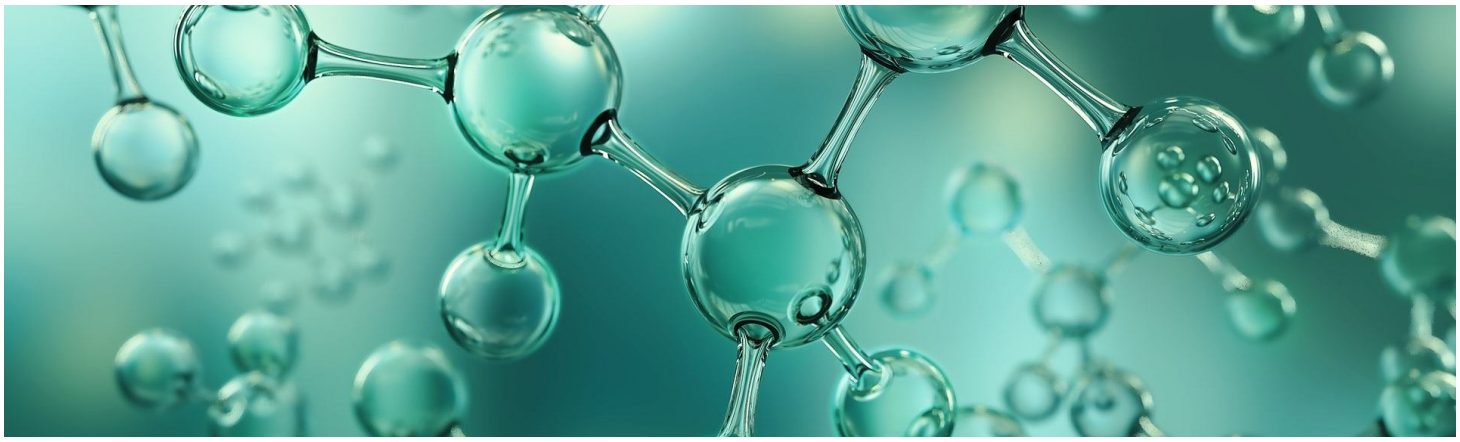


Rédigé le 29 avril 2026 3 minutes de lecture

Actualités

Recherche fondamentale

Thermodynamique / Modélisation moléculaire | Science des surfaces, des interfaces et des matériaux

L'émergence dans les milieux naturels de polluants complexes tels que les substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) représente un enjeu environnemental et sanitaire majeur, et les nouvelles règlementations qui en découlent nécessitent des méthodes de traitement adaptées. A cet égard, les phénomènes d'adsorption à l'interface solide/liquide sont au cœur du développement de méthodes de filtration rapides et sélectives. En effet, de nombreux procédés de dépollution passent par une étape de filtration basée sur l'adsorption de polluants sur des grains poreux, d'où la nécessité d'une meilleure compréhension des phénomènes d'adsorption.

Au-delà des modèles classiques et des lois semi-empiriques

La **nature amphiphile des PFAS** (i.e. composés présentant des parties hydrophobes et hydrophiles) leur confère **un comportement complexe lorsqu'ils se trouvent en solution et/ou à une interface solide/liquide**. En particulier, **la formation d'agrégats** peut être observée lorsque leur concentration dépasse la concentration micellaire critique (CMC) [1]. Les **interactions latérales** qui en découlent entre **molécules adsorbées** modifient fortement les **isothermes**[1] et les **cinétiques d'adsorption**. Ainsi, les modèles classiques (e.g. modèle de Henry ou de Langmuir[2]) qui négligent ces interactions latérales ne permettent pas de tenir compte des effets coopératifs générés entre molécules, en

particulier lorsque les isothermes présentent des points d'inflexion[3] [1,2]. De même, les cinétiques d'adsorption expérimentales s'écartent souvent des lois classiques de premier ordre, où l'évolution temporelle de la quantité adsorbée est proportionnelle à l'écart par rapport à la quantité adsorbée à l'équilibre. C'est pourquoi des lois (semi-) empirique sont fréquemment utilisées pour décrire les données expérimentales obtenues, sans connaissance ni prise en compte des mécanismes d'adsorption sous-jacents.
Afin de remédier à cette problématique, un travail de thèse [3] propose **une modélisation des aspects thermodynamiques et cinétiques de l'adsorption** qui repose sur trois mécanismes clés :

- la déplétion de réservoir (associée à un changement de la concentration de polluants en solution dans le milieu), non négligeable dans les systèmes dilués,
- la saturation de surface (associée à une capacité d'adsorption limitée de l'adsorbant)
- et les interactions latérales entre adsorbats [3].

Développement d'un modèle d'adsorption

Dans un premier temps, **un modèle thermodynamique intégrant des interactions à deux et trois molécules** a été développé [Figure 1] et a permis de décrire l'ensemble des isothermes d'adsorption observées pour les molécules amphiphiles comme les PFAS ainsi que les surfactants et certains antibiotiques (courbes en L, S et LS présentant 0, 1 ou 2 changements de convexité). Le **couplage entre déplétion et saturation** conduit quant à lui à une cinétique d'ordre mixte[4], ce qui explique les écarts observés expérimentalement par rapport aux cinétiques d'ordre 1. Enfin, **la prise en compte des effets coopératifs sur les aspects cinétiques** est introduite par le biais des constantes d'adsorption et de désorption (lesquelles dépendent de la quantité adsorbée), avec un impact à la fois sur l'équilibre final et sur la durée nécessaire pour l'atteindre.

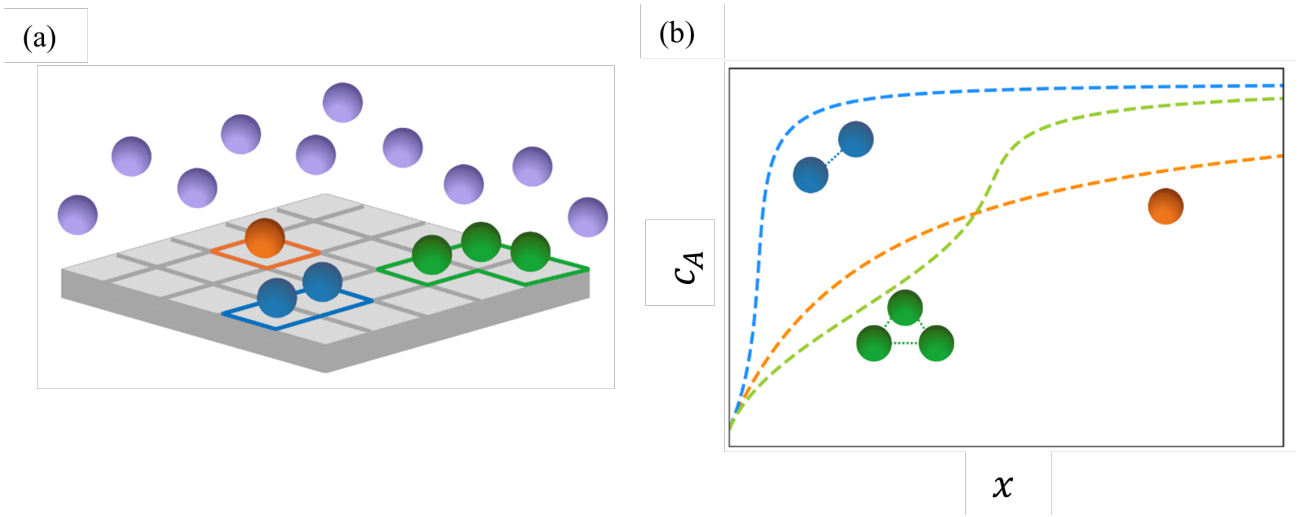


Figure 1 : (a) Modèle d'adsorption sur réseau [3]. Les molécules disponibles en solution (en mauve) peuvent s'adsorber sous forme de monomères (via des interactions avec la surface, en orange), ou en formant des agrégats (interactions à deux et/ou trois corps, en bleu et vert respectivement). (b) Lorsque l'adsorption est dominée par les interactions entre une molécule d'adsorbat et la surface, l'isotherme d'adsorption ne présente aucun point d'inflexion [courbe orange, (L)]. En revanche, en présence d'interactions latérales, l'isotherme d'adsorption présente un [courbe bleue en (S)] ou deux [courbe verte (LS)] point(s) d'inflexion. En abscisse, x correspond à la fraction molaire d'adsorbat en solution

et en ordonnée, cA correspond à la concentration adsorbée en surface.

Extrapolation à des milieux très dilués

Ce modèle d'adsorption permet non seulement de mieux interpréter des mesures expérimentales mais aussi d'**extrapoler vers des régimes très dilués** des résultats obtenus à forte concentration [Figure 2]. Ces nouvelles possibilités sont particulièrement importantes pour le traitement des eaux en milieu naturel, où les concentrations en polluants sont limitées à quelques ng/L, alors qu'avec les technologies actuelles, il est extrêmement difficile de mesurer l'adsorption en-dessous de quelque µg/L [4].

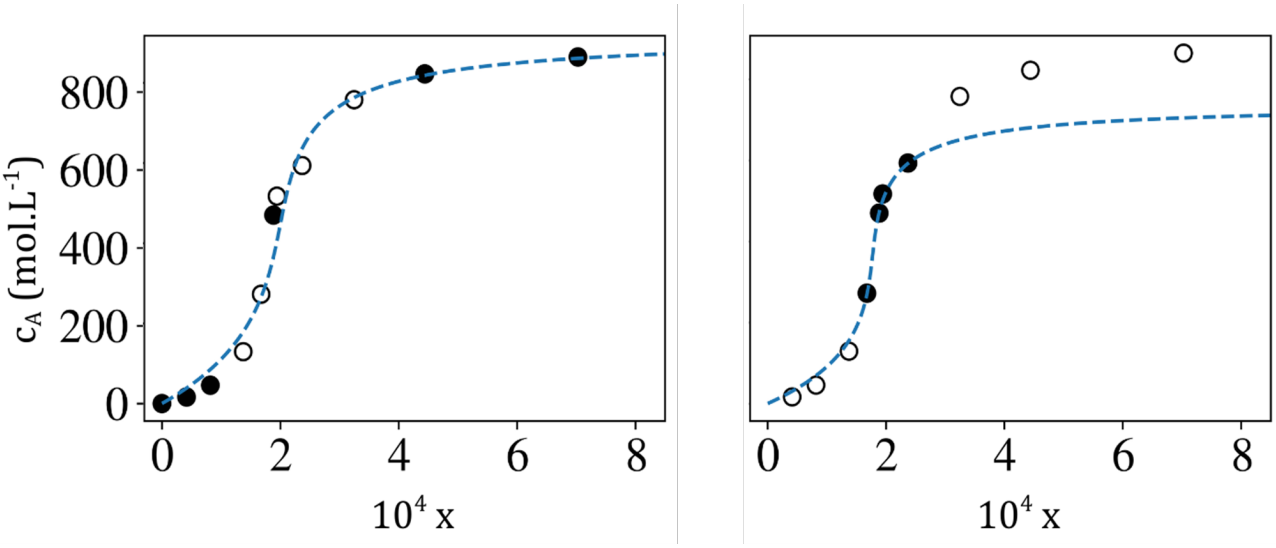


Figure 2 : Extrapolation de l'isotherme d'adsorption de la ciprofloxacine (antibiotique amphiphile) sur une surface nanomagnétique [2, 4]. Les points noirs correspondent aux données expérimentales utilisées pour l'ajustement du modèle, tandis que les points blancs représentent les données expérimentales non utilisées. La courbe bleue correspond au modèle ajusté. (a) Une répartition homogène des points utilisés pour l'ajustement sur tout l'intervalle de concentration permet de réduire le nombre de points à mesurer, tout en reconstruisant correctement l'isotherme d'adsorption à la fois dans les régimes dilués et dans les régimes saturés. (b) Si les points utilisés pour l'ajustement se trouvent à des concentrations intermédiaires, le modèle permet d'estimer la quantité adsorbée à très faible concentration mais ne prédit pas correctement le plateau.

Perspectives : évaluation et optimisation des filtres d'adsorption

En perspective, ce modèle pourrait être implémenté dans des simulations de type Lattice Boltzmann (méthode numérique pour la résolution d'équations de transport) afin de quantifier **l'impact sur le transport des adsorbats des isothermes spécifiques à un couple d'adsorbat-adsorbant**. A terme, cette avancée permettrait d'évaluer **la performance de filtres** basés sur l'adsorption et d'optimiser leur utilisation pour des composés spécifiques tels que les PFAS.

[1] En thermodynamique, une isotherme d'adsorption en phase liquide est la relation, à température constante, entre la concentration adsorbée c_A et la concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre c_e. A noter que la concentration adsorbée c_A [en nombre de moles d'adsorbat par unité de volume de solide] est définie comme le produit de la quantité adsorbée [en nombre de moles d'adsorbat par unité de masse de solide] et de la densité du solide adsorbant [masse par unité de volume de solide].
[2] Dans le modèle de Henry, la concentration adsorbée est proportionnelle à la concentration en solution (relation linéaire où $c_A \sim c_e$), tandis que le modèle de Langmuir tient compte de la saturation de surface, convergeant ainsi vers un plateau (courbe en L).
[3] Ce changement de convexité signale un mécanisme d'adsorption dominé par la formation d'agrégats en surface.
[4] i.e. la variation temporelle de la concentration adsorbée $c_A(t)$ est une fonction de $c_A(t)$ et de $c_A(t)^2$

Références :

[1] Johnson, R. L., Anschutz, A. J., Smolen, J. M., Simcik, M. F., & Penn, R. L. (2007). ***The adsorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, and iron oxide surfaces***. Journal of Chemical & Engineering Data, 52(4), 1165-1170.
>> DOI : https://doi.org/10.1021/je060285g

[2] Soares, S. F., Rocha, M. J., Ferro, M., Amorim, C. O., Amaral, J. S., Trindade, T., & Daniel-da-Silva, A. L. (2019). ***Magnetic nanosorbents with siliceous hybrid shells of alginic acid and carrageenan for removal of ciprofloxacin***. International journal of biological macromolecules, 139, 827-841.
>> DOI : https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.030

[3] Ben Amor, N., Bauer, D., Braconnier, B., & Coasne, B. (2025). ***Adsorption Thermodynamics and Kinetics of Simple and Complex Fluids: Physical Modeling of Surface Saturation, Reservoir Depletion, Lateral Interactions, and Collective Effects.*** Langmuir, 42(1), 1348-1357.
>> DOI : https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5c05404

[4] Ben Amor, N., Braconnier, B., Coasne, B., Nieto-Draghi C., & Bauer, D. (2026). ***Reconstructing Adsorption Isotherms for Complex Molecules from Limited Data: A New Method Combining Extrapolation and Physics-based Modeling.*** Presented at the 2nd French and German conference on Adsorption. Article currently under Peer Review in Advanced Theory and Simulation.

Contact scientifique : Daniela Bauer

Un modèle thermodynamique et cinétique d'adsorption pour mieux traiter les polluants en solution
29 avril 2026

Lien vers la page web :