

Tables des matières

Avant-propos.....	ii
Remerciements.....	iii
Résumé.....	iv
Tables des matières	vii
Liste des figures	x
Liste des tableaux.....	xii
Liste des équations.....	xiii
Liste des abréviations.....	xiv
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Contexte.....	1
1.2 Règlementation.....	6
1.3 Recirculation des effluents.....	9
1.4 Objectifs du projet	12
Chapitre 2 - Revue de littérature	14
2.1 Systèmes de traitements d’effluents conventionnels	14
2.1.1 Traitement primaire	14
2.1.2 Traitement secondaire (ou biologique).....	18
2.2 L’électrofilage (electrospinning)	20
2.2.1 Principe.....	20
2.2.2 Propriétés et applications de nanofibres électrofilées.....	23
2.3 Le chitosane	24
2.3.1 Propriétés et applications du chitosane.....	26
2.3.2 Électrofilage du chitosane.....	28
2.4 Adsorption	30

2.4.1	Physisorption	30
2.4.2	Chimisorption	31
2.4.3	Isothermes d'adsorption.....	31
2.4.4	Modèles de cinétique d'adsorption.....	34
2.4.5	Adsorbants	35
Chapitre 3 - Méthodologie		38
3.1	Matériaux	38
3.1.1	Chitosane	38
3.1.2	Alcool polyvinylique (PVA)	38
3.1.3	Sulfate de cuivre penta hydraté.....	39
3.1.4	Acide polyacrylique.....	39
3.1.5	Résine Amberlyte	39
3.2	Appareils de mesure.....	40
3.2.1	Microscopie électronique à balayage (MEB)	40
3.2.2	Analyseur par adsorption de gaz BET (Brunauer, Emmet et Teller)	40
3.2.3	Spectromètre de flamme	40
3.2.4	Spectromètre d'émission plasma ICP-AES	41
3.2.5	Spectromètre Infrarouge	41
3.3	Méthodes expérimentales	42
3.3.1	Préparation et caractérisation des nanofibres	42
3.3.2	Test de stabilité des nanofibres.....	42
3.3.3	Test d'adsorption	43
Chapitre 4 - Résultats.....		44
4.1	Fabrication des nanofibres	44
4.2	Stabilité des nanofibres en milieu aqueux	48
4.3	Tests d'adsorption avec les membranes de nanofibres.....	50
4.4	Fabrication de nanofibres de PVA/PAA.....	51
4.5	Test d'adsorption d'une membrane de PVA/PAA (MT5.05).....	53
4.6	Recouvrement des nanofibres de PVA/PAA avec du chitosane.....	54
4.7	Test d'adsorption de la membrane PVA/PAA recouverte de chitosane	55

4.8	Isothermes d'adsorption.....	57
4.8.1	Modèle de Langmuir.....	57
4.8.2	Modèle de Freundlich.....	58
4.9	Cinétique d'adsorption.....	59
4.10	Régénération des membranes de nanofibres.....	61
4.11	Capacité d'adsorption des membranes de nanofibres en présence d'un mélange d'ions métalliques	63
Chapitre 5 - Conclusions.....		65
Bibliographie.....		68

Liste des figures

Figure 1.1	Tendances de l'apport en eau pour le sud du Canada	1
Figure 1.2	Consommation et tarification de l'eau municipale et internationale	3
Figure 1.3	Prélèvement de l'eau dans les industries manufacturières en 2009 [7]	4
Figure 1.4	Coûts liés à l'eau dans les industries de la fabrication en 2009 [7]	5
Figure 1.5	Initiatives sur la gestion de l'eau [10].	6
Figure 1.6	Évolution des rejets d'eaux usées de 1981 à 2007	8
Figure 1.7	Recirculation des effluents	10
Figure 1.8	Effet de la fermeture des circuits d'eau sur la demande chimique en oxygène (DCO) de l'effluent [15]	11
Figure 1.9	Schéma du traitement tertiaire proposé	13
Figure 2.1	Principaux types de traitement des effluents conventionnels [16]	14
Figure 2.2	Schéma d'une installation d'électrofilage [37]	21
Figure 2.3	Illustration de la formation du cône de Taylor[38]	21
Figure 2.4	Voltage vs distance pour l'obtention d'un jet « stable »	22
Figure 2.5	Formation de perles ou « beads »	22
Figure 2.6	Applications des nanofibres produites par électrofilage.	24
Figure 2.7	Système d'injection par multi jet[34]	24
Figure 2.8	Désacétylation de la chitine [45]	25
Figure 2.9	Structure de la chitine, du chitosane et de la cellulose [42].	26
Figure 2.10	Applications et propriétés du chitosane [45]	27
Figure 2.11	Mécanisme de chélation d'ions métallique par le chitosane[46]	28
Figure 2.12	Charbon activé	35
Figure 3.1	Structure de la molécule de chitosane	38
Figure 3.2	Courbe de calibration spectroscopie atomique de flamme cuivre.	41
Figure 3.3	Banc d'essai d'électrofilage[69]	42
Figure 3.4	Test d'adsorption	43
Figure 4.1	MEB de l'échantillon MT5.27	46
Figure 4.2	MEB de l'échantillon MT5.31 (x1000 et x2500)	47
Figure 4.3	MEB de la membrane MT5.31 après immersion 2h dans l'eau distillée	48
Figure 4.4	MEB de la membrane après lavage avec le NaOH 1M (a), 2M (b)	49

Figure 4.5	MEB de la membrane après lavage avec le Na_2CO_3 3 M (a) et 5M(b)	49
Figure 4.6	Adsorption du Cu^{2+} par une membrane de nanofibres et par la résine échangeuse d'ions	51
Figure 4.7	Image MEB des nanofibres PVA/PAA (MT5.05)	52
Figure 4.8	Comparaison de l'adsorption de l'ion cuivre pour les membranes MT5.05, MT5.31 et la résine de référence.	54
Figure 4.9	Membrane de nanofibres de PVA/PAA avant (a) et après (b) recouvrement de CS	54
Figure 4.10	Comparaison de la capacité d'adsorption du cuivre pour la membrane recouverte de chitosane avec les autres membranes.	55
Figure 4.11	Capacité d'adsorption après 4 cycles de recyclage de la membrane	62
Figure 4.12	Spectres infrarouge avant et après lavage à l'EDTA	62
Figure 4.13	Effet du mélange d'ions métalliques sur la capacité d'adsorption de la membrane de nanofibres et de la résine témoin.	64

Liste des tableaux

Tableau 1.1	Normes de rejet des effluents	9
Tableau 2.1	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al[58]	32
Tableau 3.1	Masses de sulfate de cuivre requises pour la préparation des solutions.	39
Tableau 4.1	Plan d'essais de criblage des paramètres pour la détermination des principaux facteurs affectant la qualité des nanofibres	45
Tableau 4.2	Plan d'essais de criblage pour le chitosane à bas poids moléculaire	45
Tableau 4.3	Comparaison avec Okhawa	47
Tableau 4.4	Comparaison avec Xiao	52
Tableau 4.5	Bilan des caractéristiques des nanofibres produites par électrofilage	56
Tableau 4.6	Bilan modèle de Langmuir	57
Tableau 4.7	Facteur de séparation des différents adsorbants pour L1:	58
Tableau 4.8	Constantes de l'isotherme de Freundlich	59
Tableau 4.9	Constantes de vitesse et R^2 pour la membrane MT5.05c vs la résine témoin	60

Liste des équations

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Équation 2.1} \quad 33$$

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Équation 2.2} \quad 33$$

$$\frac{dQ}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad \text{Équation 2.3} \quad 34$$

$$\frac{dQ}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Équation 2.4} \quad 34$$

$$\log(Q_{eq} - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad \text{Équation 2.5} \quad 34$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{(K_2 Q_e^2)} + \frac{t}{Q_e} \quad \text{Équation 2.6} \quad 35$$

$$q_t = k_i * t^{(0,5)} \quad \text{Équation 2.7} \quad 35$$

$$\text{perte de masse (\%)} = \frac{(W_0 - W_t)}{W_0} \times 100 \quad \text{Équation 3.1} \quad 43$$

$$Q = \frac{C_0 - C_t}{m} \quad \text{Équation 4.1} \quad 50$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L} \quad \text{Équation 4.2} \quad 57$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Équation 4.3} \quad 57$$

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} * \ln C_e + \ln K_f \quad \text{Équation 4.4} \quad 58$$

$$\log(Q_{eq} - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad \text{Équation 4.5} \quad 59$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{(K_2 Q_e^2)} + \frac{t}{Q_e} \quad \text{Équation 4.6} \quad 59$$

$$q_t = k_i * t^{(0,5)} \quad \text{Équation 4.7} \quad 60$$

Liste des abréviations

AA	Acide acétique
BET	Brunauer–Emmett–Teller
COHA	Composé organique halogéné adsorbable
CS	Chitosane
Da	Daltons
DAF	Flottation à air dissous
DBO ₅	Demande biologique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
DD	Degré de désacétylation
EDTA	Acide éthylène diamine tétraacétique
ESEE	Études de suivi des effets sur l'environnement
ICP-AES	Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif
MEB	Microscopie électronique à balayage
MES	Matières en suspension
NF	Nano filtration
OI	Osmose inverse
PAA	Acide polyacrylique
PAM	Polyacrylamide
PEO	Polyoxyéthylène
PVA	Alcool polyvinylique
TFA	Acide trifluoroacétique
TRNEE	Table ronde nationale sur l'environnement et l'économie
UF	Ultra filtration

UFBD Ultra filtration à bas débit

Chapitre 1 - Introduction

1.1 Contexte

Nous vivons dans un monde où la prise de conscience au sujet de l'environnement devient de plus en plus importante. On peut citer comme exemple de cet engouement pour l'environnement, le protocole de Kyoto qui avait pour but de rendre chaque pays responsable de leur participation à la dégradation de l'environnement (gaz à effet de serre, température de la planète en augmentation). L'eau en particulier est depuis le siècle dernier un enjeu environnemental majeur. En effet, diverses observations ont été identifiées comme les conséquences des activités humaines sur les ressources en eau :

- Fonte des calottes glacières
- Diminution des niveaux des nappes phréatiques
- Diminution de la quantité d'eau douce disponible

Ces faits sont appuyés par la Figure 1.1 qui montre que l'apport en eau a diminué de 8,5 % au sud du Canada depuis le début des années 70 (-3,5 km³/an) [1]. Parallèlement, on a pu constater une augmentation de la superficie totale de zones habitées au Canada. En effet entre 2001 et 2006, la taille des zones habitées a augmenté de 14,1 % [1].

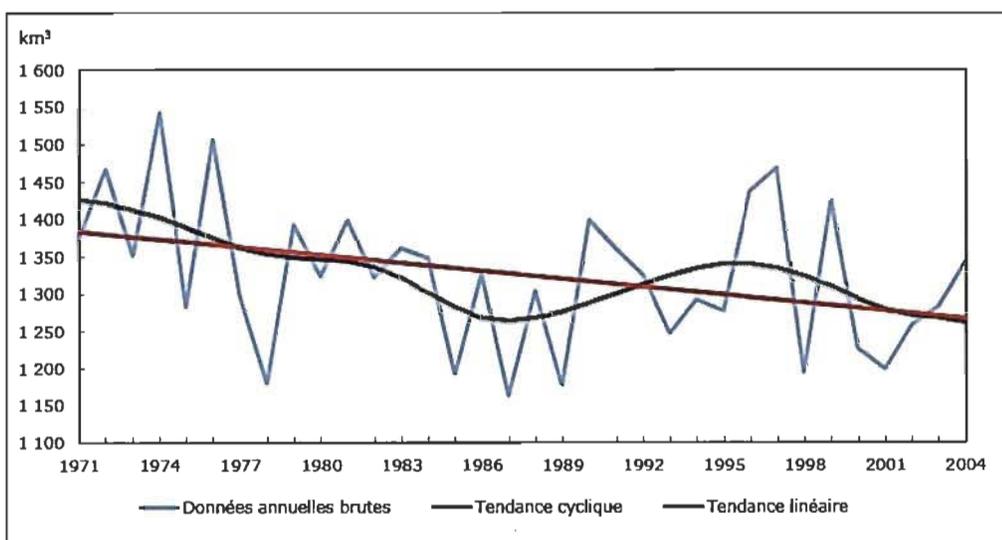


Figure 1.1 Tendances de l'apport en eau pour le sud du Canada

Contrairement à ce que l'on peut penser, l'eau douce est une denrée rare. Certes, il est important de noter que le Canada a la chance d'avoir à sa disposition 20 % des réserves d'eau douce mondiales, il n'en reste pas moins qu'elles ne représentent que 7 % des réserves renouvelables. De plus, 60 % de l'eau douce de surface coule vers le nord, alors que la population canadienne vit principalement dans le sud du pays [2]. Il y a donc un écart entre les secteurs où la demande est forte et ceux où l'eau est disponible.

Au Canada, l'eau est à la base des écosystèmes. De plus, elle est indissociable de l'expansion et de la prospérité des secteurs des ressources naturelles tels que l'énergie, les mines, les forêts et l'agriculture. Pour un bon fonctionnement de ces secteurs et ainsi une croissance de l'économie canadienne, l'accès à des réserves propres et durables en eau est essentiel. La santé des écosystèmes dépend également de ces mêmes réserves d'eau propre et durable en plus d'ouvrir la porte à des utilisations concurrentes de l'eau. D'après les prévisions des experts de la Table ronde nationale sur l'environnement et l'économie (TRNEE), les secteurs des ressources naturelles resteront pour les prochaines décennies les plus grands utilisateurs de l'eau [3]. De plus, ils prévoient une augmentation de la population canadienne de 25 % d'ici 2050 et un accroissement de son économie de 55 % d'ici 2030 [3]. L'exploitation durable des ressources naturelles du Canada doit donc se faire en tenant compte de chacun de ses utilisateurs pour une pérennité de l'eau. Il est donc impératif d'établir les conditions permettant d'assurer la prospérité économique du pays tout en protégeant l'écosystème aquatique.

On retrouve comme grands utilisateurs des ressources hydriques les centrales thermiques pour la production d'énergie, le secteur industriel, les municipalités, le secteur agricole et les mines [4]. Ces utilisateurs exercent une pression considérable sur les réservoirs d'eau que sont les cours d'eau, les lacs, les étangs, etc. Le partage équitable des ressources en eau est un problème très important principalement en milieu urbain. C'est dans le bassin du Saint-Laurent et des Grands Lacs que l'on retrouve les industries consommant le plus d'eau. Or, l'eau à ces endroits est de moindre qualité et les volumes sont faibles dus aux usages importants des industriels, mais aussi des municipalités. On a connu par exemple au Canada une pénurie d'eau entre 1994 et 1999, où environ 26 % des municipalités ont été privées de leurs ressources hydriques à cause

de la sécheresse, à des problèmes d'infrastructure ou à une surconsommation d'eau [4]. En 2004, Environnement Canada a proposé de fixer un prix à l'eau, ainsi que de revoir la répartition de celle-ci [4]. L'approvisionnement en eau deviendra aux cours des prochaines années une part du budget qui risque de devenir de plus en plus importante, d'où l'obligation aujourd'hui pour les industries, et plus particulièrement dans le secteur des pâtes et papiers de réduire leur consommation d'eau.

La problématique suivante se pose : compte tenu de l'essor des secteurs des ressources naturelles, le Canada aura-t-il suffisamment d'eau pour soutenir la croissance économique tout en assurant la santé de ses écosystèmes ?

Selon la Figure 1.2, nous pouvons constater que les plus grands consommateurs d'eau sont les États-Unis et le Canada avec près de 325 litres par habitant par année en 2004 [4]. Cette valeur correspond au double de la moyenne européenne. Cette grande différence s'explique notamment par le prix dérisoire de l'eau domestique au Canada qui était de 0,40 \$/m³ en 2009 par rapport à celui en Allemagne où la consommation est très faible [5].

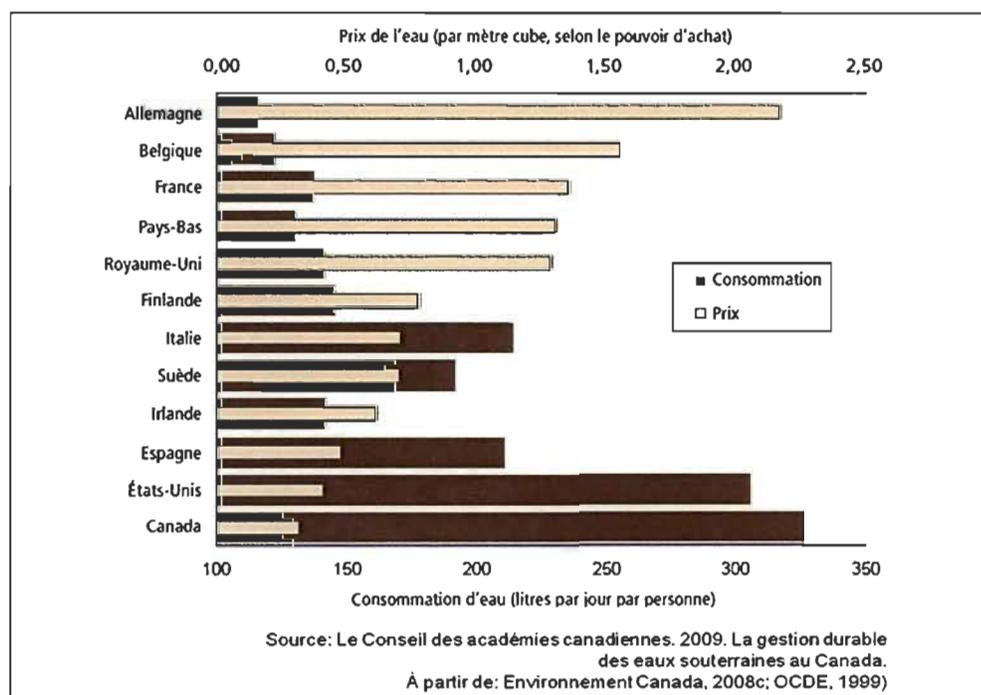


Figure 1.2 Consommation et tarification de l'eau municipale et internationale

L'usage de l'eau à des fins domestiques n'est qu'une petite part de son utilisation totale. En effet, à l'échelle mondiale, elle est deux fois plus employée à des fins industrielles qu'à des fins domestiques. Par exemple, de grands volumes d'eau sont utilisés dans des circuits de refroidissement pour la production d'électricité, mais il faut également une grande quantité d'eau pour produire de la nourriture et des fibres (céréales, fruits, viande et coton) [6]. Au niveau industriel, les secteurs utilisant le plus d'eau sont les centrales thermoélectriques avec plus de 80 % du total d'eau industrielle consommée, suivit des industries de fabrication [7]. La Figure 1.3 nous indique que la papeterie est l'industrie manufacturière utilisant les plus importants volumes d'eau. On parle de plus de 2 milliards m³ uniquement en 2009.

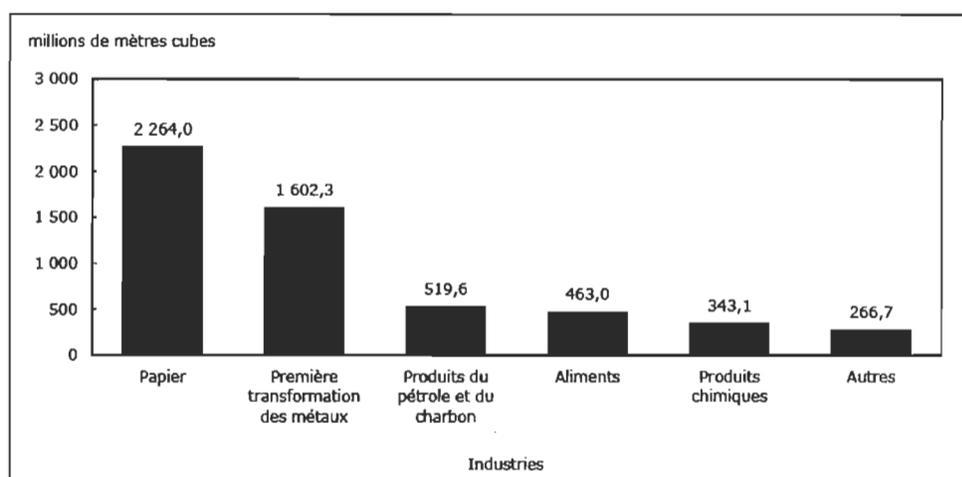


Figure 1.3 Prélèvement de l'eau dans les industries manufacturières en 2009 [7]

Actuellement, il faut 324 litres d'eau pour produire 1 kg de papier [8] et en 2009, le Québec a produit 7,76 millions de tonnes métriques de papier [9]. On se rend rapidement compte de l'importance de cette consommation. En 2009, les industries ont évacué au total, 3 450 millions m³ d'eaux résiduelles [7]. Les papetières représentent à elles seules, 45 % de ce total. Mais sur les 2 003 millions de mètres cubes recirculés, le secteur papetier représente 35,4 % [7]. Ces énormes volumes d'eau engendrent des frais tout aussi conséquents. La Figure 1.4 nous montre que les principaux coûts liés à l'eau proviennent principalement des traitements. Les coûts totaux liés à l'eau ont été de

l'ordre de 1 706 millions de dollars en 2009 [7]. Ce qui veut dire qu'en diminuant les volumes d'entrée, nous diminuerons de manière notable non seulement les volumes de sorties pollués, mais également les frais liés à l'eau. Une meilleure gestion de l'eau est donc à la fois un enjeu économique, mais aussi environnemental.

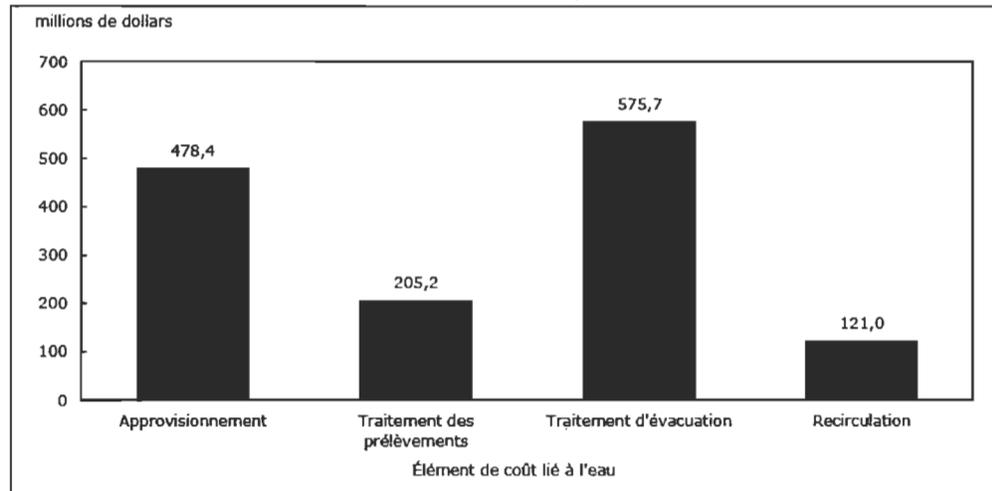


Figure 1.4 Coûts liés à l'eau dans les industries de la fabrication en 2009 [7]

Les coûts exorbitants liés aux traitements s'expliquent par la réglementation de plus en plus sévère depuis les trois dernières décennies concernant les rejets d'effluents appliqués par les différents niveaux de gouvernements. L'eau est un bien collectif et les gouvernements ont le devoir et la responsabilité de la protéger pour les générations futures. Toutefois, si les gouvernements décident de mettre en place des politiques plus sévère de gouvernance de l'eau, cela aura des répercussions directes sur la rentabilité de l'industrie papetière canadienne.

La Figure 1.5 montre les différentes préoccupations et initiatives sur la gestion de l'eau par les entreprises industrielles [10]. Devant l'éventuelle application de ces actions, les industries papetières doivent se préparer à trouver de nouveaux moyens de diminuer leur consommation d'eau fraîche et d'autre part les volumes d'effluents associés à l'implantation de nouvelles technologies plus performantes pour atteindre les nouveaux objectifs.

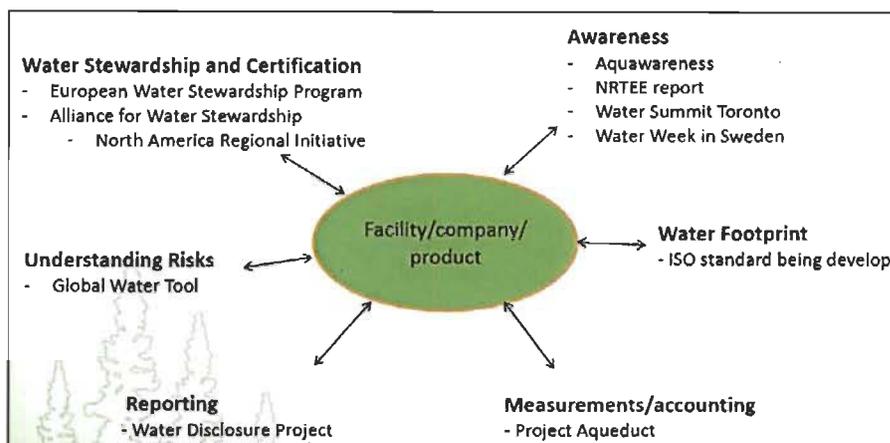


Figure 1.5 Initiatives sur la gestion de l'eau [10].

1.2 Règlementation

Le secteur papetier fut jusqu'à la fin des années 1970, l'un des secteurs les plus polluants, rejetant ses effluents directement à la rivière sans traitement particulier. Ces eaux de sortie d'usine contiennent des matières en suspension (MES), des matières dissoutes créant une demande biologique en oxygène (DBO) et des composés organique halogéné adsorbables (COHA) [9]. Le déversement d'effluents non traités et donc toxiques provoque des effets néfastes pour l'environnement :

- Détérioration de la vie aquatique attribuable à la diminution de la quantité d'oxygène disponible pour les poissons (augmentation de la demande biologique en oxygène)
- Création de marais
- Perturbation de la température terrestre et de l'écosystème
- Etc.

Depuis 1979, l'industrie est soumise au *Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers* (Loi sur les pêches et sur la qualité de l'environnement) sur les rejets de matières en suspension (MES) et de matières organiques biodégradables (DBO₅). Ce règlement inclut également un programme d'études de suivi des effets sur l'environnement (ESEE) qui a pour but de confirmer l'impact des effluents sur le milieu récepteur [11]. La DBO₅

et la mesure des MES sont des moyens de caractériser efficacement le taux de pollution d'un milieu. La DBO_5 correspond à la quantité d'oxygène nécessaire pour une oxydation biologique de matières organiques par des bactéries. Plus elle est élevée, plus le milieu est pollué. Suite à l'application de cette réglementation, on a observé une grande diminution de la quantité des rejets. L'ensemble des rejets comprend :

- Les eaux usées
- Les émissions atmosphériques
- Les odeurs et les bruits
- Les matières résiduelles

Ce règlement a vu ses normes être renforcées en 1992, date correspondant à une nouvelle phase de réduction des déchets. Au Québec, le gouvernement a mis en place, en 1988, le Programme de réduction des rejets industriels (PRRI), programme s'ajoutant à la réglementation déjà mise en place depuis la fin des années 1970 et qui a pour but d'adapter les rejets industriels aux milieux récepteurs aqueux. Ce programme est encadré par la *Loi sur la qualité de l'environnement* (articles 31.10 à 31.31 et 31.41) et par le *Règlement sur les attestations d'assainissement en milieu industriel*. Tous ces efforts pour réduire les déchets et améliorer les traitements et ainsi correspondre aux normes instaurées par le gouvernement n'ont pas été vains. C'est ce que l'on peut observer à la Figure 1.6 [11]. Depuis 30 ans, nous pouvons constater que la tendance des rejets est à la baisse. Les exigences réglementaires, auxquelles doivent se plier les usines papetières, se sont précisées au début des années 2000, avec la délivrance d'attestation d'assainissement. Depuis 2009, le secteur papetier est régi par le *Règlement sur la qualité de l'atmosphère* et par le *Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers*. Ce dernier a pour but de regrouper toutes les normes environnementales propres à cette industrie. On y retrouve entre autres :

- La gestion des eaux usées
- L'émission dans l'atmosphère
- La gestion des matières résiduelles de fabrique

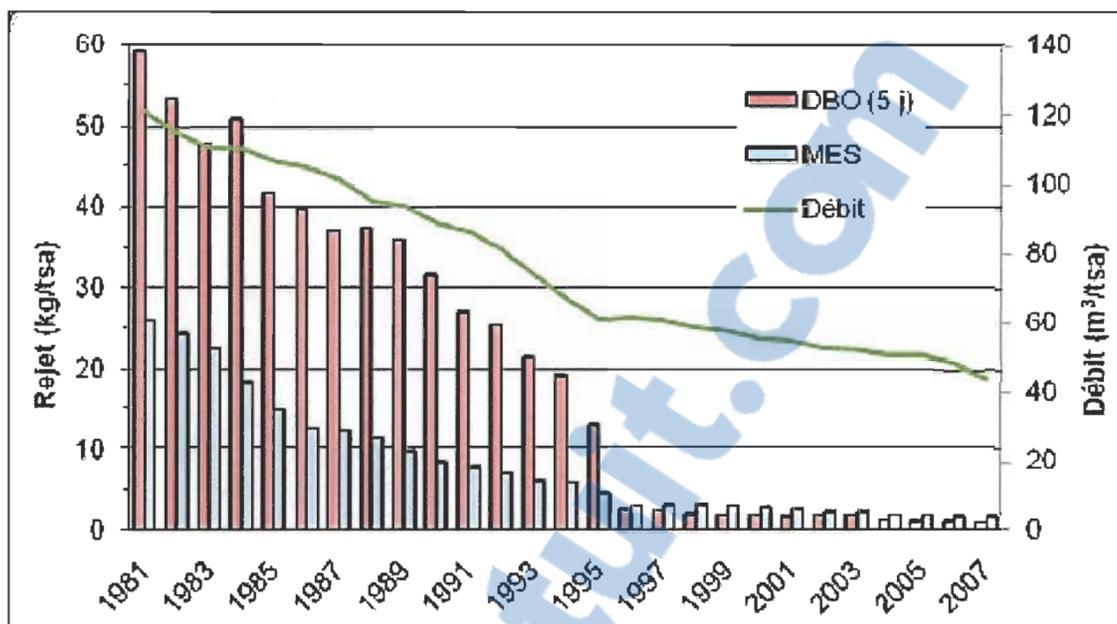


Figure 1.6 Évolution des rejets d'eaux usées de 1981 à 2007

Le Tableau 1.1 présente les normes auxquelles les usines existantes doivent se soumettre [9]. Les valeurs de MES et de DBO₅ y sont exprimées en kilogramme par tonne de production. On peut observer que les normes varient selon la date de construction de l'usine : avant ou après 1992. Les chiffres étant plus sévères pour les usines construites après 1992. Les COHA doivent être mesurés par les usines utilisant des produits chlorés pour le blanchiment des pâtes chimiques.

De plus, depuis 1993 les papeteries doivent obtenir une *Attestation d'assainissement*. Il s'agit d'un permis environnemental qui décrète les conditions d'exploitations pour une période de 5 ans. Toutes ces lois ont contraint le secteur des pâtes et papiers à améliorer la qualité de leurs effluents, mais également à diminuer leurs volumes d'eaux puisées. La fermeture des circuits d'eau de l'usine est devenue au cours des dernières années leur priorité avec ses avantages, mais également ses inconvénients.

Tableau 1.1 Normes de rejet des effluents

Paramètre			Fabriques ¹	
			existantes ²	nouvelles ³
MES ⁴	quotidienne	(kg/t)	14,2	5,3
	mensuelle	(kg/t)	7,1	2,7
DBO ₅ ⁴	quotidienne	(kg/t)	7,1	3,6
	mensuelle	(kg/t)	4,5	2,2
COHA ⁴	quotidienne	(kg/tpb)	0,85	0,25
	mensuelle	(kg/tpb)	0,7	0,2
BPC		(µg/L)	3	3
D et Fc ⁵		(pg/L)	15	15
Hydrocarbures pétroliers C ₁₀ -C ₅₀ ⁴		(mg/L)	2	2
Toxicité aiguë ⁴ (sur la truite arc-en-ciel)		(UTa)	1	1
pH ⁴			6 ≤ pH ≤ 9,5	6 ≤ pH ≤ 9,5
Température ⁴		(°C)	< 65	< 65

1 En vertu d'un décret gouvernemental, les normes ne s'appliquent pas aux fabriques qui rejettent leurs effluents finals dans un ouvrage d'assainissement de la Ville de Montréal.

2 Les fabriques construites avant le 22 octobre 1992.

3 Les fabriques construites le ou après le 22 octobre 1992.

4 La norme ne s'applique pas aux fabriques qui rejettent leurs effluents finals dans un réseau municipal d'égouts domestiques ou combinés.

5 La valeur est exprimée en équivalent toxique à la 2, 3, 7, 8 TCDD (OTAN, 1988).

1.3 Recirculation des effluents

La fermeture des circuits d'eau de l'usine est une solution qui présente de nombreux avantages. La Figure 1.7 montre un schéma de la recirculation partielle des effluents de sortie. Le côté environnemental de cette solution est évident puisqu'elle permet de diminuer la quantité d'effluents rejetée. Ainsi, on fait baisser par la même occasion la quantité de matière organique et donc l'impact sur le milieu récepteur est amoindri. De plus en fermant les circuits d'eau, les besoins en eau d'approvisionnement sont diminués.

Autre avantage environnemental, la recirculation permet de faire baisser la quantité d'eau et de charge organique au traitement secondaire, ce qui a pour conséquence la

diminution de la quantité de boues générées. Ces boues ne sont pas totalement réutilisées ou traitées : 31,5 % de celles-ci étaient envoyées à l'enfouissement en 2009 [9].

Une économie d'énergie peut également être obtenue, car la production de papier nécessite le chauffage de cette eau qui se situe entre -2 et 25 °C [12], à environ 48 °C pour du papier journal [13]. En plus de devoir chauffer les eaux puisées, les papetières doivent les prétraiter par ce qu'on appelle un traitement primaire ou traitement physicochimique : filtration, coagulation, floculation, etc. [7]. En définitive, la recirculation permet en baissant la quantité de rejet de réduire les frais de traitements de ces effluents.

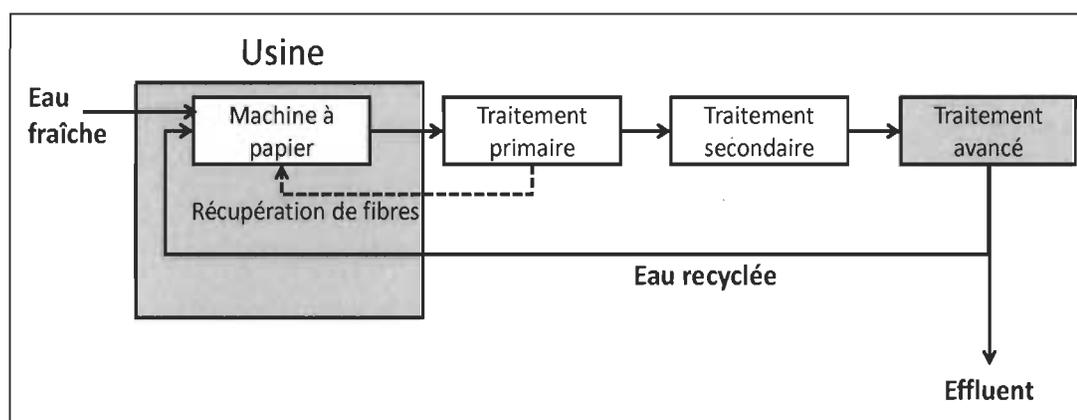


Figure 1.7 Recirculation des effluents

Malgré tous ces avantages, la fermeture des circuits est limitée par un inconvénient majeur. En effet malgré les traitements actuels, des contaminants persistent dans les effluents et représentent un problème important pour le bon déroulement de la production de papier. Plus on ferme les circuits d'eau, plus la quantité de contaminants augmente exponentiellement. C'est ce que montre la Figure 1.8 où la pollution est exprimée par la Demande Chimique en Oxygène (DCO), c'est-à-dire la quantité d'oxygène nécessaire à oxyder les matières organiques présentes [14]. La mesure de la DCO est également une bonne indicatrice de pollution puisqu'elle désigne indirectement la présence de matières organiques telles que la lignine, les sucres, les acides gras et

résiniques [14]. Sous la barre des 50 m³/t, on observe bel et bien une montée de la DCO, augmentation qui est encore plus marquée, sous 10 m³/t. La présence de ces contaminants en trop grande quantité peut être problématique à plusieurs niveaux :

- Affecte l'opération de fabrication du papier
- Affecte la qualité des produits
- Augmentation des coûts de production
- Baisse de la rentabilité de l'usine

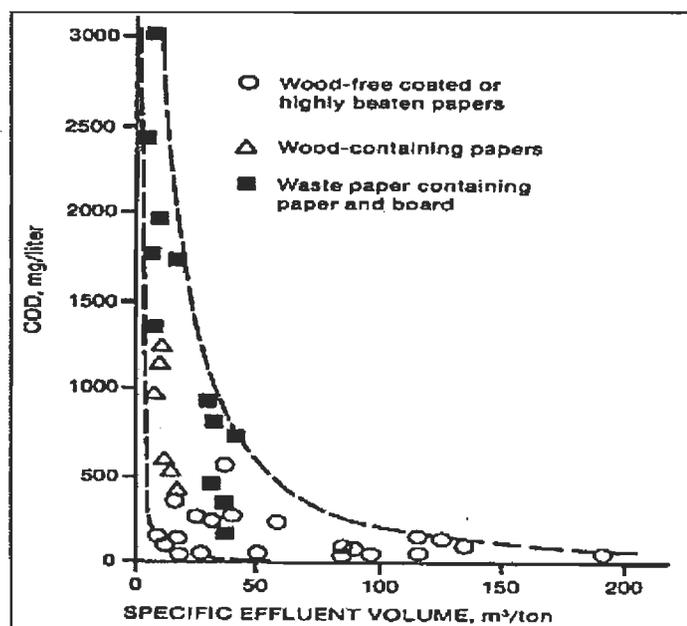


Figure 1.8 Effet de la fermeture des circuits d'eau sur la demande chimique en oxygène (DCO) de l'effluent [15]

Afin d'accroître le taux de recirculation d'eau à des niveaux supérieurs, des procédés de traitement avancés tels que l'oxydation chimique ou biochimique, la nanofiltration ou l'évaporation seront nécessaires dans le but d'effectuer une recirculation de l'eau de procédé à l'entrée de l'usine tout en respectant les normes de fabrication du papier [16]. Dans les effluents, les principaux contaminants sont la lignine et des matières extractibles qui apportent une coloration à l'eau, couleur qui peut être problématique lorsque l'on veut produire un papier avec un certain niveau de blancheur. Dans le domaine du blanchiment des pâtes mécaniques où l'on utilise principalement du peroxyde d'hydrogène et de l'hydrosulfite de sodium, la présence de métaux lourds tels

que le cuivre, le manganèse, etc. dans les eaux recyclées est très problématique. Ces ions métalliques doivent être éliminés, car ils catalysent des réactions de décomposition des agents de blanchiment ce qui entraîne une perte d'efficacité de ceux-ci [17]. Dans le domaine du blanchiment des pâtes chimiques, on retrouve aussi dans les eaux des composés phosphorés, azotés et plus de 500 composés organiques chlorés différents. Ces composés sont classés dans la catégorie des COHA, dus aux agents de blanchiment à base de chlore utilisés.

Les traitements existants ne sont donc pas suffisants pour éliminer des effluents ces différents contaminants récalcitrants, c'est pourquoi en cas de recirculation, un traitement tertiaire plus sélectif est obligatoire pour endiguer ce phénomène d'accumulation.

1.4 Objectifs du projet

Nous avons pu voir précédemment que la recirculation des effluents est une solution viable, mais limitée. Actuellement, les usines ne peuvent fermer les circuits en dessous de 50 m³/t sans faire augmenter exponentiellement la concentration de contaminants néfastes à la production d'un papier de qualité. Il devient donc impératif de les éliminer efficacement afin de pouvoir augmenter la recirculation des effluents au-delà de ce qui a été fait jusqu'à présent.

Dans le cadre de notre projet, nous proposons de développer un traitement tertiaire innovateur qui permettra une adsorption/filtration des contaminants récalcitrants. La Figure 1.9 illustre le schéma du traitement envisagé. Il s'agit donc d'une colonne dans laquelle seront placées des toiles de nanofibres produites par électrofilage. L'effluent traversera le nid de toile de la colonne. Ces toiles capteront à la surface des nanofibres les contaminants puis le liquide traité sera récupéré à la sortie de la colonne.

L'objectif de ce projet est donc de concevoir des nanofibres stables, poreuses, avec une grande surface spécifique pouvant ainsi adsorber le cuivre rapidement et en grande quantité.

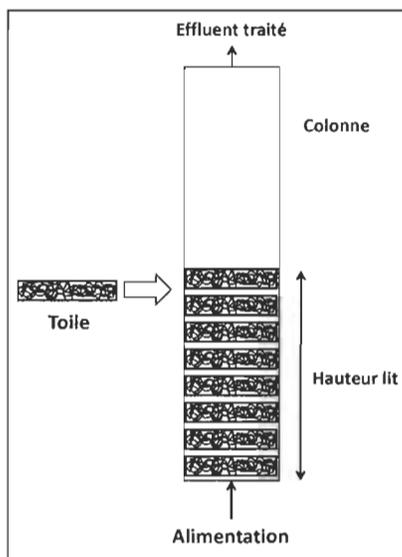


Figure 1.9 Schéma du traitement tertiaire proposé

Pour atteindre cet objectif, nous avons divisé le projet en deux grandes parties :

- la conception des nanofibres et stabilisation de celles-ci
- l'étude de la capacité adsorbante de ces membranes.

Chaque partie possède des paramètres à étudier. Devant le nombre important de ces paramètres, nous avons choisi d'effectuer un plan de criblage afin de déterminer quels sont les paramètres influants directement sur la qualité des fibres.

Dans notre étude nous analyserons les isothermes et les cinétiques d'adsorption puis nous les comparerons à des modèles connus afin de pouvoir déterminer le mécanisme d'adsorption.

Chapitre 2 - Revue de littérature

2.1 Systèmes de traitements d'effluents conventionnels

Dans l'industrie papetière, il existe plusieurs types de traitement des effluents liquides. Ils correspondent au type de production (papier journal, carton...) et au procédé utilisé. La Figure 2.1 présente ces trois grands types de traitement[16] :

- Primaire ou physicochimique
- Secondaire ou biologique
- Tertiaire (non obligatoire)

Effluent treatment in the pulp and paper industry		
primary treatment	secondary treatment	tertiary treatment
screening, thickening filters, deckers	activated sludge (AS), (one-, two stage, cascade, pure oxygen)	chemical-biochemical oxidation (ozone + biofiltration)
mechanical pretreatment (sedimentation, flotation)	moving bed biofilm reactor (one-, two stage) + AS	membrane (ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis)
hydraulic buffer	anaerobic digestion + AS	evaporation (vacuum, MVR)
neutralisation	membrane bioreactor	
cooling (direct, indirect)	biological filtration (one-, two stage)	

Figure 2.1 Principaux types de traitement des effluents conventionnels [16]

2.1.1 Traitement primaire

Le traitement physicochimique permet d'enlever les solides en suspension, les particules colloïdales, la couleur (lignine) et des composés toxiques par différents moyens. La méthode utilisée dépend des caractéristiques des matières solides à enlever et le taux de pureté de l'eau désirée.

2.1.1.1 Sédimentation/Flottation

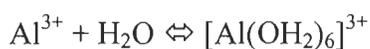
Les technologies de sédimentation font partie des méthodes les plus simples et moins coûteuses, de séparation de substances solides d'un liquide. Ces substances solides présentes dans les effluents des papetières comprennent des particules d'écorces, fibres, etc. Cette méthode permet d'enlever jusqu'à 80 % de suspension solide [18]. La flottation est très utilisée pour le désencrage et le traitement des effluents notamment pour la recirculation de ces eaux. La flottation à air dissous (DAF) permet de traiter entre autres les eaux blanches dans les circuits secondaires. On peut grâce à cette technique traiter de grandes quantités d'eaux avec une grande variété de solides (de 300 à 5000 mg/L) [19]. En principe, le DAF enlève efficacement 80-98 % des contaminants telles que les solides en suspensions, des fibres, ainsi que des particules d'encres et des extractibles lipophiles [19]. Des produits chimiques comme le polyacrylamide (PAM) anionique [19] peuvent être ajoutés pour faciliter l'agglomération des contaminants et ainsi favoriser leur élimination du milieu. Cette méthode est limitée, car elle est inefficace face aux contaminants dissous (exemple : ions métalliques), d'où une diminution très faible des DCO et DBO.

2.1.1.2 Coagulation-Floculation

C'est l'une des techniques les plus utilisées dans le traitement d'effluent. Pour traiter ces eaux on utilise généralement des sels métalliques comme coagulant. Les plus utilisés pour l'élimination d'impureté de l'eau sont les suivants :

- Sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
- Chlorure de fer : $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [20]
- PolyAluminium Chloride (PAC) : $\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$ [21]

Ce dernier, PAC, est le plus efficace parmi les sels métalliques précédemment cités. Le coagulant s'hydrolyse et ainsi forme des composés hydroxyde hydrophobe avec différentes charges selon le pH. :



L'agent coagulant interagit ainsi avec la matière colloïdale par neutralisation de la charge ou par adsorption, amenant ainsi un phénomène de coagulation-floculation suivi d'une sédimentation [22]. L'efficacité de cette méthode dépend principalement de l'agent de coagulation utilisé, de sa concentration, du pH, et de la nature de l'effluent [23]. Le chitosane est un polymère naturel, non toxique et biodégradable, qui est également utilisé pour ses propriétés de floculant, seul ou associé à des métaux.

2.1.1.3 Oxydation chimique

L'oxydation chimique des effluents est généralement effectuée en présence d'ozone. Il permet en effet la dégradation de composés récalcitrants afin d'améliorer la biodégradabilité de l'eau et ainsi faciliter le traitement secondaire. Une étude a montré qu'en appliquant une haute concentration d'ozone pendant 15 minutes à un effluent, on pouvait efficacement faire baisser la couleur de 97 % [24]. La couleur est due à la présence de lignine et tannins dans l'effluent. Il a aussi été observé qu'en appliquant 14 mg/L d'ozone pendant 2 h à un effluent, la DCO et la couleur diminuaient respectivement de 32,4 % et 67,4 % [25]. L'ozone réduit donc efficacement la couleur de l'effluent, mais beaucoup moins la DCO. De plus, à haute concentration, l'ozone peut augmenter la toxicité de l'effluent en produisant des sous-produits tels que des cétones, des acides organiques ou des aldéhydes. Le caractère instable de l'ozone, oblige les usines à la produire elles-mêmes.

2.1.1.4 Procédés membranaires

L'utilisation de la membrane permet d'extraire de l'eau polluée des contaminants tels que des matières en suspension (MES), des colloïdes ou substances dissoutes présentes dans l'eau. L'efficacité de la membrane est directement liée à la taille des pores, mais également aux conditions d'opérations comme le gradient de pression (ΔP). L'efficacité est donc influencée par le type de membrane utilisé. La microfiltration (MF) n'a aucun effet sur les substances dissoutes, mais peut enlever efficacement les matières colloïdales et les métaux lourds. Mais cette technique est limitée, car à la longue, la membrane de MF subit une forte chute de débit due au colmatage par les contaminants

stoppés surtout lorsque la taille des pores est aux alentours de $0,12\ \mu\text{m}$ [12]. L'ultrafiltration (UF) étant moins sensible au colmatage par les colloïdes lui permet donc de travailler à des débits plus élevés. Elle permet également d'enlever les particules allant de $0,01$ à $0,2\ \mu\text{m}$ [26], laissant ainsi un effluent sans contaminant solide. Ce qui fait d'elle la technologie la plus utilisée dans les industries papetières devant la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI), qui requièrent quant à elles, des gradients de pression très élevés ce qui empêche le traitement de grands débits d'effluent. Contrairement à l'UF, la NF et l'OI sont capables d'arrêter des substances comme des polymères organiques ou des sels dissous. La membrane d'OI n'utilise pas de pores pour récupérer les contaminants. Le traitement se fait par diffusion à la surface de la membrane. La NF se range quant à elle entre l'UF et l'OI, avec des tailles de pores autour de $1\ \text{nm}$ [27]. Elle retient des polymères organiques et des sels bivalents.

Lorsqu'ils sont bien conçus, les procédés membranaires permettent d'enlever efficacement bon nombre de contaminants. Par exemple Rodrigues de Oliveira et al ont utilisé une combinaison de précipitation/UF afin d'enlever les ions magnésium et calcium encore présents dans l'effluent après un traitement à l'UF uniquement [28]. La précipitation s'effectue en amenant le pH de l'effluent à 11 à l'aide d'hydroxyde de sodium à $1\ \text{M}$ et cela à $50\ ^\circ\text{C}$. Ce procédé se nomme « Ultrafiltration à basse dureté » (UFBD) [28]. Près de $94\ \%$ de la dureté a été éliminée grâce à l'UFBD contre $27\ \%$ seulement avec l'UF.

Contrairement aux procédés d'oxydation chimique, les traitements membranaires sont déjà implantés dans certaines usines. L'usage de ces procédés à grande échelle est donc mieux connu. Par exemple chez Papier Kingsey Falls de Cascades Inc. ce genre de procédé a permis de fermer complètement le circuit d'eau, traitant plus de $68\ 000\ \text{L/h}$. L'unité d'UF pouvait fonctionner pendant 3 à 5 jours avant d'être lavée chimiquement (solution alcaline puis solution chélatante) puis mécaniquement (balle spongieuse). Malgré une efficacité notable, des problèmes survenaient lors de l'utilisation de produits comme des colorants ou agents de collage, servant à la fabrication du papier [29].

Le désavantage principal de l'utilisation de procédés de traitement membranaire est le colmatage des membranes qui résulte en une augmentation significative du gradient de pression, et une diminution des débits d'effluents traités et demandant des lavages fréquents. De plus, le maintien du gradient de pression nécessaire pour avoir le bon débit consomme beaucoup d'énergie [30].

2.1.2 Traitement secondaire (ou biologique)

Le traitement biologique complète le traitement primaire. Il permet de produire une eau répondant aux exigences environnementales en vigueur. Cependant, à cause des contaminants persistants dans les effluents, un recyclage complet des eaux de sortie n'est pour l'instant pas possible. Les fibres et fines sont quant à elles, enlevées (filtration ou centrifugeuse) avant le traitement afin de les réutiliser dans le procédé [31]. Les procédés biologiques sont très efficaces pour abaisser la quantité de matière organique. De plus, le débit pouvant être supporté par ces procédés est très élevé. Néanmoins, les temps d'adaptation nécessaires à ce traitement sont assez longs, allant de 5 à 18 semaines [32].

2.1.2.1 Traitement aérobie

Pendant un traitement aérobie, la matière organique est dégradée par des microorganismes (bactéries) en présence d'oxygène. La demande biochimique en oxygène est alors convertie en matière insoluble (de 30 à 70 %). Les procédés les plus utilisés dans l'industrie étant l'utilisation de boues activées et le lagunage.

Lors d'un lagunage, les effluents séjournent jusqu'à 30 jours dans de grands étangs de 1 à 1,25 m de profondeur. L'apport en air est assuré par des aérateurs mécaniques qui par la même occasion agitent en continu les effluents. Un taux d'oxygène élevé permet d'avoir une activité biologique dynamique et ainsi réduire le temps de rétention. Cette grande quantité d'oxygène permet également d'accroître la profondeur des bassins et de diminuer la surface des étangs. C'est un procédé stable, peu cher et facilement exploitable.

L'activation des boues requiert peu de surface. Un système de boue activé est composé de deux parties :

- Un réacteur contenant la biomasse en suspension
- Un décanteur où les floccs sédimentent

Pour maintenir une quantité de microorganismes suffisante dans le réacteur, une partie de la biomasse dans le décanteur est recyclée. Les temps de rétention dans un réacteur pour le traitement d'eaux blanches varient entre 8 et 12 h [18]. Le traitement par boues activées est très efficace pour les sucres et matières extractibles [33]. Avec ce type de traitement, on peut réduire jusqu'à 99,2 % de la DBO et près de 92,4 % de la DCO [18]. Deux paramètres caractérisent l'efficacité d'un réacteur à boues activées : la quantité d'oxygène dissous et la capacité des floccs à sédimenter.

Ces systèmes doivent être surveillés de près pour éviter les changements des conditions de température ou de pH. En effet, l'eau doit être refroidie avant le traitement, car des températures supérieures ou égales à 50 °C ne sont pas compatibles avec le traitement aérobie. Un chauffage est donc nécessaire à posteriori si l'on veut réintroduire ces effluents dans le procédé, ce qui engendrera des coûts énergétiques et financiers.

2.1.2.2 Traitement anaérobie

Ce traitement comporte trois étapes. En premier lieu, la matière organique est décomposée en éléments plus simples (sucres, acides gras). Par la suite, les bactéries acétogènes dégradent ces molécules simplifiées dans l'étape précédente, en acétate, dioxyde de carbone et en hydrogène gazeux. Enfin, les acétates sont dégradés en dioxydes de carbone et en hydrogène par des bactéries méthanogènes.

Dans l'industrie, on peut retrouver différents types de traitement anaérobie comme les filtres anaérobies, des lits fluidisés ou des systèmes à écoulement ascendant et à lits de boues [34]. L'avantage principal du traitement anaérobie est qu'il ne nécessite pas d'aération coûteuse, il produit peu de boues à gérer (enfouissement) et ne requiert pas beaucoup d'espace. De plus, dans un traitement anaérobie, les bactéries peuvent supporter des températures élevées. On fait donc des économies d'énergie vu qu'il n'est

plus nécessaire de la refroidir avant et la chauffer de nouveau après le traitement (due à la température élevée lors des procédés papetiers). Un traitement anaérobie peut réduire la DCO de 80-90 % [34]. Cependant en combinant les traitements aérobie et anaérobie, on obtient une efficacité supérieure à l'utilisation des procédés individuellement.

2.2 L'électrofilage (electrospinning)

2.2.1 Principe

L'électrofilage est une technique très utilisée permettant la formation de fibres ayant un diamètre allant de 2 nm à quelques micromètres [35] par l'action d'un champ électrique externe très important sur un polymère (en solution ou fondu) [36]. C'est en 1882 que Lord Rayleigh posa la problématique suivante : quelle quantité de charges peut supporter une goutte avant de surpasser la tension de surface de celle-ci ? C'est ce qu'on appelle aujourd'hui l'instabilité de Rayleigh [35]. La Figure 2.2 illustre un montage typique d'électrofilage [37] Celui-ci est composé d'une source électrique, d'une seringue contenant le polymère avec au bout de celle-ci une aiguille en métal, une pompe délivrant le polymère à un certain débit et un collecteur. Le bout de l'aiguille est fixé comme le pôle positif et le collecteur est relié à la terre (ou pôle négatif). La pompe envoie, à faible débit, le polymère. Sans apport d'électricité, il se forme une goutte au bout de l'aiguille. Toutefois, au fur et à mesure que l'on augmente le voltage, la surface de la goutte, chargée positivement, se déforme, pour former ce qu'on appelle le cône de Taylor, c'est ce que l'on peut observer sur la Figure 2.3 [38]. La déformation s'effectue jusqu'à ce que le voltage soit assez élevé pour surpasser la tension de surface du polymère. Dû à la polarité, il y a une attraction du liquide chargé vers le pôle négatif (ou terre) du collecteur. Il se forme un jet qui est envoyé de l'aiguille vers le collecteur, jusqu'à l'apparition d'un phénomène d'instabilité ou « whipping ». Le solvant s'évapore au fur et à mesure que le jet s'approche du collecteur pour obtenir en fin de compte des nanofibres solides sur ce collecteur [39]. Celui-ci est mobile sur la figure, mais il peut également être fixe en utilisant par exemple une plaque d'aluminium.

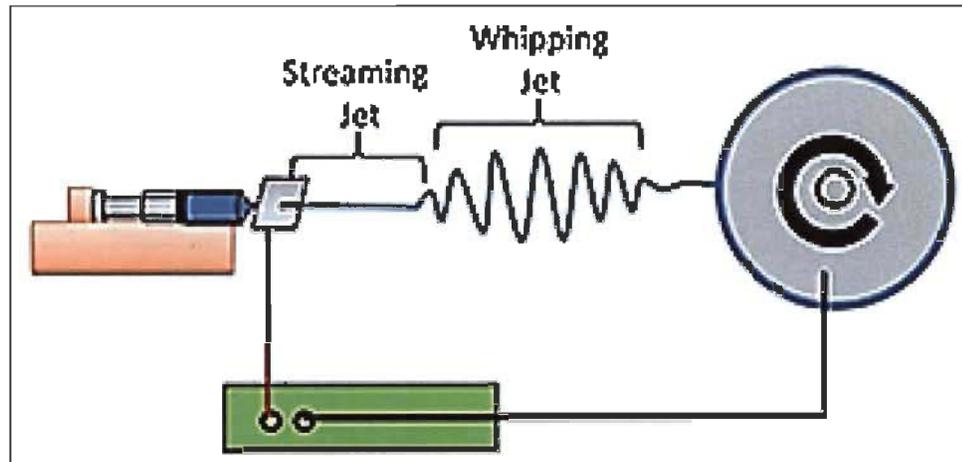


Figure 2.2 Schéma d'une installation d'électrofilage [37]

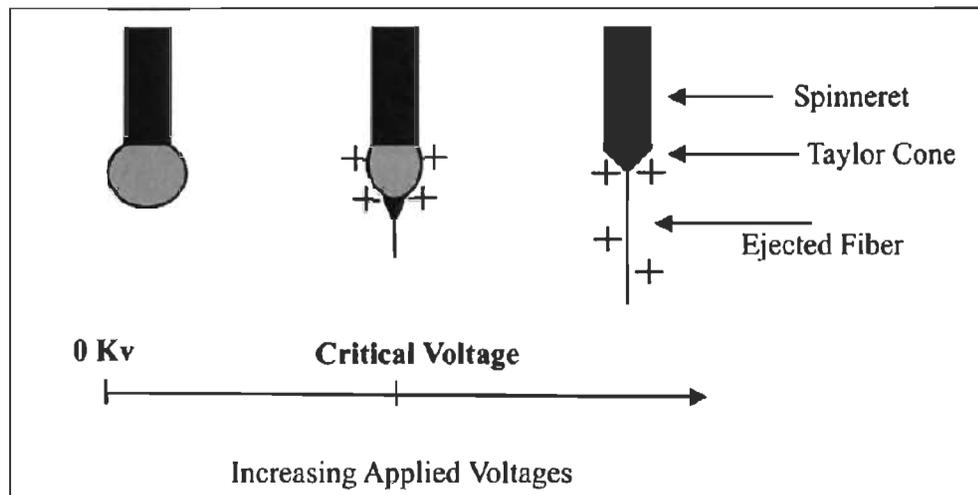


Figure 2.3 Illustration de la formation du cône de Taylor[38]

Pour le procédé d'électrofilage, plusieurs paramètres doivent être pris en compte. Tout d'abord les facteurs associés à la solution polymérique :

- Type de polymère (naturel, synthétique, mélange...)
- Poids moléculaire
- Concentration (polymère et solvant)
- Fondu ou en solution

Et les facteurs associés au procédé d'électrofilage (montage expérimental) :

- Voltage
- Distance seringue/collecteur
- Débit volumique
- Type de collecteur (fixe/mobile)
- Surface de collection

Tous ces paramètres ont une influence plus ou moins importante sur la qualité des fibres, la taille, la surface spécifique, etc. La Figure 2.4 montre qu'en variant des paramètres tels que la distance et le voltage pour un polymère donné, une région seulement de la figure résulte en des nanofibres de bonne qualité [37]. Le reste est formé de ce que l'on appelle des perles ou « beads » comme le montre la Figure 2.5 [37].

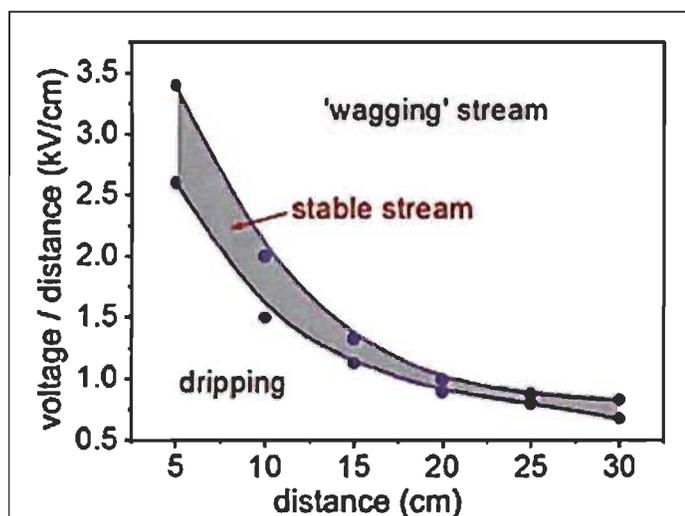


Figure 2.4 Voltage vs distance pour l'obtention d'un jet « stable »

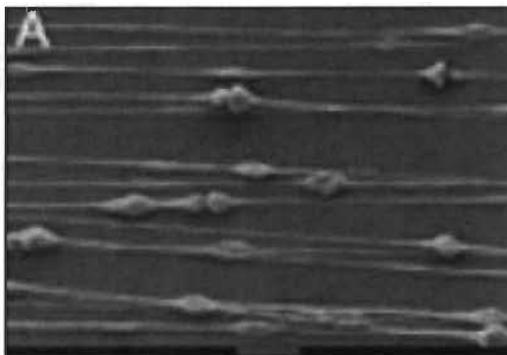


Figure 2.5 Formation de perles ou « beads »

2.2.2 Propriétés et applications de nanofibres électrofilées

Les nanofibres obtenues par électrofilage possèdent de nombreuses caractéristiques très intéressantes qui poussent à la fois les chercheurs et les industriels à étudier cette technologie pour diverses applications. On considère qu'une fibre est de taille nanométrique lorsque son diamètre est inférieur à 100 nm. La nanofibre la plus petite actuellement fabriquée a entre 1,5 et 1,75 nm de diamètre [40]. À titre de comparaison, un cheveu humain mesure 80 000 nm. Le fil d'une toile tissée par une araignée mesure environ 3000 nm. L'électrofilage est une technologie simple et peu coûteuse permettant de produire des nanofibres allant de 2 à 600 nm [35]. Ces petites dimensions confèrent aux nanofibres des propriétés physiques, chimiques et thermiques uniques. Elles possèdent en effet une immense surface spécifique comparativement à leur volume, offrant ainsi une large surface de fonction chimique active. La porosité de ces fibres est également très élevée. Ces multiples propriétés offrent un large choix d'applications possibles (Figure 2.6) [41].

Depuis quelques années, l'électrofilage a été étudié sur de nombreux polymères différents : naturel, synthétique, en solution, fondu, ou en mélange [35]. Devant autant de possibilités, le panel d'applications des nanofibres électrofilées s'est considérablement élargi. Parmi les principales applications de ces nanofibres (Figure 2.6), on retrouve la nanocatalyse, l'ingénierie tissulaire, les textiles, la filtration, le biomédical, la pharmacie, l'optique, l'électronique, etc. [41].

Cette technologie a, depuis quelques années, dépassé le niveau du laboratoire pour être utilisée à l'échelle industrielle. En effet, quelques entreprises produisent des nanofibres par électrofilage pour par exemple la fabrication de supports nanostructurés pour le secteur du tissu.

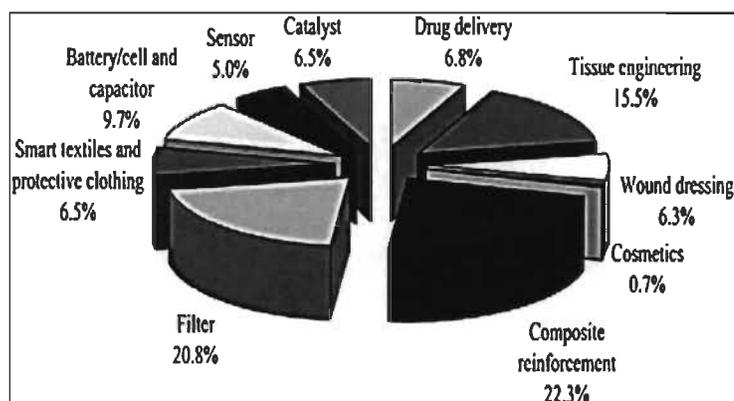


Figure 2.6 Applications des nanofibres produites par électrofilage.

L'utilisation de cette technologie à grande échelle est néanmoins limitée. En effet, le débit de production est très faible, on parle de quelques millilitres de polymère injecté par heure. Afin d'augmenter ces débits, de nouveaux systèmes d'injection ont été mis en place dont notamment le multijet. Il s'agit simplement d'aligner plusieurs seringues parallèlement (Figure 2.7)[35]

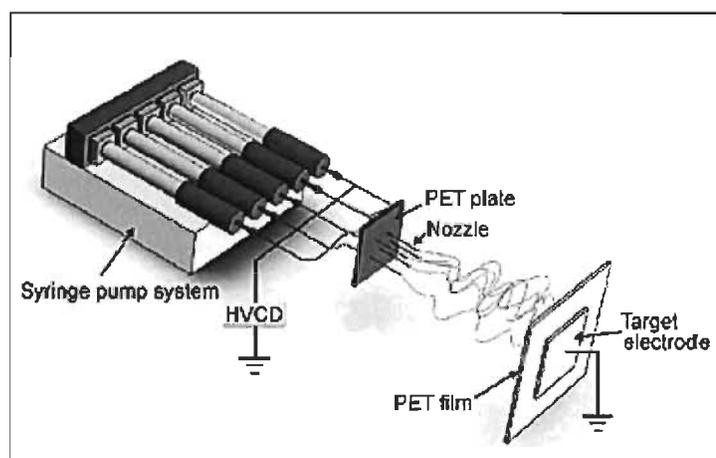


Figure 2.7 Système d'injection par multi jet[34]

2.3 Le chitosane

La chitine ou poly (β — (1-4) — N-acetyl-D-glucosamine) est le deuxième biopolymère le plus abondant dans la nature, après la cellulose [42, 43]. On la retrouve

principalement dans les carapaces de crustacé dont elle est la composante majoritaire (17 à 33 %). La quantité mondiale de biomasses de chitine représente près de 250 milliards de tonnes par année [44]. La molécule de chitine est présentée à la Figure 2.9, où l'on peut voir que sa structure est relativement similaire à celle de la cellulose. La différence réside dans la présence de la fonction amide sur le carbone en position C2 de la molécule de chitine.

Le chitosane est quant à lui, le résultat de la réaction de N-désacétylation de la chitine (Figure 2.8). Le groupement $\text{CH}_3\text{-C=O}$ est éliminé par différentes voies [45] :

- Par voie chimique : à haute température par l'action d'une base concentrée (NaOH)
- Par voie enzymatique avec la chitine-désacétylase

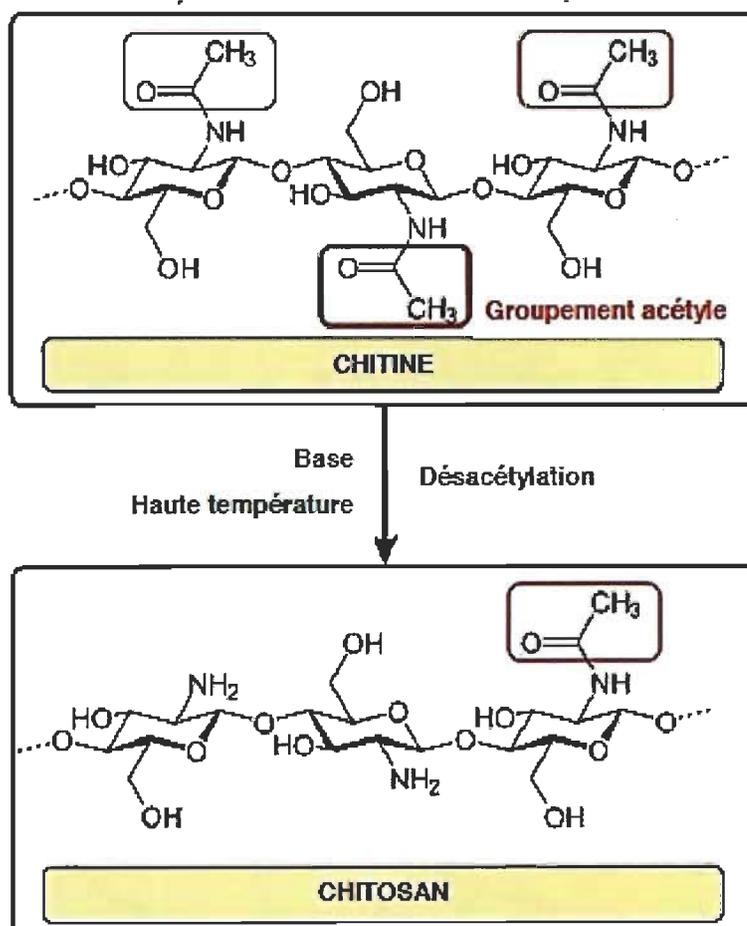


Figure 2.8 Désacétylation de la chitine [45]

On différencie la chitine et le chitosane avec ce qu'on appelle le degré de désacétylation (DD). Lorsque le DD est supérieur 50 %, on considère que le composé est du chitosane [43].

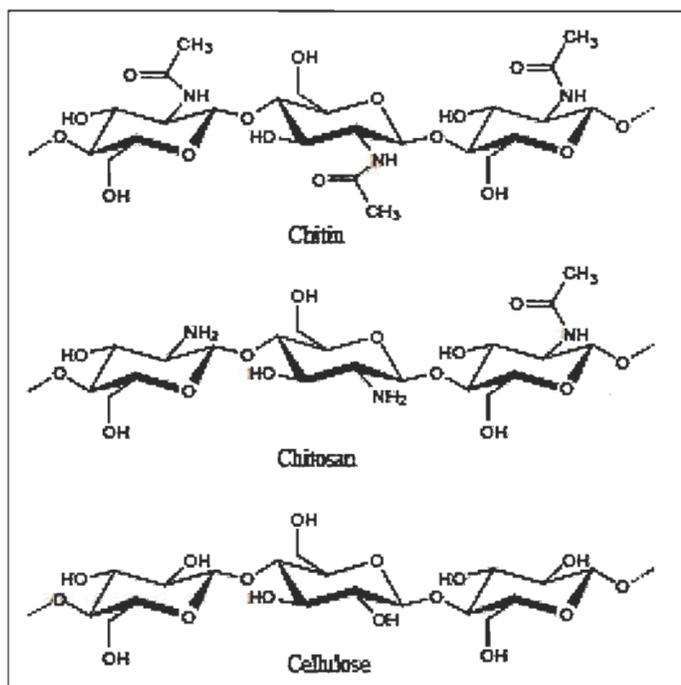


Figure 2.9 Structure de la chitine, du chitosane et de la cellulose [42].

2.3.1 Propriétés et applications du chitosane

Les propriétés du chitosane sont nombreuses, ce qui lui vaut d'être utilisé dans des domaines variés, allant de l'agriculture à la médecine. En effet, c'est un biopolymère naturel polycationique, non toxique, biodégradable et biocompatible. Contrairement à la chitine qui est insoluble, le chitosane est soluble en milieu acide. La solubilisation s'effectue grâce à la fonction amine (NH_2) placée en C2 sur l'unité D-glucosamine qui capte un proton pour se charger positivement. Cette particularité lui permet de réagir avec tous les composés biologiques chargés négativement et ainsi les fixer solidement par liaison ionique. Cela lui permet d'être utilisé comme agent antibactérien. Les applications du chitosane dépendent principalement de ses caractéristiques qui varient selon :

- La source de chitosane (crabes, crevettes)
- La viscosité (poids moléculaire)
- Le degré de désacétylation (DD)
- La pureté

La Figure 2.10 présente quelques applications du chitosane [45]. On retrouve ainsi le chitosane dans le secteur de l'agriculture comme biofongicide ou fertilisant, mais aussi dans le secteur médical où sont mises à profit ses propriétés antibactériennes et biocompatibilité.

Technique	Pur	Ultra pur
Traitement d'eau - Floculant/coagulant - Chélateur de métaux 	Alimentation et nutraceutique - Agent de conservation (anti-bactérien et anti-fongique) - Epaississant - Emulsifiant - Stabilisant - Antioxydant* - Anti-cholestérolémiant - Fibre diététique – complément alimentaire 	Biotecnologies & Biomédical - Anti-bactérien & Anti-fongique - Immunostimulant - Hémostatique & Anti-coagulant & Antithrombogène - Agent d'accélération de la cicatrisation 
Pâtes et papier - Traitement de surface - Papier carbone	- Flocculant pour la clarification des boissons voir leur désacidification - Films alimentaires de protection - Agent d'encapsulation & d'enrobage 	- Traitement des brûlures, des lésions épidermiques : pansements, bandages, peau artificielle, lentilles cornéennes, implants, fils de suture... - Matrice pour la régénération des os et substituts de cartilages - Support de transport et de libération contrôlée de médicaments
Agriculture - Enrobage des graines - Relargage contrôlé de produits - Fertilisant - Bio-fongicide - Protection contre le gel - Stimulateur de floraison, germination et fructification 	Cosmétique - Hydratant - Anti-bactérien - Anti-odeur - Traitements capillaires - Gel dentaire	- Immobilisation & encapsulation d'enzymes ou de cellules - Transport de gènes - Biocapteurs - Nanocomposites
Bioplastique en substitution des dérivés pétroliers		

Figure 2.10 Applications et propriétés du chitosane [45]

Parmi tous les secteurs dans lesquels le chitosane est employé, celui qui nous intéresse particulièrement pour ce projet, est le secteur du traitement des eaux. En effet, le chitosane est très utilisé comme coagulant/floculant dans le traitement primaire [34], mais il permet également la chélation d'ions métallique. En effet grâce à sa fonction amine qui possède une paire d'électrons libres, il peut se lier à l'ion métallique [45, 46] (Figure 2.11). Selon le pH, une ou plusieurs fonctions $-NH_2$ seront impliqués dans le mécanisme. Les liaisons peuvent se faire entre les fonctions amine d'une même molécule de chitosane (intramoléculaire). C'est cette propriété de chélation que nous voudrions allier à celles des nanofibres.

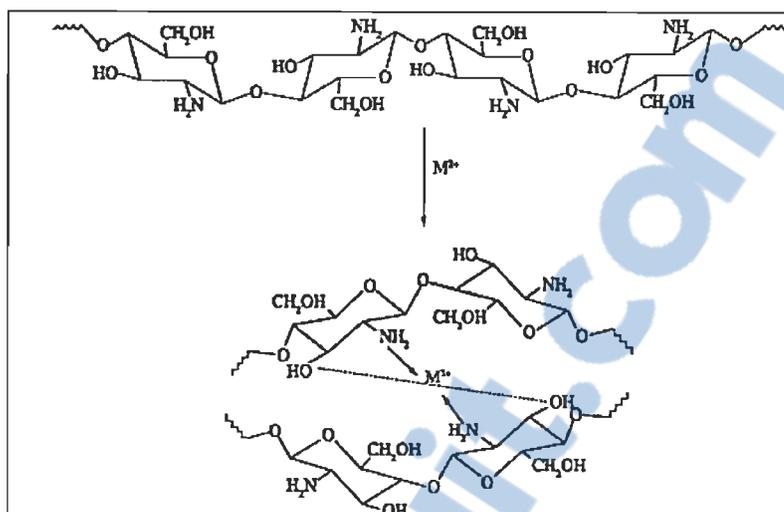


Figure 2.11 Mécanisme de chélation d'ions métallique par le chitosane[46]

2.3.2 Électrofilage du chitosane

Plusieurs études ont été réalisées pour produire des nanofibres de chitosane par électrofilage [47-54]. Le problème principal dans la fabrication de fibres de chitosane réside dans la haute viscosité de celui-ci en solution. Geng et al ont observé qu'avec une viscosité supérieure à 1000 centipoise, l'électrofilage ne permettait pas d'obtenir des fibres uniformes [50]. La remarque fut la même pour des viscosités trop faibles. Pour résoudre ce problème, des chercheurs ont étudié différentes approches. En mélangeant la solution de chitosane avec un copolymère comme l'alcool polyvinylique (PVA) ou le l'oxyde de polyéthylène (PEO) on peut réduire la viscosité du mélange polymérique et ainsi produire par électrofilage sans trop de difficulté des nanofibres de bonne qualité [51, 52]. Geng et al, ont étudié l'effet de la concentration d'un solvant comme l'acide acétique lors de l'électrofilage d'une solution de chitosane[50]. Ils ont en effet varié la concentration de 10 % à 90 % et ont démontré que cela n'avait que peu d'incidence sur la viscosité, mais diminuaient grandement la tension de surface de 56,4 à 31,5 dyn/cm. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une solution de chitosane à 7% p/p dans de l'acide acétique à 90 % et un rapport voltage/distance collecteur-seringue très élevé de 4 kV/cm pour un chitosane de poids moléculaire moyen (398 000 g/mol). La membrane obtenue ne présentait aucune bille dans ces conditions [50]. Ohkawa et al, ont également

réussi à électrofiler du chitosane sans l'aide d'un copolymère, en utilisant une solution d'un acide plus fort, mais également plus coûteux et plus toxique, l'acide trifluoroacétique[49]. De plus, en utilisant du dichlorométhane comme co-solvant, ils arrivèrent à améliorer la qualité de leurs fibres.

Une solution moins onéreuse et plus verte a été choisie pour ce projet, c'est-à-dire l'utilisation d'un autre polymère vert, le PVA. Paipitak et al par exemple, ont travaillé sur l'électrofilage du mélange chitosane / PVA [47]. Les meilleurs paramètres ont été les suivants : CS/PVA (20/80) 5% p/p dans de l'acide acétique 2 %. Dans ces conditions, même si on pouvait observer la formation de fibres, la membrane présentait beaucoup de billes. Observation qui s'intensifiait dans des concentrations inférieures. Par ailleurs, un autre problème est observé pour l'application d'une matrice contenant du PVA au traitement d'effluent, soit la solubilité de celle-ci en milieu aqueux. Kang et al trouvèrent qu'en appliquant un traitement thermique au PVA (150 °C pendant 10 minutes), la membrane de nanofibres ainsi cristallisée n'était plus soluble dans l'eau et gardait sa structure fibreuse même après son immersion pendant 48 heures dans de l'eau distillée [48]. Xiao et al ont également fait appel à ce traitement thermique dans le cas d'une membrane de nanofibres produite par électrofilage à partir d'un mélange de PVA/acide polyacrylique (PAA) [55]. La membrane fut chauffée à 145 °C pendant 30 minutes. La structure de la membrane pouvait demeurer fibreuse pendant au moins une semaine.

Les nanofibres de chitosane sont également instables en milieu aqueux. En effet, Sangsanoh a électrofilé une membrane de nanofibres à partir de chitosane en utilisant de l'acide trifluoroacétique (TFA) comme solvant [56]. Ils ont montré qu'en mettant cette membrane dans de l'eau, celle-ci perdait son aspect fibreux. Le problème provenait de la formation du sel $\text{— NH}_3^+\text{CF}_3\text{COO}^-$ qui rendait la membrane soluble. Ce sel venant de l'acidité du solvant restant sur les nanofibres. Pour contrecarrer ce phénomène, les chercheurs ont neutralisé le TFA résiduel en utilisant deux bases différentes : NaOH et Na_2CO_3 . Les résultats montrent qu'en utilisant le Na_2CO_3 on arrive à éliminer le sel résiduel $\text{— CF}_3\text{COO}^-$ et à déprotonner la fonction ammonium grâce à la réaction avec

l'ion CO_3^{2-} qui devient HCO_3^- . La membrane peut ainsi garder sa structure fibreuse pendant 12 semaines.

2.4 Adsorption

L'adsorption se définit par la fixation d'atomes, d'ions ou de molécules d'un gaz, liquide ou solide dissous (adsorbat) sur une surface (adsorbant) par des affinités physique ou chimique. Ce phénomène se produit à la surface contrairement à l'absorption.

Les procédés d'adsorption peuvent être divisés en deux catégories :

- La physisorption (adsorption physique)
- La chimisorption (adsorption chimique)

2.4.1 Physisorption

L'adsorption physique, appelée physisorption est réversible. Ce phénomène inverse est appelé la désorption. La physisorption se produit lorsque l'adsorbat est amené au contact de la surface de l'adsorbant solide sur lequel il se fixe. Elle est assurée par des forces d'interactions très faibles ($< 0,3$ eV) dites de Van der Waals. La désorption est possible à cause de cette faible liaison de la particule. En physisorption, les espèces adsorbées peuvent couvrir la surface entière de l'adsorbant. En effet, elles ne sont pas limitées à des sites réactifs spécifiques. Grâce à la faible énergie de liaison, les molécules adsorbées sont mobiles à la surface de l'adsorbant. Lors de la physisorption, l'adsorption peut s'effectuer sur plus d'une couche, on parle alors d'une adsorption multicouche. On atteint rapidement l'équilibre de l'adsorption physique, car la physisorption ne requiert aucune énergie d'activation. Des chercheurs de l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène ont étudié la possibilité de stocker l'hydrogène par adsorption physique de ce gaz sur des nanomatériaux poreux [57].

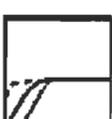
2.4.2 Chimisorption

L'adsorption chimique est un type d'adsorption où la fixation entre l'adsorbat et l'adsorbant se fait par une liaison covalente. Cette liaison est plus forte que les forces de Van der Waals impliquées dans la physisorption. De ce fait, la chimisorption est alors irréversible. Il n'y a pas vraiment de moyen implacable de différencier la chimisorption de la physisorption. Toutefois, il y a des cas intermédiaires avec par exemple des adsorptions dans lesquels la fixation se fait grâce à des liens hydrogènes très forts ou de faible transfert de charge. Ce type d'adsorption est généralement limité à une seule couche d'adsorbat (monocouche) lié chimiquement à la surface de l'adsorbant. Les molécules adsorbées sont également plus localisées sur les sites réactifs de la surface que pour la physisorption. En raison de la présence de ce lien chimique, la molécule est moins libre de migrer. La quantité adsorbée dépend de la nature de l'adsorbant (nombre de sites réactifs) et de l'adsorbat. La chimisorption nécessite une certaine énergie d'activation plus grande que la physisorption. Il a été déterminé que la chimisorption peut succéder à la physisorption (théorie de la physisorption). L'adsorption de l'hydrogène sur du platine est un exemple de chimisorption. En effet un lien covalent se crée entre Pt et l'atome H.

2.4.3 Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbat/adsorbant n'ont pas le même comportement. Pour représenter l'équilibre entre le soluté adsorbé et celui restant en solution, on utilise des isothermes d'adsorption. On porte dans un graphique la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , exprimée en mg d'adsorbat par gramme d'adsorbant, en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre C_e à une température donnée. En 1974, Giles et al classèrent les isothermes selon les pentes et aspects des courbes[58]. Le Tableau 2.1 présente les diverses classes d'isothermes dont : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). Les classes L, H, C ou S décrivent des adsorptions à basse concentration.

Tableau 2.1 Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al[58]

Classe	Sous-groupe	Allure de l'isotherme
S	I	
L	I	
H	I	
C	I	
S,L,H	2	
S,L,H	3	
S,L,H	4	

Pour les isothermes de type L, l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant est indiquée par la pente initiale. Plus la pente est élevée, plus l'affinité est bonne. L'isotherme H montre le cas d'une situation extrême. En effet dans cet isotherme, la pente initiale est presque verticale. Ce phénomène apparaît lorsque les interactions adsorbat/adsorbant sont très fortes. Dans les isothermes de type C, l'affinité reste constante jusqu'à des concentrations très élevées ou on retrouve un palier. Le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Cela implique que des sites sont créés pendant

l'adsorption. Les isothermes de type S sont caractérisées par des courbes concaves à basse concentration dues aux interactions de Van der Waals à la surface de l'adsorbant. Les molécules d'adsorbat se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [59]. Les sous-catégories 2, 3 et 4 représentent des adsorptions à des concentrations plus hautes. Dans le cas du sous-groupe 2, on atteint un plateau d'adsorption à une certaine concentration ce qui n'est pas le cas dans les isothermes du groupe 1. Dans les isothermes du sous-groupe 3, un plateau est atteint puis on observe une inflexion à une concentration plus haute. L'inflexion finit par atteindre un autre plateau dans le sous-groupe 4.

Pour représenter ces différents types d'isothermes mathématiquement, plusieurs modèles ont été développés. Le plus fréquemment utilisé est le modèle de Langmuir qui est représentatif d'une adsorption monocouche sur une surface homogène [60]. D'après ce modèle, un site n'est plus utilisable après une première adsorption.

Le modèle de Langmuir est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Équation 2.1}$$

À une température donnée, la quantité adsorbée Q_e , est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'équilibre de Langmuir K_L . Ce modèle permet de prédire la quantité de molécules d'adsorbat sur la couche de l'adsorbant (adsorption monocouche).

Le deuxième modèle le plus utilisé est le modèle de Freundlich dont l'équation est la suivante :

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Équation 2.2}$$

Où K_f et $1/n_f$ sont les constantes de Freundlich indiquant l'efficacité d'un adsorbant pour un soluté donné.

En traçant $\ln Q$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n_f$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$. Il peut représenter des isothermes de type L1, H1 ou S1. Le modèle de Freundlich représente une adsorption sur des surfaces où les sites n'ont pas tous la même énergie d'adsorption [59]. On l'utilise également pour des adsorptions multicouches.

2.4.4 Modèles de cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie comme étant la vitesse de fixation d'un adsorbat sur un adsorbant. Ce phénomène se fait en plusieurs étapes :

- Diffusion de l'adsorbat dans la phase liquide jusqu'à la surface externe de l'adsorbant
- Diffusion de l'adsorbat à travers les pores de l'adsorbant.
- Adsorption sur la surface

La cinétique d'adsorption peut être décrite par divers modèles existants. Le pseudo premier ordre et le pseudo second ordre sont les modèles les plus fréquents. Ils sont décrits par les équations suivantes :

$$\frac{dQ}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad \text{Équation 2.3}$$

$$\frac{dQ}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Équation 2.4}$$

Avec Q_e et Q_t étant les quantités adsorbées à l'équilibre et au temps t respectivement. K_1 et K_2 sont les constantes de vitesse de premier et second ordre. En intégrant et en appliquant $Q_t = 0$ à $t = 0$ et $Q_t = Q$ à $t = t$ on obtient les équations suivantes :

$$\log(Q_{eq} - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad \text{Équation 2.5}$$

On trace $\log(Q_{eq} - Q_t)$ vs t pour obtenir les valeurs de K_1 (pente) et de Q_{eq} (ordonnée à l'origine).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{(K_2 Q_e^2)} + \frac{t}{Q_e} \quad \text{Équation 2.6}$$

On trace ici la courbe $1/Q_t$ vs t pour obtenir les valeurs de Q_e (pente) et de K_2 (ordonnée à l'origine).

On applique surtout ces équations dans le cas de l'adsorption sur une surface non poreuse. En effet, en cas de porosité, l'étape de la diffusion intraparticulaire devient limitante. On fait alors usage de l'équation du modèle de Weber et Morris [61] avec comme nouveau paramètre, la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire, k_i :

$$q_t = k_i * t^{(0,5)} \quad \text{Équation 2.7}$$

2.4.5 Adsorbants

2.4.5.1 Charbon activé

Le charbon activé est un adsorbant très utilisé industriellement pour le traitement des eaux à cause de sa structure poreuse qui lui procure une grande surface spécifique [62]. Il permet d'enlever par adsorption des contaminants organiques (lignine [63]) ou inorganiques (métaux lourds [64]). Son efficacité a été mesurée à 90 % pour l'enlèvement de la couleur, de la DBO et de la DCO [30]. Malgré cette efficacité évidente, les chercheurs étudient de nouveaux matériaux tout aussi efficaces, mais à moindre coût. Comme observé sur la Figure 2.12, le charbon activé peut se présenter sous forme de poudre ou granule.

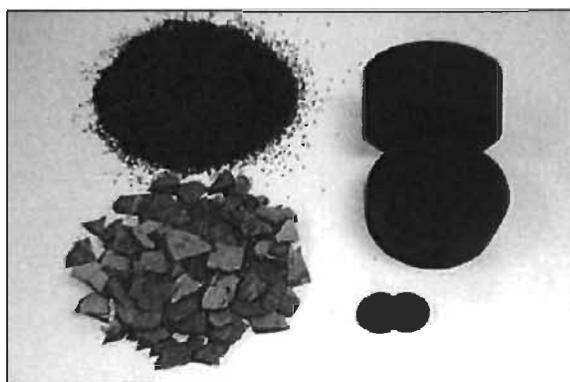


Figure 2.12 Charbon activé

Malgré une adsorption plus rapide du charbon activé en poudre, il est toutefois plus difficile à séparer de l'adsorbat par des procédés de régénération thermique (calcination). Même si elle permet de ne pas racheter du charbon, la régénération est coûteuse et est souvent effectuée à l'extérieur de l'usine. Selon le mode de régénération, il y a une perte de charbon de l'ordre de 5 à 10 %. De plus des pertes peuvent être observées au niveau de la capacité d'adsorption après régénération[65]

2.4.5.2 Résine échangeuse d'ions

L'adsorption sur résine échangeuse d'ions se fait grâce à l'action des groupements fonctionnels déterminant notamment la force de leur charge, positive ou négative selon l'adsorbat visé. On retrouve généralement sur les résines cationiques un groupement négatif du type acide sulfonique ou acide carboxylique. Les résines anioniques quant à elle, contiennent un groupement positif du type ammonium ou amine tertiaire.

Les caractéristiques physiques des résines influencent également l'adsorption. Elles sont classées selon la taille des pores : microporeuse (gel) et macroporeuse. Comme exemple d'échangeur d'ions, on peut citer la zéolithe. Il s'agit d'un minéral d'aluminosilicate naturel et peu cher (0,12 \$/kg). Elle est généralement formée par l'altération de roche volcanique par de l'eau sur les plages ou dans les eaux de mer [66]. Les zéolithes peuvent également être synthétisé [67], en effet aujourd'hui près de 200 zéolithes sont connues, dont plus de 150 sont synthétiques. Les zéolithes sont très utilisées dans le traitement d'eau contaminée par des métaux comme le cuivre, le zinc, ou le plomb. Dans le cas du cuivre, des chercheurs ont réussi à enlever jusqu'à 25,04 mg/g de celui-ci d'une solution contaminée. Kurniawan a démontré l'efficacité du NaCl à pouvoir régénérer une colonne de zéolithe saturée à près de 90 % [64].

2.4.5.3 Chitosane

Diverses recherches sur la capacité du chitosane à adsorber des métaux ont été menées ces dernières années. Plusieurs ions métalliques ont été testés dont le mercure (II), le cuivre (II), le nickel (II) ou le zinc (II) [64]. Il a été démontré qu'en augmentant la surface spécifique (en baissant la taille des particules de chitosane) on arrivait à de

meilleurs résultats d'adsorption pour le mercure notamment. Avec des particules allant de 1,25 à 2,5 mm on adsorbait près de 815 mg/g de mercure contre 430 mg/g pour des particules de 0,21-1 mm [64]. La sélectivité du chitosane a également été un sujet de recherche. En effet les meilleurs résultats ont été obtenus pour des adsorptions sur du mercure. En ce qui concerne l'action du chitosane sur le cuivre, l'adsorption fut mesurée à 13 mg/g à pH de 5 [64].

Chapitre 3 - Méthodologie

3.1 Matériaux

3.1.1 Chitosane

Le chitosane, utilisé sans purification additionnelle a été fourni par Sigma-Aldrich. Deux poids moléculaires ont été utilisés : bas (LMW) et moyen (MMW). Les degrés de désacétylation étaient de 75-85%.

La Figure 3.1 présente la structure chimique de la molécule de chitosane.

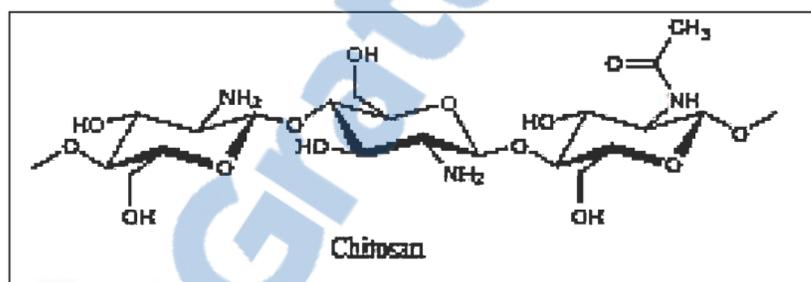


Figure 3.1 Structure de la molécule de chitosane

N'étant soluble qu'en milieu acide voir très acide, pour diluer le chitosane, nous avons utilisé de l'acide acétique à différentes concentrations. Pour obtenir une solution de chitosane à 7% p/p, nous avons pesé 3,5 g de chitosane puis complété à 50 g avec une solution d'acide acétique à 50% en poids. La solution fut ensuite agitée pendant la nuit.

3.1.2 Alcool polyvinylique (PVA)

Le PVA utilisé sans purification additionnelle a été fourni par Sigma-Aldrich. Son poids moléculaire était de 160 000 Daltons et son taux de pureté de 98 %. Pour obtenir une solution à 7% p/p en PVA, nous avons pesé 7g de PVA, puis complété à 100 g avec de l'eau distillée, puis chauffé à 90 °C et agité la solution pendant 2 heures. La solution une fois prête fut ajoutée à la solution de chitosane selon les proportions (ratio) requises pour les diverses expériences.

3.1.3 Sulfate de cuivre penta hydraté

Le sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), utilisé sans purification additionnelle a été fourni par Sigma-Aldrich. Le cuivre a été utilisé comme contaminant modèle pour nos tests d'adsorption. La concentration en cuivre a été variée entre 50 et 400 ppm. Par exemple, pour obtenir une solution mère à 400 ppm en Cu^{2+} , 394 mg de sulfate de cuivre ont été dilués dans 250 mL d'eau distillée. Le tableau suivant montre les masses de sulfate de cuivre à peser pour chaque solution.

Tableau 3.1 Masses de sulfate de cuivre requises pour la préparation des solutions.

Concentration Cu^{++} (ppm)	Concentration $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ppm)	Volume (Litre)	Masse $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (mg)
25	98	0,25	25
50	197	0,25	49
100	394	0,25	98
200	787	0,25	197
300	1181	0,25	295
400	1575	0,25	394

3.1.4 Acide polyacrylique

L'acide polyacrylique a été choisi pour son affinité avec des métaux lourds comme le cuivre [55, 68]. Ce polymère fut utilisé directement sans purification supplémentaire. Le polymère utilisé fut une solution à 25% p/p de poids moléculaire de 200 000 DA. Cette solution fut diluée à l'eau distillée pour atteindre la concentration voulue (10% p/p), puis mélangée à une solution de PVA à 10% p/p à un ratio 1/1 et agitée pendant 2 heures pour être utilisée pour l'électrofilage.

3.1.5 Résine Amberlyte

La résine Amberlyte 15 a été utilisée comme adsorbant de référence (témoin). En effet la décontamination de métaux par colonne de résine échangeuse d'ions est une technique très utilisée. Pour l'adsorption, 50 mg de résine ont été introduits dans les

solutions contaminées pendant 24 heures à température ambiante. Cette résine permet d'adsorber efficacement à la fois des cations et des anions. La quantité de résine fut la même que celle en adsorbant afin de comparer leur capacité sur le cuivre.

3.2 Appareils de mesure

3.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de la membrane a été observée par Microscopie Électronique à Balayage (MEB), et cela dans le but d'évaluer sa qualité et mesurer la taille moyenne des nanofibres.

3.2.2 Analyseur par adsorption de gaz BET (Brunauer, Emmet et Teller)

La surface spécifique des nanofibres ainsi que le volume et la distribution de taille des pores, ont été mesurés à l'aide d'un analyseur par adsorption de gaz BET Autosorb-I de Quantachrome instrument. La méthode permet de déterminer la surface spécifique d'un solide, après dégazage, par adsorption d'une monocouche de gaz, par liaison de Van der Waals, autour de chaque particule et dans chaque pore ouvert de l'échantillon. Les résultats obtenus sont traités selon l'équation établie par Brunauer, Emmet et Teller. Une quantité précise de l'échantillon de nanofibres a été introduite dans une porte-échantillon de verre. Ce dernier a ensuite été chauffé à 80 °C puis dégazé pendant 24 heures. Par la suite, le porte échantillon est immergé dans de l'azote liquide et les mesures d'adsorption de l'azote sont entamées par des admissions successives du gaz. La formation d'une couche mono moléculaire sur la surface est utilisée pour déterminer la surface spécifique, tandis que la condensation capillaire peut être utilisée pour évaluer le volume des pores et la distribution de la taille des pores. La valeur de surface spécifique obtenue correspond à la surface recouverte par le gaz par gramme d'échantillon (m^2/g).

3.2.3 Spectromètre de flamme

La quantité de cuivre en solution a été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique à lampes à cathodes creuses classiques. Le modèle utilisé fut le AAnalyst 100

de Perkin-Elmer. À la fin de l'adsorption, les échantillons ont été dilués 50 fois, puis analysés au spectromètre de flamme. Au préalable, une droite de calibration liant la concentration en ion cuivre et l'absorption a été réalisée (Figure 3.2). Le coefficient de corrélation était dans tous les cas de 0,99.

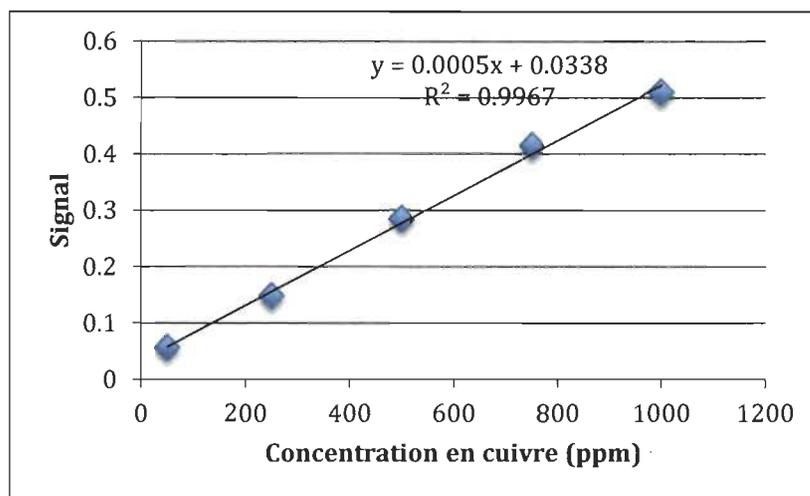


Figure 3.2 Courbe de calibration spectroscopie atomique de flamme cuivre.

3.2.4 Spectromètre d'émission plasma ICP-AES

La quantité de métal restant dans la solution après l'action des nanofibres, a été évaluée à l'aide d'un spectromètre d'émission plasma ICP-AES (Inductively-Coupled Plasma/Atomic Emission Spectrometry) dans le cas d'un **mélange de contaminants métalliques**. Avant la mesure, les échantillons furent dilués afin de correspondre à la gamme étalon (entre 1 et 5 ppm).

3.2.5 Spectromètre Infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet une analyse qualitative d'une molécule. En effet elle permet une caractérisation des différentes fonctions chimiques sur un échantillon inconnu. L'appareil utilisé fut le Thermo iS-10 permettant d'analyser par infrarouge directement un petit échantillon de membrane sans l'utilisation habituelle de pastille de KBr. La plage de mesure fut entre 4000 et 400 cm^{-1}

3.3 Méthodes expérimentales

3.3.1 Préparation et caractérisation des nanofibres

Les nanofibres furent fabriquées par le procédé d'électrofilage. Le banc d'essai est schématisé sur la Figure 3.3 [69]. Il est composé d'une pompe d'injection, d'une seringue contenant le polymère, d'une source électrique et d'un collecteur (plaque couverte d'aluminium). Le mélange de polymère fut introduit dans une seringue. Celle-ci fut placée dans une pompe qui injecte le polymère à un certain débit. Un voltage fut appliqué grâce à une source électrique connectée à l'aiguille au bout de la seringue (pôle positif) et au collecteur couvert de papier aluminium (pôle négatif).

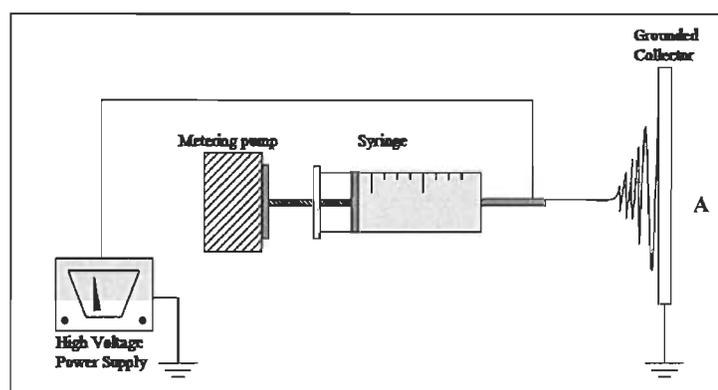


Figure 3.3 Banc d'essai d'électrofilage[69]

À la fin de l'expérience, le papier d'aluminium sur lequel se sont déposées les nanofibres, est séché dans une étuve sous vide à 60 °C pendant la nuit. Les nanofibres sont ensuite analysées par microscopie électronique à balayage afin de déterminer la qualité des fibres. Celles-ci furent qualifiées de « bonnes » lorsqu'elles ne contenaient pas de billes. La taille moyenne des nanofibres fut ensuite mesurée par traitement d'images avec le logiciel ImageJ.

3.3.2 Test de stabilité des nanofibres

La stabilité en milieu aqueux des membranes de nanofibres a été évaluée en immergeant ces dernières dans de l'eau distillée à pH neutre pendant 24 heures. Par la suite, elles

sont séchées, pesées puis analysées de nouveau par MEB afin de vérifier la qualité de la structure fibreuse après immersion. Le pourcentage de perte de masse fut calculé selon la formule suivante :

$$\text{perte de masse (\%)} = \frac{(W_0 - W_t)}{W_0} \times 100 \quad \text{Équation 3.1}$$

Avec :

W_0 : Poids de la membrane initial

W_t : Après 48 heures dans de l'eau

3.3.3 Test d'adsorption

Une fois leur stabilité démontrée, la capacité d'adsorption des nanofibres pour le cuivre est ensuite étudiée. Pour cela on introduit dans 50 mL d'une solution de sulfate de cuivre penta hydraté à une certaine concentration (entre 50 et 400 ppm), 50 mg d'adsorbant (nanofibres ou résine échangeuse d'ions) pendant une certaine période à une température donnée. L'intervalle de concentration en cuivre a été choisi afin de pouvoir observer le comportement de la fibre à la fois à basse concentration (représentant ainsi le cas des effluents) et à haute concentration lors de la saturation de la membrane. Le temps d'adsorption a été fixé à 24 heures afin d'avoir une idée du comportement de la fibre après une longue période de contact avec les ions cuivre. La quantité résiduelle de cuivre dans la solution est mesurée par spectrométrie d'absorption atomique de flamme (ICP).

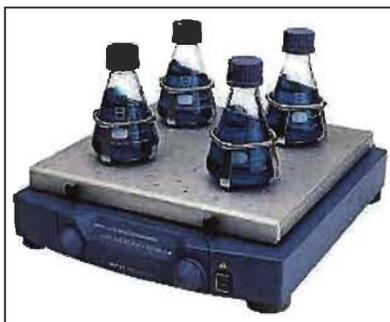


Figure 3.4 Test d'adsorption

Chapitre 4 - Résultats

4.1 Fabrication des nanofibres

Devant la quantité non négligeable de paramètres influençant la qualité des nanofibres électrofilées, nous avons utilisé des plans expérimentaux et un logiciel statistique (JMP version 10) pour déterminer l'effet des différents paramètres sur la qualité des nanofibres. Dans la littérature, certains paramètres sont identifiés comme étant plus importants que les autres pour le procédé d'électrofilage [37]. Nous avons donc considéré ces paramètres en émettant l'hypothèse que s'ils avaient une influence sur la qualité des fibres, ils en ont une également sur le pouvoir adsorbant. Les paramètres retenus pour cette étude sont les suivants :

- Poids moléculaire des polymères (PM)
- Ratio (Chitosane/PVA)
- Concentrations des solutions de polymères
- Concentration d'acide acétique (AA)
- Voltage
- Distance
- Débit d'injection

Le tableau 4.1 présente le plan d'expériences avec les plages de variation des différents paramètres sélectionnés. Ce plan de criblage nous a permis de constater que le chitosane MMW (300 000 Da) était trop visqueux pour être électrofilé correctement. En effet lors des manipulations, les échantillons utilisant ce poids moléculaire ne correspondaient pas aux attentes. Des gouttelettes de polymères étaient projetées sur le collecteur, conséquence de la haute viscosité du chitosane, le voltage n'étant pas assez élevé pour produire des filaments (conditions de fonctionnement maximales de l'appareil).

Tableau 4.1 Plan d'essais de criblage des paramètres pour la détermination des principaux facteurs affectant la qualité des nanofibres

Essais	Type PM CS	Ratio CS/PVA	Mélange (%)	Solvant (%)	Voltage (kV)	Distance (cm)	Débit (mL/h)
1	LMW	01:01	7	10	20	15	0,8
2	LMW	09:01	4	10	25	10	1,2
3	MMW	01:01	4	50	20	15	1,2
4	LMW	01:01	4	50	20	10	1,2
5	LMW	01:01	7	10	25	15	1,2
6	MMW	09:01	4	10	20	15	0,8
7	LMW	09:01	7	50	20	10	0,8
8	MMW	01:01	7	50	25	10	0,8
9	MMW	01:01	4	10	25	10	0,8
10	LMW	09:01	4	50	25	15	0,8
11	MMW	09:01	7	50	25	15	1,2
12	MMW	09:01	7	10	20	10	1,2

Un deuxième plan de criblage a donc été effectué en n'utilisant que le chitosane à faible poids moléculaire (LMW : 100 000 Da) comme indiqué au Tableau 4.2.

Tableau 4.2 Plan d'essais de criblage pour le chitosane à bas poids moléculaire

Essais	Ratio CS/PVA	Mélange (%)	Acide acétique (AA) (%)	Voltage (kV)	Débit (mL/h)
1	02:08	4	10	20	1
2	04:06	4	50	20	0,7
3	04:06	7	50	25	0,7
4	02:08	4	10	25	0,7
5	04:06	4	10	25	0,7
6	02:08	7	50	25	1
7	04:06	7	10	25	1
8	02:08	4	50	25	1
9	04:06	7	10	20	1
10	04:06	4	50	20	1
11	02:08	7	10	20	0,7
12	02:08	7	50	20	0,7

Le meilleur résultat fut obtenu par la combinaison 5, soit l'échantillon MT5.27. La MEB de cet échantillon est montrée par la Figure 4.1.

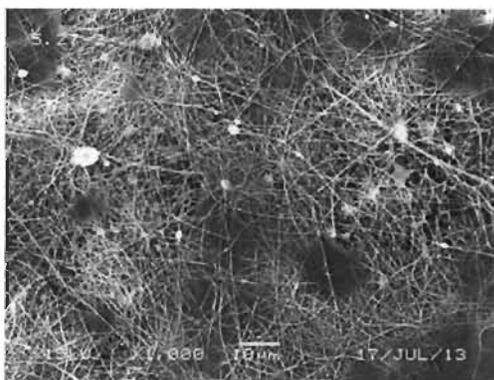


Figure 4.1 MEB de l'échantillon MT5.27

On observe la formation de nanofibres, mais la qualité des nanofibres produites ne correspond pas à nos attentes. De plus lors de la fabrication des nanofibres, on pouvait observer un électrofilage discontinu, avec la formation de gouttelettes de polymères éjectées sur le papier aluminium. Ce phénomène est dû à la haute viscosité du chitosane malgré le choix d'utiliser le polymère de bas poids moléculaire (LMW). Pour endiguer ce problème, nous avons décidé de réduire la concentration de la solution de départ de PVA de 7% p/p à 6% p/p. Les conditions expérimentales ont été les suivantes :

- Mélange : 7% p/p chitosane/6% p/p PVA
- Ratio CS/PVA (4/6)
- Électrofilage : 25 kV ; 20 cm ; AA 50 %

En diminuant la concentration en PVA dans le mélange, nous avons obtenu la MEB présentée dans la Figure 4.2. C'est donc en modifiant la concentration en PVA que nous avons pu atteindre la zone de production de fibres uniformes.

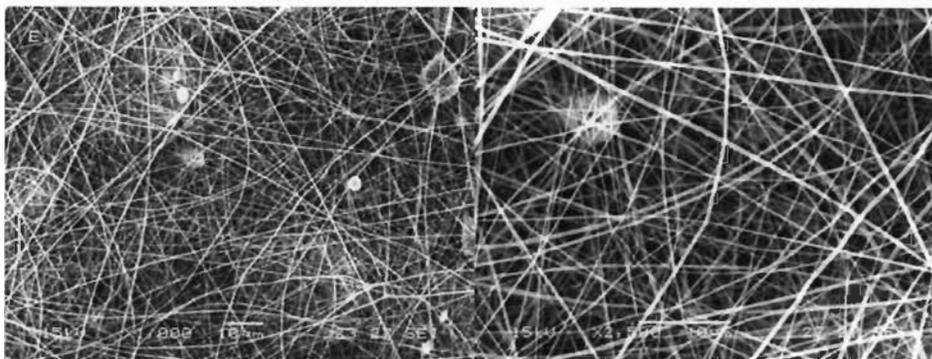


Figure 4.2 MEB de l'échantillon MT5.31 (x1000 et x2500)

La morphologie des fibres obtenues se rapproche beaucoup plus de celles de la littérature. D'après une analyse de l'image, la taille moyenne des nanofibres est de 231 nm. Cette valeur est plus grande que celle de la littérature. Paipitaka avait réussi à produire des fibres d'environ 100 nm de diamètre, mais en présence de beaucoup de perles [47]. Dans des conditions différentes, Ohkawa a fabriqué des nanofibres de diamètres allant jusqu'à 170 nm pour un mélange CS/PVA de ratio 30/70 ou de 120 nm pour un mélange de ratio 50/50 [49]. Selon celui-ci, un diamètre plus grand est causé par le PVA qui en plus de créer des ponts hydrogènes avec le chitosane produit des nanofibres plus épaisses. En comparant le PVA utilisé pour notre projet et celui utilisé par Ohkawa [49], on remarque que le PVA utilisé pour produire nos nanofibres possède un poids moléculaire plus élevé (88 kDa contre 160 kDa), ce qui pourrait expliquer notre diamètre de nanofibres plus grand.

Tableau 4.3 Comparaison avec Ohkawa

	PVA	Diamètre fibres
Okhawa	88 kDa	170 nm
Traoré	160 kDa	231 nm

La surface spécifique de ces fibres a été évaluée à 13,45 m²/g. Zhang mesura par BET plusieurs types de nanofibres et montra la difficulté de produire de toutes petites nanofibres avec des surfaces spécifiques supérieures à 30-40 m²/g correspondant à des nanofibres de taille inférieure à 100 nm [70]. La valeur de surface spécifique trouvée, reste donc cohérente.

4.2 Stabilité des nanofibres en milieu aqueux

Pour déterminer la stabilité des nanofibres en milieu aqueux, elles ont été immergées dans de l'eau distillée pendant 2 heures. La Figure 4.3 montre la MEB d'un échantillon de nanofibres après séchage. On observe que la structure fibreuse observée sur la Figure 4.2 a complètement disparu.

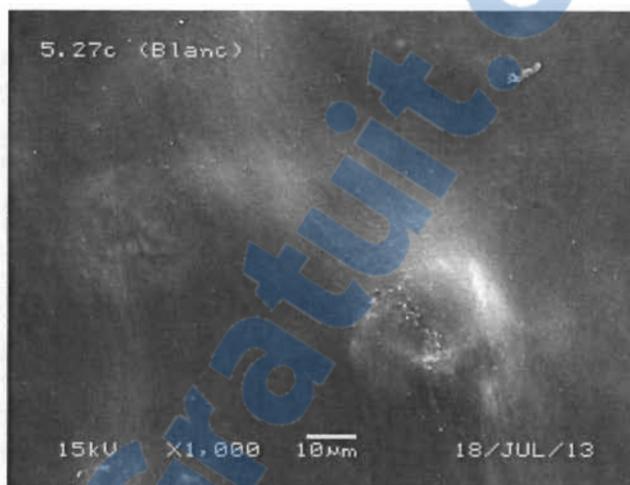


Figure 4.3 MEB de la membrane MT5.31 après immersion 2h dans l'eau distillée

Tel que démontré dans la littérature [48, 56], pour stabiliser le chitosane et le PVA dans la membrane, nous avons traité les nanofibres. Notre traitement se divise en 2 étapes :

- Cristallisation du PVA par un chauffage de la membrane pendant 30 minutes à 190 °C.
- Neutralisation de l'acide acétique résiduel.

Pour la neutralisation, nous avons évalué deux bases : NaOH et Na₂CO₃ et cela à deux concentrations différentes. La membrane est d'abord trempée dans la base pendant 3 heures à l'air ambiant puis lavée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée jusqu'à un pH neutre. La figures 4.4 montre les morphologies de la membrane après un lavage avec le NaOH à 1 M (a) et 2 M (b).

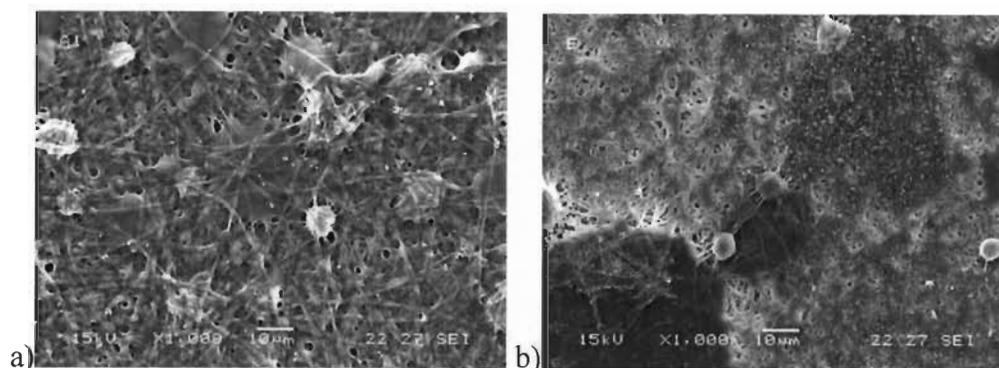


Figure 4.4 MEB de la membrane après lavage avec le NaOH 1M (a), 2M (b)

On peut observer une amélioration de la stabilité et de la conservation de la structure fibreuse. Le pourcentage de perte de masse a également drastiquement baissé pour un lavage à la soude (1M et 2M). Nous sommes passés de 76 % de perte de masse pour un échantillon sans traitement, à 7 % (48 heures d'immersion). Mais la perte en structure fibreuse reste tout de même considérable en observant nos photos MEB.

Les résultats obtenus par une neutralisation au carbonate de sodium à différentes concentrations (3M et 5 M) sont présentés sur les figures 4.5 :

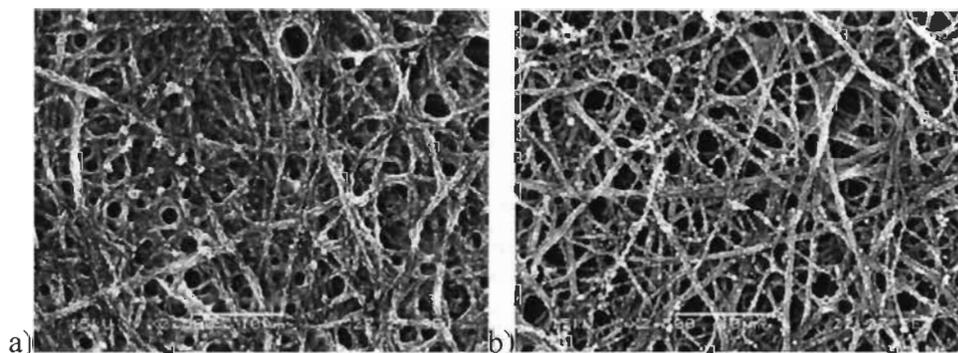


Figure 4.5 MEB de la membrane après lavage avec le Na_2CO_3 3 M (a) et 5M(b)

On observe que la meilleure neutralisation se fait avec le carbonate de sodium à 5M. Le pourcentage de perte de masse est de 5 % après 48 heures d'immersion. Ces résultats au niveau de la stabilité confirment ceux obtenus par Kang (PVA) et Sangsanoh (CS). Le premier stabilisa le PVA par un traitement thermique [48], tandis que le deuxième réussit à neutraliser et conserver la structure de nanofibres de chitosane [56].

En stabilisant les nanofibres avec le carbonate, nous avons toutefois modifié la morphologie. En effet le diamètre de celles-ci est passé de 231 nm à 546 nm. Cette augmentation est probablement dû à un recouvrement du carbonate. Ce traitement, bien qu'il nous permette de garder une certaine structure fibreuse, n'est pas parfait. Cependant en mesurant la surface spécifique après traitements, on obtient une valeur de 34 m²/g, alors qu'avant stabilisation celle-ci n'était que de 13,45 m²/g. Ceci est visible si l'on compare les figures 4.2 et 4.7. La surface des fibres de l'échantillon MT5.31 avant lavage est plus « lisse » qu'après neutralisation. Il s'est donc créé une porosité sur la surface de la membrane. Or une surface spécifique plus élevée est le signe d'un nombre de sites actifs plus grand, ce qui pour l'adsorption une très bonne chose.

4.3 Tests d'adsorption avec les membranes de nanofibres

Les résultats d'adsorption des membranes ont été comparés à ceux obtenus avec une résine échangeuse d'ion de type Amberlite. Le contaminant étant le cuivre. La concentration en cuivre a été variée de 50 à 400 ppm. La concentration en adsorbant a été maintenue à 1 g/L. La période de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat fut de 24 heures. La quantité adsorbée a été calculée selon l'équation suivante :

$$Q = \frac{C_0 - C_t}{m} \quad \text{Équation 4.1}$$

Avec Q étant la quantité adsorbée en mg/g, C₀ la concentration initiale (mg/L), C_t, la concentration au temps t (mg/L), et m la quantité d'adsorbant en solution (g/L).

La Figure 4.6 compare la quantité de cuivre adsorbée par la membrane de CS/PVA traitée par le bicarbonate de sodium (MT5.31) et par la résine échangeuse d'ions.

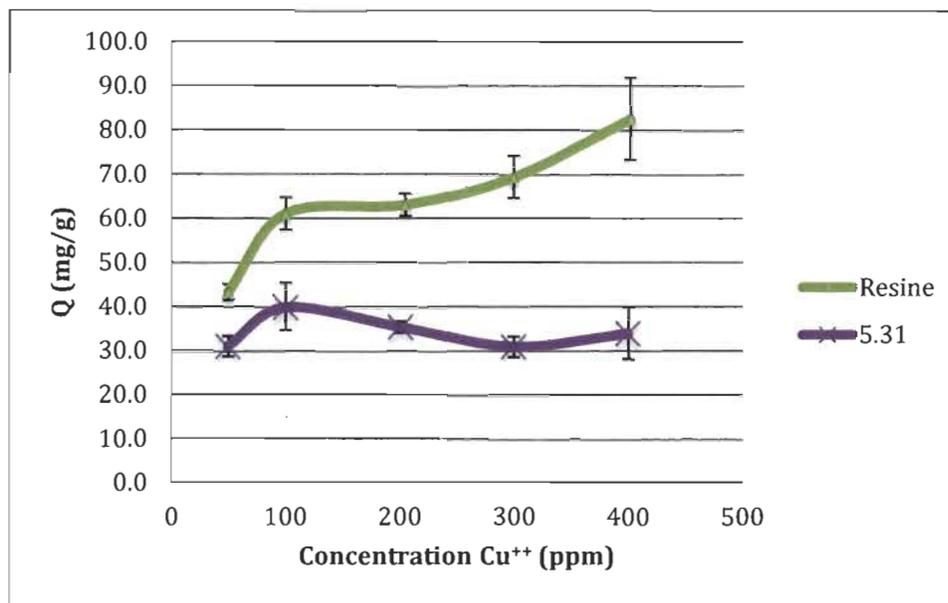


Figure 4.6 Adsorption du Cu²⁺ par une membrane de nanofibres et par la résine échangeuse d'ions

On observe que la quantité maximale de cuivre adsorbée par la membrane de nanofibres est atteinte rapidement et ne dépasse pas 40 mg/g, alors que notre référence, la résine échangeuse d'ions, capte jusqu'à 80 mg/g de cuivre. On peut donc observer que l'adsorbant que nous avons fabriqué par électrofilage est capable d'adsorber du cuivre, cependant la capacité maximale n'atteint que la moitié de celle de notre modèle.

4.4 Fabrication de nanofibres de PVA/PAA

Suite à nos résultats avec CS/PVA, nous avons décidé de fabriquer un autre type de nanofibres, toujours par électrofilage, pour comparer les effets sur l'adsorption du cuivre. Le mélange de polymères choisi fut le PVA/acide polyacrylique (PAA). En effet Xiao et al ont démontré l'efficacité de cette membrane sur le cuivre [55]. Après avoir varié les paramètres d'électrofilage et de solution ils trouvèrent que les conditions optimales furent les suivantes :

- Paramètres de solution : 10% p/p, ratio 1/1, solvant : eau
- Paramètres d'électrofilage : 20 kV ; 20 cm ; 0,5 mL/h

La Figure 4.7 montre que la structure fibreuse de la membrane créée est satisfaisante.

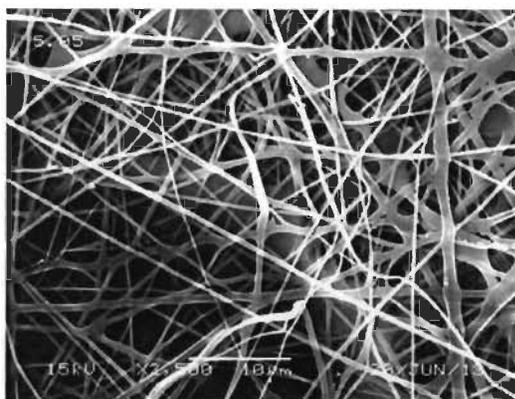


Figure 4.7 Image MEB des nanofibres PVA/PAA (MT5.05)

Le diamètre des nanofibres est plus élevé que celui du mélange CS/PVA. En effet, le diamètre moyen des nanofibres de l'échantillon MT5.05 est de 380 nm contre 231 nm pour l'échantillon MT5.31. Cette valeur de diamètre du mélange PVA/PAA est plus grande que celle obtenue par Xiao (170 nm) [55]. Cela est probablement causé par le poids moléculaire plus élevé du PVA utilisé dans nos essais (voir Tableau 4.4).

Tableau 4.4 Comparaison avec Xiao

	PAA	PVA	Diamètre
Xiao	240 kDa	88 kDa	170 nm
Traoré	200 kDa	160 kDa	380 nm

Le PVA et le PAA étant tous deux solubles en milieu aqueux, les nanofibres obtenues à partir de ces deux polymères le sont donc également. Pour remédier à ce problème, nous avons appliqué le traitement thermique utilisé par Xiao sur des nanofibres du même mélange [55, 71]. La membrane a donc été chauffée à 145 °C pendant 30 minutes. La membrane est demeurée stable en milieu aqueux pendant plus de 48 heures et a conservé sa structure fibreuse. Cela confirme donc les résultats obtenus par la littérature.

La mesure de la surface spécifique a été effectuée pour cet échantillon, mais sans succès. Nous en avons conclu que les nanofibres de la membrane ne comportaient pas de pores assez gros pour être mesurées par cette méthode.

4.5 Test d'adsorption d'une membrane de PVA/PAA (MT5.05)

Des tests d'adsorption ont été effectués en utilisant la membrane MT5.05 comme adsorbant afin de comparer son pouvoir adsorbant avec celui d'une membrane composée de chitosane. Le cuivre a également servi de contaminant. La concentration en cuivre a été variée de 50 à 400 ppm. La concentration en adsorbant a été maintenue à 1 g/L. La période de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat fut de 24 heures.

La Figure 4.8 montre que la capacité d'adsorption de la membrane de PVA/PAA (MT5.05) est inférieure à celle de la référence, mais également à celle de l'échantillon MT5.31 composé de CS/PVA. L'hypothèse fut que la capacité chélatante du chitosane dans la membrane existe, mais a été atténuée par les traitements de stabilisation. En effet, le traitement comprenait une cristallisation à haute température suivie d'une neutralisation par une base très concentrée (Na_2CO_3 à 5 M). Cette stabilisation pour le moins drastique pourrait avoir éliminé des sites actifs importants pour l'adsorption en recouvrant la membrane avec du carbonate de sodium dont l'activité sur le cuivre est moindre.

Afin d'avoir des nanofibres contenant du chitosane, et ainsi améliorer les résultats d'adsorption, nous avons utilisé la technique de recouvrement ou « coating ». Cette technique nous permet d'obtenir nos nanofibres ayant à la surface les fonctions du chitosane (amine).

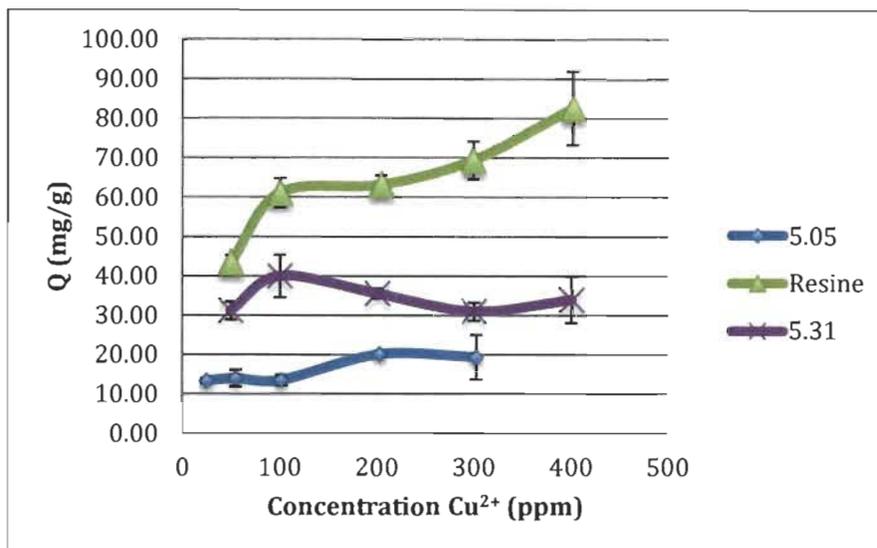


Figure 4.8 Comparaison de l'adsorption de l'ion cuivre pour les membranes MT5.05, MT5.31 et la résine de référence.

4.6 Recouvrement des nanofibres de PVA/PAA avec du chitosane

Pour recouvrir les nanofibres avec du chitosane, nous avons trempé la membrane MT5.05 dans une solution de chitosane à 1% p/p (dans AA 1%). Après agitation à 30 °C pendant une heure, la membrane fut neutralisée par le NaOH 1M, puis ramenée à pH neutre avec de l'eau distillée. Les figures 4.11 et 4.12 montrent la morphologie des nanofibres avant et après recouvrement avec du chitosane.

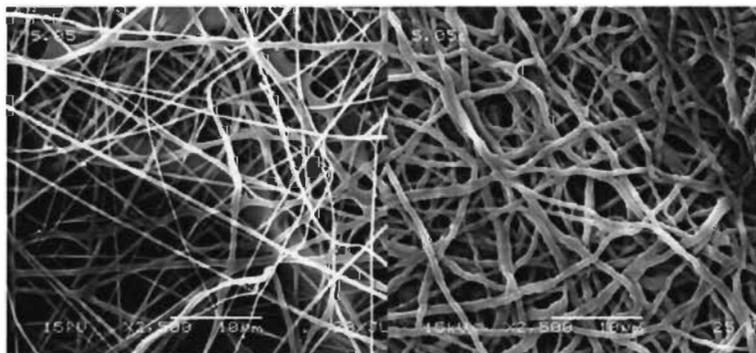


Figure 4.9 Membrane de nanofibres de PVA/PAA avant (a) et après (b) recouvrement de CS

Le recouvrement des nanofibres de PVA/PAA par du chitosane s'est avéré concluant. En effet, on peut observer sur la Figure 4.9 (a) que la surface des nanofibres est bien différente de celles illustrées à la Figure 4.9 (b). La taille des nanofibres a également augmenté, passant de 380 nm à 650 nm. Ce résultat de recouvrement est confirmé par ceux obtenus par Kang, qui avait également utilisé cette technique pour des nanofibres de PVA [48].

4.7 Test d'adsorption de la membrane PVA/PAA recouverte de chitosane

La concentration en cuivre a été variée de 50 à 400 ppm. La concentration en adsorbant a été maintenue à 1 g/L. La période de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat fut de 24 heures. La Figure 4.10 nous indique que l'échantillon de nanofibres recouvert par du chitosane montre une capacité d'adsorption bien supérieure à la résine témoin.

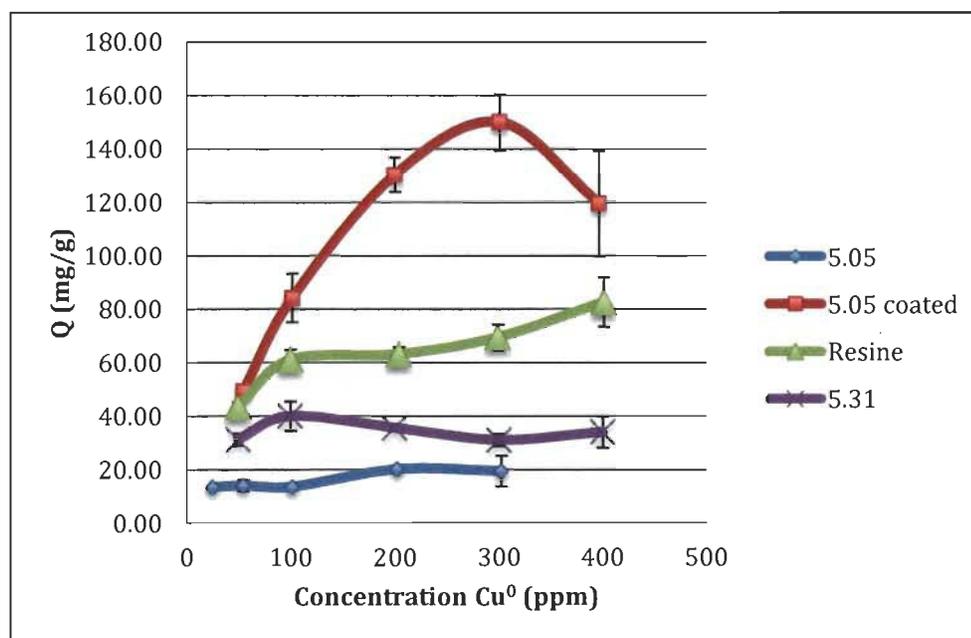


Figure 4.10 Comparaison de la capacité d'adsorption du cuivre pour la membrane recouverte de chitosane avec les autres membranes.

En recouvrant les nanofibres PVA/PAA par du chitosane et en les stabilisant de manière beaucoup moins draconienne que pour les nanofibres CS/PVA, nous avons augmenté de façon notable la capacité d'adsorption. Ces résultats confirment

l'hypothèse qu'une quantité supérieure de sites actifs avec recouvrement permet d'adsorber plus d'ions de cuivre. On remarque qu'à 400ppm en cuivre, il y a une diminution de la capacité d'adsorption. On peut supposer que lors de la saturation il y a un phénomène de relargage des ions de cuivre.

Nous avons donc étudié trois types de nanofibres différentes possédant chacune des propriétés propres de diamètre, surface spécifique ou de fonctions chimiques. Ces propriétés sont résumées dans le Tableau 4.5 :

Tableau 4.5 Bilan des caractéristiques des nanofibres produites par électrofilage

Nom de l'échantillon	MT5.31 Préstabilisation	MT5.31 Post stabilisation	MT5.05	MT5.05c
Nature des fibres	CS/PVA (4/6)	CS/PVA (4/6)	PVA/PAA	PVA/PAA (couvert de CS)
Taille des fibres (nm)	231	546	380	650
Surface spécifique (m ² /g)	13,75	34		28
Capacité maximale d'adsorption du cuivre (mg/g)		32,68	21,23	126,58

En analysant les nanofibres MT5.31, on observe que l'adsorption est plus élevée pour des nanofibres plus petites et ayant une surface spécifique plus élevée. On remarque également que le facteur le plus important est le nombre de sites actifs qu'apporte le recouvrement de chitosane, car la capacité d'adsorption maximale en cuivre est multipliée par 4 entre les nanofibres de CS/PVA (MT5.31) et le PVA/PAA recouverte de chitosane (MT5.05c). Ces résultats nous indiquent donc que le nombre de sites actifs influence bien plus l'adsorption que la taille des nanofibres ou la surface spécifique. Une étude de l'influence de la taille des nanofibres recouvertes sur la capacité d'adsorption serait intéressante à effectuer.

4.8 Isothermes d'adsorption

Dans le but d'étudier les aspects fondamentaux de l'adsorption avec les diverses membranes de nanofibres produites, les résultats expérimentaux obtenus ont été utilisés pour déterminer quel modèle théorique permet le mieux de représenter ces résultats. Les modèles de Langmuir et de Freundlich ont donc été utilisés pour ajuster les données expérimentales.

4.8.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est calculé par l'équation 2.1 présentée précédemment. Cet isotherme peut être linéarisé. Sans modification de l'équation on peut tracer la courbe C_e/Q_e en fonction de C_e . La pente correspond à $1/Q_m$. Les valeurs de Q_m et K_L sont calculées et listées dans le Tableau 4.7 [72, 73].

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L} \quad \text{Équation 4.2}$$

Tableau 4.6 Bilan modèle de Langmuir

Adsorbant	$Q_m(\text{mg/g})$	K_L	R^2
Résine	81,3	0,054	0,95
CS/PVA (5.31)	37,9	0,302	0,99
PVA/PAA (5.05)	21,2	0,046	0,93
PVA/PAA couvert (5.05c)	126,6	0,752	0,98

La forme de l'isotherme permet de prédire si l'adsorption est favorable ou non. Cette propriété est exprimée par le facteur R_L aussi appelé facteur de séparation [71] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Équation 4.3}$$

Les valeurs de R_L indiquent si le système est irréversible ($R_L=0$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L=1$), ou non favorable ($R_L > 1$) [71]. Les valeurs de R_L sont présentées dans le Tableau 4.5.

Tableau 4.7 Facteur de séparation des différents adsorbants pour L1:

R _L pour résine		R _L 5.05		R _L 5.05c		R _L 5.31	
C ₀ (ppm)	R _L	C ₀ (ppm)	R _L	C ₀ (ppm)	R _L	C ₀ (ppm)	R _L
0	1	0	1	0	1	0	1
50	0,272	50	0,303	50	0,026	50	0,062
100	0,157	100	0,178	100	0,013	100	0,032
200	0,085	200	0,098	200	0,007	200	0,016
300	0,059	300	0,068	300	0,004	300	0,011
400	0,045	400	0,052	400	0,003	400	0,008

Les valeurs de R_L de tous nos adsorbants semblent indiquer dans tous les cas une adsorption favorable.

4.8.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est déterminé par l'équation 2.2 telle que présentée précédemment. Après linéarisation, on obtient l'équation suivante :

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} * \ln C_e + \ln K_f \quad \text{Équation 4.4}$$

En traçant la courbe ln Q_e en fonction de ln C_e on obtient une pente de 1/n et une ordonnée à l'origine de ln K_f. n étant une constante empirique liée à la valeur de la force de conduite d'adsorption et K_f est une constante indiquant la capacité d'adsorption. Ces résultats que l'on peut retrouver dans le Tableau 4.8, nous indiquent que parmi les adsorbants évalués, seule la résine témoin avec un coefficient de corrélation de 0,91 pourrait être modélisée par l'isotherme de Freundlich. Les R² des autres adsorbants étant bien trop faibles, nous indiquant donc que les adsorbants fabriqués ne correspondant pas à ce modèle. Il ne s'agit pas d'une adsorption sur surface hétérogène et l'adsorption n'est pas multicouche. L'adsorption des nanofibres correspondrait donc mieux au modèle de Langmuir 1 selon les coefficients de corrélation.

Tableau 4.8 Constantes de l'isotherme de Freundlich

Adsorbant	n	K _f	R ²
Résine	7,12	4,63	0,91
CS/PVA (5.31)	22,12	4,33	0,35
PVA/PAA (5.05)	7,46	2,59	0,66
PVA/PAA +cs (5.05c)	3,96	4,81	0,82

4.9 Cinétique d'adsorption

Quelques modèles de cinétique d'adsorption ont également été étudiés pour nos résultats expérimentaux. Le modèle de cinétique d'ordre 1 est représenté par l'équation suivante :

$$\log(Q_{eq} - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad \text{Équation 4.5}$$

En traçant $\log(Q_{eq} - Q_t)$ vs t on obtient les valeurs de K_1 (pente) et de Q_{eq} (ordonnée à l'origine). Dans le Tableau 4.7, les facteurs de vitesse de la résine et de la membrane 5.05c sont présentés. On constate que le coefficient de corrélation est bon dans le cas de la membrane de nanofibres (0,95) comparé à celui de la résine (0,88). En ce qui concerne les constantes de vitesse, on remarque que celle des nanofibres recouvertes est plus élevée que celle de la résine témoin, montrant donc une vitesse d'adsorption plus élevée pour la membrane.

Le modèle de pseudo second ordre est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{(K_2 Q_e^2)} + \frac{t}{Q_e} \quad \text{Équation 4.6}$$

En traçant la courbe $1/Q_t$ vs t , on obtient les valeurs de Q_e (pente) et de K_2 (ordonnée à l'origine). Dans le Tableau 4.7, on peut voir que les coefficients de corrélation pour le modèle pseudo second ordre sont élevés dans tous les cas (0,99). On peut donc considérer que les adsorptions de la résine et de la membrane sont des adsorptions du pseudo second ordre. De plus en comparant les deux constantes de vitesse, on voit que celle de la membrane de nanofibres MT5.05c est plus élevée.

Dans le cas d'une adsorption incorporant une diffusion membranaire on applique l'isotherme de Weber-Morris selon l'équation suivante :

$$q_t = k_i * t^{(0,5)} \quad \text{Équation 4.7}$$

La courbe Q_t en fonction de $t^{0,5}$ nous donne la constante de vitesse k_i des adsorbants utilisés. On observe ainsi un coefficient de corrélation acceptable pour la résine (0,91), mais faible pour les nanofibres (0,88).

Tableau 4.9 Constantes de vitesse et R^2 pour la membrane MT5.05c vs la résine témoin

	Modèle	Constante de vitesse		R^2
MT5.05c	1 ^{er} ordre	$K_1 = 0,025 \text{ min}^{-1}$		0,95
	2 ^e ordre	$K_2 = 0,0016 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$		0,99
	Weber-Morris	$k_i = 3,4 \text{ min}^{0,5}$	$C = 4,01 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$	0,88
Résine	1 ^{er} ordre	$K_1 = 0,015 \text{ min}^{-1}$		0,88
	2 ^e ordre	$K_2 = 0,00045 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$		0,99
	Weber-Morris	$k_i = 2,986 \text{ min}^{0,5}$	$C = 3,858 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$	0,91

En comparant les différents modèles on peut voir que selon les coefficients de corrélation, le modèle pouvant représenter le mieux les deux adsorbants est le modèle de pseudo second ordre avec des $R^2 > 0,99$. D'après Ho et McKay [74] une cinétique de pseudo second ordre est de type chimisorption avec donc formation de liaisons de valence entre les fonctions de surface de la membrane et le cuivre. Les coefficients de corrélation des autres modèles restent inférieurs on peut donc conclure que la chimisorption prédomine dans ce cas. Sachant la nature de la surface de la membrane, ce

résultat peut être considéré comme cohérent. Le recouvrement a permis de créer une multitude de sites actifs à la surface de la membrane de nanofibres. C'est donc la réaction de chélation dont est responsable le chitosane qui se produit à la surface. En comparant les constantes de vitesses de la membrane et celle de la résine, on voit que la membrane de nanofibres adsorbe à une vitesse plus élevée.

4.10 Régénération des membranes de nanofibres

Afin de régénérer les membranes de nanofibres et de pouvoir les réutiliser pour de nouveaux essais d'adsorption, il faut extraire le cuivre présent dans la membrane. Les membranes ont donc été lavées avec une solution d'EDTA à 0,1 M. L'EDTA est connu comme étant un séquestrant très puissant qui permet la complexation d'ions métalliques. L'affinité entre l'EDTA et le cuivre est très forte ce qui nous permet de spéculer une rupture des liaisons CS-Cu et une extraction des ions de la membrane.

Pour la régénération, nous avons simplement placé la membrane 5.05c post adsorption dans une solution d'EDTA à 0,1 M et agité pendant 2 heures à température ambiante. La membrane bleue au départ perd sa couleur graduellement pour devenir blanche, tandis que la solution incolore initialement, devient bleue. Après rinçage de la membrane à l'eau distillée, elle fut réutilisée pour des essais d'adsorption sur une solution de cuivre afin d'estimer sa capacité d'adsorption post lavage à l'EDTA à l'aide de la spectrométrie d'adsorption atomique de flamme. Nous avons effectué ce cycle à quatre reprises. La Figure 4.11 présente la capacité d'adsorption du cuivre en fonction du nombre de cycles de lavage de la membrane. Les résultats montrent que malgré une certaine réduction de la concentration en cuivre, on observe une nette diminution de la capacité d'adsorption de la membrane dès le 2^e cycle. Le premier cycle représentant les valeurs de Q_m après une première adsorption. Les valeurs de Q_m sont mêmes inférieures à celles de la membrane sans « coating » de chitosane. Deux hypothèses sont proposées :

- Le lavage à l'EDTA n'enlève pas suffisamment de cuivre de la membrane, donc ne libère pas assez de sites actifs pour permettre d'autres adsorptions.

- L'EDTA, en plus d'enlever le cuivre, enlève également le chitosane en surface de la membrane PVA/PAA.

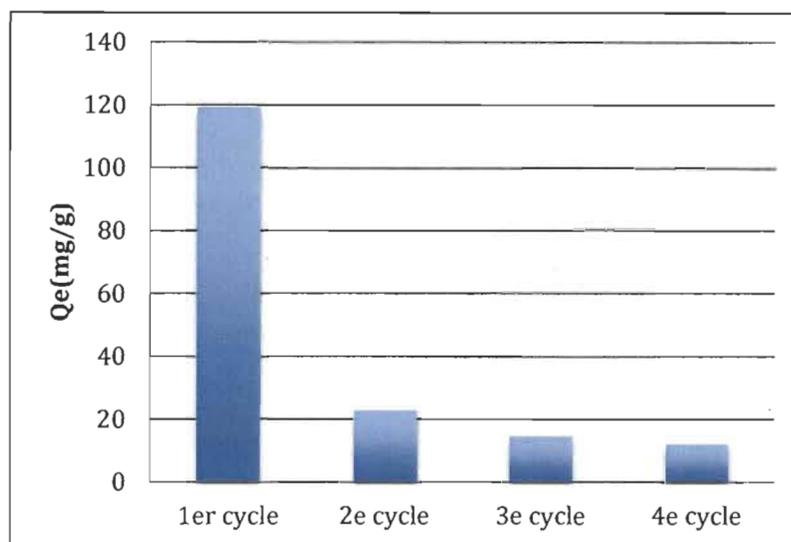


Figure 4.11 Capacité d'adsorption après 4 cycles de recyclage de la membrane

Afin vérifier ces hypothèses, nous avons analysé par IR, la membrane avant et après lavage, mais comme observée sur la figure 4.15, les spectres ne permettent pas de démontrer l'une ou l'autre des hypothèses. Un dosage à l'azote aurait sans doute été plus efficace afin de déterminer ou non la perte de sites amines actifs dans la membrane.

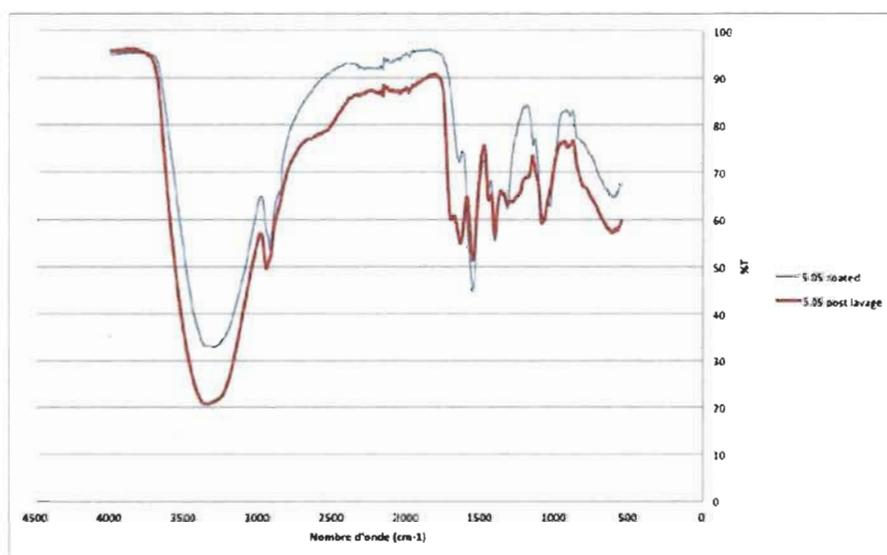


Figure 4.12 Spectres infrarouge avant et après lavage à l'EDTA

Afin de valider une des deux hypothèses, il faudrait déterminer la quantité de cuivre dans l'EDTA après lavage. Mais ni l'ICP, ni la spectrométrie UV ne nous ont permis de le faire.

4.11 Capacité d'adsorption des membranes de nanofibres en présence d'un mélange d'ions métalliques

Nous avons voulu étudier la capacité d'adsorption de la membrane de nanofibres de PVA/PAA couverte de chitosane en présence d'une solution contenant plusieurs ions métalliques : le fer, le cuivre et le magnésium afin d'estimer les possibles interactions des différents ions pour les sites d'adsorption. Pour cela nous avons préparé une solution de contaminant (Fe^{2+} 50 ppm, Cu^{2+} 50 ppm, Mg^{2+} 25 ppm) et avons ajouté la membrane ou la résine à un dosage de 1 g/L.

La Figure 4.13 montre que dans le cas du fer et du cuivre la membrane a presque enlevé la totalité des ions. Pour le magnésium, seulement la moitié a été adsorbée. Les résultats obtenus par la membrane dans le cas d'un mélange surpassent ceux de la résine la référence. En effet, environ la moitié de la quantité des ions a été adsorbée. Dans tous les cas, la membrane est plus efficace que la résine. Cette figure montre que même dans le cas d'un mélange, la membrane adsorbe efficacement les ions métalliques. Cependant, cette adsorption est sélective, on observe une affinité moindre pour le magnésium.

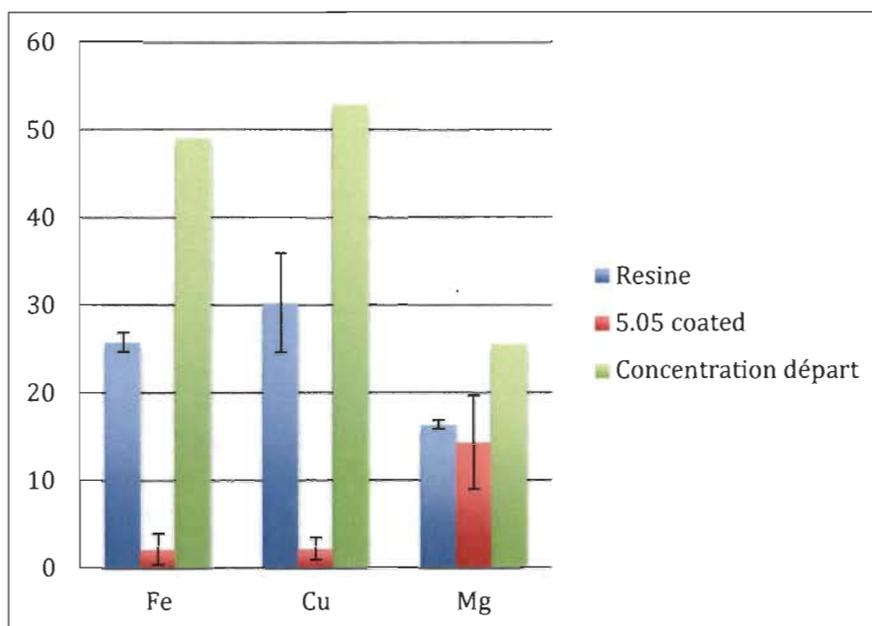


Figure 4.13 Effet du mélange d'ions métalliques sur la capacité d'adsorption de la membrane de nanofibres et de la résine témoin.

Chapitre 5 - Conclusions

L'objectif principal de ce projet fut l'étude du pouvoir adsorbant sur le cuivre de différentes nanofibres produites par électrofilage. La première partie de ce projet était donc la création de ces différentes membranes de nanofibres. Le plan de criblage nous a montré que le poids moléculaire du chitosane est le paramètre le plus important en matière d'électrofilage. Le chitosane à poids moléculaire moyen n'a en effet pas pu être électrofilé causé par l'extrême viscosité de la solution obtenue. De plus, la concentration en polymère influence également grandement dans ce type de technique, car en jouant avec par exemple la concentration en PVA dans le mélange CS/PVA on a pu obtenir des nanofibres de bien meilleure qualité.

Néanmoins, cette membrane de nanofibres, bien qu'étant de bonne qualité, n'était pas stable en milieu aqueux dû à la solubilité du PVA et du sel d'acide dans l'eau. Sachant que cette membrane est destinée à un traitement d'eau, cette instabilité est hautement problématique. Le traitement en deux étapes de stabilisation s'est avéré efficace. En effet les nanofibres pouvaient demeurer en milieu aqueux pendant plus de 48 heures sans être altérées. Cependant, la stabilisation a augmenté le diamètre des nanofibres de 231 nm à 546 nm. Cette hausse du diamètre s'est accompagnée d'une augmentation de la surface spécifique avec la création d'une surface plus poreuse.

Une fois stabilisée, nous avons pu observer que la membrane permettait d'enlever du cuivre d'une solution contaminée, mais que sa capacité d'adsorption demeurait bien en dessous de celle de la résine échangeuse d'ion (témoin). Afin de comparer l'action du chitosane présent dans la membrane, nous avons essayé un autre type de polymère également séquestrant métallique : l'acide polyacrylique. Il s'est avéré qu'avec un diamètre moins élevé (380 nm contre 546 nm) et une surface spécifique non mesurable, la capacité d'adsorption du mélange de polymère PAA/PVA était inférieure à celle du mélange CS/PVA. Cela prouvant donc l'efficacité d'adsorption supérieure du chitosane face au cuivre.

Afin d'améliorer les résultats, nous avons fait appel à la technique de recouvrement, qui comme son nom l'indique permet de recouvrir les nanofibres de chitosane afin d'augmenter le nombre de sites actifs de celle-ci. L'analyse MEB de la membrane de PAA/PVA recouverte de chitosane a montré un changement de morphologie de celle-ci avec notamment une augmentation du diamètre de 380 nm à 650 nm. De plus, on a pu constater une hausse de la surface spécifique, non mesurable avant recouvrement, jusqu'à 28 mg/g après le recouvrement. Les résultats d'adsorption ont également démontré que la capacité d'adsorption de ces dernières membranes est supérieure (126 mg/g contre 32,7 mg/g) à celle des membranes de CS/PVA même si le diamètre moyen des nanofibres est plus grand et une surface spécifique inférieure à la membrane de CS/PVA. De plus, cette capacité d'adsorption dépassait également celle du témoin (70 mg/g). Nos résultats indiquent donc une activité supérieure du chitosane en recouvrement que le chitosane dans la membrane. Le traitement permettant de rendre les nanofibres insolubles en milieu aqueux pourrait avoir diminué le pouvoir adsorbant du chitosane, ou la quantité de chitosane dans la membrane est faible par rapport au recouvrement. Sachant qu'augmenter la quantité de chitosane dans la membrane rendrait l'électrofilage difficile, le recouvrement serait la solution la plus pertinente. De plus selon le contaminant visé, il est possible de changer de polymère pour en choisir un possédant plus d'affinité pour ce contaminant spécifique. En ce qui concerne les isothermes modèles comparées, nous avons vu que celui qui représentait le mieux nos résultats était l'isotherme de Langmuir. Celui-ci étant la modélisation d'une adsorption monocouche sur surface homogène. Une fois le site actif utilisé, il ne peut plus s'y produire de l'adsorption. En ce qui concerne la cinétique, nous avons trouvé que, quel que soit le modèle utilisé, la membrane couverte de chitosane adsorbait à une vitesse supérieure à la résine. Le modèle correspondant le mieux à l'adsorption sur nanofibres fut le pseudo second ordre qui représente en général des réactions de chimisorption.

Il serait également intéressant d'étudier la capacité d'adsorption d'une membrane recouverte, mais possédant un diamètre supérieur ou inférieur, afin de conclure l'influence d'un tel paramètre sur l'adsorption. De même pour la surface spécifique.

La membrane recouverte s'est montrée efficace également dans le cas d'une solution contenant plusieurs métaux : Fe, Cu et Mg. On a pu observer une certaine sélectivité notamment pour le cuivre et le fer (>95 % adsorbé contre 50 % pour le Mg). Cela nous conforte dans l'idée qu'il faudra changer de polymère de recouvrement selon le contaminant visé, mais le chitosane reste tout de même très efficace pour l'élimination de métaux comme le fer ou le cuivre.

Le recyclage de la membrane recouverte a été essayé, mais il s'est avéré qu'après un lavage à l'EDTA 0,1M, le pouvoir adsorbant diminuait drastiquement. On passe en effet de 120 mg/g à 20 mg/g, rappelant les valeurs de capacité d'adsorption sans recouvrement. L'hypothèse selon laquelle le lavage, en plus d'enlever le cuivre, enlevait également le recouvrement. Cette supposition n'a cependant pas pu être vérifiée ni par analyse de la solution d'EDTA post lavage, ni par une analyse IR. Un autre agent de lavage devrait donc être testé.

Bibliographie

1. Statistique Canada, *L'activité humaine et l'environnement*, 2011.
2. Table ronde nationale sur l'environnement et l'économie, *Courant de changement : la pérennité de l'eau et des secteurs des ressources naturelles du Canada*. 2010.
3. Table ronde nationale sur l'environnement et l'économie, *Cap sur l'eau : L'utilisation durable de l'eau par les secteurs des ressources naturelles du Canada*. 2011.
4. Environnement Canada, *Menaces pour la disponibilité de l'eau au Canada*, 2004: Burlington, Ontario. p. 148.
5. Environnement Canada, *Rapport 2011 sur la tarification municipale de l'eau* 2011. p. 26.
6. William, J., Cosgrove and R. Frank, Rijsberman, *L'eau : L'affaire de tout le monde*. World Water Vision, 2000.
7. Statistique Canada, *Utilisations industriel de l'eau*, 2009.
8. Robin, C. and K. Jannet, *The Water Atlas* 2004, New York: New Press. 39.
9. Ministère du Développement durable de l'Environnement et des Parcs, *Bilan annuel de conformité environnementale, Secteur des pâtes et papiers*, 2009.
10. Larocque, R. and Forest Products Association of Canada (FPAC), *Webinar-Upcoming Water Initiatives impacting the Forestry sector*. 2011.
11. Ministère du Développement durable, d.l.E.e.d.P., *Évaluation des rejets d'eaux usées des usines de pâtes et papier du Québec en fonction du milieu récepteur*, 2010.
12. Observatoire du Saint-Laurent. *Thermosalinographes en route* 2013; Available from: <http://ogsl.ca/fr/obs/donnees.html>.
13. Zippel, F., *Water management in paper mills* 2001, Heidenheim.
14. Jour, P., E. Wachterberg, and S. Wallin, *The Generation, Identification and Treatability of COD from CTMP Production*, in *TAPPI Pulping Conference Proceedings* 1992. p. 1161-1166.
15. Sithole, B.B. and L. Allen, *The effects of wood extractives on system closure*, in *TAPPSA Conference 2000: Durban, Afrique du Sud*.

16. Helble, A., Möbius, C. H., *Concepts for closing the water cycles in paper mills to meet BAT standards*. Berlin World Water Congress, 2001.
17. Brown, D.G. and J. Abbot, *Effects of Metal Ions and Stabilisers on Peroxide Decomposition During Bleaching*. Journal of Wood Chemistry and Technology, 1995. **15**(1): p. 85-111.
18. Thompson, G., et al., *The treatment of pulp and paper mill effluent: A review*. Bioresource Technology, 2001. **77**(3): p. 275-286.
19. Miranda, R., et al., *Separation of Contaminants from Deinking Process Water by Dissolved Air Flotation: Effect of Flocculant Charge Density*. Separation Science and Technology, 2008. **43**(14): p. 3732-3754.
20. Rodrigues, A.C., et al., *Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation, flocculation followed by heterogeneous photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008. **194**(1): p. 1-10.
21. System, D.D.P., *La technologie efficace pour la purification de l'eau : le PolyAluminium Chloride (PAC)*, 2012.
22. Stephenson, R.J. and S.J.B. Duff, *Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent, II. Removal of carbon, colour and turbidity*. Water Research, 1996. **30**(4): p. 781-792.
23. Duan, J. and J. Gregory, *Coagulation by hydrolysing metal salts*. Advances in Colloid and Interface Science, 2003. **100**, **102**(0): p. 475-502.
24. Sevimli, M.F. and H.Z. Sarikaya, *Ozone treatment of textile effluents and dyes: Effect of applied ozone dose, pH and dye concentration*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2002. **77**(7): p. 842-850.
25. Assalin, M.R., M.A. Rosa, and N. Durvön, *Remediation of Kraft Effluent by Ozonation: Effect of Applied Ozone Concentration and Initial pH*. Ozone: Science & Engineering, 2004. **26**(3): p. 317-322.
26. Simstich, B. and H.J. Oeller, *Membrane technology for the future treatment of paper mill effluents: chances and challenges of further system closure*. Water Science & Technology, 2010. **62**(9): p. 2190-2197.
27. Cheng, S., et al., *Characterisation and application of a novel positively charged nanofiltration membrane for the treatment of textile industry wastewaters*. Water Research, 2012. **46**(1): p. 33-42.
28. Oliveira, C.R., C.M. Silva, and A.F. Milanez, *Application of ultrafiltration in the pulp and paper industry: Metals removal and whitewater reuse*, 2007. p. 117-123.

29. Environnement Canada, S.É.-i.t., *Démonstration d'une technique d'ultrafiltration dans le domaine des pâtes et papiers*.
30. Sierka, R.A., H.G. Folster, and J.J. Avenell. *The treatment of whitewaters by adsorption and membrane techniques*. in *TAPPI International Environmental Conference Proceedings*. 1994.
31. Smook, G.A., *Handbook for Pulp & Paper Technologists*. 3e ed2002: Vancouver : Angus Wilde Publications Inc.
32. Elliott, A. and T. Mahmood. *Whitewater (WW) quality and treatment options for closing value added WW loops*. 2007.
33. Jour, P., E. Wackerberg, and S. Wallin, *The Generation, Identification and Treatability of COD from CTMP Production*, in *TAPPI Pulping Conference Proceedings*1992. p. 1161-1166
34. Pokhrel, D. and T. Viraraghavan, *Treatment of pulp and paper mill wastewater, A review*. Science of The Total Environment, 2004. **333**(1,À13): p. 37-58.
35. Greiner, A. and J.H. Wendorff, *Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers*. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2007. **46**(30): p. 5670-5703.
36. Deitzel, J.M., et al., *The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles*. *Polymer*, 2001. **42**(1): p. 261-272.
37. Leach, M.K., et al., *Electrospinning fundamentals: Optimizing solution and apparatus parameters*. *Journal of Visualized Experiments*, 2010(47): p. 1-4.
38. Wang, H.-S., G.-D. Fu, and X.-S. Li, *Functional Polymeric Nanofibers from Electrospinning*. *Recent Patents on Nanotechnology*, 2009. **3**(1): p. 21-31.
39. Li, D. and Y. Xia, *Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?* *Advanced Materials*, 2004. **16**(14): p. 1151-1170.
40. Bhardwaj, N. and S.C. Kundu, *Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique*. *Biotechnology Advances*, 2010. **28**(3): p. 325-347.
41. Lu, P. and B. Ding, *Applications of Electrospun Fibers*. *Recent Patents on Nanotechnology*, 2008. **2**(3): p. 169-182.
42. Alvarenga, E.S.d., *Characterization and Properties of Chitosan*, in *Biotechnology of Biopolymers*, Prof. Magdy Elnashar, Editor 2011.
43. Rinaudo, M., *Chitin and chitosan: Properties and applications*. *Progress in Polymer Science*, 2006. **31**(7): p. 603-632.

44. Morganti, P., G. Morganti, and A. Morganti, *Transforming nanostructured chitin from crustacean waste into beneficial health products: A must for our society*. Nanotechnology, Science and Applications, 2011. **4**(1): p. 123-129.
45. L'Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer *Chitine et Chitosane*. Bibliomer, 2010.
46. Goy, R.C., D.d. Britto, and O.B.G. Assis, *A review of the antimicrobial activity of chitosan*. Polímeros, 2009. **19**: p. 241-247.
47. Paipitak, K., et al., *Characterization of PVA-Chitosan Nanofibers Prepared by Electrospinning*. Procedia Engineering, 2011. **8**(0): p. 101-105.
48. Kang, Y.O., et al., *Chitosan-coated poly (vinyl alcohol) nanofibers for wound dressings*. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2010. **92**(2): p. 568-576.
49. Ohkawa, K., et al., *Electrospinning of Chitosan*. Macromolecular Rapid Communications, 2004. **25**(18): p. 1600-1605.
50. Geng, X., O.H. Kwon, and J. Jang, *Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution*. Biomaterials, 2005. **26**(27): p. 5427-5432.
51. De Vrieze, S., et al., *Electrospinning of chitosan nanofibrous structures: Feasibility study*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(19): p. 8029-8034.
52. Bin, D., et al., *Electrospinning of chitosan solutions in acetic acid with poly(ethylene oxide)*. Journal of Biomaterials Science -- Polymer Edition, 2004. **15**(6): p. 797-811.
53. Spasova, M., et al., *Preparation of chitosan-containing nanofibres by electrospinning of chitosan/poly(ethylene oxide) blend solutions*. E-Polymers, 2004.
54. Zhang, Y., et al., *Preparation of electrospun chitosan/poly(vinyl alcohol) membranes*. Colloid and Polymer Science, 2007. **285**(8): p. 855-863.
55. Xiao, S., et al., *Fabrication of water-stable electrospun polyacrylic acid-based nanofibrous mats for removal of copper (II) ions in aqueous solution*. Journal of Applied Polymer Science, 2010. **116**(4): p. 2409-2417.
56. Sangsanoh, P. and P. Supaphol, *Stability improvement of electrospun chitosan nanofibrous membranes in neutral or weak basic aqueous solutions*. Biomacromolecules, 2006. **7**(10): p. 2710-2714.
57. Bénard, P. and R. Chahine, *Storage of hydrogen by physisorption on carbon and nanostructured materials*. Scripta Materialia, 2007. **56**(10): p. 803-808.

58. Giles, C.H., D. Smith, and A. Huitson, *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical*. Journal of Colloid and Interface Science, 1974. **47**(3): p. 755-765.
59. Hinz, C., *Description of sorption data with isotherm equations*. Geoderma, 2001. **99**(3-4): p. 225-243.
60. Langmuir, I., *THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM*. Journal of the American Chemical Society, 1918. **40**(9): p. 1361-1403.
61. Qiu, H., et al., *Critical review in adsorption kinetic models*. Journal of Zhejiang University Science A, 2009. **10**(5): p. 716-724.
62. Ulmanu, M., et al., *Removal of Copper and Cadmium Ions from Diluted Aqueous Solutions by Low Cost and Waste Material Adsorbents*. Water, Air, and Soil Pollution, 2003. **142**(1-4): p. 357-373.
63. Andersson, K.I., M. Eriksson, and M. Norgren, *Removal of Lignin from Wastewater Generated by Mechanical Pulping Using Activated Charcoal and Fly Ash: Adsorption Isotherms and Thermodynamics*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011. **50**(13): p. 7722-7732.
64. Kurniawan, T.A., et al., *Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals*. Science of The Total Environment, 2006. **366**(2-3): p. 409-426.
65. Sufnarski, M.D., *The regeneration of granular activated carbon using hydrothermal technology* 1999: University of Texas at Austin.
66. Erdem, E., N. Karapinar, and R. Donat, *The removal of heavy metal cations by natural zeolites*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **280**(2): p. 309-314.
67. Meng, X. and F.S. Xiao, *Green routes for synthesis of zeolites*. Chemical Reviews, 2014. **114**(2): p. 1521-1543.
68. Cañizares, P., Á. Pérez, and R. Camarillo, *Recovery of heavy metals by means of ultrafiltration with water-soluble polymers: calculation of design parameters*. Desalination, 2002. **144**(1-3): p. 279-285.
69. Kriegel, C., et al., *Fabrication, functionalization, and application of electrospun biopolymer nanofibers*. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2008. **48**(8): p. 775-797.
70. Zhang, Y.Z., et al., *Fabrication of porous electrospun nanofibres*. Nanotechnology, 2006. **17**(3): p. 901.

71. Hall, K.R., et al., *Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions*. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 1966. **5**(2): p. 212-223.
72. Ho, Y.-S., *Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear methods*. Polish Journal of Environmental Studies, 2006. **15**(1): p. 81-86.
73. Ho, Y.S., *Selection of optimum sorption isotherm*. Carbon, 2004. **42**(10): p. 2115-2116.
74. Ho, Y.-S. and G. McKay, *The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat*. Water Research, 2000. **34**(3): p. 735-742.