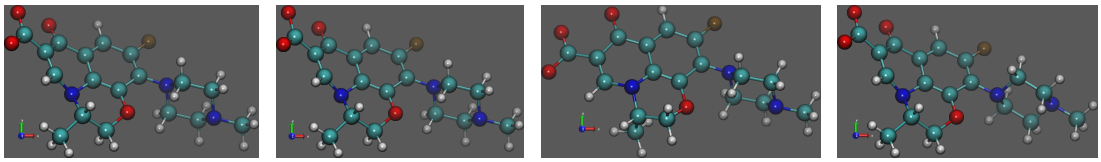
F.3.2 Résultats de conformation

Les résultats de ces calculs sont montrés dans Figure F.2. Figure F.2a trace l'énergie en fonction du nombre de conformations explorées. Nous avons examiné jusqu'à 500 conformères et ici nous rapportons seulement les 150 premiers stables. À première vue, la forme basique de l'ofloxacine (Q^-) semble la plus stable, suivie par la forme zwittérionique ($HQ^{\pm}$), la forme neutre (HQ^0), et la forme acide (H_2Q^+). Cependant, les conformères d'énergie les plus faibles de chaque forme sont très proches en énergie, allant de 68 kJ/mol à 72 kJ/mol.



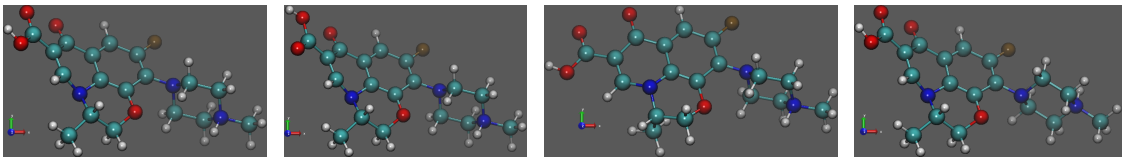
(a) E=70.75 kcal/mol (b) E=70.93 kcal/mol (c) E=71.61 kcal/mol (d) E=71.68 kcal/mol

FIGURE F.3 – Quatre conformères les plus stables de la forme neutre d'ofloxacine (HQ^0).



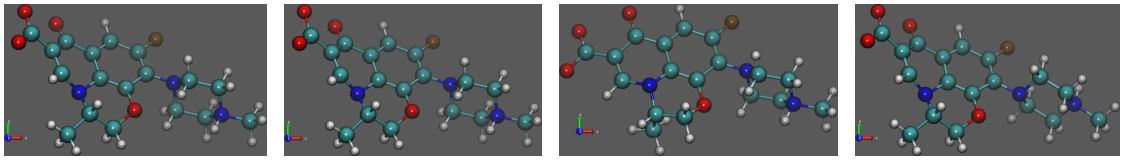
(a) E=68.71 kcal/mol (b) E=68.88 kcal/mol (c) E=69.55 kcal/mol (d) E=69.64 kcal/mol

FIGURE F.4 – Quatre conformères les plus stables de la forme anionique de l'ofloxacine (Q^-).



(a) E=72.07 kcal/mol (b) E=72.25 kcal/mol (c) E=72.92 kcal/mol (d) E=73.02 kcal/mol

FIGURE F.5 – Quatre conformères les plus stables de la forme cationique de l'ofloxacine (H_2Q^+).



(a) E=70.03 kcal/mol (b) E=70.20 kcal/mol (c) E=70.86 kcal/mol (d) E=70.98 kcal/mol

FIGURE F.6 – Quatre conformères les plus stables de la forme zwittérionique de l'ofloxacine ($HQ^{\pm}$).

Des "Snapshots" des quatre conformères les plus stables des formes neutre, basique, acide et zwittérionique sont présentés dans Figures F.3 à F.6. Les données de Figure F.2a sont représentées comme une distribution de probabilité, mettant à nouveau en évidence l'ordre d'énergie ($Q^- > HQ^{\pm} > HQ^0 > H_2Q^+$). L'étude des conformères de grandes molécules flexibles est particulièrement importante car leur capacité à adopter plusieurs formes facilite l'ancrage sur des surfaces adsorbantes, comme montré ailleurs [27]. La comparaison des conformères de forme neutre dans Figure F.3 ne révèle que de très petites différences entre eux. Cette flexibilité limitée provient du système aromatique rigide des quinolones de l'ofloxacine, tandis que le diclofénac peut tourner plus librement autour de l'axe qui relie ses cycles aromatiques. Dans l'ensemble, la même tendance se maintient pour la forme basique de l'ofloxacine (Figure F.4), la forme acide (Figure F.5) et la forme zwittérionique (Figure F.6).

Annexe G

Isotherme d'adsorption d'ofloxacine

G.1 Graphiques des isothermes d'Ofloxacine : modèles de Freundlich et de Langmuir-Freundlich

Ici, nous présentons les résultats des modèles isothermes Freundlich [158] et Langmuir-Freundlich [159] pour la solution d'ofloxacine à différentes valeurs de pH : 4.0, 7.0 et 9.6.

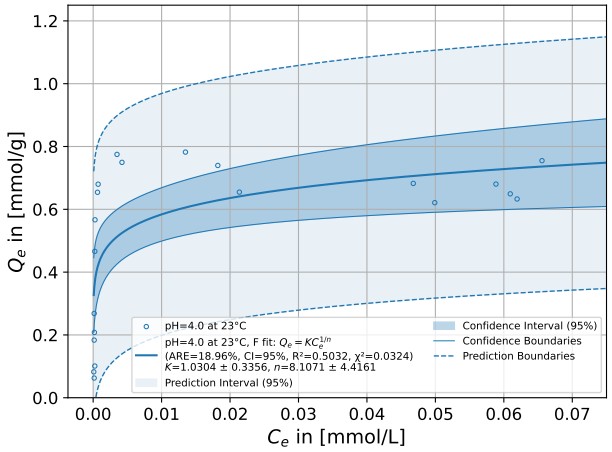
G.1.1 Résultats du modèle de Freundlich pour l'ofloxacine

Dans la figure de Figure G.1, les graphes d'isotherme de Freundlich sont tracés avec un intervalle de confiance de 95%, y compris les limites de confiance et de prédiction. Nous pouvons observer le mauvais ajustement statistique de la méthode de Freundlich comme indiqué dans Figures G.1a à G.1c. Dans l'ensemble, le modèle de Freundlich n'est pas un bon choix pour modéliser les isothermes d'adsorption de l'ofloxacine par rapport au modèle de Langmuir.

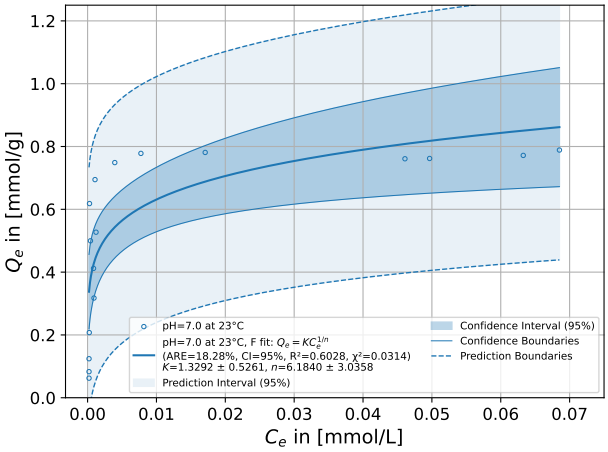
G.1.2 Résultats du modèle de Langmuir-Freundlich pour l'ofloxacine

Nous avons également utilisé le modèle de Langmuir-Freundlich pour modéliser les données d'adsorption de l'ofloxacine, comme indiqué dans la Figure G.2. Les isothermes pour pH 4.0, 7.0 et 9.6 sont décrits dans la sous-figure de Figures G.2a à G.2c. Dans l'ensemble, le modèle de Langmuir-Freundlich fournit des paramètres d'ajustement légèrement meilleurs (ARE, R^2 et χ^2) [1] par rapport au modèle de Langmuir. Cependant, nous avons choisi le modèle de Langmuir dans cet article car son coefficient K peut être lié aux propriétés thermodynamiques et offre une interprétation plus significative physiquement du phénomène d'adsorption. Nous notons que la portée principale de ce travail n'est pas de déterminer le meilleur modèle pour l'adsorption d'ofloxacine.

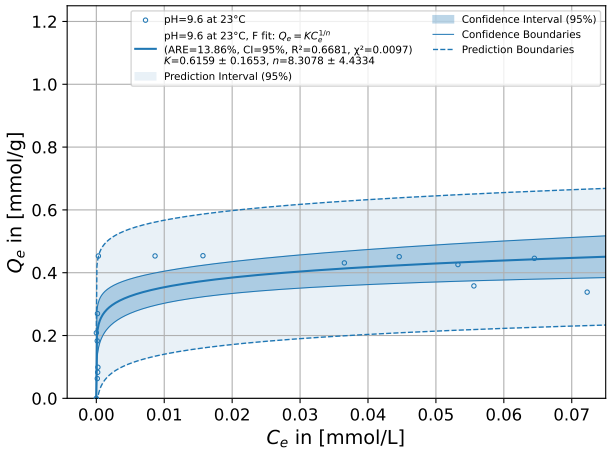
1. Nous notons que ARE signifie "Average Relative Error" [492], R^2 signifie le coefficient de corrélation, et χ^2 représente la non-linear Chi-Square Test [149, 162].



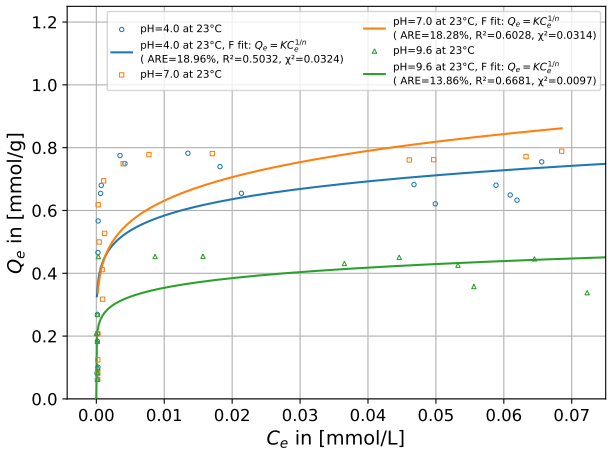
(a) pH=4.0



(b) pH=7.0

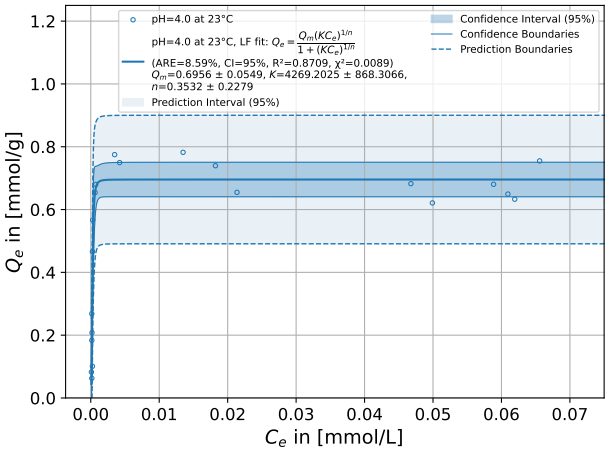


(c) pH=9.6

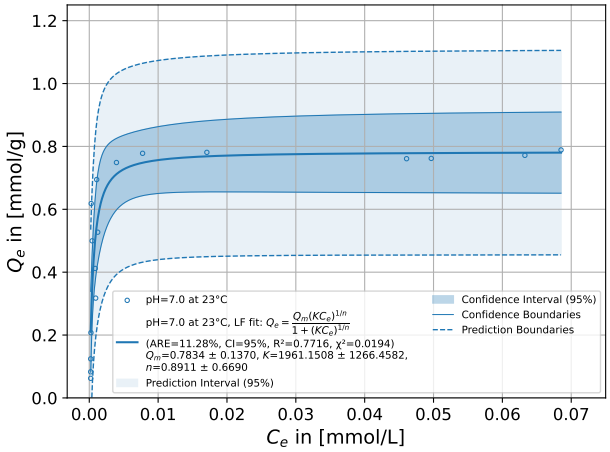


(d) pH=4.0, 7.0, et 9.6

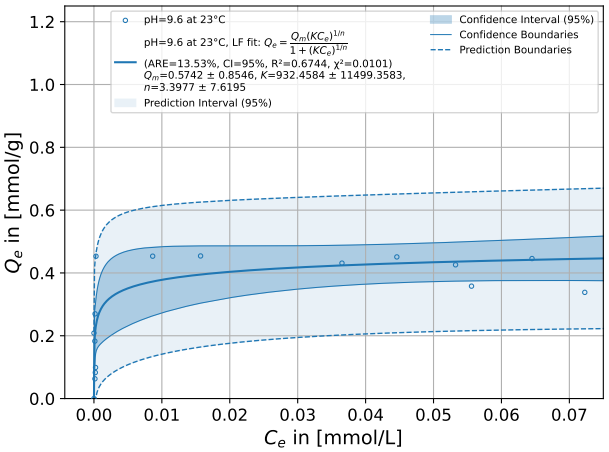
FIGURE G.1 – Isothermes d'Ofloxacine obtenus au moyen du modèle de Freundlich.



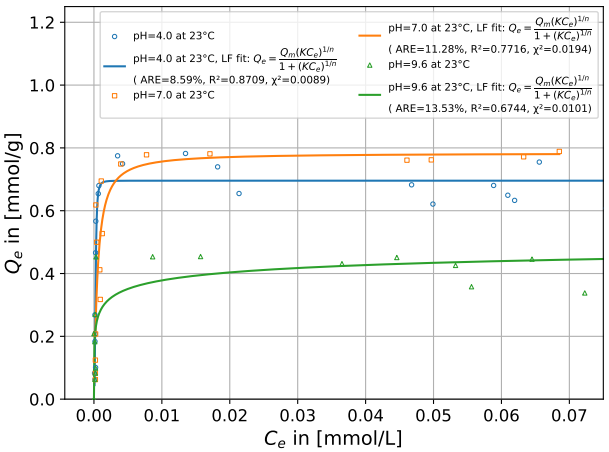
(a) pH=4.0



(b) pH=7.0



(c) pH=9.6



(d) pH=4.0, 7.0, et 9.6

FIGURE G.2 – Isothermes d'Ofloxacine obtenus au moyen du modèle de Langmuir-Freundlich.

Annexe H

Adsorption de gaz

H.1 Calcul de la fugacité de N_2 et CO_2 pour les simulations GCMC

H.1.1 Équation de base pour la fugacité des gaz purs

La fugacité des gaz purs, tels que N_2 et CO_2, peut être approchée en utilisant l'équation de Équation (H.1), comme rapporté par Weiss [418] :

$$\ln\left(\frac{F}{P}\right) = \frac{B(T) \times P}{RT} \Rightarrow F = P \exp\left(\frac{B(T) \times P}{RT}\right) \tag{H.1}$$

Ici, F, P, B(T), R, et T représentent la fugacité, la pression, le second coefficient virial du gaz, la constante universelle des gaz, et la température (en K), respectivement. Le coefficient de fugacité peut ensuite être calculé à partir de la fugacité et de la pression [237, 319], comme indiqué dans l'équation Équation (H.2) :

$$f = \frac{F}{P} \tag{H.2}$$

L'aspect le plus difficile du calcul de la fugacité réside dans la détermination précise du deuxième coefficient du viriel, B(T), en fonction de la température. Dymond et al. ont fourni des valeurs recommandées et des équations qui permettent un calcul précis de la fugacité sur une plage de pressions et de températures [417].

H.1.2 Deuxième coefficient de viriel de N_2 et de CO_2

H.1.3 Deuxième coefficient de viriel de N_2

Pour N_2, nous avons utilisé l'expression dépendante de la température pour le deuxième coefficient viral fourni par Dymond et al. [417], comme indiqué dans l'équation Équation (H.3) :

$$B(T) = 4.0286 \times 10 - \frac{9.3378 \times 10^3}{T} - \frac{1.4164 \times 10^6}{T^2} + \frac{6.1253 \times 10^7}{T^3} - \frac{2.7198 \times 10^9}{T^4} \tag{H.3}$$

où B(T) est exprimé en cm^3/mol, et T est la température en K.

H.1.4 Deuxième coefficient de viriel de CO_2

Pour CO_2, nous avons employé l'expression polynomiale proposée par Sanders et al. [493] et utilisée ailleurs [418], qui est valide dans la plage de température de 265-320 K, comme indiqué dans Équation (H.4) :

$$B(T) = -1636.75 + 12.0408 \times T - 3.27957 \times 10^{-2} \times T^2 + 3.16528 \times 10^{-5} \times T^3 \tag{H.4}$$

Ici, B(T) est donné en cm^3/mol, et T est la température en K.

Annexe I

Influence du solvant isotopique sur la dimérisation de l'ofloxacine : liaison hydrogène

I.1 Introduction

La dimérisation de l'ofloxacine en solution aqueuse résulte d'un équilibre entre les interactions intermoléculaires ofloxacine–ofloxacine, dominées par les liaisons hydrogène, et la solvatation par l'eau. En tant que fluoroquinolone amphotère, l'ofloxacine possède des groupements carboxyliques, une fonction cétone et des atomes d'azote hétérocycliques, qui lui confèrent une forte capacité à former des liaisons hydrogène, aussi bien avec le solvant qu'entre molécules d'ofloxacine.

Les liaisons hydrogène intermoléculaires jouent un rôle clé dans la formation et la stabilisation des dimères, en réduisant l'énergie libre de l'assemblage et en imposant une orientation relative favorable des monomères. Toutefois, ces interactions sont en compétition directe avec la solvatation, puisque les mêmes sites fonctionnels peuvent interagir avec les molécules d'eau. La nature isotopique du solvant (H_2O ou D_2O) influence donc directement l'équilibre de dimérisation.

I.2 Caractéristiques essentielles de H_2O et D_2O

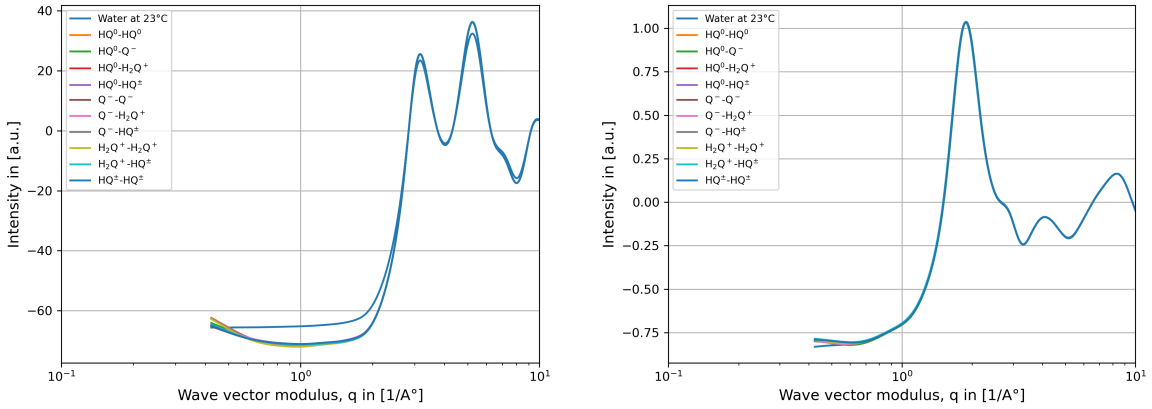
L'eau deutérée (D_2O) se distingue de l'eau (H_2O) par la substitution de l'hydrogène par le deutérium, plus massif. Cette substitution entraîne une énergie de point zéro plus faible, des liaisons O–D légèrement plus courtes et plus rigides, ainsi qu'une dynamique plus lente du réseau de liaisons hydrogène. En conséquence, les liaisons hydrogène impliquant le deutérium sont en moyenne légèrement plus fortes mais moins mobiles, ce qui rend la solvatation des groupes polaires de l'ofloxacine moins compétitive et favorise la stabilisation et la persistance des dimères.

À l'inverse, dans H_2O, le réseau de liaisons hydrogène est plus dynamique, ce qui conduit à une solvatation plus efficace des fonctions polaires de l'ofloxacine et stabilise préférentiellement les espèces monomériques. Ainsi, la dimérisation de l'ofloxacine est plus favorable en D_2O qu'en H_2O, tant du point de vue thermodynamique que dynamique.

I.3 Comparaison des intensités de diffusion (I(q))

Les intensités de diffusion expérimentales de H_2O et de D_2O, comparées aux résultats de simulations incluant les différents types de dimères d'ofloxacine (HQ^0-HQ^0, HQ^0-Q^-, $HQ^0-H_2Q^+$,$HQ^0-HQ^\pm$,Q^--Q^-,$Q^--H_2Q^+$, $Q^--HQ^\pm$, $H_2Q^+-H_2Q^+$,$H_2Q^+-HQ^\pm$, $HQ^\pm-HQ^\pm$) (Figures I.1a et I.1b), révèlent un effet isotopique marqué du solvant. Bien que la structure moyenne du réseau aqueux soit similaire dans les deux milieux, les profils de

diffusion montrent en D_2O des corrélations plus marquées et des pics mieux définis, indiquant un réseau de liaisons hydrogène plus rigide et moins dynamique. D_2O qu'en H_2O, malgré la contribution relativement faible des dimères aux intensités de diffusion.

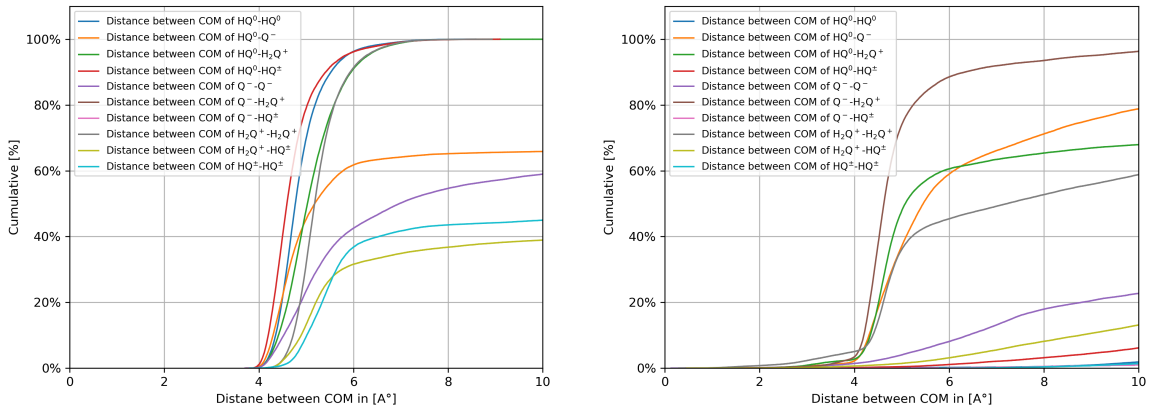


(a) (b)

FIGURE I.1 – Intensités de diffusion expérimentales et simulées, en absence et en présence des différents types de dimères d'ofloxacine (ofloxacine) : (a) en solution H_2O, (b) en solution D_2O

I.4 Comparaison des distances cumulées entre dimères d'ofloxacine

Cette différence de structuration du solvant se reflète directement dans les fonctions de distribution cumulée des distances entre centres de masse (COM) des dimères d'ofloxacine (Figure I.2b). Pour la paire $Q^- - H_2Q^+$ la moins persistence, la courbes en D_2O (Figure I.2b) atteigne une probabilité cumulée plus élevée (>80 %) à une distance courte (<5.5 Å) par rapport à celle en H_2O (Figure I.2a) qui n'existe même pas, indiquant une plus grande persistance de contact intermoléculaires entre ces deux formes d'ofloxacine. Les distances caractéristiques de l'ordre de 4.5–5.5 Å sont compatibles avec des géométries de dimères associées à une ou deux liaisons hydrogène intermoléculaires et, le cas échéant, à des interactions électrostatiques attractives.



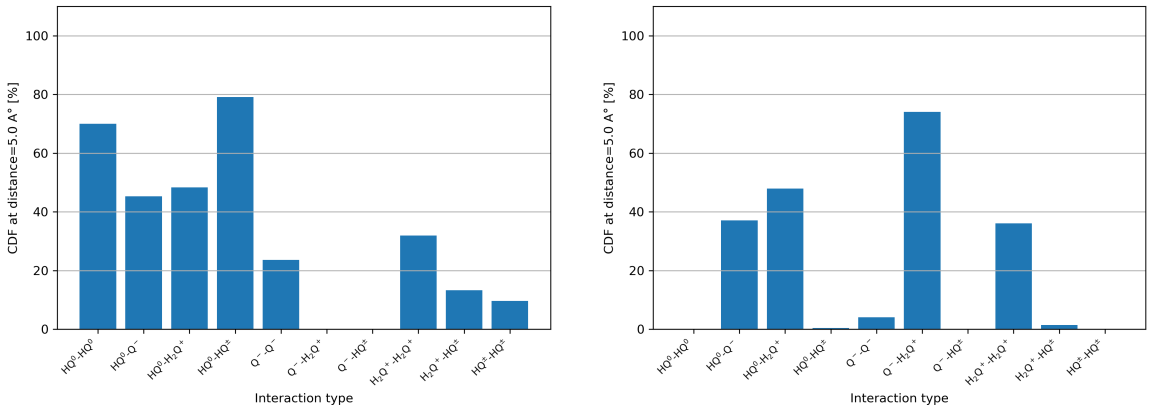
(a) (b)

FIGURE I.2 – Fonctions distribution cumulée des distances COM–COM des dimères d'ofloxacine : (a) dans H_2O, (b) dans D_2O

I.5 Comparaison des histogrammes de persistence de dimères d'ofloxacine

L'analyse quantitative à une distance seuil de 5.0 Å confirme cette tendance (Figure I.3). En H_2O (Figure I.3a), les dimères dominants sont principalement neutres ou faiblement chargés (HQ^0-HQ^0, HQ^0-Q^-, $HQ^0-H_2Q^+$, HQ^0–$HQ^\pm$), la forte solvatation des espèces ioniques ($HQ^\pm$, H_2Q^+, Q^-) limitant leur association à courte distance.

En revanche, en D_2O (Figure I.3b), une redistribution marquée des populations de dimères est observée, avec une augmentation significative de la probabilité de formation de dimères impliquant des espèces de charges opposées et fortement solubles, notamment le dimère $Q^- - H_2Q^+$. Ce basculement reflète une solvatation moins compétitive et un écrantage électrostatique réduit en eau deutérée, permettant aux contacts intermoléculaires ofloxacine–ofloxacine, bien que globalement peu probables, de persister plus longtemps.



(a) (b)

FIGURE I.3 – Histogrammes des fonctions de distribution cumulée des dimères à une distance seuil de 5.0 Å : (a) en solution H_2O, (b) en solution D_2O

I.6 Conclusion

Dans leur ensemble, ces résultats montrent que l'effet isotopique H/D modifie la dynamique et la compétitivité du réseau de liaisons hydrogène du solvant, conduisant à une dimérisation plus favorable, plus persistante et plus structurée de l'ofloxacine en H_2O qu'en D_2O. Cette conclusion est cohérente avec l'ensemble des observables structurales et statistiques analysées, et souligne le rôle central des liaisons hydrogène du solvant dans le contrôle des équilibres d'association en solution aqueuse.

Bibliographie

[1] Jonas Margot, Luca Rossi, David A. Barry, and Christof Holliger. A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants. *WIREs Water*, 2(5) :457–487, 2015. doi : https://doi.org/10.1002/wat2.1090. URL https://wires.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wat2.1090.

[2] H. Marsh and F. Rodríguez-Reinoso. *Activated Carbon*. Elsevier, 2006. ISBN 9780080444635. URL https://books.google.fr/books?id=JWS6lAEACAAJ.

[3] F. Rodriguez-Reinoso and M. Molina-Sabio. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77 :271–294, 1998. ISSN 0001-8686. doi : https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00049-9. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868698000499.

[4] J. D. W. Dudamel, Wolber D., and Y. R. Cazeaudumec. Modelado de la cinética de adsorción de plaguicidas en fase acuosa sobre carbón activado considerando efectos de la temperatura. *Interciencia*, 35(4) :255–262, 2010.

[5] Yiran Tong, Patrick J. McNamara, and Brooke K. Mayer. Adsorption of organic micropollutants onto biochar : a review of relevant kinetics, mechanisms and equilibrium. *Environ. Sci. : Water Res. Technol.*, 5 :821–838, 2019. doi : 10.1039/C8EW00938D. URL http://dx.doi.org/10.1039/C8EW00938D.

[6] Charles H Giles, Anthony P D'Silva, and Ian A Easton. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. ii. experimental interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3) :766 – 778, 1974. ISSN 0021-9797. doi : http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(74)90253-7. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979774902537.

[7] Petra Drevenšek, Janez Košmrlj, Gerald Giester, Tormod Skauge, Einar Sletten, Kristina Sepčić, and Iztok Turel. X-ray crystallographic, nmr and antimicrobial activity studies of magnesium complexes of fluoroquinolones – racemic ofloxacin and its s-form, levofloxacin. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100(11) :1755–1763, 2006. ISSN 0162-0134. doi : https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2006.06.011. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0162013406001887.

[8] Nicholas J. Corrente and Alexander V. Neimark. From slit pores to 3d frameworks : Advances in molecular modeling of adsorption in nanoporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, 342 :103502, 2025. ISSN 0001-8686. doi : https://doi.org/10.1016/j.cis.2025.103502. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868625001137.

[9] Piotr Kowalczyk, Piotr A. Gauden, Sylwester Furmaniak, Artur P. Terzyk, Marek Wiśniewski, Anna Ilnicka, Jerzy Łukaszewicz, Andrzej Burian, Jerzy Włoch, and Alexander V. Neimark. Morphologically disordered pore model for characterization of micro-mesoporous carbons. *Carbon*, 111 :358–370, 2017. ISSN 0008-6223. doi : 10.1016/j.carbon.2016.09.070.

[10] Edgardo I. Segarra and Eduardo D. Glandt. Model microporous carbons : microstructure, surface polarity and gas adsorption. *Chemical Engineering Science*, 49(17) :2953 – 2965, 1994. ISSN 0009-2509. doi : https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)E0113-5. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250994E01135.

[11] George Opletal, Tim Petersen, Brendan O'Malley, Ian Snook, Dougal G. McCulloch, Nigel A. Marks, and Irene Yarovsky. Hybrid approach for generating realistic amorphous carbon structure using metropolis and Reverse Monte Carlo. *Molecular Simulation*, 28(10-11) :927–938, 2002. doi : 10.1080/0892702040000025 84. URL https://doi.org/10.1080/08927020400002584.

[12] Surendra K. Jain, Keith E. Gubbins, Roland J.-M. Pellenq, and Jorge P. Pikunic. Molecular modeling and adsorption properties of porous carbons. *Carbon*, 44(12) :2445 – 2451, 2006. ISSN 0008-6223. doi : https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.04.034. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862230600251X. Carbon for Energy Storage and Environment Protection.

[13] Carla de Tomas, Irene Suarez-Martinez, and Nigel A. Marks. Graphitization of amorphous carbons : A comparative study of interatomic potentials. *Carbon*, 109 :681 – 693, 2016. ISSN 0008-6223. doi : https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.08.024. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622316306790.

[14] Thomas P. Senftle, Sungwook Hong, Md Mahbubul Islam, Sudhir B. Kylasa, Yuanxia Zheng, Yun Kyung Shin, Chad Junkermeier, Roman Engel-Herbert, Michael J. Janik, Hasan Metin Aktulga, Toon Verstraelen, Ananth Grama, and Adri C. T. van Duin. The ReaxFF reactive force-field : development, applications and future directions. *npj | Computational Materials*, 2(1) :15011, 2016. ISSN 2057-3960. doi : 10.1038/npjcompumats.2015.11. URL https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.11.

[15] Oliver T. Unke, Stefan Chmiela, Huziel E. Sauceda, Michael Gastegger, Igor Poltavsky, Kristof T. Schütt, Alexandre Tkatchenko, and Klaus-Robert Müller. Machine learning force fields. *Chemical Reviews*, 121(16) :10142–10186, 2021. doi : 10.1021/acs.chemrev.0c01111. URL https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01111. PMID : 33705118.

[16] Daniella Nguemalieu Kouetcha, Hamidréza Ramézani, Nathalie Mathieu-Cohaut, and Suresh K. Bhatia. Carbon dioxide adsorption through carbon adsorbent structures : Effect of the porosity size, chemical potential and temperature. *Computational Materials Science*, 151 :255 – 272, 2018. ISSN 0927-0256. doi : https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.04.029. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025618302702.

[17] Edgar Chuta. Modélisation numérique des interactions surface/molécules : Application aux carbones nanoporeux. Master's thesis, Université d'Orléans, CNRS, ICMN, UMR 7374, September 2013. (in French).

[18] Mickael Gineys. *Régénération électrochimique de carbones nanoporeux utilisés pour le piégeage de micropolluants*. PhD thesis, University of Orléans, 2015. URL http://www.theses.fr/2015ORLE2020. (Thèse de doctorat dirigée par Béguin, François en Chimie et Sciences des matériaux, Orléans 2015).

[19] Zineb El Oufir, Hamidréza Ramézani, Nathalie Mathieu, Sandrine Delpeux, and Suresh K. Bhatia. Influence of force field used in carbon nanostructure reconstruction on simulated phenol adsorption isotherms in aqueous medium. *Journal of Molecular Liquids*, 344 :117548, 2021. ISSN 0167-7322. doi : https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117548. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732221022728.

[20] Fatokhoma A. Camara, Hamidréza Ramézani, Nathalie Mathieu, Sandrine Delpeux-Ouldriane, and Suresh K. Bhatia. Unraveling ofloxacin behavior in aqueous environments : Molecular dynamics of colloidal formation and surface adsorption mechanisms. *Langmuir*, 41(5) :3334–3355, 2025. doi : https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c04265. URL https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c04265. PMID : 39879228.

[21] Damien Saurel, Julie Segalini, María Jauregui, Afshin Pendashteh, Barbara Daffos, Patrice Simon, and Montse Casas-Cabanas. A saxs outlook on disordered carbonaceous materials for electrochemical energy storage. *Energy Storage Materials*, 21 :162–173, 2019. ISSN 2405-8297. doi : https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.05.007. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405829719302399.

[22] Zineb El Oufir. *Adsorption de phénol en milieu aqueux sur carbone adsorbant nanoporeux : approche expérimentale et simulation numérique*. PhD thesis, CNRS, ICMN, UMR 7374, Université d'Orléans, 2020. URL http://www.theses.fr/2020ORLE3063. (Thèse de doctorat dirigée par Ramézani, Hamidréza, Physique, ICMN, Orléans 2020).

[23] Lev Sarkisov, Rocio Bueno-Perez, Mythili Sutharson, and David Fairen-Jimenez. Materials Informatics with PoreBlazer v4.0 and the CSD MOF Database. *Chemistry of Materials*, 32(23) :9849–9867, 2020. doi : https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03575. URL https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03575.

[24] Zineb El Oufir, Hamidréza Ramézani, Nathalie Mathieu, and Sandrine Delpeux. Impact of adsorbent carbons and carbon surface conductivity on adsorption capacity of CO_2 , CH_4 , N_2 and gas separation. *Computational Materials Science*, 199 :110572, 2021. ISSN 0927-0256. doi : https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110572. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025621002998.

[25] Hamidréza Ramézani, Ianis Ellien, Zineb El Oufir, Nathalie Mathieu, Sandrine Delpeux, and Suresh K. Bhatia. Clustering of caffeine in water and its adsorption in activated carbon : Molecular simulations and experiments. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 673 :131645, 2023. ISSN 0927-7757. doi : https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131645. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092777572300729X.

[26] A. K. Soper. The radial distribution functions of water as derived from radiation total scattering experiments : Is there anything we can say for sure ? *ISRN Physical Chemistry*, 2013 :1–67, 2013. doi : 10.1155/2013/279463.

[27] Axel Richard, Fatokhoma A. Camara, Hamidréza Ramézani, Nathalie Mathieu, Sandrine Delpeux, and Suresh K. Bhatia. Structure of diclofenac in an aqueous medium and its adsorption onto carbons : Molecular insights through simulation. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 686 :133373, 2024. ISSN 0927-7757. doi : https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133373. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775724002346.

[28] Teresa Head-Gordon and Margaret E. Johnson. Tetrahedral structure or chains for liquid water. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(21) :7973–7977, 2006. ISSN 1091-6490. doi : 10.1073/pnas.0510593103.

[29] Cyrus G. Malmberg and Arthur A. Maryott. Dielectric constant of water from 0 to 100 c. *Journal of research of the National Bureau of Standards*, 56 :1, 1956. doi : 10.6028/JRES.056.001. URL https://api.semanticscholar.org/CorpusID:96483241.

[30] Hans R. Pruppacher. Self-diffusion coefficient of supercooled water. *The Journal of Chemical Physics*, 56(1) :101–107, 01 1972. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.1676831. URL https://doi.org/10.1063/1.1676831.

[31] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. K. Unger. Recommendations for the characterization of porous solids (technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 66(8) :1739–1758, 1994. doi : doi:10.1351/pac199466081739. URL http://dx.doi.org/10.1351/pac199466081739.

[32] Zoha Heidarinejad, Mohammad Hadi Dehghani, Mohsen Heidari, Gholamali Javedan, Imran Ali, and Mika Sillanpää. Methods for preparation and activation of activated carbon : a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(2) : 393–415, 2020. ISSN 1610-3661. doi : 10.1007/s10311-019-00955-0.

[33] William Spencer, Gamini Senanayake, Mohammednoor Altarawneh, Don Ibana, and Aleksandar N. Nikoloski. Review of the effects of coal properties and activation parameters on activated carbon production and quality. *Minerals Engineering*, 212 :108712, 2024. ISSN 0892-6875. doi : https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108712. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687524001419.

[34] Ifeoluwa P. Oyekunle, Islamiyat A. Ojelade, Jamal A. Oyegoke, Damilola C. Petinrin, Samuel O. Oyekunle, Mariam Olutusin, and Comfort O. Adegbenro. Recent advances in the adsorption of ofloxacin from aqueous media. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 128 :1–16, 2023. ISSN 1226-086X. doi : https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.07.049. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X2300477X.

[35] Sachini P. Kadaoluwa Pathirannahalage, Nastaran Meftahi, Aaron Elbourne, Alessia C. G. Weiss, Chris F. McConville, Agilio Padua, David A. Winkler, Margarida Costa Gomes, Tamar L. Greaves, Tu C. Le, Quinn A. Besford, and Andrew J. Christofferson. Systematic comparison of the structural and dynamic properties of commonly used water models for molecular dynamics simulations. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 61(9) :4521–4536, 2021. doi : 10.1021/acs.jcim.1c00794. URL https://doi.org/10.1021/acs.jcim.1c00794. PMID : 34406000.

[36] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma. The missing term in effective pair potentials. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(24) :6269–6271, 1987. doi : 10.1021/j100308a038. URL https://doi.org/10.1021/j100308a038.

[37] Udo W. Schmitt and Gregory A. Voth. The computer simulation of proton transport in water. *The Journal of Chemical Physics*, 111(20) :9361–9381, 1999. doi : 10.1063/1.480032. URL https://doi.org/10.1063/1.480032.

[38] Saeed Izadi and Alexey V. Onufriev. Accuracy limit of rigid 3-point water models. *The Journal of Chemical Physics*, 145(7) :074501, 2016. doi : 10.1063/1.4960175.

[39] Konstantin S. Smirnov. A molecular dynamics study of the interaction of water with the external surface of silicalite-1. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(4) :2950–2960, 2017. doi : 10.1039/c6cp06770k.

[40] Saeed Izadi, Ramu Anandakrishnan, and Alexey V. Onufriev. Building water models : A different approach. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(21) :3863–3871, 2014. doi : 10.1021/jz501780a. URL https://doi.org/10.1021/jz501780a.

[41] William L. Jorgensen, Jayaraman Chandrasekhar, Jeffry D. Madura, Roger W. Impey, and Michael L. Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 79(2) :926–935, 1983. doi : 10.1063/1.445869. URL https://doi.org/10.1063/1.445869.

[42] Hans W. Horn, William Swope, Jed W. Pitera, Jeffry D. Madura, Thomas J. Dick, Greg L. Hura, and Teresa Head-Gordon. Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations : Tip4p-ew. *The Journal of chemical physics*, 120 :9665–78, 2004. doi : 10.1063/1.1683075. URL https://doi.org/10.1063/1.1683075.

[43] Miguel A. González and José L. F. Abascal. A flexible model for water based on TIP4P/2005. *The Journal of Chemical Physics*, 135(22) :224516, 12 2011. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.3663219. URL https://doi.org/10.1063/1.3663219.

[44] Yunlong Luo, Wenshan Guo, Huu Hao Ngo, Long Duc Nghiem, Faisal Ibney Hai, Jian Zhang, Shuang Liang, and Xiaochang C. Wang. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 473(Supplement C) :619 – 641, 2014. ISSN 0048-9697. doi : https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969713015465.

[45] Danna L. Ross and Christopher M. Riley. Aqueous solubilities of some variously substituted quinolone antimicrobials. *International Journal of Pharmaceutics*, 63(3) :237–250, 1990. ISSN 0378-5173. doi : https://doi.org/10.1016/0378-5173(90)90130-V. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037851739090130V.

[46] Lee Hing-Biu, E. Peart Thomas, and Svoboda M. Lewina. Determination of ofloxacin, norfloxacin, and ciprofloxacin in sewage by selective solid-phase extraction, liquid chromatography with fluorescence detection, and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1139(1) :45–52, 2007. ISSN 0021-9673. doi : https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.11.068. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967306021157.

[47] Husain Saqer. Recent advancements in fluoroquinolones removal techniques from wastewater. *Open J Anal Bioanal Chem*, 8(1) :007–016, 2024. ISSN 2689-7628. doi : https://dx.doi.org/10.17352/ojabc.000031. URL https://www.chemisgroup.us/articles/OJABC-8-131.pdf.

[48] Ahmed Ashiq, Meththika Vithanage, Binoy Sarkar, Manish Kumar, Amit Bhatnagar, Eakalak Khan, Yunfei Xi, and Yong Sik Ok. Carbon-based adsorbents for fluoroquinolone removal from water and wastewater : A critical review. *Environmental Research*, 197 :111091, 2021. ISSN 0013-9351. doi : https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111091. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935121003856.

[49] Alan M Vajda, Larry B. Barber, James L. Gray, Elena M. Lopez, John D. Woodling, and David O. Norris. Reproductive disruption in fish downstream from an estrogenic wastewater effluent. *Environmental Science & Technology*, 42(9) :3407–3414, 2008. doi : 10.1021/es0720661. URL https://doi.org/10.1021/es0720661. PMID : 18522126.

[50] A. Dick Vethaak, Joost Lahr, S. Marca Schrap, Angélique C. Belfroid, Gerard B.J. Rijs, Anton Gerritsen, Jacob de Boer, Astrid S. Bulder, Guy C.M. Grinwis, Raoul V. Kuiper, Juliette Legler, Tinka A.J. Murk, Willie Peijnenburg, Henk J.M. Verhaar, and Pim de Voogt. An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of the netherlands. *Chemosphere*, 59(4) :511–524, 2005. ISSN 0045-6535. doi : https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.053. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653505000639.

[51] Jean-Philippe Besse. *Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : évaluation de l'exposition et des effets pour les écosystèmes d'eau douce*. Theses, Université Paul Verlaine - Metz, March 2010. URL https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752937.

[52] Maritha Hörsing, Anna Ledin, Roman Grabic, Jerker Fick, Mats Tysklind, Jes la Cour Jansen, and Henrik R. Andersen. Determination of sorption of seventy-five pharmaceuticals in sewage sludge. *Water Research*, 45(15) :4470–4482, 2011. ISSN 0043-1354. doi : https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.033. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313541100306X.

[53] Jessica Benner, Damian E. Helbling, Hans-Peter E. Kohler, Janneke Wittebol, Elena Kaiser, Carsten Prasse, Thomas A. Ternes, Christian N. Albers, Jens Aamand, Benjamin Horemans, Dirk Springael, Eddy Walravens, and Nico Boon. Is biological treatment a viable alternative for micropollutant removal in drinking water treatment processes ? *Water Research*, 47(16) :5955–5976, 2013. ISSN 0043-1354. doi : https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.015. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135413005769.

[54] Adriano Joss, H Siegrist, and TA Ternes. Are we about to upgrade wastewater treatment for removing organic micropollutants ? *Water Science and Technology*, 57(2) :251–255, 01 2008. ISSN 0273-1223. doi : 10.2166/wst.2008.825. URL https://doi.org/10.2166/wst.2008.825.

[55] C Abegglen and H Siegrist. Micropolluants dans les eaux usées urbaines. *Etapes de traitement supplémentaire dans les stations d'épuration. Swiss Federal Office for the Environment, Connaissance de l'environnement*, 1214 :87, 2012. URL https://www.bafu.admin.ch/dam/bafu/fr/dokumente/wasser/uw-umwelt-wissen/mikroverunreinigungenauskommunalemabwasser.pdf.download.pdf/micropolluants_dansleseauxuseesurbaines.pdf.

[56] Jonas Margot, Cornelia Kienle, Anoÿs Magnet, Mirco Weil, Luca Rossi, Luiz Felippe de Alencastro, Christian Abegglen, Denis Thonney, Nathalie Chèvre, Michael Schärer, and D.A. Barry. Treatment of micropollutants in municipal wastewater : Ozone or powdered activated carbon ? *Science of The Total Environment*, 461-462 :480–498, 2013. ISSN 0048-9697. doi : https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.034. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969713005779.

[57] Oliver Osswald, Marc O. Loeh, Felix M. Badaczewski, Torben Pfaff, Henry E. Fischer, Alexandra Franz, Jens-Uwe Hoffmann, Manfred Reehuis, Peter J. Klar, and Bernd M. Smarsly. On the highly ordered graphene structure of non-graphitic carbons (ngcs)—a wide-angle neutron scattering (wans) study. 9(1) :27. ISSN 2311-5629. doi : 10.3390/c9010027.

[58] Roop Chand Bansal, Jean-Baptiste Donnet, and Fritz Stoeckli. *Active carbon*. Marcel Dekker (New York), 1988. ISBN 0-8247-7842-1. URL https://libra.unine.ch/Publications/10924.

[59] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, and M.T. González. The use of steam and co2 as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon*, 33(1) :15–23, 1995. ISSN 0008-6223. doi : 10.1016/0008-6223(94)00100-e.

[60] K. Suresh Kumar Reddy, Ahmed Al Shoaibi, and C. Srinivasakannan. A comparison of microstructure and adsorption characteristics of activated carbons by co2 and h3po4 activation from date palm pits. *New Carbon Materials*, 27(5) : 344–351, 2012. ISSN 1872-5805. doi : 10.1016/s1872-5805(12)60020-1.

[61] Phussadee Patnukao and Prasert Pavasant. Activated carbon from eucalyptus camaldulensis dehn bark using phosphoric acid activation. *Bioresource Technology*, 99(17) :8540–8543, 2008. ISSN 0960-8524. doi : 10.1016/j.biortech.2006.10.049.

[62] Sandro Altenor, Betty Carene, Evens Emmanuel, Jacques Lambert, Jean-Jacques Ehrhardt, and Sarra Gaspard. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1–3) :1029–1039, 2009. ISSN 0304-3894. doi : 10.1016/j.jhazmat.2008.10.133.

[63] A. Reffas, V. Bernardet, B. David, L. Reinert, M. Bencheikh Lehocine, M. Dubois, N. Batisse, and L. Duclaux. Carbons prepared from coffee grounds by h3po4 activation : Characterization and adsorption of methylene blue and nylosan red n-2rbl. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1–3) :779–788, 2010. ISSN 0304-3894. doi : 10.1016/j.jhazmat.2009.10.076.

[64] Amina A. Attia, Badie S. Girgis, and Nady A. Fathy. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by h3po4 activation : Batch and column studies. *Dyes and Pigments*, 76(1) :282–289, 2008. ISSN 0143-7208. doi : 10.1016/j.dyepig.2006.08.039.

[65] Tchakala Ibrahim. Kinetics of the adsorption of anionic and cationic dyes in aqueous solution by low-cost activated carbons prepared from sea cake and cotton cake. *American Chemical Science Journal*, 4(1) :38–57, 2014. ISSN 2249-0205. doi : 10.9734/acsj/2014/5403.

[66] Qing-Song Liu, Tong Zheng, Nan Li, Peng Wang, and Gulizhaer Abulikemu. Modification of bamboo-based activated carbon using microwave radiation and its effects on the adsorption of methylene blue. *Applied Surface Science*, 256 (10) :3309–3315, 2010. ISSN 0169-4332. doi : 10.1016/j.apsusc.2009.12.025.

[67] V. Fierro, G. Muñiz, A.H. Basta, H. El-Saied, and A. Celzard. Rice straw as precursor of activated carbons : Activation with ortho-phosphoric acid. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1–3) :27–34, September 2010. ISSN 0304-3894. doi : 10.1016/j.jhazmat.2010.04.062.

[68] F. Boudrahem, A. Soualah, and F. Aissani-Benissad. Pb(ii) and cd(ii) removal from aqueous solutions using activated carbon developed from coffee residue activated with phosphoric acid and zinc chloride. *Journal of Chemical &amp ; Engineering Data*, 56(5) :1946–1955, May 2011. ISSN 1520-5134. doi : 10.1021/je1009569.

[69] Milan Momčilović, Milovan Purenović, Aleksandar Bojić, Aleksandra Zarubica, and Marjan Ranđelović. Removal of lead(ii) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon. *Desalination*, 276(1–3) :53–59, August 2011. ISSN 0011-9164. doi : 10.1016/j.desal.2011.03.013.

[70] Ensieh Ghasemian Lemraski and Soheila Sharafinia. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of pb2+ adsorption onto new activated carbon prepared from persian mesquite grain. *Journal of Molecular Liquids*, 219 : 482–492, July 2016. ISSN 0167-7322. doi : 10.1016/j.molliq.2016.03.031.

[71] T. Brudey, L. Largitte, C. Jean-Marius, T. Tant, P. Couespel Dumesnil, and P. Lodewyckx. Adsorption of lead by chemically activated carbons from three lignocellulosic precursors. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 120 : 450–463, July 2016. ISSN 0165-2370. doi : 10.1016/j.jaap.2016.06.018.

[72] Sayed Zia Mohammadi, Mohammad Ali Karimi, Sayedeh Nasibeh Yazdy, Tayebeh Shamspur, and Hooshang Hamidian. Removal of pb(ii) ions and malachite green dye from wastewater by activated carbon produced from lemon peel. *Química Nova*, 2014. ISSN 0100-4042. doi : 10.5935/0100-4042.20140129.

[73] Mohamed Abdulkarim and Fahmi Abu Al-Rub. Adsorption of lead ions from aqueous solution onto activated carbon and chemically-modified activated carbon prepared from date pits. *Adsorption Science &amp ; Technology*, 22(2) : 119–134, March 2004. ISSN 2048-4038. doi : 10.1260/026361704323150908.

[74] Jonathan Julián Moreno-Barbosa, Catalina López-Velandia, Andrea del Pilar Maldonado, Liliana Giraldo, and Juan Carlos Moreno-Piraján. Removal of lead(ii) and zinc(ii) ions from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon synthesized from watermelon shell and walnut shell. *Adsorption*, 19(2–4) :675–685, February 2013. ISSN 1572-8757. doi : 10.1007/s10450-013-9491-x.

[75] Yuanyuan Sun, Hong Li, Guangci Li, Baoyu Gao, Qinyan Yue, and Xuebing Li. Characterization and ciprofloxacin adsorption properties of activated carbons prepared from biomass wastes by h3po4 activation. *Bioresource Technology*, 217 :239–244, October 2016. ISSN 0960-8524. doi : 10.1016/j.biortech.2016.03.047.

[76] George Z. Kyzas, Eleni A. Deliyanni, and Kostas A. Matis. Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels : Cobalt ions removal by adsorption. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 490 : 74–83, February 2016. ISSN 0927-7757. doi : 10.1016/j.colsurfa.2015.11.038.

[77] Yali Liu, Xiurong Zhao, Jianli Li, Dan Ma, and Runping Han. Characterization of bio-char from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption. *Desalination and Water Treatment*, 46(1) :115–123, 2012. ISSN 1944-3986. doi : https://doi.org/10.1080/19443994.2012.677408. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1944398624197214.

[78] Yandan Chen, Biao Huang, Mingjie Huang, and Biqiong Cai. On the preparation and characterization of activated carbon from mangosteen shell. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(5) :837–842, September 2011. ISSN 1876-1070. doi : 10.1016/j.jtice.2011.01.007.

[79] Y.X. Wang, H.H. Ngo, and W.S. Guo. Preparation of a specific bamboo based activated carbon and its application for ciprofloxacin removal. *Science of The Total Environment*, 533 :32–39, November 2015. ISSN 0048-9697. doi : 10.1016/j.scitotenv.2015.06.087.

[80] Margarida Galhetas, Ana S. Mestre, Moisés L. Pinto, Ibrahim Gulyurtlu, Helena Lopes, and Ana P. Carvalho. Carbon-based materials prepared from pine gasification residues for acetaminophen adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 240 :344–351, March 2014. ISSN 1385-8947. doi : 10.1016/j.cej.2013.11.067.

[81] Belen Cabal, Temenuzhka Budinova, Conchi O. Ania, Boyko Tsyntsarski, José B. Parra, and Bilyana Petrova. Adsorption of naphthalene from aqueous solution on activated carbons obtained from bean pods. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2–3) :1150–1156, January 2009. ISSN 0304-3894. doi : 10.1016/j.jhazmat.2008.04.108.

[82] Ana S. Mestre, Ricardo A. Pires, Ivo Aroso, Emanuel M. Fernandes, Moisés L. Pinto, Rui L. Reis, Marta A. Andrade, João Pires, Susana P. Silva, and Ana P. Carvalho. Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork : Sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal. *Chemical Engineering Journal*, 253 :408 – 417, 2014. ISSN 1385-8947. doi : https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.051. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714006263.

[83] S. Erdoğan, Y. Önal, C. Akmil-Başar, S. Bilmez-Erdemoğlu, Ç. Sarıcı-Özdemir, E. Köseoğlu, and G. İçduygu. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. *Applied Surface Science*, 252(5) :1324–1331, December 2005. ISSN 0169-4332. doi : 10.1016/j.apsusc.2005.02.089.

[84] Ana S. Mestre, Ana S. Bexiga, Margarida Proença, Marta Andrade, Moisés L. Pinto, Inês Matos, Isabel M. Fonseca, and Ana P. Carvalho. Activated carbons from sisal waste by chemical activation with k2co3 : Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 102(17) :8253–8260, September 2011. ISSN 0960-8524. doi : 10.1016/j.biortech.2011.06.024.

[85] I. Cabrita, B. Ruiz, A.S. Mestre, I.M. Fonseca, A.P. Carvalho, and C.O. Ania. Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. *Chemical Engineering Journal*, 163(3) :249–255, October 2010. ISSN 1385-8947. doi : 10.1016/j.cej.2010.07.058.

[86] R Tseng and S Tseng. Characterization and use of high surface area activated carbons prepared from cane pith for liquid-phase adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3) :671–680, August 2006. ISSN 0304-3894. doi : 10.1016/j.jhazmat.2005.12.048.

[87] A.H. Basta, V. Fierro, H. El-Saied, and A. Celzard. 2-steps koh activation of rice straw : An efficient method for preparing high-performance activated carbons. *Bioresource Technology*, 100(17) :3941–3947, September 2009. ISSN 0960-8524. doi : 10.1016/j.biortech.2009.02.028.

[88] R. Acosta, V. Fierro, A. Martinez de Yuso, D. Nabarlatz, and A. Celzard. Tetracycline adsorption onto activated carbons produced by koh activation of tyre pyrolysis char. *Chemosphere*, 149 :168–176, April 2016. ISSN 0045-6535. doi : 10.1016/j.chemosphere.2016.01.093.

[89] Jingru Liu, Ye Li, and Kunquan Li. Optimization of preparation of microporous activated carbon with high surface area from spartina alterniflora and its p-nitroaniline adsorption characteristics. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3) :389–397, September 2013. ISSN 2213-3437. doi : 10.1016/j.jece.2013.06.003.

[90] B Hameed, A Din, and A Ahmad. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon : Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3) :819–825, March 2007. ISSN 0304-3894. doi : 10.1016/j.jhazmat.2006.07.049.

[91] Xiuxiang Gao, Yufeng Liu, Huizhen Li, Jiang Bian, Ying Zhao, Ye Cao, Yuezhi Mao, Xin Li, Yizhuang Xu, Yukihiro Ozaki, and Jinguang Wu. A cooperative hydrogen bonding system with a C-H...O hydrogen bond in ofloxacin. *Journal of Molecular Structure*, 1040 :122–128, 2013. ISSN 0022-2860. doi : https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.02.017. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286013001476.

[92] B.H. Hameed, I.A.W. Tan, and A.L. Ahmad. Preparation of oil palm empty fruit bunch-based activated carbon for removal of 2,4,6-trichlorophenol : Optimization using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3) :1316–1324, May 2009. ISSN 0304-3894. doi : 10.1016/j.jhazmat.2008.09.042.

[93] Azam T. Mohd Din, B.H. Hameed, and Abdul L. Ahmad. Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2–3) :1522–1529, January 2009. ISSN 0304-3894. doi : 10.1016/j.jhazmat.2008.05.009.

[94] Lotfi Khezami and Richard Capart. Removal of chromium(vi) from aqueous solution by activated carbons : Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 123(1–3) :223–231, August 2005. ISSN 0304-3894. doi : 10.1016/j.jhazmat.2005.04.012.

[95] Abdel-Nasser A. El-Hendawy. An insight into the koh activation mechanism through the production of microporous activated carbon for the removal of pb2+ cations. *Applied Surface Science*, 255(6) :3723–3730, January 2009. ISSN 0169-4332. doi : 10.1016/j.apsusc.2008.10.034.

[96] Fu-Chuang Huang, Chung-Kung Lee, Yin-Lung Han, Wen-Chun Chao, and Huan-Ping Chao. Preparation of activated carbon using micro-nano carbon spheres through chemical activation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(5) :2805–2812, September 2014. ISSN 1876-1070. doi : 10.1016/j.jtice.2014.08.004.

[97] Jia Li, Dickon H.L. Ng, Peng Song, Chao Kong, Yi Song, and Ping Yang. Preparation and characterization of high-surface-area activated carbon fibers from silkworm cocoon waste for congo red adsorption. *Biomass and Bioenergy*, 75 :189–200, April 2015. ISSN 0961-9534. doi : 10.1016/j.biombioe.2015.02.002.

[98] Duanyi Zhang, Jiao Yin, Jiquan Zhao, Hui Zhu, and Chuanyi Wang. Adsorption and removal of tetracycline from water by petroleum coke-derived highly porous activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(3) :1504–1512, September 2015. ISSN 2213-3437. doi : 10.1016/j.jece.2015.05.014.

[99] Mohd Azmier Ahmad, Nur Azreen Ahmad Puad, and Olugbenga Solomon Bello. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced koh activation. *Water Resources and Industry*, 6 :18–35, August 2014. ISSN 2212-3717. doi : 10.1016/j.wri.2014.06.002.

[100] Haizhen Li, Zebin Sun, Li Zhang, Yaxi Tian, Guijia Cui, and Shiqiang Yan. A cost-effective porous carbon derived from pomelo peel for the removal of methyl orange from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 489 :191–199, January 2016. ISSN 0927-7757. doi : 10.1016/j.colsurfa.2015.10.041.

[101] Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, and Ruey-Shin Juang. Preparation of highly microporous carbons from fir wood by koh activation for adsorption of dyes and phenols from water. *Separation and Purification Technology*, 47(1–2) : 10–19, December 2005. ISSN 1383-5866. doi : 10.1016/j.seppur.2005.03.013.

[102] Zoha Heidarinejad, Omid Rahmanian, Mehdi Fazlzadeh, and Mohsen Heidari. Enhancement of methylene blue adsorption onto activated carbon prepared from date press cake by low frequency ultrasound. *Journal of Molecular Liquids*, 264 :591–599, August 2018. ISSN 0167-7322. doi : 10.1016/j.molliq.2018.05.100.

[103] André L. Cazetta, Alexandro M.M. Vargas, Eurica M. Nogami, Marcos H. Kunita, Marcos R. Guilherme, Alessandro C. Martins, Tais L. Silva, Juliana C.G. Moraes, and Vitor C. Almeida. Naoh-activated carbon of high surface area produced from coconut shell : Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 174(1) :117–125, October 2011. ISSN 1385-8947. doi : 10.1016/j.cej.2011.08.058.

[104] Osvaldo Pezoti, André L. Cazetta, Karen C. Bedin, Lucas S. Souza, Alessandro C. Martins, Taís L. Silva, Oscar O. Santos Júnior, Jesuí V. Visentainer, and Vitor C. Almeida. Naoh-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal : Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 288 :778–788, March 2016. ISSN 1385-8947. doi : 10.1016/j.cej.2015.12.042.

[105] Ru-Ling Tseng. Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by naoh activation. *Journal of Hazardous Materials*, 147(3) :1020–1027, August 2007. ISSN 0304-3894. doi : 10.1016/j.jhazmat.2007.01.140.

[106] Alessandro C. Martins, Osvaldo Pezoti, André L. Cazetta, Karen C. Bedin, Diego A.S. Yamazaki, Gisele F.G. Bandoch, Tewodros Asefa, Jesuí V. Visentainer, and Vitor C. Almeida. Removal of tetracycline by naoh-activated carbon produced from macadamia nut shells : Kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 260 :291–299, January 2015. ISSN 1385-8947. doi : 10.1016/j.cej.2014.09.017.

[107] M. Azharul Islam, A. Benhouria, M. Asif, and B.H. Hameed. Methylene blue adsorption on factory-rejected tea activated carbon prepared by conjunction of hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation processes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 52 :57–64, July 2015. ISSN 1876-1070. doi : 10.1016/j.jtice.2015.02.010.

[108] Md. Azharul Islam, M.J. Ahmed, W.A. Khanday, M. Asif, and B.H. Hameed. Mesoporous activated carbon prepared from naoh activation of rattan (lacosperma secundiflorum) hydrochar for methylene blue removal. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 138 :279–285, April 2017. ISSN 0147-6513. doi : 10.1016/j.ecoenv.2017.01.010.

[109] Yuanyuan Sun, Qinyan Yue, Baoyu Gao, Qian Li, Lihui Huang, Fujiang Yao, and Xing Xu. Preparation of activated carbon derived from cotton linter fibers by fused naoh activation and its application for oxytetracycline (otc) adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 368(1) :521–527, February 2012. ISSN 0021-9797. doi : 10.1016/j.jcis.2011.10.067.

[110] Samira Norouzi, Mohsen Heidari, Vali Alipour, Omid Rahmanian, Mehdi Fazlzadeh, Fazel Mohammadi-moghadam, Heshmatollah Nourmoradi, Babak Goudarzi, and Kavoos Dindarloo. Preparation, characterization and cr(vi) adsorption evaluation of naoh-activated carbon produced from date press cake ; an agro-industrial waste. *Bioresource Technology*, 258 :48–56, June 2018. ISSN 0960-8524. doi : 10.1016/j.biortech.2018.02.106.

[111] Muthanna J. Ahmed and Samar K. Theydan. Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb organics. *Powder Technology*, 229 :237–245, October 2012. ISSN 0032-5910. doi : 10.1016/j.powtec.2012.06.043.

[112] Mehmet Ulas Dural, Levent Cavas, Sergios K. Papageorgiou, and Fotis K. Katsaros. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from posidonia oceanica (l.) dead leaves : Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 168(1) :77–85, March 2011. ISSN 1385-8947. doi : 10.1016/j.cej.2010.12.038.

[113] C Basar. Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1–3) :232–241, July 2006. ISSN 0304-3894. doi : 10.1016/j.jhazmat.2005.11.055.

[114] Dilek Angın, Esra Altintig, and Tijen Ennil Köse. Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation. *Bioresource Technology*, 148 :542–549, November 2013. ISSN 0960-8524. doi : 10.1016/j.biortech.2013.08.164.

[115] Zhe Zhang, Xinsheng Luo, Yani Liu, Pengxin Zhou, Guofu Ma, Ziqiang Lei, and Lei Lei. A low cost and highly efficient adsorbent (activated carbon) prepared from waste potato residue. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 49 :206–211, April 2015. ISSN 1876-1070. doi : 10.1016/j.jtice.2014.11.024.

[116] Hakan Demiral and Gül Gündüzoğlu. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresource Technology*, 101(6) :1675–1680, March 2010. ISSN 0960-8524. doi : 10.1016/j.biortech.2009.09.087.

[117] Hasan Sayğılı and Fuat Güzel. High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation : process optimization, characterization and dyes adsorption. *Journal of Cleaner Production*, 113 :995–1004, February 2016. ISSN 0959-6526. doi : 10.1016/j.jclepro.2015.12.055.

[118] Mehmet Erdem, Ramazan Orhan, Mehmet Şahin, and Ekrem Aydın. Preparation and characterization of a novel activated carbon from vine shoots by zncl2 activation and investigation of its rifampicine removal capability. *Water, &amp ; Soil Pollution*, 227(7), June 2016. ISSN 1573-2932. doi : 10.1007/s11270-016-2929-5.

[119] Sayed Zia Mohammadi, Mohammad Ali Karimi, Daryoush Afzali, and Fatemeh Mansouri. Removal of pb(ii) from aqueous solutions using activated carbon from sea-buckthorn stones by chemical activation. *Desalination*, 262(1–3) : 86–93, November 2010. ISSN 0011-9164. doi : 10.1016/j.desal.2010.05.048.

[120] Arvind Kumar and Hara Mohan Jena. Removal of methylene blue and phenol onto prepared activated carbon from fox nutshell by chemical activation in batch and fixed-bed column. *Journal of Cleaner Production*, 137 :1246–1259, November 2016. ISSN 0959-6526. doi : 10.1016/j.jclepro.2016.07.177.

[121] Yanhui Li, Qiuju Du, Xiaodong Wang, Pan Zhang, Dechang Wang, Zonghua Wang, and Yanzhi Xia. Removal of lead from aqueous solution by activated carbon prepared from enteromorpha prolifera by zinc chloride activation. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1-3) :583–589, November 2010. ISSN 0304-3894. doi : 10.1016/j.jhazmat.2010.07.063.

[122] Angela A. Spagnoli, Dimitrios A. Giannakoudakis, and Svetlana Bashkova. Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride : The role of surface and structural parameters. *Journal of Molecular Liquids*, 229 :465–471, March 2017. ISSN 0167-7322. doi : 10.1016/j.molliq.2016.12.106.

[123] Thitiwan Nunthaprechachan, Sitthiphong Pengpanich, and Mali Hunsom. Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene by sewage sludge-derived activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 228 :263–271, July 2013. ISSN 1385-8947. doi : 10.1016/j.cej.2013.04.067.

[124] O. Ioannidou and A. Zabaniotou. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(9) :1966–2005, 2007. ISSN 1364-0321. doi : https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.03.013. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403210600061X.

[125] Ahmed S. Ahmed, Mohammed Alsultan, Assim A. Sabah, and Gerhard F. Swiegers. Carbon dioxide adsorption by a high-surface-area activated charcoal. *Journal of Composites Science*, 7(5), 2023. ISSN 2504-477X. doi : 10.3390/jcs7050179. URL https://www.mdpi.com/2504-477X/7/5/179.

[126] Ana S. Mestre, João Pires, José M.F. Nogueira, Jose B. Parra, Ana P. Carvalho, and Conchi O. Ania. Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution : Role of surface chemistry and pore structure. *Bioresource Technology*, 100(5) :1720–1726, 2009. ISSN 0960-8524. doi : https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.039. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852408008055.

[127] A. Mukherjee, A.R. Zimmerman, and W. Harris. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, 163(3) :247–255, 2011. ISSN 0016-7061. doi : https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.04.021. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016706111001091.

[128] Sirous Nouri. Effect of treatment on the adsorption capacity of activated carbon. *Adsorption Science & Technology*, 20(9) :917–925, Nov 2002. doi : 10.1260/02636170260555822. URL http://dx.doi.org/10.1260/02636170260555822.

[129] Baoliang Chen, Dandan Zhou, and Lizhong Zhu. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental Science and Technology*, 42(14) :5137–5143, 2008. doi : 10.1021/es8002684. URL https://doi.org/10.1021/es8002684. PMID : 18754360.

[130] Ke Sun, Mingjie Kang, Zheyun Zhang, Jie Jin, Ziying Wang, Zezhen Pan, Dongyu Xu, Fengchang Wu, and Baoshan Xing. Impact of deashing treatment on biochar structural properties and potential sorption mechanisms of phenanthrene. *Environmental Science and Technology*, 47(20) :11473–11481, 2013. doi : 10.1021/es4026744. URL https://doi.org/10.1021/es4026744. PMID : 24025082.

[131] Peng Zhang, Hongwen Sun, Li Yu, and Tieheng Sun. Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure-derived biochars : Impact of structural properties of biochars. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245 :217–224, 2013. ISSN 0304-3894. doi : https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.046. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438941201148X.

[132] Hui Qiu, Lu Lv, Bing-cai Pan, Qing-jian Zhang, Wei-ming Zhang, and Quan-xing Zhang. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 10(5) :716–724, 2009. ISSN 1862-1775. doi : 10.1631/jzus.A0820524. URL https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524.

[133] Frank C Collins and George E Kimball. Diffusion-controlled reaction rates. *Journal of Colloid Science*, 4(4) :425–437, 1949. ISSN 0095-8522. doi : https://doi.org/10.1016/0095-8522(49)90023-9. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0095852249900239.

[134] D O Cooney. *Adsorption design for wastewater treatment*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL (United States), 12 1998. URL https://www.osti.gov/biblio/691462.

[135] Chi Tien. *Adsorption Calculations and Modeling*. Butterworth-Heinemann, Boston, USA, 1994. ISBN 978-0-7506-9121-5. doi : https://doi.org/10.1016/C2009-0-26911-X.

[136] V. Brauch and E.U. Schlünder. The scale-up of activated carbon columns for water purification, based on results from batch tests—ii : Theoretical and experimental determination of breakthrough curves in activated carbon columns. *Chemical Engineering Science*, 30(5) :539–548, 1975. ISSN 0009-2509. doi : https://doi.org/10.1016/0009-2509(75)80024-8. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250975800248.

[137] W. Merk, W. Fritz, and E.U. Schlünder. Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon—iii : Adsorption kinetics in fixed beds. *Chemical Engineering Science*, 36(4) :759–764, 1981. ISSN 0009-2509. doi : https://doi.org/10.1016/0009-2509(81)85090-7. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250981850907.

[138] G. McKay. Two solutions to adsorption equations for pore diffusion. *Water, Air, and Soil Pollution*, 60(1) :117–133, 1991. ISSN 1573-2932. doi : 10.1007/BF00293970. URL https://doi.org/10.1007/BF00293970.

[139] Y.S. Ho and G. McKay. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4) :332–340, 1998. ISSN 0957-5820. doi : https://doi.org/10.1205/095758298529696. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582098707657.

[140] Rui Zhang and P. Somasundaran. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 123-126 :213–229, 2006. ISSN 0001-8686. doi : https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.07.004. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868606000996. Special Issue in Honor of Dr. K. L. Mittal.

[141] N'guessan Joachim Krou. *Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques*. PhD thesis, L'Université de Toulouse, mars 2010. URL http://ethesis.inp-toulouse.fr//home/hamidreza/Documents/Reference_Latex/Archive/00001145/01/krou.pdf.

[142] Carlos Moreno-Castilla. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42(1) : 83 – 94, 2004. ISSN 0008-6223. doi : https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862230300469X.

[143] Jinzhi Ni, Joseph J. Pignatello, and Baoshan Xing. Adsorption of aromatic carboxylate ions to black carbon (biochar) is accompanied by proton exchange with water. *Environmental Science and Technology*, 45(21) :9240–9248, 2011. doi : 10.1021/es201859j. URL https://doi.org/10.1021/es201859j. PMID : 21999243.

[144] Dongqiang Zhu and Joseph J. Pignatello. Characterization of aromatic compound sorptive interactions with black carbon (charcoal) assisted by graphite as a model. *Environmental Science and Technology*, 39(7) :2033–2041, 2005. doi : 10.1021/es0491376. URL https://doi.org/10.1021/es0491376. PMID : 15871234.

[145] Kun Yang and Baoshan Xing. Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase : Polanyi theory and its application. *Chemical Reviews*, 110(10) :5989–6008, 2010. doi : 10.1021/cr100059s. URL https://doi.org/10.1021/cr100059s. PMID : 20518459.

[146] Melanie Kah, Gabriel Sigmund, Feng Xiao, and Thilo Hofmann. Sorption of ionizable and ionic organic compounds to biochar, activated carbon and other carbonaceous materials. *Water Research*, 124 :673–692, 2017. ISSN 0043-1354. doi : https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.070. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135417306437.

[147] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, and M. Krimissa. Sorption isotherms : A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22(2) :249–275, 2007. ISSN 0883-2927. doi : https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292706002629.

[148] Christoph Hinz. Erratum to : "description of sorption data with isotherm equations" [geoderma 99 (2001) 225–243]. *Geoderma*, 102(3) :405–406, 2001. ISSN 0016-7061. doi : https://doi.org/10.1016/S0016-7061(01)00031-3. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016706101000313.

[149] Nimibofa Ayawei, Augustus Newton Ebelegi, and Donbebe Wankasi. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017. doi : 10.1155/2017/3039817. URL https://doi.org/10.1155/2017/3039817. (Article ID 3039817).

[150] Irving Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9) :1361–1403, 1918. doi : 10.1021/ja02242a004. URL https://doi.org/10.1021/ja02242a004.

[151] József Tóth. A uniform interpretation of gas/solid adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 79(1) :85–95, 1981. ISSN 0021-9797. doi : https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90050-3. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979781900503.

[152] Ulrich von Gemmingen. The fermi–dirac concept for isotherms of adsorbents with heterogeneous surfaces. *Chemical Engineering Science*, 60(19) :5198–5205, 2005. ISSN 0009-2509. doi : https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.03.063. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250905003465.

[153] K.Y. Foo and B.H. Hameed. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1) :2–10, 2010. ISSN 1385-8947. doi : 10.1016/j.cej.2009.09.013. URL https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013.

[154] Adam W Marczewski and Mieczysław Jaroniec. A new isotherm equation for single-solute adsorption from dilute solutions on energetically heterogeneous solids. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 114(6) :711–715, 1983. doi : 10.1007/BF01134184. URL https://doi.org/10.1007/BF01134184.

[155] Mieczyslaw Jaroniec and Adam W Marczewski. Adsorption from solutions of nonelectrolytes on heterogeneous solid surfaces : A four-parameter equation for the excess adsorption isotherm. *Monatshefte fuer Chemie Chemical Monthly*, 115(5) :541–550, 1984. doi : 10.1007/BF00799161. URL https://doi.org/10.1007/BF00799161.

[156] MM. Dubinin and VA. Astakhov. Description of adsorption equilibria of vapors on zeolites over wide ranges of temperature and pressure. In *Advances in Chemistry*. ACS Publications, 1971.

[157] B. P. Bering, V. A. Gordeeva, M. M. Dubinin, L. I. Efimova, and V. V. Serpinskii. Development of concepts of the volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*, 20(1) :17–22, Jan 1971. doi : 10.1007/bf00849310. URL http://dx.doi.org/10.1007/bf00849310.

[158] Herbert Freundlich. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57U(1) :385–470, 1907. doi : doi:10.1515/zpch-1907-5723. URL https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723. (in German).

[159] Robert Sips. On the structure of a catalyst surface. *The Journal of Chemical Physics*, 16(5) :490–495, 05 1948. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.1746922. URL https://doi.org/10.1063/1.1746922.

[160] Reyhaneh Saadi, Zahra Saadi, Reza Fazaeli, and Narges Elmi Fard. Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(5) :787–799, Apr 2015. doi : 10.1007/s11814-015-0053-7. URL http://dx.doi.org/10.1007/s11814-015-0053-7.

[161] Mohammad A. Al-Ghouti and Dana A. Da'ana. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models : A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393 :122383, 2020. ISSN 0304-3894. doi : https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438942030371X.

[162] Renan Vitek and Jorge C. Masini. Nonlinear regression for treating adsorption isotherm data to characterize new sorbents : Advantages over linearization demonstrated with simulated and experimental data. *Heliyon*, 9(4) :e15128, 2023. ISSN 2405-8440. doi : https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15128. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844023023356.

[163] Sandrine Delpeux-Ouldriane, Mickaël Gineys, Nathalie Cohaut, François Béguin, Sylvain Masson, Laurence Reinert, and Laurent Duclaux. Adsorption and desorption of emerging water contaminants on activated carbon fabrics. *International Journal of Environmental Pollution and Remediation (IJEPR)*, 4 :1–6, 2016. doi : 10.11159/ijepr.2016.001. URL https://ijepr.avestia.com/2016/001.html.

[164] Sylvain Masson. *Study of adsorption of emergent pollutants onto activated carbon fabrics*. Theses, Université Grenoble Alpes, December 2015. URL https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01424846.

[165] Misha Temkin and V Pyzhev. Recent modifications to langmuir isotherms. In *Recent Modifications to Langmuir Isotherms*, volume 12, pages 217– 225, 1940. URL https://api.semanticscholar.org/CorpusID:102295180.

[166] Younghyun Park, Van Khanh Nguyen, Seonghwan Park, Jaecheul Yu, and Taeho Lee. Effects of anode spacing and flow rate on energy recovery of flat-panel air-cathode microbial fuel cells using domestic wastewater. *Bioresource*

Technology, 258 :57–63, 2018. ISSN 0960-8524. doi : https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.097. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852418302943.

[167] Ali Heydari, Ali Haghighi Asl, Mehdi Asadollahzadeh, and Rezvan Torkaman. Optimization of synthesis conditions for preparation of radiation grafted polymeric fibers and process variables of adsorption with response surface methodology. *Progress in Nuclear Energy*, 155 :104468, 2023. ISSN 0149-1970. doi : https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2022.104468. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0149197022003420.

[168] Xiaolan Wei, Chuntao Yang, Jianfeng Lu, Weilong Wang, and Jing Ding. The mechanism of nox emissions from binary molten nitrate salts contacting nickel base alloy in thermal energy storage process. *Applied Energy*, 207 :265–273, 2017. ISSN 0306-2619. doi : https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.06.109. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261917308589. Transformative Innovations for a Sustainable Future – Part II.

[169] E. Hamed, Y. Lee, and I. Jasiuk. Multiscale Modeling of Elastic Properties of Trabecular Bone. In Ratko Magjarevic, C. T. Lim, and J. C. H. Goh, editors, *6th World Congress of Biomechanics (WCB 2010). August 1-6, 2010 Singapore*, volume 31 of *IFMBE Proceedings*, pages 837–840. Springer Berlin Heidelberg, 2010. ISBN 978-3-642-14515-5. doi : 10.1007/978-3-642-14515-5_213. URL http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-14515-5_213.

[170] Xunjun Chen. Modeling of experimental adsorption isotherm data. *Information*, 6(1) :14–22, Jan 2015. doi : 10.3390/info6010014. URL http://dx.doi.org/10.3390/info6010014.

[171] MR Samarghandi, M Hadi, S Moayedi, and Askari F Barjesteh. Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering (IJEHSE)*, Jan 2009.

[172] Layla Balasem Almalike. Equations adsorption isotherms for biuret on soils, paper and cortex plant application of the freundlich, langmuir, temkin, elovich, flory-huggins, halsey, and harkins-jura. *International Journal of Advanced Research in Chemical Science*, 4(5), Jan 2017. doi : 10.20431/2349-0403.0405002. URL http://dx.doi.org/10.20431/2349-0403.0405002.

[173] L.K. Koopal, W.H. van Riemsdijk, J.C.M. de Wit, and M.F. Benedetti. Analytical isotherm equations for multicomponent adsorption to heterogeneous surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 166(1) :51–60, Aug 1994. doi : 10.1006/jcis.1994.1270. URL http://dx.doi.org/10.1006/jcis.1994.1270.

[174] Soheila Gholitabar and Hasan Tahermansouri. Kinetic and multi-parameter isotherm studies of picric acid removal from aqueous solutions by carboxylated multi-walled carbon nanotubes in the presence and absence of ultrasound. *Carbon letters*, 22 :14–24, 04 2017. doi : https://doi.org/10.5714/CL.2017.22.014.

[175] Adewumi O. Dada, Folahan A. Adekola, and Ezekiel O. Odebunmi and. Kinetics, mechanism, isotherm and thermodynamic studies of liquid phase adsorption of pb2+ onto wood activated carbon supported zerovalent iron (wac-zvi) nanocomposite. *Cogent Chemistry*, 3(1) :1351653, 2017. doi : 10.1080/23312009.2017.1351653. URL https://doi.org/10.1080/23312009.2017.1351653.

[176] Y. S. Ho, J. F. Porter, and G. McKay. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat : Copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air, and Soil Pollution*, 141(1) :1–33, November 2002. doi : 10.1023/a:1021304828010. URL http://dx.doi.org/10.1023/a:1021304828010.

[177] A.R. Khan, R. Ataullah, and A. Al-Haddad. Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 194(1) : 154–165, 1997. ISSN 0021-9797. doi : https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5041. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979797950414.

[178] Abdul R. Khan, Mohammad R. Riazi, and Yousef A. Al-Roomi. A thermodynamic model for liquid adsorption isotherms. *Separation and Purification Technology*, 18(3) :237–250, 2000. ISSN 1383-5866. doi : https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00052-6. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586600000526.

[179] Oualid Hamdaoui and Emmanuel Naffrechoux. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon : Part ii. models with more than two parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1) :401–411, 2007. ISSN 0304-3894. doi : https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.023. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407000684.

[180] K.C. Nebaghe, Y. El Boundati, K. Ziat, A. Naji, L. Rghioui, and M. Saidi. Comparison of linear and non-linear method for determination of optimum equilibrium isotherm for adsorption of copper(ii) onto treated martil sand. *Fluid Phase Equilibria*, 430 :188–194, 2016. ISSN 0378-3812. doi : https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.10.003. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381216304952.

[181] Ahmed El Nemr, Amany El-Sikaily, and Azza Khaled. Ejar. *Egyptian journal of aquatic research*, 36(2) :403–425, 2010.

[182] Koushik Ramadoss, Fan Zuo, Yifei Sun, Zhen Zhang, Jianqiang Lin, Umesh Bhaskar, Sanghoon Shin, Muhammad Ashraful Alam, Supratik Guha, Dana Weinstein, and Shriram Ramanathan. Proton-doped strongly correlated perovskite nickelate memory devices. *IEEE Electron Device Letters*, 39(10) :1500–1503, 2018. doi : 10.1109/LED.2018.2865776.

[183] Kuppusamy Vijayaraghavan. Biosorption of lanthanide (praseodymium) using ulva lactuca : Mechanistic study and application of two, three, four and five parameter isotherm models. *Journal of Environment and Biotechnology Research*, 1 :1–8, 10 2015. URL https://www.vinanie.com/jebr/articles/v1n1p10.html.

[184] Maxwell Murialdo, Nicholas P. Stadie, Channing C. Ahn, and Brent Fultz. Observation and investigation of increasing isosteric heat of adsorption of ethane on zeolite-templated carbon. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(2) : 944–950, 2015. doi : 10.1021/jp510991y. URL https://doi.org/10.1021/jp510991y.

[185] S. E. Weber, S. Talapatra, C. Journet, A. Zambano, and A. D. Migone. Determination of the binding energy of methane on single-walled carbon nanotube bundles. *Phys. Rev. B*, 61 :13150–13154, May 2000. doi : 10.1103/PhysRevB.61.13150. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.13150.

[186] Vimal C. Srivastava, Mahadeva M. Swamy, Indra D. Mall, Basheswar Prasad, and Indra M. Mishra. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon : Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 272(1) :89–104, 2006. ISSN 0927-7757. doi : https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.07.016. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775705005352.

[187] Zaiming Chen, Baoliang Chen, Dandan Zhou, and Wenyuan Chen. Bisolute sorption and thermodynamic behavior of organic pollutants to biomass-derived biochars at two pyrolytic temperatures. *Environmental Science and Technology*, 46(22) :12476–12483, 2012. doi : 10.1021/es303351e. URL https://doi.org/10.1021/es303351e. PMID : 23121559.

[188] Yu Liu. Is the free energy change of adsorption correctly calculated ? *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54 (7) :1981–1985, 2009. doi : 10.1021/je800661q. URL https://doi.org/10.1021/je800661q.

[189] Milinda Samaraweera, William Jolin, Dharni Vasudevan, Allison A. MacKay, and José A. Gascon. Atomistic prediction of sorption free energies of cationic aromatic amines on montmorillonite : A linear interaction energy method. *Environmental Science and Technology Letters*, 1(6) :284–289, 2014. doi : 10.1021/ez500136g. URL https://doi.org/10.1021/ez500136g.

[190] Charisma Lattao, Xiaoyan Cao, Jingdong Mao, Klaus Schmidt-Rohr, and Joseph J. Pignatello. Influence of molecular structure and adsorbent properties on sorption of organic compounds to a temperature series of wood chars. *Environmental Science & Technology*, 48(9) :4790–4798, 2014. doi : 10.1021/es405096q. URL https://doi.org/10.1021/es405096q. PMID : 24758543.

[191] Xiang Liu and Duu-Jong Lee. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters. *Bioresource Technology*, 160 :24–31, 2014. ISSN 0960-8524. doi : https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.053. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413018932. Special Issue on Biosorption.

[192] Stephen Eyije Abechi. Studies on the mechanism of adsorption of methylene blue onto activated carbon using thermodynamic tools. *Science World Journal*, 13(2) :17–19, Aug. 2018. doi : 10.4314/swj.v13i2. URL https://www.ajol.info/index.php/swj/article/view/176664.

[193] Aleksandra Bazan-Wozniak, Judyta Cielecka-Piontek, Agnieszka Nosal-Wiercińska, and Robert Pietrzak. Adsorption of organic compounds on adsorbents obtained with the use of microwave heating. *Materials*, 15(16), 2022. ISSN 1996-1944. URL https://www.mdpi.com/1996-1944/15/16/5664.

[194] C. Miège, J.M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusèbe, and M. Coquery. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – conception of a database and first results. *Environmental Pollution*, 157(5) :1721–1726, 2009. ISSN 0269-7491. doi : https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.11.045. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749108006660. Special Issue Section : Ozone and Mediterranean Ecology : Plants, People, Problems.

[195] G. Mascolo, L. Balest, D. Cassano, G. Laera, A. Lopez, A. Pollice, and C. Salerno. Biodegradability of pharmaceutical industrial wastewater and formation of recalcitrant organic compounds during aerobic biological treatment. *Bioresource Technology*, 101(8) :2585–2591, 2010. ISSN 0960-8524. doi : https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.057. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409014333.

[196] D T Chu and P B Fernandes. Structure-activity relationships of the fluoroquinolones. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 33(2) :131–135, 1989. doi : 10.1128/aac.33.2.131. URL https://journals.asm.org/doi/abs/10.1128/aac.33.2.131.

[197] David C. Hooper. Mechanisms of action and resistance of older and newer fluoroquinolones. *Clinical Infectious Diseases*, 31 :24–28, 08 2000. ISSN 1058-4838. doi : 10.1086/314056. URL https://doi.org/10.1086/314056.

[198] Anna Fabrega, Sergi Madurga, Ernest Giralt, and Jordi Vila. Mechanism of action of and resistance to quinolones. *Microbial Biotechnology*, 2(1) :40–61, 2009. doi : https://doi.org/10.1111/j.1751-7915.2008.00063.x. URL https://enviromicro-journals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1751-7915.2008.00063.x.

[199] Jan Bednárek, Lenka Matějová, Ivan Koutník, Martina Vráblová, Gerardo Juan Francisco Cruz, Tomáš Strašák, Pavel Šiler, and Jan Hrbáč. Revelation of high-adsorption-performance activated carbon for removal of fluoroquinolone antibiotics from water. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(2) :2585–2599, January 2024. doi : https://doi.org/10.1007/s13399-022-02577-z. URL https://doi.org/10.1007/s13399-022-02577-z.

[200] Qiang Kong, Xiao He, Li Shu, and Ming sheng Miao. Ofloxacin adsorption by activated carbon derived from luffa sponge : Kinetic, isotherm, and thermodynamic analyses. *Process Safety and Environmental Protection*, 112 :254–264, 2017. doi : 10.1016/j.psep.2017.05.011.

[201] Hongbo Peng, Bo Pan, Min Wu, Ran Liu, Di Zhang, Di Wu, and Baoshan Xing. Adsorption of ofloxacin on carbon nanotubes : Solubility, pH and cosolvent effects. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212 :342–348, 2012. ISSN 0304-3894. doi : https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.063. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389411015688. Nanotechnologies for the Treatment of Water, Air and Soil.

[202] Huang Zhang, Peng Wang, Lin Shi, Jianliang Xue, Aiping Liang, and Di Zhang. Opposite impacts of chemical oxidation for ofloxacin adsorption on activated carbon and carbon nanotubes. *Science of The Total Environment*, 771 :145455, 2021. ISSN 0048-9697. doi : https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145455. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969721005234.

[203] Song He, Qilin Chen, Guanyu Chen, Guibin Shi, Chichi Ruan, Mengmeng Feng, Yuansheng Ma, Xin Jin, Xinyu Liu, Chunhua Du, Chunxiang He, Huaming Dai, and Chengyang Cao. N-doped activated carbon for high-efficiency ofloxacin adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 335 :111848, 2022. ISSN 1387-1811. doi : https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111848. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181122001664.

[204] Boqiang Gao, Qianqian Chang, and Hu Yang. Selective adsorption of ofloxacin and ciprofloxacin from a binary system using lignin-based adsorbents : Quantitative analysis, adsorption mechanisms, and structure-activity relationship. *Science of The Total Environment*, 765 :144427, 2021. ISSN 0048-9697. doi : https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144427. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720379584.

[205] Boqiang Gao, Pei Li, Ran Yang, Aimin Li, and Hu Yang. Investigation of multiple adsorption mechanisms for efficient removal of ofloxacin from water using lignin-based adsorbents. *Scientific Reports*, 9(1) :637, January 2019. doi : 10.1038/s41598-018-37206-1. URL https://doi.org/10.1038/s41598-018-37206-1.

[206] O. Britel, M. Hamad, H. Chaair, S. Belouafa, K. Digua, and B. Salek. Synthèse de l'hydroxyapatite pure à partir de l'acide phosphorique et du carbonate de calcium. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 179(9) : 1857–1865, 2004. doi : 10.1080/10426500490466625. URL https://doi.org/10.1080/10426500490466625.

[207] Nattakarn Rueangchai, Pittayagorn Noisong, and Sira Sansuk. A facile synthesis of hydroxyapatite and hydroxyapatite/activated carbon composite for paracetamol and ofloxacin removal. *Materials Today Communications*, 34 :105326, 2023. ISSN 2352-4928. doi : https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105326. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492823000168.

[208] Gurleenjot Kaur, Neetu Singh, and Anita Rajor. Rsm-ccd optimized prosopis juliflora activated carbon for the adsorptive uptake of ofloxacin and disposal studies. *Environmental Technology and Innovation*, 25 :102176, 2022. ISSN 2352-1864. doi : https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102176. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S235218642100777X.

[209] Hamide Ehtesabi, Zeinab Bagheri, and Mohammad Yaghoubi-Avini. Application of three-dimensional graphene hydrogels for removal of ofloxacin from aqueous solutions. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 12 :100274, 2019. ISSN 2215-1532. doi : https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100274. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2215153219301291.

[210] Raymond Wuana, Rufus Sha'Ato, and Shiana Iorhen. Aqueous phase removal of ofloxacin using adsorbents from moringa oleifera pod husks. *Advances in environmental research*, 4 :49–68, 03 2015. doi : 10.12989/aer.2015.4.1.049.

[211] Nurul Syuhada Sulaiman, Mohd Hazim Mohamad Amini, Mohammed Danish, Othman Sulaiman, Rokiah Hashim, Samet Demirel, and Gaye Kose Demirel. Characterization and ofloxacin adsorption studies of chemically modified activated carbon from cassava stem. *Materials*, 15(15), 2022. ISSN 1996-1944. doi : 10.3390/ma15155117. URL https://www.mdpi.com/1996-1944/15/15/5117.

[212] Anurag Jaswal, Manjot Kaur, Surinder Singh, Sushil Kumar Kansal, Ahmad Umar, Christos S. Garoufalis, and Sotirios Baskoutas. Adsorptive removal of antibiotic ofloxacin in aqueous phase using rgo-mos2 heterostructure. *Journal of Hazardous Materials*, 417 :125982, 2021. ISSN 0304-3894. doi : https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125982. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389421009468.

[213] Gurleenjot Kaur, Neetu Singh, and Anita Rajor. Ofloxacin adsorptive interaction with rice husk ash : Parametric and exhausted adsorbent disposability study. *Journal of Contaminant Hydrology*, 236 :103737, 2021. ISSN 0169-7722. doi : https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2020.103737. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169772220303260.

[214] Lubna Akhtar, Mahtab Ahmad, Sajid Iqbal, Ahmed A. Abdelhafez, and Muhammad Taqi Mehran. Biochars' adsorption performance towards moxifloxacin and ofloxacin in aqueous solution : Role of pyrolysis temperature and biomass type. *Environmental Technology and Innovation*, 24 :101912, 2021. ISSN 2352-1864. doi : https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101912. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352186421005605.

[215] Akansha Suri, Vinita Khandegar, and Perminder Jit Kaur. Ofloxacin exclusion using novel hrp immobilized chitosan cross-link with graphene-oxide nanocomposite. *Groundwater for Sustainable Development*, 12 :100515, 2021. ISSN 2352-801X. doi : https://doi.org/10.1016/j.gsd.2020.100515. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352801X20304252.

[216] Vikash Singh and Vimal Srivastava. Transformation of textile dyeing industrial sludge into economical biochar for sorption of ofloxacin : equilibrium, kinetic, and cost analysis. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14 :1–13, 03 2022. doi : 10.1007/s13399-022-02554-6.

[217] Raissa Antonelli, Fernanda Ripoli Martins, Geoffroy Roger Pointer Malpass, Meuris Gurgel Carlos da Silva, and Melissa Gurgel Adeodato Vieira. Ofloxacin adsorption by calcined verde-lodo bentonite clay : Batch and fixed bed system evaluation. *Journal of Molecular Liquids*, 315 :113718, 2020. ISSN 0167-7322. doi : https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113718. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732220320092.

[218] Neha Dhiman. Analysis of non competitive and competitive adsorption behaviour of ciprofloxacin hydrochloride and ofloxacin hydrochloride from aqueous solution using oryza sativa husk ash (single and binary adsorption of antibiotics). *Cleaner Materials*, 5 :100108, 2022. ISSN 2772-3976. doi : https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100108. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772397622000685.

[219] Jiajie Hao, Lieshan Wu, Xiaowei Lu, Yalin Zeng, Bing Jia, Tingting Luo, Shixing He, and Liuling Liang. A stable fe/co bimetallic modified biochar for ofloxacin removal from water : adsorption behavior and mechanisms. *RSC Adv.*, 12 :31650–31662, 2022. doi : 10.1039/D2RA05334A. URL http://dx.doi.org/10.1039/D2RA05334A.

[220] Yongfei Ma, Ping Li, Lie Yang, Li Wu, Liuyang He, Feng Gao, Xuebin Qi, and Zulin Zhang. Iron/zinc and phosphoric acid modified sludge biochar as an efficient adsorbent for fluoroquinolones antibiotics removal. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 196 :110550, 2020. ISSN 0147-6513. doi : https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110550. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651320303894.

[221] Sushma Yadav, Anupama Asthana, Ajaya Singh, Rupa Chakraborty, s Sreevidya, Ambrish Singh, and Sonia Carabineiro. Methionine-functionalized graphene oxide/sodium alginate bio-polymer nanocomposite hydrogel beads : Synthesis, isotherm and kinetic studies for an adsorptive removal of fluoroquinolone antibiotics. *Nanomaterials*, 11, 02 2021. doi : 10.3390/nano11030568.

[222] Song He, Qilin Chen, Guanyu Chen, Guibin Shi, Chichi Ruan, Mengmeng Feng, Yuansheng Ma, Xin Jin, Xinyu Liu, Chunhua Du, Chunxiang He, Huaming Dai, and Chengyang Cao. N-doped activated carbon for high-efficiency ofloxacin adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 335 :111848, 2022. ISSN 1387-1811. doi : https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111848. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181122001664.

[223] Sarita Yadav, Neetu Goel, Vinod Kumar, Kulbhushan Tikoo, and Sonal Singhal. Removal of fluoroquinolone from aqueous solution using graphene oxide : experimental and computational elucidation. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(3) :2942–2957, 2017. ISSN 1614-7499. doi : 10.1007/s11356-017-0596-8. URL https://doi.org/10.1007/s11356-017-0596-8.

[224] Chi Wang, Lixuan Ma, Bo Liu, Di Zhang, and Bo Pan. Co-contaminant effects on ofloxacin adsorption onto activated carbon, graphite, and humic acid. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(30) :23834–23842, 2017. ISSN 1614-7499. doi : 10.1007/s11356-017-0038-7. URL https://doi.org/10.1007/s11356-017-0038-7.

[225] Huang Zhang, Peng Wang, Lin Shi, Jianliang Xue, Aiping Liang, and Di Zhang. Opposite impacts of chemical oxidation for ofloxacin adsorption on activated carbon and carbon nanotubes. *Science of The Total En-*

vironment, 771 :145455, 2021. ISSN 0048-9697. doi : https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145455. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969721005234.

[226] Peter I. Ravikovitch, Aleksey Vishnyakov, and Alexander V. Neimark. Density functional theories and molecular simulations of adsorption and phase transitions in nanopores. *Phys. Rev. E*, 64 :011602, Jun 2001. doi : 10.1103/PhysRevE.64.011602. URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.64.011602.

[227] Alexander V Neimark, Peter I Ravikovitch, and Aleksey Vishnyakov. Bridging scales from molecular simulations to classical thermodynamics : density functional theory of capillary condensation in nanopores. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(3) :347, jan 2003. doi : 10.1088/0953-8984/15/3/303. URL https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/15/3/303.

[228] Emanuela Di Biase and Lev Sarkisov. Systematic development of predictive molecular models of high surface area activated carbons for adsorption applications. *Carbon*, 64 :262 – 280, 2013. ISSN 0008-6223. doi : https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.061. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622313006957.

[229] Emanuela Di Biase and Lev Sarkisov. Molecular simulation of multi-component adsorption processes related to carbon capture in a high surface area, disordered activated carbon. *Carbon*, 94 :27–40, 2015. ISSN 0008-6223. doi : 10.1016/j.carbon.2015.06.056.

[230] Aleksandra Gonciaruk and Flor R. Siperstein. In silico designed microporous carbons. *Carbon*, 88 :185–195, 2015. ISSN 0008-6223. doi : https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.02.073. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622315001827.

[231] M. J. Biggs and A. Buts. Virtual porous carbons : what they are and what they can be used for. *Molecular Simulation*, 32(7) :579–593, 2006. doi : 10.1080/08927020600836242. URL http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/08927020600836242.

[232] Lev Sarkisov and Alex Harrison. Computational structure characterisation tools in application to ordered and disordered porous materials. *Molecular Simulation*, 37(15) :1248–1257, 2011. doi : 10.1080/08927022.2011.592832. URL https://doi.org/10.1080/08927022.2011.592832.

[233] R. L. McGreevy and L. Pusztai. Reverse Monte Carlo Simulation : A New Technique for the Determination of Disordered Structures. *Molecular Simulation*, 1(6) :359–367, 1988. doi : 10.1080/08927028808080958. URL http://dx.doi.org/10.1080/08927028808080958.

[234] Roy Kaplow, T. A. Rowe, and B. L. Averbach. Atomic arrangement in vitreous selenium. *Phys. Rev.*, 168 :1068–1079, Apr 1968. doi : 10.1103/PhysRev.168.1068. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.168.1068.

[235] C. H. Mak and Arun K. Sharma. Reverse monte carlo method and its implications for generalized cluster algorithms. *Physical Review Letters*, 98(18), May 2007. doi : 10.1103/physrevlett.98.180602. URL http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.98.180602.

[236] Orsolya Gereben and László Pusztai. Understanding the structure of molecular liquids via combinations of molecular dynamics simulations and reverse monte carlo modeling : Handling information deficiency. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 407 :213–219, Jan 2015. doi : 10.1016/j.jnoncrysol.2014.08.047. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.08.047.

[237] M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford science publications. Clarendon Press, 1989. ISBN 9780198556459. URL http://books.google.fr/books?id=O32VXB9e5P4C.

[238] Thomas Gkourmpis and Geoffrey R. Mitchell. The use of scattering data in the study of the molecular organisation of polymers in the non-crystalline state. *Polymers*, 12(12) :2917, Dec 2020. doi : 10.3390/polym12122917. URL http://dx.doi.org/10.3390/polym12122917.

[239] J. K. Walters, K. W. R. Gilkes, J. D. Wicks, and R. J. Newport. Progress in modeling the chemical bonding in tetrahedral amorphous carbon. *Physical Review B*, 58(13) :8267–8276, 1998. ISSN 1095-3795. doi : 10.1103/physrevb.58.8267. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.8267.

[240] Orsolya Gereben and László Pusztai. Structure of amorphous semiconductors : Reverse monte carlo studies ona-c,a-si, anda-ge. *Physical Review B*, 50(19) :14136–14143, 1994. ISSN 1095-3795. doi : 10.1103/physrevb.50.14136. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.14136.

[241] Vittorio Rosato, Juan C. Lascovich, Antonino Santoni, and Luciano Colombo. On the use of the reverse monte carlo technique to generate amorphous carbon structures. *International Journal of Modern Physics C*, 09(07) :917–926, 1998. ISSN 1793-6586. doi : 10.1142/s0129183198000881.

[242] J. C. Palmer, S. J. Jain, K. E. Gubbins, N. Cohaut, J. E. Fischer, R. K. Dash, and Y. Gogotsi. Hybrid Reverse Monte Carlo simulations of microporous carbons. In *Proceedings of the 8th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids*, pages 1–8. Royal society of chemistry, 2009. URL https://www.researchgate.net/profile/Ranjan_Dash6/publication/267795033_HYBRID_REVERSE_MONTE_CARLO_SIMULATIONS_OF_MICROPOROUS_CARBONS/links/54ea614b0cf25ba91c8315b1.pdf.

[243] Thanh X. Nguyen, Nathalie Cohaut, Jun-Seok Bae, and Suresh K. Bhatia. New Method for Atomistic Modeling of the Microstructure of Activated Carbons Using Hybrid Reverse Monte Carlo Simulation. *Langmuir*, 24(15) :7912–7922, 2008. doi : 10.1021/la800351d. URL http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la800351d. PMID : 18590287.

[244] Tim C. Petersen, Ian K. Snook, Irene Yarovsky, and Dougal G. McCulloch. Monte carlo based modeling of carbon nanostructured surfaces. *Physical Review B*, 72(12) :125417, 2005. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.72.125417. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.125417.

[245] Suresh K. Bhatia. Characterizing structural complexity in disordered carbons : From the slit pore to atomistic models. *Langmuir*, 33(4) :831–847, 2017. doi : 10.1021/acs.langmuir.6b03459. URL http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03459. PMID : 27996264.

[246] Carla de Tomas, Irene Suarez-Martinez, Fernando Vallejos-Burgos, María J. López, Katsumi Kaneko, and Nigel A. Marks. Structural prediction of graphitization and porosity in carbide-derived carbons. *Carbon*, 119 :1 – 9, 2017. ISSN 0008-6223. doi : https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.004. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622317303615.

[247] Jeremy C. Palmer and Keith E. Gubbins. Atomistic models for disordered nanoporous carbons using reactive force fields. *Microporous and Mesoporous Materials*, 154(0) :24 – 37, 2012. ISSN 1387-1811. doi : http://dx.doi.org/

10.1016/j.micromeso.2011.08.017. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181111003696. (Special Issue : Characterisation of Porous Solids IX).

[248] Yunfeng Shi. A mimetic porous carbon model by quench molecular dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 128(23) :234707, 2008. doi : 10.1063/1.2943645. URL https://doi.org/10.1063/1.2943645.

[249] J. C. Palmer, A. Llobet, S. H. Yeon, J. E. Fischer, Y. Shi, Y. Gogotsi, and K. E. Gubbins. Modeling the structural evolution of carbide-derived carbons using quenched molecular dynamics. *Carbon*, 48(4) :1116 – 1123, 2010. ISSN 0008-6223. doi : https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.033. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622309007684.

[250] Lev D. Gelb and K. E. Gubbins. Characterization of porous glasses : Simulation models, adsorption isotherms, and the brunauer-emmett-teller analysis method. *Langmuir*, 14(8) :2097–2111, 1998. doi : 10.1021/la9710379. URL https://doi.org/10.1021/la9710379.

[251] Amir H. Farmahini and Suresh K. Bhatia. Hybrid Reverse Monte Carlo simulation of amorphous carbon : Distinguishing between competing structures obtained using different modeling protocols. *Carbon*, 83 :53 – 70, 2015. ISSN 0008-6223. doi : http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.11.013. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622314010859.

[252] Amir H. Farmahini, George Opletal, and Suresh K. Bhatia. Structural Modelling of Silicon Carbide-Derived Nanoporous Carbon by Hybrid Reverse Monte Carlo Simulation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(27) :14081–14094, 2013. doi : 10.1021/jp403929r. URL https://doi.org/10.1021/jp403929r.

[253] Xiao Wang Zhou, Richard A. Karnesky, Nancy Yang, and Joshua K. Yee. Kinetic monte carlo simulations of structural evolution during anneal of additively manufactured materials. *Computational Materials Science*, 179 :109605, 2020. ISSN 0927-0256. doi : https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109605. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025620300963.

[254] Eva Prašnikar, Martin Ljubič, Andrej Perdih, and Jure Borišek. Machine learning heralding a new development phase in molecular dynamics simulations. *Artificial Intelligence Review*, 57(4), 2024. ISSN 1573-7462. doi : 10.1007/s10462-024-10731-4.

[255] Volker L. Deringer and Gábor Csányi. Machine learning based interatomic potential for amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 95 :094203, Mar 2017. doi : 10.1103/PhysRevB.95.094203. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.094203.

[256] Yanzhou Wang, Zheyong Fan, Ping Qian, Tapio Ala-Nissila, and Miguel A. Caro. Structure and pore size distribution in nanoporous carbon. *Chemistry of Materials*, 34(2) :617–628, 2022. ISSN 1520-5002. doi : 10.1021/acs.chemmater.1c03279.

[257] Minaam Qamar, Matous Mrovec, Yury Lysogorskiy, Anton Bochkarev, and Ralf Drautz. Atomic cluster expansion for quantum-accurate large-scale simulations of carbon. 19(15) :5151–5167. ISSN 1549-9626. doi : 10.1021/acs.jctc.2c01149.

[258] J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram, and G. H. Vineyard. Dynamics of radiation damage. *Physical Review*, 120 (4) :1229–1253, 1960. ISSN 0031-899X. doi : 10.1103/physrev.120.1229. URL https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.1229.

[259] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Phys. Rev. Lett.*, 61 : 2879–2882, Dec 1988. doi : 10.1103/PhysRevLett.61.2879. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.61.2879.

[260] Donald W. Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B*, 42 :9458–9471, Nov 1990. doi : 10.1103/PhysRevB.42.9458. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.42.9458.

[261] J. Tersoff. Modeling solid-state chemistry : Interatomic potentials for multicomponent systems. *Physical Review Letters*, 39 :5566–5568, Mar 1989. doi : 10.1103/PhysRevB.39.5566. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.39.5566.

[262] J. Tersoff. Carbon defects and defect reactions in silicon. *Physical Review Letters*, 64(15) :1757–1760, 1990. ISSN 0031-9007. doi : 10.1103/physrevlett.64.1757.

[263] J. Tersoff. Chemical order in amorphous silicon carbide. *Physical Review B*, 49(23) :16349–16352, 1994. ISSN 1095-3795. doi : 10.1103/physrevb.49.16349.

[264] Meijie Tang and Sidney Yip. Atomistic simulation of thermomechanical properties of beta-sic. *Physical Review B*, 52(21) :15150–15159, 1995. ISSN 1095-3795. doi : 10.1103/physrevb.52.15150.

[265] K. Nordlund, J. Keinonen, and T. Mattila. Formation of ion irradiation induced small-scale defects on graphite surfaces. *Physical review letters*, 77(4) :699, 1996. doi : 10.1103/PhysRevLett.77.699. URL https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10062880.

[266] F. de Brito Mota, J. F. Justo, and A. Fazzio. Structural properties of amorphous silicon nitride. *Physical Review B*, 58(13) :8323–8328, 1998. ISSN 1095-3795. doi : 10.1103/physrevb.58.8323.

[267] Katsuyuki Matsunaga, Craig Fisher, and Hideaki Matsubara. Tersoff potential parameters for simulating cubic boron carbonitrides. *Japanese Journal of Applied Physics*, 39(1A) :L48, jan 2000. doi : 10.1143/JJAP.39.L48. URL https://dx.doi.org/10.1143/JJAP.39.L48.

[268] J.T. Titantah and D. Lamoen. sp_3/sp_2 characterization of carbon materials from first-principles calculations : X-ray photoelectron versus high energy electron energy-loss spectroscopy techniques. *Carbon*, 43(6) :1311 – 1316, 2005. ISSN 0008-6223. doi : https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.01.002. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622305000059.

[269] S. C. Brenner and L.R. Scott. *The Mathematical Theory of Finite Element Methods*. Texts in Applied Mathematics. Springer-Verlag, 2002. ISBN 9780387954516. URL http://books.google.fr/books?id=YhPJf_4pu8kC.

[270] Steven J. Stuart, Alan B. Tutein, and Judith A. Harrison. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 112(14) :6472–6486, 2000. doi : 10.1063/1.481208. URL https://doi.org/10.1063/1.481208.

[271] Oyeon Kum, Francis H. Ree, Steven J. Stuart, and Christine J. Wu. Molecular dynamics investigation on liquid–liquid phase change in carbon with empirical bond-order potentials. *The Journal of Chemical Physics*, 119(12) :6053–6056, 2003. ISSN 1089-7690. doi : 10.1063/1.1601216. URL http://dx.doi.org/10.1063/1.1601216.

[272] Boris Ni, Ki-Ho Lee, and Susan B Sinnott. A reactive empirical bond order (REBO) potential for hydrocarbon–oxygen interactions. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(41) :7261–7275, oct 2004. doi : 10.1088/0953-8984/16/41/008. URL https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/41/008.

[273] Aibing Liu and Steven J. Stuart. Empirical bond-order potential for hydrocarbons : Adaptive treatment of van der waals interactions. *Journal of Computational Chemistry*, 29(4) :601–611, 2007. ISSN 1096-987X. doi : 10.1002/jcc.20817. URL https://doi.org/10.1002/jcc.20817.

[274] Lars Pastewka, Pablo Pou, Rubén Pérez, Peter Gumbsch, and Michael Moseler. Describing bond-breaking processes by reactive potentials : Importance of an environment-dependent interaction range. *Physical Review B*, 78 :161402, Oct 2008. doi : 10.1103/PhysRevB.78.161402. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.161402.

[275] M. Todd Knippenberg, Paul T. Mikulski, Kathleen E. Ryan, Steven J. Stuart, Guangtu Gao, and Judith A. Harrison. Bond-order potentials with split-charge equilibration : Application to C-, H-, and O-containing systems. *The Journal of Chemical Physics*, 136(16) :164701, 2012. doi : 10.1063/1.4704800. URL https://doi.org/10.1063/1.4704800.

[276] Romain Perriot, Xiang Gu, You Lin, Vasily V. Zhakhovsky, and Ivan I. Oleynik. Screened environment-dependent reactive empirical bond-order potential for atomistic simulations of carbon materials. *Physical Review B*, 88(6) : 064101, 2013. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.88.064101.

[277] Thomas C. O'Connor, Jan Andzelm, and Mark O. Robbins. AIREBO-M : A reactive model for hydrocarbons at extreme pressures. *The Journal of Chemical Physics*, 142(2) :024903, 2015. doi : 10.1063/1.4905549. URL https://doi.org/10.1063/1.4905549.

[278] M. I. Heggie. Semiclassical interatomic potential for carbon and its application to the self-interstitial in graphite. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 3(18) :3065–3079, 1991. ISSN 1361-648X. doi : 10.1088/0953-8984/3/18/002.

[279] E. Pablo Andribet, Javier Domínguez-Vázquez, A. Mari Carmen Pérez-Martín, Eduardo V. Alonso, and JoséJ. Jiménez-Rodríguez. Empirical approach for the interatomic potential of carbon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 115(1) :501–504, 1996. ISSN 0168-583X. doi : https://doi.org/10.1016/0168-583X(96)01527-3. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0168583X96015273. Atomic Collisions in Solids.

[280] Jeremy Q. Broughton and Michael J. Mehl. Transferable potential for carbon without angular terms. *Physical Review B*, 59(14) :9259–9270, 1999. ISSN 1095-3795. doi : 10.1103/physrevb.59.9259. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.9259.

[281] D. G. Pettifor and I. I. Oleinik. Analytic bond-order potentials beyond tersoff-brenner. i. theory. *Phys. Rev. B*, 59 :8487–8499, Apr 1999. doi : 10.1103/PhysRevB.59.8487. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.8487.

[282] I. I. Oleinik and D. G. Pettifor. Analytic bond-order potentials beyond tersoff-brenner. ii. application to the hydrocarbons. *Phys. Rev. B*, 59 :8500–8507, Apr 1999. doi : 10.1103/PhysRevB.59.8500. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.8500.

[283] M. Mrovec, M. Moseler, C. Elsässer, and P. Gumbsch. Atomistic modeling of hydrocarbon systems using analytic bond-order potentials. *Progress in Materials Science*, 52(2) :230–254, 2007. ISSN 0079-6425. doi : https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.10.012. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007964250600065X. Modelling electrons and atoms for materials science.

[284] X. W. Zhou, D. K. Ward, and M. E. Foster. An analytical bond-order potential for carbon. *Journal of Computational Chemistry*, 36(23) :1719–1735, 2015. doi : 10.1002/jcc.23949. URL https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.23949.

[285] N. Marks. Generalizing the environment-dependent interaction potential for carbon. *Physical Review B*, 63(3) :035401, 2000. doi : 10.1103/PhysRevB.63.035401. URL https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.63.035401.

[286] Adri C. T. van Duin, Siddharth Dasgupta, Francois Lorant, and W. A. Goddar. ReaxFF : A Reactive Force Field for Hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(41) :9396–9409, 2001. doi : 10.1021/jp004368u. URL https://doi.org/10.1021/jp004368u.

[287] Kimberly Chenoweth, Adri C. T. van Duin, and William A. Goddard. ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(5) :1040–1053, 2008. doi : 10.1021/jp709896w. URL https://doi.org/10.1021/jp709896w. PMID : 18197648.

[288] Lianchi Liu, Yi Liu, Sergey V. Zybin, Huai Sun, and William A. Goddard. ReaxFF-lg : Correction of the ReaxFF Reactive Force Field for London Dispersion, with Applications to the Equations of State for Energetic Materials. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(40) :11016–11022, 2011. doi : 10.1021/jp201599t. URL https://doi.org/10.1021/jp201599t. PMID : 21888351.

[289] Sriram Goverapet Srinivasan, Adri C. T. van Duin, and P. Ganesh. Development of a ReaxFF Potential for Carbon Condensed Phases and Its Application to the Thermal Fragmentation of a Large Fullerene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(4) :571–580, 2015. doi : 10.1021/jp510274e. URL https://doi.org/10.1021/jp510274e. PMID : 25562718.

[290] J. H. Los and A. Fasolino. Intrinsic long-range bond-order potential for carbon : Performance in monte carlo simulations of graphitization. *Physical Review B*, 68(2) :024107, 2003. ISSN 1095-3795. doi : 10.1103/physrevb.68.024107. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.024107.

[291] Luca M. Ghiringhelli, Jan H. Los, Evert Jan Meijer, A. Fasolino, and Daan Frenkel. High-pressure diamondlike liquid carbon. *Physical Review B*, 69(10) :100101, 2004. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.69.100101. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.100101.

[292] Jan H. Los, Luca M. Ghiringhelli, Evert Jan Meijer, and A. Fasolino. Improved long-range reactive bond-order potential for carbon. i. construction. *Physical Review B*, 72(21) :214102, 2005. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.72.214102. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.214102.

[293] Luca M. Ghiringhelli, Jan H. Los, A. Fasolino, and Evert Jan Meijer. Improved long-range reactive bond-order potential for carbon. ii. molecular simulation of liquid carbon. *Physical Review B*, 72(21) :214103, 2005. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.72.214103. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.214103.

[294] Paul Erhart and Karsten Albe. Analytical potential for atomistic simulations of silicon, carbon, and silicon carbide. *Phys. Rev. B*, 71 :035211, Jan 2005. doi : 10.1103/PhysRevB.71.035211. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.035211.

[295] Byeong-Joo Lee and Jin Wook Lee. A modified embedded atom method interatomic potential for carbon. *Calphad*, 29(1) :7–16, 2005. ISSN 0364-5916. doi : https://doi.org/10.1016/j.calphad.2005.02.003. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0364591605000180.

[296] Jamal Uddin, M. I. Baskes, S. G. Srinivasan, Thomas R. Cundari, and Angela K. Wilson. Modified embedded atom method study of the mechanical properties of carbon nanotube reinforced nickel composites. *Physical Review B*, 81 (10) :104103, 2010. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.81.104103.

[297] Priya Vashishta, Rajiv K. Kalia, Aiichiro Nakano, and José Pedro Rino. Interaction potential for silicon carbide : A molecular dynamics study of elastic constants and vibrational density of states for crystalline and amorphous silicon carbide. *Journal of Applied Physics*, 101(10), 2007. ISSN 1089-7550. doi : 10.1063/1.2724570. URL https://doi.org/10.1063/1.2724570.

[298] T. Kumagai, S. Hara, J. Choi, S. Izumi, and T. Kato. Development of empirical bond-order-type interatomic potential for amorphous carbon structures. *Journal of Applied Physics*, 105(6), 2009. ISSN 1089-7550. doi : 10.1063/1.3086631. URL http://dx.doi.org/10.1063/1.3086631.

[299] Tao Liang, Tzu Ray Shan, Yu Ting Cheng, Bryce D. Devine, Mark Noordhoek, Yangzhong Li, Zhize Lu, Simon R. Phillpot, and Susan B. Sinnott. Classical atomistic simulations of surfaces and heterogeneous interfaces with the charge-optimized many body (COMB) potentials. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 74(9) :255–279, 9 2013. ISSN 0927-796X. doi : 10.1016/j.mser.2013.07.001.

[300] J. Tersoff. New empirical model for the structural properties of silicon. *Physical Review Letters*, 56 :632–635, Feb 1986. doi : 10.1103/PhysRevLett.56.632. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.56.632.

[301] Martin Z. Bazant, Efthimios Kaxira, and J. F. Justo. Environment-dependent interatomic potential for bulk silicon. *Phys. Rev. B*, 56 :8542–8552, Oct 1997. doi : 10.1103/PhysRevB.56.8542. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.8542.

[302] H. Justnes, E.J. Sellevold, B. Reyniers, D. Van Loo, A. Van Gemert, F. Verboven, and D. Van Gemert. The influence of cement characteristics on chemical shrinkage. In Londres : E FN Spon, editor, *Proceeding of International Workshop on Autogenous Shrinkage of Concrete Autoshrink 98*, pages 71–80. Taylor & Francis, 1998. ISBN 9780419238904. URL http://books.google.fr/books?id=GB1ANbHorB8C. Hiroshima (Japon).

[303] Carla de Tomas, Alireza Aghajamali, Jake L. Jones, Daniel J. Lim, Maria J. López, Irene Suarez-Martinez, and Nigel A. Marks. Transferability in interatomic potentials for carbon. *Carbon*, 155 :624 – 634, 2019. ISSN 0008-6223. doi : https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.07.074. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622319307675.

[304] Judith A. Harrison, J. David Schall, Sabina Maskey, Paul T. Mikulski, M. Todd Knippenberg, and Brian H. Morrow. Review of force fields and intermolecular potentials used in atomistic computational materials research. *Applied Physics Reviews*, 5(3) :031104, 08 2018. ISSN 1931-9401. doi : 10.1063/1.5020808. URL https://doi.org/10.1063/1.5020808.

[305] Adri C. T. van Duin, Alejandro Strachan, Shannon Stewman, Qingsong Zhang, Xin Xu, and William A. Goddard. Reaxffsio reactive force field for silicon and silicon oxide systems. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(19) : 3803–3811, 2003. ISSN 1520-5215. doi : 10.1021/jp0276303.

[306] Alejandro Strachan, Adri C. T. van Duin, Debashis Chakraborty, Siddharth Dasgupta, and William A. Goddard. Shock waves in high-energy materials : The initial chemical events in nitramine rdx. *Physical Review Letters*, 91(9) : 098301, 2003. ISSN 1079-7114. doi : 10.1103/physrevlett.91.098301.

[307] Alejandro Strachan, Edward M. Kober, Adri C. T. van Duin, Jonas Oxgaard, and William A. Goddard. Thermal decomposition of rdx from reactive molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 122(5), 2005. ISSN 1089-7690. doi : 10.1063/1.1831277.

[308] Md Mahbubul Islam, Grigory Kolesov, Toon Verstraelen, Efthimios Kaxiras, and Adri C. T. van Duin. ereaxff : A pseudoclassical treatment of explicit electrons within reactive force field simulations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 12(8) :3463–3472, 2016. ISSN 1549-9626. doi : 10.1021/acs.jctc.6b00432.

[309] Junbao Hu, Liyang Zhou, and Jian Jiang. Efficient machine learning force field for large-scale molecular simulations of organic systems. *arxiv*, 2023. URL https://arxiv.org/abs/2312.09490.

[310] Grace Wahba. *Spline Models for Observational Data*. Society for Industrial and Applied Mathematics, 1990. doi : 10.1137/1.9781611970128. URL https://epubs.siam.org/doi/abs/10.1137/1.9781611970128.

[311] Andreas Argyriou, Charles A. Micchelli, and Massimiliano Pontil. When is there a representer theorem ? vector versus matrix regularizers. *Journal of Machine Learning Research*, 10(87) :2507–2529, 2009. URL http://jmlr.org/papers/v10/argyriou09a.html.

[312] Christopher M Bishop. *Neural networks for pattern recognition*. Oxford university press, 1995.

[313] W. S. McCulloch and W. Pitts. A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity. *Bull Math Biol*, 52 (1-2) :99–115 ; discussion 73–97, 1990. URL https://www.cs.cmu.edu/~epxing/Class/10715/reading/McCulloch.and.Pitts.pdf.

[314] Yann A LeCun, Léon Bottou, Genevieve B Orr, and Klaus Robert Müller. Efficient backprop. In *Neural Networks*, Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics), pages 9–48. Springer Verlag ER, 2012. URL https://cseweb.ucsd.edu/classes/wi08/cse253/Handouts/lecun-98b.pdf.

[315] William Nguyen, An Pham Ngoc Vo, Navya Subray Bhat, Paitoon Tontiwachwuthikul, and Navneet Kumar Gupta. Applications of molecular simulation for co2 capture in solid adsorbents : A review. *Journal of Mo-*

lecular Liquids, 434 :128046, 2025. ISSN 0167-7322. doi : https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.128046. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732225012231.

[316] B. Smit. Grand canonical Monte Carlo simulations of chain molecules : adsorption isotherms of alkanes in zeolites. *Molecular Physics*, 85(1) :153–172, 1995. URL http://infoscience.epfl.ch/record/200758/files/smi952.pdf.

[317] Sam Azadi and W. M. C. Foulkes. Efficient method for grand-canonical twist averaging in quantum monte carlo calculations. *PHYSICAL REVIEW B*, 100 :245142, Dec 2019. doi : 10.1103/PhysRevB.100.245142. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.245142.

[318] Nicholas Metropolis, Arianna W Rosenbluth, Marshall N Rosenbluth, Augusta H Teller, and Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of chemical physics*, 21(6) :1087–1092, 1953. doi : 10.1063/1.1699114. URL https://bayes.wustl.edu/Manual/EquationOfState.pdf.

[319] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*. Computational science. Academic Press, 2002. ISBN 9780122673511. URL http://books.google.fr/books?id=5qTzldS9ROIC.

[320] P. Jedlovszky, L. Partay, P. N. M. Hoang, ylvain Picaud, Philipp von Hessberg, and John N. Crowley. Determination of the adsorption isotherm of methanol on the surface of ice. an experimental and grand canonical monte carlo simulation study. *J. AM. CHEM. SOC.*, 128 :15300–15309, 2006. URL http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja065553%2B.

[321] F. Moulin, S. Picaud, P. N. M. Hoang, and P. Jedlovszky. Grand canonical monte carlo simulation of the adsorption isotherms of water molecules on model soot particles. *The Journal of Chemical Physics*, 127(16) :164719, 2007. doi : 10.1063/1.2799516. URL http://link.aip.org/link/?JCP/127/164719/1.

[322] D. J. Adams. Grand canonical ensemble monte carlo for a lennard-jones fluid. *Molecular Physics*, 29(1) :307–311, 1975. doi : 10.1080/00268977500100221. URL http://dx.doi.org/10.1080/00268977500100221.

[323] T. X. Nguyen, S. K. Bhatia, and D. Nicholson. Close packed transitions in slit-shaped pores : Density functional theory study of methane adsorption capacity in carbon. *The Journal of Chemical Physics*, 117(23), 2002. doi : 10.1063/1.1522402. URL http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/117/23/10.1063/1.1522402.

[324] Sudarsan Karki and Somendra Nath Chakraborty. A monte carlo simulation study of hydrogen adsorption in slit-shaped pores. *Microporous and Mesoporous Materials*, 317 :110970, 2021. ISSN 1387-1811. doi : https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110970. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181121000962.

[325] Yang Zhong, Lenan Zhang, Xiangyu Li, Bachir El Fil, Carlos D. Díaz-Marín, Adela Chenyang Li, Xinyue Liu, Alina LaPotin, and Evelyn N. Wang. Bridging materials innovations to sorption-based atmospheric water harvesting devices. *Nature Reviews Materials*, 9(10) :681–698, 2024. ISSN 2058-8437. doi : 10.1038/s41578-024-00665-2. URL https://doi.org/10.1038/s41578-024-00665-2.

[326] C.G. Gray and K.E. Gubbins. *Theory of Molecular Fluids : I : Fundamentals*. International Series of Monographs on Chemistry. OUP Oxford, 1984. ISBN 9780198556022. URL https://books.google.de/books?id=3mz2RcnnMGwC.

[327] Pierfranco Demontis, Silvano Spanu, and Giuseppe B. Suffritti. Application of the wolf method for the evaluation of coulombic interactions to complex condensed matter systems : Aluminosilicates and water. *The Journal of Chemical Physics*, 114(18) :7980–7988, 2001. doi : 10.1063/1.1364638. URL https://doi.org/10.1063/1.1364638.

[328] Christopher J. Fennell and J. Daniel Gezelter. Is the Ewald summation still necessary ? Pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics. *The Journal of Chemical Physics*, 124(234104) :1–12, 2006. doi : 10.1063/1.2206581. URL http://lammps.sandia.gov/threads/pdfDY0r4duqpQ.pdf.

[329] Y. Ma and S. H. Garofalini. Application of the wolf damped coulomb method to simulations of sic. *The Journal of Chemical Physics*, 122(9) :094508, 2005. doi : 10.1063/1.1858860. URL https://doi.org/10.1063/1.1858860.

[330] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot, and J. Eggebrecht. Exact method for the simulation of coulombic systems by spherically truncated, pairwise 1/r summation. *The Journal of Chemical Physics*, 110(17) :8254–8282, 1999. doi : 10.1063/1.478738. URL https://doi.org/10.1063/1.478738.

[331] Marek Wiśniewski, Sylwester Furmaniak, Artur P. Terzyk, Piotr A. Gauden, and Piotr Kowalczyk. Properties of phenol confined in realistic carbon micropore model : Experiment and simulation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(34) :19987–19995, 2015. doi : 10.1021/acs.jpcc.5b06136. URL https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06136.

[332] Zineb El Oufir, Hamidréza Ramézani, Nathalie Mathieu, Suresh K. Bhatia, and Sandrine Delpeux. Impact of high adsorbent conductivity on adsorption of polar molecules : Simulation of phenol adsorption on graphene sheets. *Adsorption*, 26 :537–552, 2020. ISSN 1572-8757. doi : 10.1007/s10450-020-00227-2. URL https://doi.org/10.1007/s10450-020-00227-2.

[333] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, and S. J. Plimpton. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comp. Phys. Comm.*, 271 :108171, 2022. doi : 10.1016/j.cpc.2021.108171. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465521002836?via%3Dihub.

[334] Jiali Gao, Joseph J. Pavelites, and Dariush Habibollazadeh. Simulation of liquid amides using a polarizable intermolecular potential function. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(7) :2689–2697, 1996. doi : 10.1021/jp9521969. URL http://dx.doi.org/10.1021/jp9521969.

[335] William A. Steele. The physical interaction of gases with crystalline solids : I. gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms. *Surface Science*, 36(1) :317 – 352, 1973. ISSN 0039-6028. doi : http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(73)90264-1. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602873902641.

[336] Jean-Pierre Hansen and Loup Verlet. Phase transitions of the lennard-jones system. *Phys. Rev.*, 184 :151–161, Aug 1969. doi : 10.1103/PhysRev.184.151. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.184.151.

[337] Y. Kurniawan, S. K. Bhatia, and V. Rudolph. Monte Carlo simulation of binary mixture adsorption of methane and carbon dioxide in carbon slit pores. Technical report, University of Queensland, 2005.

[338] Qian Mao, Muye Feng, Xi Zhuo Jiang, Yihua Ren, Kai H. Luo, and Adri C.T. van Duin. Classical and reactive molecular dynamics : Principles and applications in combustion and energy systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 97 :101084, 2023. ISSN 0360-1285. doi : 10.1016/j.pecs.2023.101084.

[339] Nicholas J. Corrente, Elizabeth L. Hinks, Aastha Kasera, Raleigh Gough, Peter I. Ravikovitch, and Alexander V. Neimark. Modeling adsorption of simple fluids and hydrocarbons on nanoporous carbons. *Carbon*, 197 :526–533,

2022. ISSN 0008-6223. doi : https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.06.071. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622322005103.

[340] Conchi O. Ania and Encarnacion Raymundo-Piñero. Nanoporous carbons with tuned porosity. In *Nanoporous Materials for Gas Storage*, pages 91–135. Springer Singapore, 2019. doi : https://doi.org/10.1007/978-981-13-3504-4_5. URL https://doi.org/10.1007/978-981-13-3504-4_5.

[341] Hao Wang and Weitao Yang. Force field for water based on neural network. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(12) :3232–3240, may 2018. doi : 10.1021/acs.jpclett.8b01131. URL https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b01131. PMID : 29775313.

[342] M. Konstantakou, Th.A. Steriotis, G.K. Papadopoulos, M. Kainourgiakis, E.S. Kikkinides, and A.K. Stubos. Characterization of nanoporous carbons by combining CO_2 and H_2 sorption data with the monte carlo simulations. *Applied Surface Science*, 253(13) :5715 – 5720, 2007. ISSN 0169-4332. doi : 10.1016/j.apsusc.2006.12.053. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433206016060. <ce :title>Sixth International Symposium on Effects of surface heterogeneity in adsorption and catalysis on solids</ce :title> <ce :subtitle>ISSHAC-VI</ce :subtitle>.

[343] J. R. Morris, C. I. Contescu, M. F. Chisholm, V. R. Cooper, J. Guo, L. He, Y. Ihm, E. Mamontov, Y. B. Melnichenko, R. J. Olsen, S. J. Pennycook, M. B. Stone, H. Zhang, and N. C. Gallego. Modern approaches to studying gas adsorption in nanoporous carbons. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(33) :9341, 2013. ISSN 2050-7496. doi : 10.1039/c3ta10701a.

[344] Konstantinos D. Papavasileiou, Loukas D. Peristeras, Jiaqi Chen, Gerard P. van der Laan, Indranil Rudra, Ahmad Kalantar, and Ioannis G. Economou. Molecular dynamics simulation of the n-octacosane-water mixture confined in hydrophilic and hydrophobic mesopores : The effect of oxygenates. *Fluid Phase Equilibria*, 526 :112816, 2020. ISSN 0378-3812. doi : 10.1016/j.fluid.2020.112816. URL https://doi-org.ezproxy.univ-orleans.fr/10.1016/j.fluid.2020.112816.

[345] Sagar Saren, Haonan Chen, Frantisek Miksik, Takahiko Miyazaki, and Kyaw Thu. Investigating the impact of pore structure and surface chemistry on co2 adsorption in graphitic slit-pores using gcmc simulation. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 684 :133113, 2024. ISSN 0927-7757. doi : https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.133113. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775723021970.

[346] Shiqi Huang, Mostapha Dakhchoune, Wen Luo, Emad Oveisi, Guangwei He, Mojtaba Rezaei, Jing Zhao, Duncan T. L. Alexander, Andreas Züttel, Michael S. Strano, and Kumar Varoon Agrawal. Single-layer graphene membranes by crack-free transfer for gas mixture separation. *Nature Communications*, 9(1), 2018. ISSN 2041-1723. doi : 10.1038/s41467-018-04904-3. URL https://doi.org/10.1038/s41467-018-04904-3.

[347] Nicholas J. Corrente, Elizabeth L. Hinks, Aastha Kasera, Jinlu Liu, and Alexander V. Neimark. Deformation of nanoporous carbons induced by multicomponent adsorption : Insight from the saft-dft model. *The Journal of Physical Chemistry C*, 128(20) :8458–8466, 2024. doi : 10.1021/acs.jpcc.4c00833. URL https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c00833.

[348] D. Frenkel. Biased monte carlo methods. In *AIP Conference Proceedings*, volume 690, pages 99–109. AIP, 2003. doi : 10.1063/1.1632121.

[349] Jian Li, Leilei Li, Hengji Li, Na Wang, Xiubo Chen, and Yuguang Yang. Simulation algorithm on the quantum bb84 protocol based on monte carlo method in classical computer environment. *Quantum Information Processing*, 19(9), 2020. ISSN 1573-1332. doi : 10.1007/s11128-020-02836-w.

[350] Monika Angwani, Tushar Mahendrakar, and Kaustubh Rane. Advanced monte carlo simulation techniques to study polymers under equilibrium conditions, 2023. URL https://arxiv.org/abs/2307.11722.

[351] Christopher Forrey, Jack F Douglas, and Michael K Gilson. The fundamental role of flexibility on the strength of molecular, binding. *Soft Matter*, 8(23) :6385–6392, 2012. doi : 10.1039/C2SM25160D. URL http://dx.doi.org/10.1039/C2SM25160D.

[352] David J. Earl and Michael W. Deem. Parallel tempering : Theory, applications, and new perspectives. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(23) :3910, 2005. ISSN 1463-9084. doi : 10.1039/b509983h.

[353] Edward W. Washburn. The Dynamics of Capillary Flow. *Physical Review*, 17(3) :273–283, March 1921. doi : 10.1103/PhysRev.17.273. URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.17.273.

[354] Jacek Jagiello and James P. Olivier. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Carbon*, 55 :70 – 80, 2013. ISSN 0008-6223. doi : https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.011. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622312009785.

[355] Jacek Jagiello and Matthias Thommes. Comparison of dft characterization methods based on N_2, Ar, CO_2, and H_2 adsorption applied to carbons with various pore size distributions. *Carbon*, 42(7) :1227 – 1232, 2004. ISSN 0008-6223. doi : https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.022. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622304000156. Carbon '03 Conference.

[356] William L. Marshall and E. U. Franck. Ion product of water substance, 0-1000°C, 1-10000 bars New International Formulation and its background. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 10(2) :295–304, 04 1981. ISSN 0047-2689. doi : 10.1063/1.555643. URL https://doi.org/10.1063/1.555643.

[357] M. Deru. A Model for Ground-Coupled Heat and Moisture Transfer from Buildings. Technical Report NREL/TP-550-33954, National Renewable Energy Laboratory, 1617 Cole Boulevard Golden, Colorado 80401-3393, June 2003. URL http://www.nrel.gov/docs/fy03osti/33954.pdf.

[358] Hamidréza Ramézani and Jena Jeong. Environmentally motivated modeling of hygro-thermally induced stresses in the layered limestone masonry structures : Physical motivation and numerical modeling. *Acta Mechanica*, 220 (1) :107–137, August 2011. ISSN 0001-5970. doi : 10.1007/s00707-011-0463-5. URL http://dx.doi.org/10.1007/s00707-011-0463-5.

[359] Francesco Crea, Concetta De Stefano, Antonio Gigliuto, and Anna Irto. Behavior of antibacterial ofloxacin ; hydronation constants and solubility in aqueous solutions of sodium chloride at different temperatures. *Journal of Solution Chemistry*, 50(9) :1236–1257, 2021. doi : https://doi.org/10.1007/s10953-021-01114-2.

[360] Dewi Isadiartuti, Retno Sari, Dini Retnowati, Risma Dama Yanti, Violyta Ade Gunawan, and Oki Yudiswara. The ph-solubility profiles of levofloxacin hemihydrate and ciprofloxacin lactate. *Pharmacy Education*, 24(3) :105–110, May 2024. doi : 10.46542/pe.2024.243.105110. URL https://pharmacyeducation.fip.org/pharmacyeducation/article/view/2674.

[361] Xuanqiang Yu, Gail L. Zipp, and G. W. Ray Davidson. The effect of temperature and ph on the solubility of quinolone compounds : Estimation of heat of fusion. *Pharmaceutical Research*, 11(4) :522–527, Apr 1994. doi : 10.1023/a:1018910431216. URL http://dx.doi.org/10.1023/a:1018910431216.

[362] Yingqing Ran and Samuel H. Yalkowsky. Prediction of drug solubility by the general solubility equation (gse). *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 41(2) :354–357, 2001. doi : 10.1021/ci000338c. URL https://doi.org/10.1021/ci000338c. PMID : 11277722.

[363] Nastaran Meftahi, Michael L. Walker, and Brian J. Smith. Predicting aqueous solubility by qspr modeling. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 106 :107901, 2021. ISSN 1093-3263. doi : https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2021.107901. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S109332632100070X.

[364] Danna L. Ross and Christopher M. Riley. Physicochemical properties of the fluoroquinolone antimicrobials. II. acid ionization constants and their relationship to structure. *International Journal of Pharmaceutics*, 83(1) :267–272, 1992. ISSN 0378-5173. doi : https://doi.org/10.1016/0378-5173(82)90032-1. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378517382900321.

[365] Jokubas Preiksa, Vilma Petrikaite, Vytautas Petrauskas, and Daumantas Matulis. Intrinsic solubility of ionizable compounds from pKa shift. *ACS Omega*, 8(47) :44571–44577, 2023. doi : 10.1021/acsomega.3c04071. URL https://doi.org/10.1021/acsomega.3c04071.

[366] Nicolas Estime, Sébastien Teychené, Jean-Marie Autret, and Béatrice Biscans. Influence of ph, temperature and impurities on the solubility of an active pharmaceutical ingredient (api). *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8(1), 2010. doi : doi:10.2202/1542-6580.2099. URL https://doi.org/10.2202/1542-6580.2099.

[367] Georgeta Ramona Ivan, Ion Ion, Luiza Capra, and Alina Catrinel Ion. Effects of ph, temperature, ionic strength and organic matter on triclocarban solubility. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 29 (3) :244–250, Jul. 2021. doi : 10.3846/jeelm.2021.14638. URL https://journals.vilniustech.lt/index.php/JEELM/article/view/14638.

[368] Yoshihisa Suzuki, Emi Konda, Hironori Hondoh, and Katsuhiro Tamura. Effects of temperature, pressure, and ph on the solubility of triclinic lysozyme crystals. *Journal of Crystal Growth*, 318(1) :1085–1088, 2011. ISSN 0022-0248. doi : https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.11.107. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024810010882. The 16th International Conference on Crystal Growth (ICCG16)/The 14th International Conference on Vapor Growth and Epitaxy (ICVGE14).

[369] Henry A. Okeri and Ikhuoria M. Arhewoh. Analytical profile of the fluoroquinolone antibacterials. I. ofloxacin. *African Journal of Biotechnology*, 7(6) :670–680, March 2008. URL https://www.ajol.info/index.php/ajb/article/view/58495.

[370] Mahtab Moradi, Ana M. Ferreira, Catarina M.S.S. Neves, Samane Zarei Mahmoudabadi, Gholamreza Pazuki, and Joao A.P Coutinho. Extraction of ofloxacin from water using hydrophobic eutectic solvents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(3) :113075, 2024. ISSN 2213-3437. doi : https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113075. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343724012053.

[371] R. Kitzes-Cohen. Quinolones in cns infections. *Pharma-cokinetics. Quinolones Bull*, 3 :11–14, 1987.

[372] Hossein Molavi, Somayeh Saeedi, and Amirhosein Ghorbani. Green synthesis of amorphous ce-mofs as efficient adsorbents towards ofloxacin antibiotics. 16(1). ISSN 2045-2322. doi : 10.1038/s41598-026-42188-6.

[373] Gajanand Patel, Vijita Diwan, and Santosh Kumar Sar. Adsorptive elimination of ofloxacin antibiotic from aqueous solution using green synthesized iron nanoparticles. *Next Nanotechnology*, 9 :100464, 2026. ISSN 2949-8295. doi : https://doi.org/10.1016/j.nxnano.2026.100464. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2949829526001038.

[374] Jingjing Wang, Xiaoyan Li, Yi Fang, Qunwu Huang, and Yiping Wang. The efficient adsorption performance of ofloxacin pollutants by tb modified porous boron nitride. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 742 :140419, 2026. ISSN 0927-7757. doi : https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2026.140419. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775726009581.

[375] C. L. Zhang, F. Zhao, and Y. Wang. Thermodynamic and kinetic parameters of ofloxacin adsorption from aqueous solution onto modified coal fly ash. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 86(4) :653–657, 2012. ISSN 1531-863X. doi : 10.1134/s0036024412040346.

[376] Giora Rytwo and Arye Lev Zelkind. Evaluation of kinetic pseudo-order in the photocatalytic degradation of ofloxacin. *prerpints.org*, 2021. doi : 10.20944/preprints202111.0573.v2.

[377] Thi Viet Ha Luu, Ngoc Nhiem Dao, Van Vinh Nguyen, Quang Bac Nguyen, Thi Ha Chi Nguyen, Ngoc Chuc Pham, Ngoc Hoanh Dao, and Trung Kien Nguyen. Microwave-assisted synthesis of self-assembled c-doped-zno/g-c3n4 heterojunction catalysts for effective photodegradation of ofloxacin antibiotic. *Nanoscale Adv.*, 7 :2916–2928, 2025. doi : 10.1039/D5NA00060B. URL http://dx.doi.org/10.1039/D5NA00060B.

[378] M. Gineys, R. Benoit, N. Cohaut, F. Béguin, and S. Delpeux-Ouldriane. Behavior of activated carbon cloths used as electrode in electrochemical processes. *Chemical Engineering Journal*, 310 :1–12, 2017. doi : 10.1016/j.cej.2016.10.018. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471631419X.

[379] Mohammad Niksirat and Roohollah Sadeghiand Javad Esmaili. Removal of mn from aqueous solutions, by activated carbon obtained from tire residuals. *SN Applied Sciences*, 1(7) :782, Jun 2019. ISSN 2523-3971. doi : 10.1007/s42452-019-0797-5. URL https://doi.org/10.1007/s42452-019-0797-5.

[380] Peng Huang, Chengjun Ge, Dan Feng, Huamei Yu, Jiwei Luo, Jiatong Li, P.J. Strong, Ajit K. Sarmah, Nanthi S. Bolan, and Hailong Wang. Effects of metal ions and ph on ofloxacin sorption to cassava residue-derived biochar. *Science of The Total Environment*, 616-617 :1384–1391, 2018. ISSN 0048-9697. doi : https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.177. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969717328887.

[381] S. Prashanna Suvaitha, T. Divya, S. Niveditha, and K. Venkatachalam. Uptake of ofloxacin antibiotic from aqueous solution on co3o4/sba-15 adsorbent by an adsorption process : Evaluation of isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. *Journal of Porous Materials*, 32(1) :229–249, 2024. ISSN 1573-4854. doi : 10.1007/s10934-024-01690-w.

[382] A. P. Hammersley. *FIT2D*. European Synchrotron Radiation Facility, 1998. URL http://xray.tamu.edu/pdf/manuals/fit2d_ref_10.3.pdf.

[383] A. P. Hammersley. FIT2D : a multi-purpose data reduction, analysis and visualization program. *Journal of Applied Crystallography*, 49(2) :646–652, 2016. doi : https://doi.org/10.1107/S1600576716000455. URL https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1107/S1600576716000455.

[384] Jacques Le Maire and Jacques Méring. Croissance des dimensions des domaines cristallins au cours de la graphitation du carbone. In *Carbon*, pages 345 – 350. Pergamon, 1960. ISBN 978-1-4831-9835-4. doi : https://doi.org/10.1016/B978-1-4831-9835-4.50046-X. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978148319835450046X.

[385] R. Perret and W. Ruland. X-ray small-angle scattering of non-graphitizable carbons. *Journal of Applied Crystallography*, 1(5) :308–313, Dec 1968. doi : 10.1107/S0021889868005558. URL https://doi.org/10.1107/S0021889868005558.

[386] Eneli Härk, Albrecht Petzold, Günter Goerigk, Matthias Ballauff, Ben Kent, Uwe Keiderling, Rasmus Palm, Ingrid Vaas, and Enn Lust. The effect of a binder on porosity of the nanoporous RP-20 carbon. a combined study by small angle X-ray and neutron scattering. *Microporous and Mesoporous Materials*, 275 :139 – 146, 2019. ISSN 1387-1811. doi : https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.08.022. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181118304578.

[387] Eneli Härk, Albrecht Petzold, Günter Goerigk, Sebastian Risse, Indrek Tallo, Riinu Härmas, Enn Lust, and Matthias Ballauff. Carbide derived carbons investigated by small angle X-ray scattering : Inner surface and porosity vs. graphitization. *Carbon*, 146 :284 – 292, 2019. ISSN 0008-6223. doi : https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.076. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862231930079X.

[388] Charl J. Jafta, Albrecht Petzold, Sebastian Risse, Daniel Clemens, Dirk Wallacher, Günter Goerigk, and Matthias Ballauff. Correlating pore size and shape to local disorder in microporous carbon : A combined small angle neutron and X-ray scattering study. *Carbon*, 123 :440 – 447, 2017. ISSN 0008-6223. doi : https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.046. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622317307285.

[389] Thanh X. Nguyen and Suresh K. Bhatia. Characterization of accessible and inaccessible pores in microporous carbons by a combination of adsorption and small angle neutron scattering. *Carbon*, 50(8) :3045 – 3054, 2012. ISSN 0008-6223. doi : https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.02.091. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862231200228X.

[390] Kendall T. Thomson and Keith E. Gubbins. Modeling Structural Morphology of Microporous Carbons by Reverse Monte Carlo. *Langmuir*, 16(13) :5761–5773, 2000. doi : 10.1021/la991581c. URL https://doi.org/10.1021/la991581c.

[391] Surendra K. Jain, Roland J.-M. Pellenq, Jorge P. Pikunic, and Keith E. Gubbins. Molecular Modeling of Porous Carbons Using the Hybrid Reverse Monte Carlo Method. *Langmuir*, 22(24) :9942–9948, October 2006. doi : 10.1021/la053402z. URL http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la053402z.

[392] Suresh K. Bhatia. Modeling pure gas permeation in nanoporous materials and membranes. *Langmuir*, 26(11) : 8373–8385, 2010. doi : 10.1021/la9047962. URL https://doi.org/10.1021/la9047962. PMID : 20232828.

[393] G. Opletal, T.C. Petersen, B. O'Malley, I.K. Snook, D.G. McCulloch, and I. Yarovsky. HRMC : Hybrid Reverse Monte Carlo method with silicon and carbon potentials. *Computer Physics Communications*, 178(10) :777 – 787, 2008. ISSN 0010-4655. doi : https://doi.org/10.1016/j.cpc.2007.12.007. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465508000039.

[394] G. Opletal, T.C. Petersen, I.K. Snook, and S.P. Russo. HRMC-2.0 : Hybrid Reverse Monte Carlo method with silicon, carbon and germanium potentials. *Computer Physics Communications*, 184(8) :1946 – 1957, 2013. ISSN 0010-4655. doi : https://doi.org/10.1016/j.cpc.2013.03.004. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001046551300101X.

[395] G. Opletal, T.C. Petersen, and S.P. Russo. HRMC-2.1 : Hybrid Reverse Monte Carlo method with silicon, carbon, germanium and silicon carbide potentials. *Computer Physics Communications*, 185(6) :1854 – 1855, 2014. ISSN 0010-4655. doi : http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2014.02.025. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465514000782.

[396] Nigel Marks. Modelling diamond-like carbon with the environment-dependent interaction potential. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(11) :2901, 2002. doi : 10.1088/0953-8984/14/11/308. URL https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/14/11/308/meta.

[397] Amir Hajiahmadi Farmahini. *Structural modelling of silicon carbide-derived microporous carbon and its application in CO_2 capture and separation of volatile gases from moist streams*. PhD thesis, University of Queensland, 2015. URL https://doi.org/10.14264/uql.2015.683.

[398] Amir H. Farmahini and Suresh K. Bhatia. Effect of structural anisotropy and pore-network accessibility on fluid transport in nanoporous Ti_3SiC_2 carbide-derived carbon. *Carbon*, 103 :16 – 27, 2016. ISSN 0008-6223. doi : https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.093. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622316301828.

[399] Supriyo Bhattacharya and Keith E. Gubbins. Fast method for computing pore size distributions of model materials. *Langmuir*, 22(18) :7726–7731, 2006. doi : 10.1021/la052651k. URL https://doi.org/10.1021/la052651k. PMID : 16922556.

[400] Daniella Nguemalieu Kouetcha, Hamidréza Ramézani, and Nathalie Cohaut. Ultrafast scalable parallel algorithm for the radial distribution function histogramming using MPI maps. *The Journal of Supercomputing*, 73(4) :1629–1653, April 2017. doi : 10.1007/s11227-016-1854-0. URL http://dx.doi.org/10.1007/s11227-016-1854-0.

[401] P. Debye. Zerstreuung von röntgenstrahlen. *Annalen der Physik*, 351(6) :809–823, 1915. doi : 10.1002/andp.19153510606. URL https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19153510606.

[402] Christopher L. Farrow and Simon J. L. Billinge. Relationship between the atomic pair distribution function and small-angle scattering : implications for modeling of nanoparticles. *Acta Crystallographica Section A*, 65(3) :232–239, May 2009. ISSN 0108-7673. doi : 10.1107/S0108767309009714. URL https://doi.org/10.1107/S0108767309009714.

[403] J. Hoshen and R. Kopelman. Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm. *Phys. Rev. B*, 14 :3438–3445, Oct 1976. doi : 10.1103/PhysRevB.14.3438. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.14.3438.

[404] Thomas F. Willems, Chris H. Rycroft, Michaeel Kazi, Juan C. Meza, and Maciej Haranczyk. Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 149(1) :134–141, 2012. ISSN 1387-1811. doi : https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.08.020. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181111003738.

[405] Marielle Pinheiro, Richard L. Martin, Chris H. Rycroft, Andrew Jones, Enrique Iglesia, and Maciej Haranczyk. Characterization and comparison of pore landscapes in crystalline porous materials. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 44 :208–219, 2013. ISSN 1093-3263. doi : https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2013.05.007. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S109332631300096X.

[406] Daniele Ongari, Peter G. Boyd, Senja Barthel, Matthew Witman, Maciej Haranczyk, and Berend Smit. Accurate characterization of the pore volume in microporous crystalline materials. *Langmuir*, 33(51) :14529–14538, 2017. doi : 10.1021/acs.langmuir.7b01682. URL https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01682. PMID : 28636815.

[407] Shirley V. King. Ring configurations in a random network model of vitreous silica. *Nature*, 213(5081) :1112–1113, 1967. doi : 10.1038/2131112a0. URL https://doi.org/10.1038/2131112a0.

[408] D. S. Franzblau. Computation of ring statistics for network models of solids. *Phys. Rev. B*, 44 :4925–4930, Sep 1991. doi : 10.1103/PhysRevB.44.4925. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.44.4925.

[409] Sébastien Le Roux and Valeri Petkov. ISAACS-interactive structure analysis of amorphous and crystalline systems. *Journal of Applied Crystallography*, 43(1) :181–185, Feb 2010. doi : 10.1107/S0021889809051929. URL http://dx.doi.org/10.1107/S0021889809051929.

[410] Grit Kupgan, Thilanga P. Liyana-Arachchi, and Coray M. Colina. NLDFT pore size distribution in amorphous microporous materials. *Langmuir*, 33(42) :11138–11145, 2017. doi : 10.1021/acs.langmuir.7b01961. URL https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01961. PMID : 28829600.

[411] J. Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B*, 37 :6991–7000, Apr 1988. doi : 10.1103/PhysRevB.37.6991. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.6991.

[412] F. Cuadros, I. Cachadiña, and W. Ahumada. Determination of Lennard-Jones interaction parameters using a new procedure. *Molecular Engineering*, 6(3) :319–325, September 1996. doi : https://doi.org/10.1007/BF01886380. URL https://doi.org/10.1007/BF01886380.

[413] Jonathan G. Harris and Kwong H. Yung. Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(31) :12021–12024, 1995. doi : 10.1021/j100031a034. URL https://doi.org/10.1021/j100031a034.

[414] Jeffrey J. Potoff and J. Ilja Siepmann. Vapor–liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. *AIChE Journal*, 47(7) :1676–1682, 2001. ISSN 1547-5905. doi : 10.1002/aic.690470719. URL http://dx.doi.org/10.1002/aic.690470719.

[415] Xueyu Wang, Heng Zhang, Yaoyao Wei, Lei Bao, Shasha Liu, Shideng Yuan, and Shiling Yuan. Effect of ph on caffeine removal from aqueous media by graphene/graphene oxide adsorption. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 644 :128864, 2022. ISSN 0927-7757. doi : https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128864. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775722006197.

[416] William A. Steele. The interaction of rare gas atoms with graphitized carbon black. *The Journal of Physical Chemistry*, 82(7) :817–821, 1978. doi : 10.1021/j100496a011. URL http://dx.doi.org/10.1021/j100496a011.

[417] J. H. Dymond, K. N. Marsh, R. C. Wilhoit, and K. C. Wong. *Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*. Landolt-Börnstein : Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series. Springer Berlin Heidelberg, 2002. ISBN 9783540443407. URL https://books.google.ch/books?id=31jKzQEACAAJ.

[418] R.F. Weiss. Carbon dioxide in water and seawater : the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry*, 2(3) :203 – 215, 1974. ISSN 0304-4203. doi : https://doi.org/10.1016/0304-4203(74)90015-2. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304420374900152.

[419] Hamidréza Ramézani, Jena Jeong, Suresh K. Bhatia, and Vagelis G. Papadakis. Assessment of CO_2 adsorption capacity in Wollastonite using Atomistic simulation. *Journal of CO_2 utilization*, 50 :101564, 2021. ISSN 2212-9820. doi : https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101564. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212982021001311.

[420] Bálint Soczó and Ildikó Pethes. Comparison of water models for structure prediction, 2025.

[421] Weiwei Zhang and Adri C. T. van Duin. Second-generation ReaxFF water force field : Improvements in the description of water density and OH-anion diffusion. *The Journal of Physical Chemistry B*, 121(24) :6021–6032, 2017. doi : 10.1021/acs.jpcb.7b02548.

[422] Weiwei Zhang and Adri C. T. van Duin. Improvement of the ReaxFF description for functionalized hydrocarbon/water weak interactions in the condensed phase. *The Journal of Physical Chemistry B*, 122(14) :4083–4092, 2018. doi : 10.1021/acs.jpcb.8b01127. URL https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.8b01127.

[423] Hiroki Nada and Jan P. J. M. van der Eerden. An intermolecular potential model for the simulation of ice and water near the melting point : A six-site model of h2o. *The Journal of Chemical Physics*, 118(16) :7401–7413, 04 2003. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.1562610. URL https://doi.org/10.1063/1.1562610.

[424] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, and J. Hermans. *Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration*, pages 331–342. Springer Netherlands, Dordrecht, 1981. ISBN 978-94-015-7658-1. doi : 10.1007/978-94-015-7658-1_21. URL https://doi.org/10.1007%2F978-94-015-7658-1_21. (Editor : Bernard Pullman).

[425] A. D. Jr. MacKerell, D. Bashford, M. Bellott, R. L. Jr. Dunbrack, J. D. Evanseck, M. J. Field, S. Fischer, J. Gao, H. Guo, S. Ha, D. Joseph-McCarthy, L. Kuchnir, K. Kuczera, F. T. K. Lau, C. Mattos, S. Michnick, T. Ngo, D. T. Nguyen, B. Prodhom, W. E. Reiher, B. Roux, M. Schlenkrich, J. C. Smith, R. Stote, J. Straub, M. Watanabe, J. Wiórkiewicz-Kuczera, D. Yin, and M. Karplus. All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics

studies of proteins. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(18) :3586–3616, 1998. doi : 10.1021/jp973084f. URL https://doi.org/10.1021/jp973084f. PMID : 24889800.

[426] H. Sun. Compass : An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications-overview with details on alkane and benzene compounds. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(38) :7338–7364, 1998. doi : 10.1021/jp980939v. URL https://doi.org/10.1021/jp980939v.

[427] Huai Sun, Stephen J. Mumby, Jon R. Maple, and Arnold T. Hagler. An ab initio cff93 all-atom force field for polycarbonates. *Journal of the American Chemical Society*, 116(7) :2978–2987, 1994. doi : 10.1021/ja00086a030. URL https://doi.org/10.1021/ja00086a030.

[428] Michael W. Mahoney and William L. Jorgensen. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions. *The Journal of Chemical Physics*, 112(20) :8910–8922, 2000. doi : 10.1063/1.481505. URL https://doi.org/10.1063/1.481505.

[429] Daniel J. Price and III Brooks, Charles L. A modified tip3p water potential for simulation with ewald summation. *The Journal of Chemical Physics*, 121(20) :10096–10103, 11 2004. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.1808117. URL https://doi.org/10.1063/1.1808117.

[430] Steven W. Rick. A reoptimization of the five-site water potential (tip5p) for use with ewald sums. *The Journal of Chemical Physics*, 120(13) :6085–6093, 04 2004. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.1652434. URL https://doi.org/10.1063/1.1652434.

[431] J. L. F. Abascal and C. Vega. A general purpose model for the condensed phases of water : Tip4p/2005. *The Journal of Chemical Physics*, 123(23) :234505, 12 2005. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.2121687. URL https://doi.org/10.1063/1.2121687.

[432] Yujie Wu, Harald L. Tepper, and Gregory A. Voth. Flexible simple point-charge water model with improved liquid-state properties. *The Journal of Chemical Physics*, 124(2) :024503, 2006. doi : 10.1063/1.2136877.

[433] Guillaume Lamoureux, Edward Harder, Igor V. Vorobyov, Benoît Roux, and Alexander D. MacKerell. A polarizable model of water for molecular dynamics simulations of biomolecules. *Chemical Physics Letters*, 418(1-3) :245–249, 2006. doi : 10.1016/j.cplett.2005.10.135.

[434] Raúl Fuentes-Azcatl and José Alejandre. Non-polarizable force field of water based on the dielectric constant : Tip4p/epsilon. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(5) :1263–1272, 2014. doi : 10.1021/jp410865y. URL https://doi.org/10.1021/jp410865y. PMID : 24422512.

[435] Raúl Fuentes-Azcatl, Noé Mendoza, and José Alejandre. Improved SPC force field of water based on the dielectric constant : SPC/epsilon. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 420 :116–123, 2015. ISSN 0378-4371. doi : https://doi.org/10.1016/j.physa.2014.10.072. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437114009108.

[436] Christopher J. Fennell, Libo Li, and Ken A. Dill. Simple liquid models with corrected dielectric constants. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(23) :6936–6944, 2012. doi : 10.1021/jp3002383. URL https://doi.org/10.1021/jp3002383. PMID : 22397577.

[437] Raul Fuentes-Azcatl and Marcia Barbosa. Flexible bond and angle, FBA/epsilon model of water. *Journal of Molecular Liquids*, 303 :112598, 01 2020. doi : 10.1016/j.molliq.2020.112598.

[438] J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. García Fernández, and C. Vega. A potential model for the study of ices and amorphous water : Tip4p/ice. *The Journal of Chemical Physics*, 122(23) :234511, 06 2005. doi : 10.1063/1.1931662. URL https://doi.org/10.1063/1.1931662.

[439] Kazuhiro Takemura and Akio Kitao. Water model tuning for improved reproduction of rotational diffusion and nmr spectral density. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(22) :6279–6287, 2012. doi : 10.1021/jp301100g. URL https://doi.org/10.1021/jp301100g. PMID : 22587421.

[440] Stefano Piana, Alexander G. Donchev, Paul Robustelli, and David E. Shaw. Water dispersion interactions strongly influence simulated structural properties of disordered protein states. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(16) : 5113–5123, 2015. doi : 10.1021/jp508971m. URL https://doi.org/10.1021/jp508971m. PMID : 25764013.

[441] Paul Robustelli, Stefano Piana, and David E. Shaw. Developing a molecular dynamics force field for both folded and disordered protein states. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(21) :E4758–E4766, 2018. doi : 10.1073/pnas.1800690115. URL https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.1800690115.

[442] Lee-Ping Wang, Todd J. Martinez, and Vijay S. Pande. Building force fields : An automatic, systematic, and reproducible approach. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(11) :1885–1891, 2014. doi : 10.1021/jz500737m. URL https://doi.org/10.1021/jz500737m. PMID : 26273869.

[443] Yudong Qiu, Paul S. Nerenberg, Teresa Head-Gordon, and Lee-Ping Wang. Systematic optimization of water models using liquid/vapor surface tension data. *The Journal of Physical Chemistry B*, 123(32) :7061–7073, 2019. doi : 10.1021/acs.jpcb.9b05455. URL https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.9b05455. PMID : 31314516.

[444] Yuriy Khalak, Björn Baumeier, and Mikko Karttunen. Improved general-purpose five-point model for water : Tip5p/2018. *The Journal of Chemical Physics*, 149(22) :224507, 12 2018. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.5070137. URL https://doi.org/10.1063/1.5070137.

[445] W. H. III. Reiher. *Theoretical studies of hydrogen bonding*. PhD thesis, Harvard University, 1985. URL https://cir.nii.ac.jp/crid/1570854175766309376.

[446] Pnina Dauber-Osguthorpe, Victoria A. Roberts, David J. Osguthorpe, Jon Wolff, Moniqe Genest, and Arnold T. Hagler. Structure and energetics of ligand binding to proteins : Escherichia coli dihydrofolate reductase-trimethoprim, a drug-receptor system. *Proteins : Structure, Function, and Bioinformatics*, 4(1) :31–47, 1988. doi : https://doi.org/10.1002/prot.340040106. URL https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/prot.340040106.

[447] L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin, and J. M. Martínez. Packmol : A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 30(13) :2157–2164, 2009. doi : https://doi.org/10.1002/jcc.21224. URL https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.21224.

[448] William Humphrey, Andrew Dalke, and Klaus Schulten. VMD : Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14(1) :33 – 38, 1996. ISSN 0263-7855. doi : http://dx.doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0263785596000185.

[449] Michael T. Humbert, Yong Zhang, and Edward J. Maginn. PyLAT : Python LAMMPS analysis tools. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 59(4) :1301–1305, 2019. doi : 10.1021/acs.jcim.9b00066.

[450] Yue Yang and Hongwei Gao. Comparison of DFT methods for molecular structure and vibration spectra of ofloxacin calculations. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 85(1) :303–309, 2012. ISSN 1386-1425. doi : https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.10.019. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142511009085.

[451] Evert Jan Baerends, Nestor F. Aguirre, Nick D. Austin, Jochen Autschbach, F. Matthias Bickelhaupt, Rosa Bulo, Chiara Cappelli, Adri C. T. van Duin, Franco Egidi, Célia Fonseca Guerra, Arno Förster, Mirko Franchini, Theodorus P. M. Goumans, Thomas Heine, Matti Hellström, Christoph R. Jacob, Lasse Jensen, Mykhaylo Krykunov, Erik van Lenthe, Artur Michalak, Mariusz M. Mitoraj, Johannes Neugebauer, Valentin Paul Nicu, Pier Philipsen, Harry Ramanantoanina, Robert Rüger, Georg Schreckenbach, Mauro Stener, Marcel Swart, Jos M. Thijssen, Tomas Trnka, Lucas Visscher, Alexei Yakovlev, and Stan van Gisbergen. The Amsterdam Modeling Suite. *The Journal of Chemical Physics*, 162(16) :162501, 04 2025. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/5.0258496. URL https://doi.org/10.1063/5.0258496.

[452] Oliver R. Gittus and Fernando Bresme. Thermophysical properties of water using reactive force fields. *The Journal of Chemical Physics*, 155(11) :114501, 2021. doi : 10.1063/5.0057868.

[453] Vladimir V. Shcherbakov, Yuliya M. Artemkina, Irina A. Akimova, and Irina M. Artemkina. Dielectric characteristics, electrical conductivity and solvation of ions in electrolyte solutions. *Materials*, 14(19) :5617, 2021. ISSN 1996-1944. doi : 10.3390/ma14195617.

[454] Martin Neumann. The dielectric constant of water. computer simulations with the mcy potential. *The Journal of Chemical Physics*, 82(12) :5663–5672, 1985. ISSN 1089-7690. doi : 10.1063/1.448553.

[455] Albert Einstein. Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Annalen der physik*, 4, 1905. doi : 10.1002/andp.19053220806. URL http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2785/Documento_completo__.pdf?sequence=1.

[456] Uday Dahal and Narayan P. Adhikari. Molecular dynamics study of diffusion of heavy water in normal water at different temperatures. *Journal of Molecular Liquids*, 167 :34–39, 2012. doi : 10.1016/j.molliq.2011.12.008.

[457] Deepak Ojha, Christopher Penschke, and Peter Saalfrank. Vibrational dynamics and spectroscopy of water at porous g-c_3n_4 and c_2n materials, 2024.

[458] W. S. Benedict, N. Gailar, and Earle K. Plyler. Rotation-vibration spectra of deuterated water vapor. *The Journal of Chemical Physics*, 24(6) :1139–1165, 06 1956. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.1742731. URL https://doi.org/10.1063/1.1742731.

[459] Xin Luo, Zhihao Zhou, Wei Liu, Dongyi Shen, Hengzhe Yan, Yiqiao Lin, and Wenjie Wan. Vibrational modes in an optically levitated droplet. *Optics Letters*, 46(18) :4602, 2021. ISSN 1539-4794. doi : 10.1364/ol.434930.

[460] Kambham Devendra Reddy, Albin Joy, and Rajib Biswas. Effects of hydrophobic solute on water normal modes. *Chemical Physics*, 550 :111303, 2021. ISSN 0301-0104. doi : 10.1016/j.chemphys.2021.111303. URL https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111303.

[461] Robert T. Hanlon. *Practical applications and Gibbs energy (G)*, pages 514–520. Oxford University PressOxford, 2020. ISBN 9780191886133. doi : 10.1093/oso/9780198851547.003.0037.

[462] Amirhossein Molavi Tabrizi, Spencer Goossens, Ali Mehdizadeh Rahimi, Matthew Knepley, and Jaydeep P. Bardhan. Predicting solvation free energies and thermodynamics in polar solvents and mixtures using a solvation-layer interface condition. *The Journal of Chemical Physics*, 146(9), 2017. ISSN 1089-7690. doi : 10.1063/1.4977037.

[463] Charles H Bennett. Efficient estimation of free energy differences from monte carlo data. *Journal of Computational Physics*, 22(2) :245–268, 1976. ISSN 0021-9991. doi : https://doi.org/10.1016/0021-9991(76)90078-4. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021999176900784.

[464] Vikram Khanna, Jacob I. Monroe, Michael F. Doherty, and Baron Peters. Performing solvation free energy calculations in LAMMPS using the decoupling approach. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 34(6) :641–646, feb 2020. doi : 10.1007/s10822-020-00303-3. URL https://doi.org/10.1007/s10822-020-00303-3.

[465] David L. Mobley and J. Peter Guthrie. Freesolv : a database of experimental and calculated hydration free energies, with input files. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 28(7) :711–720, Jul 2014. ISSN 1573-4951. doi : 10.1007/s10822-014-9747-x. URL https://doi.org/10.1007/s10822-014-9747-x.

[466] W. Michael Brown, Peng Wang, Steven J. Plimpton, and Arnold N. Tharrington. Implementing molecular dynamics on hybrid high performance computers – short range forces. *Computer Physics Communications*, 182(4) :898–911, 2011. ISSN 0010-4655. doi : https://doi.org/10.1016/j.cpc.2010.12.021. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465510005102.

[467] W. Michael Brown, Axel Kohlmeyer, Steven J. Plimpton, and Arnold N. Tharrington. Implementing molecular dynamics on hybrid high performance computers – particle–particle particle-mesh. *Computer Physics Communications*, 183(3) :449–459, 2012. ISSN 0010-4655. doi : https://doi.org/10.1016/j.cpc.2011.10.012. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465511003444.

[468] W. Michael Brown and Masako Yamada. Implementing molecular dynamics on hybrid high performance computers—three-body potentials. *Computer Physics Communications*, 184(12) :2785–2793, 2013. ISSN 0010-4655. doi : https://doi.org/10.1016/j.cpc.2013.08.002. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465513002634.

[469] Trung Dac Nguyen and Steven J. Plimpton. Accelerating dissipative particle dynamics simulations for soft matter systems. *Computational Materials Science*, 100 :173–180, 2015. ISSN 0927-0256. doi : https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.10.068. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025614007678. Special Issue on Advanced Simulation Methods.

[470] Trung Dac Nguyen. GPU-accelerated Tersoff potentials for massively parallel Molecular Dynamics simulations. *Computer Physics Communications*, 212 :113–122, 2017. ISSN 0010-4655. doi : https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.10.020. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465516303393.

[471] V. Nikolskiy and V. Stegailov. GPU acceleration of four-site water models in LAMMPS. In I. Foster et al. (Eds.), editor, *Proceeding of the International Conference on Parallel Computing (ParCo 2019), Prague, Czech Republic*, volume 36 of *Advances in Parallel Computing*, pages 565 – 573, Prague, Czech Republic, 2019. IOS Press. doi : 10.3233/APC200086. URL https://ebooks.iospress.nl/publication/53965.

[472] Jean-Paul Ryckaert, Giovanni Ciccotti, and Herman J.C Berendsen. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints : molecular dynamics of n-alkanes. *Journal of Computational Physics*, 23(3) :327–341, 1977. ISSN 0021-9991. doi : https://doi.org/10.1016/0021-9991(77)90098-5. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021999177900985.

[473] A. Shrake and J.A. Rupley. Environment and exposure to solvent of protein atoms. lysozyme and insulin. *Journal of Molecular Biology*, 79(2) :351–371, sep 1973. doi : 10.1016/0022-2836(73)90011-9. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022283673900119.

[474] Nathan A. Baker, David Sept, Simpson Joseph, Michael J. Holst, and J. Andrew McCammon. Electrostatics of nanosystems : Application to microtubules and the ribosome. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98(18) :10037–10041, 2001. doi : 10.1073/pnas.181342398. URL https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.181342398.

[475] NIH Biomedical Research Center for Macromolecular Modeling and Bioinformatics. *VMD User's Guide*, 2016. URL http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/.

[476] Daniele Veclani and Andrea Melchior. Adsorption of ciprofloxacin on carbon nanotubes : Insights from molecular dynamics simulations. *Journal of Molecular Liquids*, 298 :111977, 2020. ISSN 0167-7322. doi : https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111977. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732219341960.

[477] Adri van Duin. *Reactive Force Fields : Concepts of ReaxFF*, chapter 9, pages 167–181. John Wiley & Sons, Ltd, 2009. ISBN 9783527625482. doi : https://doi.org/10.1002/9783527625482.ch9. URL https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527625482.ch9.

[478] E. Kuffel, W.S. Zaengl, and J. Kuffel. Chapter 4 - electrostatic fields and field stress control. In E. Kuffel, W.S. Zaengl, and J. Kuffel, editors, *High Voltage Engineering Fundamentals (Second Edition)*, pages 201 – 280. Newnes, Oxford, second edition edition, 2000. ISBN 978-0-7506-3634-6. doi : https://doi.org/10.1016/B978-075063634-6/50005-8. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780750636346500058.

[479] Ryo Nishimura, Katsumi Nishimori, and Naganori Ishihara. Determining the arrangement of fictitious charges in charge simulation method using genetic algorithms. *Journal of Electrostatics*, 49(1) :95 – 105, 2000. ISSN 0304-3886. doi : https://doi.org/10.1016/S0304-3886(00)00009-7. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304388600000097.

[480] David J Griffiths. *Introduction to Electrodynamics ; 4th ed.* Pearson, Boston, MA, 2013. URL https://cds.cern.ch/record/1492149. Re-published by Cambridge University Press in 2017.

[481] E. M. Purcell and D. J. Morin. *Electricity and Magnetism*. Electricity and Magnetism. Cambridge University Press, 2013. ISBN 9781107014022. URL https://books.google.fr/books?id=A2rS5vlSFq0C.

[482] A. Alastuey, V. Ballenegger, and D. Wendland. Screened activity expansion for the grand potential of a quantum plasma and how to derive approximate equations of state compatible with electroneutrality. *Physical Review E*, 102 (2) :023203, 2020. ISSN 2470-0053. doi : 10.1103/physreve.102.023203.

[483] Benjamin G. Levine, John E. Stone, and Axel Kohlmeyer. Fast analysis of molecular dynamics trajectories with graphics processing units-radial distribution function histogramming. *Journal of Computational Physics*, 230(9) :3556 – 3569, 2011. ISSN 0021-9991. doi : http://dx.doi.org/10.1016/j.jcp.2011.01.048. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021999111000829.

[484] John E. Stone, David J. Hardy, Ivan S. Ufimtsev, and Klaus Schulten. GPU-accelerated molecular modeling coming of age. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 29(2) :116 – 125, 2010. ISSN 1093-3263. doi : http://dx.doi.org/10.1016/j.jmgm.2010.06.010. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1093326310000914.

[485] Chunmiao Zhu, Yinhai Lang, Ben Liu, and Huaxuan Zhao. Ofloxacin adsorption on chitosan/biochar composite : Kinetics, isotherms, and effects of solution chemistry. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 39(3) :287–297, 2019. doi : 10.1080/10406638.2018.1464039. URL https://doi.org/10.1080/10406638.2018.1464039.

[486] Maoyou Ye, Yi Fang, Hongjing Xiang, Hui Liu, Huimin Yan, Bingmin Wang, Xinle Lin, Jialin Liang, and Wei Qian. Preparation and modification of bagasse biochar and adsorption property on ofloxacin wastewater. *Environmental technology*, pages 1–30, 11 2022. doi : 10.1080/09593330.2022.2152222.

[487] Sadam Hussain Tumrani, Bharat Prasad Sharma, Razium Ali Soomro, Gaber A M Mersal, Ahmed M Fallatah, Mohamed M Ibrahim, and Selcan Karakuş. UV-driven surface oxidation of PVC microplastics and their interaction with emerging pollutants. *Colloid and Polymer Science*, July 2025. doi : 10.1007/s00396-025-05469-6. URL https://doi.org/10.1007/s00396-025-05469-6.

[488] Lu Jian Peng and James R. Morris. Structure and hydrogen adsorption properties of low density nanoporous carbons from simulations. *Carbon*, 50(3) :1394 – 1406, 2012. ISSN 0008-6223. doi : 10.1016/j.carbon.2011.11.012. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622311008980.

[489] Lang Liu, David Nicholson, and Suresh K. Bhatia. Exceptionally high performance of charged carbon nanotube arrays for CO_2 separation from flue gas. *Carbon*, 125 :245 – 257, 2017. ISSN 0008-6223. doi : https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.050. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622317309259.

[490] Daniella Nguemalieu Kouetcha. *Adsorption dans un milieu carboné lamellaire nanoporeux : simulation Monte Carlo Grand Canonique, synthèse et caractérisation*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2017. URL https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02000664. (Thèse de doctorat dirigée par Ramézani, Hamidréza, Physique de la matière condensée, ICMN, Orléans 2017).

[491] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, and T. Ziegler. Chemistry with ADF. *Journal of Computational Chemistry*, 22(9) :931–967, 2001. doi : https://doi.org/10.1002/jcc.1056. URL https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.1056.

[492] Dipendu Saha, Karl Nelson, Jihua Chen, Yuan Lu, and Soydan Ozcan. Adsorption of CO_2, CH_4, and N_2 in Micro-Mesoporous Nanographene : A Comparative Study. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60(9) :2636–2645, 2015. doi : 10.1021/acs.jced.5b00291. URL https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00291.

[493] J. M. H. L. Sengers, M. Klein, and J. S. Gallagher. Pressure-volume-temperature relationships of gases- Virial Coefficients. Technical Report 197108, U.S. Air Force, 1971. URL https://ntrl.ntis.gov/NTRL/dashboard/searchResults/titleDetail/AD719749.xhtml.

Fatokhoma Amadou CAMARA

Modélisation atomique de l'adsorption d'un antibiotique sur carbone activé

Résumé :
La dépollution des eaux contaminées par des micropolluants pharmaceutiques organiques, en particulier l'ofloxacine, une fluoroquinolone dont l'état de charge dépend fortement du pH, est d'une grande utilité dans la lutte contre la résistance antimicrobienne. L'élimination de cette molécule est étudiée par adsorption sur un tissu de carbone activé à forte surface spécifique ($>$1200 m^2/g) et porosité nanométrique. L'adsorption dépend à la fois des propriétés texturales du carbone et des caractéristiques physicochimiques de l'ofloxacine en solution. Afin de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption à l'échelle nanoscopique, une approche de modélisation multi-échelle est mise en œuvre, combinant DFT, HRMC, GCMC et DM. La structure nanoporeuse du carbone est reconstruite et caractérisée numériquement à l'aide de "Materials Informatics", tandis que les interactions entre les différentes formes de l'ofloxacine et diverses surfaces carbonées sont étudiées par simulation DM. En parallèle, des expériences d'adsorption sont réalisées sur un tissu de carbone activé à différents pHs (4.0, 7.0 et 9.6) et corrélées à des caractérisations structurales (SAXS, MEB). Les résultats montrent une forte influence de la charge de l'ofloxacine sur l'adsorption, avec une capacité maximale en milieu neutre, intermédiaire en milieu acide et minimale en milieu basique. Les simulations reproduisent fidèlement ces tendances et expliquent les résultats expérimentaux par un équilibre entre interactions attractives, répulsions électrostatiques, van der Waals et solubilité en solution. Cette étude apporte une compréhension moléculaire des mécanismes d'adsorption et ouvre des perspectives pour l'amélioration des modèles de simulation appliqués aux carbones nanoporeux.
Mots clés : adsorption, dépollution, carbone activé, molécules organiques, milieu aqueux, simulation moléculaire

Atomic modeling of the adsorption of an antibiotic on activated carbon

Abstract :
The decontamination of waters contaminated by organic pharmaceutical micropollutants, in particular ofloxacin, a fluoroquinolone whose state of charge strongly depends on pH, is very useful in the fight against antimicrobial resistance. The removal of this molecule is investigated through adsorption onto an activated carbon cloth characterized by a high specific surface area ($>$1200 m^2/g) and nanometer-scale porosity. The adsorption process depends on both the textural and chemical properties of the carbon material and the physicochemical characteristics of ofloxacin in solution. To gain deeper insight into the adsorption mechanisms at the nanoscopic scale, a multiscale modeling approach is employed, combining DFT, HRMC, GCMC, and molecular dynamics simulations. The nanoporous structure of carbon is reconstructed and characterized numerically using Materials Informatics, while the interactions between the different forms of ofloxacin and various carbonaceous surfaces are studied by DM simulation. In parallel, adsorption experiments are conducted on the activated carbon cloth at different pH values (4.0, 7.0, and 9.6) and correlated with structural characterizations (SAXS, SEM). The results reveal a strong influence of the ofloxacin charge on the adsorption process, with a maximum adsorption capacity under neutral conditions, intermediate adsorption in acidic media, and minimal adsorption in basic media. The simulations faithfully reproduce these trends and explain the experimental observations through a balance between attractive interactions, electrostatic repulsions, van der Waals interactions, and solubility in solution. This study provides a detailed molecular-level understanding of adsorption mechanisms and opens perspectives for improving simulation models applied to nanoporous carbon materials.
Keywords : adsorption, depollution, activated carbon, organic molecules, aqueous medium, molecular simulation

ICMN-Campus CNRS, 3 avenue de la recherche scientifique,
45071 Orléans cedex 2