



NANOFIBRES ÉLECTROFILÉES DE CHITOSANE POUR L'ADSORPTION DES MÉTAUX LOURDS DE SOLUTIONS AQUEUSES: ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE ET OPTIMISATION DU POUVOIR ADSORBANT

Ichrak LAKHDHAR

Directeur de thèse: Bruno CHABOT

Codirecteur de thèse: Patrice MANGIN



**CENTRE DE RECHERCHE
SUR LES MATÉRIAUX
RENOUVELABLES**



**CRSNG
NSERC**

Colloque CRMR, 14 MAI 2014

PLAN DE LA PRÉSENTATION



1

INTRODUCTION

2

OBJECTIFS

3

MÉTHODOLOGIE

4

RÉSULTATS ET DISCUSSION

5

CONCLUSIONS ET TRAVAUX FUTURS

INTRODUCTION

✓ Importance de l'eau au Canada

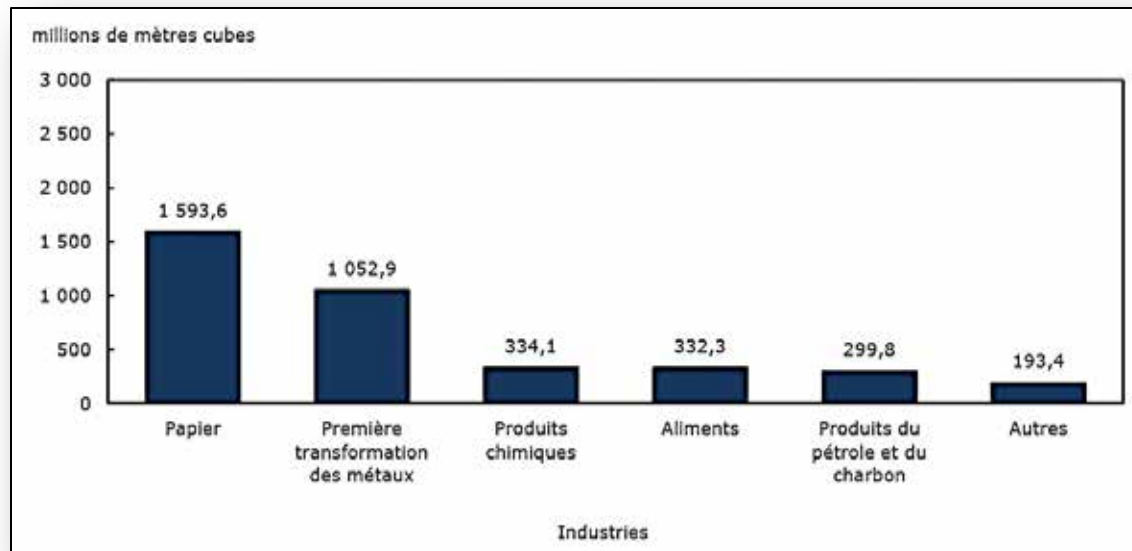
- » Le Canada possède 20% des réserves d'eau douce au monde (7% renouvelable) [1]
- » Deuxième rang mondial, après les États-Unis, avec une consommation moyenne d'environ 1 650 mètres cubes par habitant par année, soit plus du double de la consommation moyenne européenne
- » Secteur industriel est le plus grand consommateur avec un prélèvement de 3 806 millions de mètres cubes d'eau (m³) par an en 2009 [2]

1. Canada. Table ronde nationale sur l'environnement et l'économie (2010). «Courant de changement : la pérennité de l'eau et des secteurs des ressources naturelles du Canada». Ottawa : TRNEE

2. Environnement Canada, «Utilisation industrielle de l'eau, 2009-Mise à jour», No. 16-401-X, Statistiques Canada, Ottawa, Ontario, 92 pages, 2012.

INTRODUCTION

- » L'industrie papetière est classée parmi les cinq industries les plus grandes consommatrices d'eau fraîche avec ^[3]:
 - § Un prélèvement de 41,9 % du prélèvement total
 - § Un rejet d'effluents de 45,2 % de ce total



INTRODUCTION

» Prévisions économiques

- Croissance des secteurs industriels variant de 50 % à 65 % d'ici 2030
- Augmentation de la population canadienne de 25 % d'ici 2050
- Croissance de l'économie canadienne d'environ 55 % d'ici 2030



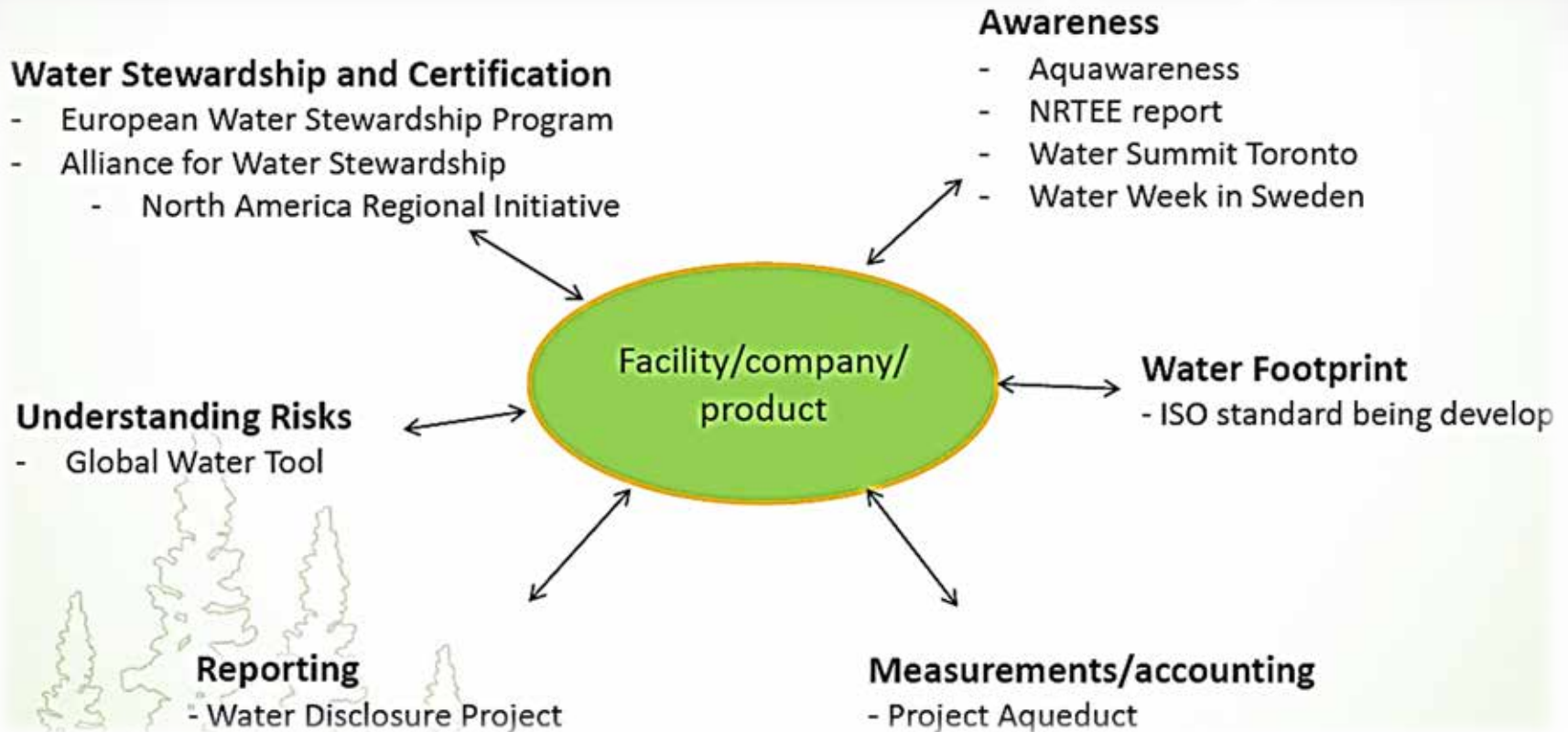
Pression sur les ressources naturelles en eau douce
et sa disponibilité



Canada doit posséder suffisamment d'eau pour soutenir la
croissance économique anticipée tout en assurant la santé de ses
écosystèmes

INTRODUCTION

» Initiatives à l'étude pour la gestion d'eau



INTRODUCTION

» Défis pour l'industrie papetière

**Contrôle plus poussé
des effluents toxiques
générés**

DÉFI 1

**Réduire la consommation
d'eau fraîche requise
pour la production du
papier**

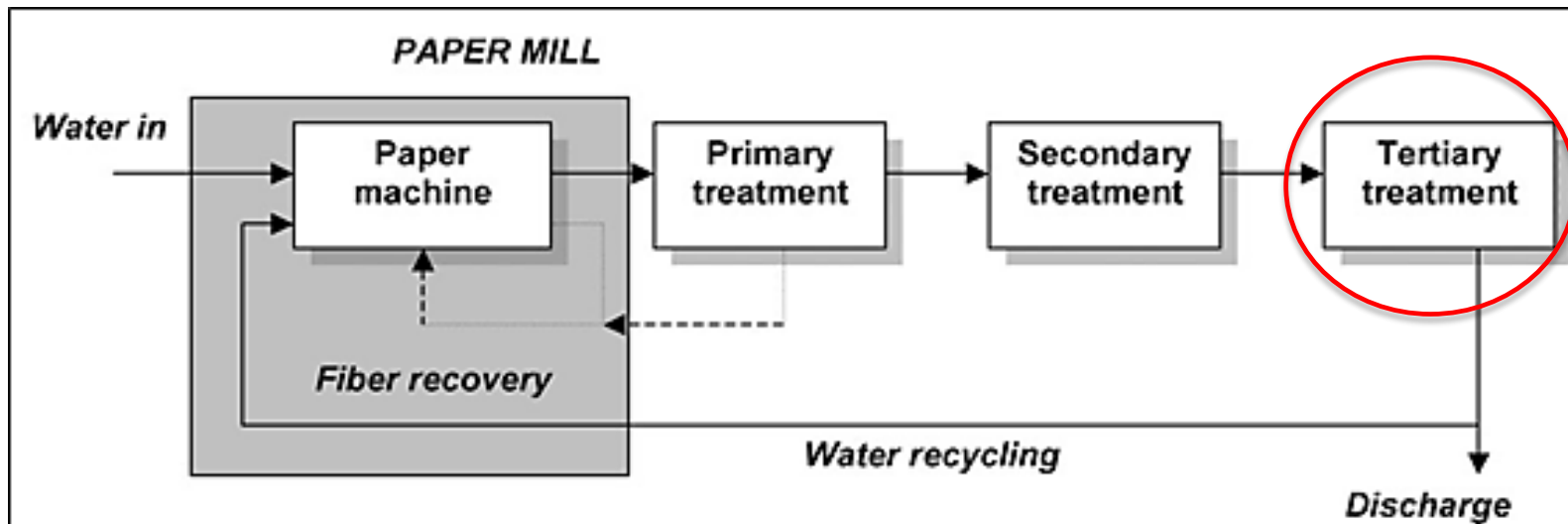
DÉFI 2

DÉFI 3

**Implantation de technologies vertes innovantes
pour favoriser le recyclage et la réutilisation des
eaux de procédés**

INTRODUCTION

- » Épuration de l'effluent du traitement secondaire par adsorption des contaminants sur toile de nanofibres électrofilées
 - Recirculation de l'effluent traité dans l'usine [5]
- » **Traitement tertiaire**



INTRODUCTION



- » **Contaminants persistants dans les effluents générés après traitement secondaire**
 - Lignine
 - Composés phosphorés
 - Composés azotés
 - **Métaux lourds (Fe, Cu, Ni,...)**
 - Autres...

- » **Élimination des contaminants avant recirculation des eaux dans l'usine**
 - Problèmes de corrosion et détérioration du matériel
 - Réduire la qualité finale du papier fabriqué (propriétés optiques)

INTRODUCTION

- **Méthodes de traitements actuellement disponibles:**
 - Filtration par membranes
 - Précipitation chimique
 - Osmose inverse
 - Résines échangeuses d'ions
 - Procédés d'oxydation avancés
-  Technologies onéreuses
- Technologies requièrent un temps de traitement relativement lent
- Propriétés volumétriques faibles
- Problème de colmatage (Cas des membranes)

INTRODUCTION

§ Développement d'une technologie:

§ Plus efficace

§ Plus économique

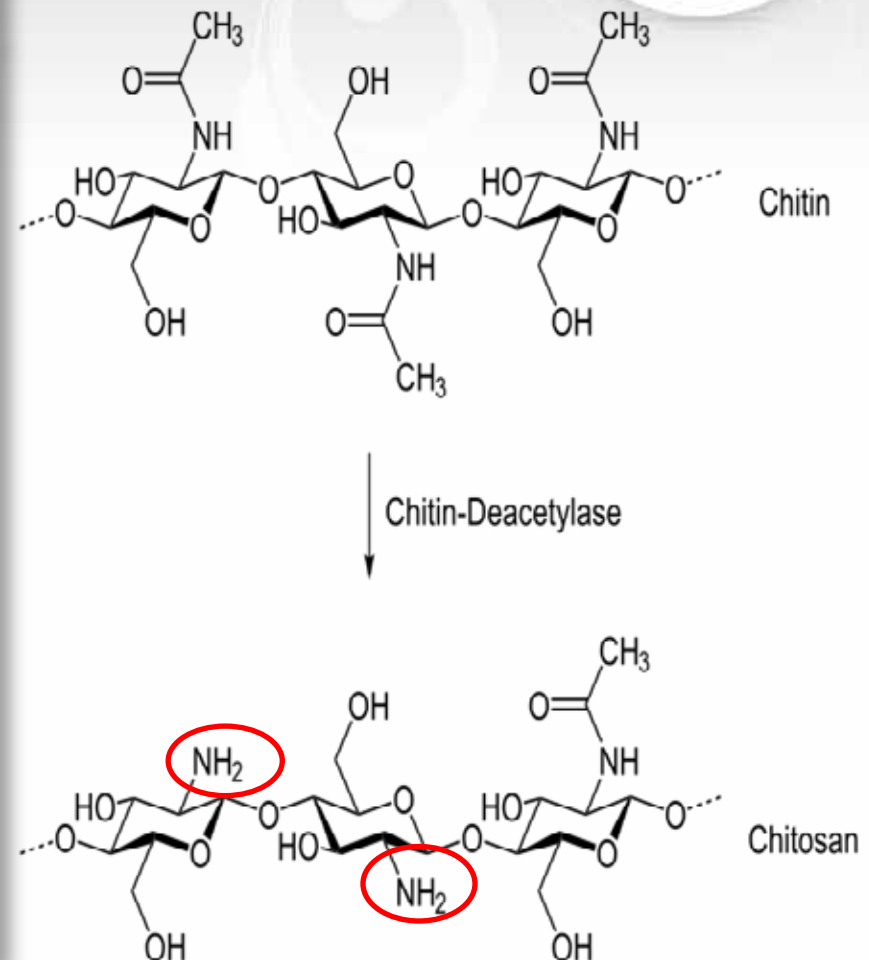
§ Plus adaptée au domaine d'épuration des
eaux

 **Adsorption par des adsorbants à faible coût**

CHITOSANE

Caractéristiques du Chitosane [6]

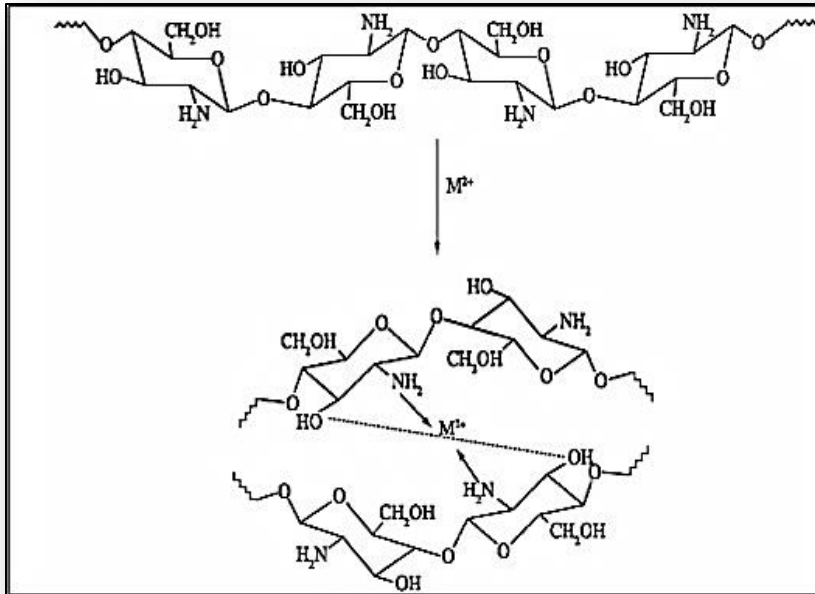
- Dérivé désacétylé de la chitine (carapace crustacé)
- Polymère naturel, abondant, non-toxique
- Polymère biodégradable
- Polymère biocompatible
- Groupements amines à la surface
- Plusieurs applications : FLOCULANT



CHITOSANE

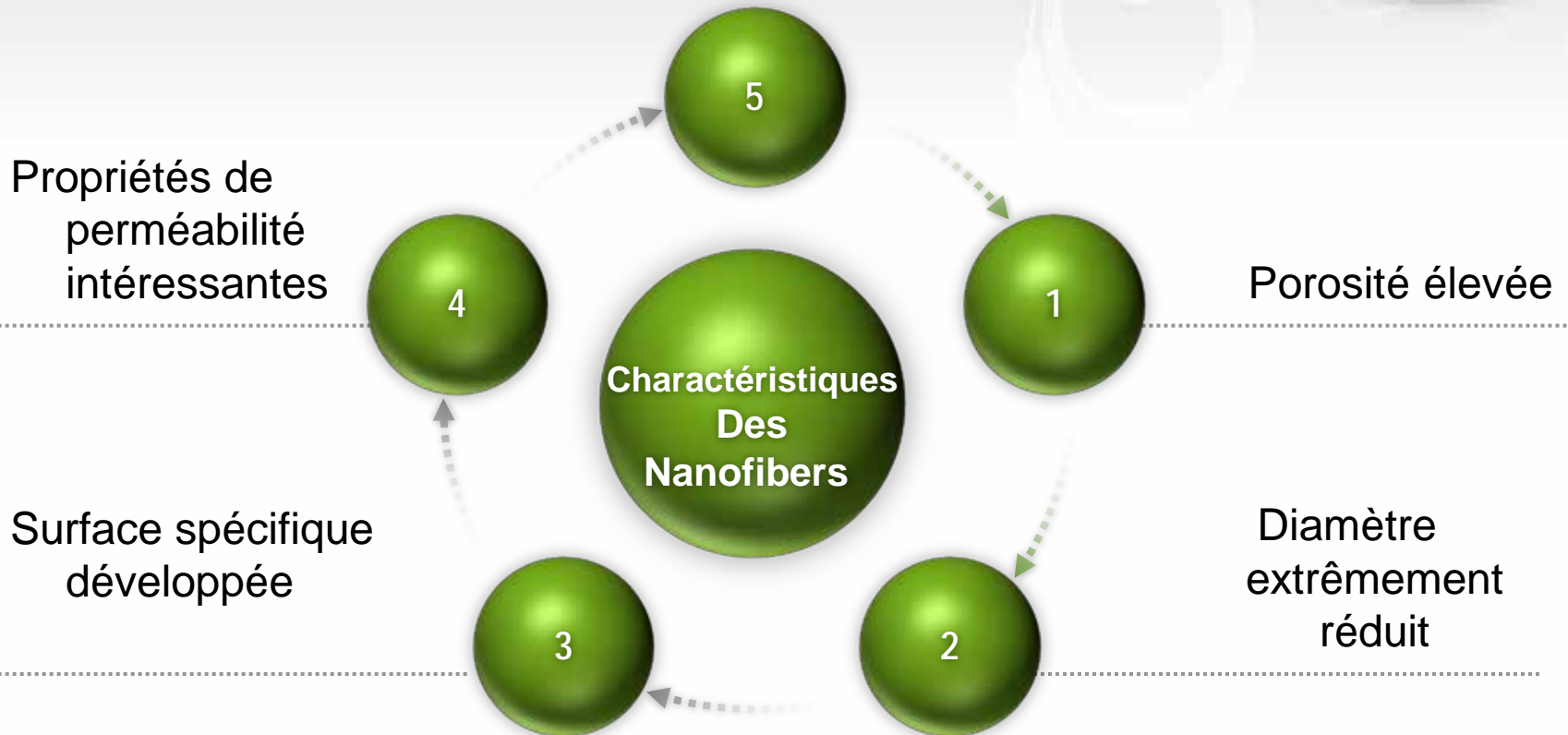
» Propriété intéressante:

- **Processus de chélation:** Pouvoir chélatant des métaux lourds [7]



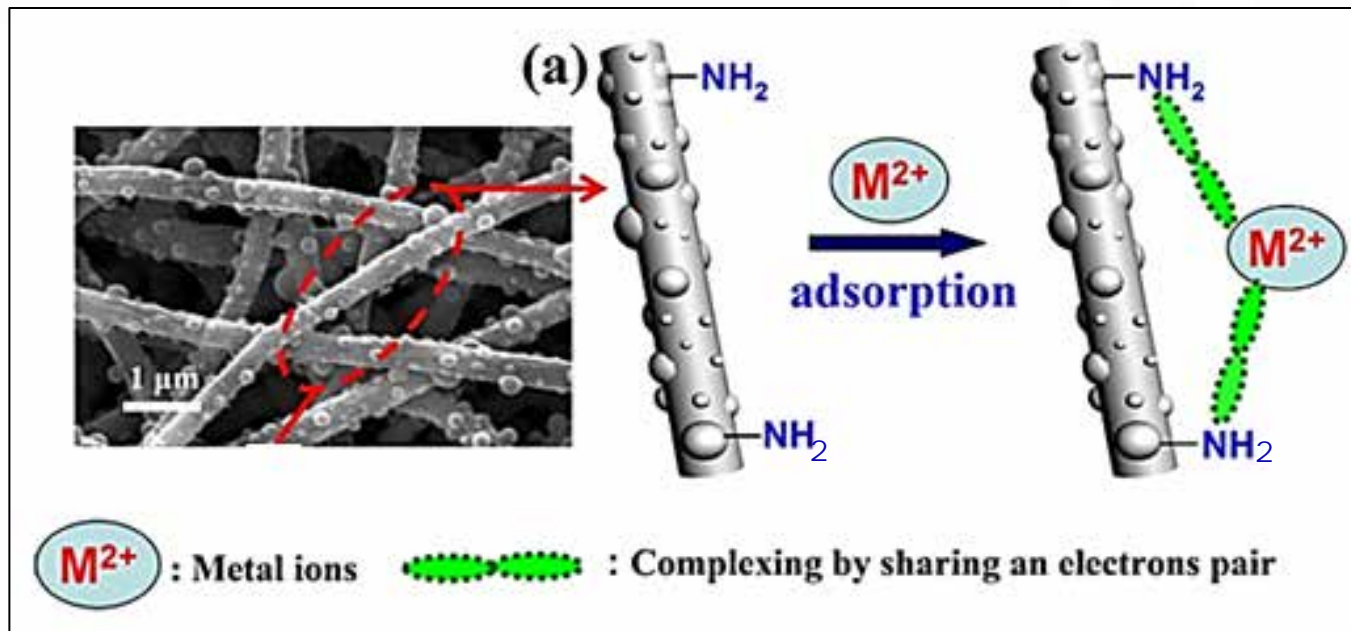
LES NANOFIBRES DE CHITOSANE

Grande capacité de filtration



LES NANOFIBRES

Mécanisme de chélation^[8]:

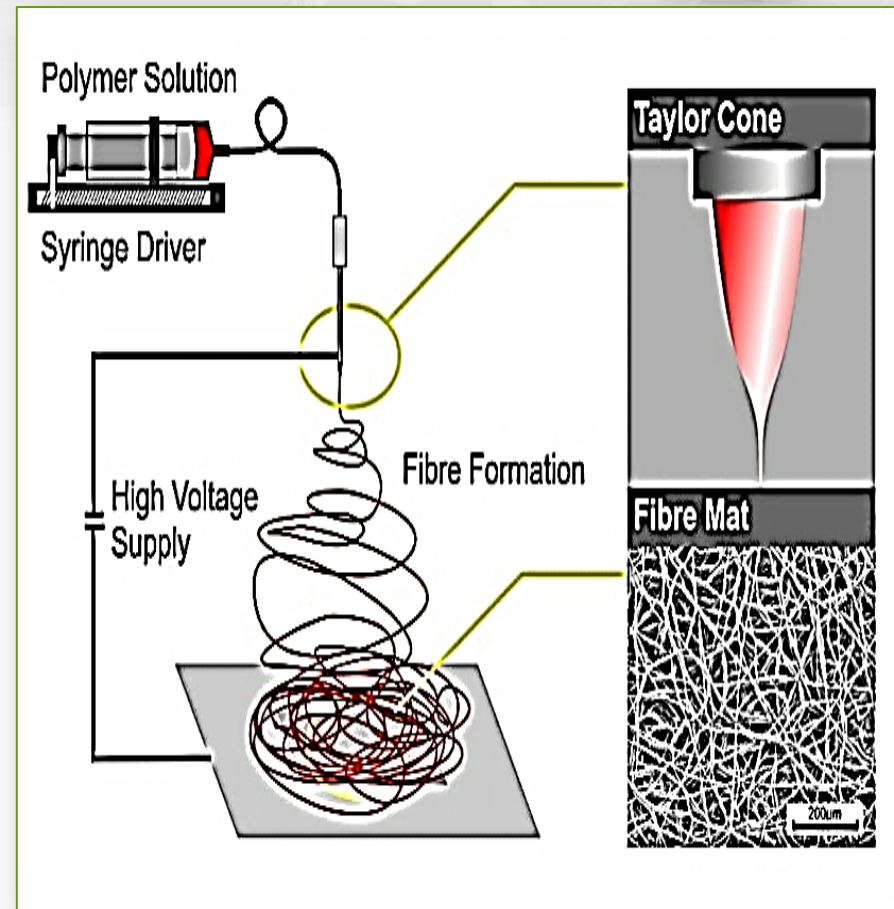


MÉTHODE: « ELECTROSPINNING »

GÉNÉRALITÉ

Méthode Electrospinning:

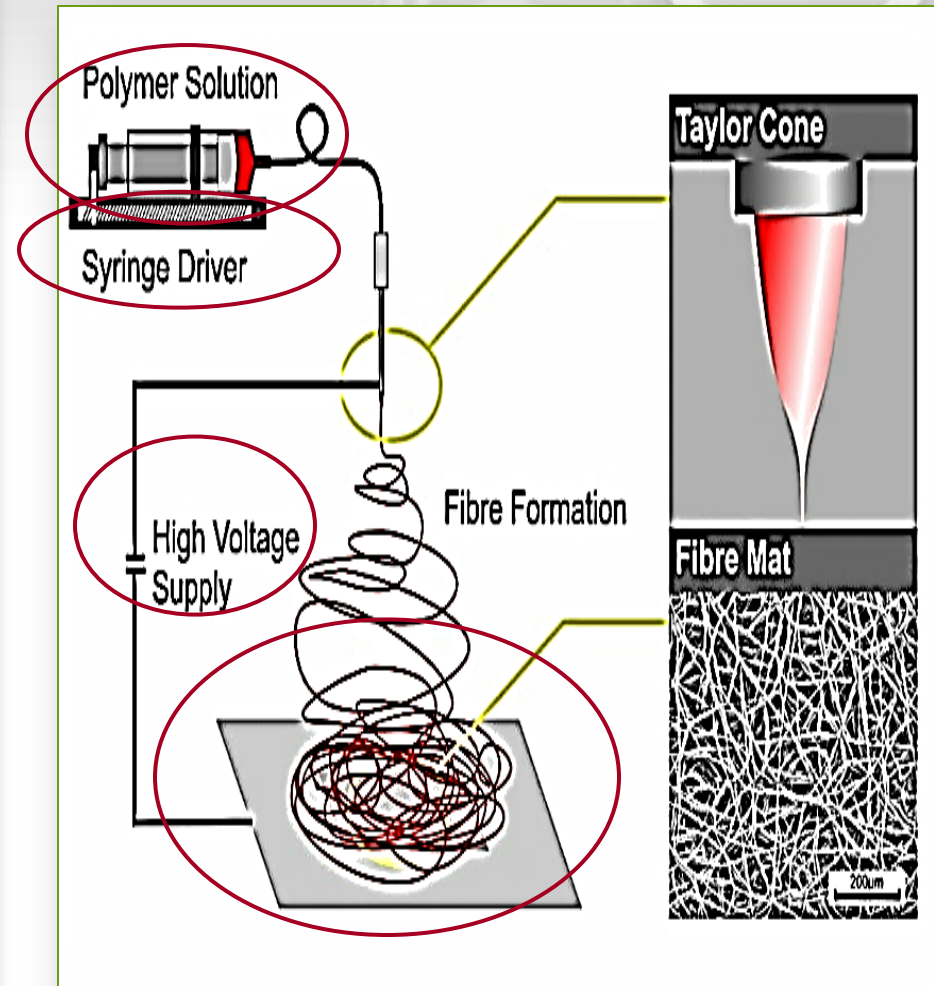
- Facile,
- Pratique,
- Polyvalente,
- flexible pour la préparation de nanofibres hiérarchiques à partir d'une grande variété de polymères solubles ou en fusion,



MÉTHODE: « ELECTROSPINNING »

ÉQUIPEMENT REQUIS^[9]

- Une alimentation électrique à haute tension
- Une filière sous forme d'une seringue avec aiguille métallique, contenant le polymère en solution à électrofiler
- Pompe d'alimentation
- Un collecteur conducteur qui doit être lié à la masse. Il peut être fixe ou mobile



OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

- Développer des nanofibres de chitosane appropriées pour l'adsorption d'ions de cuivre.
- Tester la capacité d'adsorption des nanofibres de chitosane vis-à-vis des ions cuivre en solutions aqueuses: Cinétique d'adsorption.
- Optimiser le pouvoir adsorbant des nanofibres de chitosane : Étude de l'influence des conditions opératoires.

Partie 1:

FABRICATION ET CARACTÉRISATION DES NANOFIBRES DE CHITOSANE PAR ÉLECTROFILAGE

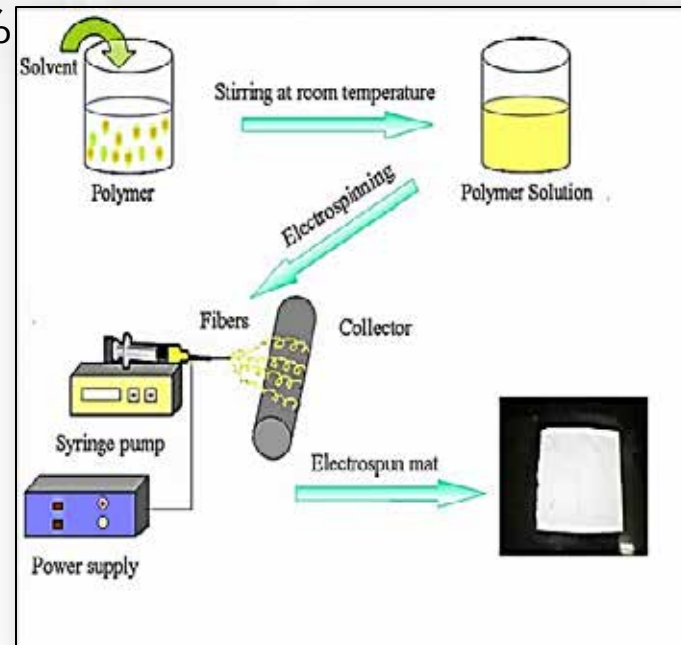
MÉTHODOLOGIE

{ Chitosane: 4%
Acide acétique: 50%
Température ambiante
t= 18-24h

{ Poly Ethylène Oxyde: 4%
Eau distillée
Température ambiante
t= 18-24h



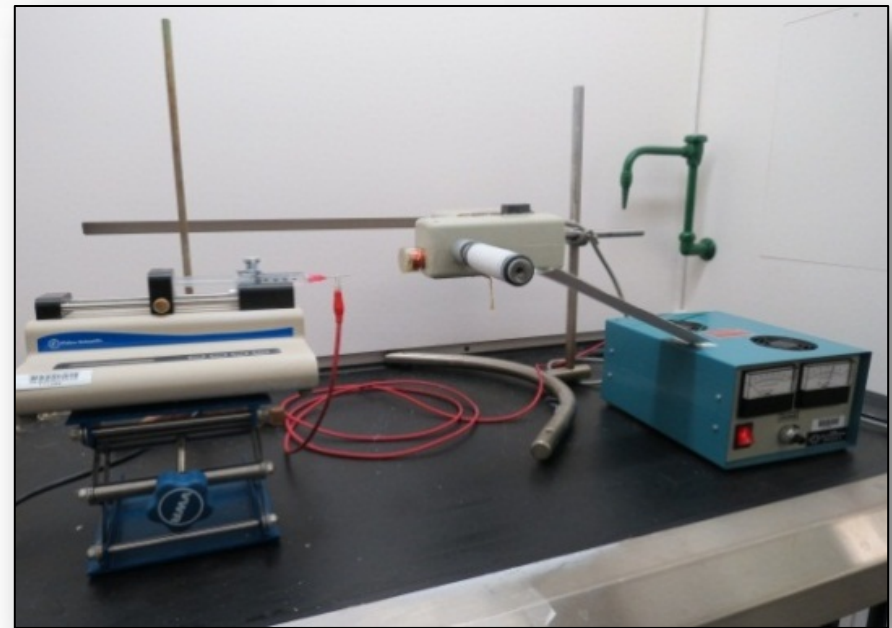
{ Mélange 4%
Rapports de masse : 50/50
Température ambiante
t= 18-24h



MÉTHODOLOGIE

» Paramètres d'électrofilage fixés:

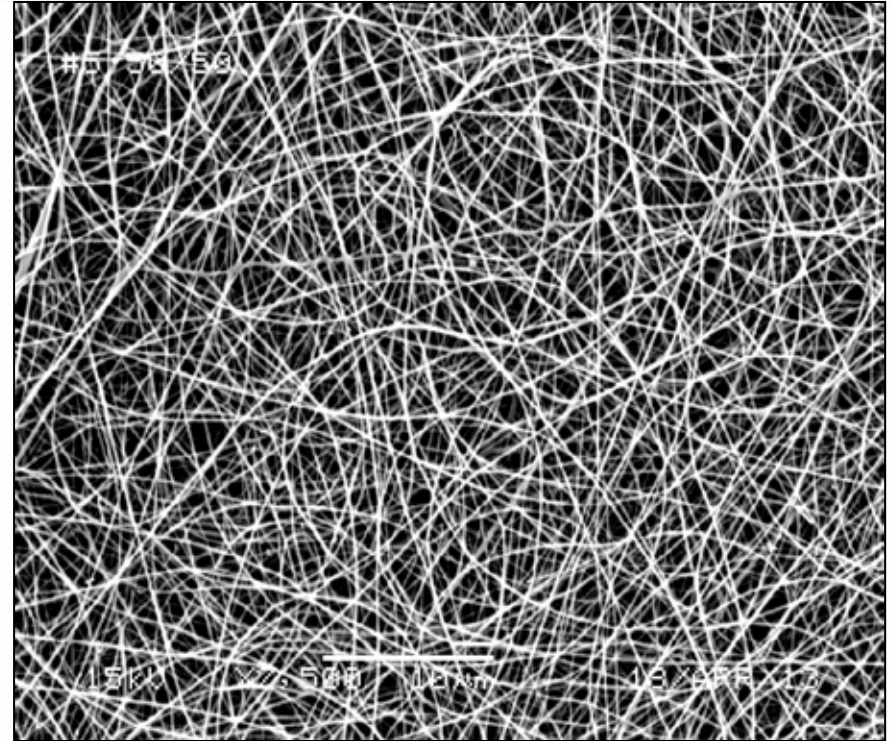
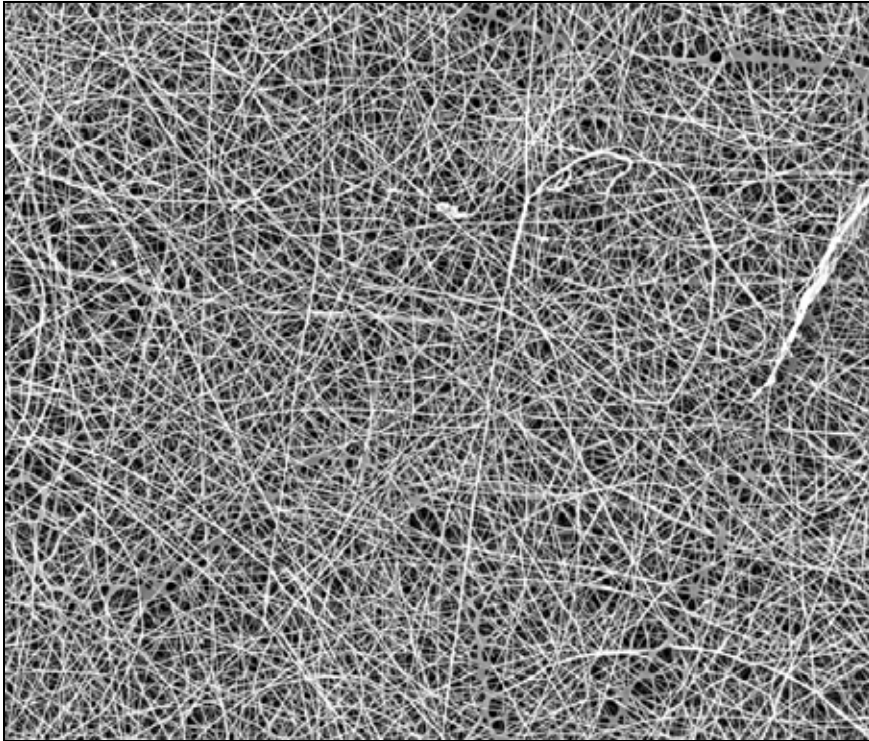
- Voltage: **25 kV**
- Débit: **0,4 mL / h**
- Distance buse-collecteur: **10 cm**
- Diamètre de seringue: **3mm**
- Collecteur: **cylindre**
- Vitesse de rotation: **1500 t/min**





» Stabilité des nanofibres au milieu aqueux: Lavage avec carbonate de sodium (Na_2CO_3).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

- Résultats de Microscopie Électronique à Balayage (MEB)



RÉSULTATS ET DISCUSSION

- Obtenir des nanofibres uniformes, non perlées avec:
 - Diamètre très fin (échelle nanométrique)
 - **Diamètre moyen = 106 nm** (± 12.09)
 - Surface spécifique est développée 
 - Pouvoir adsorbant augmente 

Partie 2:

ÉTUDE CINÉTIQUE

MÉTHODOLOGIE

■ Mode opératoire:

- Masse de adsorbant (nanofibres): 25mg-50mg-75mg
- Sulfate de cuivre hydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$): 100ppm
- Volume de la solution: 50 ml
- Agitation magnétique: 200 t/minutes



MÉTHODOLOGIE

- Calcul de la capacité d'adsorption:

$$q = (C_0 - C_{eq}) \frac{V}{m}$$

- Avec:

C_0 : concentration initiale de cuivre dans la solution (mg/L)

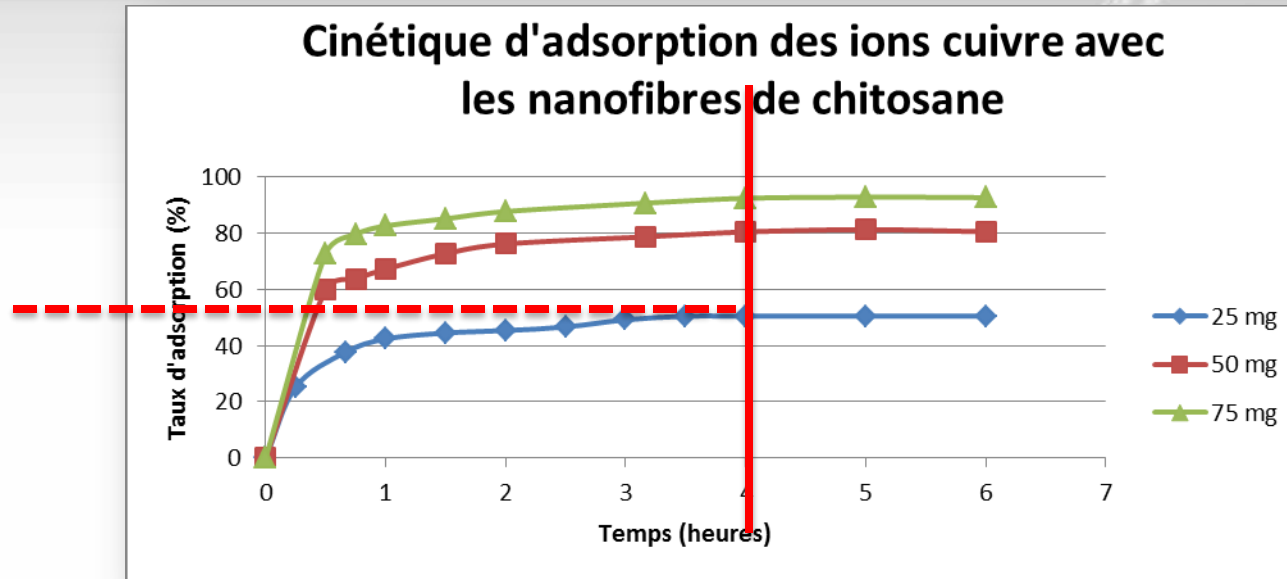
C_{eq} : concentration en équilibre de cuivre dans la solution (mg/L)

V : volume de la solution (L)

m : quantité de nanofibres (mg)



RÉSULTATS ET DISCUSSION

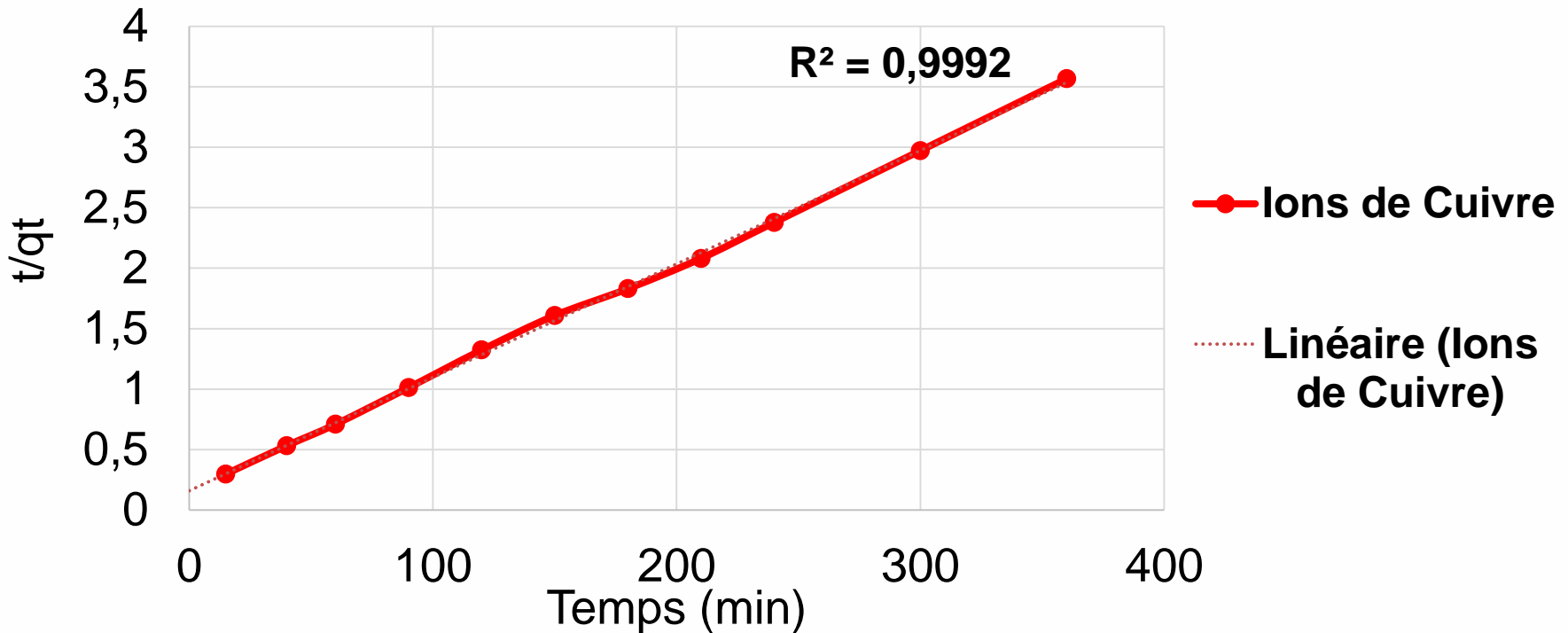


- Temps de contact maximal pour atteindre une saturation des nanofibres est **t=4 heures**.
- Avec, seulement 25mg de nanofibres, un maximum d'adsorption de 50% est atteint pour t = 4h.
- La capacité d'adsorption augmente avec la quantité des nanofibres utilisée.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

- Modèle cinétique:

Modèle cinétique pseudo-second ordre



RÉSULTATS ET DISCUSSION

- Modèle cinétique:

	Modèle cinétique pseudo-premier ordre		
	R^2	k_1	q_e (mg/g)
Ions de Cuivre (Cu II)	0.9278	0.0170	6.160

	Modèle cinétique pseudo-second ordre		
	R^2	k_2	q_e (mg/g)
Ions de Cuivre (Cu II)	0.9992	5.5 10E-4	106.38

RÉSULTATS ET DISCUSSION

- Résultats de la cinétique d'adsorption:
 - Type d'adsorption: **Chemisorption** (adsorption chimique)
 - **Mécanisme de chélation** est dominant dans le cas d'adsorption des ions de Cuivre par les nanofibres de Chitosane.

Partie 3:

OPTIMISATION DU POUVOIR ADSORBANT DES NANOFIBRES OBTENUES

MÉTHODOLOGIE

» Paramètres fixes:

- *Rapport de masse: 50/50*
- *Temps: 4 heures*
- *pH: 5.5*

■ Plan d'expériences: 3 paramètres à 3 niveaux

Paramètre	Niveau
Concentration des ions de cuivre (ppm)	100-200-300
Quantité des nanofibers (mg)	25-50-75
Température (°C)	25-50-75

» Désirabilité:

- Maximiser la capacité d'adsorption des nanofibres
- Minimiser q

MÉTHODOLOGIE

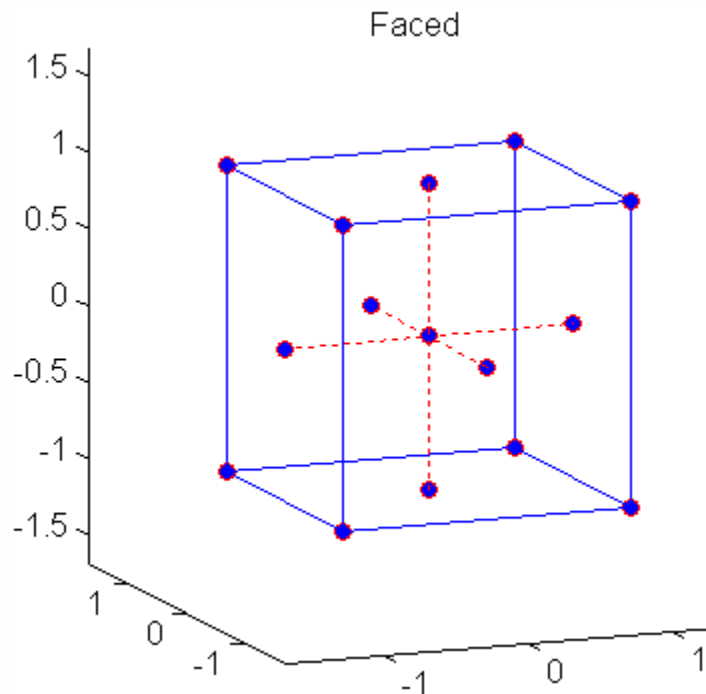
» Plan Composite Faces Centrés (CCF)

- **Choix du modèle:** Un CCF avec un 4 points centraux

$$n = 2^{k-p} + 2k + n_c$$

Avec:

- k: Nombre des paramètres
- p: Constante = 0 pour $k < 5$
- 2^{k-p} : Points du plan factoriel
- $2*k$: Points axiaux
- n_c : Nombre des points centraux



- $2^{k-p} = 8$

- $2*k = 6$

- $n_c = 4$



$n = 18$ essais

MÉTHODOLOGIE

» Table de données obtenue par JMP

Run number	Adsorbent dose (mg)	Copper concentration (ppm)	Temperature (°C)
1	50	200	75
2	75	100	25
3	25	100	75
4	50	200	50
5	50	200	50
6	75	100	75
7	25	300	75
8	50	300	50
9	50	200	50
10	75	300	25
11	75	200	50
12	25	200	50
13	75	300	75
14	50	200	50
15	50	200	25
16	50	100	50
17	25	300	25
18	25	100	25

RÉSULTATS ET DISCUSSION

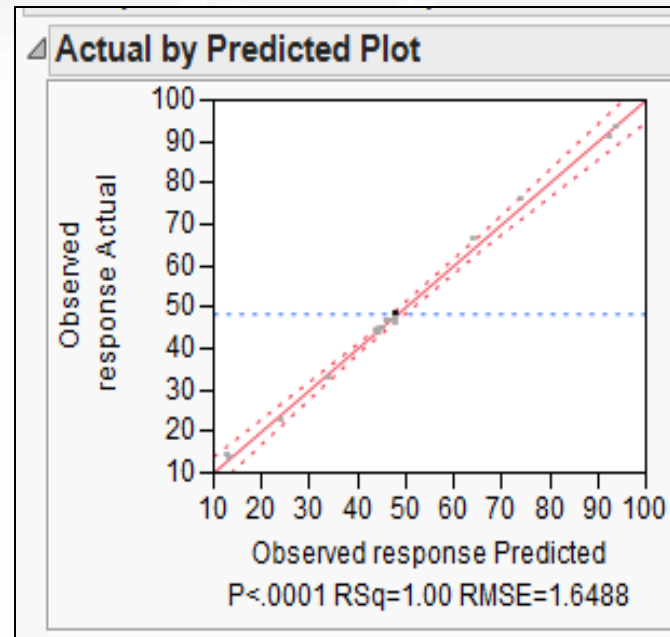
Analyse du modèle choisi:

Summary of Fit

RSquare	0.997368
RSquare Adj	0.994406
Root Mean Square Error	1.648765
Mean of Response	48.31167
Observations (or Sum Wgts)	18

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	9	8239.9674	915.552	336.7948
Error	8	21.7474	2.718	Prob > F
C. Total	17	8261.7149		< .0001*



- **Modèle significatif**
- **R² élevé: 99.74 % de fraction des sommes de carré consommés par le modèle**

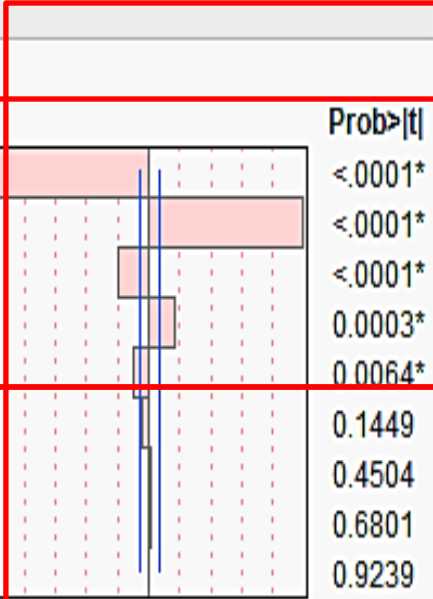
RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les effets les plus significatifs

▷ Effect Tests

△ Sorted Parameter Estimates

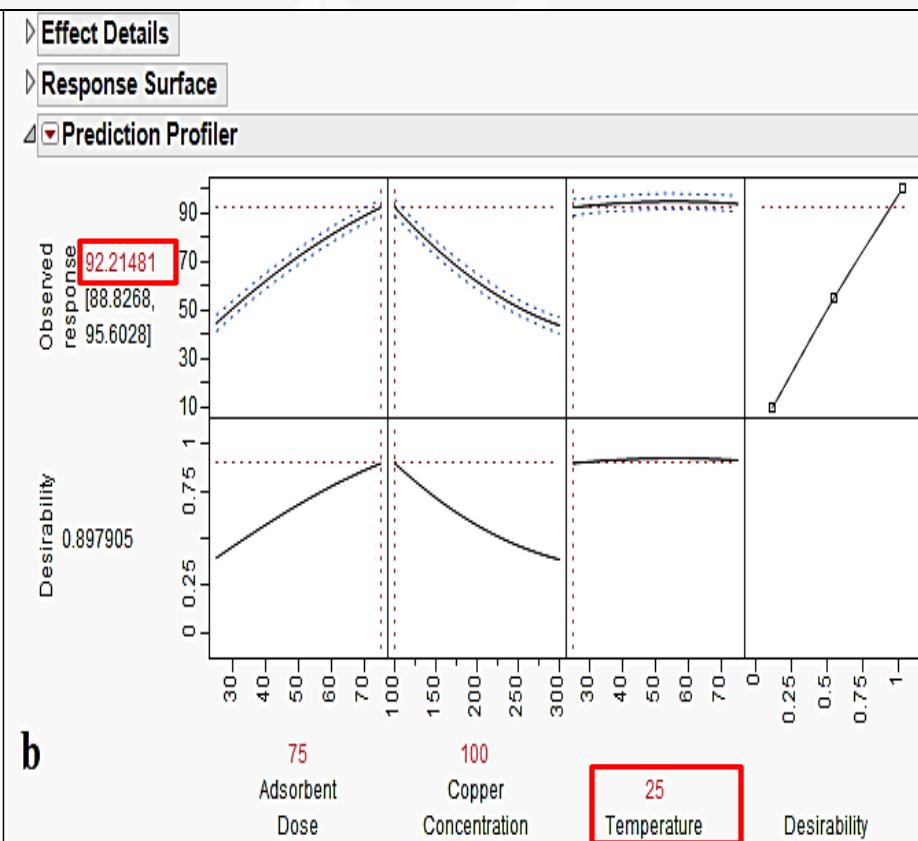
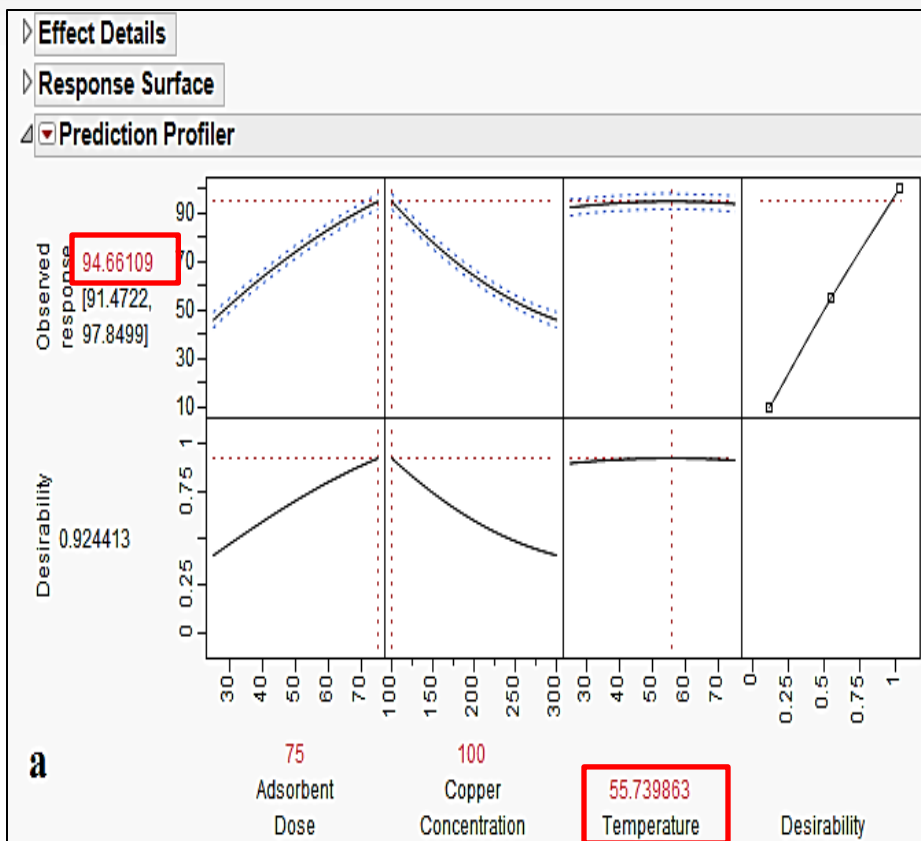
Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Copper Concentration(100,300)	-19.985	0.521385	-38.33	<.0001*
Adsorbent Dose(25,75)	19.964	0.521385	38.29	<.0001*
Adsorbent Dose*Copper Concentration	-4.27	0.582927	-7.33	<.0001*
Copper Concentration*Copper Concentration	6.2420238	1.001613	6.23	0.0003*
Adsorbent Dose*Adsorbent Dose	-3.662976	1.001613	-3.66	0.0064*
Temperature*Temperature	-1.617976	1.001613	-1.62	0.1449
Adsorbent Dose*Temperature	0.4625	0.582927	0.79	0.4504
Temperature(25,75)	0.223	0.521385	0.43	0.6801
Copper Concentration*Temperature	-0.0575	0.582927	-0.10	0.9239



RÉSULTATS ET DISCUSSION

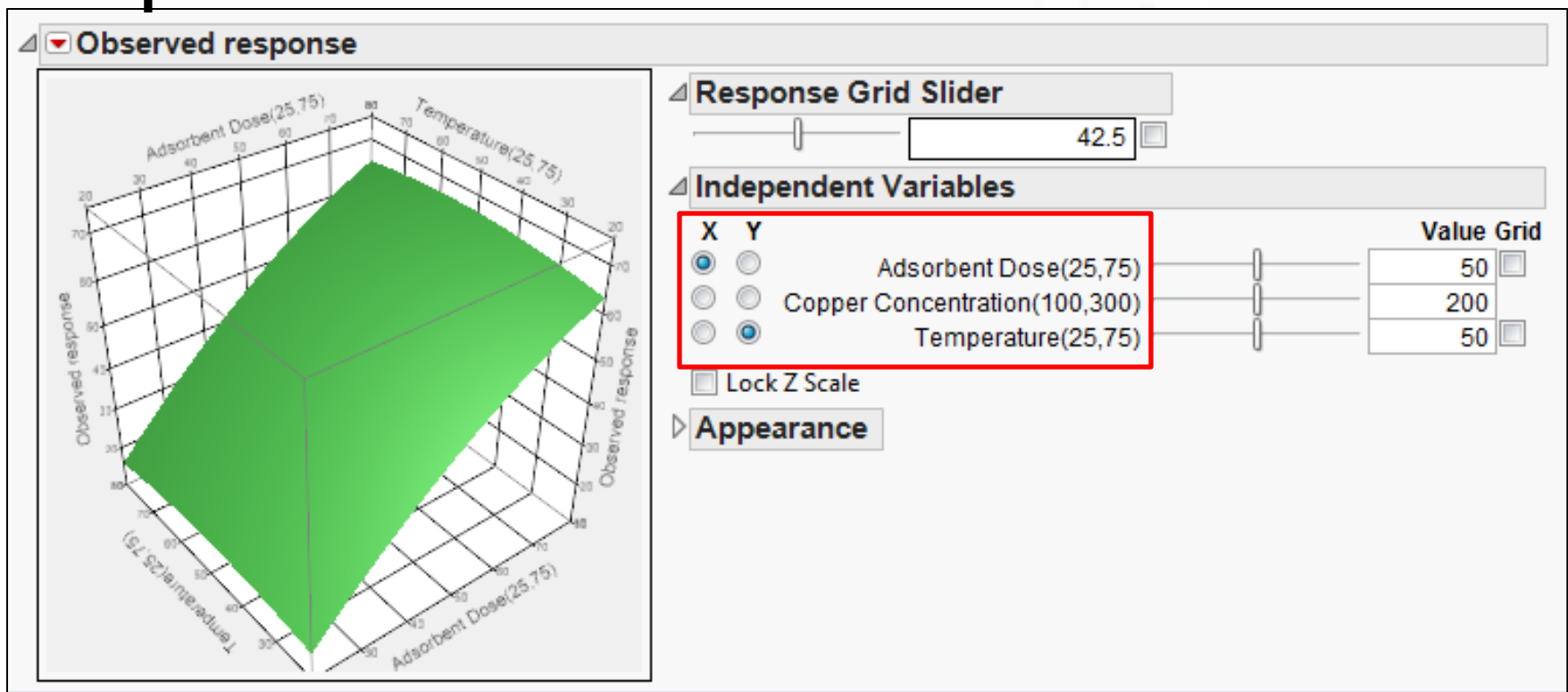


Effet de la température: Profileur de prévision



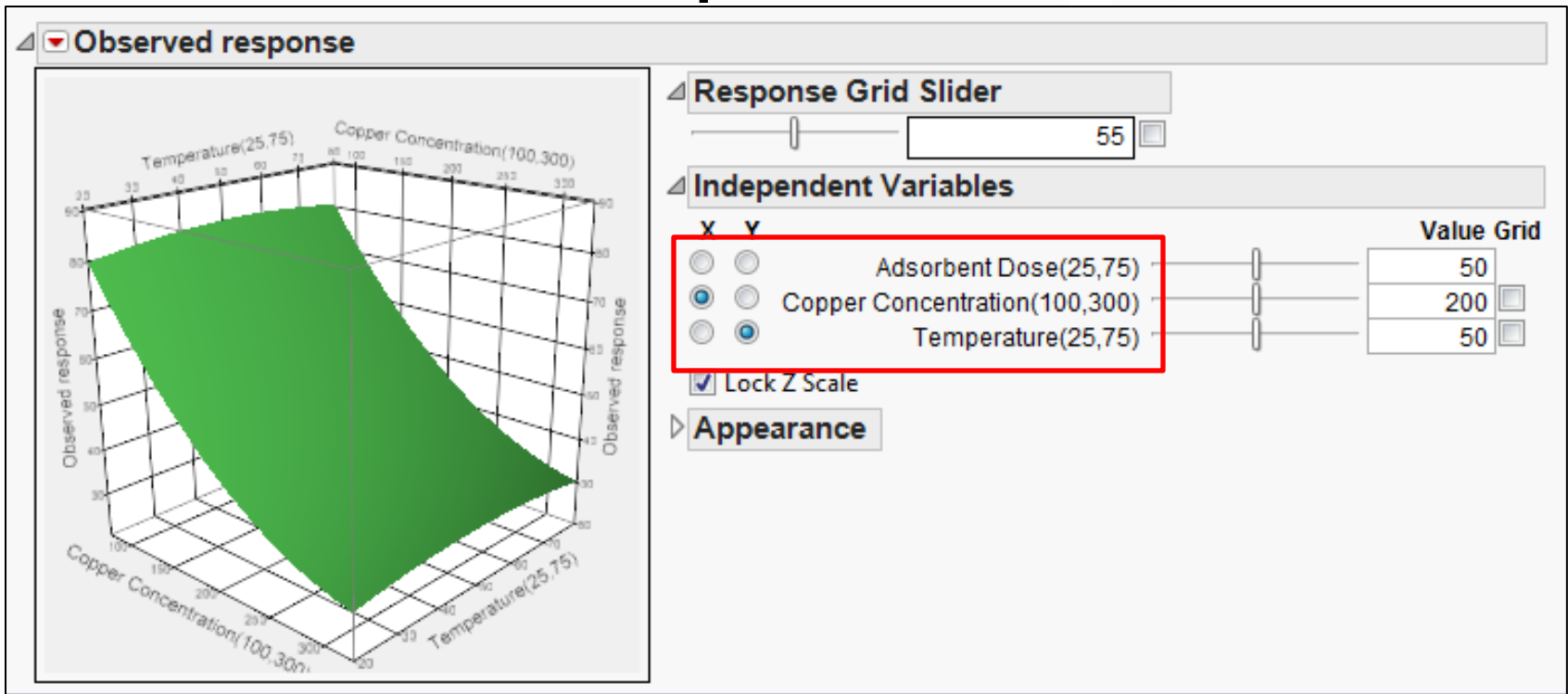
RÉSULTATS ET DISCUSSION

Profileur de surface: Effet de la dose d'adsorbant et la température



RÉSULTATS ET DISCUSSION

Profileur de surface: Effet de la concentration des ions de cuivre et la température



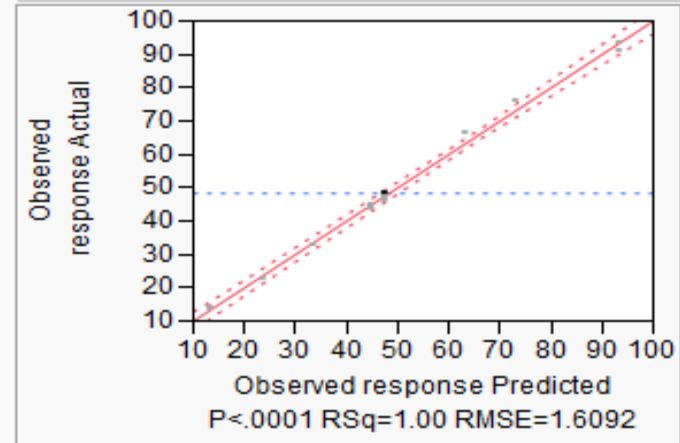
RÉSULTATS ET DISCUSSION

ANALYSE DU MODÈLE ÉPURÉ

Modèle et R^2 :

- **Modèle significatif**
- **R^2 élevé: 99.62% de fraction des sommes de carré consommés par le modèle**

Actual by Predicted Plot



Summary of Fit

RSquare	0.996239
RSquare Adj	0.994671
Root Mean Square Error	1.609242
Mean of Response	48.31167
Observations (or Sum Wgts)	18

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	5	8230.6389	1646.13	635.6539
Error	12	31.0759	2.59	Prob > F
C. Total	17	8261.7149		<.0001*

RÉSULTATS ET DISCUSSION

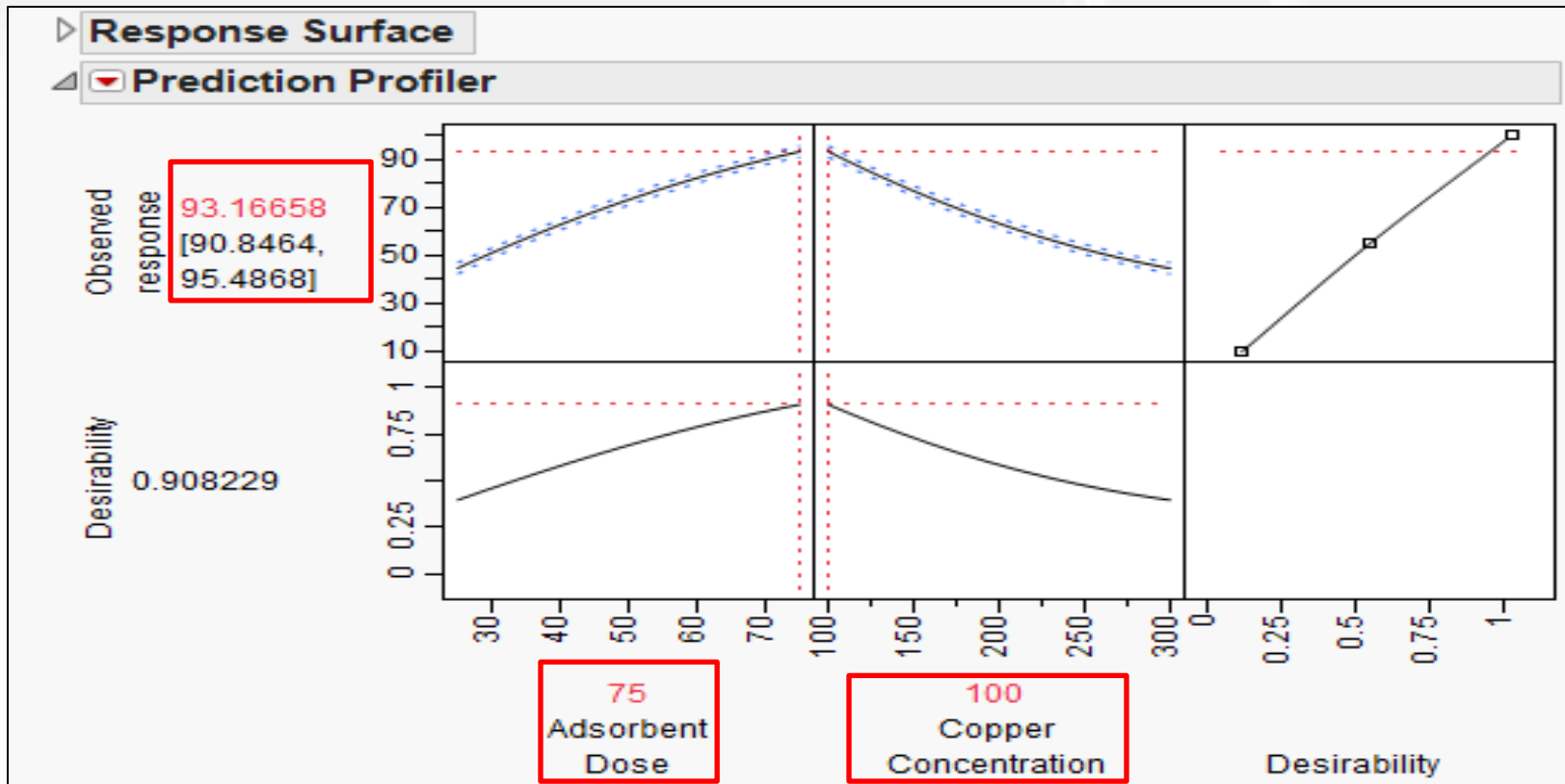
Équation de régression et estimations des coefficients:

$$Adsorption = 47.51 + 19.96 NF - 19.98 C_0 - 4.27 NF * C_0 - 4.23NF^2 + 5.66C_0^2$$

Parameter estimates				
Term	Estimate	Standard error	t Ratio	Prob>[t]
Intercept	47.516774	0.613122	77.50	<.0001
Adsorbent dose (25,75)	19.964	0.508887	39.23	<.0001
Copper concentration (100,300)	-19.985	0.508887	-39.27	<.0001
Adsorbent dose*Copper concentration	-4.27	0.568953	-7.51	<.0001
Adsorbent dose*Adsorbent dose	-4.237097	0.913988	-4.64	0.0006
Copper concentration*Copper concentration	5.6679032	0.913988	6.20	<.0001

RÉSULTATS ET DISCUSSION

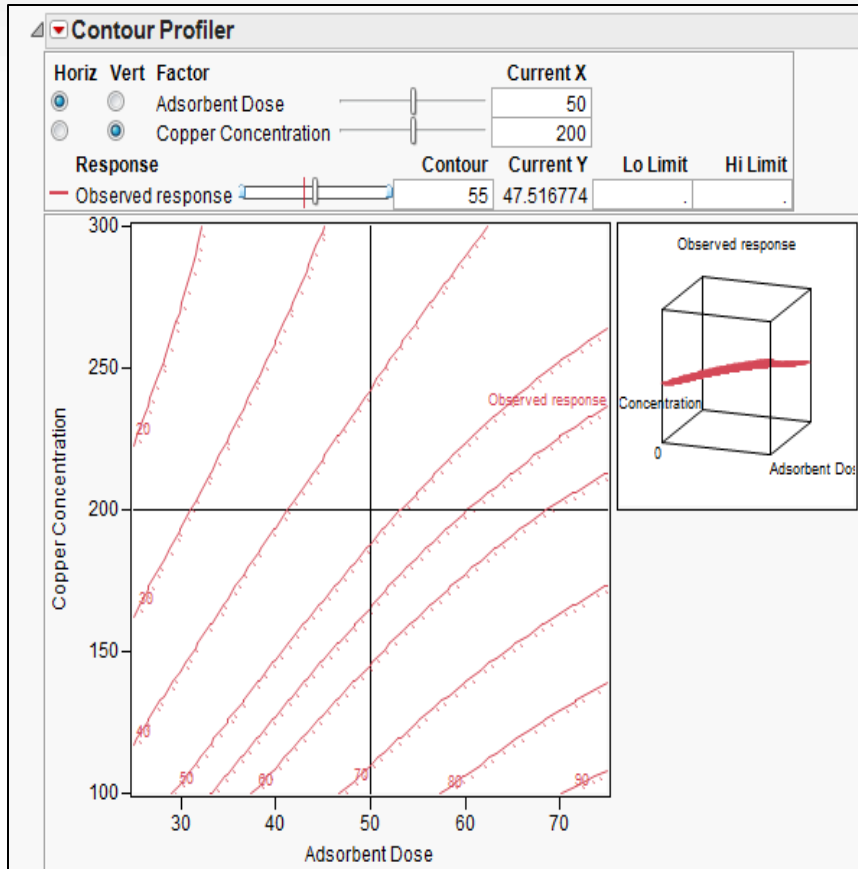
Profileur de prévision



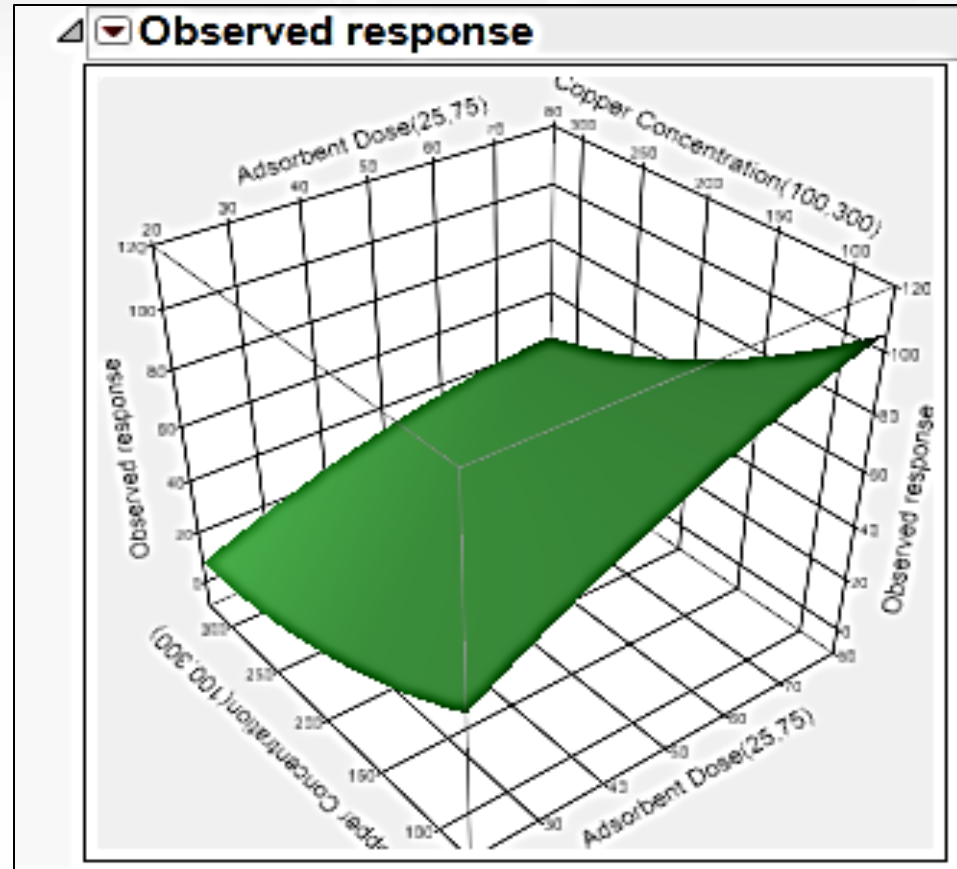
RÉSULTATS ET DISCUSSION



Profileur d'isoréponse



Profileur de surface



CONCLUSIONS

» Caractérisation des nanofibres:

- Des nanofibres continues, non perlées, de diamètre de l'ordre de **106nm** sont obtenues par le procédé d'électrofilage.

» Étude cinétique:

- Efficacité des nanofibres pour l'adsorption des ions de Cuivre après **4h** de contact.
 - Adsorption des ions cuivre sur des nanofibres de chitosane s'accorde bien avec le **modèle cinétique de pseudo-second ordre**.
 - **Chimisorption**: Complexe de chélation ions cuivre (CuII)-Chitosane (NH₂).
-

CONCLUSIONS

» Optimisation du pouvoir adsorbant:

- Un plan central faces centrées a été adopté comme un plan d'expérience et a servi pour optimiser le pouvoir adsorbant des nanofibres électrofilées obtenues vis-à-vis les ions de Cuivre .
 - La capacité d'adsorption augmente proportionnellement avec la quantité des nanofibres (**Effet synergique**)
 - La capacité d'adsorption diminue de façon proportionnelle avec la concentration initiale des ions de Cuivre (**Effet antagoniste**)
 - La température n'a pas d'effet significatif sur le pouvoir adsorbant:
Réaction spontannée.
-

CONCLUSIONS



- » **Solution optimale**: Une capacité d'adsorption optimale de **94.6%** a été obtenue sous les conditions opératoires suivantes :
- » pH: **5.5**
- » Temps de contact: **4 heures**
- » Température: **55.7 °C**
- » Masse de nanofibres: **75mg**
- » Concentration initiale de cuivre: **100ppm**

En augmentant la température de **25 °C** jusqu'à **55.7°C**, la capacité d'adsorption s'améliore légèrement de **92.2%** jusqu'à **94.6%**

TRAVAUX FUTURS



- » Étude du potentiel d'adsorption des nanofibres électrofilées de chitosane-PEO vis-à-vis d'autres métaux lourds : **les ions de nickel**, et optimisation des conditions.
- » Sélectivité de la membranes des nanofibres de Chitosane.
- » Régénération éventuelle des nanofibres après adsorption.
- » Conception d'un filtre perméable multifonctionnel à partir des nanofibres de chitosane fabriquées et optimisées.

LAKHDHAR Ichrak

Étudiante au Doctorat

Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques (CRML)

Université du Québec à Trois-Rivières
3350 Boulevard des Forges
Trois-Rivières (Québec) G9H 5H7
Canada

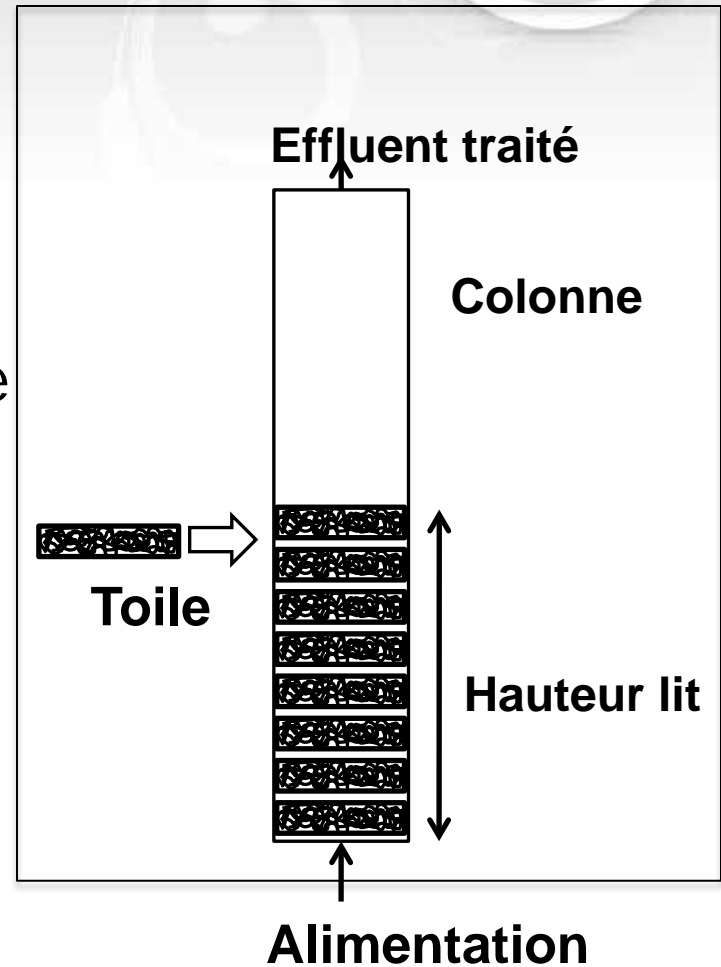
Tél : 1-819-376-5011 poste 4573

ichrak.lakhdhar@uqtr.ca



OBJECTIF

- » Conception d'un matériau filtrant, tridimensionnel, macroporeux, constitué de nanofibres électrofilées fabriquées à partir du polymère de chitosane par procédé d'électrofilage visant à favoriser l'écoulement du fluide à travers le média tout en assurant l'adsorption des métaux lourds par « chélation »

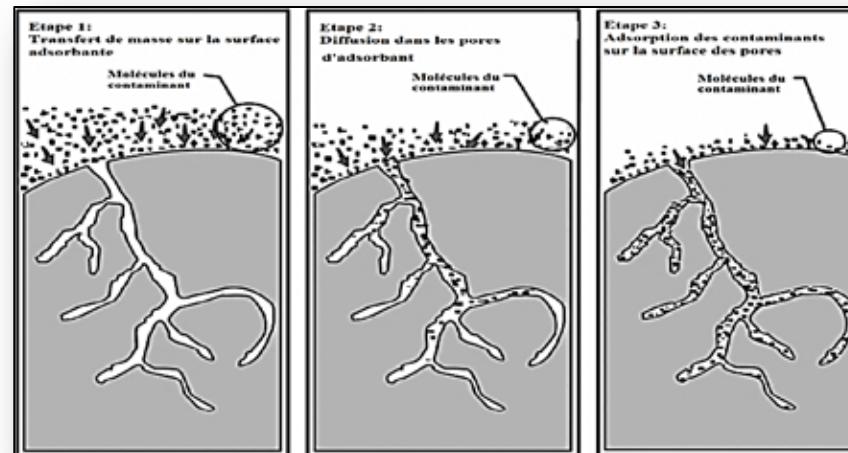


APPROCHE PROPOSÉE: ADSORPTION

» Adsorption:

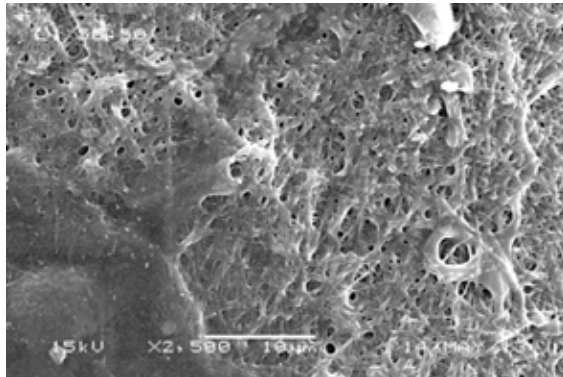
§ Phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides appelées «adsorbats» sont accumulées et fixées par des forces d'interaction sur les surfaces solides (ou liquides) appelées «adsorbants» selon divers processus: chimisorption ou physisorption.

» Processus d'adsorption [11]:

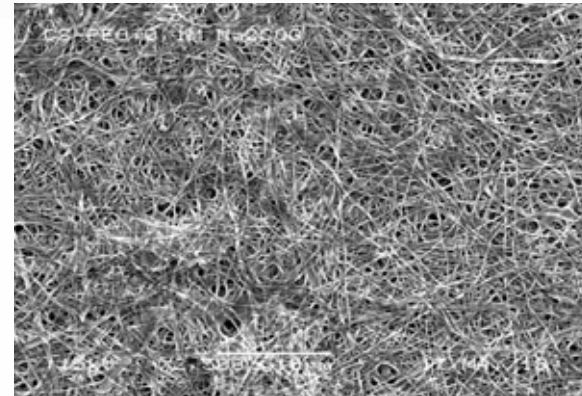


RÉSULTATS: INFLUENCE DU TYPE DE LAVAGE DES NANOFIBRES

» Structure des nanofibres après deux types du lavage alcalin:



**Nanofibres lavées
avec NaOH**



**Nanofibres lavées
avec Na₂CO₃**

Conservation de la morphologie et la géométrie des nanofibres avec une solution de carbonate de sodium

PLAN D'EXPERIENCE

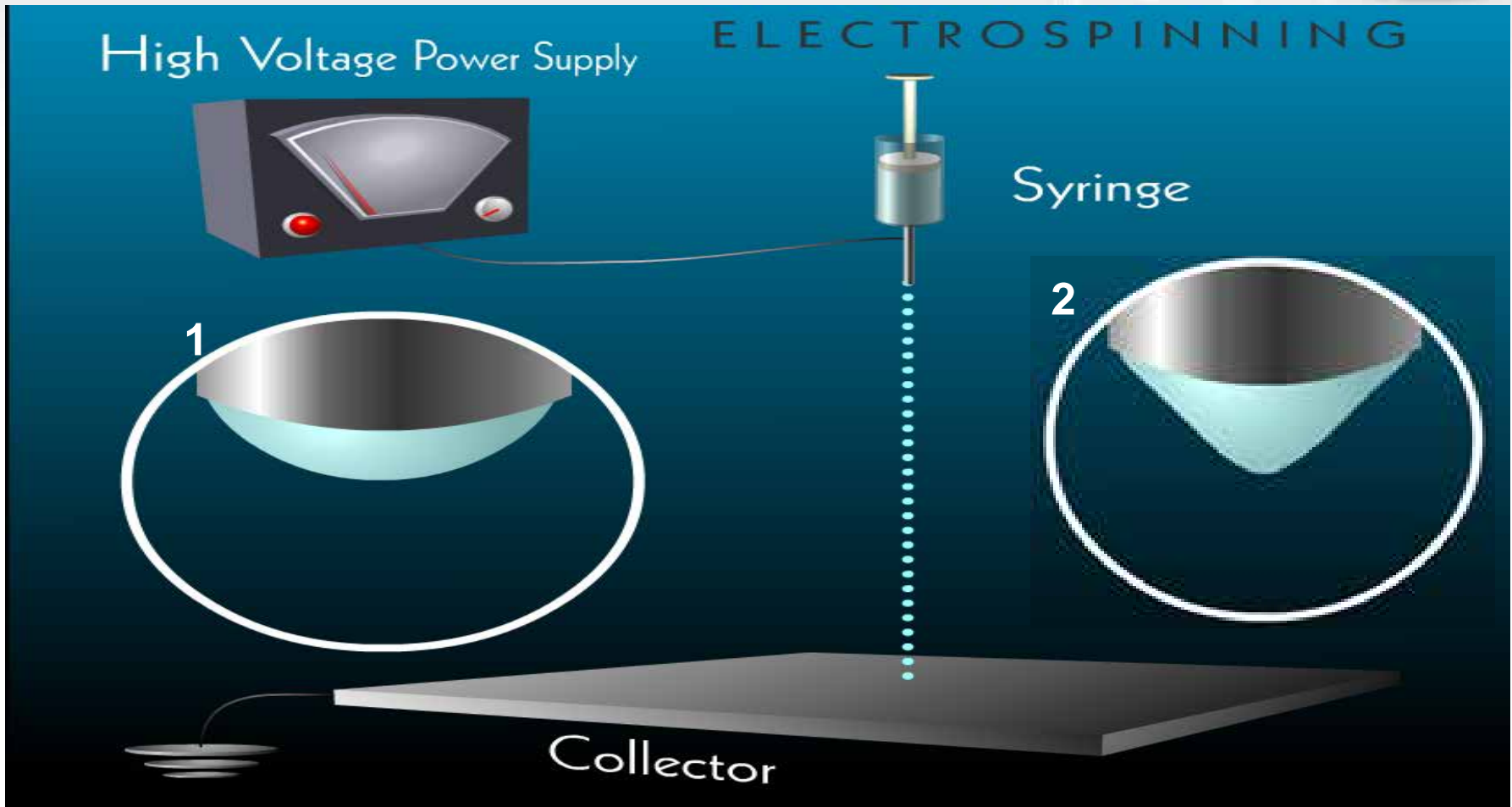
» Les plans proposés par le JMP:

3 Facteurs
Choisir un plan

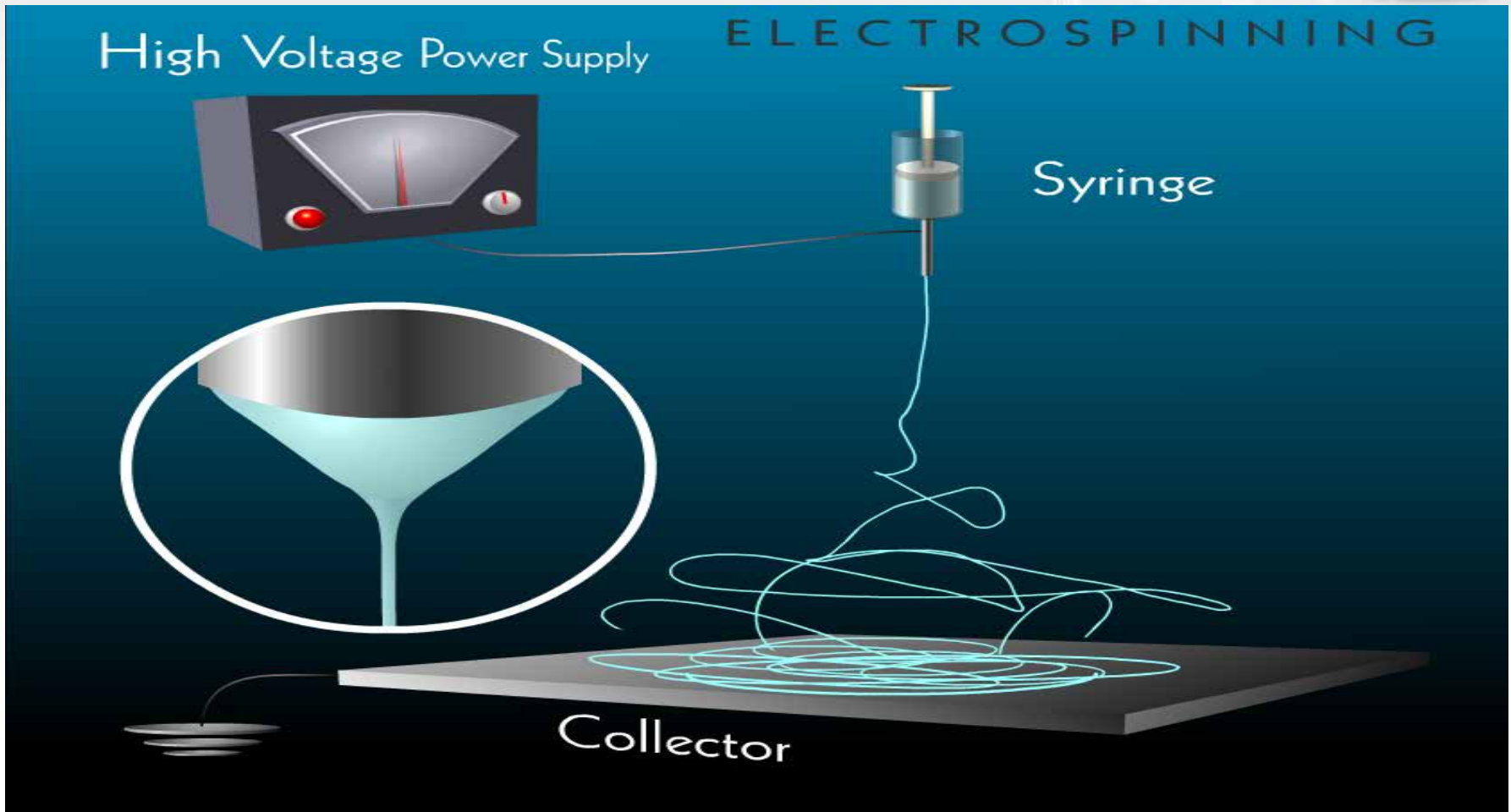
Nombre d'essais	Taille des blocs	Points centraux	Type de plan
15		3	Box-Behnken
16		2	Plan central composite
20		6	Plan central composite - Précis
20	6	6	Plan central composite - Blocs
23		9	Plan central composite - Orthog

élément facultatif

LE PROCÉDÉ D'ÉLECTROFILAGE



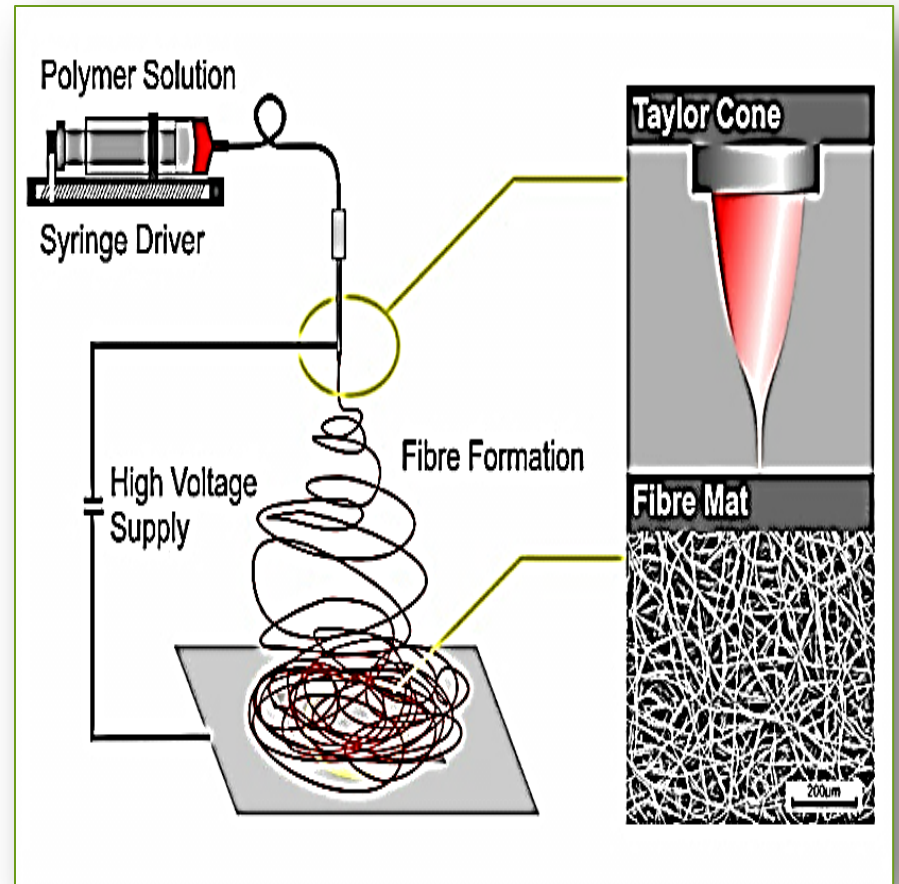
LE PROCÉDÉ D'ÉLECTROFILAGE



METHOD: ELECTROSPINNING PROCESS?

PRINCIPLE

<http://nano.mtu.edu/documents/Electrospinning.swf>



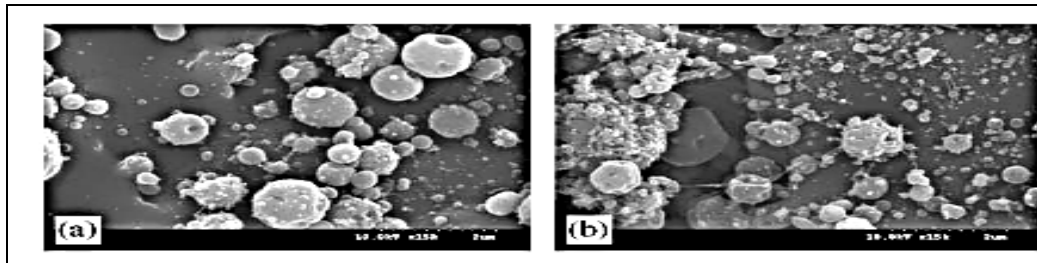
ÉLECTROFILAGE DU CHITOSANE

» Caractéristiques de chitosane [10] :

- Structure chimique rigide en solution
- Viscosité très élevée
 - Nature polycationique
 - Tension de surface
 - Interactions particulières intra et inter moléculaires



Électrofilage impossible
Pas de nanofibres obtenues



ÉLECTROFILAGE DU CHITOSANE

» Solutions:

- Solvant: acide acétique (CH_3COOH) fortement concentré (80-90 %) réduit proportionnellement la tension de surface du chitosane
- Effectuer des mélanges avec un copolymère synthétique comme le **polyéthylène oxyde (PEO)** réduit la viscosité du chitosane et développe la porosité des nanofibres: transporteur de chitosane lors de l' électrofilage en établissant **des liaisons physiques**

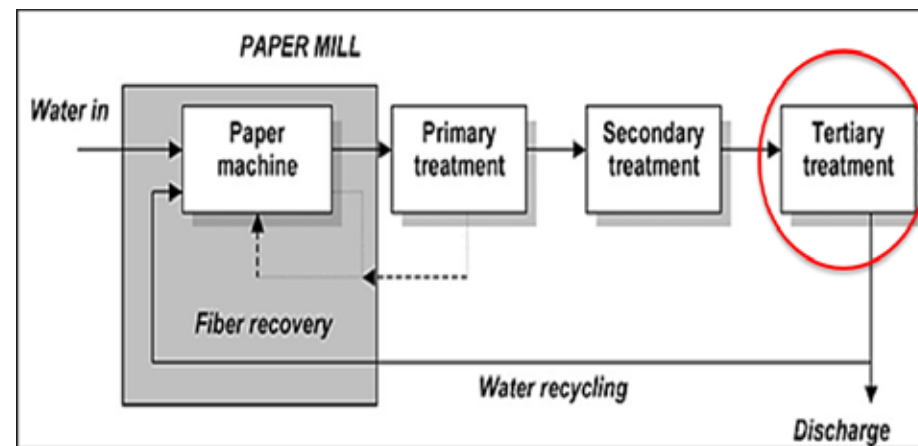
OBJECTIFS

OBJECTIFS À COURT-TERME

§ Épuration de l'effluent du traitement secondaire par adsorption des contaminants sur toile de nanofibres électrofilées

- Recirculation de l'effluent traité dans l'usine [5]

§ Traitement tertiaire



OBJECTIFS À LONG TERME

Réduire davantage la concentration des métaux lourds dans les eaux de procédés:

- Ions Cuivre
- Ions Nickel



Développer un dispositif **approprié**, **efficace** et **économique**:

ADSORPTION

LES NANOFIBRES

» Définition:

- Les nanofibres sont des fibres continues poreuses ayant un diamètre de l'ordre nanométrique (inférieur à 100 nm) [8]

» Propriétés uniques:

- Diamètre extrêmement réduit
- Porosité
- Surface spécifique développée
- Propriétés de perméabilité intéressantes
- Grande capacité de filtration

