

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

RAPPORT PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE
DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

PAR
ICHRAK LAKHDHAR

FILTRE ADSORBANT À BASE DE NANOFIBRES ÉLECTROFILÉES POUR LE
TRAITEMENT DES EAUX DE PROCÉDÉS D'USINES PAPETIÈRES

JANVIER 2017

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

Cette thèse a été dirigée par :

M. Bruno Chabot, directeur de recherche, Ph.D.,	Université du Québec à Trois-Rivières
---	---------------------------------------

M. Patrice J. Mangin, codirecteur de recherche, Ph.D.,	Université du Québec à Trois-Rivières
--	---------------------------------------

Jury d'évaluation de la thèse :

M. Bruno Chabot, Ph.D., directeur de recherche	Université du Québec à Trois-Rivières
--	---------------------------------------

M. Patrice J. Mangin, Ph.D., codirecteur de recherche	Université du Québec à Trois-Rivières
---	---------------------------------------

M. François Brouillette, Ph.D., président du jury	Université du Québec à Trois-Rivières
---	---------------------------------------

M. André Lajeunesse, Ph.D., évaluateur interne	Université du Québec à Trois-Rivières
--	---------------------------------------

M. Jonathan Gagnon, Ph.D., évaluateur externe	Université du Québec à Rimouski
---	---------------------------------

Thèse soutenue le 20 12 2016

« Quand le dernier arbre aura été abattu,
Quand la dernière rivière aura été empoisonnée
Quand le dernier poisson aura été pêché
Alors l'homme s'apercevra que l'argent ne se mange pas. »

Indiens Cree

Avant-propos

Dans le but d'assurer un développement durable de l'eau fraîche, les instances gouvernementales canadiennes sont en train d'établir des réglementations de plus en plus sévères envers les industries grandes consommatrices d'eau, en particulier l'industrie papetière. Malgré tous les efforts fournis par cette dernière, celle-ci devrait réduire davantage sa consommation en eau fraîche ainsi que son impact sur l'environnement, afin de répondre à ces exigences et restrictions. Dans ce contexte, le développement d'une technologie de traitement avancée des effluents, permettant d'améliorer la qualité du rejet pour sa recirculation partielle dans l'usine, pourrait être une solution à ce problème.

Parmi les contaminants qui doivent être obligatoirement éliminés par cette technologie, il y a les métaux lourds, qui nuisent gravement aux équipements de production et à la qualité finale du papier, une fois recirculés dans l'usine. De plus, leur évacuation dans l'environnement aura un impact nocif sur la santé de l'écosystème. Ainsi, cette technologie devrait être à la fois simple, capable d'enlever efficacement ces contaminants et économique pour faciliter son application industrielle.

Le projet de développement d'un procédé de traitement des eaux en utilisant des adsorbants naturels à faible coût, sous forme de nanomatériaux fonctionnels, semble être une option prometteuse qui répondra aux exigences économiques et environnementales citées précédemment.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude envers mon directeur de recherche, Pr Bruno Chabot, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler dans son équipe et sous sa supervision et de m'avoir assuré un encadrement rigoureux tout au long de ces années. Merci de m'avoir donné la liberté de trouver par moi-même mon cheminement personnel. Votre confiance m'a laissé faire ressortir le meilleur de moi-même autant sur le plan professionnel que relationnel. Merci pour votre disponibilité, vos encouragements et vos précieux conseils durant mon parcours doctoral.

Mes sincères remerciements vont également à mon co-directeur de recherche, Pr Patrice Mangin, qui a cru en moi dès le début de ma thèse et qui m'a toujours conseillé, supporté et motivé durant toute cette période. Merci de m'accorder généreusement le temps nécessaire pour partager avec moi vos idées et votre grande expérience, malgré votre temps si chargé de responsabilités importantes.

J'espère avoir été à la hauteur de votre confiance autant que du projet que vous m'avez confié. J'ai beaucoup appris à vos côtés.

Je passe aussi une dédicace spéciale à toutes les personnes que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant toutes ces années et avec qui j'ai tissé des liens plus que professionnels, en particulier, Dan Belosinschi et mon cher ami Dali. Merci de rendre cette période de thèse la plus belle période de mon parcours scolaire, aussi bien par votre support et vos encouragements que par votre humour qui a rendu la vie quotidienne plus amusante (surtout pendant les longues journées d'hiver!). J'ai apprécié toutes nos discussions (scientifique et non scientifique) ainsi que nos petites pauses café et heures de lunch.

Ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner le personnel du CRML, en particulier, Dr Agnès Lejeune, France Lemay, Kokou Adjallé, Isabelle Boulan et Céline Leduc. Merci d'être toujours disponibles et à l'écoute et de m'avoir aidé tout au long de ces années, que ce soit par un conseil, un mot d'encouragement, ou tout simplement des discussions pour me changer les idées.

J'aimerais aussi remercier le CRSNG et le FRQNT par l'intermédiaire des regroupements stratégiques du CRMR et du CQMF pour leur appui financier obtenu pour la réalisation de mes travaux de recherche et pour ma bourse d'études doctorales.

Finalement, j'aimerais exprimer ma grande reconnaissance à mes parents, mes frères et mon cher mari, pour leur grand soutien, leur support et leurs encouragements, durant toutes ces années, même à des milliers de kilomètres de distance et malgré le décalage horaire. Merci pour toutes les heures passées au téléphone pour me réconforter et effacer mes doutes. Merci d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir toujours poussé en avant.

Ce doctorat, je vous le dois.

Janvier 2017

Résumé

Dans le contexte de la rationalisation de la consommation d'eau fraîche et la réduction de la charge polluante, l'industrie papetière a eu recours à des stratégies pertinentes de recyclage des eaux dans l'usine, afin de rencontrer les restrictions gouvernementales et assurer une utilisation durable de l'eau. Parmi ces stratégies, celle qui est adoptée actuellement est le recyclage interne des eaux de procédé par fermeture progressive des circuits des eaux blanches de la machine à papier. Toutefois, cette stratégie entraîne plusieurs problèmes au niveau des équipements de fabrication et au niveau de la qualité du produit final. Ces problèmes sont causés par l'accumulation des contaminants, notamment les métaux lourds, dans les eaux de procédé, suite à la fermeture poussée des circuits.

Cette thèse vise à développer une stratégie de traitement alternative (système de traitement tertiaire), implantée à la fin de la chaîne d'épuration conventionnelle. Ce système a pour but d'améliorer davantage la qualité de l'effluent produit afin de permettre sa recirculation partielle dans l'usine et du même coup réduire la demande en eau fraîche de l'usine. Parmi les méthodes de traitement tertiaire disponibles, l'adsorption par des adsorbants naturels à faible coût (notamment le chitosane), constitue la méthode la plus économique et la plus adéquate, grâce à sa simplicité, son efficacité pour l'élimination des ions métalliques, même à des faibles concentrations de contaminants.

Cette étude propose le développement de membranes de nanofibres à base de biopolymère « le chitosane », pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées par adsorption. Le choix du chitosane comme matériel adsorbant repose principalement sur ses différentes caractéristiques et ses multiples propriétés, à savoir, sa disponibilité, son faible prix, sa non-toxicité, sa biodégradabilité, sa biocompatibilité et sa grande capacité de complexation des métaux lourds, et ce, grâce à la présence de groupements amines NH_2 et hydroxyles OH ainsi qu'à leurs réactivités.

Dans un premier temps, des membranes de nanofibres poreuses de chitosane, ayant un diamètre nanométrique et une surface spécifique élevée, ont été produites par la technique d'électrofilage (Electrospinning). Afin de faciliter ce processus de fabrication et obtenir des nanofibres continues, uniformes et sans défauts (non perlées), nous avons préparé un mélange d'une solution de chitosane avec une solution aqueuse d'oxyde de polyéthylène (PEO).

Dans une deuxième étape, nous avons évalué l'efficacité d'adsorption de ces nanofibres électrofilées et leurs performances d'adsorption envers trois métaux lourds : le cuivre, le nickel et le cadmium. Les résultats de ces analyses ont confirmé que ces nanofibres sont relativement efficaces pour capter ces métaux en solutions aqueuses. L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que 50 %, 30 % et 25 % de Cu (II), Ni (II) et Cd (II), respectivement, ont été éliminés en utilisant 25 mg de nanofibres de chitosane-PEO (rapport de masse 50:50), une concentration initiale de 100 ppm, à température ambiante. Les résultats de la cinétique d'adsorption des trois ratios chitosane-PEO (50:50; 70:30; et 90:10) ont montré que la vitesse initiale d'adsorption est plus rapide pour le rapport de masse chitosane-PEO 90:10 que pour le rapport de 50:50.

L'application des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et de diffusion intraparticulaire a révélé que dans le cas des ions de cuivre et de nickel, c'est la chimisorption (par des liaisons de coordination) qui est le mécanisme responsable de l'adsorption. Cependant, dans le cas des ions de cadmium, l'adsorption est contrôlée principalement par le mécanisme de diffusion intraparticulaire dans les pores de l'adsorbant.

Cette différence a également été confirmée par l'étude d'équilibre d'adsorption. En effet, l'application des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir est l'isotherme qui représente le mieux les résultats expérimentaux de l'adsorption des ions de cuivre et de nickel ($R^2 > 0.99$), ce qui implique une adsorption monocouche avec une distribution uniforme d'énergie sur la surface de l'adsorbant. Toutefois, dans le cas des ions de cadmium, c'est plutôt l'isotherme de Freundlich qui représente le mieux les données expérimentales ($R^2 > 0.99$). Ceci suggère une adsorption en multicouche. Ces constatations ont été supportées par l'étude thermodynamique de l'adsorption que nous

avons menée, par calcul de l'énergie d'activation d'adsorption et par la détermination des différents paramètres thermodynamiques (Entropie ΔS , enthalpie ΔH et l'énergie libre du système ΔG).

De même, l'effet de la température sur l'équilibre et la thermodynamique d'adsorption a été investigué. Les résultats ont confirmé que le processus d'adsorption des ions de cuivre et de nickel est endothermique alors qu'il est exothermique dans le cas des ions de cadmium.

L'étude de la sélectivité des membranes de chitosane électrofilées a été réalisée tout d'abord, en préparant une solution de mélange des trois métaux visés. Les résultats ont confirmé la propriété sélective de nos membranes. L'ordre de sélectivité obtenu est le suivant : $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd}$. Également, nous avons évalué le potentiel d'adsorption et la sélectivité de ces membranes dans un véritable rejet industriel.

Les résultats obtenus ont montré que les nanofibres de chitosane-PEO, développées dans cette étude, ont également un grand potentiel d'adsorption des espèces anioniques. Ces observations ont été supportées par la technique de spectrométrie photoélectronique X (XPS), effectuée sur les nanofibres avant et après adsorption et par les analyses de la charge cationique et du potentiel zêta, menées sur les nanofibres avant et après leur lavage.

Finalement, nous avons réussi à régénérer ces membranes de chitosane en utilisant l'EDTA (sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique) comme un agent complexant. Les membranes ont gardé une efficacité jusqu'à 88 %, après six cycles d'adsorption-désorption.

Dans une dernière étape, nous avons visé à optimiser la capacité d'adsorption des métaux lourds par la méthode de réponse de surface (RSM), à l'aide d'un plan composite central à faces centrées (CCF). Cette méthode nous a permis de comprendre l'effet des différents paramètres expérimentaux ainsi que leurs interactions sur le résultat souhaité. Nous avons alors été en mesure de déterminer les conditions opératoires optimales pour obtenir une capacité d'adsorption maximale. Dans cette étude, la quantité

de nanofibres, la concentration initiale du métal en solution, la température et la concentration d'électrolyte (NaCl) dans la solution sont les variables de mesure. L'analyse des résultats du plan expérimental sélectionné (CCF) a révélé qu'une adsorption maximale de cuivre de 95 % est obtenue sous les conditions optimales suivantes : 75 mg de nanofibres, concentration initiale de cuivre de 100 ppm et température de ≈ 56 °C. Dans le cas des ions de nickel, les valeurs optimales sont 75 mg de nanofibres, 100 ppm de concentration initiale, une température de 75 °C et une concentration de NaCl de 1 M. Sous ces conditions, une adsorption maximale de nickel de 64.4 % est obtenue.

Janvier 2017

Mots-clés :

Industrie des pâtes et papier, durabilité de l'eau, recyclage des eaux usées, chitosane, nanofibres électrofilées, électrofilage, techniques de caractérisation, adsorption, métaux lourds, cinétique d'adsorption, isotherme, thermodynamique, optimisation, sélectivité, régénération, méthode de réponse de surface.

Table des matières

Avant-propos.....	iv
Remerciements.....	v
Résumé.....	vii
Table des matières.....	xi
Liste des figures	xviii
Liste des tableaux.....	xxii
Liste des équations	xxiv
Liste des abréviations.....	xxvi
Chapitre 1 - Introduction.....	1
Chapitre 2 - Problématique	5
2.1 Recyclage des eaux avant le système de traitement des effluents	7
2.2 Recyclage des eaux après un système de traitement tertiaire	8
2.3 Objectifs et originalité	10
Chapitre 3 - Revue de littérature	13
3.1 Les métaux lourds.....	13
3.1.1 Définition et toxicité.....	13
3.1.2 Technologies de traitement avancé adoptées.....	13
3.2 Procédé d'adsorption	16
3.2.1 Aspects théoriques du procédé d'adsorption	17
3.2.1.1 Généralités.....	17
3.2.1.2 Cinétique et mécanismes d'adsorption.....	18
3.2.1.3 Modèles cinétiques d'adsorption.....	19
3.2.1.4 Isothermes d'adsorption	24

3.2.1.5	Thermodynamique de l'adsorption	31
3.2.1.6	Propriétés électriques des surfaces adsorbantes	32
3.2.2	Matériaux adsorbants	35
3.2.2.1	Le charbon actif	36
3.2.2.2	Résines échangeuses d'ions	37
3.2.2.3	Adsorbants à faible coût	37
3.3	Le chitosane	38
3.3.1	Structure chimique et origine	38
3.3.2	Solubilité du chitosane	40
3.3.3	Caractéristiques du chitosane	40
3.3.4	Modification du chitosane	41
3.3.4.1	Modification chimique	41
3.3.4.2	Modification physique	42
3.4	Mécanismes d'adsorption des métaux lourds par le chitosane	43
3.4.1	Mécanismes de chélation	46
3.4.2	Mécanismes d'échange d'ions / Interaction électrostatique	49
3.5	Les nanofibres	50
3.5.1	Le procédé d'électrofilage « Electrospinning »	51
3.5.1.1	Généralité	51
3.5.1.2	Principe	52
3.5.2	Fabrication des nanofibres par électrofilage	54
3.5.2.1	Propriétés du polymère choisi	54
3.5.2.2	Effet du mélange	55
3.5.2.3	Effets des caractéristiques du polymère à électrofiler	55
3.5.2.4	Effets des propriétés de la solution du polymère sur la morphologie des nanofibres	56
3.5.2.5	Influence des paramètres d'électrofilage sur la morphologie des nanofibres	58
3.5.2.6	Influence des conditions expérimentales d'électrofilage sur la morphologie des nanofibres	59
3.6	Influence des conditions opératoires d'adsorption sur l'élimination des métaux lourds	60
3.6.1	Effet du pH	60

3.6.2	Effet de la température.....	60
3.6.3	Effet de la concentration initiale des contaminants	62
3.6.4	Effet de la dose d'adsorbant	64
3.6.5	Effet de la force ionique	64
3.7	Sélectivité et régénération du matériau adsorbant	65
3.7.1	Sélectivité du matériau	65
3.7.2	Régénération du matériau	66
Chapitre 4 - Matériels et méthodes		68
4.1	Plan expérimental	68
4.2	Produits utilisés.....	68
4.2.1	Fabrication des nanofibres.....	68
4.2.2	Adsorption	69
4.3	Matériel et méthodes.....	69
Chapitre 5 - Article scientifique 1		70
5.1	Avant-propos	70
5.2	Résumé.....	71
5.3	Abstract.....	72
5.4	Introduction.....	72
5.5	Experimental	75
5.5.1	Materials	75
5.5.2	Methodology.....	76
5.5.2.1	Electrospinning of nanofibers	76
5.5.2.2	Nanofibres stability and neutralization treatment	77
5.5.2.3	Nanofibres morphology characterization	77
5.5.2.4	Adsorption procedure.....	77
5.5.2.5	Adsorption kinetic models	78
5.5.2.6	Adsorption isotherms	79
5.5.2.7	Experimental design.....	80
5.6	Results and discussions.....	81
5.6.1	Scanning electron microscopy results	81
5.6.2	Kinetic study results	82

5.6.3	Equilibrium study	87
5.6.4	Thermodynamic study	90
5.6.5	Fitting of the quadratic model.....	91
5.6.5.1	Sorted parameter estimates analysis.....	91
5.6.5.2	Surface profiler analysis.....	92
5.6.5.3	Refined model analysis	93
5.6.5.4	Surface profiler analysis.....	96
5.6.5.5	Response surface analysis	96
5.7	Conclusions.....	97
5.8	Acknowledgement	98
5.9	References.....	98
Chapitre 6 - Article scientifique 2.....		103
6.1	Avant-propos	103
6.2	Résumé.....	104
6.3	Abstract.....	104
6.4	Introduction.....	105
6.5	Experimental.....	106
6.5.1	Materials	106
6.5.2	Methodology.....	107
6.5.2.1	Solutions preparation	107
6.5.2.2	Electrospinning process	107
6.5.2.3	Nanofibers neutralization treatment.....	108
6.5.2.4	Nanofibers characterization	108
6.5.2.5	Adsorption experiments	109
6.5.2.6	Kinetics models.....	110
6.5.2.7	Equilibrium study.....	111
6.6	Results and discussion	114
6.6.1	Nanofibers characterization.....	114
6.6.2	Kinetic study.....	116
6.6.2.1	Contact time effect.....	116
6.6.2.2	Kinetic models	119
6.6.3	Equilibrium study	121

6.6.4	Thermodynamic parameters	124
6.6.5	X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS).....	124
6.6.5.1	Low resolution	124
6.6.5.2	High resolution.....	126
6.7	Conclusions.....	128
6.8	Acknowledgements.....	128
6.9	References.....	128
Chapitre 7 - Article scientifique 3.....		134
7.1	Avant-propos	134
7.2	Résumé.....	135
7.3	Abstract.....	135
7.4	Introduction.....	136
7.5	Experimental.....	138
7.5.1	Materials	138
7.5.2	Method Preparation of Cs / PEO solutions.....	138
7.5.3	Electrospinning of nanofiber membranes.....	138
7.5.4	Neutralization treatment and nanofibers stability.....	139
7.5.5	Nanofibers characterization.....	139
7.5.6	Adsorption experiments.....	139
7.5.7	Experimental design	140
7.6	Results and discussion	141
7.6.1	Morphology characterization of Cs / PEO nanofibers.....	141
7.6.2	Effect of contact time on Ni (II) adsorption capacity of Cs / PEO nanofibers.....	142
7.6.3	Analysis of experimental design.....	143
7.6.3.1	Regression analysis	143
7.6.3.2	Prediction profiler	146
7.6.3.3	Interaction effects on desired response analysis	148
7.7	Conclusions.....	149
7.8	Acknowledgements.....	149
7.9	References.....	149
Chapitre 8 - Article scientifique 4.....		152

8.1	Avant-propos	152
8.2	Résumé.....	153
8.3	Abstract.....	154
8.4	Introduction.....	154
8.5	Experimental	157
8.5.1	Chemicals	157
8.5.2	Polymers solutions preparation.....	158
8.5.2.1	Nanofibers electrospinning	158
8.5.3	Stability improvement of nanofibers	158
8.5.4	Nanofibers morphology characterization	159
8.5.5	Electrostatic properties	160
8.5.6	Adsorption kinetics and equilibrium study.....	160
8.5.7	Membrane reuse.....	161
8.6	Results and discussion	162
8.6.1	Chitosan-PEO nanofibers characterization.....	162
8.6.1.1	Scanning electron microscopy (SEM)	162
8.6.1.2	BET results.....	163
8.6.2	Effect of neutralization treatment on morphology and electrostatic properties:	163
8.6.3	Adsorption kinetics.....	167
8.6.3.1	Effect of contact time	167
8.6.3.2	Equilibrium study results	173
8.6.3.3	Thermodynamic study.....	179
8.6.4	Selectivity study (adsorption in multicomponent system).....	181
8.6.5	X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis	183
8.6.5.1	Low resolution	183
8.6.5.2	High resolution.....	184
8.6.6	Desorption study.....	188
8.6.7	Adsorption efficiency of nanofibers on an industrial sample....	188
8.7	Conclusions.....	189
8.8	Acknowledgement	190
8.9	References.....	191
	Chapitre 9 - Conclusions	201

Bibliographie.....	207
Annexes.....	243

Liste des figures

Figure 2-1	Évolution de la production, du débit et des charges en MES et en DBO_5 aux effluents finaux au Québec.....	6
Figure 2-2	Principe du traitement interne des eaux blanches dans l'industrie papetière.....	7
Figure 2-3	Augmentation de la demande chimique en oxygène (DCO) de l'effluent avec la réduction de la consommation d'eau	8
Figure 2-4	Principe du traitement externe des eaux usées dans l'industrie papetière.....	9
Figure 3-1	Les technologies d'épuration conventionnelles et avancées pour le traitement et le recyclage des effluents de l'industrie papetière.....	14
Figure 3-2	Les étapes d'adsorption liquide / solide.....	19
Figure 3-3	Modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris	23
Figure 3-4	Les principaux types d'isothermes d'adsorption	24
Figure 3-5	Isothermes des modèles de Langmuir et de Freundlich selon la classification de Giles <i>et coll.</i>	28
Figure 3-6	Modèle de la double couche électrique proposé par Hermann von Helmholtz : a) distribution des contre-ions à l'interface solide / liquide b) variation du potentiel électrique en fonction de la distance de la surface chargée.....	34
Figure 3-7	Modèle de la double couche électrique de Gouy-Chapman : a) distribution des contre-ions à l'interface solide / liquide b) variation du potentiel électrique en fonction de la distance de la surface chargée	34
Figure 3-8	Modèle de la double couche électrique de Stern : a) distribution des contre-ions à l'interface solide / liquide b) variation du potentiel électrique en fonction de la distance de la surface chargée	34
Figure 3-9	Représentation schématique du potentiel zêta: concentration ionique et différence de potentiel en fonction de la distance par rapport à la surface négativement chargée d'une particule en suspension.....	35
Figure 3-10	Structure chimique « théorique » de la cellulose, chitine, chitosane (poly(D-glucosamine)) et du chitosane commercial (caractérisé par un degré DD).....	39
Figure 3-11	Méthode de production de la chitine et du chitosane.....	39
Figure 3-12	Effet du pH sur la capacité d'adsorption des ions Cd (II) et Mo (VI) par le chitosane.	45

Figure 3-13	Complexation du métal-chitosane par chélation.....	46
Figure 3-14	Structure du complexe chitosane-cuivre en fonction du pH, proposée par Rhazi <i>et coll.</i> (a) pour un pH entre 5.3 et 5.8 (b) pour pH > 5.8	48
Figure 3-15	Les domaines d'application des nanofibres.	51
Figure 3-16	Illustration schématique de l'installation d'électrofilage	53
Figure 3-17	Illustration schématique de la formation des fibres dans le procédé d'électrofilage	53
Figure 3-18	Illustration schématique de la formation du cône de Taylor : (A) les charges de surface sont induites dans la solution de polymère à cause du champ électrique appliqué. (B) allongement de la goutte pendante. (C) la déformation de la goutte pendante et la formation du cône de Taylor en raison de la répulsion entre les charges. Un jet fin initié du cône.	53
Figure 3-19	Aptitude au filage et relation entre la concentration et la viscosité du chitosane pour différents poids moléculaires.....	57
Figure 4-1	Schéma récapitulatif du plan expérimental adopté pour l'étude présente	68
Figure 5-1	Schematic illustration of the electrospinning setup	77
Figure 5-2	Scanning electron micrographs of CS / PEO electrospun nanofibres (50:50 ratio blends) at different magnifications.....	82
Figure 5-3	Adsorption kinetic of copper ions by chitosan electrospun nanofibres.....	83
Figure 5-4	Chemical structure of partially deacetylated chitosan	84
Figure 5-5	Langmuir equilibrium isotherm plots for copper ions at three temperatures.....	88
Figure 5-6	Linearized Langmuir adsorption isotherms of Cu ²⁺ ions on chitosan electrospun nanofibers.....	89
Figure 5-7	Linearized Freundlich adsorption isotherms of Cu ²⁺ ions on chitosan electrospun nanofibers.....	90
Figure 5-8	Surface profiler analysis: variation of desired response in function of investigated parameters and optimal solution	93
Figure 5-9	Plot of predicted versus actual values for Cu (II) adsorption	94
Figure 5-10	Surface profiler analysis: variation of desired response in function of significant parameters.....	96
Figure 5-11	3D surface plot for the removal of copper ions by CS / PEO electrospun nanofibres as a function of adsorbent mass and initial copper concentration.....	97

Figure 6-1	Schematic illustration of the electrospinning setup	108
Figure 6-2	Effect of contact time on the adsorption of Ni (II) ions onto Cs / PEO nanofibers (solution volume= 50 mL; adsorbent mass= 25 mg; initial concentration= 100 mg / L; pH 5.5; temperature= 25 °C; agitation speed= 200 rpm; Cs / PEO mass ratio= 50:50; 70:30; 90:10). (a) adsorption capacity (%); (b) amount of metal sorbed at time t (%)	118
Figure 6-3	50:50 Cs / PEO electrospun membrane before (a) and after (b) Ni (II) adsorption	119
Figure 6-4	Comparison of nickel adsorption rate for different Cs / PEO mass ratios.....	119
Figure 6-5	Chelation mechanism of nickel ions onto Cs / PEO nanofibers	121
Figure 6-6	Non-linear Redlich-Peterson isotherm for Ni (II) adsorption on 50:50 Cs / PEO nanofibers (pH 5.5; adsorbent amount = 25 mg; initial concentration of nickel; contact time = 3 h; agitation rate = 200 rpm; solution volume = 50 mL)	122
Figure 6-7	Chemical structure of a) partially deacetylated chitosan and b) polyethylene oxide (PEO) polymers	125
Figure 7-1	SEM images of Cs / PEO (50:50) electrospun nanofibers at different magnifications	142
Figure 7-2	Adsorption kinetic of Ni (II) ions on 50:50 Cs / PEO electrospun nanofibers. (Adsorbent dose = 25 mg, nickel initial concentration = 100 ppm, pH 5.5, temperature = 25 °C, no salt added in solution, agitation speed = 200 rpm)	143
Figure 7-3	Plot of predicted versus actual values for Ni (II) adsorption.....	145
Figure 7-4	Surface profiler analysis: variation of desired response in function of investigated parameters and optimal solution for Ni (II) adsorption capacity	147
Figure 7-5	3D Response surface. (a) Interactive effects of varied initial adsorbent dose and initial Ni (II) concentration at adsorption temperature 50 °C and NaCl concentration of 0.5 M. (b) Interactive effects of varied initial adsorbent dose and temperature at initial Ni (II) concentration of 200 ppm and NaCl concentration of 0.5 M. (c) Interactive effects of initial Ni (II) concentration and adsorption temperature at initial adsorbent dose of 50 mg and NaCl concentration of 0.5 M	148
Figure 8-1	Schematic illustration of the electrospinning setup	158
Figure 8-2	Scanning electron micrographs of Cs / PEO electrospun fibers (50:50 ratio blends) at different magnifications (4 wt% chitosan in 50 wt% acetic acid, 4 wt% PEO in water, at 25 °C, (tip to	

	collector distance = 10 cm, flow rate = 0.4 mL / h, voltage = 25 kV)	162
Figure 8-3	Selected SEM images of 50:50 Cs / PEO nanofibrous membrane (a) before neutralization 50:50 Cs / PEO nanofibrous membrane (b) without neutralization treatment after immersion in water and (c,d) after neutralization using 0.1 M Na ₂ CO ₃ at different magnifications after immersion in water for 12 weeks.....	164
Figure 8-4	pH effect on zeta potential of chitosan in acetic acid solutions.....	166
Figure 8-5	Conductivity effect on Zeta potential of Cs-PEO nanofibers	167
Figure 8-6	Cs-PEO membranes photos of (a) before adsorption; and after adsorption of (b) Cu (II), (c) Ni (II) (d); and (d) Cd (II).....	168
Figure 8-7	Effect of contact time on the adsorption of copper, nickel and cadmium metallic ions onto 50:50 Cs / PEO nanofibers (solution volume = 50 mL; adsorbent mass = 25 mg; initial concentration = 100 mg / L; pH 5.5; temperature = 25 °C; agitation rate = 200 rpm).....	169
Figure 8-8	Intraparticle diffusion plots for Cu (II), Ni (II), and Cd (II) adsorption on Cs-PEO electrospun nanofibers	172
Figure 8-9	Isotherms for the adsorption of Cu (II), Ni (II) and Cd (II) ions onto Cs-PEO electrospun nanofibers at T = 25°C	175
Figure 8-10	Chemical structure of a) partially deacetylated chitosan and b) polyethylene oxide (PEO) polymers.....	184
Figure 8-11	Chelation mechanism of copper and nickel ions onto Cs / PEO nanofibers.....	188

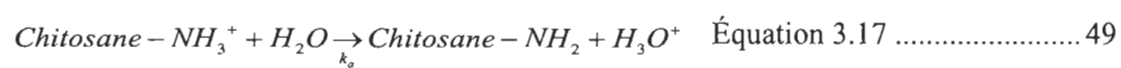
Liste des tableaux

Tableau 3.1	Comparaison entre des différents procédés physicochimiques conventionnels pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées.....	15
Tableau 3.2	Caractéristiques générales de la physisorption et chimisorption.....	17
Table 5-1	Experimental range and levels of independent variables.....	81
Table 5-2	Kinetic models parameters for copper ions adsorbed on Cs-PEO electrospun nanofibers	83
Table 5-3	Adsorption effect on chitosan-PEO membrane surface composition determined by XPS	84
Table 5-4	High resolution XPS analysis of chitosan-PEO nanofibres after adsorption.....	86
Table 5-5	D-R isotherm parameters for metal sorption onto the chitosan-PEO nanofibre membrane.....	87
Table 5-6	Parameters obtained from the plot of Langmuir and Freundlich isotherms for Cu ²⁺ adsorption.....	89
Table 5-7	Parameters obtained from the thermodynamic analysis of adsorption data.....	91
Table 5-8	Analysis of variance for the experimental design.....	92
Table 5-9	Summary of fit given by JMP software for the refined model	94
Table 5-10	Analysis of variance given by JMP software for the refined model.....	94
Table 5-11	Parameter estimates analysis given by JMP software for refined model	95
Table 6-1	Scanning electron images of electrospun nanofibers at different Cs / PEO mass ratios (at 15 kV, magnification = x2500) and corresponding average diameter	115
Table 6-2	Kinetic parameters for Ni ²⁺ ions adsorption by chitosan-PEO nanofibers.....	119
Table 6-3	Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, and Dubinin-Radushkevich parameters for nickel adsorption isotherms	122
Table 6-4	Comparative adsorption capacity of Ni (II) on various types of adsorbents at 25°C	123
Table 6-5	Thermodynamic parameters for Ni (II) adsorption onto the chitosan / PEO electrospun nanofibers	124
Table 6-6	Adsorption effect on Cs / PEO membrane surface composition determined by XPS	125

Table 6-7	High resolution XPS analysis of Cs / PEO 50:50 nanofibers before and after nickel ions adsorption.....	126
Table 7-1	Experimental range and levels of independent variables.....	141
Table 7-2	Summary of fit for the experimental design	144
Table 7-3	ANOVA analysis for the experimental design	145
Table 7-4	Parameters estimates analysis given by regression analysis.....	146
Table 7-5	Optimized process variables values for maximum desirability	147
Table 8-1	Surface cationic charge demand and zeta potential of Cs-PEO nanofibers after neutralization (pH 5.5; conductivity = 12.7 μ s / cm) and Cs / PEO solutions	165
Table 8-2	Kinetic parameters for Cu (II), Ni (II), and Cd (II) adsorption on Cs-PEO electrospun nanofibers	171
Table 8-3	Isotherms constants for adsorption of Cu (II), Ni (II) and Cd (II) ions onto Cs / PEO nanofibers membrane	177
Table 8-4	Comparison of maximum adsorption capacity of Cu (II), Ni (II) and Cd (II) between various types of bio-adsorbents at 25°C	178
Table 8-5	Thermodynamic parameters for metal adsorption onto the Cs-PEO nanofibers membrane	180
Table 8-6	Comparison between metal uptake capacity in single and multicomponent mixture.....	181
Table 8-7	Physicochemical properties of copper, nickel and cadmium ions	182
Table 8-8	Elemental composition of chitosan-PEO membrane surface before and after metals adsorption determined by XPS.....	184
Table 8-9	High resolution XPS analysis of chitosan-PEO nanofibers after adsorption for each metal system.....	187
Table 8-10	Adsorption and desorption behaviors of Cu (II), Ni (II) and Cd (II)	188
Table 8-11	Adsorption behavior of Cs-PEO nanofibers toward heavy metals in a real effluent	189

Liste des équations

$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$	Équation 3.1 20
$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - (k_1 / 2.303)t$	Équation 3.2 20
$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = kt$	Équation 3.3 20
$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$	Équation 3.4 21
$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	Équation 3.5 22
$q_t = k_d t^{0.5} + C$	Équation 3.6 22
$q_t = k_i t^{0.5}$	Équation 3.7 23
$q_e = \frac{q_m k_l C_e}{1 + k_l C_e}$	Équation 3.8 26
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{k_l q_m}$	Équation 3.9 27
$\ln q_e = \ln k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_{eq}$	Équation 3.10 27
$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^{b_R}}$	Équation 3.11 29
$q_e = q_{DR} e^{(-\beta \varepsilon^2)}$	Équation 3.12 30
$E = (2\beta)^{0.5}$	Équation 3.13 30
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Équation 3.14 31
$\Delta G = -RT \ln(k_t)$	Équation 3.15 32
$\ln(k_t) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$	Équation 3.16 32



$$K_a = \frac{[\text{Chitosane} - \text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Chitosane} - \text{NH}_3^+]} \quad \text{Équation 3.18} \dots\dots\dots 49$$

Liste des abréviations

ANOVA	Analyse de la variance
BE	Binding energy
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C ₀	Concentration initiale du métal
CCD	Central composite design
CCFD	Central composite face centered design
COHA	Composés organiques halogénés adsorbables
CQMF	Centre québécois sur les matériaux fonctionnels
CRMR	Centre de recherche sur les matériaux renouvelables
Cs	Chitosane
DBO ₅	Demande biochimique en oxygène cinq jours
DCO	Demande chimique en oxygène
DD	Degré de déacetylation
DF	Degree of freedom
D-R	Isotherme de Dubinin–Radushkevich
EDTA	Éthylène diamine tétra-acétique
FRQNT	Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies
F-test	Test statistique de Fisher
HMW	Haut poids moléculaire
ICP	Inductively coupled plasma-optical emission spectrometer
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LMW	Faible poids moléculaire
M	Métal
MEB	Microscopie électronique à balayage
MES	Matières en suspension
Mw	Molecular weight
NF	Quantité des nanofibers
NSERC	Natural Science and Engineering Research Council of Canada
PCL	Polycaprolactone
PEO	Oxyde de polyéthylène
PLA	Acide polylactique
Poly-DADMAC	Polydiallyldimethylammonium chloride
PVA	Alcool polyvinylique
PVSK	Poly(vinyl sulfate) potassium salt
Pz (ZP)	Potentiel Zêta (Zeta potential)
R ²	Coefficient de corrélation
RMSE	Root mean square error
R-P	Isotherme de Redlich-Peterson
RSM	Response surface methodology
SEM	Scanning electron microscopy
T	Température
TFA	Acide trifluoroacétique
TRNEE	Table ronde nationale sur l'environnement et l'économie
WHO	World Health Organization

XPS	X-Ray photoelectron spectroscopy
ΔG	Variation de l'énergie libre de Gibbs (kJ/mol)
ΔH	Variation d'enthalpie (kJ/mol)
ΔS	Variation d'entropie (kJ/K.mol)

Chapitre 1 - Introduction

L'eau douce est une ressource naturelle vitale et indispensable, non seulement pour l'existence et l'évolution de l'être vivant et de ses activités quotidiennes, mais aussi pour sa contribution importante dans le développement social et économique des populations [1]. Bien que l'eau représente un pilier majeur des écosystèmes au Canada, elle est indissociable de l'expansion et de la prospérité des grands secteurs industriels canadiens exploitant nos ressources naturelles. Notamment, les industries œuvrant dans les secteurs de l'énergie, des mines, de la forêt et de l'agriculture ont un impact majeur sur la prospérité économique du pays.

Le Canada est généralement perçu comme étant particulièrement privilégié en raison de l'abondance de ses ressources en eau douce. Avec une population représentant 0,5% de la population mondiale, le Canada possède environ 20 % des réserves d'eau douce de la planète ce qui n'équivaut toutefois qu'à 7 % des réserves renouvelables de celle-ci [2]. Cette apparente abondance d'eau dissimule cependant d'imminents problèmes de rareté pour les secteurs importants que sont ceux des ressources naturelles et pour la survie de certaines de nos régions. D'une part, environ 60 % de l'eau douce de surface coule vers le nord du pays tandis que 85 % de la population vit dans la partie sud où se déroule une grande partie des activités économiques. Ainsi, la majorité des ressources en eau ne se trouvent pas à l'endroit où elle est requise pour son utilisation. D'autre part, les canadiens sont classés parmi les plus grands consommateurs d'eau au monde. Les statistiques indiquent que les Canadiens arrivent au deuxième rang mondial, après les Américains, avec une consommation moyenne d'environ 1 650 mètres cubes par habitant par année, soit plus du double de la consommation moyenne européenne [3].

La ressource en eau est tributaire de nombreuses utilisations concurrentes, notamment par les grands secteurs industriels, la production d'énergie thermique, l'agriculture et l'approvisionnement en eau potable pour la population. À titre d'exemple, les industries canadiennes de la fabrication ont prélevé 3 677,5 millions de mètres cubes d'eau par an en 2011 [4]. De ce total, 95 % ont été prélevé par cinq industries, notamment celles du papier (36 % du prélèvement total), suivie des fabriques de première transformation des

métaux (29,3 %), de produits chimiques (12,3 %), des aliments (9,4 %) et celles du pétrole et du charbon (7,9 %). L'industrie canadienne de la fabrication prélève de grandes quantités d'eau et par conséquent évacue d'importants volumes d'effluent. En effet, le secteur manufacturier a rejeté 3 226,8 millions de mètres cubes en 2011 dont 76,6 % a été évacuée dans des plans d'eau douce de surface, 13,0 % dans les plans d'eau salée, le reste ayant été rejeté dans les égouts municipaux, eau souterraine ou d'autres points d'évacuation [4]. Les industries du papier ont rejeté 39,7 % de ce total, dont 80,9 % ont été rejetés dans des plans d'eau douce de surface et 79,5 % de ce total ont été soumis à un traitement secondaire ou biologique. Les industries de première transformation des métaux ont évacué 28,1 % du total et 95,3 % de leurs effluents ont été rejetés dans des plans d'eau douce de surface. Un peu moins de la moitié de leurs eaux évacuées (43,5 %) n'ont été soumises à aucun traitement, 17 %, à un traitement primaire et 39,4 %, à un traitement secondaire ou biologique ou à un traitement tertiaire ou avancé. Quant aux fabriques du pétrole et du charbon, elles ont déversé 7,9 % du total des eaux utilisées par les industries de la fabrication, dont 67,2 % rejetées dans les eaux douces de surface. De ce volume, 27,7 % sont rejetés sans être traités, 57,8 % après un traitement primaire et 14,5 % après un traitement tertiaire ou avancé.

La consommation d'eau (calculée comme étant l'eau prélevée moins l'eau évacuée) est un indicateur de la quantité d'eau perdue en cours de production. Cette eau perdue est soit incluse dans les produits ou évaporée. De ces données, il est possible de calculer le taux de consommation qui correspond au volume d'eau consommée exprimé en pourcentage de l'eau prélevée. Ainsi, pour l'année 2011, la consommation d'eau par le secteur industriel a été estimée à 355,66 millions de mètres cubes [4]. Les plus grandes consommatrices ont été les industries des métaux de première transformation avec 140,5 millions de mètres cubes (39,5 % de la consommation totale) et les industries chimiques avec 94,5 millions de mètres cubes, soit 26,6 % de la consommation totale. L'ensemble de ces données statistiques dresse un portrait assez précis sur l'utilisation de l'eau par le secteur industriel. L'industrie utilise et consomme davantage d'eau que tout autre secteur au pays, car elle ne pourrait pas fonctionner si elle ne disposait pas d'eau pour le fonctionnement de ses procédés, le refroidissement, la production de vapeur, la condensation et l'évacuation de ses rejets.

De plus, selon les prévisions économiques, ce secteur devrait connaître une croissance à long terme variant de 50 % à 65 % d'ici 2030. Il est également estimé que la population du Canada augmentera de 25 % d'ici 2050 et que son économie s'accroîtra d'environ 55 % d'ici 2030 [2]. Par conséquent, il est indéniable que ces changements prévus contribueront à accentuer les pressions sur nos ressources en eau douce et auront une incidence considérable sur sa disponibilité. Compte tenu de l'essor actuel et anticipé des secteurs œuvrant dans l'exploitation des ressources naturelles, il faut se questionner à savoir si le Canada possède suffisamment d'eau pour soutenir la croissance économique anticipée tout en assurant la santé de ses écosystèmes. En ajoutant l'influence probable d'autres stress, tels que les changements climatiques et la progression résultant de la fréquence des phénomènes climatiques extrêmes, il en va possiblement de la pérennité de nos ressources en eau. Par conséquent, des actions devront être prises rapidement par les gouvernements pour mieux protéger cette ressource.

Ainsi, l'exploitation durable de ces ressources naturelles doit se faire en tenant compte des impacts que peut avoir ce développement industriel sur celles-ci. Il s'avère nécessaire d'établir les meilleures conditions permettant d'assurer la prospérité économique par la mise en valeur de nos ressources naturelles tout en protégeant nos écosystèmes aquatiques et leur santé. L'accès à des réserves propres et durables d'eau est donc essentiel au fonctionnement et à la croissance de ces grands secteurs industriels.

Diverses instances gouvernementales évaluent actuellement certaines stratégies pour assurer l'utilisation durable de l'eau. Une Table ronde nationale sur l'environnement et l'économie (TRNEE) a été mise sur pied depuis quelques années et explore quatre volets de l'utilisation quantitative de l'eau par les secteurs des ressources naturelles [5] :

- **L'utilisation de l'eau par les secteurs des ressources naturelles** : la façon dont ce secteur utilise l'eau et la mesure dans laquelle cet usage pourrait augmenter dans l'avenir compte tenu de la croissance de la production (prévisions relatives à l'eau).
- **Instruments de politique nouveaux pour gérer l'eau** : le potentiel offert par la tarification de l'eau et les initiatives volontaires pour conserver et économiser l'eau davantage.

- **Données, informations et connaissances sur la quantité d'eau :** comment améliorer notre base de données et d'information sur l'utilisation quantitative de l'eau par les secteurs des ressources naturelles
- **Gouvernance participative de l'eau :** l'utilisation potentielle d'autres approches de gouvernance participative pour améliorer l'attribution et la gestion de l'eau

Cette Table de concertation a pour but d'aider d'une part, les gouvernements à concevoir des stratégies sur l'eau et d'autre part, les secteurs industriels et agricoles à se doter de pratiques et de plans de gestion éclairés et de stimuler la recherche d'une politique et d'options en matière de gestion des ressources. L'utilisation durable de l'eau exigera l'adoption de stratégies et politiques pertinentes. Ainsi, les stratégies envisagées doivent viser le double objectif de la conservation et de l'économie de l'eau. Il est espéré que la combinaison de ces diverses approches garantira la protection des écosystèmes, permettra aux administrations de mieux se préparer aux pénuries d'eau, dégagera une marge de sécurité qui pourrait aider à prévenir les pénuries d'eau et favorisera l'adoption de pratiques de gestion exemplaires permettant de composer avec l'incertitude quant à l'avenir de l'eau. L'implantation éventuelle de ces mesures pourrait cependant avoir des répercussions importantes sur l'industrie manufacturière canadienne, notamment pour l'industrie papetière, étant l'une des plus grandes consommatrices d'eau générant des volumes importants d'effluents. Dans ce contexte, il est certain que des efforts supplémentaires devront être faits par l'industrie papetière pour s'ajuster à ces éventuelles contraintes. La réduction de la consommation d'eau fraîche et le contrôle plus poussé des effluents toxiques qui sont rejetés dans l'environnement aquatique constituent des défis auxquels l'industrie devra s'attaquer.

Chapitre 2 - Problématique

Au Québec, la production totale de pâte, de papier et de carton s'est établit à 7,76 millions de tonnes métriques en 2011 [6]. Toutefois, cette production est intimement liée à la consommation d'eau fraîche et par conséquent au volume d'effluent rejeté à la fin du procédé de fabrication. Ainsi, l'industrie des pâtes et papiers, malgré le fait qu'elle constitue l'un des principaux leviers économiques du Québec, est considérée comme une des industries les plus polluantes. En effet, les statistiques indiquent que durant cette même période, cette industrie a rejeté environ 385 millions de mètres cubes d'effluent soit l'équivalent de $49,7 \text{ m}^3 / \text{t}$ de production. Ces effluents contiennent principalement des matières en suspension (MES), des matières organiques dissoutes créant une grande demande biochimique en oxygène cinq jours (DBO_5) et des composés organiques halogénés adsorbables (COHA) d'environ 12 942 tonnes ($1,67 \text{ kg} / \text{t}$), 6 151 tonnes ($0,79 \text{ kg} / \text{t}$) et 260 tonnes ($0,2 \text{ kg} / \text{t}$), respectivement [6].

Bien que les effluents des usines de pâtes et papiers aient grandement diminué au cours des 25 dernières années par suite des règlements rigoureux de surveillance, le contexte décrit au chapitre précédent forcera les usines à développer des stratégies pour réduire davantage leur charge polluante. La réduction de consommation en eau de l'industrie est une des mesures avantageuses assurant une baisse de la charge des contaminants rejetés, des coûts du traitement de l'eau et de l'utilisation d'énergie et d'additifs chimiques. L'implantation de telles mesures visant à mieux protéger l'eau douce forcera les entreprises à étudier et implanter des technologies innovantes pour accentuer le **recyclage** et la **réutilisation** des eaux de procédé et à développer des procédés innovants de traitement des effluents.

Le recyclage et la réutilisation des eaux de procédés ne sont pas une approche nouvelle. L'industrie a implanté cette stratégie depuis l'introduction des diverses réglementations environnementales par l'implantation de procédés d'épuration conventionnels tels les traitements primaires et secondaires. Jusqu'à maintenant, ces procédés permettent aux usines de rencontrer les normes environnementales exigées par le gouvernement et par la même occasion de réduire de façon significative leurs rejets. La Figure 2-1 présente

l'évolution de ces rejets et de la production au cours des 30 dernières années par les usines de pâtes et papiers du Québec. Elle montre, parallèlement, la réduction des charges en MES et en DBO₅, ainsi que la réduction des rejets d'eaux de procédé par tonne de production [6].

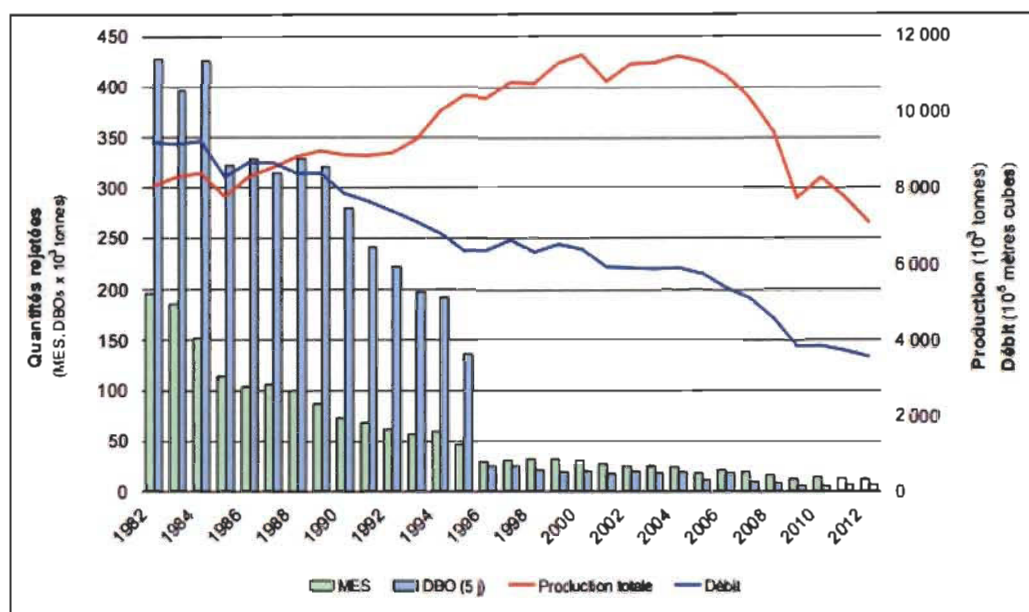


Figure 2-1 Évolution de la production, du débit et des charges en MES et en DBO₅ aux effluents finaux au Québec

La Figure 2-1 montre une diminution du volume des rejets par tonne de production et de la charge polluante en MES et en DBO₅ depuis les années 1980. Cette réduction résulte principalement de l'installation de systèmes de traitement primaire (décanteur, cellule de flottation etc.) par la majorité des fabriques de 1988 à 1995; de la modification des procédés et des efforts de récupération interne des pertes aux effluents. En 1995 et 1996, la mise en place de systèmes de traitement biologique par la majorité des fabriques est la principale cause de la réduction de la DBO₅ [6].

De même, on constate que la consommation spécifique d'eau fraîche par tonne qui est pratiquement équivalente à la quantité d'effluents rejetée par tonne est relativement stable depuis 2006 à environ 48 m³/t. Cette valeur limite serait attribuable aux stratégies, technologies et procédés de traitement actuellement employés pour contrôler les rejets et pour réduire la consommation d'eau fraîche, notamment les programmes de recirculation interne des eaux blanches.

2.1 Recyclage des eaux avant le système de traitement des effluents

L'approche de recyclage des eaux avant le système de traitement des effluents est largement utilisée par les usines existantes. Elle consiste à décontaminer et recycler les eaux blanches de la machine du papier à l'aide de boucles de recirculation autour de la machine. Les eaux blanches, par définition, sont les eaux résiduares de la fabrication du papier contenant des fines fibres provenant du papier essoré, des produits chimiques et d'autres matières en suspension

Cette stratégie de traitement interne permet la réutilisation d'eaux blanches afin de pouvoir réduire la charge polluante sur le système d'épuration, la consommation de produits et d'additifs chimiques ainsi que la consommation d'énergie. La Figure 2-2 illustre le principe du traitement interne des eaux blanches dans une usine typique de fabrication de papier [7].

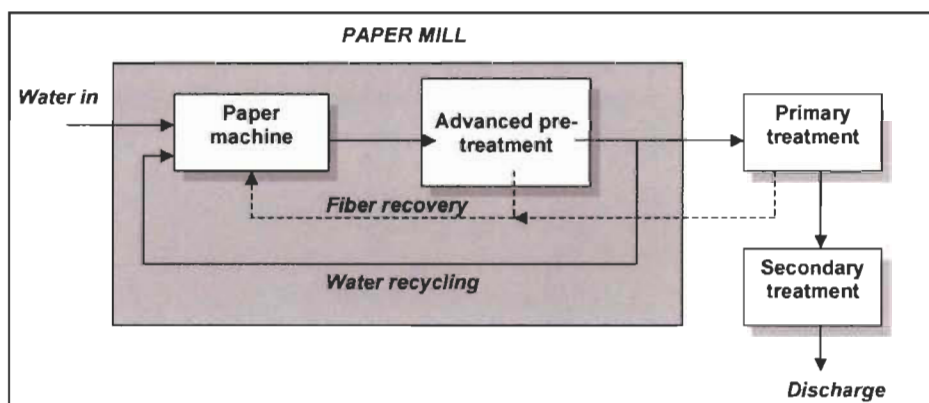


Figure 2-2 Principe du traitement interne des eaux blanches dans l'industrie papetière

Dans l'optique d'une réduction de la consommation d'eau fraîche telle que décrite précédemment, il serait logique de tenter une fermeture plus poussée des circuits d'eaux blanches. Toutefois, à partir d'un taux de fermeture des eaux blanches de 80 %, cette approche est généralement associée à une augmentation importante de la concentration des contaminants dans les eaux blanches de la machine à papier. La Figure 2-3 illustre l'augmentation exponentielle de la concentration des contaminants, représentée par la demande chimique en oxygène (DCO), lorsque le volume spécifique d'effluent est

inférieur à $50 \text{ m}^3 / \text{t}$. Ceci explique d'ailleurs la limite observée, atteinte par les usines papetières [8].

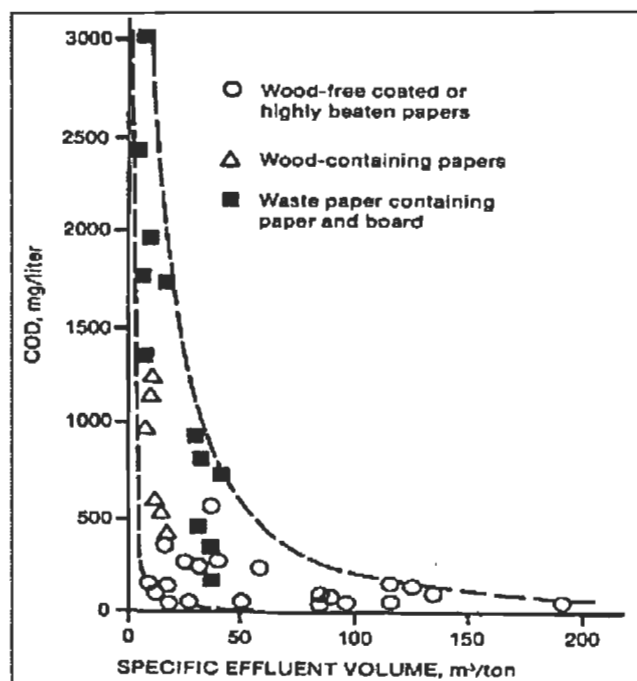


Figure 2-3 Augmentation de la demande chimique en oxygène (DCO) de l'effluent avec la réduction de la consommation d'eau

L'accumulation des contaminants sous forme d'ions, de sels, de matières solides (telle que les fibres fines), de matières colloïdales, de charges minérales, ainsi que l'augmentation importante de la température des eaux de procédés des machines à papier causent de graves problèmes de corrosion, d'entartrage, de drainage et une prolifération bactérienne dans le système qui affectent les équipements de fabrication et la qualité finale du produit [8, 9]. Cette approche a donc des limites et ne peut pas être envisagée pour rencontrer les objectifs des stratégies à l'étude par les diverses instances gouvernementales décrites précédemment.

2.2 Recyclage des eaux après un système de traitement tertiaire

Dans le même objectif de réduire la consommation d'eau fraîche, la deuxième stratégie consiste à installer un système de traitement tertiaire à la fin de la chaîne de traitement des effluents afin de parfaire la qualité du rejet avant son recyclage partiel dans l'usine.

La Figure 2-4 illustre le principe du traitement externe des eaux usées dans l'industrie papetière avant sa réutilisation [1].

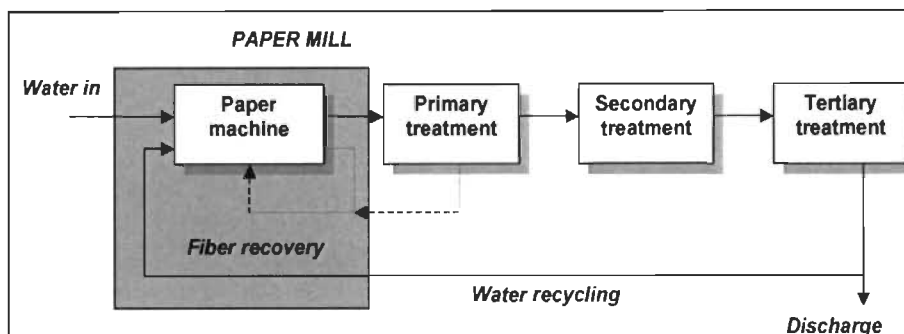


Figure 2-4 Principe du traitement externe des eaux usées dans l'industrie papetière

L'élimination des contaminants résiduels avant la réutilisation de l'eau usée est indispensable pour éviter leur accumulation dans le système, assurer le bon fonctionnement du matériel et maintenir une bonne qualité de produit. En effet, l'accumulation de certains contaminants dissous (organiques et inorganiques), notamment les métaux lourds, dans le système peut avoir des conséquences considérables sur les équipements de fabrication, le processus de fabrication ainsi que sur les propriétés finales du produit fabriqué. Au niveau des équipements, l'agglomération de contaminants engendre divers problèmes de corrosion, d'entartrage et une prolifération bactérienne. Au niveau de la qualité finale du papier fabriqué, la persistance de ces substances affecte principalement les propriétés mécaniques et optiques du papier produit [10]. L'accumulation des métaux lourds, en particulier, nuit éventuellement à l'efficacité des opérations de blanchiment de la pâte. En effet, certains ions comme le cuivre, le fer et le manganèse sont des catalyseurs des réactions de décomposition des réactifs peroxydes ce qui cause la diminution des propriétés optiques et mécaniques du papier final obtenu. Dans le cas du blanchiment de la pâte à l'hydrogénosulfite, la présence des ions de fer, aluminium et cuivre, cause une réversion de blancheur du papier fabriqué, celui-ci aura une teinte plutôt jaunâtre à cause de l'oxydation de ces métaux au cours de séchage ou lors de l'entreposage du papier [11].

Dans le cadre de cette thèse, un intérêt particulier sera porté sur les métaux lourds en raison de leur caractère silencieux, non biodégradable et nocif sur l'environnement, en

plus des problèmes cités précédemment, ce qui rend leur élimination obligatoire [12]. Dans ce contexte, le développement d'un procédé de traitement avancé de l'effluent est proposé. Ce procédé devrait être à la fois efficace, simple, économique et servant à restaurer et recycler ces eaux dans l'usine sans altérer le processus de fabrication du papier. Ce genre de traitement n'est pas actuellement très utilisé par les usines papetières car il implique des investissements majeurs et des coûts d'opérations supplémentaires. Toutefois, une telle approche devra obligatoirement être utilisée dans l'éventualité de l'implantation des mesures décrites au chapitre précédent visant à utiliser l'eau de façon plus judicieuse.

Dans le contexte de cette stratégie, plusieurs procédés de traitement tertiaire sont envisageables dont notamment, la filtration membranaire, l'oxydation électrochimique, la précipitation chimique, la coagulation / floculation, l'ozonation, etc. Le choix parmi ces technologies dépend habituellement de la nature des contaminants visés, leur concentration initiale dans le rejet, le coût d'installation, etc. [13]. Cependant, l'application industrielle de ces systèmes d'épuration avancés est limitée à cause de leurs coûts élevés, d'installation et de maintenance requis et / ou leur génération des boues supplémentaires toxiques [14, 15]. Récemment, plusieurs recherches et travaux se sont concentrés sur le développement de nouvelles technologies, à la fois moins coûteuses et plus efficaces, dans le but de réduire la charge polluante des effluents industriels et d'améliorer la qualité de ces rejets pour leur recirculation ultérieure dans l'usine. C'est dans ce cadre que s'insère le présent projet de thèse.

2.3 Objectifs et originalité

L'objectif à long terme de ce projet de thèse consiste à développer un système de traitement tertiaire pour traiter l'effluent d'un traitement secondaire d'une usine papetière afin de pouvoir recycler une partie de cet effluent dans l'usine et réduire ainsi la consommation d'eau fraîche requise pour la fabrication des produits. Ce système permettra éventuellement de filtrer l'effluent et d'adsorber certains contaminants, notamment les métaux lourds afin de produire une eau de procédé de qualité acceptable

permettant sa recirculation partielle dans l'usine sans affecter les opérations ni la qualité des produits fabriqués.

L'objectif principal de cette thèse consiste à réaliser la première étape de ce projet : développer des membranes nanofibreuses par une technique d'électrofilage à partir du polymère de chitosane, pour une extraction efficace des ions métalliques des eaux contaminées par adsorption. En effet, malgré le nombre important d'études dédiées à l'électrofilage du chitosane et à l'étude de son pouvoir adsorbant vis-à-vis les métaux lourds, les mécanismes d'adsorption ainsi que la sélectivité du chitosane envers les ions métalliques ne sont toujours pas bien expliqués. D'autre part, la majorité des chercheurs se sont intéressés à l'étude des effets des paramètres expérimentaux d'adsorption sur l'efficacité d'adsorption des métaux, sans tenir compte de l'effet d'interaction entre ces paramètres sur ce pouvoir adsorbant. Au meilleur de notre connaissance, il n'y a pas encore de travail publié qui a été dédié à l'étude et à l'optimisation du pouvoir adsorbant des nanofibres de chitosane électrofilées vis-à-vis des métaux lourds pour une future utilisation dans un média filtrant, macroporeux, rigide et stable assurant l'élimination des contaminants ciblés des eaux usées, d'où l'originalité de ce travail.

Ainsi, les objectifs spécifiques de cette thèse consistent à :

- 1) Fabriquer des membranes de nanofibres de chitosane, par électrofilage et caractériser leurs différentes propriétés (morphologie, porosité, propriétés de surface).
- 2) Évaluer les performances d'adsorption des métaux lourds sur des nanofibres de chitosane : cinétique d'adsorption, états d'équilibre, sélectivité et régénération afin de faciliter la conception du matériau filtrant dans une prochaine étape.
- 3) Établir une compréhension des différents aspects d'adsorption (mécanismes, sélectivité) en fonction des caractéristiques physico-chimiques des membranes de nanofibres fabriquées.
- 4) Optimiser le pouvoir adsorbant des nanofibres de chitosane électrofilées en examinant les principaux effets et ceux d'interaction des différents paramètres expérimentaux d'adsorption sur la capacité des nanofibres de chitosane.

La présente thèse repose sur quatre articles scientifiques (3 publiés et 1 soumis) et elle est divisée en 9 chapitres.

Le premier et le deuxième chapitre abordent le contexte général et la problématique pour laquelle s'adresse ce sujet de recherche. Ils présentent également les objectifs généraux et spécifiques de cette thèse.

Le troisième chapitre sera consacré à la revue de la littérature. Il évoquera aussi les différents aspects théoriques de l'adsorption (mécanismes, modélisation de la cinétique et l'équilibre et aspect énergétique), de la production des nanofibres par électrofilage ainsi que les différentes caractéristiques et propriétés du chitosane, étant le matériau adsorbant principal utilisé dans ce travail.

Le plan expérimental et la démarche méthodologique adoptés ainsi que les différents produits utilisés seront présentés dans le quatrième chapitre.

Les principales réalisations et résultats obtenus durant la thèse seront présentés dans les chapitres 5, 6, 7 et 8, sous la forme de quatre articles scientifiques.

Enfin, le chapitre 9 exposera les conclusions finales de ce travail et les recommandations pour les travaux futurs.

Chapitre 3 - Revue de littérature

3.1 Les métaux lourds

3.1.1 Définition et toxicité

Les métaux lourds sont définis comme étant tout élément métallique ou semi-métallique ayant une masse volumique relativement élevée (supérieure à 5 g / cm^3) et caractérisé par sa haute toxicité même à de faibles concentrations [15, 16, 17]. D'une manière générale, les métaux lourds existent en traces dans la nature, sous différents états d'oxydation (dans les roches, les sols, dans l'atmosphère, en milieux aquatiques...) [18]. Ils sont distribués dans l'environnement d'une manière inégale [19]. Cependant, avec la pollution accrue, générée principalement par les activités industrielles notamment les industries des pesticides, des mines, textiles, recyclage des batteries et des pâtes et papiers [20], la concentration de ces espèces métalliques a augmenté de façon exponentielle et leur distribution dans la nature n'est plus la même. À cause de leur grande solubilité en milieux aqueux, ces entités chimiques peuvent facilement être consommées et absorbées par les organismes vivants (par l'intermédiaire de la chaîne alimentaire, l'eau potable ou l'absorption par la peau...). En raison de leur nature non biodégradable, ces métaux lourds vont s'accumuler et persister dans l'environnement et deviennent amplement toxiques [21]. Il a été rapporté que des métaux lourds, comme le cadmium, le nickel, le plomb et le mercure constituent un vrai danger sur tous les maillons de la chaîne alimentaire, y compris la faune terrestre, la faune aviaire et l'être humain, car ils sont transmis d'un maillon à l'autre par la consommation d'organismes aquatiques contaminés. Ils peuvent causer de graves problèmes de santé, même sous forme de traces [15, 22].

3.1.2 Technologies de traitement avancé adoptées

Plusieurs réglementations sur les eaux usées ont été mises en vigueur afin de limiter la décharge de ces contaminants dans l'environnement en exigeant le traitement avancé des effluents industriels générés [15, 22].

De plus, dans l'objectif de réduire la consommation d'eau fraîche des usines papetières et afin d'améliorer la qualité des effluents et permettre leur réutilisation sans affecter la production ni la qualité des produits manufacturés, des systèmes de traitement tertiaire doivent être envisagés. Certaines usines en Europe et au Canada ont implanté ce concept, mais le nombre demeure restreint [17]. La Figure 3-1 présente d'une manière concise les différentes étapes d'épuration des effluents avant d'être réutilisés dans l'usine papetière [23].

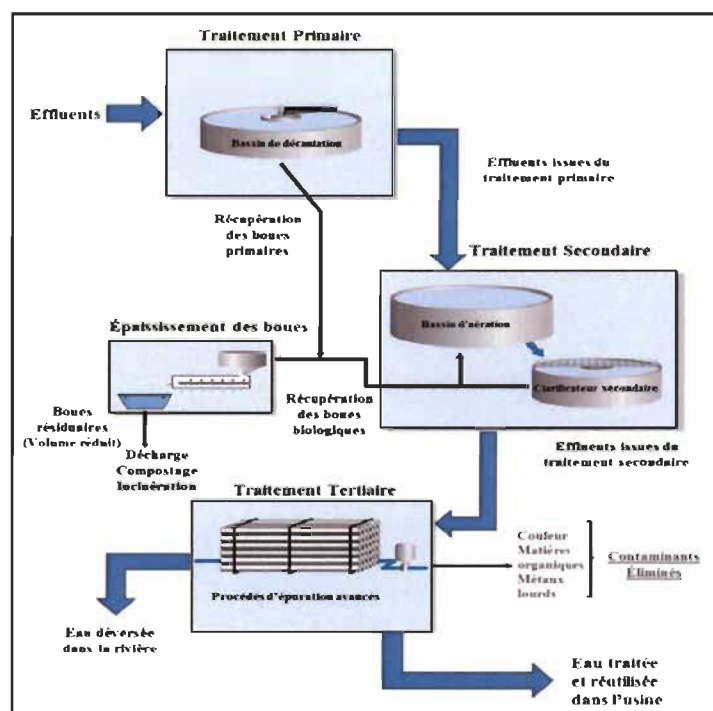


Figure 3-1 Les technologies d'épuration conventionnelles et avancées pour le traitement et le recyclage des effluents de l'industrie papetière

Plusieurs méthodes et technologies physicochimiques sont habituellement adoptées pour l'élimination de ces contaminants inorganiques des eaux usées. Les procédés les plus utilisés et les plus prometteurs du point de vue efficacité, incluent principalement la filtration membranaire (osmose inverse), la précipitation chimique, l'échange d'ions et le traitement électrochimique. Cependant, l'application de ces technologies peut présenter diverses contraintes du point de vue économique ou du point de vue pratique (elles ne sont pas assez efficaces pour éliminer complètement les métaux lourds et rencontrer les strictes exigences réglementaires). De plus, dans le cas de certains procédés, des produits

toxiques et difficiles à traiter, peuvent être générés (boues) [14, 15, 24, 25]. Le Tableau 3.1 compare les avantages et inconvénients des différents procédés physicochimiques employés et rapportés dans la littérature pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées.

Tableau 3.1 Comparaison entre des différents procédés physicochimiques conventionnels pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées

Procédés d'épuration	Avantages	Inconvénients	Références
Filtration membranaire	Application simple et efficace, conception pratique à l'échelle industrielle (faible encombrement), haute sélectivité de séparation, coût énergétique relativement faible et maintenance facile	Problème de colmatage de membrane, débit volumétrique faible, perte de charge élevée, grands investissements opérationnels et matériels	[15, 26]
Précipitation chimique	Simple, faible coût d'investissement	Génération de boues, coût supplémentaire pour l'élimination des boues	[15, 26]
Électrodialyse	Haute sélectivité de séparation	Problèmes de colmatage, consommation d'énergie élevée, coût opérationnel élevé	[15, 27]
Photocatalyse	Élimination simultanée des métaux et polluants organiques, moins de sous-produits nocifs	Traitement lent, application limitée	[28, 29, 30]
Électrochimie	Aspect non polluant, simple, efficace	Onéreux, traitement lent, pas adapté au traitement de grands volumes de rejet	[30]

De ce fait, il est devenu indispensable de développer de nouvelles technologies innovantes et économiques permettant de traiter de grands volumes de rejet tout en étant efficaces, même à de faibles concentrations de métaux lourds. Le procédé d'adsorption représente une des techniques les plus efficaces, économiques et applicables dans le domaine du traitement des eaux contaminées [31, 32].

3.2 Procédé d'adsorption

L'adsorption est une méthode efficace pour l'élimination des métaux lourds. Son avantage majeur est sa capacité de traiter de grands volumes d'effluents à faibles concentrations de polluants [24, 32, 33]. D'une manière générale, l'adsorption se fait en colonne à lit fixe ou à lit fluidisé. L'adsorption en lit fixe utilise des particules adsorbantes par exemple des particules de charbon activé ayant une grande surface spécifique, déposées dans une colonne pour former un lit d'une hauteur donnée. L'effluent à traiter est alors pompé à travers ce lit afin que le fluide et les contaminants puissent circuler et mettre en contact les contaminants avec les particules adsorbantes. Ces systèmes sont très efficaces pour adsorber les contaminants de par le choix judicieux du type d'adsorbant utilisé et le temps de contact relativement long entre les contaminants et l'adsorbant. Par contre, ils présentent des désavantages importants relativement aux faibles débits de traitement et à l'importante perte de charge qu'ils occasionnent. De plus, ces particules adsorbantes doivent être régénérées régulièrement pour réinitialiser le pouvoir d'adsorption. Afin de remédier au problème de perte de charge, le procédé d'adsorption à lit fluidisé a été proposé [34]. Dans l'installation de ce dernier, les particules adsorbantes sont mises en mouvement par le fluide à traiter. Le lit garni est alors étendu selon le débit d'effluent alimenté ce qui permet une circulation plus rapide du liquide à travers le lit de particules et une perte de charge beaucoup moins importante. Cependant, le temps de contact adsorbat-adsorbant sera réduit ce qui affectera l'efficacité de ce système d'adsorption.

Bien que le procédé d'adsorption présente certaines contraintes, ce procédé possède des avantages marqués par rapport aux autres techniques. Comme l'objectif de recherche consiste à développer un média filtrant ayant des propriétés d'adsorption élevée, les aspects théoriques de ce procédé seront abordés plus en détails dans la prochaine section.

3.2.1 Aspects théoriques du procédé d'adsorption

3.2.1.1 Généralités

L'adsorption, par définition, est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou liquide appelées « adsorbat » sont accumulées et fixées par des forces d'interaction sur des surfaces solides (ou liquides) appelées « adsorbants » selon deux processus principaux [35, 36, 37, 38] :

- **Adsorption physique** (ou physisorption) : la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface adsorbante s'établit par des forces physiques faibles (forces de van der Waals, interactions électrostatiques...)
- **Adsorption chimique** (ou chimisorption) : la fixation des molécules d'adsorbat sur l'adsorbant se réalise en établissant des liens chimiques qui peuvent être des liaisons covalentes ou ioniques très fortes.

Le Tableau 3.2 résume les différentes caractéristiques de ces deux mécanismes d'adsorption [39].

Tableau 3.2 Caractéristiques générales de la physisorption et chimisorption

Physisorption	Chimisorption
Faible interaction : liaison électrostatique, liaison van der Waals, liaison hydrogène	Forte interaction : liaison covalente, liaison de complexation, échange d'ions
Réaction rapide (quelques minutes)	Réaction lente (peut aller à plusieurs jours)
Favorisée à des faibles températures	Favorisée à des hautes températures
Énergie d'activation faible	Énergie d'activation élevée
Réversible	Irréversible / difficilement réversible

Dans le cas d'un adsorbat liquide et un adsorbant solide, la nature des interactions adsorbat-adsorbant dépend éventuellement de plusieurs facteurs physicochimiques [24, 40, 41]:

- Les propriétés de l'adsorbat: pH, température et le Eh (potentiel électrique d'oxydo-réduction exprimé en mV qui résulte du transfert d'électrons d'un donneur à un récepteur).

- La nature chimique des molécules de l'adsorbat, leurs formes, leurs concentrations et leurs poids moléculaires.
- Les caractéristiques structurelles du solide (adsorbant) comme la porosité, la surface spécifique, le degré de gonflement et la taille des particules adsorbantes.
- La nature de charges électrostatiques des molécules du soluté (adsorbat) et des sites actifs du solide adsorbant.
- La polarité des molécules de soluté et du site de liaison de la matrice solide.
- Le temps de contact adsorbat-adsorbant.
- La vitesse d'agitation.
- Le ratio solide / liquide.

3.2.1.2 Cinétique et mécanismes d'adsorption

Par définition, la cinétique d'adsorption exprime l'évolution du processus d'adsorption des contaminants sur la surface adsorbante en fonction du temps. C'est un critère crucial qui est pris en considération pour l'évaluation des performances de l'adsorbant choisi. En effet, un bon adsorbant ne devrait pas seulement avoir une bonne capacité d'adsorption, mais aussi une bonne vitesse d'adsorption [40].

D'une façon générale, le processus d'adsorption sur un matériau adsorbant poreux se déroule essentiellement en trois étapes (Figure 3-2) [40, 42, 43, 44]:

- Diffusion externe ou la diffusion de film où la solution est transférée sur la surface extérieure de l'adsorbant à travers la couche limite extérieure. Cette étape est relativement rapide.
- Diffusion des molécules du contaminant de la surface extérieure vers l'intérieur de l'adsorbant, des macropores jusqu'aux micropores (diffusion intraparticulaire): c'est une étape lente et dure plus longtemps que l'étape précédente. Elle est souvent considérée comme l'étape limitante de l'adsorption.
- L'adsorption proprement dite des molécules de contaminant sur la surface adsorbante et dans les pores de l'adsorbant. C'est là où s'établissent les liaisons d'interaction adsorbat-adsorbant. Normalement, cette étape est plus rapide que les deux étapes précédentes.

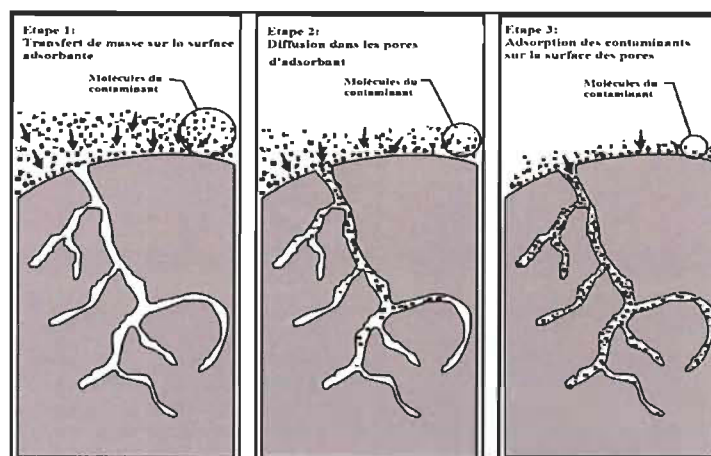


Figure 3-2 Les étapes d'adsorption liquide / solide

3.2.1.3 Modèles cinétiques d'adsorption

La prédiction de la cinétique d'adsorption est nécessaire pour la conception industrielle des colonnes d'adsorption. La nature du processus d'adsorption dépendra des caractéristiques physiques ou chimiques du système adsorbant et également des conditions expérimentales de ce système. Dans le but d'étudier le comportement des molécules contaminantes contenues dans la solution avec une surface adsorbante, le transfert de masse ainsi que la cinétique d'adsorption, des données expérimentales de temps de contact adsorbat / adsorbant ont été appliquées à des modèles cinétiques. Auparavant, plusieurs chercheurs ont eu recours à différents modèles cinétiques afin de prévoir le ou les mécanisme(s) impliqué(s) dans le processus d'adsorption (adsorption à la surface, adsorption par réactions chimiques ou / et par mécanisme de diffusion) et l'étape limitante de ce processus [45]. Les modèles cinétiques les plus couramment utilisés sont ceux du pseudo-premier ordre (modèle Lagrangien) [46], du pseudo-deuxième ordre [47] et ceux issus du modèle de diffusion [48].

- **Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (modèle Lagrangien)**

Le modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre est très utilisé pour prédire la cinétique d'adsorption des métaux lourds sur plusieurs types d'adsorbants (Wan Ngah et Liang en 1999, Gerente *et coll.*, en 2005, Wu *et coll.*, en 2000, Wan Ngah *et coll.*, en 2004, Sag et Aktay en 2002, Aliabadi *et coll.*) [49, 50, 51, 52, 53, 54]. Ce modèle

suppose que la vitesse de sorption est proportionnelle à la différence entre la quantité de métal adsorbée à un instant t et la quantité de métal adsorbée au moment de l'équilibre. Ce modèle assume que l'adsorption physique est l'étape limitante dans le processus d'adsorption étudié (adsorption à la surface externe de l'adsorbant par des liaisons physiques). La sorption des molécules de la phase liquide à la phase solide est considérée éventuellement comme un processus réversible où un équilibre s'établit entre ces deux phases. Autrement dit, tant que le système est loin de l'équilibre, la vitesse d'adsorption est relativement rapide. Pour ce modèle, la cinétique d'adsorption est exprimée par l'équation suivante [46]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Équation 3.1}$$

Où :

q_t : quantité de métal adsorbée à un instant t exprimée en mg / g ou en mol / g.

q_e : quantité de métal adsorbée à l'équilibre exprimée en mg / g ou en mol / g.

k_1 : constante de vitesse du pseudo-premier ordre, exprimée en min^{-1} .

L'intégration de cette équation en respectant les conditions aux limites : à $t = 0$, $q_t = 0$ et à $t = t$, $q_t = q_e$ donne l'équation suivante:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - (k_1 / 2.303)t \quad \text{Équation 3.2}$$

Cette équation peut également être écrite sous la forme :

$$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = kt \quad \text{Équation 3.3}$$

Les valeurs de k_1 et q_e sont obtenues respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) [55].

D'après Gerente *et coll.* (2007), le modèle Lagrangien ne s'avère pas très efficace pour représenter les données cinétiques expérimentales sur toute la durée d'adsorption, dans la plupart des cas [40, 56, 57]. En effet, tenant compte de sa forme logarithmique, ce modèle est généralement applicable uniquement pour la phase initiale d'adsorption (de $t = 0$ à $t = t_e$). En effet, il a été rapporté que la courbe $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) est linéaire seulement pour les premiers 30 à 60 minutes approximativement [40, 58]. Un autre inconvénient de ce modèle est que les valeurs théoriques et expérimentales de q_e ne sont pas toujours en bonne corrélation [58, 59]. Ce modèle a été adopté par plusieurs chercheurs, mais dans la plupart des cas il ne représente pas aussi bien les données expérimentales comparativement au modèle cinétique pseudo-second ordre [49, 50, 51, 52, 53].

- **Modèle cinétique du pseudo-second ordre (modèle de Ho et McKay)**

Le modèle du pseudo-second ordre de Ho et McKay, décrit le phénomène d'adsorption chimique (chimisorption) comme étant l'étape limitante du processus d'adsorption étudié [60]. Ce modèle a beaucoup attiré l'attention des chercheurs car il est capable de représenter les données cinétiques expérimentales sur toute la durée d'adsorption [40, 42, 52]. Il permet de caractériser la cinétique d'adsorption en tenant compte à la fois de la fixation rapide des molécules contaminantes sur les sites les plus réactifs de l'adsorbant et de la fixation lente sur les sites à faible énergie [61]. Il est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Équation 3.4}$$

Où

k_2 : constante de vitesse d'adsorption, exprimée en g / mg.min.

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant, exprimée en mg / g.

q_t : quantité de métal, adsorbée à un instant t exprimée en mg / g ou en mol / g.

L'intégration de cette équation avec application des conditions aux limites de $t = 0$ et $q_t = 0$, à $t = t$ et $q_t = q_e$ donne [58]:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Équation 3.5}$$

Les valeurs de q_e et k_2 sont déterminées respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe t / q en fonction de temps (t) [35].

- **Modèle de diffusion intraparticulaire**

Comme il a été mentionné aux sections précédentes, l'adsorption est une combinaison de deux phénomènes consécutifs : l'adsorption sur la surface extérieure de l'adsorbant et l'adsorption au niveau des pores après diffusion de l'adsorbat. D'une façon générale, le taux d'adsorption dans les matériaux adsorbants poreux est contrôlé par l'étape la plus lente (étape limitante) [62, 63]. Dans le cas où la diffusion dans le réseau des pores d'adsorbant est l'étape limitante du processus d'adsorption, la diffusion intraparticulaire peut être décrite par le modèle de Webber et Morris selon l'équation suivante [48]:

$$q_t = k_d t^{0.5} + C \quad \text{Équation 3.6}$$

Où

q_t : Quantité de métal, adsorbée à un moment t exprimée en (mg / g) ou en (mol / g).

k_d : Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire exprimée en (mg (min)^{0.5} / g) ou en (mol (min)^{0.5} / g). Cette constante est obtenue par la pente de la portion linéaire de la courbe.

C : Une constante qui donne une information sur l'épaisseur de la couche limite.

La représentation graphique de cette équation est illustrée à la Figure 3-3 [64]. Selon Webber et Morris (1963), si la diffusion intraparticulaire est le mécanisme dominant et l'étape limitante dans le processus d'adsorption, la courbe $q_t = f(t^{0.5})$ sera une droite qui passe par l'origine ($C = 0$) et l'équation aura la forme suivante :

$$q_t = k_t t^{0.5} \quad \text{Équation 3.7}$$

Cependant, si la courbe $q_t = f(t^{0.5})$ ne passe pas par l'origine, « C » sera différent de 0. Ceci indique la présence de l'effet de la couche limite de diffusion (c'est-à-dire, l'adhérence à la surface, i.e., la diffusion externe de l'adsorbat à la surface externe de l'adsorbant). Ainsi, la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitante de l'adsorption et la vitesse d'adsorption est contrôlée par un autre mécanisme [40, 48, 65].

Mckay et Allen en 1980, ont suggéré la multi linéarité de la courbe de Webber et Morris $q_t = f(t^{0.5})$ (Figure 3-3) [66]. Trois portions linéaires ont été identifiées et rapportées par plusieurs auteurs [51, 58, 67, 68, 69, 70, 71, 72]. D'après ces chercheurs, ces portions représentent les différentes étapes d'adsorption qui peuvent avoir lieu durant le processus d'adsorption. En effet, la première partie linéaire représente la phase rapide de l'adsorption (l'adsorption sur la surface externe de l'adsorbant), la deuxième portion reflète l'étape de l'adsorption graduelle traduite par la diffusion de la solution à l'intérieur des pores de l'adsorbant, c'est la phase où la diffusion intraparticulaire est l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption. Le plateau qui constitue la troisième portion de la courbe indique la dernière étape de l'adsorption où l'équilibre de l'adsorption est atteint.

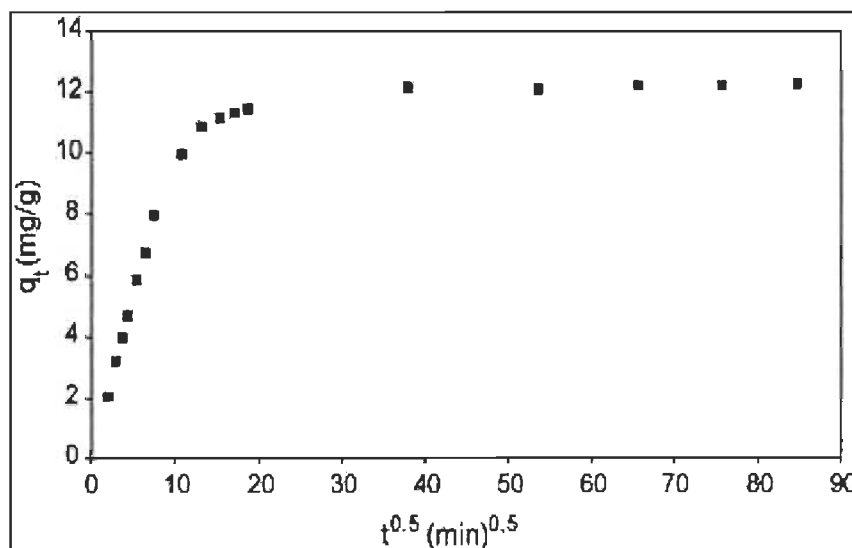


Figure 3-3 Modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris

3.2.1.4 Isothermes d'adsorption

La relation entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a eu lieu (C_e), à une température donnée est décrite par *les isothermes d'adsorption*. L'unicité de cette relation exige que tous les équilibres réactionnels soient atteints et que tous les paramètres expérimentaux d'adsorption soient maintenus constants [42]. Plusieurs études antérieures ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire cette relation non cinétique $q_e = f(C_e)$ à température constante tout en se basant sur un ensemble d'hypothèses liées à l'hétérogénéité ou l'homogénéité de la surface adsorbante solide et à la possibilité d'interaction entre les molécules d'adsorbat [73]. En effet, la forme de l'isotherme d'adsorption peut donner une information qualitative sur la nature d'interaction adsorbat-adsorbant et indiquer si la sorption est favorable ou pas. Sur le plan pratique, les isothermes d'adsorption permettent d'évaluer la capacité du matériau adsorbant choisi pour l'adsorption des contaminants visés ce qui constitue un atout expérimental très utile pour choisir entre différents adsorbants celui qui est le plus approprié dans une application particulière et dans des conditions bien déterminées. La classification des isothermes d'adsorption la plus populaire est celle proposée par Giles *et coll.* [74, 75]. D'après cette classification quatre principaux types d'isothermes peuvent être identifiés selon la forme initiale de la courbe d'isotherme : type C, type L, type H et type S (Figure 3-4).

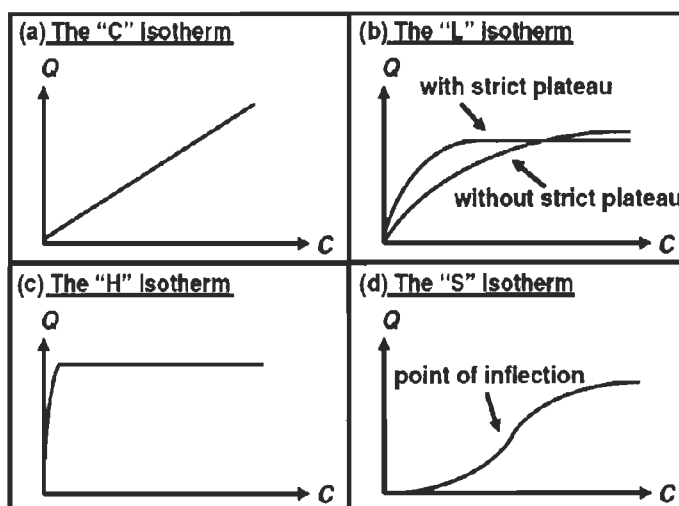


Figure 3-4 Les principaux types d'isothermes d'adsorption

- **L'isotherme C** : il décrit une affinité constante entre l'adsorbat et l'adsorbant. Cela signifie que le rapport C / Q est constant quelle que soit la concentration. Ce ratio est appelé « coefficient de distribution » ou « coefficient de partage » et exprimé en L / kg .
- **L'isotherme L** : pour cet isotherme, le ratio C / Q décroît avec l'augmentation de la concentration de l'adsorbat ce qui justifie la forme initiale concave de la courbe. Pour cette classe d'isotherme, deux sous-groupes peuvent être distingués : (1) une courbe avec un plateau strict de saturation, suggérant une capacité d'adsorption limitée (2) une courbe sans plateau de saturation. Il a été rapporté que cet isotherme suggère l'absence de compétition entre les molécules d'adsorbat et le solvant sur les sites d'adsorption [40].
- **L'isotherme H** : cet isotherme est un cas extrême de l'isotherme L où l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant est si forte que la pente à l'origine de la courbe est presque verticale (pente infinie) ce qui est thermodynamiquement impossible [39, 76, 77]. Ce type d'isotherme suggère l'adsorption des polluants par interactions de type chimique plutôt que physique.
- **L'isotherme S** : la courbe a une forme sigmoïdale avec un point d'inflexion. Ce type d'isotherme suggère que l'interaction entre les molécules d'adsorbat est plus forte que celle entre l'adsorbat et l'adsorbant. La première portion de la courbe représente une adsorption monocouche. En augmentant davantage la concentration des métaux, il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie. Le seuil de cette concentration est exprimé par le point d'inflexion sur la courbe [38, 39, 77].

Plusieurs modèles d'isothermes sont disponibles pour analyser et décrire les données expérimentales d'équilibre d'adsorption. Les modèles de Langmuir [78, 79, 80] et de Freundlich [81, 82, 83] sont les plus fréquemment utilisés en littérature. Il faut noter que malgré leur grande utilisation pour étudier l'adsorption, ces modèles sont basés sur des fonctions mathématiques très simples et ne procurent pas une description détaillée des mécanismes de la sorption [84]. Par contre, ils fournissent des informations sur les capacités de fixation et les forces des liaisons établies entre les molécules d'adsorbat et le système adsorbant. La différence entre ces deux modèles est liée au fait que le modèle

de Langmuir suggère une adsorption dans un mode monocouche alors que Freundlich exprime une sorption multicouche [80].

- **Isotherme de Langmuir**

L'isotherme d'adsorption de Langmuir est un isotherme empirique qui repose sur les hypothèses suivantes [65, 85]:

- La surface de l'adsorbant est homogène
- Le nombre de sites accessibles sur la surface adsorbante est fixe
- Tous les sites d'adsorption ont la même énergie
- L'adsorption est réversible
- L'adsorption se passe dans un mode monocouche : chaque site d'adsorption fixe seulement une molécule de contaminant
- Il n'existe aucune interaction latérale entre les molécules d'adsorbat

L'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante [80]:

$$q_e = \frac{q_m k_l C_e}{1 + k_l C_e} \quad \text{Équation 3.8}$$

Où :

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat dans la solution, exprimée en (mg / L) ou en (mol / L).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant, exprimée en (mg / g) ou en (mol / g).

q_m : constante empirique de Langmuir qui représente la capacité maximale d'adsorption exprimée en (mg / g) ou en (mol / g).

k_l : constante empirique de Langmuir qui représente la concentration pour laquelle le taux d'adsorbat fixé sur l'adsorbant égale à $q_m / 2$ exprimée en (L / mg) ou en (L / mol).

La linéarisation de l'équation précédente donne:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{k_l q_m} \quad \text{Équation 3.9}$$

Les valeurs de q_m et k_l sont déterminées respectivement à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la courbe $C_e / q_e = f(C_e)$.

Le modèle de Langmuir a été largement appliqué par plusieurs chercheurs pour décrire l'adsorption des ions métalliques sur plusieurs adsorbants, notamment le chitosane. À titre d'exemple, l'adsorption des ions de cuivre sur des billes de chitosane (Wu *et coll.* en 2000) [51], l'adsorption des ions de fer Fe(II) et Fe(III) sur le chitosane et sur des billes réticulées de chitosane (Wan Ngah *et coll.*, en 2005) [86], l'adsorption des ions d'arsenic (As(III) et As(V)) sur le chitosane (Gerente *et coll.*, en 2005) [50], l'adsorption des ions de cuivre, nickel, cadmium et plomb sur des membranes fibreuses de chitosane (Aliabadi *et coll.*, en 2013) [54], etc. Dans la plupart des cas, le modèle de Langmuir présente une bonne corrélation avec les données expérimentales.

• Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich s'applique pour les surfaces adsorbantes hétérogènes et exprime une adsorption physique en mode multicouche [87, 88]. L'isotherme de Freundlich empirique s'exprime comme suit :

$$\ln q_e = \ln k_f + \left(\frac{1}{n} \right) \ln C_{eq} \quad \text{Équation 3.10}$$

Où :

k_f : Un paramètre constant indiquant la capacité maximale.

$1/n$: Un paramètre constant lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

La représentation graphique de cette équation linéarisée permet de déterminer $1/n$ et k_f qui correspondent respectivement à la pente de la courbe et son ordonnée à l'origine [47]. La Figure 3-5 présente les deux représentations graphiques des isothermes de Langmuir et Freundlich qui correspondent à l'isotherme de type L (avec et sans plateau strict, respectivement), selon la classification de Giles *et coll.* [74, 75, 89]. Le modèle de Freundlich a beaucoup été utilisé pour exprimer les isothermes d'adsorption des métaux lourds sur différents adsorbants [58, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97]. Dans la plupart des cas c'est le modèle de Langmuir qui s'applique le mieux aux résultats expérimentaux d'adsorption des métaux lourds [98, 99, 100, 101, 102]. Cependant, dans certains cas, le modèle de Freundlich exhibe une meilleure corrélation [92, 93, 94, 103, 104]. Dans d'autres cas, certains chercheurs ont trouvé que les isothermes de Freundlich et de Langmuir peuvent tous les deux bien s'adapter aux résultats expérimentaux [96, 103, 105].

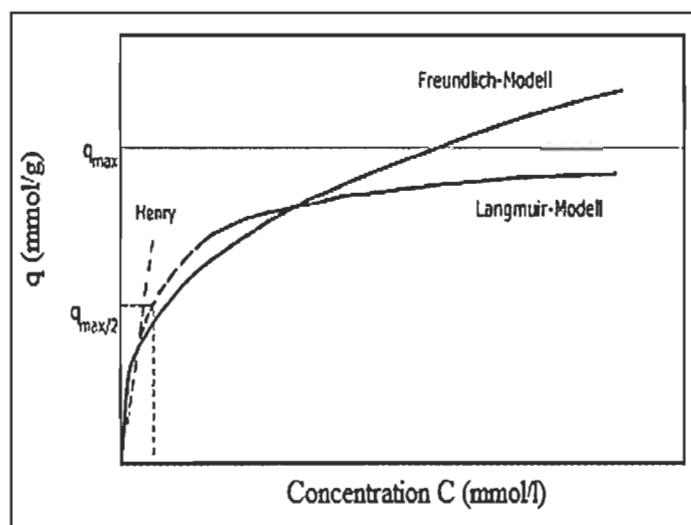


Figure 3-5 Isothermes des modèles de Langmuir et de Freundlich selon la classification de Giles *et coll.*

Toutefois, ces deux isothermes ont été développés initialement pour la modélisation de l'adsorption physique des solutés de gaz sur des surfaces métalliques [40, 58]. Ainsi, ils sont basés sur l'hypothèse d'une adsorption plutôt physique, d'où leur limite d'application. Des recherches récentes ont montré que dans certains cas, il est plus probable que le type d'interaction soit plutôt chimique (chimisorption) [106, 107, 108].

Par conséquent, d'autres isothermes basées sur des réactions chimiques, combinant les caractéristiques de Langmuir et Freundlich, peuvent également être adoptés.

- **Isotherme de Redlich-Peterson (R-P)**

L'isotherme R-P est un modèle hybride à trois paramètres qui combine à la fois les caractéristiques des isothermes de Langmuir et Freundlich. Grâce à sa polyvalence, il est applicable sur des surfaces homogènes ou hétérogènes.

L'équation de l'isotherme R-D est exprimée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^{b_R}} \quad \text{Équation 3.11}$$

Où :

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la solution, exprimée en (mg / L) ou en (mol / L).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant, exprimée en (mg / g) ou en (mol / g).

k_R : constante de l'isotherme R-D, exprimée en L / mg.

a_R : deuxième constante de l'isotherme R-D exprimée en L / mg.

b_R : exposant qui varie entre 0 et 1.

Selon la valeur de l'exposant b_R , l'isotherme R-D peut être réduit à Langmuir pour de faibles concentrations (lorsque $b_R = 1$) ou à Freundlich pour des concentrations élevées ($b_R = 0$) [109].

- **Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)**

L'isotherme Dubinin-Radushkevich est un modèle plus général que l'isotherme de Langmuir puisque sa dérivation n'est pas basée sur des hypothèses idéales [110, 111]. Il

est largement adapté pour décrire les données d'équilibre afin d'évaluer la nature du mécanisme d'adsorption étudié (physique ou chimique) sur des adsorbants à structure poreuse [54]. Il est généralement décrit par l'équation suivante [112]:

$$q_e = q_{DR} e^{(-\beta \varepsilon^2)} \quad \text{Équation 3.12}$$

Où:

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant exprimée en (mol / g).

q_{DR} : capacité maximale d'adsorption exprimée en (mg / g) ou en (mol / g).

β : constante de l'isotherme D-R liée à l'énergie libre de l'adsorption ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$).

ε : potentiel de Polanyi défini par: $\varepsilon = RT \ln (1 + 1 / C_{eq})$ où C_{eq} est la concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mol / L) ; R est la constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T est la température (K).

La constante β est généralement utilisée pour calculer l'énergie libre d'adsorption (E) selon l'équation suivante [58]:

$$E = (2\beta)^{0.5} \quad \text{Équation 3.13}$$

Où :

E : l'énergie libre moyenne d'adsorption (kJ / mol)

La valeur de E donne une information sur la nature du mécanisme impliqué dans le processus d'adsorption : si $E < 8 \text{ kJ/mol}$, l'adsorption est plutôt physique, si $8 \text{ kJ/mol} < E < 16 \text{ kJ/mol}$ le mécanisme dominant de l'adsorption est la chimisorption. L'isotherme D-R a été utilisé pour l'adsorption des ions métalliques (cuivre, plomb, zinc, cadmium, nickel) sur plusieurs adsorbants poreux naturels notamment le chitosane [58, 113, 114].

3.2.1.5 Thermodynamique de l'adsorption

L'étude de l'aspect énergétique et la thermochimie de l'adsorption est une étape importante dans l'investigation du phénomène d'adsorption. D'une manière générale, toute variation dans un système est suivie par une variation de son énergie libre de Gibbs (ΔG) d'un état initial à un état final [115, 116] :

$$\Delta G = \text{énergie libre de l'état final} - \text{énergie libre de l'état initial}$$

Au cours du processus d'adsorption où la molécule d'adsorbat se rapproche de la surface solide adsorbante, l'énergie de celle-ci subit une variation qui tend à minimiser son énergie (puit d'énergie potentielle) [114]. L'énergie libre de Gibbs est généralement composée de deux termes thermodynamiques l'enthalpie et l'entropie selon l'équation suivante:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Équation 3.14}$$

Où :

ΔG : L'énergie libre de Gibbs (ou l'enthalpie libre de Gibbs), exprimée en kJ / mol.

ΔH : La variation de l'enthalpie, exprimée en kJ / mol.

ΔS : La variation de l'entropie, exprimée en kJ / K.mol.

L'enthalpie (ΔH) décrit l'énergie d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'entropie (ΔS) exprime plutôt le degré de désordre total des molécules en phase liquide (stade plus aléatoire) et sur la surface adsorbante (stade plus ordonné). La détermination de chacun de ces paramètres thermodynamiques procure plusieurs informations sur la réaction d'adsorption étudiée (mécanisme, faisabilité, effet de température sur l'adsorption, etc.).

La constante de Gibbs permet d'évaluer la spontanéité du processus d'adsorption. Celle-ci, se traduit par une valeur négative de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) [40, 116]. Une valeur plus négative de ΔG obtenue en augmentant la température du système, implique une amélioration des forces motrices à de hautes températures [40, 54, 117, 118, 119]. En effet, ΔG peut également être déterminée à partir des valeurs de la constante de

Langmuir obtenues pour chaque température étudiée selon l'équation de Gibbs [40, 120, 121]:

$$\Delta G = -RT \ln(k_l) \quad \text{Équation 3.15}$$

Où :

R: constante des gaz parfaits 8.31447 J / mol.K.

T: température en K.

k_l : constante de Langmuir.

D'autre part, la mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est un critère principal pour déterminer la nature du processus thermique accompagnant l'adsorption (endothermique ou exothermique). Une valeur positive de ΔH indique une réaction endothermique alors qu'une valeur négative de ΔH implique que la réaction étudiée est plutôt exothermique [122].

L'entropie ΔS procure une information sur le degré de désordre total à l'interface liquide/solide au cours du processus d'adsorption, ainsi que la direction de la sorption [40]. ΔH et ΔS peuvent être déterminés à partir de l'équation de van't Hoff [123]:

$$\ln(k_l) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Équation 3.16}$$

3.2.1.6 Propriétés électriques des surfaces adsorbantes

La compréhension de l'adsorption des ions sur une surface chargée implique la connaissance du nombre, de la nature et de la distribution de charges électriques à l'interface solide / liquide, en fonction de la composition ionique du milieu (pH, conductivité...).

- **Concept de double couche électrique**

Les propriétés électriques d'une surface chargée sont déterminées principalement par la distribution des charges électriques à l'interface solide / liquide, lorsque le solide est immergé dans une solution d'électrolyte. Cette distribution de charge est généralement

décrite par le concept de double couche électrique. Ce concept décrit principalement la variation du potentiel électrique au niveau de la surface chargée.

Le modèle le plus simple de cette distribution de charge, est proposé par le physicien allemand Hermann von Helmholtz (Figure 3-6a) [124]. Ce modèle considère que la totalité des contre-ions sont parallèlement alignés sur la surface chargée à une distance bien déterminée. Selon ce modèle, le potentiel électrique décroît rapidement, en s'éloignant de la surface solide, jusqu'à zéro (Figure 3-6b). Ce modèle est généralement applicable dans le cas des condensateurs à plans parallèles. Toutefois, la distribution proposée par ce modèle n'est pas compatible avec le concept d'agitation thermique [114].

Un autre modèle a été établi plus tard, par le physicien Louis-George Gouy [125] et le chimiste David Leonard Chapman [126]. Ce modèle énonce que la distribution des contre-ions est totalement diffuse et que le potentiel électrique décroît d'une manière exponentielle en fonction de la distance comme illustré à la (Figure 3-7) [114].

En 1924, un modèle intermédiaire a été développé par le chimiste Otto Stern [126]. Ce modèle propose la présence de deux types couches : une couche fixe (Stern layer) et une couche diffuse (Gouy layer). Comme il est montré dans la Figure 3-8, la première couche compacte d'ions est appelée couche fixe. Cette couche est composée par les ions fixés sur la surface par des forces électrostatiques de van der Waals, résistantes à l'agitation thermique et c'est la couche qui se déplace avec la particule chargée [114]. Elle devient plus importante quand la concentration des ions dans la solution est plus élevée. La deuxième couche est la couche diffuse de Gouy-Chapman. Cette couche débute au niveau du plan externe de la couche fixe et prend fin quand le potentiel électrique devient nul. Elle se déplace avec la solution et elle détermine la valeur du potentiel électrocinétique (potentiel zêta). Cette couche devient plus importante quand la concentration des ions dans la solution est plus faible [127].

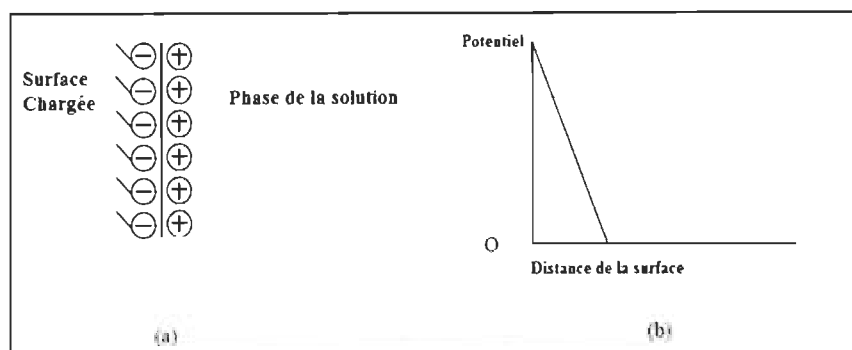


Figure 3-6 Modèle de la double couche électrique proposé par Hermann von Helmholtz : a) distribution des contre-ions à l'interface solide / liquide b) variation du potentiel électrique en fonction de la distance de la surface chargée

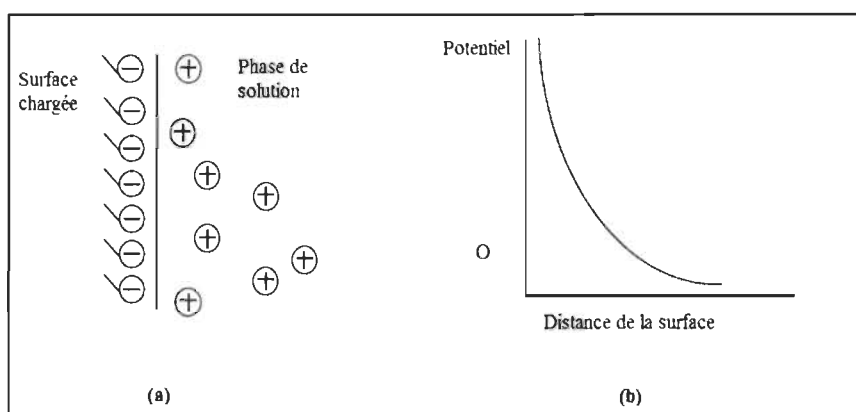


Figure 3-7 Modèle de la double couche électrique de Gouy-Chapman : a) distribution des contre-ions à l'interface solide / liquide b) variation du potentiel électrique en fonction de la distance de la surface chargée

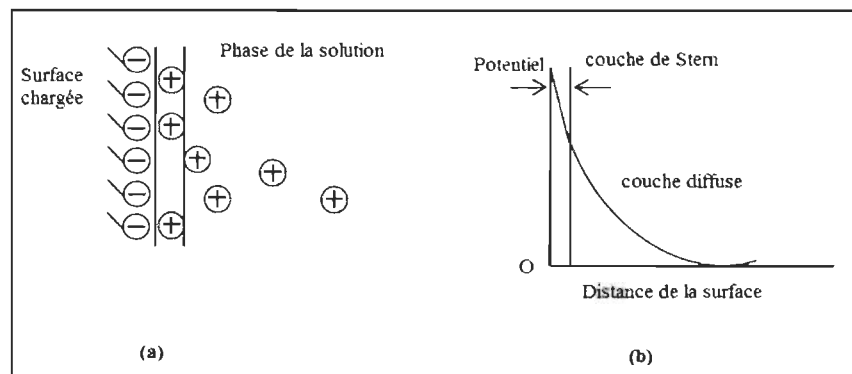


Figure 3-8 Modèle de la double couche électrique de Stern : a) distribution des contre-ions à l'interface solide / liquide b) variation du potentiel électrique en fonction de la distance de la surface chargée

• Potentiel zêta

Le potentiel zêta (P_z) est défini comme le potentiel au plan de cisaillement entre la couche fixe et la couche diffuse, quand la particule chargée se met en mouvement. Une représentation schématique de ce potentiel est illustrée à la Figure 3-9 [128]. Parmi les techniques de mesure de potentiel zêta, la méthode la plus employée est la méthode par électrophorèse. Elle consiste à mesurer les mouvements des particules en suspension dans la solution, sous l'action d'un champ électrique et ainsi déterminer P_z . Ce potentiel donne une information sur la répulsion entre les solutés chargés et par conséquent, sur la stabilité de la dispersion colloïdale. En effet, la dispersion est d'autant plus stable que le potentiel zêta est élevé [129]. Il est rapporté que le P_z et ainsi la dispersion de la suspension sont fortement dépendant du pH du milieu, de la conductivité et de la force ionique de la solution [130].

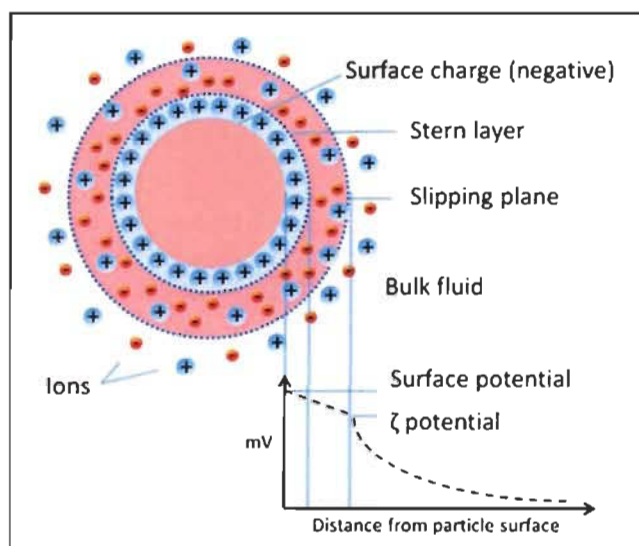


Figure 3-9 Représentation schématique du potentiel zêta: concentration ionique et différence de potentiel en fonction de la distance par rapport à la surface négativement chargée d'une particule en suspension

3.2.2 Matériaux adsorbants

Selon la littérature, un bon adsorbant devrait principalement avoir une structure poreuse développée et une surface spécifique très élevée. Ces deux caractéristiques permettent d'atteindre l'équilibre d'adsorption (le maximum d'adsorption) dans un temps le plus court possible (cinétique rapide) [131, 132, 133]. Plusieurs adsorbants solides de

différentes origines (minérale, organique, biologique...) ont été utilisés pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées. Le choix se fait généralement en fonction du contaminant visé et / ou du type d'opération désirée.

3.2.2.1 Le charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus populaire en industrie. Il est fréquemment utilisé pour l'élimination des métaux lourds des eaux contaminées. Il est obtenu principalement à partir des matériaux carbonés (bois, charbon, résidus pétroliers...). Il est constitué de particules de carbone traitées chimiquement ou physiquement dans le but d'augmenter leur porosité et par conséquent, accroître leur potentiel d'adsorption [134, 135, 136, 137]. Sa surface spécifique très développée ($500\text{-}2000\text{ m}^2/\text{g}$), sa structure interne poreuse constituée de micropores ($< 2\text{ nm}$) et de mésopores ($2\text{-}50\text{ nm}$) ainsi que sa grande réactivité de surface, constituent les principaux avantages du charbon actif [138]. De plus, il est pratiquement inerte, thermiquement stable et ses conditions d'utilisation sont très simples et faciles (il peut être employé sous diverses conditions de pH). De même, il a été démontré que le charbon actif est un matériau non sélectif, il adsorbe physiquement les contaminants, principalement, par des forces de van der Waals [131, 133, 139].

Toutefois, le charbon actif est très coûteux (environ $20\text{-}22\text{ US\$ / Kg}$) et sa régénération par des traitements chimiques ou thermiques est très onéreuse et destructive (jusqu'à 10 % de dégradation du matériau) [48]. De plus, dans le cas où l'adsorption est réalisée dans un réacteur constitué d'un lit de particules d'adsorbant, le charbon actif réduit considérablement le débit d'eau traitée provoquant ainsi une hausse de la perte de charge attribuable à la structure de remplissage du lit de particules. Cette structure de remplissage rend certains pores inaccessibles aux contaminants malgré la forte microporosité de ces particules et réduit, par conséquent, l'efficacité théorique du système d'adsorption [140].

3.2.2.2 Résines échangeuses d'ions

Les résines échangeuses d'ions sont des adsorbants poreux, sélectifs, souvent synthétiques, ayant des propriétés d'échange d'ions grâce à leurs radicaux acides (H^+), ou basiques (OH^-) susceptibles d'être échangés par des ions de même charge [141, 142, 143]. Leur surface spécifique peut atteindre $800 \text{ m}^2 / \text{g}$ [133, 144, 145]. Un très grand nombre de résines échangeuses d'ions sont utilisées pour le traitement des eaux usées industrielles. Selon la charge du contaminant visé, la résine choisie peut être de nature cationique ou anionique [133, 146]. Ces résines synthétiques sont principalement reconnues par leur rapidité d'échange, leur durabilité, ainsi que leur capacité d'adsorption élevée comparativement aux autres adsorbants et aux résines naturelles [133]. Cependant, le coût élevé et la faible perméabilité de ces résines, constituent un inconvénient majeur de ces adsorbants. En colonne d'adsorption, cette faible perméabilité crée une perte de charge importante et par la suite une perte en terme d'énergie, du temps et de production [22, 147].

3.2.2.3 Adsorbants à faible coût

En raison du coût élevé des adsorbants conventionnels, plusieurs chercheurs ont concentré leur intérêt sur la recherche et la production d'adsorbants alternatifs [21, 22, 58, 133, 148, 149, 150, 151]. L'attention est portée sur différents adsorbants naturels, abondants, ayant un coût relativement faible et un bon pouvoir adsorbant vis-à-vis les métaux lourds. Ces adsorbants sont classés, principalement, selon leur origine:

- **Adsorbants naturels** comme les zéolites naturelles, l'argile, le bois, la mousse de tourbe, le charbon, la lignite, la sciure de bois, les noix de coco, les algues...
- **Adsorbants provenant des déchets industriels, domestiques, ou agricoles** comme la boue biliaire (sludge), la boue rouge (red mud), les cendres volantes, les cendres volantes de bagasse (déchet de l'industrie de sucre), le chitosane (déchet de l'industrie de pêche)...

Actuellement, le chitosane présente de plus en plus d'intérêt pour les chercheurs, grâce à ses différentes propriétés et caractéristiques attrayantes lui permettant d'adsorber les métaux lourds d'une façon efficace, notamment la présence des groupements amines à la

surface, sa disponibilité, sa biodégradabilité, sa biocomptabilité, sa non-toxicité ainsi que la possibilité de modification de ses propriétés physiques et chimiques. De plus, la chitine et par suite le chitosane est produit principalement à partir des carapaces de crustacés à un prix de marché de 15,43 US\$ / kg [152] ce qui constitue une valorisation des déchets de l'industrie de la pêche, d'où son prix relativement faible par rapport au charbon actif.

Ces propriétés font du chitosane l'un des matériaux les plus attrayants non seulement pour le traitement des eaux usées (élimination des métaux lourds et des colorants), mais aussi pour une large gamme d'autres applications [153, 154]. Il est largement utilisé en agriculture (dans les insecticides et revêtement des grains et feuilles pour prévenir les infections microbiennes), dans le domaine biomédical et pharmaceutique (ingénierie tissulaire, système d'administration des médicaments etc.), en cosmétique, dans l'industrie textile, dans l'industrie alimentaire (production des films d'emballages biodégradables, agents antimicrobiens, etc.), dans l'industrie des pâtes et papier (comme additif chimique pour les applications de traitement des surfaces).

3.3 Le chitosane

3.3.1 Structure chimique et origine

Le chitosane est un copolymère naturel composé des unités de β -(1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose, et dérivé du deuxième plus abondant biopolymère naturel après la cellulose, « la chitine » (poly-[β -(1-4)-2-acétamido-2-déoxy-D-glucopyranose]), par *N*-désacétylation alcaline. Ainsi, il présente une structure moléculaire semblable à la cellulose comme il est illustré à la Figure 3-10 [155]. En effet, la seule différence entre ces trois polymères réside au niveau des groupements en position C2 du monomère : des groupements hydroxyles (-OH) pour la cellulose, des groupements acétamides dans le cas de la chitine et des groupements amine NH_2 dans la structure moléculaire du chitosane. Selon le degré de désacétylation (DD), la structure du chitosane est caractérisée principalement par la présence des groupements amines, des groupements acétamides et de nombreuses fonctions hydroxyles qui sont responsables du fort caractère hydrophile du chitosane. La source principale de la chitine étant les carapaces

des crustacés (crabes, crevettes, homard...), elle est considérée comme un déchet de l'industrie de la pêche.

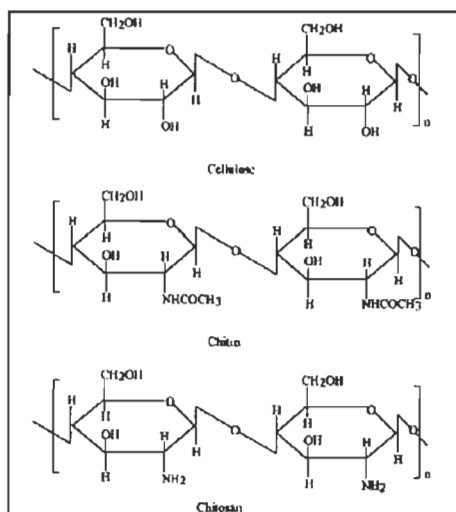


Figure 3-10 Structure chimique « théorique » de la cellulose, chitine, chitosane (poly(D-glucosamine)) et du chitosane commercial (caractérisé par un degré DD)

Le procédé de fabrication de la chitine à partir des carapaces de crustacés et la formation du chitosane par le procédé de désacétylation de la chitine sont résumés dans la Figure 3-11 [153].

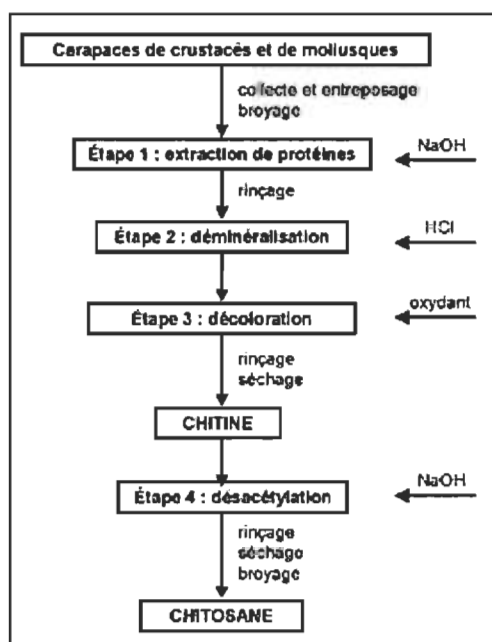


Figure 3-11 Méthode de production de la chitine et du chitosane

3.3.2 Solubilité du chitosane

Le chitosane est un polymère insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines concentrées et diluées. Par contre, grâce à ses groupements amines protonés, il est soluble dans la majorité des solutions aqueuses acidifiées avec un acide organique ou inorganique, principalement l'acide acétique, l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique dilués [156, 157, 158]. Le pH idéal pour une solubilisation parfaite du chitosane est compris entre 3 et 4 [156]. D'autre part, au-dessus de cette valeur de pH et dans le cas des solvants purs et acides fortement concentrés, le chitosane est insoluble à cause des problèmes d'hydratation du polymère. De plus, il a été rapporté par Crini et ses collègues, que la solubilité du chitosane est fortement influencée par le degré de désacétylation (DD) de ce dernier. Pour un DD élevé ($\geq 70\%$), un grand nombre de groupements amines est obtenu et par la suite la solubilité du chitosane est considérablement améliorée. D'une manière générale, la solubilité du chitosane dans la plupart des solutions acides favorise éventuellement son utilisation ultérieure dans plusieurs applications industrielles [156].

3.3.3 Caractéristiques du chitosane

Le chitosane est un polymère naturel, abondant, ayant une structure semi-cristalline à l'état solide [153]. Il est également identifié comme étant un biopolymère non toxique, biodégradable et biocompatible [159]. La faible porosité du chitosane a été rapportée dans plusieurs études [42, 156, 160]. Il a été démontré que sa surface spécifique peut aller de l'ordre de quelques m^2/g jusqu'à quelques centaines de m^2/g , tout dépendant de sa forme physique (billes, gels, membranes, fibres...) [39]. Le chitosane est reconnu pour son hydrophilicité et sa grande réactivité chimique grâce à la présence de ses groupements amine (NH_2) et hydroxyle (OH). Ces groupements jouent le rôle de sites de coordination lui permettant de complexer les métaux cationiques à un pH neutre par un mécanisme de chélation et les métaux anioniques à des pH acides par attraction ionique avec les groupements amines protonés (NH_3^+).

Plusieurs chercheurs ont rapporté que le degré de désacétylation du chitosane (DD), son degré de cristallinité et son poids moléculaire ont une grande influence sur ses

caractéristiques et les propriétés physicochimiques, ioniques et biologiques [161, 162]. En effet, le degré de désacétylation contrôle le nombre final des groupements aminés obtenus dans la structure du chitosane qui sont responsables de l'interaction avec les ions métalliques.

Sa cristallinité varie selon l'origine de la chitine et le procédé de fabrication. Il a été rapporté que la cristallinité intrinsèque du matériau restreint sa capacité de gonflement en milieux aqueux, limitant ainsi l'accessibilité et la disponibilité des sites actifs aminés pour l'eau transportant les ions métalliques ce qui aura une incidence sur la capacité de complexation de ces contaminants [42, 163, 164]. Par ailleurs, l'effet du poids moléculaire du chitosane sur la solubilité et les propriétés rhéologiques (principalement la viscosité) du matériau en solution a été rapporté dans plusieurs études [42, 165, 166]. Ceci est dû principalement à la forte relation entre le poids moléculaire du chitosane, sa concentration et sa viscosité en solution [42]. En effet, l'utilisation du chitosane de haut poids moléculaire entraîne une augmentation importante de la concentration de la solution et sa viscosité, limitant ainsi la manipulation des solutions concentrées et menant à l'obtention de matériaux très denses en chitosane (systèmes rigides). Afin de remédier à ce problème, il faudrait trouver un compromis entre ces trois paramètres (viscosité, concentration et poids moléculaire) selon l'application ultérieure désirée.

3.3.4 Modification du chitosane

Un des avantages du chitosane est sa versatilité. Il peut subir plusieurs modifications physiques ou chimiques selon l'application visée. D'une manière générale, ces modifications ont pour objectif d'améliorer la stabilité du polymère (améliorer sa structure en milieux aqueux et acides et limiter la dégradation du polymère), améliorer ses performances d'adsorption (en augmentant le nombre de sites actifs), améliorer sa sélectivité (par greffage des groupements spécifiques) [42, 156].

3.3.4.1 Modification chimique

La modification chimique du chitosane vise principalement à augmenter sa capacité d'adsorption, renforcer sa stabilité dans les milieux aqueux et / ou améliorer sa

sélectivité envers les contaminants visés. Pour ce faire, des réactions de substitution, de réticulation, de dépolymérisation et de greffage de groupements actifs sont généralement impliqués afin de produire plusieurs dérivés du chitosane [167, 168, 169].

Dans le but d'améliorer la stabilité et la résistance chimique du chitosane en milieu acide, plusieurs chercheurs ont eu recours à des réactions de réticulation. La majorité des publications portent sur l'utilisation de glutaraldéhyde (GLU) pour établir des liens de pontage entre les différents groupements amines du chitosane, prévenant ainsi sa dissolution dans les milieux acides [170, 171, 172]. Cependant, ces études ont montré que la réaction de réticulation entre le chitosane et l'aldéhyde réduit la réactivité des groupements amines et par conséquent réduit sa capacité de fixation des ions métalliques par mécanisme de complexation. Toutefois, cet inconvénient ne se présente pas dans le cas de fixation par mécanisme d'interaction électrostatique. Plusieurs études ont confirmé que les liaisons de réticulation contrôlent éventuellement la microstructure du chitosane ainsi que ses propriétés diffusionnelles, notamment une réduction de non seulement la flexibilité du polymère, mais également sa porosité [173, 174].

Selon l'application et / ou les contaminants visés, le greffage de différents groupements fonctionnels sur le chitosane est réalisé dans le but (i) d'accroître sa capacité de fixation vis-à-vis les ions métalliques en augmentant la densité des sites fonctionnels de fixation [161, 175, 176] et (ii) d'élargir son champs d'application et améliorer sa sélectivité, en modifiant sa plage de pH utile [39, 161, 177].

3.3.4.2 Modification physique

Grâce à sa solubilité dans les milieux acides, plusieurs techniques ont été employées en préparant de nouveaux conditionnements afin de produire le chitosane sous différentes formes physiques, notamment sous forme de billes de gels [178], nanoparticules, fibres [179, 180], membranes [181], nanofibres [54, 182], etc. Le procédé de fabrication du chitosane requiert un traitement acide pour assurer sa transformation. Ceci exige un traitement alcalin subséquent visant à neutraliser l'acidité apportée par la solution du chitosane.

Diverses études ont été réalisées pour comparer les performances d'adsorption des métaux lourds des différentes formes physiques du chitosane [22]. Il a été démontré que la taille des particules de chitosane a un effet significatif sur la capacité d'adsorption des ions métalliques. Ngah *et coll.* [183] a démontré que la capacité d'adsorption des ions de plomb est inversement proportionnelle à la taille des particules de chitosane. La même tendance a été observée dans une étude menée par Qi et Xu [184] sur des nanoparticules de chitosane (tailles allant de 40 à 110 nm). Ces constatations ont été supportées par Guibal [161] qui a rapporté l'effet des tailles de petites particules de chitosane sur la diminution de la résistance au transfert de masse intraparticulaire. Cependant, dans des colonnes d'adsorption, l'utilisation des petites particules entraîne des problèmes hydrodynamiques liés à une perte de charge élevée et un débit très faible. Afin de remédier à ce problème, plusieurs études se sont orientées vers la fabrication de chitosane sous d'autres formes physiques (billes de gels, fibres, membranes, structure fibreuse tridimensionnelle) [161]. Il a été rapporté que les propriétés finales obtenues (morphologie, porosité...) dépendent fortement de la procédure de préparation, du poids moléculaire, de la composition et de la concentration du chitosane en solution, etc. [181].

3.4 Mécanismes d'adsorption des métaux lourds par le chitosane

Malgré le grand nombre d'études et des publications dédiées à l'étude des mécanismes de fixation des ions métalliques sur le chitosane, ces mécanismes ne sont toujours pas bien compris. Toutefois, il est admis que les groupements amines du chitosane (NH_2) sont les groupements les plus réactifs, principalement responsables de la fixation des métaux, plutôt que les groupements hydroxyles portés par le carbone C-3 (ceci est confirmé par les faibles capacités d'adsorption de la chitine) [185]. En effet, la forte attraction de la paire d'électrons libre sur l'atome d'azote est plus importante que celle de l'atome d'oxygène. Par conséquent, les atomes d'azote ont plus tendance à partager leur paire d'électrons libres avec un ion métallique pour former un complexe métallique [39, 161, 186]. Il a été rapporté que les groupements hydroxyles jouent plutôt un rôle de stabilisation de la fixation des ions métalliques [39].

Trois principaux mécanismes de fixation des ions métalliques sur le chitosane ont été évoqués dans la littérature : (i) la complexation par chélation, (ii) échange des ions / interaction électrostatique avec les anions et (iii) formation de complexes ternaires (dans le cas des alcalins et alcalino-terreux). La prépondérance de ces mécanismes dépend fortement du pH de la solution qui contrôle la spéciation des ions métalliques et le degré de protonation des groupements amines du chitosane, la nature chimique des ions métalliques et la composition chimique du chitosane (en cas de modification chimique du polymère, les groupements chimiques fonctionnels peuvent changer) [42, 187, 188, 189]. Les mécanismes d'adsorption des métaux lourds dépendent également de la nature de leurs charges (cations ou anions) ainsi que le nombre d'atomes qui les compose (monoatomique ou polyatomique). Dans cette section, on s'intéressera uniquement à décrire les mécanismes de rétention des ions métalliques monoatomiques de transition (zinc, cadmium, plomb, cuivre, nickel, cobalt, etc).

Plusieurs chercheurs se sont intéressés particulièrement à l'influence du pH sur la fixation de différentes espèces métalliques sur le chitosane. Les résultats de ces recherches ont montré que la fixation des cations métalliques (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}) augmente progressivement avec le pH. Le maximum d'adsorption est obtenu à un pH proche de la neutralité (ou faible acidité) [39, 161, 190, 191]. Cependant, dans le cas des anions métalliques (molybdate, vanadate...), le chitosane révèle un comportement différent en fonction de pH. Le maximum d'adsorption est atteint à un pH acide, proche de 2.

La Figure 3-12 montre clairement les deux tendances différentes de fixation de ces deux types des ions métalliques en fonction du pH présenté par Ricardo *et coll.* [39, 192]. D'après ces études, il a été rapporté que les conditions fortement acides ($\text{pH} < 2$) ou basiques ($\text{pH} > 7$) limitent la fixation des anions et des cations respectivement, à cause de l'effet de compétition des ions.

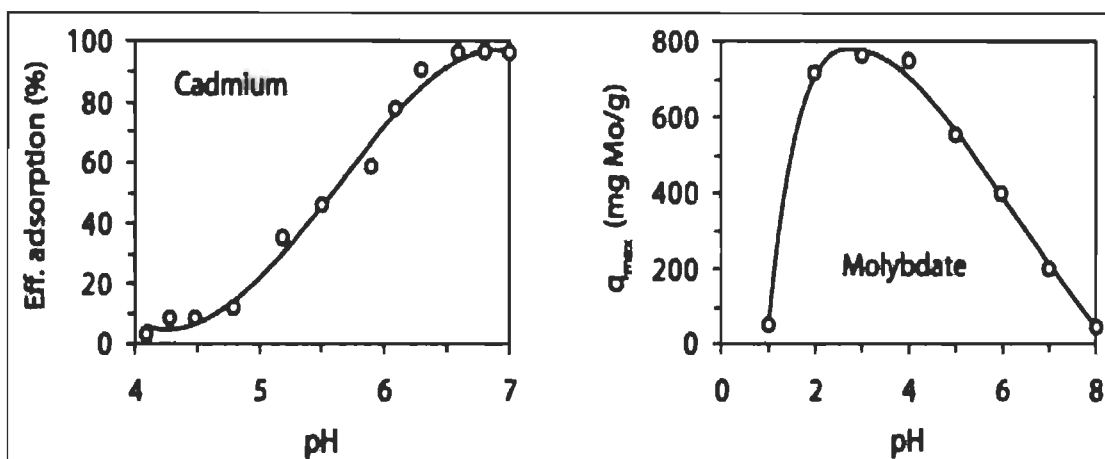


Figure 3-12 Effet du pH sur la capacité d'adsorption des ions Cd (II) et Mo (VI) par le chitosane.

Avant d'évoquer les différents mécanismes de fixation des métaux lourds sur le chitosane, il faudrait tout d'abord comprendre la configuration de ces métaux en milieux aqueux. Dans le cas des cations monoatomiques, en solution, chaque cation est entouré par plusieurs molécules d'eau formant ce qu'on appelle « la sphère d'hydratation ». Cette configuration est causée par l'effet mésomère de l'oxygène de l'eau, où celui-ci a tendance à former une liaison faible, dont l'énergie est variable, avec tout atome à proximité par partage de ses deux doublets non liants d'électrons [39]. Cette configuration ne figure pas dans le cas des anions monoatomiques car l'oxygène de l'eau n'a pas d'affinité envers ces espèces, ainsi, il n'est pas attiré par eux. Par conséquent, les anions n'ont pas de sphère d'hydratation en solution [38, 42, 193].

D'une manière générale et en excluant les mécanismes de diffusion à l'intérieur du matériau adsorbant, la fixation des cations métalliques par les groupements fonctionnels de la surface adsorbante se fait principalement en sphère interne ou externe :

- **La fixation en sphère externe du cation** (deuxième sphère de coordination) est gouvernée principalement par des interactions électrostatiques entre le cation et la surface d'adsorbant (ligand) sans que le cation métallique ne perde ses molécules d'eau formant sa sphère d'hydratation. Ce mécanisme est très rapide et l'équilibre d'adsorption est généralement atteint en quelques minutes. Il a été rapporté que ce mécanisme est fortement lié au pH de la solution qui contrôle la nature des charges des ligands [18, 38, 42, 193].

- **La fixation en sphère interne** (première sphère de coordination) implique la fixation du cation métallique par liaison directe de coordination. Pour ce faire, le cation perd au moins une molécule d'eau de sa sphère d'hydratation. Ainsi, selon le nombre de liaisons de coordination établies, des complexes monométalliques, bimétalliques ou polymétalliques peuvent se former. Ces liaisons sont plus stables que les liaisons en sphère externe, mais la durée de vie est très variable (peut aller jusqu'à plusieurs jours) [18, 38, 42, 193].

3.4.1 Mécanismes de chélation

Les métaux cationiques sont plus probables de se fixer sur les groupements amines du chitosane (NH_2) par un mécanisme de chélation pour un pH proche de la neutralité. Au cours du processus de chélation, le ligand du polymère (azote dans le cas de chitosane), dit le chélatant, partage son doublet libre électronique avec le cation métallique (chélaté) et le complexe en formant une structure annulaire par des liaisons de coordination comme il est illustré à la Figure 3-13 [39, 194]:

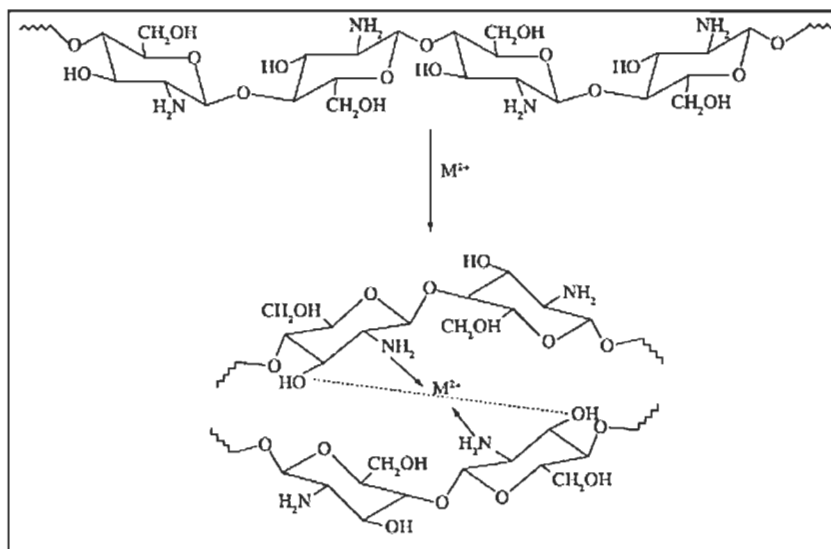


Figure 3-13 Complexation du métal-chitosane par chélation

Ce mécanisme est prépondérant pour des valeurs de pH entre 4 et 7. A cette plage de pH, il n'y a pas d'effet de compétition d'ions et la majorité des groupements amines sont déprotonés et disponibles pour la fixation des cations [39, 195, 196]. En effet, il a été rapporté que pour un pH neutre, jusqu'à 50 % des groupements amines (NH_2) peuvent

être protonés et disponibles pour l'adsorption des anions métalliques [161]. Par conséquent, les groupements amines non protonés (NH_2) seront disponibles pour la complexation par chélation des cations métalliques (qui peuvent coexister avec les espèces anioniques dépendamment de la spéciation de ces ions).

Juang et Shao ont étudié l'effet du pH sur la capacité d'adsorption des ions Cu (II), Ni (II) et Zn (II) sur des billes de chitosane réticulé par le glutaraldéhyde sur une plage de pH entre 2 et 5. Ils ont déclaré que la capacité d'adsorption de ces ions augmente significativement avec l'augmentation du pH de la solution. La même tendance a été observée pour d'autres cations métalliques (tel que l'uranium, le vanadium,...) dans de nombreuses publications de Guibal *et coll.*, 1994; Inoue *et coll.*, 1993; Jansson-Charrier *et coll.* [189, 197, 198]. Ces conclusions ont également été confirmées par plusieurs autres groupes de recherches tels que Ngah *et coll.* (2011), Juang *et coll.* (2002), Kalyani *et coll.* (2009) et Schmuhl *et coll.* (2004) [199, 200, 201]. Il a été de même rapporté qu'au-delà de $\text{pH} > 5-6$, la capacité de complexation des cations métalliques diminue à cause de la formation des complexes hydroxydes avec le métal [200, 201, 202].

D'une manière générale, la majorité des publications étudiant les mécanismes d'interaction du chitosane avec les métaux lourds ont porté particulièrement sur l'interprétation des ions de cuivre. Ceci peut être probablement attribué à sa chimie simple et sa grande affinité d'interaction avec ce polymère, selon la littérature [39, 107, 188, 203]. Deux modèles de coordination différents sont évoqués, par plusieurs groupes de recherche pour interpréter la fixation des ions métalliques sur les groupements fonctionnels du chitosane en se basant sur plusieurs méthodes analytiques spectrales (spectrométrie infrarouge, Mössbauer, UV ou de dichroïsme circulaire), ainsi que des techniques complémentaires comme les titrages potentiométriques ou colorimétriques [39, 161] :

- (i) **Le modèle de fixation par pontage (Bridge model)** : ce modèle, proposé par Schlick en 1986, postule que l'ion métallique est fixé par deux fonctions amines portées par les inter-chaînes du polymère du chitosane. La sphère de coordination est complétée par deux groupements hydroxyle du chitosane ou de la sphère d'hydratation [107, 204, 205, 206].

- (ii) **Le modèle pendent :** ce modèle suggère que chaque ion métallique est fixé principalement sur un seul groupement amine [207]. La sphère de coordination est ainsi complétée par les groupements hydroxyle du chitosane ou de la sphère d'hydratation. Ce modèle a été proposé par plusieurs chercheurs (Domard *et coll*, Rhazi *et coll*, Ogawa *et col.*) et la structure du complexe $[\text{Cu-NH}_2(\text{OH})_2]$ a été considérée comme la structure la plus probable du complexe ion métallique—chitosane [107, 207, 208, 209, 210].

D'autre part, plusieurs chercheurs ont rapporté que le nombre de coordination entre le chitosane et l'ion métallique est contrôlé par les conditions opératoires de la réaction de complexation, notamment le pH, la force ionique, le ratio molaire ligand-métal et la concentration du métal. Récemment, Rhazi *et coll.* ont suggéré que le cuivre est capable de former les deux formes de complexe avec le chitosane (par pontage ou pendent) selon le pH de la solution [107]. Pour un pH entre 5 et 5.8, le modèle pendent est dominant, le nombre de coordination de chitosane avec le ligand est 1 et le complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NR})(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{O}]$ est celui le plus stable. Pour des pH supérieurs à 5.8, le nombre de coordination vaut 2 et le complexe prédominant le plus stable est $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NR})_2(\text{OH})_2]$ (voir Figure 3-14).

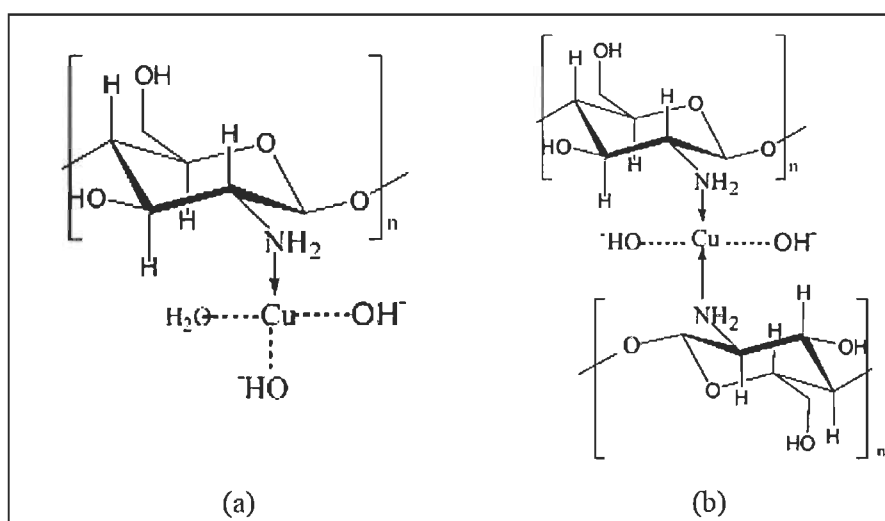
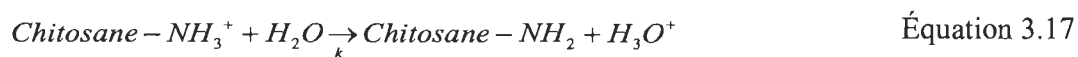


Figure 3-14 Structure du complexe chitosane-cuivre en fonction du pH, proposée par Rhazi *et coll.* (a) pour un pH entre 5.3 et 5.8 (b) pour pH > 5.8

3.4.2 Mécanismes d'échange d'ions / Interaction électrostatique

Par définition, l'échange d'ions est un mécanisme chimique réversible durant lequel un ion en solution est remplacé par un ion de même signe de charge fixé sur une particule solide immobile.

Le chitosane, étant classé comme une base faible, son équation de dissociation à l'équilibre est la suivante :



Ainsi, la constante de dissociation à l'équilibre est définie comme suit :

$$K_a = \frac{[\text{Chitosane} - \text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Chitosane} - \text{NH}_3^+]} \quad \text{Équation 3.18}$$

La protonation des groupements amines dans des solutions acides est principalement contrôlée par le pKa du chitosane. En 2001, Sorlier *et coll.*, ont étudié la relation entre le degré de désacetylation (DD) et les propriétés électrostatiques du chitosane et ont démontré que le pKa varie entre 6,3 et 7,2, proportionnellement avec le DD, à une dissociation complète [162]. Cette propriété est très importante pour mieux comprendre et expliquer les interactions électrostatiques du chitosane avec les cations et anions.

Plusieurs études se sont concentrées sur l'étude de la capacité du chitosane à fixer les espèces anioniques à un pH acide. Ces études se sont intéressées à la fixation des oxanions, notamment le molybdate [211, 212, 213], le vanadate [214], le chromate [215, 216], le tetrachloropalladate [171, 217] et le chloraurate [49, 218]. Il a été rapporté que pour un pKa proche de 6.5, la majorité des groupements amines sont protonés (NH_3^+) et le chitosane peut être ainsi considéré comme une résine cationique à caractère faible [39]. De même, il a été révélé que la fixation de ces anions métalliques présente un maximum à un pH acide compris entre 2 et 4 [171, 213, 214, 219, 220, 221, 222].

Malgré l'efficacité de chitosane, révélée dans plusieurs recherches récentes, pour l'élimination des métaux lourds [22, 102, 178, 191, 219, 223, 224, 225, 226, 227], son exploitation à l'échelle industrielle dans les dispositifs d'adsorption en colonne ou membrane de chitosane, demeure très compliquée et restreinte. Ceci est dû principalement à sa manipulation difficile. En effet, c'est un polymère soluble en milieu acide ayant des propriétés mécaniques faibles et insuffisantes à l'état natif et des fortes contraintes hydrodynamiques qui en résultent (à savoir, un débit volumétrique faible, une perte de charge élevée dans un dispositif en colonne soit, colmatage dû à sa forme et sa densité) ce qui augmente ainsi le temps de contact et par la suite le temps d'opération [228, 229].

Afin de surmonter ces difficultés et assurer un meilleur rendement d'adsorption, des recherches récentes se sont concentrées sur le développement de nouveaux dispositifs d'adsorption avec le chitosane par des modifications physiques et / ou chimiques. Une matrice solide poreuse constituée de fibres micrométriques (2-20 μm) agencées sous la forme d'un réseau tridimensionnel a été récemment développée afin d'accroître le débit volumétrique, limiter la perte de charge sans trop réduire le temps de contact (favoriser le transfert de masse et la cinétique d'adsorption) [230, 231] et attribuer ainsi des gains de productivité en terme d'énergie et de temps en générant un volume de vide très élevé (80-90 %) tout en maintenant une faible dimension effective de pores (5-10 μm). Dans cette perspective, et par le même principe, nous proposons une approche similaire pour l'adsorption des métaux lourds des eaux usées, mais à partir des nanofibres électrofilées du chitosane.

3.5 Les nanofibres

Par définition, les nanofibres sont des fibres continues poreuses ayant un diamètre de l'ordre nanométrique (inférieur à 100 nm) [232, 233]. Leur diamètre extrêmement réduit ainsi que leur porosité offrent plusieurs propriétés avantageuses uniques, notamment leur longueur allant jusqu'à plusieurs kilomètres, leur surface spécifique (rapport surface / volume) très développée relativement à leur volume, leur porosité, leurs propriétés de mouillage modifiées, leurs propriétés mécaniques améliorées, etc. [234]. Ces propriétés

particulières font des nanofibres la classe la plus attrayante des matériaux utilisés pour la valeur ajoutée de plusieurs applications citées dans la Figure 3-15 [235].

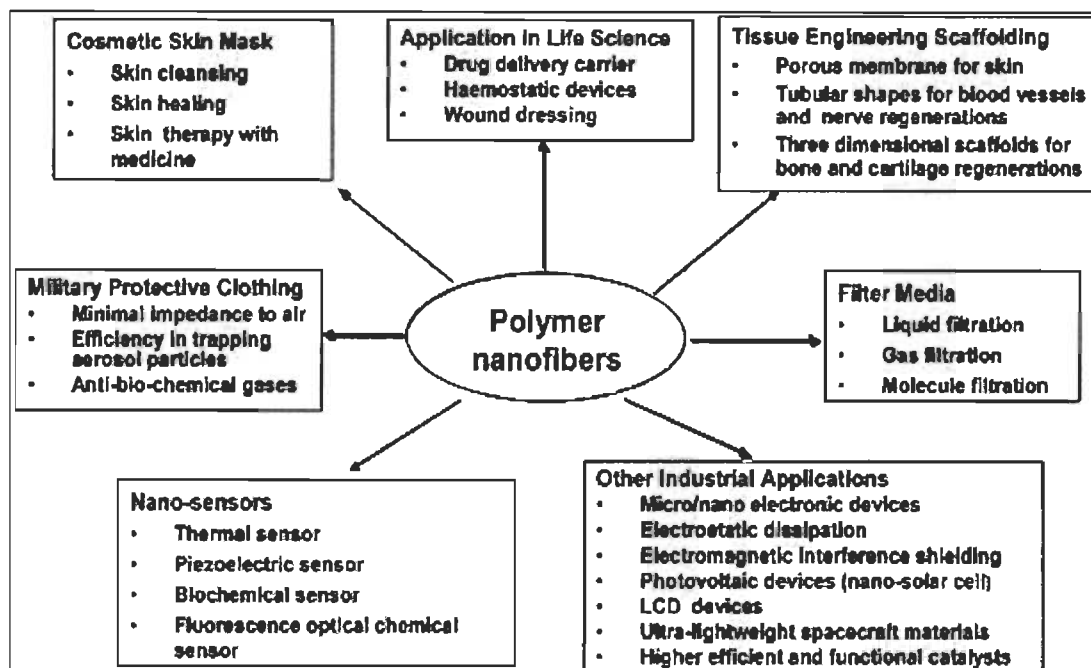


Figure 3-15 Les domaines d'application des nanofibres.

Bien qu'il existe plusieurs méthodes pour fabriquer les nanofibres telles que la séparation de phase [236] et le modèle de synthèse [237], la fabrication des nanofibres par électrofilage est actuellement la méthode la plus employée [238].

3.5.1 Le procédé d'électrofilage « Electrospinning »

3.5.1.1 Généralité

L'électrofilage (filage électrostatique) est une technique permettant l'obtention de nanofibres continues et poreuses [239, 240]. Le processus d'électrofilage a été breveté par Formhals en 1934 [241]. Ensuite, les différents aspects théoriques du processus ont été investigués et étudiés davantage par plusieurs autres chercheurs afin de mieux contrôler la morphologie des nanofibres obtenues selon l'application visée [242, 243, 244]. Cette technique offre une méthode pratique, polyvalente, flexible et facile pour la préparation de nanofibres hiérarchiques à partir d'une grande variété de polymères solubles ou en fusion [233]. L'électrofilage est de plus en plus appliqué en laboratoire et

en industrie depuis le début du siècle [232]. Durant le procédé d'électrofilage, le jet viscoélastique dérivant d'une solution de polymère devient instable et subit un étirement (ou élongation) uniaxial sous l'action du champ électrique statique.

Le dispositif d'électrofilage comporte essentiellement :

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

3.5.1.2 Principe

Dès que la solution du polymère est pompée à travers la buse de l'aiguille par une pompe d'avancement, elle devient instable sous l'action du champ électrique élevé auquel elle est soumise. Tout d'abord, la goutte de la solution sortie est maintenue en place grâce à sa tension superficielle. Quand le voltage appliqué au système augmente et atteint un potentiel critique ϕ^* et le dépasse, une saillie conique [245], connue sous le nom de « Cône de Taylor » est ainsi formée [246]. En effet, pour cette valeur critique de tension appliquée, le cône de Taylor est le résultat d'un déséquilibre entre deux types de forces électrostatiques coexistantes : la répulsion électrostatique entre les charges de la surface de la solution et la force de coulomb exercée par le champ électrique extérieur [244, 246, 247]. Lorsque le voltage appliqué est augmenté davantage, la force de coulomb vainc les forces électrostatiques internes et un jet de solution, approximativement droit, émerge du cône avant de prendre un chemin complexe sous une forme conique jusqu'au collecteur (considéré comme une contre-électrode). Le solvant s'évapore en cours de route et les nanofibres séchées sont récupérées sur le collecteur. Le montage d'électrofilage, la formation du jet et la formation du cône de Taylor sont illustrés respectivement aux Figure 3-16, Figure 3-17 et Figure 3-18 [248, 249, 250].

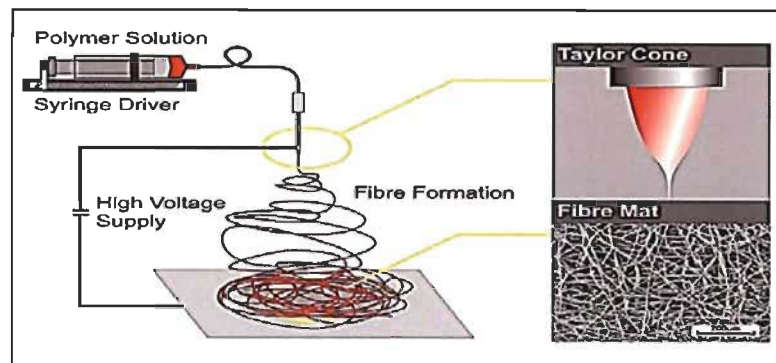


Figure 3-16 Illustration schématique de l'installation d'électrofilage

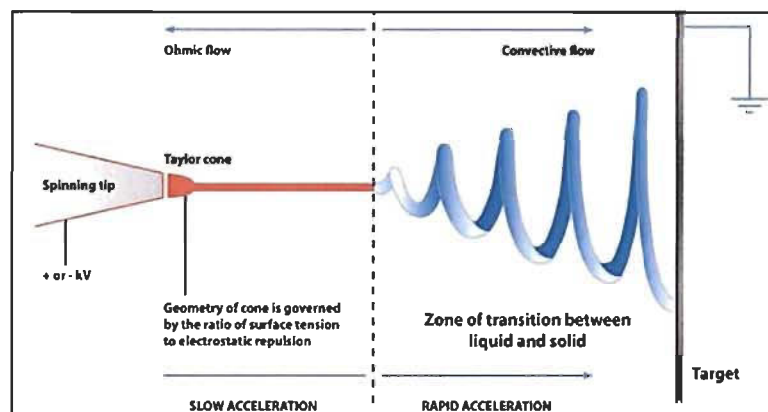


Figure 3-17 Illustration schématique de la formation des fibres dans le procédé d'électrofilage

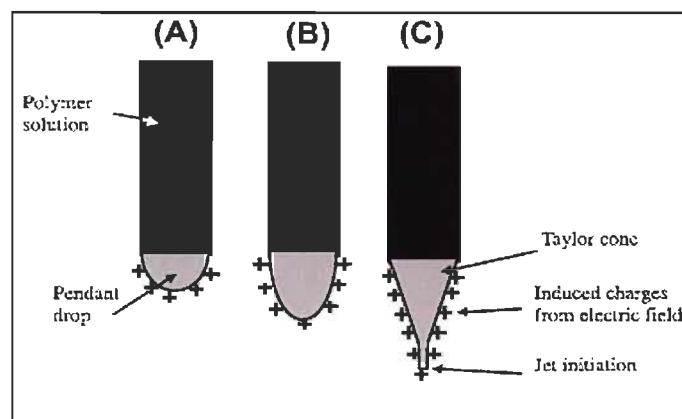


Figure 3-18 Illustration schématique de la formation du cône de Taylor : (A) les charges de surface sont induites dans la solution de polymère à cause du champ électrique appliqué. (B) allongement de la goutte pendante. (C) la déformation de la goutte pendante et la formation du cône de Taylor en raison de la répulsion entre les charges. Un jet fin initié du cône.

3.5.2 Fabrication des nanofibres par électrofilage

Afin de mieux contrôler le processus d'électrofilage et contrôler la morphologie des nanofibres obtenues (diamètre et porosité) et par ailleurs améliorer leur pouvoir adsorbant, plusieurs paramètres liés principalement aux propriétés du polymère, au procédé d'électrofilage et aux conditions expérimentales, doivent être optimisés [245, 251]. En effet, le pouvoir adsorbant des nanofibres dépend fortement de leur diamètre et leur porosité. Plus le diamètre est petit, plus la surface spécifique est élevée, plus les groupements chimiques fonctionnels à la surface sont disponibles, plus le pouvoir adsorbant est important.

3.5.2.1 Propriétés du polymère choisi

Dans le contexte de l'étude proposée, le polymère choisi doit obligatoirement être électrofilable. Il doit également posséder un pouvoir adsorbant intéressant lui permettant de complexer les contaminants (métaux lourds) ultérieurement. Les groupements amines NH_2 existants dans la structure chimique du polymère de chitosane offrent à ce dernier des propriétés uniques comme sa solubilité dans les solvants acides, des propriétés antimicrobiennes et des propriétés de chélation des métaux lourds [153]. Néanmoins, l'électrofilabilité du chitosane est limitée par sa structure chimique rigide en solution, sa nature polycationique et ses interactions particulières intra et intermoléculaires. En effet, la formation de fortes liaisons hydrogène empêche le mouvement des chaînes de polymère exposées au champ électrique extérieur et limite la continuité du jet [252, 253]. En outre, les forces répulsives entre les groupements ioniques amines du chitosane empêchent la formation d'enchevêtrement des chaînes, suffisant pour assurer la formation en continu des nanofibres au cours de l'étirement du jet [254, 255, 256]. Ainsi, les solutions de chitosane sont préparées dans des acides notamment l'acide trifluoroacétique (TFA) qui forme des complexes de sels stables avec les groupements amines du chitosane vainquant ainsi les interactions intermoléculaires indésirables entre les chaînes du polymère, ce qui facilite par la suite son électrofilage [257]. Mais, à cause de sa toxicité, son effet corrosif et sa persistance éventuelle sous forme de traces dans les membranes obtenues, il est fortement déconseillé de l'utiliser comme solvant. Beaucoup de chercheurs recommandent plutôt l'acide acétique (CH_3COOH) fortement concentré

(80-90 %) comme un solvant efficace permettant la fabrication aisée de nanofibres de chitosane (ayant un degré de désacétylation de 75-85 %) [253]. Il a été démontré que l'acide acétique réduit d'une manière proportionnelle la tension de surface du chitosane, favorisant par la suite son électrofilage [258].

3.5.2.2 Effet du mélange

Effectuer des mélanges avec d'autres polymères synthétiques constitue une autre approche facilitant l'électrofilage du chitosane. Ces polymères, servant de co-agents d'électrofilage, sont censés faciliter le procédé de fabrication des nanofibres. Ils se comportent comme un transporteur de chitosane durant le procédé d'électrofilage en établissant des liaisons physiques avec ce dernier et en réduisant sa viscosité. Généralement, leur teneur dans le mélange varie de 20 % à 80 % en poids [253, 259, 260]. Les polymères synthétiques les plus couramment utilisés en mélange avec le chitosane sont principalement : l'oxyde de polyéthylène (PEO), l'alcool polyvinylique (PVA), l'acide polylactique, le nylon-6, le polycaprolactone, etc. [255, 259, 261]. Des protéines telles que la fibroïne de soie, la zéïne, le collagène sont également utilisées [262, 263, 264]. Cependant, il faut noter que la fabrication des nanofibres « composites » de chitosane avec des mélanges affectent leurs propriétés en diminuant leurs teneurs en chitosane ce qui réduit par conséquent leurs propriétés mécaniques, de biocompatibilité ainsi que leur pouvoir adsorbant [239].

3.5.2.3 Effets des caractéristiques du polymère à électrofiler

- **Degré de désacétylation (DD)** : le nombre de groupements amines actifs dans la structure chimique du chitosane est proportionnel à son degré de désacétylation. Plus le degré de désacétylation est élevé, plus le nombre de groupements amines et le pouvoir d'adsorption sont importants [179, 265].
- **Effet de vieillissement du chitosane** : le phénomène du vieillissement est bien connu pour les solutions de chitosane. il résulte notamment des changements de conformation, des agrégations et des scissions éventuelles des chaînes moléculaires [162, 266]. Les chaînes de PEO, en cas de mélange avec le

chitosane, sont également soumises à une dégradation mécanique et peuvent probablement être l'objet d'un vieillissement de la solution [267, 268].

3.5.2.4 Effets des propriétés de la solution du polymère sur la morphologie des nanofibres

- **Concentration de l'acide acétique** : il a été démontré que l'augmentation de la concentration de l'acide acétique réduit la tension de surface de la solution du polymère et améliore sa conductivité électrique ce qui améliore l'électrofilabilité du polymère [239].
- **Concentration de la solution** : la concentration de la solution à électrofiler est le paramètre le plus critique assurant un bon déroulement de l'électrofilage et une bonne qualité des nanofibres. En effet, si la concentration du polymère est inférieure à une concentration seuil appelée « la concentration critique d'enchevêtrement c^* », des gouttelettes de polymère sont obtenues au lieu des nanofibres. Lorsque la concentration devient supérieure à c^* , des nanofibres perlées sont formées. Pour une concentration au voisinage de c^* , des nanofibres non-perlées, sans défauts et uniformes sont produites. De nombreux travaux ont rapporté qu'en augmentant la concentration de la solution du polymère, les nanofibres changent progressivement de géométrie et passent d'une forme sphérique sous forme de gouttelettes ou de perles à une forme plus allongée jusqu'à leur étirement et leur transformation finale en nanofibres uniformes [269, 270, 271, 272, 273]. De même, il a été démontré que le diamètre des nanofibres obtenues diminue progressivement en augmentant la concentration du polymère utilisé [274, 275].
- **Viscosité du chitosane** : la viscosité de la solution constitue un paramètre crucial dans la morphologie des nanofibres. Ce paramètre donne une information sur la cohésion de la solution à électrofiler, contrôlant ainsi la stabilité du jet et la formation ou non des nanofibres. D'une manière générale, chaque polymère est électrofilable pour une certaine plage de valeurs de viscosités. Au-delà de cette plage, le procédé d'électrofilage devient impossible à cause de l'instabilité du jet dû à la haute cohésion moléculaire de la solution. Pour des viscosités très faibles

du polymère, le comportement mécanique de la solution ne garantit pas la cohésion requise du jet pour produire des nanofibres appropriées. Dans ce cas, uniquement des gouttelettes de polymères seront formées sur le collecteur [235, 276].

- **Poids moléculaire** : de même, le poids moléculaire est un paramètre très important influençant les propriétés rhéologiques et électriques du polymère, notamment la viscosité, la tension de surface et la conductivité. L'effet de la concentration de trois différents poids moléculaires du chitosane étroitement liés à la viscosité et l'aptitude au filage est illustré à la Figure 3-19 [252]. Plusieurs autres études ont de même rapporté que les polymères de faible poids moléculaires (LMW) aboutissent à des nanofibres fragiles avec des perles de grande taille, alors que les polymères de haut poids moléculaire (HMW) donnent des fibres relativement fines et rigides avec quelques défauts (perles) [258, 277, 278]. D'autre part, il a été démontré dans des études antérieures que le diamètre des pores ainsi que leur distribution augmentent avec le poids moléculaire du polymère utilisé [279].

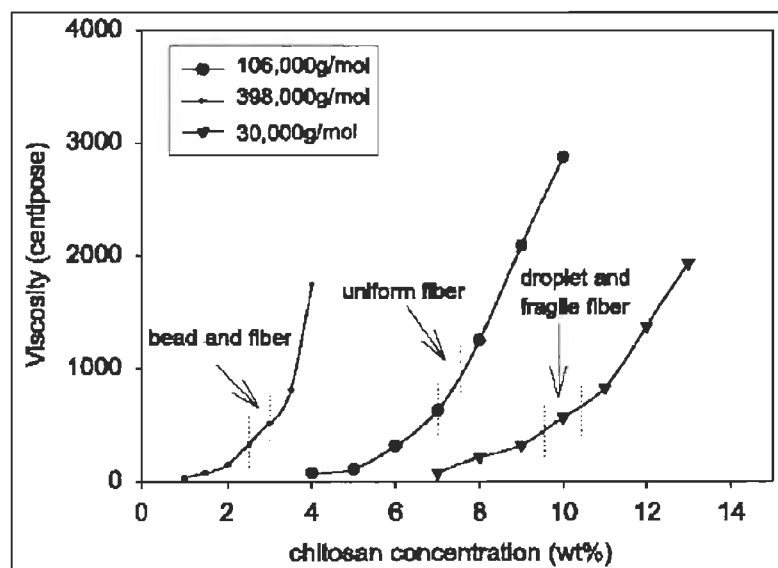


Figure 3-19 Aptitude au filage et relation entre la concentration et la viscosité du chitosane pour différents poids moléculaires

- **Rapport de masse**: dans le cas des mélanges avec le chitosane, il a été rapporté que l'augmentation du taux de chitosane dans le mélange, conduit à une

réduction remarquable du diamètre moyen des nanofibres obtenues et par conséquent du développement de leur surface spécifique et le nombre de groupements amines capables de complexer les métaux lourds. Plusieurs auteurs ont démontré que l'augmentation du ratio chitosane-oxyde de polyéthylène de 50:50 à 90:10, aboutit à une diminution du diamètre des fibres de 123 à 63 nm à température ambiante. Néanmoins, cette diminution est accompagnée généralement par une augmentation du nombre de perles dans leur microstructure finale [280, 281].

- **Conductivité** : quoiqu'elle joue un rôle moins important que les autres paramètres, la conductivité contribue dans la taille des nanofibres. La conductivité de la solution est liée principalement à la présence de particules chargées dans le milieu. L'augmentation de la conductivité de la solution du polymère en ajoutant du NaCl par exemple, se traduit par une augmentation de la capacité du transport de charges et par suite la force d'étirage du jet lors de l'électrofilage du polymère. Ainsi, des nanofibres avec diamètre relativement réduit sont obtenues [282, 283].

3.5.2.5 Influence des paramètres d'électrofilage sur la morphologie des nanofibres

- **Effet du débit** : le débit d'alimentation de la solution joue un rôle déterminant dans la morphologie des nanofibres. Il détermine la quantité de solution valable pour alimenter le montage. Ce paramètre contrôle principalement le diamètre final des nanofibres et la taille des perles : plus le débit d'alimentation augmente, plus le diamètre et la taille des billes dans les nanofibres augmentent. Ceci est dû principalement au fait que le jet éjecté n'est pas complètement séché avant d'atteindre le collecteur. Ainsi des nanofibres avec un diamètre relativement important sont récupérées [269, 273, 283].
- **Effet de la distance entre les deux électrodes** : la distance buse-collecteur a une influence directe sur la valeur du champ électrique, le temps d'étirage de la solution et par conséquent sur le temps d'évaporation du solvant. La diminution de cette distance mène à une réduction du temps d'étirage et par conséquent du

temps d'évaporation du solvant. De même, une augmentation de l'intensité du champ électrique en résulte. Ainsi, des nanofibres perlées sont obtenues. Des études antérieures ont prouvé que la diminution de la distance buse-collecteur a le même effet que l'augmentation du voltage appliqué entre les deux électrodes [235, 247].

- **Effet du voltage** : augmenter le voltage entre la buse et le collecteur accélère la vitesse d'étirage de la solution à électrofiler et par conséquent le temps d'évaporation du solvant. Cette accélération d'étirage aboutit à des nanofibres de faibles diamètres, mais avec un nombre relativement important de défauts [269, 282, 283]. Ainsi, il a été démontré que des nanofibres uniformes de faibles diamètres peuvent être produites en augmentant à la fois la distance buse-collecteur et le voltage appliqué [253].

3.5.2.6 Influence des conditions expérimentales d'électrofilage sur la morphologie des nanofibres

- **Effet de la température** : il a été démontré dans des études précédentes que l'électrofilage à température élevée limite la formation des perles sur la surface des nanofibres électrofilées améliorant ainsi leur qualité. En effet, l'augmentation de la température réduit le degré d'enchevêtrement entre les chaînes du polymère ce qui entraîne une diminution remarquable et proportionnelle de sa viscosité et sa tension de surface et par ailleurs l'obtention des nanofibres à diamètre réduit [235, 284]. Par contre, il a été rapporté que l'électrofilage à très hautes températures (70-80°C), conduit éventuellement à une évaporation très rapide du solvant. De ce fait, le jet sèche trop vite, sans avoir assez du temps pour être suffisamment étiré. Par conséquent, des perles seront obtenues au lieu des nanofibres [235].
- **Effet de l'humidité** : beaucoup de travaux se sont intéressés à l'étude de l'effet de l'humidité sur la morphologie des nanofibres. Ils ont trouvé que plus l'humidité est élevée durant l'électrofilage, plus les nanofibres obtenues sont poreuses et le nombre de ces pores ainsi que leur distribution de taille sont considérablement élevés [279, 284, 285]. Il a été démontré de même que lorsque

l'humidité augmente progressivement, des pores de forme circulaire commencent à apparaître et augmentent de taille jusqu'à fusionner pour des valeurs d'humidité proches de 100 %. Par contre, travailler à des valeurs d'humidité très faibles crée des problèmes d'électrofilage dus au séchage extrêmement rapide du solvant [279].

3.6 Influence des conditions opératoires d'adsorption sur l'élimination des métaux lourds

L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur l'efficacité d'adsorption des ions métalliques est une étape importante pour l'optimisation du procédé d'adsorption. Il a été démontré que cette efficacité dépend fortement des caractéristiques physicochimiques de la solution ou du bain d'adsorption, notamment le pH, la concentration initiale des contaminants, la température, la quantité d'adsorbant et la conductivité de la solution.

3.6.1 Effet du pH

Le pH de la solution est un paramètre crucial dans l'adsorption des métaux lourds. Il contrôle à la fois la forme chimique des groupements fonctionnels à la surface de l'adsorbant et la spéciation des ions métalliques en solution, ce qui influence par la suite les mécanismes de fixation, la sélectivité de l'adsorbant et ses performances d'adsorption, notamment l'équilibre du système [39, 118, 286]. L'effet du pH dans le processus d'adsorption est la partie la plus étudiée dans les manuscrits portant sur l'élimination des métaux lourds [39, 154, 178, 200, 201, 202, 286, 287, 288, 289, 290, 291].

3.6.2 Effet de la température

La température est un des paramètres expérimentaux les plus importants affectant le processus d'adsorption des ions métalliques. Il est largement rapporté que la température joue un rôle crucial dans l'équilibre d'adsorption, dépendamment de la structure et de la chimie de surface de l'adsorbant étudié [40, 118, 292, 293]. En effet, il est bien connu

qu'une variation de la température modifie l'équilibre d'adsorption d'une manière spécifique déterminée par la nature exothermique ou endothermique d'un processus. L'effet de la température sur la capacité d'adsorption, les isothermes et la thermodynamique du système, a été abondamment étudié dans la littérature. Li et ses collègues, ont évalué l'effet des paramètres expérimentaux, notamment la température sur l'adsorption des ions de plomb (Pb^{2+}), cuivre (Cu^{2+}), zinc (Zn^{2+}) et cadmium (Cd^{2+}) sur des billes de chitosane / alcool polyvinylique (PVA), dans le but d'optimiser le procédé [117]. Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption de ces ions, s'améliore significativement avec l'augmentation de la température (de 25 °C à 40 °C). Ces observations indiquent la nature endothermique du procédé d'adsorption de ces ions métalliques (adsorption par chimisorption). Li et son groupe de recherche ont attribué ce comportement à l'augmentation de la vitesse de diffusion des métaux à travers la couche limite extérieure et dans les pores à l'intérieur de l'adsorbant, sous l'effet d'augmentation de température [117]. De même, Crini et ses collègues ont rapporté que l'augmentation de température implique l'augmentation de la diffusivité des molécules adsorbantes à l'intérieur des pores de l'adsorbant et par conséquent la vitesse d'adsorption [40].

Le même résultat a été obtenu dans une étude similaire, menée par Tao et ses collègues, sur l'adsorption des ions de plomb sur un film hybride de chitosane / TiO_2 [294]. Le maximum d'adsorption a été obtenu à une température maximale de 60°C. Yugui a suggéré que l'augmentation de la capacité d'adsorption de ces ions métalliques proportionnellement à la température, est probablement due à l'augmentation de l'affinité des groupements fonctionnels de l'adsorbant vis-à-vis le métal lourd ou l'augmentation du nombre de sites d'adsorption sur l'adsorbant étudié [294, 295]. De même, ces explications ont été données par Dursun et ses collaborateurs qui ont étudié l'effet des conditions opératoires d'adsorption du phénol sur la chitine. Ils ont trouvé que l'équilibre d'adsorption du phénol est fortement influencé par la température. Ceci a été attribué à l'augmentation de la taille des pores de l'adsorbant ou, éventuellement, à la création des nouveaux sites actifs d'adsorption [296, 297].

La nature endothermique de l'adsorption de différents métaux lourds sur plusieurs bio-adsorbants a été rapportée dans d'autres travaux semblables [40, 54, 117, 298, 299, 300, 301, 302]. Crini *et coll.* ont montré que la dimension des pores de chitosane augmente considérablement sous l'effet de la température. Ainsi, plus la taille des pores est grande, moins grande sera la résistance à la diffusion. Autrement dit, l'augmentation de la température réduit l'effet de couche limite [40]. Cependant, une tendance différente a été observée par d'autres chercheurs étudiant l'adsorption d'autres ions métalliques sur le chitosane.

Hu et ses collègues ont examiné l'adsorption des ions Cr (VI) sur le chitosane réticulé [72]. Ils ont observé que l'augmentation de la température conduit à une diminution considérable de la quantité maximale des ions métalliques adsorbés (q_m) indiquant une nature exothermique du procédé d'adsorption étudié. Selon les auteurs, ce résultat est attribué probablement au fait que les liens d'adsorption entre le métal et l'adsorbant sont affaiblis sous l'effet de la température [72, 303]. Les mêmes conclusions ont été obtenues dans une étude similaire menée par Zhou et son groupe, portant sur l'adsorption des ions platine (Pt (IV)) et palladium (Pd (II)) sur des microbilles de chitosane modifiées [304]. L'effet de la température peut être aussi évalué par la détermination des paramètres thermodynamiques, notamment l'énergie libre de Gibbs (ΔG), l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS) [40, 161, 305].

3.6.3 Effet de la concentration initiale des contaminants

L'effet de la concentration initiale des contaminants est un des paramètres les plus étudiés dans le processus d'adsorption. Des études menées par plusieurs groupes de recherche ont révélé que la concentration initiale des métaux lourds joue un rôle significatif sur l'équilibre d'adsorption [25, 40, 117, 118, 187, 202, 301, 305]. En effet, il a été démontré qu'à des valeurs fixes de pH, de température et de dose d'adsorbant, la capacité d'adsorption des métaux lourds est considérablement améliorée avec l'augmentation de la concentration initiale de ces contaminants. À titre d'exemple, Xiaoli et ses collègues ont étudié l'effet de la concentration initiale des ions de Cu (II), Pb (II), Zn (II) et Cd (II) sur leur capacité d'adsorption sur des billes de chitosane / alcool polyvinylique. Ils ont trouvé que la quantité adsorbée de ces ions augmente

proportionnellement à l'augmentation de leurs concentrations initiales de 50 à 500 mg / L à une température de 303 K [117]. Le même comportement a été observé par Juang Ruey-Shin et ses collègues, pour l'adsorption des ions Cu (II), Ni (II) et Zn (II) sur des billes de chitosane [202]. Ce comportement a été principalement attribué au fait qu'en augmentant la concentration initiale des contaminants, on augmente la force motrice du gradient de concentration facilitant ainsi le transfert de masse et la diffusion de ces contaminants à travers la couche limite d'adsorbant [40, 118, 202, 306, 307]. Wilcox et ses collègues ont rapporté que la diffusion de l'adsorbat dans les micropores d'un matériau adsorbant est fortement dépendante de la concentration initiale des contaminants [307]. Les mêmes résultats ont été obtenus par Merkel et ses collègues qui ont trouvé que l'augmentation de la concentration initiale des contaminants permet d'augmenter les forces motrices du transfert de masse et surmonter, par la suite, la résistance au transfert de masse à travers la couche d'adsorbant. Ainsi, les performances d'adsorption de ces métaux sont améliorées [308].

Cependant, Rorrer et son groupe ont relié l'augmentation de la quantité maximale des ions de cadmium Cd (II) adsorbée sur des billes de chitosane modifiées, au mécanisme de « blocage des pores » [309]. En effet, à de faibles concentrations initiales du métal étudié (C_0), le flux des métaux lourds à travers la surface du matériau adsorbant est faible. Par conséquent, ces ions métalliques seront plutôt fixés par les groupements fonctionnels présents sur la surface extérieure de l'adsorbant. Une fois que cette surface est saturée, ces métaux complexés vont couvrir les pores et bloquer la diffusion des métaux en solution, à l'intérieur de l'adsorbant. Par contre, pour des hautes valeurs de C_0 , le gradient de concentration ainsi que le flux initial des métaux seront plus élevés. Par conséquent, l'adsorbat entre en profondeur à l'intérieur de l'adsorbant jusqu'à ce que les pores soient finalement remplis. Par la suite, les pores et la surface extérieure de l'adsorbant seront saturés et q_m sera plus élevée. Ces conclusions ont été supportées par Mi et ses collègues pour l'adsorption des ions de cuivre sur des résines de chitosane modifiées [310].

3.6.4 Effet de la dose d'adsorbant

Parmi tous les facteurs étudiés, la dose d'adsorbant est considérée comme le paramètre le plus important dans le procédé d'adsorption des métaux lourds. L'élimination des ions métalliques est fortement influencée par la quantité d'adsorbant (chitosane) en solution. Plusieurs chercheurs ont étudié cette relation et ont trouvé que la capacité d'adsorption des métaux lourds augmente considérablement avec l'augmentation de la dose d'adsorbant [301]. Il a été aussi mentionné que le temps requis pour atteindre l'équilibre d'adsorption des plusieurs types de contaminants peut être réduit avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant ajoutée en solution [40, 68, 69]. Ceci a été assigné au fait qu'en augmentant la dose d'adsorbant, on accroît le nombre des sites actifs disponibles pour l'adsorption et par conséquent, on améliore la capacité et la vitesse d'adsorption des contaminants visés [40, 118, 301, 311].

3.6.5 Effet de la force ionique

D'une manière générale, les eaux usées industrielles contiennent des quantités importantes de sels, souvent ajoutées sous forme d'additifs durant le processus de fabrication. Éventuellement, ces sels peuvent interférer avec les ions métalliques en solutions et influencer leur processus d'adsorption. Ainsi, l'étude de l'effet de la force ionique (ou la conductivité de la solution) sur la capacité d'adsorption des métaux lourds est très utile pour estimer l'efficacité de l'adsorbant dans les eaux usées. Plusieurs chercheurs ont examiné l'effet de ce paramètre en utilisant divers produits chimiques inorganiques tels que NaNO_3 , NaCl , KCl , CaCl_2 etc. [25, 117, 312, 313, 314, 315].

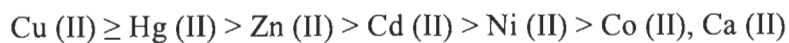
De même, il a été rapporté que l'étude de l'effet de la force ionique sur les performances d'adsorption des contaminants, permet éventuellement de différencier entre la complexation des ions métalliques en sphère interne par chimisorption ou en sphère externe par interaction électrostatique ou échange d'ions de l'adsorbant étudié [25, 40, 117, 312, 316]. Selon Hayes et ses collègues, dans le cas de complexation en sphère interne, la variation de la force ionique et la concentration du sel, n'a pas un effet significatif sur la capacité d'adsorption des contaminants. Ceci implique que le mécanisme dominant dans le processus d'adsorption étudié est la chimisorption [117,

313, 316]. Cependant, dans le cas d'adsorption des métaux en sphère externe (cas d'interaction électrostatique ou échange d'ions), la capacité d'adsorption diminue considérablement en augmentant la force ionique [25, 40, 117, 118, 316]. Ce comportement est principalement attribué au fait que l'augmentation de la force ionique en solution affecte éventuellement le potentiel de l'interface d'adsorption et comprime la couche diffuse. De même, l'augmentation des ions en solution pourrait aussi influencer le coefficient d'activité des ions métalliques ce qui limite leur transfert sur la surface de l'adsorbant [25, 117, 118, 317].

3.7 Sélectivité et régénération du matériau adsorbant

3.7.1 Sélectivité du matériau

La détermination de la sélectivité du chitosane est une étape indispensable pour l'évaluation de ses performances et sa capacité à capter sélectivement les contaminants dans des milieux complexes. Une première forme de sélectivité du chitosane peut se révéler par sa faible affinité envers les métaux alcalins et alcalino-terreux (à l'exception du cas de formation des complexes ternaires) relativement aux métaux de transition [39, 161]. Malgré l'abondante littérature portant sur la fixation des métaux de transition sur le chitosane, seulement un nombre réduit de recherches ont focalisé sur l'étude de la sélectivité de ce polymère en cas de mélange des métaux. Robert (1992) a comparé des études menées par différents groupes de recherches et a rapporté que la sélectivité du chitosane dépend principalement des conditions expérimentales d'adsorption (pH, nature chimique et concentration des métaux,...) [318]. Kalyani et ses collègues, ont déclaré que le pouvoir adsorbant du chitosane vis-à-vis un ion métallique en mélange est réduit relativement à son pouvoir adsorbant de cet ion, seul en solution [200]. Ceci a été principalement attribué à l'effet de compétition entre les métaux lourds en mélange, sur les sites actifs d'adsorption. De même, il a été rapporté que l'affinité et la sélectivité du chitosane aux différents métaux peuvent être éventuellement améliorées par une modification chimique du polymère [319, 320, 321]. Rhazi *et coll.* ont déterminé un ordre de sélectivité des cations métalliques divalents, en ayant recours aux méthodes potentiométriques et spectrophotométriques. L'ordre de sélectivité suit l'ordre suivant :



De même, Rhazi a rapporté que la sélectivité du chitosane est indépendante des formes physiques du chitosane et de la taille et la dureté des ions métalliques considérés, mais elle dépend fortement du pH du milieu [107, 322].

3.7.2 Régénération du matériau

D'après l'étude cinétique de l'adsorption, il est évident que les membranes adsorbantes deviennent saturées après un certain temps et il n'y aura plus de sites libres pour complexer les ions métalliques. Produire de nouvelles membranes pour remplacer celles saturées ne semble pas être une solution optimale et efficace. C'est pour cela que la régénération du matériau adsorbant par désorption est l'alternative idéale dans ce cas. La réalisation des cycles adsorption-désorption permet de rendre l'adsorbant à son état initial vierge et à restaurer ses caractéristiques originales tout en économisant les ressources naturelles, réduisant la pollution secondaire et apportant un profit économique considérable (réduction du coût d'adsorbant rapporté au volume de rejet traité). Néanmoins, l'efficacité des membranes régénérées diminue progressivement avec le nombre de cycles de régénération effectués [323, 324].

Malgré l'importance de la phase de régénération, cette partie est la moins évoquée par la littérature. Le choix des conditions de désorption des métaux dépend principalement de trois paramètres : les propriétés chimiques des métaux à récupérer (solubilité, mécanismes de fixation sur le chitosane, propriétés de complexation en cas des cations), la stabilité du matériau adsorbant en fonction des agents de désorption utilisés (stabilité du polymère en fonction du pH, polymère réticulé) et la forme finale souhaitable des métaux récupérés après adsorption. Ainsi, les mécanismes impliqués dans la fixation d'un ion métallique sur le chitosane peuvent conditionner le choix de la méthode de régénération menée. Dans le cas des cations métalliques, le mécanisme de complexation par chélation est le mécanisme dominant dans le processus d'adsorption. Ce mécanisme, étant sensible à la variation du pH, ne peut pas avoir lieu dans des conditions acides (valeurs faibles de pH). Pour cette raison, plusieurs chercheurs ont eu recours à l'utilisation des solutions acides pour diminuer le pH afin de rendre réversible la réaction

d'adsorption des cations et les récupérer de nouveau dans la solution. Afin de prévenir la solubilité du chitosane et la dégradation des membranes dans les conditions acides, l'acide sulfurique est utilisé pour changer le pH et apporter l'acidité nécessaire à la solution sans abîmer ni dégrader le support adsorbant ce qui permet sa réutilisation [161, 325]. Malgré la simplicité de cette méthode, une diminution des performances d'adsorption des métaux peut être causée pour les cycles qui suivent. Ce problème est probablement dû à la saturation des fonctions amines protonées (NH_3^+) du chitosane par les ions sulfate provenant de l'acide sulfurique en solution [161].

Une alternative pour la récupération des ions métalliques par ajout d'un agent chimique complexant dans un milieu proche de la neutralité a été proposée et adoptée par plusieurs chercheurs [39, 161, 326, 327, 328]. Il a été montré que le choix des agents complexants dépend de la nature des ions métalliques ciblés pour la désorption. Rodrigo Veira et Marisa M. Beppu (2006) ont étudié l'adsorption et la désorption des ions de mercure Hg (II) sur plusieurs formes de chitosane (membranes et sphères) [329]. Ils ont trouvé que les ions chlorure de NaCl (1 mol / L, pour 24 heures, agitation = 200 rpm) sont capable de récupérer les ions Hg (II) et de régénérer le chitosane et qu'ils présentent un meilleur rendement relativement aux solutions d'acide éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA) [330]. Rogério et ses collègues [326] ont utilisé différents agents complexants (avec différentes concentrations) pour comparer leurs efficacités et leurs capacités à régénérer le chitosane réticulé avec de l'épichlorhydrine-triphosphate et récupérer les ions Cu (II), Pb (II) et Cd (II). Les agents complexant utilisés dans cette étude sont : H_2O , HNO_3 , HCl, KCl, NH_4Cl et EDTA. Ils ont trouvé que les meilleurs rendements de désorption pour les ions Cu (II) et Cd (II) sont obtenus par une solution d'acide nitrique (HNO_3) 1 mol / L (88,7 % et 89,9 % respectivement). L'acide chlorhydrique (HCl) et l'EDTA ont de même montré un bon rendement de désorption de ces ions (environ 88 %), alors que le chlorure de potassium (KCl) et le chlorure d'ammonium (NH_4Cl) ne sont pas efficaces pour la régénération du chitosane modifié. Pour les ions Pb (II), les meilleurs rendements de désorption sont obtenus par des solutions HCl et HNO_3 .

Chapitre 4 - Matériels et méthodes

4.1 Plan expérimental

Le plan expérimental de cette étude est résumé et illustré à la figure suivante :

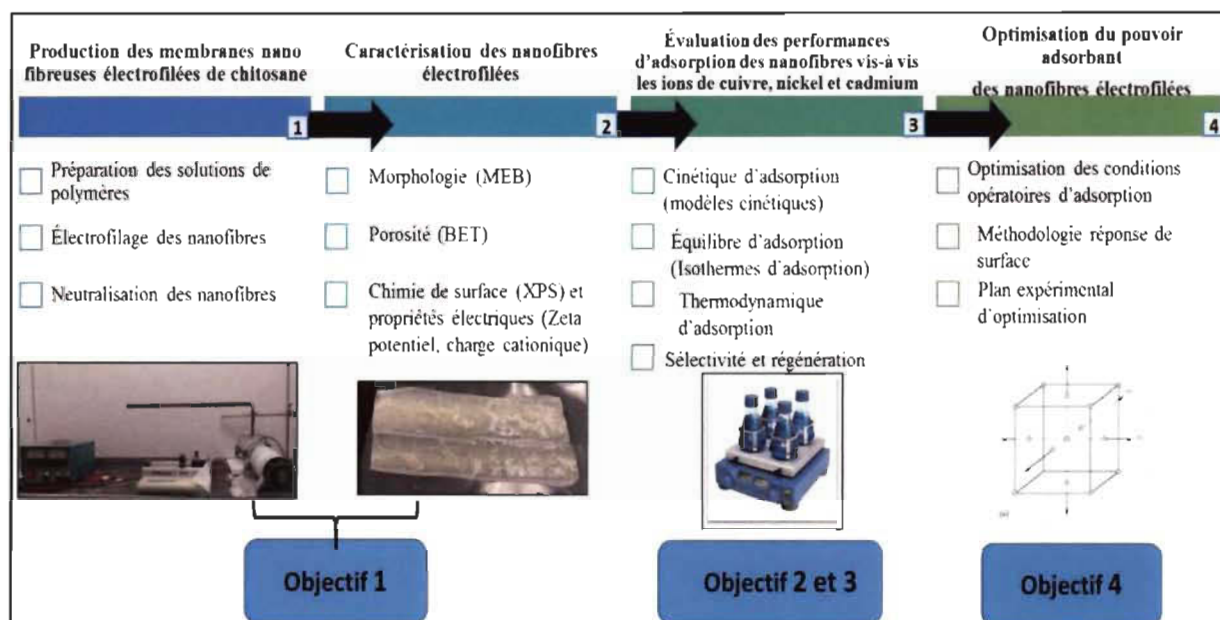


Figure 4-1 Schéma récapitulatif du plan expérimental adopté pour l'étude présente

4.2 Produits utilisés

4.2.1 Fabrication des nanofibres

Chitosane : le chitosane utilisé est de faible poids moléculaire (LMW) de SIGMA-ALDRICH. Son degré de deacetylation est de 75-85 %.

Polyéthylène oxyde (PEO) (average Mw ~900,000, powder) : il est utilisé comme étant un co-agent d'électrofilage de chitosane. Il est fourni par SIGMA-ALDRICH sous forme de poudre. Sa formule linéaire est $(-CH_2CH_2O-)_n$.

Acide acétique (ACS reagent, ≥99,7 %) : sa formule condensée est CH_3CO_2H . Il est utilisé comme un solvant pour le polymère de chitosane.

Carbonate de sodium (99 % A.C.S reagent) : il s'agit d'un sel de sodium de l'acide carbonique (alcali minéral). Sa formule chimique est Na_2CO_3 . Il est utilisé pour la neutralisation des nanofibres électrofilées afin d'améliorer leur stabilité en milieux aqueux.

4.2.2 Adsorption

Sulfate de cuivre(II) pentahydrate (ACS reagent $\geq 98,0$ %) : produit chimique (ion métallique) provenant de chez SIGMA ALDRICH sous forme cristallisée. Sa formule chimique est $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Son poids moléculaire est 249,69 g / mol.

Sulfate de nickel(II) hexahydrate (ACS reagent $\geq 99,0$ %) : produit chimique (ion métallique) provenant de chez SIGMA ALDRICH. Sa formule chimique est $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Son poids moléculaire est 262,85 g / mol.

Sulfate de cadmium (ACS reagent $\geq 99,0$ %) : produit chimique anhydre de chez SIGMA ALDRICH. Sa formule chimique est CdSO_4 et son poids moléculaire est 208,47 g / mol.

EDTA sel disodique dihydrate, ≥ 99 % ACS : c'est un complexant chimique pour les métaux lourds provenant de chez OMEGA Chemical Compagnie Inc. Sa formule chimique est $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sa masse molaire est 372,24 g / mol.

4.3 Matériel et méthodes

La méthodologie adoptée ainsi que le matériel utilisé pour chaque étape de ce projet seront présentés d'une façon détaillée dans les articles scientifiques inclus dans les chapitres 5 à 8. L'article 1 s'intéresse notamment au cas de l'adsorption des ions de cuivre (objectifs spécifiques 1 à 4). Les articles 2 et 3 portent principalement sur l'étude de l'adsorption des ions de nickel par les nanofibres de chitosane (objectifs spécifiques 1 à 3) et l'optimisation de leur pouvoir adsorbant (objectif 4), respectivement. Enfin, l'article 4 constitue une étude comparative des performances d'adsorption des nanofibres obtenues vis-à-vis les trois métaux lourds étudiés dans des systèmes mono-métalliques simples et multi-métalliques (objectifs 1 à 4).

Chapitre 5 - Article scientifique 1

5.1 Avant-propos

Le premier article scientifique a pour titre : « Copper(II) ions adsorption from aqueous solutions using electrospun chitosan / PEO nanofibres: effects of process variables and process optimization ». Il a été soumis à la revue scientifique « Journal of Water Process Engineering » et a été publié en août 2015.

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont, dans l'ordre :

Ichrak Lakhddhar, Étudiante au Doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Boulevard des Forges, CP.500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : ichrak.lakhddhar@uqtr.ca

Bruno Chabot, Ph.D.

Directeur de thèse et auteur pour la correspondance

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel: bruno.Chabot@uqtr.ca

Patrice Mangin, Ph.D

Co-Directeur de thèse

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : patrice.mangin@uqtr.ca

Contribution des auteurs: Ichrak Lakhddhar est l'auteur principal de cet article. Elle a effectué toutes les expériences scientifiques et les développements associés. M. Chabot est le directeur de recherche en plus d'être un coauteur. M. Mangin est le co-directeur de cette recherche. Le directeur et le co-directeur ont participé à la révision et la correction du manuscrit.

5.2 Résumé

Récemment, la préservation de l'eau fraîche est devenue une préoccupation majeure pour les canadiens. Ceci est dû principalement à l'augmentation importante des prélèvements totaux d'eau suite à la croissance continue de la population canadienne ainsi que de son économie. Dans ce contexte, les gouvernements provinciaux et fédéraux au Canada évaluent actuellement diverses mesures plus sévères vis-à-vis la réduction de la charge polluante des industries, ainsi que leur consommation importante en eau fraîche.

Face à ces diverses exigences et restrictions environnementales et dans le but de réduire sa consommation d'eau, l'industrie papetière se trouve dans l'obligation d'étudier et d'implanter des technologies plus innovantes pour le traitement avancé des effluents afin de favoriser le recyclage et la réutilisation des eaux de procédé, sans affecter les opérations ni la qualité finale des produits fabriqués.

Ainsi, nous proposons une nouvelle alternative économique et efficace pour l'enlèvement des certains contaminants (les métaux lourds) par un procédé d'adsorption sur des nanofibres de chitosane (Cs) électrofilées par une technique d'électrofilage.

Des essais d'adsorption ont été réalisés avec des nanofibres électrofilées (Cs) / oxyde de polyéthylène (PEO) afin d'évaluer leur potentiel d'adsorption des ions de cuivre en solutions aqueuses. Dans le but d'optimiser ce pouvoir adsorbant, une méthodologie de surface de réponse a été adoptée. Un plan composite central (CCD) a été choisi pour examiner et étudier l'influence de la température, la concentration initiale de cuivre et la masse d'adsorbant, ainsi que l'interaction entre ces paramètres, sur l'efficacité d'adsorption des ions cuivre par les nanofibres électrofilées.

Les résultats montrent qu'une capacité d'adsorption maximale de 94,7 % a été obtenue après 200 minutes d'agitation, en utilisant une masse de 75 mg de nanofibres dans une solution de concentration de cuivre initiale de 100 ppm à pH 5,5 et une température optimale $T \approx 55,7$ °C.

Mot-clés: durabilité d'eau, industrie des pâtes et papier, recyclage de l'eau, nanofibres de chitosane électrofilées, adsorption du cuivre, plan d'expériences.

5.3 Abstract

Water sustainability is becoming a major concern for Canadians. Governments are actually considering various initiatives to establish recommendations on water governance and policies to ensure the sustainability of water supply for people and industries. The pulp and paper industry is a major user of water. Implementation of such initiatives will force them to move further towards closed-cycle papermaking. Advanced wastewater treatment methodologies will be mandatory to reduce fresh water consumption with minimum detrimental effects on papermaking operations and paper quality. Adsorption experiments were carried out using electrospun chitosan (CS) / polyethylene oxide (PEO) nanofibers to investigate adsorption of copper(II) ions from aqueous solutions. A central composite design (CCD) was used to investigate the influence of temperature, copper concentration, and adsorbent mass on adsorption efficiency. An optimal adsorption of 94.7 % was obtained by using 75 mg of nanofibres in 200 min at pH 5.5 and a temperature of 55.7 °C with initial copper concentration of 100 ppm.

Keywords: water sustainability, pulp and paper mills, water recycling, chitosan electrospun nanofibres, copper adsorption, experimental design

5.4 Introduction

Canada is privileged with abundant natural resources of which forests, minerals, metals, energy sources, and water. A recent survey conducted among Canadians indicated that they ranked freshwater as the most valuable natural resource ahead of forests, agriculture, oil, and fisheries [1]. However, Canadians are among the largest water users in the world. In 2004, a report by the National Research Institute carried out for Environment Canada revealed that Canadians used about 1650 cubic meters of fresh water per capita each year, which was more than double the average European rate [2]. From this, the average household use was estimated at about 330 litres per person per day (or 120 m³ per person per year) and accounted for less than 10 % of the total use [3]. The rest was mainly used by the manufacturing, mining and thermal-electric generating

industries. With expected intensification of the consequences of climate change and increased demands for the resource, Canadians are now becoming aware of the critical role water is having in their lives, on health of ecosystems, and on the economic sustainability of the natural resource sectors that contribute significantly to Canada's economic wealth and social well-being. Water sustainability is thus becoming a major issue even though Canada is perceived as a water-rich country with abundant water resources. Provincials and Federal governments are actually studying various water initiatives to establish recommendations on water governance and policies to ensure the sustainability of water supply. Water footprinting, business risk assessment frameworks, reporting and disclosure protocols, as well as standards and certification frameworks are examples of tools that are actually considered to identify and manage business risks related to water [4,5]. These efforts will result in recommendations to governments and industries on policies, approaches, and mechanisms through which water can be better managed and to protect the resource. In 2009, Statistics Canada gathered information on the intake and discharge of water by major industrial users [6]. The survey revealed that the total water intake by manufacturing industries (paper, primary metals, chemical, food, petroleum and coal) was 3806.2 million cubic meters, with the largest quantity withdrawn by the paper industry at 41.9 % of the total [6]. The survey also showed that the total water discharged was 3450.6 million cubic meters from which the paper industry accounted for 45.2 % of the total water discharged and 80.1 % of their discharge went to surface freshwater bodies [6]. Although the paper industry is among the largest water users of the manufacturing group, the majority of this water is returned to surface waters following treatment. Water management and recycling strategies have been implemented in pulp and paper mills since the 1980s resulting in a significant reduction of the average specific water consumption from 120 m³ / ton of paper produced to about 45–50 m³ / ton. However, a limitation seems to be reached due to technical and economic factors and further reduction will be challenging [7]. This is mainly attributed to the fact that as more process water is recycled, an accumulation of various contaminants including dissolved matter from wood and other raw materials entering the process is occurring which results in major problems such as deposition and scaling, foaming, corrosion, and degradation of the end product quality. Economic issues

combined with strict environmental regulations and standards are the driving forces for water reduction use at pulp and paper mills. To further reduce fresh water intake, improvement in process water recycling levels are required. One way to increase process water recycling would be to reuse treated water from the biological wastewater treatment system. However, this effluent is not sufficiently clean for reuse in the production of most paper grades. Actually, it can only be reused for production of packaging paper [8]. Although this treatment system reduces the concentration of organic materials [9], biologically treated effluents still contain significant amounts of colour compounds, micro-organisms, recalcitrant organics and suspended solids. Biological treatment does not significantly reduce the inorganic content in the effluent and further processes to remove hardness salts and heavy metals must be carried out prior to recycling water back to the mill in order to avoid paper machine runnability problems, corrosion and product quality issues. Therefore, an advanced process technology is required to improve wastewater discharge quality and to reuse wastewater as process water.

Adsorption is one of the most effective processes for removal of heavy metals from wastewater due to its simplicity, moderate operational conditions and economic feasibility. Activated carbon adsorbents are widely used due to their great adsorption capacity resulting from their large surface area. However, they suffer from costly regeneration and high attrition rate. Moreover, they are generally non-selective towards contaminants, making it difficult to selectively recover certain organic chemicals for reuse. The search for low cost adsorbents has intensified in recent years. Natural polymers such as polysaccharides and their derivatives have been investigated by many research groups as alternative adsorbents to replace activated carbons [10]. Among these, chitin, starch, chitosan, and cyclodextrins have been identified as potential candidates. Development of low cost chitosan-based adsorbents is actually achieving much attention especially for the removal of heavy metals from wastewater [11–13]. Chitosan is considered to be a well-known adsorbent since it has a strong chelation potential for heavy metals due to the presence of amine and hydroxyl groups on the surface that are involved in the adsorption process [14,15]. It is also a biodegradable, natural, and non-toxic polymer derived from chitin which is abundant and readily

available from shell wastes from crustaceans. Chitosan-based materials for applications in wastewater treatment can be produced with various structural forms including nanoparticles, gel, beads, membranes, films, sponges, and fibres (nanofibres). In adsorption processes, they are generally made of solid particles such as fine powders, granules or beads which are then packed in adsorption columns (bed) where wastewater is flowing through [16–18]. However, applications in adsorption columns are restricted due to high capital and energy costs as well as unfavorable hydrodynamic properties (high pressure drops). Chitosan can also be used in membrane filtration but the process can be strongly affected by membrane fouling resulting in significant reduction of the permeate flux [19]. The process also develops large pressure drops which are energy consumptive. Non-woven nanofibre filter media have been widely used for filtration applications [20–23]. They are made of randomly laid nanofibres forming a three dimensional porous mats which provide a physical, sized-based separation mechanism for the filtration of air and water borne contaminants [24]. Nanofibres in the size range of 3 nm to greater than 5 μm can be produced by electrospinning. Their very small diameter brings polymeric nanofibres with a set of unusual properties, such as high specific surface area, flexibility in surface functionalities and superior mechanical properties [25,26]. With such unique nanofibre properties, it is possible to make nanofibrous media with low basis weight, high permeability and small pore size that should overcome previously described problems associated to packed bed adsorption column and membrane filtration. Electrospun chitosan / PEO nanofibres have been used to adsorb heavy metals such as copper, lead, cadmium and nickel ions from aqueous solutions [27,28]. However, process optimization techniques were not used in these studies. Therefore, the objectives of this study were to develop chitosan nanofibres with specific properties suitable for adsorption of copper (II) ions, and to test and optimize their adsorption capacity towards copper ions in aqueous solutions.

5.5 Experimental

5.5.1 Materials

A low molecular weight chitosan (75–85 % deacetylated) was used as the main raw material in this study. A highly concentrated acetic acid (CH_3COOH) (80–90 %) diluted

to 50 %, was used as a solvent for the chitosan polymer. Polyethylene oxide (average Mw ~ 900 000) was used as an electrospinning co-agent by blending it with chitosan solution. Copper sulfate pentahydrate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) was used as a contaminant model for the adsorption study. Chitosan, acetic acid, polyethylene oxide (PEO), and copper sulfate pentahydrate were purchased from Sigma–Aldrich (USA) and used as received. Sodium carbonate (Na_2CO_3 , 99+ % A.C.S) was used for nanofibres neutralization. Ethylene diaminetetraacetic acid salt (EDTA) was used for titration of copper ion in solutions. Na_2CO_3 and EDTA were both purchased from OMEGA chemical company (USA).

5.5.2 Methodology

5.5.2.1 Electrospinning of nanofibers

Chitosan (4% wt) in 50 % acetic acid and polyethylene oxide (4% wt) in distilled water were prepared separately for 18–24 h at ambient temperature. Then, 4% wt chitosan was electrospun in presence of polyethylene oxide (4% wt), with a weight ratio blend of 50:50 at ambient temperature, using an horizontal electrospinning setup containing a variable high DC voltage power supply (Gamma High Voltage Research, USA), a programmable micro-syringe pump (KD Scientific, model 100) equipped with a plastic syringe and metallic needle, and a cylindrical collector as shown in Figure 5-1. A high voltage from the power supply was then applied between the needle and the collector. The electrospinning conditions used for experiments were:

- Voltage: 25 kV
- Solution flow rate: 0.4 mL h^{-1}
- Nozzle-collector distance: 10 cm
- Needle gauge: 20
- Collector type: cylindrical
- Rotational speed: 1500 rpm

At the end of electrospinning, nanofibres were collected on the cylindrical collector as a nonwoven mat. The mats were then removed and dried in a vacuum chamber at 70°C for 24 h.

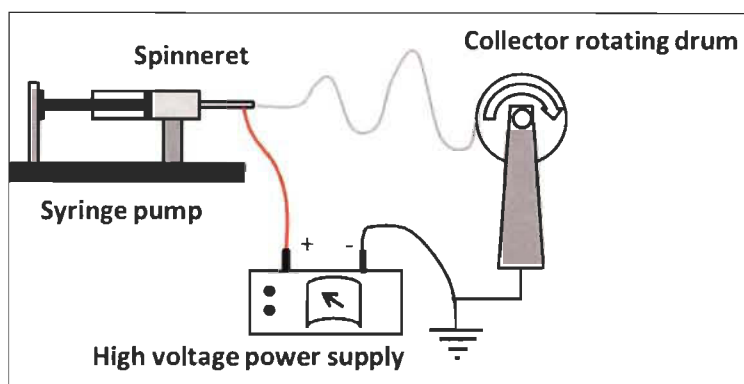


Figure 5-1 Schematic illustration of the electrospinning setup

5.5.2.2 Nanofibres stability and neutralization treatment

In order to stabilize the nanofibres and maintain its morphology in aqueous solutions, the electrospun nanofibres were immersed in 0.1 M sodium carbonate (Na_2CO_3) solution for 3h at ambient temperature [29]. After the immersion, the nanofibre mats were washed several times with distilled water until a neutral pH was reached. After that, they were dried first at ambient temperature for 24 h and then overnight in an oven at 70°C before their characterization.

5.5.2.3 Nanofibres morphology characterization

In order to determine the morphology of the nanofibres, a JEOL-JSM 5500 scanning electron microscope (SEM) was used. To determine nanofibre diameter, an image processing program was used (Image J, developed by the National Institutes of Health).

5.5.2.4 Adsorption procedure

Batch experiments were carried out to investigate adsorption of copper ions using electrospun nanofibre mats. The adsorption tests were performed by introducing 25 mg (initial mass) of electrospun nanofibres in a flask containing 50 mL of a 100 ppm solution of copper. Then, the flask was shaken using an orbital shaker (Labline Instrument) at room temperature, at a speed of 200 rpm. Agitation was provided for 3.5 h to reach equilibrium in accordance with results obtained in preliminary tests. Then the adsorbed amount of copper, q (mg / g) was calculated using Equation 5-1 at several time intervals.

$$q = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad \text{Equation 5-1}$$

Where:

C_0 : initial concentration of copper in solution (mg L^{-1});

C_{eq} : equilibrium concentration of copper in solution (mg L^{-1});

V : solution volume (L);

m : mass of nanofibres (mg).

The residual copper concentration was determined by titration using ethylene diaminetetraacetic acid (EDTA) and murexide as an indicator [30].

5.5.2.5 Adsorption kinetic models

In order to determine the mechanism involved in the adsorption process of copper ions on chitosan membrane and the main parameters governing sorption kinetics, pseudo-first order and pseudo-second order models were investigated. The pseudo-first order model is expressed by the following equations:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad \text{Equation 5-2}$$

$$\log (q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} - \left(\frac{k_1}{2.303} \right) t \quad \text{Equation 5-3}$$

Where:

q_{eq} : adsorption amount (mg g^{-1}) at equilibrium;

q_t : adsorption amount (mg g^{-1}) at time t (min);

k_1 : rate constant of pseudo-first order adsorption (min^{-1}).

The pseudo-second order model is expressed as follows:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad \text{Equation 5-4}$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad \text{Equation 5-5}$$

Where:

q_{eq} : adsorption amount (mg g^{-1}) at equilibrium;

q_t : adsorption amount (mg g^{-1}) at time t (min);

k_2 : rate constant of pseudo-second order adsorption ($\text{mg mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

5.5.2.6 Adsorption isotherms

In order to fit experimental equilibrium data of copper adsorption onto chitosan electrospun nanofibres, the Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm models were applied. The Langmuir model assumes a monolayer adsorption with uniform energy distribution on a homogeneous surface and no interaction between adsorbed molecules. The model is expressed by the following equation:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{k_l q_m} + \frac{1}{q_m} C_{eq} \quad \text{Equation 5-6}$$

Where:

q_m : maximum adsorption capacity (mg g^{-1});

k_l : Langmuir isotherm constant (L mg^{-1});

q_{eq} : adsorption amount at equilibrium (mg g^{-1}) or (mol g^{-1});

C_{eq} : metal concentration at equilibrium (mg g^{-1}) or (mol L^{-1}).

Unlike the Langmuir isotherm, the Freundlich model assumes a multilayer adsorption on the heterogeneous adsorbent surface with no uniform distribution of energy. Freundlich model can be expressed as follows:

$$\ln q_{eq} = \ln k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_{eq} \quad \text{Equation 5-7}$$

Where:

n : an empirical constant related to the magnitude of the adsorption driving force;

k_f : Freundlich isotherm constant [$(\text{mg g}^{-1}) (\text{mg L}^{-1})^{1/n}$].

The non-linear D-R isotherm is generally expressed as follows:

$$q = q_{D-R} e^{(-k \epsilon^2)} \quad \text{Equation 5-8}$$

Where:

- q: the amount of solute adsorbed on per unit weight of adsorbent (mol g^{-1});
- q_{D-R} : maximum adsorption capacity (mol g^{-1});
- k: the activity coefficient related to adsorption free energy ($\text{mol}^2\text{J}^{-2}$);
- ϵ : the polanyi potential ($\epsilon = RT \ln (1 + 1 / C_{eq})$);
- R: gas constant ($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$);
- T: temperature in kelvin (K);
- C_{eq} : equilibrium metal ion concentration (mol L^{-1}).

In fact, D-R theory is based on polanyi potential adsorption theory which assumes a fixed volume of sorption space to surface moving according to a potential [27]. The mean free energy of adsorption (E , kJ mol^{-1}) can be calculated as follows:

$$E = (2\beta)^{0.5} \quad \text{Equation 5-9}$$

Generally, E value is used to estimate the type of adsorption process. If $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$, adsorption is considered as a physisorption. However, if $8 \text{ kJ mol}^{-1} < E < 16 \text{ kJ mol}^{-1}$, it assumes that adsorption takes place chemically by valence forces [31].

5.5.2.7 Experimental design

In this paper, a three levels-three factors composite face centered design (CCF) was used as an experimental design and was applied to optimize the adsorption capacity of copper ions on CS / PEO electrospun nanofibres, using a statistical software (JMP from SAS institute). The three independent parameters investigated in this study were: copper concentration, adsorbent mass and temperature.

CS / PEO ratio, contact time and pH were kept constants at 50:50, 3.5 h and 5.5, respectively. The different levels and ranges of chosen parameters are presented in Table 5-1. A sequence of 18 randomized experimental runs consisting of eight factorial points (situated on the face of the box), six axial points and four central points, was conducted by JMP software. In order to estimate the pure error of the model, four replicates of central point were performed. All experiments were randomized in the aim of reducing the effect of uncontrolled factors. In order to predict and optimize the adsorption response, a second-order polynomial was used and expressed generally as follows:

$$Y = C_0 + \sum_{i=1}^n C_i X_i + \sum_{i=1}^n C_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} n \sum_{j=i+1}^n C_{ij} X_i X_j \quad \text{Equation 5-10}$$

Where Y = the predicted response; X_i , X_j = normalized values from -1 to +1 for a given independent variable, C_i , C_{ii} = the i th variable coefficients and C_{ij} = the ij th interaction coefficients. JMP statistical software was used for regression analysis of the experimental data and evaluation of statistical significance of the adopted model and the different terms in the regression equation (Fisher-test and Student-test, respectively), as well as graphical analysis. The quality of fit of the polynomial model equation was expressed by the coefficient of determination (R^2) and adjusted R^2 . Response surface profiler was used to visualize and optimize the relationship between individual factors on the desired response. Three-dimensional surface plots were also used to study the interaction effect of different factors two by two on the desired response [32].

Table 5-1 Experimental range and levels of independent variables

Factors	Range and coded levels		
	-1	0	1
Adsorbent dose (mg)	25	50	75
Initial copper concentration (mg / L)	100	200	300
Temperature (°C)	25	50	75

5.6 Results and discussions

5.6.1 Scanning electron microscopy results

The morphology of CS / PEO electrospun nanofibres sample of 50:50 ratio blends was carefully observed using scanning electron microscopy. Results illustrated in Figure 5-2 show that continuous, uniform, and beadless nanofibres with nanometric diameter are obtained. Their mean diameter is approximately 106 nm (± 12). It was determined from 200 measurements on four electrospun mats for each trial. Those small diameter nanofibres can assume eventually a high specific surface area, more amino-groups on the surface and therefore a high adsorption capacity toward heavy metals.

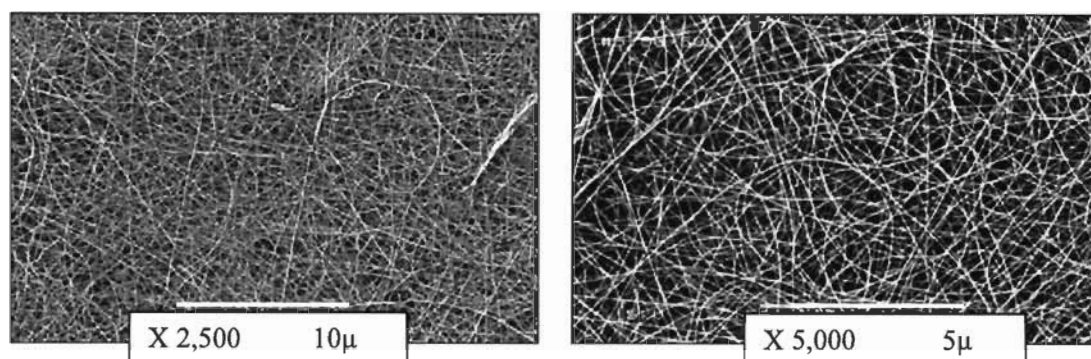


Figure 5-2 Scanning electron micrographs of CS / PEO electrospun nanofibres (50:50 ratio blends) at different magnifications

5.6.2 Kinetic study results

The effect of contact time (t) on the adsorption capacity of copper by chitosan nanofibres is illustrated in Figure 5-3. Adsorption kinetic results reveal that CS / PEO electrospun nanofibres present a high adsorption potential toward copper ions. As it can be noticed, 100 mg / g of copper ions were removed from aqueous solutions under the following conditions:

- Nanofibers quantity: 25 mg;
- Copper(II) initial concentration: 100 ppm;
- Temperature: 25 °C;
- pH 5.5.

Figure 5-3 shows that adsorption capacity of copper ions is gradually increased with contact time until reaching the membrane saturation after 200 min of contact which is considered to be the equilibrium time t_{eq} where the maximum of copper ions adsorption is obtained. Results also show that the adsorption of copper is relatively fast with approximately 85 % of the maximum adsorption capacity achieved in approximately 60 min. The application of the pseudo-first and pseudo-second order kinetic models (see Table 5-2) indicates that pseudo-second order model provides a better correlation with experimental adsorption data than pseudo-first order with a correlation factor R^2 near to 1 ($R^2 = 0.9992$). Results indicate that adsorption of copper ions on chitosan membrane fits better with pseudo-second order model. Chemical sorption (chemisorption) by a chelation mechanism has been proposed to explain adsorption of copper ions on chitosan

electrospun nanofibres. This reaction mechanism proposes a coordination link between amino-groups of chitosan and copper ions by sharing their electron pairs according to the following equations:



Table 5-2 Kinetic models parameters for copper ions adsorbed on Cs-PEO electrospun nanofibers

Pseudo-first order kinetic model			Pseudo-second order kinetic model		
R^2	k_1 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2	k_2 ($\text{mg mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_e (mg g^{-1})
0.9278	0.0170	6.160	0.9992	0.55	106.38

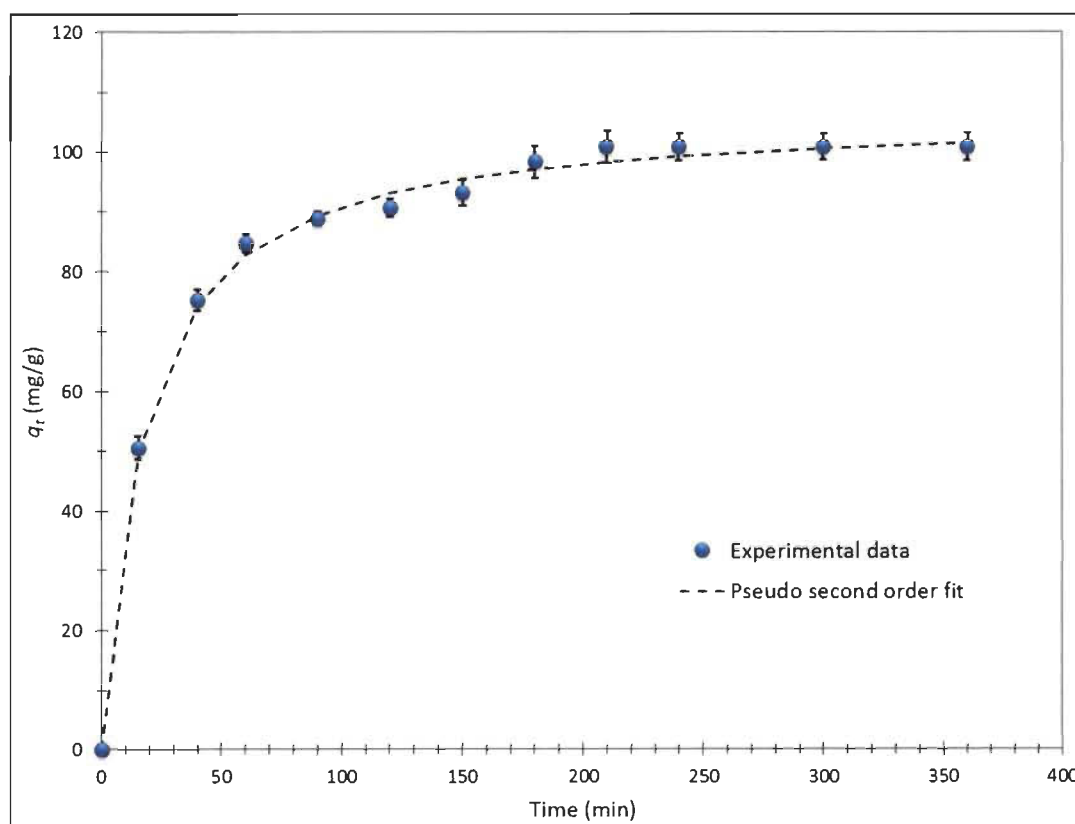


Figure 5-3 Adsorption kinetic of copper ions by chitosan electrospun nanofibres

To further support this hypothesis, we carried out a XPS analysis of chitosan-PEO electrospun nanofibres before and after adsorption of copper ions at low and high resolution. Results of surface chemical composition at low resolution are summarized in Table 5-3. Results show that carbon (C), oxygen (O) and nitrogen (N) are the major elements of chitosan-PEO (Cs-PEO) membrane before adsorption, with an atomic fraction of 62.1 %, 32.0 % and 5.9 %, respectively. These atoms are the basic elements of the chemical structure of polymers, such as PEO and partially deacetylated chitosan (see Figure 5-4) used to produce electrospun nanofibres.

Table 5-3 Adsorption effect on chitosan-PEO membrane surface composition determined by XPS

Sample	Before adsorption			After adsorption				
	C(%)	O(%)	N(%)	C(%)	O(%)	N(%)	Cu(%)	S(%)
Cs-PEO nanofibres	62.10	32.0	5.88	34.8	50.11	2.3	7.85	4.93

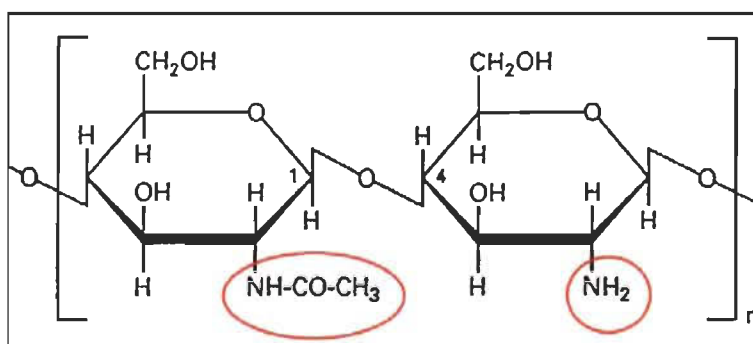


Figure 5-4 Chemical structure of partially deacetylated chitosan

Two new elements appear on the membrane surface after adsorption, namely, copper (Cu) and sulfur (S), with XPS peaks atomic fraction of 7.9 % and 4.9 %, respectively. In the same time, a significant increase of oxygen percentage from 32.0 % to 50.1 %, can be noticed. The presence of sulfur on the membrane surface as sulfate (SO_4^{2-}) moiety justifies this remarkable shift in oxygen atomic fraction. Table 5-4 presents the high resolution XPS results. It summarizes the bands observed for deconvoluted peaks of C1s, O1s, N1s for nanofibres membrane, before and after adsorption.

- C1s spectra: C1s spectra was deconvoluted to four peaks assigned to carbon bonds identified in chitosan and PEO structure. No significant changes were displayed in the C1s spectrum after adsorption process.

O1s spectra: oxygen region was fitted with three component peaks corresponding in ascending order of binding energy values (BE), and according to literature, to: O1 assigned to double bonded oxygen in C=O identified in carboxyl and carbonyl moieties and / or O=S in sulfate [5,6]. O2 corresponding to single bonded oxygen in O-C and O-H identified in chemical structure of chitosan and PEO units; O3 peak with relatively high BE of 534.67 eV but with a very small area (0.75 %). O3 high binding energy correlated to its low intensity suggests that O3 peak is assigned to physisorbed-chemisorbed dioxygen species [7,41]. This hypothesis is confirmed since the peak vanishes after adsorption.

As it can be noticed from Table 5-4, the adsorption process leads to important modifications of O1 deconvoluted peak. The atomic fraction substantially increase from 7.16 % to 63.16 %, along with a slightly chemical shift of BE from 531.26 eV to 531.68 eV. This significant changes can be attributed to the presence of twice double bonds oxygen to sulfur (O=S=O in sulfate) on nanofibres surface. The sulfate moiety is the counter-ion used in copper adsorption assays.

- N1s spectra: the N1s spectra before adsorption were fitted to three peaks assigned as follows: amine moieties (NH₂) in deacetylated chitosan at 399.27 eV binding energy, acetylated amine groups (amide) in chitosan polymer (see Figure 5-4) at 399.90 eV BE, and protonated amine functions (NH₃⁺) found in electrospun nanomembrane at 401.44 eV BE.

After adsorption process, large changes were seen in the N 1s narrow scan. Only one peak appears in nitrogen XPS deconvoluted spectrum of electrospun membrane, located at 400.11 eV BE. This result suggests that adsorption process produces significant changes on the adsorbent surface. The disappearance of N1 peak, along with XPS low resolution results confirming the presence of copper after adsorption reaction, suggest that amino groups (NH₂) strongly interact with copper ions (Cu²⁺). This hypothesis is supported by the increase of binding energy from 399.27 eV to 400.11 eV (+0.85 eV). These results confirm the chemisorption nature of copper adsorption on electrospun

nanofibres, supporting the conclusions of previous kinetic studies. A similar explanation could be given for the disappearance of N3 (NH_3^+) peak after adsorption. The protonated amine groups are assumed to interact with sulfate (SO_4^{2-}) which is supported by the chemical shift of BE from 401.44 eV to 400.11 eV. The presence of sulfur on the membrane surface after adsorption was confirmed by XPS low resolution results. This proves the capacity of chitosan-PEO nanofibres to adsorb and remove anionic species as well.

Table 5-4 High resolution XPS analysis of chitosan-PEO nanofibres after adsorption

Region	Assignment	Before adsorption		After adsorption		Reference
		Binding Energy BE (eV)	%Atm	Binding Energy BE (eV)	%Atm	
C1s	C-C ; C-H	285	15.92	286.08	18.02	[33-35]
	C-N ; C-O ; C-O-C	286.51	69.85	286.55	62.16	[35,36]
	C=O ; C-O-C	288.06	10.74	287.04	18.23	[35,36]
	C=O ; N-C(=O)-O	288.73	3.47	289.09	4.72	[35,36]
O1s	C=O ; O=S=O	531.26	7.16	531.68	63.16	[37,38]
	O-H ; C-O-C	532.81	92.08	532.94	36.83	[35]
	O ₂	534.67	0.75	-	-	[39]
N1s	-NH ₂ (amine)	399.27	49.8			[40]
	Amide (Chitosan) NH ₃ ⁺ ...SO ₄ ²⁻ ; NH ₂ ...Cu ²⁺	399.9	42.89	400.11	100	[40]
	NH ₃ ⁺	401.44	7.3			[36,40]

Finally, the Dubinin–Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm was applied, as well, to equilibrium data in order to further understand the adsorption process nature, whether it is physical or chemical adsorption. R^2 values and different D-R parameters were shown in Table 5-5. D-R isotherm shows a high correlation values with experimental data ($R^2 > 0.99$) for different temperatures, which confirm the adaptability of the D-R model, its ability to describe the equilibrium data and the relationship between adsorbed metal ions and equilibrium concentration in the solution.

Adsorption energy for copper adsorption was calculated for each temperature as well, and results (see Table 5-5). $E > 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ were found for all temperature studied. On the other hand, it can be noticed that energy value does not seem to change between 50 °C and 75 °C. These results confirm previous kinetic study conclusions, and denote that adsorption process of copper ions on electrospun nanofibres is rather chemical [27].

Table 5-5 D-R isotherm parameters for metal sorption onto the chitosan-PEO nanofibre membrane

Temperature (°C)	R^2	q_{D-R} (mol g ⁻¹)	k (mol ² J ⁻²)	E (kJ mol ⁻¹)
25	0.991	6.5935	6.00 E-09	9.13
50	0.997	7.1714	5.00 E-09	10
75	0.994	7.6014	5.00 E-09	10

5.6.3 Equilibrium study

The Langmuir isotherms of copper by chitosan / PEO nanofibres at three temperatures are shown in Figure 5-5. For all cases, isotherms showed a type L shape according to the classification of Giles *et al.* [42]. This L-shape correspond to the Langmuir isotherm. Linearization of data using Langmuir and Freundlich models are shown in Figure 5-6 and Figure 5-7. Table 5-6 presents different parameters and linear regression factors for both models at different temperatures. Results show that temperature seems to have no significant effect on adsorption process which means that the adsorption capacity of chitosan nanofibres toward copper ions is rather spontaneous. Results reveal, as well, that Langmuir model linear regression coefficient (R^2) gives better adaptability for

copper adsorption than Freundlich model at different temperatures. The essential characteristics of Langmuir equation, in particular, the favorable nature of the adsorption can be expressed in terms of a dimensionless separation factor R_L , defined as follows:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_1 C_0} \quad \text{Equation 5-12}$$

Where k_1 is the Langmuir constant ($L \text{ mg}^{-1}$) and C_0 is the initial concentration of adsorbate (mg L^{-1}).

Generally, R_L values indicate the type of isotherm to be irreversible ($R_L = 0$), linear ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$), or unfavorable ($R_L > 1$) [43]. In the case of adsorption of copper ions on chitosan electrospun nanofibres, R_L values varied between 0 and 1 which confirm the favorability of studied adsorption. Thus, it can be assumed that chitosan electrospun nanofibres exhibit the Langmuir isotherm behavior. Then, it is supposed to contain fixed individual sites. Each site adsorbs one molecule of contaminant forming one monolayer, with the thickness of one molecule, with equal distribution of energy on the adsorbent homogenous surface, with no interaction between the adsorbed molecules [44].

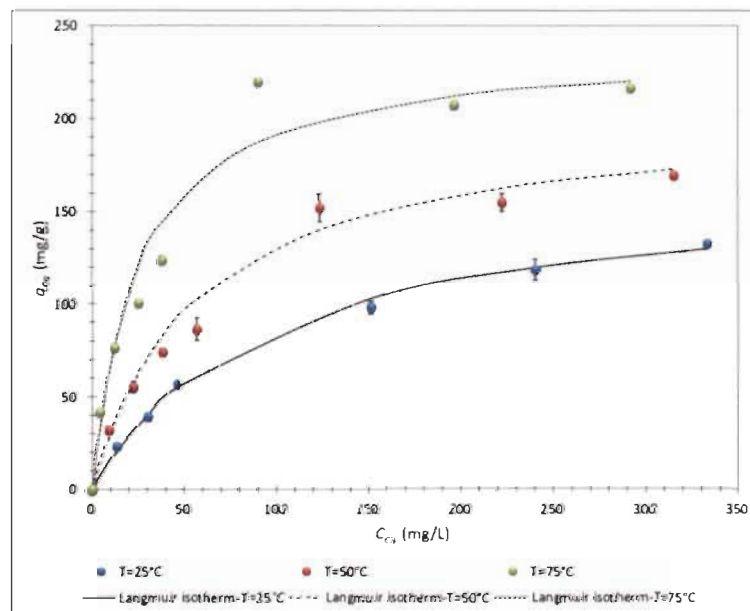


Figure 5-5 Langmuir equilibrium isotherm plots for copper ions at three temperatures

Table 5-6 Parameters obtained from the plot of Langmuir and Freundlich isotherms for Cu^{2+} adsorption.

Langmuir isotherm				Freundlich isotherm		
Temperature (°C)	R^2	k_l (L mg ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	R^2	n	k_f [(mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{1/n}]
25	0.9954	0.0107	166.7	0.9853	1.85	6.266
50	0.9945	0.0179	204.1	0.9862	2.18	9.655
75	0.9926	0.0403	239.1	0.9360	2.52	27.56

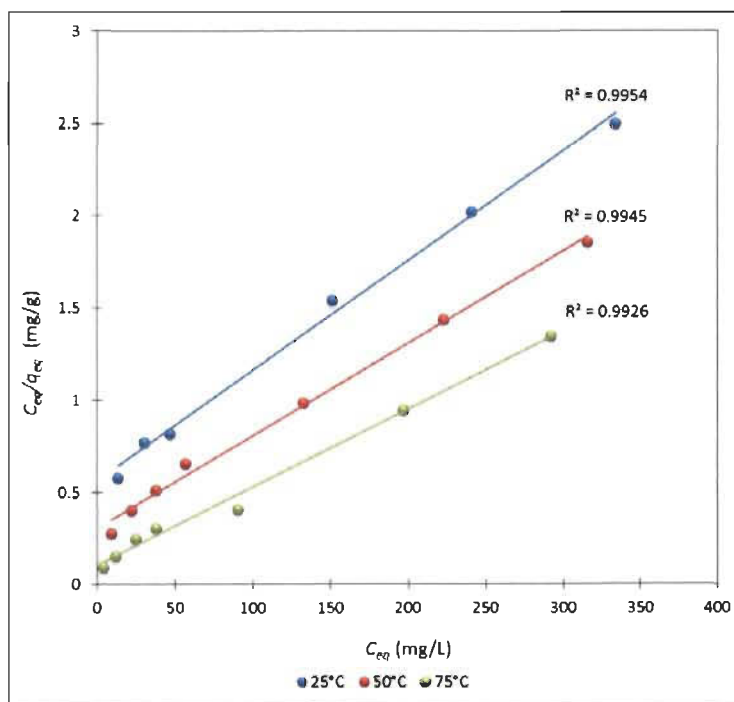


Figure 5-6 Linearized Langmuir adsorption isotherms of Cu^{2+} ions on chitosan electrospun nanofibers

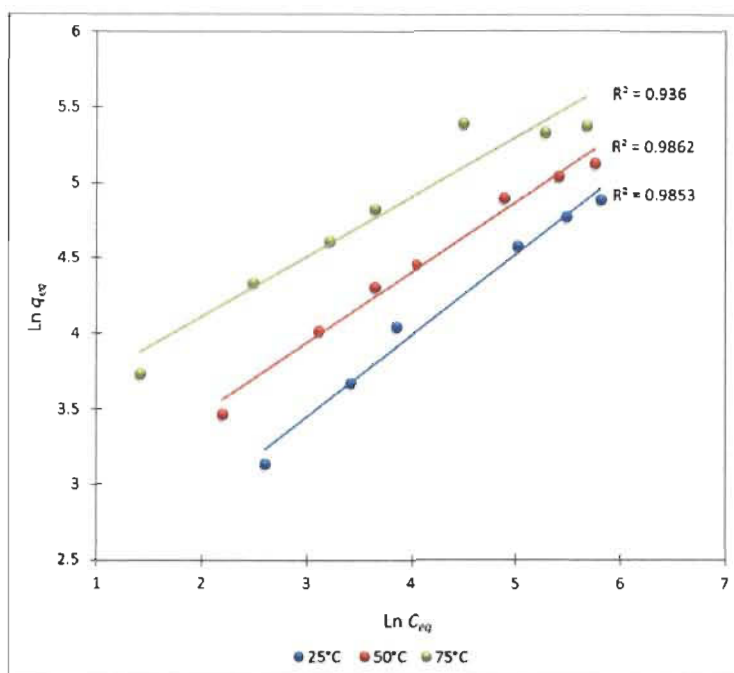


Figure 5-7 Linearized Freundlich adsorption isotherms of Cu^{2+} ions on chitosan electrospun nanofibers

5.6.4 Thermodynamic study

The spontaneity of the process can also be determined from a thermodynamic analysis of the adsorption data carried out for temperature used in adsorption test. For adsorption to be spontaneous, there must be a decrease in free energy of the system i.e., ΔG of the system must have negative value. Also we know that, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, where ΔG is the standard free energy, ΔH is the enthalpy and ΔS is the entropy. In our case, calculations for thermodynamic parameters have been reported in Table 5-7. As it can be noticed, for all temperatures studied, ΔG values are negative, which suggests the feasibility and spontaneity of the adsorption of copper ions on Cs-PEO nanofibres. Furthermore, ΔG values are more negative with increasing temperature. This indicates that the feasibility of the adsorption of copper ions increases proportionally with increasing temperature.

Table 5-7 Parameters obtained from the thermodynamic analysis of adsorption data

Temperature(°C)	R ²	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (kJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)
25	0.960	19.596	0.12	-15.955
50				-18.938
75				-21.920

5.6.5 Fitting of the quadratic model

As it has been explained previously, the adsorption process is complex. It is strongly influenced by various factors and parameters such as:

- Adsorbate properties (pH, temperature, etc.) and its chemical nature (concentration, nature of its electrostatic charges, etc.).
- Adsorbent characteristics (physical and chemical).
- Experimental conditions under which adsorption is performed.

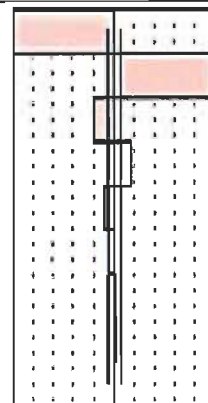
In order to study this relationship and optimize the adsorption efficiency, the randomized experiments, based on the CCF design were carried out.

5.6.5.1 Sorted parameter estimates analysis

The parameters estimation analysis illustrated, as a Pareto chart, in Table 5-8, sort all the significant terms by calculating their estimation, standard error, and statistical probability using the Student-test. The 95 % limit indicating statistical significance of each effect is presented by the blue line of both sides in the Pareto chart. In general, a positive sign of the estimate value indicates a synergistic effect, whereas a negative sign indicates an antagonistic effect. Table 5-8 indicates that the temperature factor and all terms related to it seem to have, relatively, no significant effect on the desired response. All other terms have a significant role on the adsorption capacity of chitosan electrospun nanofibres toward copper ions. The most important factors are the concentration of copper and the adsorbent mass.

Table 5-8 Analysis of variance for the experimental design

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Copper conc. (100,300	-19.985	0.5214	-38.33	<.0001
Adsorbent, mass (25,75)	19.964	0.5214	38.29	<.0001
Adsorbent mass*Copper conc.	-4.27	0.5829	-7.33	<.0001
Copper conc.*Copper conc.	6.2420	1.0016	6.23	0.0003
Adsorbent mass*Adsorbent mass	-3.6630	1.0016	-3.66	0.0064
Temperature*Temperature	-1.6180	1.0016	-1.62	0.1449
Adsorbent mass*Temperature	0.4625	0.5829	0.79	0.4504
Temperature (25,75)	0.223	0.5214	0.43	0.6801
Copper conc.*Temperature	-0.0575	0.5829	-0.10	0.9239



5.6.5.2 Surface profiler analysis

Previous results can be confirmed by the profiler response analysis showed in Figure 5-8. The profiler response visualizes the importance of each main factor on the variation of the desired response. The analysis shows that the adsorption capacity increases significantly with an increase of adsorbent mass (nanofibres quantity), and decreases meaningfully by increasing the initial copper concentration. The temperature variation has no significant effect on the response variation as shown previously. As it is illustrated in Figure 5-8a, an optimal desirability was obtained with 75 mg of adsorbent mass, an initial copper concentration of 100 ppm at 55.7 °C. Figure 5-8b shows that by decreasing temperature from 55.7 °C to 25 °C, adsorption capacity of the electrospun nanofibres decreased slightly from 94.7 % to 92.2 % which confirms the results of the effect tests analysis.

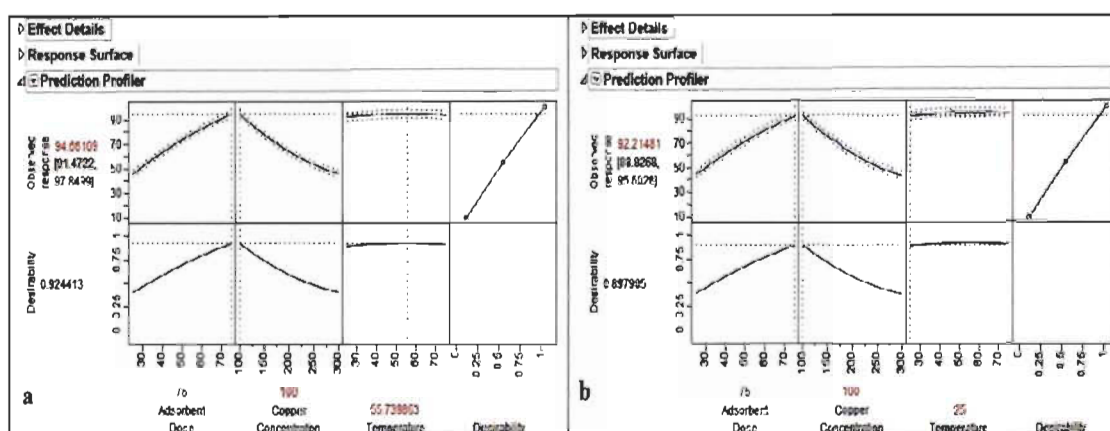


Figure 5-8 Surface profiler analysis: variation of desired response in function of investigated parameters and optimal solution

5.6.5.3 Refined model analysis

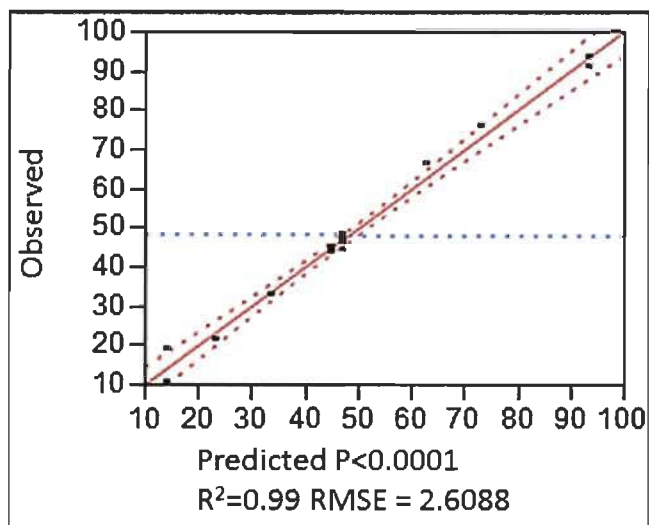
Since the temperature factor has relatively no significant effect on the response, the proposed model has been refined. A step-wise regression analysis was used to retrieve all the non-significant terms in the regression equation, and to consider only significant terms sorted previously. Observed and predicted responses will be used to carry out a statistical analysis in order to determine a fitting model (polynomial equation) describing the effect of significant independent variables (Adsorbent dosage and initial copper concentration) on copper adsorption efficiency of CS / PEO electrospun nanofibres. Results of summary fit, presented in Table 5-9 were used to estimate the quality of fit of the polynomial equation of the model by determining the R^2 , the adjusted R^2 , and the root mean square error. Summary fit results show that the R^2 is found to be very high ($R^2 = 0.99$). The standard deviation of the error (root mean square error) is estimated at 1.609, which is a low value relatively to the scale of the response. These results prove a very good agreement between the experimental and the predicted values of the model. In other words, 99.6 % of the sums of squares were captured by the model. These findings can be confirmed by the plot of predicted versus actual values illustrated by Figure 5-9. The Fisher test (F-test), given by the analysis of variance presented in Table 5-10, reveals that the model as a whole is considered as significant with an F-value of 635.6539 ($p < 0.0001$).

Table 5-9 Summary of fit given by JMP software for the refined model

Summary of fit	
R^2	0.996239
R^2 adjusted	0.994671
Root mean square error	1.609242
Mean of response	48.31167
Observations (or Sum Wgts)	18

Table 5-10 Analysis of variance given by JMP software for the refined model

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

**Figure 5-9 Plot of predicted versus actual values for Cu (II) adsorption**

The statistical analysis of the obtained quadratic model, based on parameter estimates (Table 5-11), indicates an empirical relationship between the desired response and the

independent variables, selected as input variables. This empirical relationship is expressed by the following regression equation:

$$Adsorption = 47.52 + 19.96NF - 19.99C_0 - 4.27NF * C_0 - 4.24NF^2 + 5.67C_0^2 \quad \text{Equation 5-13}$$

With,

NF: adsorbent mass;

C_0 : initial copper concentration.

The parameter estimates analysis and the regression equation show that the adsorption capacity of chitosan electrospun nanofibres improves mainly with the adsorption mass in proportional way and decreases considerably with initial copper concentration. Therefore, a synergistic effect between the desired response and adsorbent mass (NF), and copper concentration $\times$ copper concentration (C_0^2), and an antagonistic effect between the response and other terms of the equation (NF, C_0 , NF^2 and $NF \times C_0$) are found and confirmed by these results.

Table 5-11 Parameter estimates analysis given by JMP software for refined model

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

5.6.5.4 Surface profiler analysis

As it can be shown in Figure 5-10, surface profiler analysis is in perfect agreement with the regression equation. Desired response is highly influenced by adsorbent mass (synergistic effect) and initial concentration of copper ions (antagonistic effect).

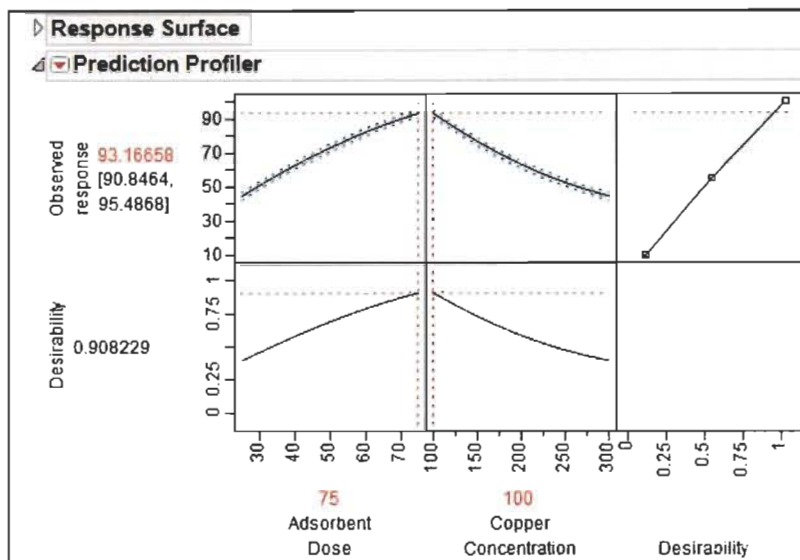


Figure 5-10 Surface profiler analysis: variation of desired response in function of significant parameters

5.6.5.5 Response surface analysis

The interactive effects of parameters can be visualized in a three-dimensional representation by the response surface analysis. Figure 5-11 clearly shows the interaction effects of adsorbent mass and initial copper concentration on the adsorption capacity of chitosan nanofibres. It can obviously be seen that adsorption capacity increases considerably by increasing the adsorbent mass and decreasing the initial copper concentration, which is in a good agreement with previous regression analysis. Thus, a maximum value of adsorption capacity can be obtained by a maximum of adsorbent mass and a minimum of initial concentration of copper ions.

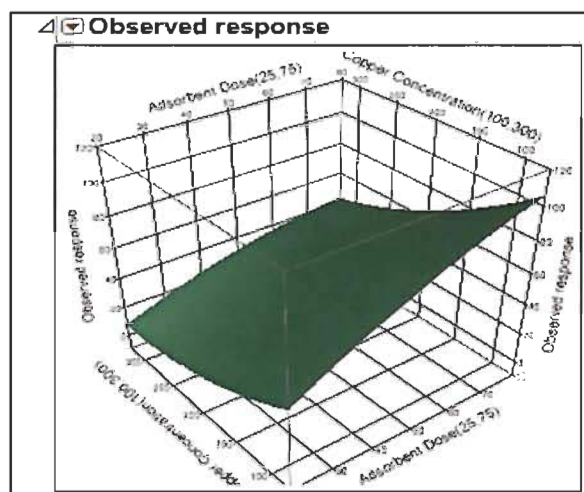


Figure 5-11 3D surface plot for the removal of copper ions by CS / PEO electrospun nanofibres as a function of adsorbent mass and initial copper concentration

5.7 Conclusions

In this study, continuous, uniform, beadless nanofibres with nanometric scale diameter of about 106 nm are obtained by the electrospinning method. Kinetic study showed that the adsorption of copper ions on CS / PEO electrospun nanofibres is a chemisorption by chelation mechanism. Equilibrium study revealed that copper adsorption is a monolayer adsorption with equal distribution of energy on the homogenous surface of the adsorbent. A composite face centered design (CCF) was adopted as an experimental design in order to optimize the adsorption capacity of CS / PEO electrospun nanofibres toward copper ions. Experimental design analysis showed that the adsorption capacity of chitosan nanofibres is meaningfully improved with the increase of adsorbent mass and the decrease of initial concentration of copper ions. However, temperature seems to have relatively no significant effect on the desired response. Thus, the adsorption of copper ions onto chitosan electrospun nanofibres is assumed to be a spontaneous reaction. A maximum adsorption capacity of 94.7 % was obtained under the following operating conditions:

- pH: 5.5
- Contact time: 200 min
- Adsorbent mass: 75 mg

- Initial concentration of copper: 100 ppm
- Temperature: 55.7 °C

It was noticed that by increasing temperature from 25 °C to 55.7 °C, the adsorption capacity is slightly improved from 92.2 % to 94.7 %.

Further works are actually carried out to better characterize the obtained electrospun nanofibres and to study the effect of mass ratio CS / PEO and adsorbate conductivity on the adsorption capacity of copper ions. A study of the adsorption capacity of CS / PEO electrospun nanofibres toward other heavy metals (as nickel ions), nanofibres selectivity, membrane regeneration capacity, and a design of a multifunctional and permeable filter media using these optimized chitosan nanofibres mats will be eventually performed as well.

5.8 Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for the financial support.

5.9 References

- [1] Ipsos-Reid, 2013 RBC Canadian Water Attitudes Study (Commissioned by Unilever and Royal Bank of Canada (2009).
- [2] Environment Canada, Threats to water availability in Canada, National water research institute, Burlington, Ontario, NWRI Scientific assessment report series no. 3 and ACSD science assessment series no. 1, 128 p. (2004).
- [3] Environment Canada, Municipal Water Use: 2004 Statistics, In Municipal Water Use Report, 12 p. (2007).
- [4] R. Larocque, Upcoming Water Initiatives impacting the Forestry sector, Forest products association of Canada, FPAC Webinar (Dec. 1st 2011).
- [5] M. Margni and A.M. Boulay, Water footprinting: where are we now? Paperweek Canada, (Feb. 7th 2013).
- [6] Statistics Canada, "Industrial water use, 2009-Update", No. 16-401-X, Statistics Canada, Ottawa, Ontario, 92 p. (2012).

- [7] B. Malmberg, D. Sleep, I. Lama, C. Flinders, Water profile of the Canadian forest products industry, in: National Council for Air and Stream Improvement, Inc. (NCASI), Technical Bulletin No. 975, National Council for Air and Stream Improvement, Inc., Research Triangle Park, NC, 2010, pp. 99.
- [8] C. Bulow, G. Pinggen, U. Hamm, Water system closure in a recovered paper processing paper mill with special regard to the calcium carbonate problem, *Das Papier* 1 (2003) 31–38.
- [9] M. Manttari, K. Viitikko, M. Nystrom, Nanofiltration of biologically treated effluents from the pulp and paper industry, *J. Membrane Sci.* 272 (2006) 152–160.
- [10] G. Crini, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 38–70.
- [11] D. Kolodynska, Adsorption characteristics of chitosan modified by chelating agents of a new generation, *Chem. Eng. J.* 179 (2012) 33–43.
- [12] J. Jiang, D. Hua, J. Jiang, J. Tang, X. Zhu, Synthesis and property of poly(sodium 4-styrenesulfonate) grafted chitosan by nitroxide-mediated polymerization with chitosan-TEMPO macroinitiator, *Carbohydr. Polym.* 81 (2010) 358–364.
- [13] G.M. Gadd, Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 13–28.
- [14] E. Guibal, Interactions of metal ion with chitosan-based sorbents: a review, *Sep. Purif. Technol.* 38 (1) (2004) 43–74.
- [15] I.M.N. Vold, K.M. Varum, E. Guibal, O. Smidsrod, Binding of ions to chitosan-selectivity studies, *Carbohydr. Polym.* 54 (4) (2003) 471–477.
- [16] X. Zhang, R. Bai, Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan-coated granules, *J. Colloid Interface Sci.* 264 (2003) 30–38.
- [17] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1061–1085.
- [18] A. Bhatnagara, M. Sillanpaab, Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-a review, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 277–296.

- [19] R.-S. Juang, R.-C. Shiau, Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration, *J. Membrane Sci.* 165 (2) (2000) 159–167.
- [20] R.S. Barhate, S. Ramakrishna, Nanofibrous filtering media: filtration problems and solutions from tiny materials, *J. Membrane Sci.* 296 (2007) 1–8.
- [21] J. Doshi, D.H. Reneker, Electrospinning process and applications of electrospun fibers, *J. Electrostat.* 35 (1995) 151–160.
- [22] A. Greiner, J.H. Wendorff, Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 5670–5703.
- [23] N. Bhardwaj, S.C. Kundu, Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique, *Biotechnol. Adv.* 28 (2010) 325–347.
- [24] W.E. Teo, S. Ramakrishna, A review on electrospinning design and nanofibre assemblies, *Nanotechnology* 17 (2006) R89–106.
- [25] Z.M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 63 (15) (2003) 2223–2253.
- [26] K. Sun, Z.H. Li, Preparations, properties and applications of chitosan based nanofibers fabricated by electrospinning, *eXPRESS Polymer Lett.* 5 (4) (2011) 342–361.
- [27] M. Aliabadi, M. Irani, J. Ismaeili, H. Piri, M.J. Parnian, Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 220 (2013) 237–243.
- [28] S. Haider, S.-Y. Park, Preparation of the electrospun chitosan nanofibers and their applications to the adsorption of Cu (II) and Pb (II) ions from aqueous solution, *J. Membrane Sci.* 328 (2009) 90–96.
- [29] P. Sangsanoh, P. Supaphol, Stability improvement of electrospun chitosan nanofibrous membranes in neutral or weak basic aqueous solutions, *Biomacromolecules* 7 (2006) 2710–2714.
- [30] R. Pribil, *Analysis of Alloys in Applied Complexometry Pergamon Series in Analytical Chemistry*, Elsevier, 2013 (p. 260).
- [31] M. Irani, A.R. Keshtkar, M.A. Mousavian, Removal of Cd (II) and Ni (II) from aqueous solution by VA/TEOS/TMPTMS hybrid membrane, *Chem. Eng. J.* 175 (2011) 251–259.

- [32] J. Sall, L. Creighton, A. Lehman, JMP Start Statistics: A Guide to Statistics and Data Analysis Using JMP, SAS Institute Inc., 2007, 607 p.
- [33] P. Rupper, S. Gaan, V. Salimova, M. Herberger, Characterization of chars obtained from cellulose treated with phosphor amidate flame retardants, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 87 (1) (2010) 93–98.
- [34] P. Sannigrahi, E. Ingall, Polyphosphates as a source of enhanced P fluxes in marine sediments overlain by anoxic waters: evidence from ^{31}P NMR, *Geo-Chem. Trans.* 6 (3) (2005) 52–58.
- [35] J. Kang, H. Liu, Y.-M. Zheng, J. Qu, J.P. Chen, Systematic study of synergistic and antagonistic effects on adsorption of tetracycline and copper onto a chitosan, *J. Colloid Interface Sci.* 344 (2010) 117–125.
- [36] L. Dambies, C. Guimon, S. Yiacoumi, E. Guibal, Characterization of metal ion interactions with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 177 (1–2) (2001) 203–214.
- [37] Y. Shi, D. Belosinschi, F. Brouillette, A. Belfkira, B. Chabot, Phosphorylation of Kraft fibers with phosphate esters, *Carbohydr. Polym.* 106 (2014) 121–127.
- [38] A.M. Salvi, F. Langerame, A. Macchia, M.P. Sammartino, M.L. Tabasso, XPS characterization of (copper-based) coloured stains formed on limestone surfaces of outdoor Roman monuments, *Chem. Cent. J.* 6 (Suppl 2) (2012) S10.
- [39] C.M. Kim, H.S. Jeong, E.H. Kim, NEXAFS and XPS characterization of molecular oxygen adsorbed on Ni (100) at 80K, *Surf. Sci.* 459 (1–2) (2000) 457–461.
- [40] R.J.J. Jansen, H. Van Bekkum, XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon, *Carbon* 33 (8) (1995) 1021–1027.
- [41] A. Sidik, R. A.B. Anderson, Density functional theory study of O_2 electroreduction when bonded to a Pt dual site, *J. Electroanal. Chem.* 528 (1–2) (2002) 69–76.
- [42] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.* 10 (1960) 3973–3993.

- [43] A. Roy, J. Bhattacharya, Nanotechnology in Industrial Wastewater Treatment, IWA Publishing, 2015, 101–102.
- [44] F. Cecen, O. Aktas, Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment, Wiley.CH, 2011, 2015, 406 p.

Chapitre 6 - Article scientifique 2

6.1 Avant-propos

Le titre du deuxième article scientifique est: « Development of a bio-based sorbent media for the removal of nickel ions from aqueous solutions ». Il a été soumis à la revue scientifique « Journal of Environmental Chemical Engineering » et a été accepté pour publication en juin 2016.

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont, dans l'ordre :

Ichrak Lakhthar, Étudiante au Doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Boulevard des Forges, CP.500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : ichrak.lakhthar@uqtr.ca

Bruno Chabot, Ph.D.

Directeur de thèse et auteur pour la correspondance

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel: bruno.Chabot@uqtr.ca

Patrice Mangin, Ph.D

Co-Directeur de thèse

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : patrice.mangin@uqtr.ca

Dan Belosinschi, PhD

Boursier postdoctoral, Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Dan.Belosinschi@uqtr.ca

Contribution des auteurs: Ichrak Lakhthar est l'auteur principal de cet article. Elle a effectué toutes les expériences scientifiques et les développements associés. Dan

Belosinschi a contribué dans une partie d'analyse des données, principalement en ce qui concerne les résultats de spectrométrie photoélectronique X (XPS). M. Chabot est le directeur de recherche en plus d'être un co-auteur et M. Mangin est le co-directeur de cette recherche. Le directeur et le co-directeur ont participé à la révision et la correction du manuscrit.

6.2 Résumé

L'objectif de cette étude est de développer un bio-sorbant à faible coût pour l'élimination des ions de nickel à partir de solutions aqueuses. Des nanofibres de chitosan-oxyde de polyéthylène (Cs / PEO) ont été préparées par technique d'électrofilage et caractérisées par des différentes méthodes spectroscopiques. Des tests d'adsorption en discontinu ont été ensuite réalisés pour étudier l'effet du temps de contact et le rapport de masse Cs / PEO sur la capacité d'adsorption des ions de nickel. Les résultats ont montré que le maximum d'adsorption des ions de nickel a été obtenu à 75 °C (quantité maximale adsorbée $q_m = 227.27 \text{ mg / g}$). Trois modèles cinétiques ont été utilisés pour décrire les données expérimentales d'adsorption : le modèle pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire. Les isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant / adsorbat étudiés ont été décrites à des différentes températures par les modèles mathématiques de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevitch (D-R) et Redlich-Peterson. Les résultats ont révélé que le modèle cinétique pseudo-second ordre ainsi que le modèle de Langmuir ont présenté un degré très élevé de corrélation avec les données expérimentales ($R^2 > 0.99$). À partir de l'étude thermodynamique, il s'est avéré que l'adsorption des ions de nickel sur les nanofibres de chitosane est plutôt une réaction chimique spontanée avec un caractère endothermique.

Mots-clés : durabilité de l'eau, élimination des métaux lourds, bio-sorbant, nanofibres électrofilées de chitosane, adsorption de nickel.

6.3 Abstract

The objective of this study is to develop a low cost bio-based sorbent for the removal of nickel ions from aqueous solutions. chitosan / polyethylene oxide (Cs / PEO) nanofibers

were prepared by electrospinning technique and characterized. Batch adsorption experiments were then carried out to investigate the effect of contact time and C_s / PEO mass ratio on adsorption efficiency of nickel ions. Results indicate that a maximum nickel adsorption (q_m) of 227.27 mg / g was achieved at 75 °C. Pseudo-first order, pseudo-second order, and intraparticle diffusion kinetic models were used to fit kinetic adsorption data. Batch adsorption equilibrium tests were also carried out at different temperatures. Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and Dubinin-Radushkevich models were fitted to experimental data. It was found that the pseudo-second order and the Langmuir models provided a high degree of correlation ($R^2 > 0.99$) with experimental data. Adsorption was then assumed to be a spontaneous endothermic chemical process.

Keywords: water sustainability, heavy metals removal, bio-based sorbent, chitosan electrospun nanofibers, nickel adsorption.

6.4 Introduction

A major interest has been increasing recently (since 1970s) for heavy metals impact on environment and human health [1]. Nickel ions for instance, are considered to be a harmful heavy metal, especially when released in aquatic environment. Many studies associated nickel compounds to respiratory cancer [2,3] and human kidney cells mutations [4]. So far, many regulations and legislations regarding the discharge of these contaminants in wastewaters have been established in many countries. For instance, different standards were set by the United States National Pollutant Discharge and Elimination System (NPDES) and State Indirect Discharge (SID) permits [1]. A limit of 2.38 mg / L / month of nickel in wastewater was fixed as the average effluent standard in the US [5]. In Israel, the monthly average effluent standard of nickel should not exceed 0.05 mg / L for discharging into river, and 0.2 mg / L for unrestricted irrigation [6].

As results of strict governmental legislations, many wastewater treatment plants tried to adopt conventional methods for heavy metals treatment. Unfortunately, these technologies were either not sufficient to meet new environmental regulations (membrane filtration, precipitation), uneconomically (activated carbon, ion exchange),

or technically complicated (precipitation, reverse osmosis) [5,7]. Recently, several studies were carried out regarding the development of new and innovative technologies for heavy metals removal from wastewaters [8].

Adsorption onto low cost adsorbents is becoming one of the most attractive, and inexpensive method for wastewater treatments [8]. We have recently developed an alternative biosorbent based on electrospun chitosan nanofibers [9]. Chitosan is a natural polyaminosaccharide derived from N-deacetylation of chitin. This polycationic polymer is well known for its non-toxicity, biocompatibility, and biodegradability. Chitosan is also an excellent adsorbent due mostly to its amino ($-NH_2$) groups serving as sites for metal binding [10]. Thanks to these unique properties, chitosan was undoubtedly one of the most attractive candidates for heavy metals adsorption from aqueous solutions, particularly nickel ions. Commonly, chitosan was used for this application as a sorbent in membrane process or in adsorption columns. However, these methods were not efficient and were limited due to unfavorable hydrodynamic properties, and hence high capital and energy costs [11].

In this study, we were interested to use chitosan as nanofibrous membrane for the removal of metal ions due to its high surface area and its favorable hydrodynamic properties. In this paper, electrospun chitosan (Cs) / polyethylene oxide (PEO) nanofiber mats were prepared to study their potential at removing nickel ions from aqueous solutions. Batch adsorption experiments were carried out under carefully controlled conditions to investigate the effects of contact time, temperature, initial nickel concentration, and Cs / PEO mass ratio on adsorption capacity. Langmuir, Freundlich, Redlich-Petersen (R-P) and Dubinin–Radushkevich (D-R) isotherm models were applied to describe adsorption equilibrium data of nickel ions. The nature of nickel adsorption process was evaluated with respect to kinetic, equilibrium and thermodynamic studies.

6.5 Experimental

6.5.1 Materials

A low molecular weight chitosan (75–85 % deacetylated, Sigma–Aldrich) was investigated in this study. Acetic acid (80–90 %, Sigma–Aldrich) was employed as a

solvent to prepare chitosan solutions. Polyethylene oxide (PEO, average Mw ~ 900 000) was supplied by Sigma–Aldrich and used in this study as a co-electrospinning polymer in order to improve chitosan electrospinnability. Nickel sulfate hexahydrate ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (A.C.S reagent, 99 %, from Sigma–Aldrich) was used as the target contaminant. All nickel solutions were prepared with distilled water. Sodium carbonate (Na_2CO_3 , 99 + % A.C.S, OMEGA chemical company, USA) was employed for nanofiber neutralization treatment. Ethylene diaminetetraacetic acid (EDTA) was purchased, as well, from OMEGA Chemical Company (USA) and used to determine residual nickel ions concentration. murexide ACS reagent (Acros Organics) was used as an indicator for nickel concentration determination by a complexometric titration procedure. All materials were used as received, without further purification.

6.5.2 Methodology

6.5.2.1 Solutions preparation

4 % chitosan and 4 % PEO solutions were prepared separately in 50 % acetic acid and distilled water, respectively, at room temperature for 18–24 h until obtaining a complete dissolution. Then, 4 % Cs / PEO blend were prepared according to different mass ratios (50:50 / 70:30 / 90:10), at room temperature for 18–24 h, until homogeneous solutions were obtained. Solutions were degassed and left to rest before electrospinning.

6.5.2.2 Electrospinning process

A schematic illustration of the electrospinning set up is shown in Figure 6-1. A 5 mL plastic syringe, with a 20 gauge stainless steel blunt needle (Kimble chase, Gerresheimer) was filled with Cs / PEO solutions. The polymer solution was then pumped using a programmable micro-syringe pump (KD Scientific, model 100). The flow rate of solution was adjusted to 4 mL / h. A high voltage DC generator (Gamma High Voltage Research, USA) was used to apply a high voltage between the tip of the needle and the drum collector. The rotating drum collector (rotational speed of 1500 rpm) was covered with an aluminum foil and used to collect electrospun nanofibers. The optimum voltage applied was fixed to 25 kV and the distance between the needle and the collector was fixed to 10 cm. All electrospinning parameters were optimized based on literature and

preliminary tests performed in our laboratory [12,13]. Electrospinning experiments were conducted at room temperature.

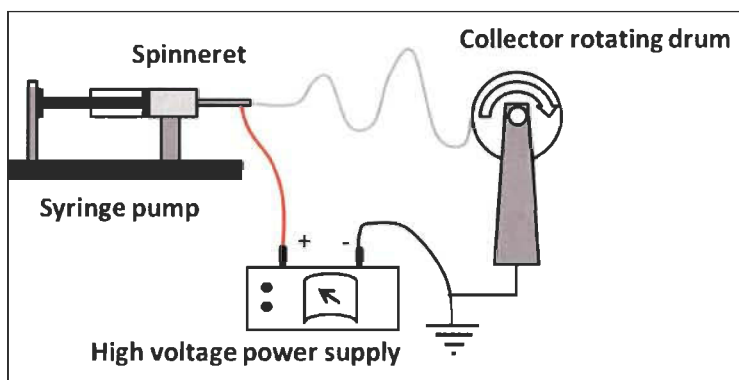


Figure 6-1 Schematic illustration of the electrospinning setup

6.5.2.3 Nanofibers neutralization treatment

At the end of electrospinning process, Cs / PEO nanofiber mats, collected on aluminum foil, were first dried in a vacuum oven at 70°C for 24 h. At this stage, the nanofibers cannot be used further in aqueous solutions due to the presence of soluble protonated amino groups (NH_3^+) on its structure. For that, the mats were immersed in a 0.1 M sodium carbonate solution (pH 11) for charge neutralization in order to improve their aqueous stability [14]. After 3 h of immersion, the nanofiber mats were washed with distilled water until reaching a neutral pH. Before characterization, nanofiber mats were dried at room temperature for 24 h, then, in the vacuum oven at 70 °C overnight.

6.5.2.4 Nanofibers characterization

A JEOL-JSM 5500 scanning electron microscope (SEM), operating at 15 kV, was used to investigate the surface morphology of Cs / PEO nanofibers. Nanofiber mean diameter was determined with an image processing software, Image-J (using Diameter J plugin) [15]. The chemical analysis of adsorbent surface was examined by XPS (Axis ultra, Kratos), with a monochromatized AlK α X-ray source (1486.7 eV) working in analytical chamber at 225 W, 15 kV, 15 mA and base pressure of 3×10^{-9} Torr. For wide-scan spectra, an energy range of 0–1300 eV was used with pass energy of 160 eV. The high-resolution scans were conducted according to peak being examined with pass energy of

40 eV. XPS results were collected in binding energy forms and fit using the software of Vision (PR2.1.3) and CasaXPS (2.3.12Dev7). All spectra were calibrated with graphitic carbon as a reference at a binding energy of 285 eV, to compensate for the charging effect [16].

6.5.2.5 Adsorption experiments

For kinetic experiments, the effect of adsorbent-adsorbate time contact on nickel adsorption efficiency was investigated. 25 mg of Cs / PEO nanofibers, with different mass ratios (50:50 / 70:30 / 90:10), were shaken in flasks containing 50 mL of 100 mg / L nickel solutions, using an orbital shaker (at a speed of 200 rpm) at room temperature (25 °C). Nickel solution samples were then collected at relevant time intervals. Residual nickel concentration was determined by titration using ethylene diaminetetraacetic acid (EDTA) with murexide as an indicator [17]. The amount of adsorbed nickel (q (mg / g)) is calculated using the following equation:

$$q = (C_0 - C_{eq}) \frac{V}{m} \quad \text{Equation 6-1}$$

Nickel adsorption capacity was also determined by computing the percentage sorption using the following equation:

$$R\% = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \times 100 \quad \text{Equation 6-2}$$

Where:

C_0 : initial concentration of nickel in solution (mg / L);

C_e : equilibrium concentration of nickel in solution (mg / L);

V : solution volume (L);

m : mass of nanofibers (mg);

For equilibrium experiments, the same method was adopted using different nickel initial concentrations (in the range of 25–400 mg / L) at different temperatures (25 °C, 50 °C,

75 °C). Experiments were conducted at pH 5.5 which correspond to maximum of Ni^{2+} chemical species found in solutions. This was based on nickel diagram of speciation in aqueous solutions determined in a study carried out by A. F. de Almeida Neto *et al.* [18].

6.5.2.6 Kinetics models

To fit experimental adsorption kinetic data and to further understand the adsorption process mechanism, as well as the rate limiting step during adsorption process, pseudo-first, pseudo-second order kinetic and intraparticle diffusion models were developed. The pseudo-first order model assumes a physical adsorption as the dominant mechanism. The model can be expressed by the following equations:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Equation 6-3}$$

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad \text{Equation 6-4}$$

Where:

q_e : adsorption amount (mg / g) at equilibrium;

q_t : adsorption amount (mg / g) at time t (min);

k_1 : rate constant of pseudo-first order adsorption (1 / min);

The pseudo-second order model supposes that chemical adsorption is the dominant mechanism. The model is expressed as follows:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Equation 6-5}$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Equation 6-6}$$

Where:

q_e : adsorption amount (mg / g) at equilibrium;

q_t : adsorption amount (mg / g) at time t (min);

k_2 : rate constant of pseudo-second order adsorption (1 / min);

The initial adsorption rate (h) was determined from k_2 and q_e values from pseudo-second order model values using the following equation [19]:

$$h = k_2 q_e^2 \quad \text{Equation 6-7}$$

The possibility of intraparticle diffusion resistance involved in Ni (II) adsorption was evaluated using intraparticle model. This model is given by the following equation:

$$q_t = K_d t^{1/2} \quad \text{Equation 6-8}$$

Where q_t is the amount of Ni (II) ions adsorbed onto Cs / PEO nanofibers (mg / g) at time t , and K_d is the intraparticle diffusion rate constant (mg / g min^{1/2}). It gives an idea on boundary layer thickness.

6.5.2.7 Equilibrium study

Generally, the effectiveness of adsorption depends largely on the equilibrium between solid and liquid phase. Four well-known adsorption isotherms, Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and Dubinin–Radushkevich (D–R) were used to study adsorption behavior and to fit equilibrium data. The Langmuir isotherm is based on the hypothesis that adsorption process is a monolayer. So, it assumes that adsorption energy is distributed homogeneously over the adsorbent surface. The Langmuir isotherm model is expressed by the following equation:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \right) \quad \text{Equation 6-9}$$

Where:

q_m : maximum adsorption capacity (mg / g);

k_L : Langmuir isotherm constant (L / mg);

q_e : adsorption amount at equilibrium (mg / g) or (mol / g);

C_e : metal concentration at equilibrium (mg / L) or (mol / L).

The Freundlich isotherm presumes that adsorption is of a multilayer type on the heterogeneous surface. The heat of adsorption over the adsorbent surface is non uniform and the linearized model can be expressed as follows:

$$\ln q_e = \ln k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad \text{Equation 6-10}$$

Where:

n : Freundlich isotherm constant related to the degree of system heterogeneity

k_f : Freundlich isotherm constant (mg / g)

The Redlich-Petersen (R-P) isotherm is a hybrid model combining both Langmuir and Freundlich isotherms [20]. The particularity of this model is its versatility: it can be applied in homogenous or heterogeneous adsorbent systems by incorporating three parameters to its empirical equation. The R-P isotherm can be described as follows:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^b} \quad \text{Equation 6-11}$$

Where:

K_R is R-P isotherm constant (L / mg); a_R is R-P isotherm constant (L / mg); b is the exponent which lies between 0 and 1 and C_e is the equilibrium liquid phase concentration (mg / L).

As it can be noticed, R-D isotherm presents a linear dependence between numerator (C_e) and denominator (C_e^b) of the equation. Depending of b values, R-P isotherm can be reduced to a Langmuir isotherm at low concentration ($b = 1$) and to a Freundlich isotherm at high concentrations ($b = 0$). R-P isotherm regression analysis was carried out using a statistical software (Origin version 9.1 for Windows).

Unlike Langmuir and Freundlich, Dubinin-Radushkevitch (D-R) isotherm model is not based on ideal assumptions. It is a more general model, applied to estimate the nature of adsorption process; whether it is physical or chemical with its mean free energy. The general form of D-R isotherm equation is expressed following this equation:

$$q = q_{D-R} e^{(-\beta \epsilon^2)} \quad \text{Equation 6-12}$$

Where:

q : amount of solute adsorbed per unit weight of adsorbent (mol / g);

q_{D-R} : maximum adsorption capacity (mol / g);

b : activity coefficient related to adsorption free energy (mol² / J²);

ϵ : polanyi potential ($\epsilon = RT \ln(1 + 1 / C_{eq})$);

R : gas constant ($R = 8.314 \text{ J / mol K}$);

T : temperature (K);

C_{eq} : equilibrium metal ion concentration (mol / L).

In thermodynamic study, activation energy is an important parameter to determine the temperature dependence of the reaction rate. It is known as minimum energy needed for a specific adsorbate-adsorbent interaction to take place and can be determined from experimental measurements of the adsorption rate constant at different temperatures according to the Arrhenius equation expressed as follows [21]:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad \text{Equation 6-13}$$

Where E is the activation energy and k is the adsorption rate. The value of E is used to estimate the type of adsorption and is determined using the following equation:

$$E = (2\beta)^{0.5} \quad \text{Equation 6-14}$$

If $E < 8 \text{ kJ / mol}$, adsorption is considered to be rather physical. However, if $8 \text{ kJ / mol} < E < 16 \text{ kJ / mol}$, adsorption is rather assumed to be of chemical nature [22]. The degree of spontaneity and the feasibility of nickel adsorption reaction could be studied through thermodynamic parameters (ΔG , ΔH , ΔS). Gibbs free energy change of adsorption (ΔG) is determined by this equation:

$$\Delta G = -RT \ln (k_L) \quad \text{Equation 6-15}$$

Where R is the universal gas constant (8.314 J / mol K), T is the absolute temperature (K) and k_L is the adsorption equilibrium constant. Enthalpy change of adsorption (ΔH), and entropy change of adsorption (ΔS) were obtained respectively, from the slope and the intercept of van't Hoff plot expressed as follows:

$$\frac{\Delta G}{T} = \frac{\Delta H}{T} - \Delta S \quad \text{Equation 6-16}$$

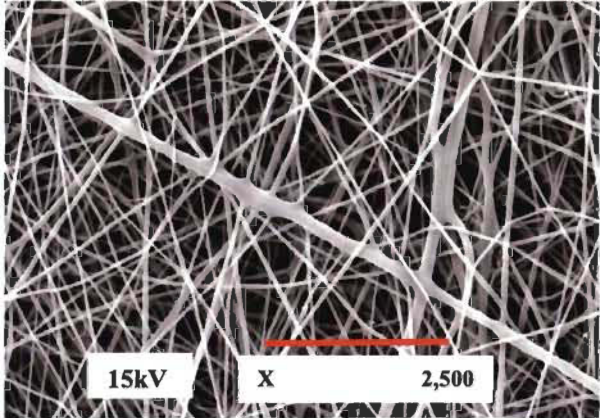
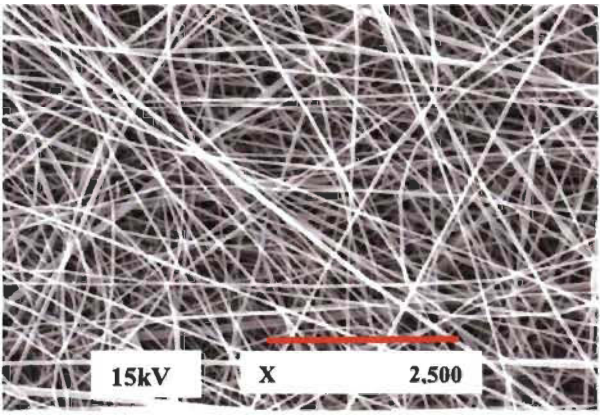
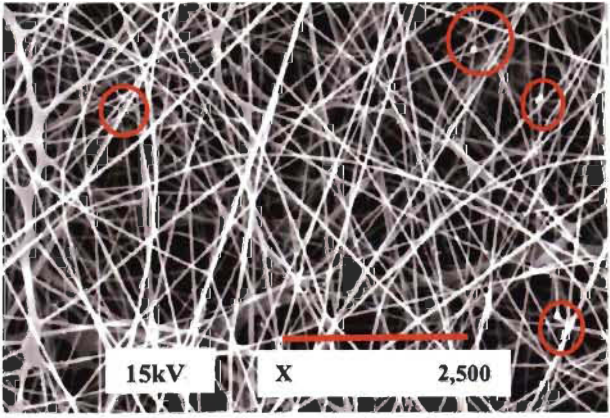
Where T is the absolute temperature (K).

6.6 Results and discussion

6.6.1 Nanofibers characterization

SEM images showing the nanofiber's diameter distribution for Cs / PEO at different mass ratios are presented in Table 6-1. SEM images show that homogeneous and continuous nanofibers were obtained. Three samples of each Cs / PEO ratio were examined using image J software (with Diameter J plugin), in order to determine the average fiber diameter. 32 000 measurements were performed for each sample. Results indicate that increasing the chitosan proportion in Cs / PEO mixture leads to a reduction of the average diameter of nanofibers.

Table 6-1 Scanning electron images of electrospun nanofibers at different Cs / PEO mass ratios (at 15 kV, magnification = x2500) and corresponding average diameter

Cs / PEO mass ratio	SEM images	Diameter
50:50		187.77
70:30		154.64
90:10		95.50

Previous research studies have shown that PEO helps in breaking down the inter- and intrachain hydrogen bonding in chitosan by attaching itself onto the chitosan backbone by forming new hydrogen bonding between its –O– groups and water molecules and increasing solution chain entanglements [23]. Table 6-1 shows that nanofibers with smaller diameter were obtained for 90:10 Cs / PEO. However, this diameter reduction was accompanied by an increase in the number of beads in their microstructure (no beads were found for 50:50 Cs / PEO ratio). These findings are in a good agreement with literature [24]. It was reported that smaller nanofibers also means larger specific surface area and therefore more adsorbent groups (amino group) on the surface. To determine if such reduction in nanofiber diameter could improve nickel adsorption performance, a kinetic study was carried out.

6.6.2 Kinetic study

6.6.2.1 Contact time effect

Figure 6-2 shows the effect of contact time on nickel adsorption for different Cs / PEO mass ratios nanofiber mats. Cs / PEO electrospun membrane before and after adsorption (after 3 h) are shown in Figure 6-3. Results indicate that metal capacity uptake increases gradually with time, until reaching a maximum value corresponding to the membrane saturation. Based on selected experimental conditions (25 mg of nanofibers, 100 ppm as nickel initial concentration, room temperature), 30 % adsorption capacity was obtained for the three Cs / PEO mass ratios, after 3 h. The equilibrium sorption capacity of the adsorbent (q_e), where adsorption capacity and q_i remained constants, was found to be 60 mg of nickel ions per g of nanofibers. Three hours is considered to be the equilibrium time where saturation of membrane was reached. The increase of adsorption capacity (i.e. metal uptake) occurs on two phases (see Figure 6-2). This could be explained mainly by “solid-state diffusion of metals” occurring into porous adsorbent [25]. During the first 90 min of contact, adsorption rate is fast. Almost 82 % of nickel metal was adsorbed during this time. This could be attributed to the fact that metal ions are quickly adsorbed on the accessible sites on the outside surface of nanofibers. Kinetics, in this phase, are assumed to be controlled by external forces. This step, represented by the first portion of plot with steep slope, represents external surface adsorption, or instantaneous

adsorption stage. Once, the external surface of the adsorbent is saturated, metals solution is supposed to diffuse slowly to less accessible sites in the interior of our porous structure of nanofibers (micro and nano pores). Kinetics, during this phase, are supposed to be controlled by “intraparticle diffusion”. This phase takes more time to occur relatively to the first phase, because the inner surface of porous adsorbents would, generally, be more difficult to reach. These observations are in good agreement with literature and studies carried out for porous adsorbing materials containing cavities and interstices [26,27]. Figure 6-2 also compares adsorption kinetic for three Cs / PEO mass ratios. As it can be seen, chitosan ratio in the Cs / PEO blend did not have any significant effect on the nickel uptake capacity. However, an important difference in nickel adsorption rate can be obviously noticed. Cs / PEO ratio 90:10 is found to have faster adsorption rate of nickel ions relatively to both 50:50 and 70:30 mass ratios. This difference is clearly revealed in Figure 6-4 where nickel adsorption rate for each Cs / PEO mass ratio was plotted versus time. Results showed that initial adsorption rate represented by the mean peak surface area (height by width) for 90:10 mass ratio were found to be much larger than for other ratios. This implies that adsorption rate for this ratio is, relatively, more rapid and last longer. This peak can be assimilated to rapid stage of adsorption. After approximately 1.5 h, this tendency seems to change. Adsorption rate intensity for 50:50 mass ratio became lightly higher than for other mass ratios. The shoulder peak is attributed to the slow stage of adsorption. This behaviour could be explained by the existence of less accessible adsorption sites in the case of lower chitosan fraction in nanofibers. These observations are coherent with the above SEM results showing that by increasing the chitosan ratio in Cs / PEO blend, the mean diameter of nanofibers decreases. As a result, a larger specific surface area is obtained and more amino groups on the surface are accessible. Therefore, adsorption occurs faster during the first stage (external adsorption).

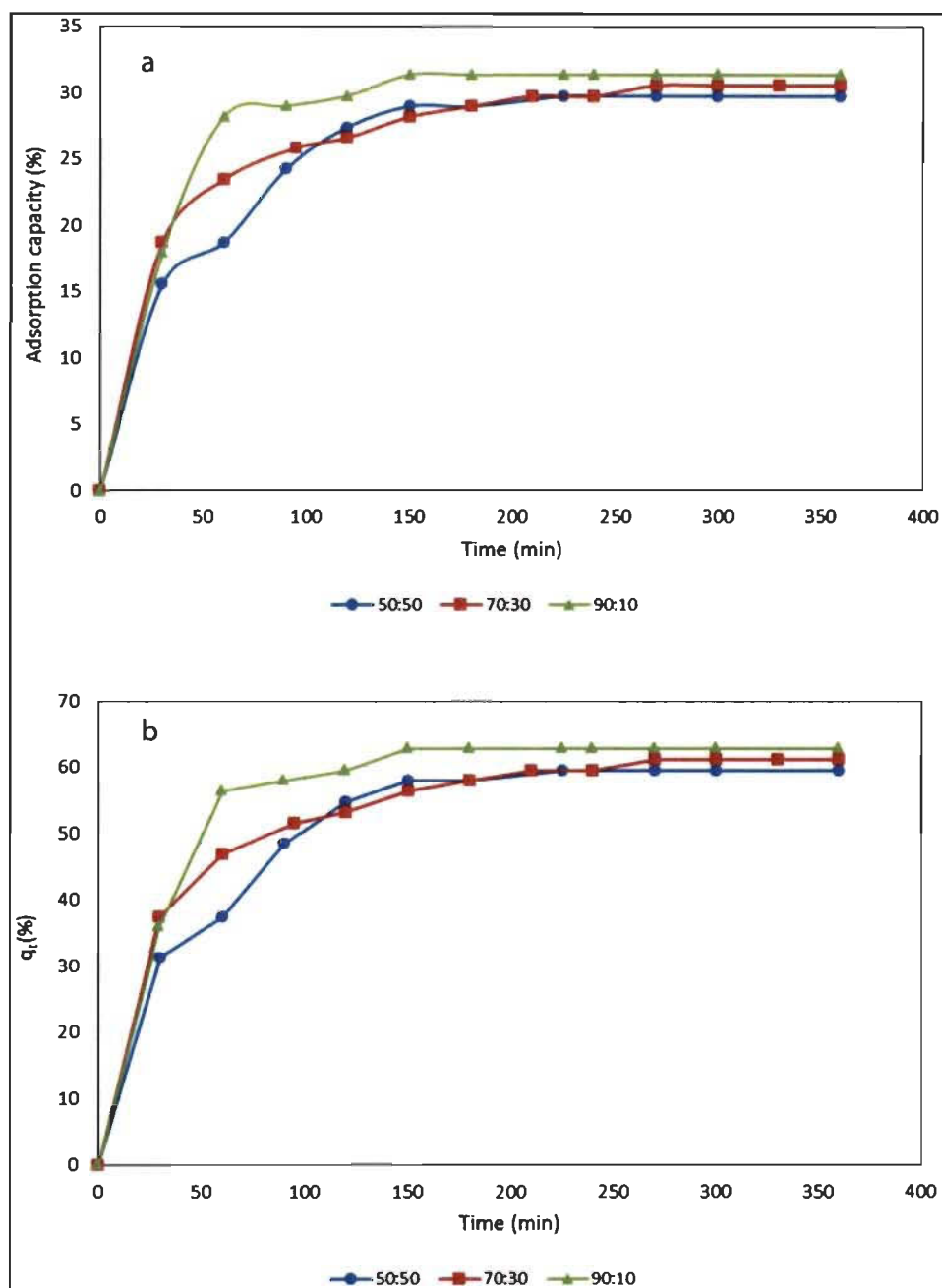


Figure 6-2 Effect of contact time on the adsorption of Ni (II) ions onto Cs / PEO nanofibers (solution volume= 50 mL; adsorbent mass= 25 mg; initial concentration= 100 mg / L; pH 5.5; temperature= 25 °C; agitation speed= 200 rpm; Cs / PEO mass ratio= 50:50; 70:30; 90:10). (a) adsorption capacity (%); (b) amount of metal sorbed at time t (%)

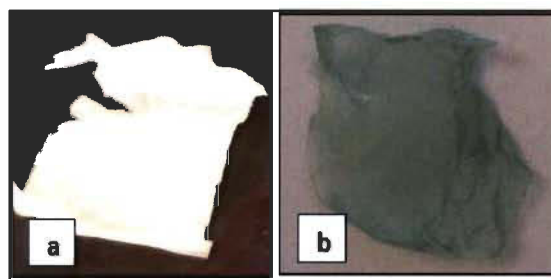


Figure 6-3 50:50 Cs / PEO electrospun membrane before (a) and after (b) Ni (II) adsorption

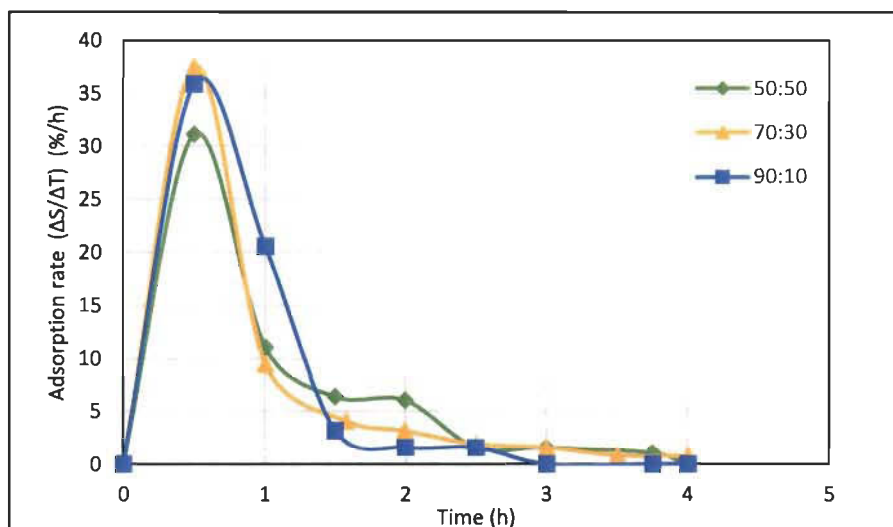


Figure 6-4 Comparison of nickel adsorption rate for different Cs / PEO mass ratios

6.6.2.2 Kinetic models

The application of pseudo-first, pseudo-second order, and intraparticle diffusion kinetic models were performed in order to evaluate the nature of nickel adsorption mechanism onto Cs / PEO nanofibers (see Table 6-2).

Table 6-2 Kinetic parameters for Ni^{2+} ions adsorption by chitosan-PEO nanofibers

Pseudo-first order			Pseudo-second order				Intraparticle diffusion model	
R^2	k_1 (min^{-1})	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	H ($\text{mg}\cdot(\text{gmin})^{-1}$)	R^2	K_d ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)
0.955	0.022	34.60	0.992	2.71×10^{-4}	75.187	1.53	0.98	4.5

Kinetic parameters show a good correlation with experimental kinetic values for all kinetic models studied. However, the pseudo-second order kinetic model best fitted experimental data with $R^2 > 0.99$. According to the pseudo-second order kinetic model, the initial adsorption rate was found to be 1.53 mg / (g.min). This is in accordance with Azizian's theory [28] for the pseudo-second order model at low concentration of adsorbate solutions, which is the case in our study. Besides, the pseudo-first order is usually applicable over the initial stage of adsorption process which explains why it generally fails to better represent the adsorption data. The initial adsorption stage is the value of the adsorption amount at time $t = 0$ (intercept of the straight line of the plot $1/q_t$ vs t). It is the initial sorption rate (mg / g.min) of the nanofibers in contact with metal ions that can be determined using

$$h = k_2 q_e^2 \quad \text{Equation 6-7}$$

In fact, the first order equation of Lagergren is generally applicable only over the initial stage of adsorption process (stage from $t = 0$ to $t \approx t_{eq}$). Considering the logarithmic form of the pseudo-first order equation ($\frac{\log(q_t - q_e)}{q_e} = -kt$), for $t \geq t_{eq}$, $q = q_e$, thus $\log(0)$ is not defined. As a consequence, this model cannot be valid for the description of adsorption data beyond equilibrium which explains why it fails to represent the adsorption data over the whole range of contact time. These observations suggest that a chemical adsorption could be considered as the rate limiting step of the adsorption of nickel ions onto chitosan electrospun nanofibers [19]. Nickel adsorption process is assumed to be controlled by chemical process during the first rapid stage of adsorption. These findings are in good agreement with literature [29–31]. Indeed, chitosan is well known to bind metal ions through a chelation mechanism by sharing electron pairs with amino groups on the surface of nanofibers (see Figure 6-5) [32,33]. Furthermore, the good correlation between intraparticle diffusion model and kinetic experimental data suggests that the chemical process is not the only mechanism controlling adsorption. Therefore, it could be assumed that both chemical adsorption and intraparticle diffusion affected the nickel adsorption process. From Table 6-2, it can be noticed that pseudo-first order presents a very good correlation coefficient of about 0.95. This implies that physical adsorption

may also have an effect on the interaction between nickel ion and chitosan membrane. This hypothesis will be further investigated afterwards using different analytic methods.

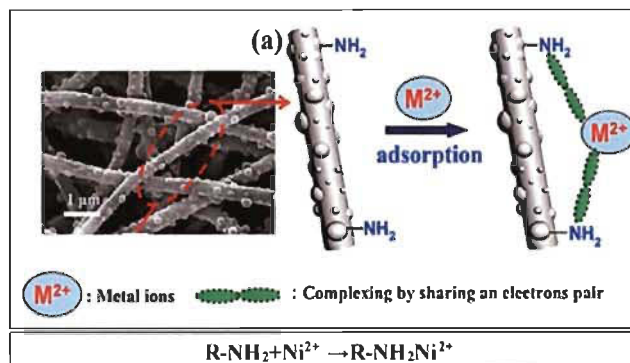


Figure 6-5 Chelation mechanism of nickel ions onto Cs / PEO nanofibers

6.6.3 Equilibrium study

The relationship between the amounts of nickel ions adsorbed by mass unit of nanofibers versus the residual concentration of metal at equilibrium is visualized in Figure 6-6. Equilibrium data were correlated by Langmuir, Freundlich, R-P and D-R isotherms equations. Related parameters for three temperatures are summarized in Table 6-3. Table 6-3 shows that Langmuir, Freundlich and R-P isotherms can describe fairly well the equilibrium data, as the correlation coefficients R^2 were considerably high. The correlation coefficients values of Langmuir and R-P isotherms at the studied temperatures were similar and relatively high compared to Freundlich isotherm. Regarding the coefficients values of R-P isotherm, b values at different temperatures, was found to be rather near to 1. This confirms, as predicted, that Langmuir gives the best adaptability for the equilibrium data which implies a monolayer adsorption mechanism under the experimental conditions used. Therefore, Langmuir isotherm will be used for results analysis.

Based on q_m values presented in Table 6-3, it can be seen that the adsorption capacity of Ni (II) increases with increasing temperature. This implies that the increase of temperature promotes the adsorption capacity of nickel ions. Table 6-4 shows a comparison between reported adsorption data and those obtained in the present study. As it could be obviously seen, Cs / PEO nanofibers exhibited a considerably higher maximum adsorption capacity for nickel ions relatively to other used adsorbents.

Table 6-3 Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, and Dubinin-Radushkevich parameters for nickel adsorption isotherms

T (°C)	Langmuir			Freundlich				
	R ²	K _L (L / mg)	q _m (mg / g)	R ²	n	K _f (mg / g)		
25	0.993	0.00937	91.74	0.976	1.271	1.34		
50	0.999	0.00528	185.19	0.984	1.524	1.35		
75	0.997	0.00301	227.27	0.985	1.189	1.85		
	Redlich-Peterson				Dubinin-Radushkevich			
	R ²	K _R (L / mg)	a _R (L / mg)	b	R ²	q _D (mol / g)	B (mol ² J ²)	E (kJ / mol)
25	0.997	0.872	0.0096	1	0.999	0.0043	9.00E-09	7.45
50	0.991	0.788	0.0048	0.950	0.997	0.0088	7.00E-09	8.45
75	0.999	1.182	0.0065	0.958	0.989	0.0109	6.00E-09	9.13

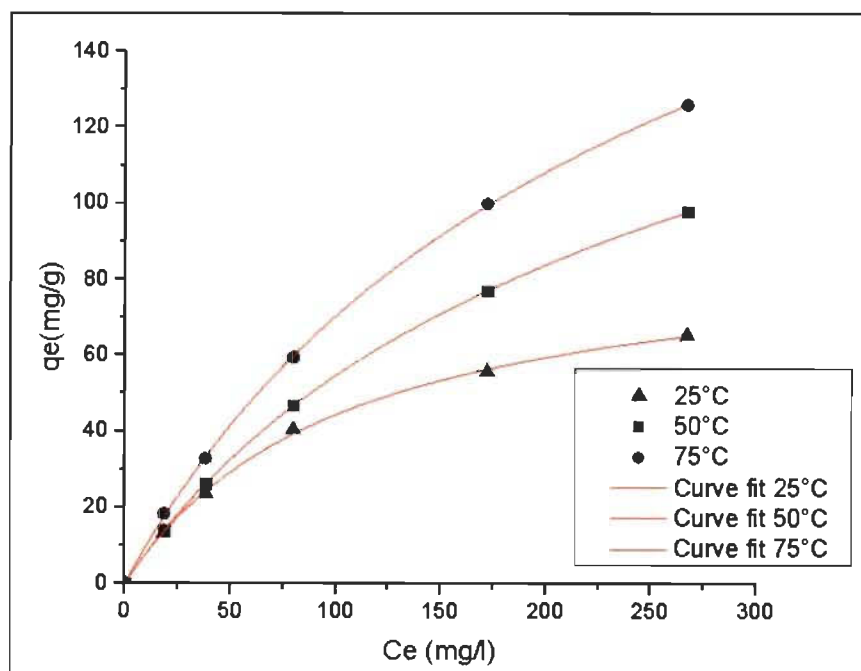


Figure 6-6 Non-linear Redlich-Peterson isotherm for Ni (II) adsorption on 50:50 Cs / PEO nanofibers (pH 5.5; adsorbent amount = 25 mg; initial concentration of nickel; contact time = 3 h; agitation rate = 200 rpm; solution volume = 50 mL)

Langmuir parameter K_L was used to predict the favorability of the adsorption process using the dimensionless separation factor, R_L , defined by Hall *et al.* [37] as:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Equation 6-17}$$

Where C_0 is the initial Ni (II) concentration (mg / L) and K_L is the Langmuir adsorption equilibrium constant (L / mg). Adsorption is assumed to be linear or irreversible if R_L is equal to 0 or 1. If R_L values is between 0 and 1, adsorption is considered to be rather favorable to a chemisorption. In our case, all values of R_L calculated for the adsorption of nickel on Cs / PEO nanofibers, were between 0 and 1, demonstrating the favorable nature of nickel uptake on our adsorbent. On the other hand, Table 6-3 shows a high correlation values for D-R isotherm as well. Accordingly, the D-R model was able to fit the experimental data and describe the relationship between the amount of adsorbed metal ions and their equilibrium concentration in solution. Furthermore, the apparent free adsorption energy (E) was determined for each temperature. E values (see Table 6-3) were close to 8 kJ / mol. These results imply that physical adsorption of Ni (II) onto Cs / PEO nanofibers was also involved during the adsorption process. These finding were in good agreement with Dos Anjos *et al.* study [38] indicating an adsorption by combined mechanisms onto a heterogeneous surface.

Table 6-4 Comparative adsorption capacity of Ni (II) on various types of adsorbents at 25°C

Type of adsorbent	q_m (mg / g)
Mesoporous silica materials [34]	12.36
Kaolinite [35]	7.10
Montmorillonite [35]	21.10
Crosslinked chitosan–clay beads [36]	32.36
Chitosan-PEO electrospun nanofibers (this study)	91.74

6.6.4 Thermodynamic parameters

Thermodynamic parameters are very useful for the study of the adsorption process. Thermodynamic parameters for the adsorption process of nickel ions by Cs / PEO nanofibers are presented in Table 6-5. In our experiments, Gibbs free energy (ΔG) values were negative at all studied conditions. This is an indication of the feasibility and spontaneity of Ni (II) metal sorption by Cs / PEO nanofibers. Larger negative values of ΔG were also obtained at higher temperature which implies a greater driving forces for the adsorption of nickel ions on nanofibers. This is in agreement with works carried out by Crini and Badot's report [39]. Positive enthalpy value (ΔH) obtained in our experimentations was attributed to the endothermic nature of the adsorption process. Generally, entropy value (ΔS) provides information on the direction of adsorption system, i.e., the degree of randomness at solid / liquid interface during the adsorption process [40]. The positive value of ΔS reflects an increase of randomness degree of adsorbent-adsorbate system. Similar findings were reported on the adsorption of heavy metals onto chitosan nanofibers by Alibadi. *et al.* and Lakhdhar *et al.* [13,41].

Table 6-5 Thermodynamic parameters for Ni (II) adsorption onto the chitosan / PEO electrospun nanofibers

Temperature (°C)	ln (k _L)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (kJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)
25	5.2983	28.471	0.13	-10.269
50	5.3471			-13.519
75	6.9939			-16.769

6.6.5 X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS)

6.6.5.1 Low resolution

An XPS survey spectra of Cs / PEO electrospun nanofibers before and after Ni (II) adsorption was carried out and results of surface chemical composition are presented in Table 6-6. Carbon (C), oxygen (O) and nitrogen (N) are the major elements of chitosan-PEO (50:50) membrane, with an atomic fraction of 62.1 %, 32 % and 5.8 %, respectively.

respectively. These observations are in good agreement with the chemical structure of PEO and partially deacetylated chitosan used to produce electrospun nanofibers (see Figure 6-7). After adsorption occurred, two new peaks, attributed to Ni (II) and sulfur (S2p), appeared. These changes are attributed to the adsorption of nickel ions and sulfur from sulfate counter ions contained in the nickel sulfate compound (NiSO_4) used in this study [42]. The low proportions of these species could explain the small changes noticed in the atomic fractions of oxygen, carbon and nitrogen assigned to the chemical structure of CS / PEO nanofibers. Only oxygen atomic fraction is subjected to an increase (from 32.0 % to 32.9 %) which can be explained by the plentiful oxygen provided by adsorbed sulfate counter ions (SO_4^{2-}).

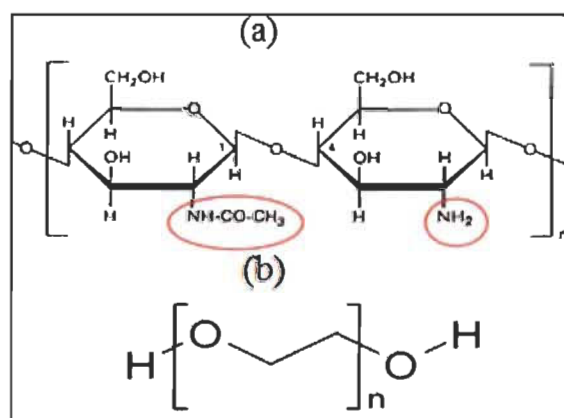


Figure 6-7 Chemical structure of a) partially deacetylated chitosan and b) polyethylene oxide (PEO) polymers

Table 6-6 Adsorption effect on Cs / PEO membrane surface composition determined by XPS

Before adsorption			After adsorption				
C (at %)	O (at%)	N (at%)	C (at%)	O (at%)	N (at%)	Ni (at%)	S (at%)
62.10	32.00	5.88	60.21	32.90	5.00	1.23	0.65

6.6.5.2 High resolution

Table 6-7 summarizes the high resolution XPS spectra data extracted from deconvoluted peaks of C1s, O1s, N1s for nanofibers membrane, before and after adsorption.

Table 6-7 High resolution XPS analysis of Cs / PEO 50:50 nanofibers before and after nickel ions adsorption

Region	Assignment	Before adsorption NF Cs / PEO 50:50		After nickel ions adsorption		Reference
		BE (eV)	% At	BE (eV)	% At	
C1s	C-C ; C-H	285	15.92	285	26.39	[16,47,48]
	C-N ; C-O ; C-O-C	286.51	69.85	286.59	52.93	[43,48]
	C=O ; C-O-C	288.06	10.74	288.22	16.01	[16,48]
	C=O ; N-C(=O)-O	288.73	3.47	289.45	4.67	[16,48]
O1s	C=O ; O=S=O	531.26	7.16	531.52	23.03	[44,45]
	O-H ; C-O-C	532.81	92.08	532.86	76.97	[46]
	O ₂	534.67	0.75	-	-	[49]
N1s	-NH ₂ (amine)	399.27	49.8	-	-	[50]
	Amide (chitosan) NH ₃ ⁺ ...SO ₄ ²⁻ ; NH ₂ ...Ni ²⁺	399.9	42.89	399.98	95.78	[49]
	NH ₃ ⁺	401.44	7.3	402.36	4.22	[14,46]

C1s spectra: C1s spectra was deconvoluted to four peaks assigned to carbon bonds identified in chitosan and PEO structure. No significant changes were exhibited in the C1s spectrum after adsorption process. O1s spectra: Oxygen region was fitted to three component peaks. According to literature, these peaks are assigned, in ascending order of BE values, to: O1 in double bounded oxygen in C=O identified in carboxyl and carbonyl moieties and / or O=S in sulfate [43,44]; O2 corresponding to single bonded oxygen in O-C and O-H identified in chemical structure of chitosan and PEO units; O3 peak with relatively high BE (534.67 eV) but with a very small atomic fraction (0.75 %).

It was reported that O3 peak is generally assigned to physisorbed-chemisorbed dioxygen species [45,46]. This ascertainment is supported by the vanishment of the peak after adsorption. O1 deconvoluted peak undergoes an important increase in surface area (from 7.16 % to 23.03 %), and relatively small shift of BE (from 531.26 eV to 531.52 eV) after adsorption process. This significant changes was assigned to the presence of twice double bounds oxygen to sulfur (O-S-O in sulfate) present on nanofibers surface.

N1s spectra: the N1s spectra before adsorption were fitted by deconvoluting into three peaks components corresponding to: amine moieties (NH_2) in deacetylated chitosan at 399.27 eV binding energy, acetylated amine groups (amide) in chitosan polymer (see Figure 6-7) at 399.9 eV BE and residual protonated amine functions (NH_3^+) at 401.4 eV BE found in electrospun membrane after neutralization. The deconvoluted N1s spectra, clearly shows a convergence of all three peaks, after adsorption, into one peak mainly.

As it could be clearly noticed in Table 6-7, this peak (surface ratio = 95.78 %) appears at BE of 399.98 eV, attributed to strong interaction between amino groups (NH_2) and Ni^{2+} and between NH_3^+ and SO_4^{2-} . The small second pic (surface ratio = 4.22 %) at BE of 402.36 eV was assigned to residual NH_3^+ present in chitosan backbone chemical structure, even after neutralization and adsorption processes. A similar trend was observed in previous work for copper ions adsorption by Cs / PEO nanofibers [13]. Results showed that all peaks emerged into only one peak (at BE = 400.11 eV) after copper adsorption. The difference between XPS results for copper and nickel ions could be attributed to the fact that our nanofibers present a higher affinity for copper than for nickel compounds. Actually, maximum adsorption capacity of copper ions was found to be 50 % comparing to only 30 % for nickel ions in this study. The slight increase of binding energy for NH_2 (from 399.27 eV to 399.98 eV (+0.71 eV)) confirms the chemisorption nature of nickel adsorption on electrospun nanofibers, supporting kinetic conclusions previously presented in this paper. Furthermore, the presence of sulfur on the membrane surface along with the decrease of the N3 (NH_3^+) peak after adsorption, demonstrates the capacity of Cs / PEO nanofibers to also adsorb anionic species.

6.7 Conclusions

In the present study, electrospinning process was successfully used to produce continuous, uniform and beadless chitosan-polyethylene oxide (Cs / PEO) nanofibers. The potential of those nanofibers for nickel ions adsorption was then evaluated. Adsorption experiments showed that Cs / PEO nanofibers can effectively be used as a sorbent for Ni (II) removal from aqueous solutions. Adsorption kinetics data followed the pseudo-second order model. Results showed that intraparticle diffusion was also involved in the rate of adsorption. Regarding equilibrium studies, Langmuir monolayer isotherm gave the best fit for the equilibrium data. Maximum adsorption capacity obtained for nickel ions uptake was 91.74 mg / g at room temperature. Results showed that this capacity increases gradually with temperature in order to reach 227.27 mg / g at 75 °C. Based on thermodynamic studies, it was found that Ni (II) adsorption onto Cs / PEO nanofibers is rather a spontaneous reaction with an endothermic nature. Its feasibility seems to further increase at higher temperatures. This work confirmed that Cs / PEO electrospun nanofibers could eventually be used as an alternative adsorbing agent for wastewaters treatments containing Ni (II) ions, mainly, for pharmaceutic and mines industries.

6.8 Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Fonds de recherche du Québec—Nature et technologies (FRQNT) strategic clusters with the Centre de Recherche sur les Matériaux Renouvelables (CRMR) and the Centre Québécois sur les Matériaux Fonctionnels (CQMF) both from the government of Quebec for the financial support.

6.9 References

- [1] P. Brown, S. Gill, S. Allen, Metal removal from wastewater using peat, *Water Res.* 34 (16) (2000) 3907–3916.
- [2] H. Cangul, L. Broday, K. Salnikow, J. Sutherland, W. Peng, Q. Zhang, V. Poltaratsky,

- H. Yee, M.A. Zoroddu, M. Costa, Molecular mechanisms of nickel carcinogenesis, *Toxicol. Lett.* 127 (1) (2002) 69–75.
- [3] S.K. Seilkop, A.R. Oller, Respiratory cancer risks associated with low-level nickel exposure: an integrated assessment based on animal, epidemiological, and mechanistic data, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 37 (2) (2003) 173–190.
- [4] L. Maehle, R. Metcalf, D. Ryberg, W. Bennett, C. Harris, A. Haugen, Altered p53 gene structure and expression in human epithelial cells after exposure to nickel, *Cancer Res.* 52 (1) (1992) 218–221.
- [5] L. Sun, E. Miznikov, L. Wang, A. Adin, Nickel removal from wastewater by electroflocculation-filtration hybridization, *Desalination* 249 (2) (2009) 832–836.
- [6] Ministry of Environmental Protection, S.o.I. legislation: Water and Wastewater. 2012 (accessed 10.09.15); Available from: <http://www.sviva.gov.il/English/Legislation/Pages/WaterAndWastewater.aspx>.
- [7] J. Horáček, L. Soukupova, M. Pun9cochár, J. Slezak, J. Drahoš, K. Yoshida, A. Tsutsumi, Purification of waste waters containing low concentrations of heavy metals, *J. Hazard. Mater.* 37 (1) (1994) 69–76.
- [8] S. Babel, T.A. Kurniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *J. Hazard. Mater.* 97 (1) (2003) 219–243.
- [9] N. Bhardwaj, S.C. Kundu, Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique, *Biotechnol. Adv.* 28 (3) (2010) 325–347.
- [10] J. Yang, S. Zhan, N. Wang, X. Wang, Y. Li, Y. Li, W. Ma, H. Yu, A mini review: electrospun hierarchical nanofibers, *J. Dispersion Sci. Technol.* 31 (6) (2010) 760–769.
- [11] A. Ghatee, M. Shariaty-Niassar, J. Barzin, T. Matsuura, Effects of chitosan membrane morphology on copper ion adsorption, *Chem. Eng. J.* 165 (1) (2010) 46–55.
- [12] I. Lakhdhar, P. Mangin, B. Chabot, Optimization of nickel ions removal from aqueous solutions by chitosan-polyethylene oxide electrospun nanofibers, 8th International Conference on Sustainable Water Resources Management, Volume 196 of WIT Transactions on Ecology and Environment, A, Coruna, Spain, (15–17 June 2015), 2016.

- [13] I. Lakhdhar, P. Mangin, B. Chabot, Copper (II) ions adsorption from aqueous solutions using electrospun chitosan/peo nanofibres: effects of process variables and process optimization, *J. Water Process Eng.* 7 (2015) 295–305.
- [14] P. Sangsanoh, P. Supaphol, Stability improvement of electrospun chitosan nanofibrous membranes in neutral or weak basic aqueous solutions, *Biomacromolecules* 7 (10) (2006) 2710–2714.
- [15] N.A. Hotaling, K. Bharti, H. Kriel, C.G. Simon, J. Diameter, A validated open source nanofiber diameter measurement tool, *Biomaterials* 61 (2015) 327–338.
- [16] J. Kang, H. Liu, Y.-M. Zheng, J. Qu, J.P. Chen, Systematic study of synergistic and antagonistic effects on adsorption of tetracycline and copper onto a chitosan, *J. Colloid Interface Sci.* 344 (1) (2010) 117–125.
- [17] R. Pribil, *Analysis of Alloys in Applied Complexometry Pergamon Series in Analytical Chemistry*, Elsevier, 2013 (p. 260).
- [18] A. de Almeida Neto, M. Vieira, M. da Silva, Insight of the removal of nickel and copper ions in fixed bed through acid activation and treatment with sodium of clay, *Braz. J. Chem. Eng.* 31 (4) (2014) 1047–1056.
- [19] Y.-S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Res.* 34 (3) (2000) 735–742.
- [20] O. Redlich, D.L. Peterson, A useful adsorption isotherm, *J. Phys. Chem.* 63 (6) (1959) 1024.
- [21] P. Saha, S. Chowdhury, *Insight into Adsorption Thermodynamics*, INTECH Open Access Publisher, 2016, pp. 2011.
- [22] M. Irani, A.R. Keshtkar, M.A. Mousavian, Removal of Cd (II) and Ni (II) from aqueous solution by PVA/TEOS/TMPTMS hybrid membrane, *Chem. Eng. J.* 175 (2011) 251–259.
- [23] N. Bhattarai, D. Edmondson, O. Veisoh, F.A. Matsen, M.Q. Zhang, *Biomaterials* 26 (2005) 6176–6184.
- [24] K. Desai, K. Kit, Effect of spinning temperature and blend ratios on electrospun chitosan/poly (acrylamide) blends fibers, *Polymer* 49 (19) (2008) 4046–4050.
- [25] Y.-F. Zhou, R.J. Haynes, Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: significance to use of wastes as low-cost adsorbents

- and immobilizing agents, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 40 (11) (2010) 909–977.
- [26] M. McBride, Chemisorption and precipitation reactions, *Handbook of Soil Science*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2000, pp. B265–B302.
- [27] R. Swift, R. McLaren, Micronutrient Adsorption by Soils and Soil Colloids, in *Interactions at the Soil Colloid—Soil Solution Interface*, Springer, 1991, pp. 257–292.
- [28] S. Azizian, Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *J. Colloid Interf. Sci.* 276 (1) (2004) 47–52.
- [29] E. Guibal, Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review, *Sepa. Purif. Technol.* 38 (1) (2004) 43–74.
- [30] A. Varma, S. Deshpande, J. Kennedy, Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review, *Carbohydr. Polym.* 55 (1) (2004) 77–93.
- [31] L. Zhou, Y. Wang, Z. Liu, Q. Huang, Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg (II), Cu (II), and Ni (II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres, *J. Hazard. Mater.* 161 (2) (2009) 995–1002.
- [32] W.W. Ngah, S. Fatinathan, Adsorption characterization of Pb (II) and Cu (II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *J. Environ. Manag.* 91 (4) (2010) 958–969.
- [33] M. Hasan, A. Ahmad, B. Hameed, Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads, *Chem. Eng. J.* 136 (2) (2008) 164–172.
- [34] A. Heidari, H. Younesi, Z. Mehraban, Removal of Ni (II), Cd (II), and Pb (II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano-mesoporous silica, *Chem. Eng. J.* 153 (1) (2009) 70–79.
- [35] S.S. Gupta, K.G. Bhattacharyya, Immobilization of Pb (II), Cd (II) and Ni (II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium, *J. Environ. Manag.* 87 (1) (2008) 46–58.
- [36] V.N. Tirtom, A. Dinçer, S. Becerik, T. Aydemir, A. Çelik, Comparative adsorption of Ni (II) and Cd (II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan–clay composite beads in aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 197 (2012) 379–386.

- [37] K.R. Hall, L.C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen, Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5 (2) (1966) 212–223.
- [38] F.S. dos Anjos, E.F. Vieira, A.R. Cestari, Interaction of indigo carmine dye with chitosan evaluated by adsorption and thermochemical data, *J. Colloid Interf. Sci.* 253 (2) (2002) 243–246.
- [39] G. Crini, P.-M. Badot, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature, *Prog. Polym. Sci.* 33 (4) (2008) 399–447.
- [40] W.W. Ngah, M. Hanafiah, Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Biochem. Eng. J.* 39 (3) (2008) 521–530.
- [41] M. Aliabadi, M. Irani, J. Ismaeili, H. Piri, M.J. Parnian, Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 220 (2013) 237–243.
- [42] S. Sun, A. Wang, Adsorption kinetics of Cu (II) ions using N, O-carboxymethylchitosan, *J. Hazard. Mater.* 131 (1) (2006) 103–111.
- [43] L. Dambies, C. Guimon, S. Yiacoumi, E. Guibal, Characterization of metal ion interactions with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy, *Colloids Surf. A* 177 (2) (2001) 203–214.
- [44] Y. Shi, D. Belosinschi, F. Brouillette, A. Belfkira, B. Chabot, Phosphorylation of kraft fibers with phosphate esters, *Carbohydr. Polym.* 106 (2014) 121–127.
- [45] A.M. Salvi, F. Langerame, A. Macchia, M.P. Sammartino, M.L. Tabasso, XPS characterization of (copper-based) coloured stains formed on limestone surfaces of outdoor Roman monuments, *Chem. Cent. J.* 6 (Suppl. 2) (2012).
- [46] R.A. Sidik, A.B. Anderson, Density functional theory study of O₂ electroreduction when bonded to a Pt dual site, *J. Electroanal. Chem.* 528 (1) (2002) 69–76.
- [47] P. Rupper, S. Gaan, V. Salimova, M. Heuberger, Characterization of chars obtained from cellulose treated with phosphoramidate flame retardants, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 87 (1) (2010) 93–98.

- [48] P. Sannigrahi, E. Ingall, Polyphosphates as a source of enhanced P fluxes in marine sediments overlain by anoxic waters: evidence from ^{31}P NMR, *Geochem. Trans.* 6 (3) (2005) 52–59.
- [49] C. Kim, H. Jeong, E. Kim, NEXAFS and XPS characterization of molecular oxygen adsorbed on Ni (100) at 80 K, *Surf. Sci.* 459 (1) (2000) L457–L461.
- [50] R. Jansen, H. Van Bakkum, XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon, *Carbon* 33 (8) (1995) 1021–1027.

Chapitre 7 - Article scientifique 3

7.1 Avant-propos

Le titre du troisième article scientifique est : « Optimization of nickel ions removal from aqueous solutions by chitosan-polyethylene oxide electrospun nanofibers ». Il a fait l'objet d'une communication à la conférence internationale « Water resources management 2015 », à Corona, Espagne et a été publié dans le journal de la conférence « Wit-Press Water Ressources Management VIII » (DOI : 10 2495 / WRM150331).

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont, dans l'ordre :

Ichrak Lakhddhar, Étudiante au Doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques et auteur pour la correspondance.

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Boulevard des Forges, CP.500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : ichrak.lakhddhar@uqtr.ca

Bruno Chabot, Ph.D.

Directeur de thèse

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel: bruno.Chabot@uqtr.ca

Patrice Mangin, Ph.D

Co-Directeur de thèse

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : patrice.mangin@uqtr.ca

Contribution des auteurs: Ichrak Lakhddhar est l'auteur principal de cet article. Elle a effectué la totalité des expériences scientifiques, des analyses statistiques ainsi que les développements associés. M. Chabot est le directeur de recherche et le coauteur de cette

publication. M. Mangin est le co-directeur de cette recherche. Le directeur et le co-directeur ont participé à la révision et la correction du manuscrit.

7.2 Résumé

Dans cette étude, des nanofibres électrofilées de chitosane-oxyde de polyéthylène (Cs / PEO) ont été préparées par procédé d'électrofilage afin d'éliminer les ions de nickel des solutions aqueuses. La méthodologie des surfaces de réponse (RSM) a été utilisée pour maximiser la capacité d'adsorption des ions de nickel sur les nanofibres de chitosane en optimisant les conditions opératoires d'adsorption, notamment la quantité des nanofibres, la concentration initiale du nickel, la température et la conductivité de la solution. Les effets principaux et combinés de ces conditions opératoires, sur l'efficacité d'adsorption ont été étudiés à l'aide un logiciel statistique spécialisé en utilisant un plan composite central faces centrées (CCF). Les résultats obtenus ont montré qu'une capacité d'adsorption optimale de 64,4 % a été obtenue dans les conditions opératoires suivantes: 75 mg de nanofibres, concentration initiale de nickel de 100 ppm, une température de 75 °C et à une concentration 1 M de NaCl.

Mots-clés: durabilité de l'eau, recyclage de l'eau, chitosane, nanofibres électrofilées, adsorption de nickel, plan d'expériences.

7.3 Abstract

Chitosan-polyethylene oxide (Cs / PEO) electrospun nanofibers were prepared by electrospinning process in order to remove nickel ions from aqueous solutions by a chelation mechanism. Response surface methodology (RSM) was used to optimize adsorption efficiency of nickel ions on Cs / PEO nanofibers. The combined effects of adsorption operating parameters, namely, the adsorbent dose, initial nickel ions concentration, temperature, and NaCl concentration, on adsorption efficiency were investigated using a central composite face-centered (CCF) design. Results showed that an optimal adsorption capacity of 64.4 % was obtained under the following conditions: 75 mg of adsorbent dose, initial nickel concentration of 100 ppm, a temperature of 75 °C, and a 1 M NaCl concentration.

7.4 Introduction

Fresh water contamination with large range of pollutants, particularly, heavy metals, has become a major concern over last decades. Heavy metals, such as copper and nickel, released mainly from industrial activities, are considered to be highly harmful pollutants, even at low concentrations [1,2]. Due to their high toxicity and detrimental effects on the environment and human health, these contaminants must be removed from wastewater to meet stricter environmental legislations. During the last few years, new regulations have been established in many countries, regarding the discharge of toxic products into the environment. For example, an international standard was recently adopted by the World Health Organization (WHO) and Euro Environmental Contracts (EEC) limiting nickel discharge into surface waters to 0.02 mg / L [3,4]. Adsorption onto activated carbon is widely used for heavy metal removal from wastewater. However, activated carbon is an expensive material which restricts its use especially in developing countries [5,6]. Therefore, there is a growing need to find cheap and effective alternative adsorbents as a replacement for activated carbon. Those adsorbents will help to reduce operating costs, and improve competitiveness. In recent years, the search for low-cost adsorbents that have metal-binding capacities has intensified. Among them, agricultural wastes, fly ash, and natural zeolites are particularly of interest due to their adsorption characteristics and their availability (Babel and Kurniawan [7]). Numerous approaches have also been studied for the development of adsorbents containing natural polymers as reviewed by Crini [8]. Among them, polysaccharides, such as chitosan, represent an interesting and attractive alternative due to its specific structure, physico-chemical characteristics, chemical stability, high reactivity and excellent selectivity towards metals, resulting from the presence of amino functions in polymer chains. Chitosan is receiving considerable interest for heavy metals removal due to its excellent metal-binding capacities. Chitosan is a partial deacetylation derivative of the chitin polymer. It is also an abundant, natural, nontoxic, biodegradable and biocompatible polymer. It is well known to be a good natural adsorbent for metal ions due to important properties including a large number of hydroxyl groups which confers, a large number of primary amino groups used as adsorption sites, and a flexible polymer chain which provides suitable configuration for complexation of metal ions [8,9]. Macromolecular

superstructures of chitosan with different forms such as gels and hydrogels networks, polymeric resins, beads, membranes, fibers or composite materials can be prepared by physical and chemical modifications as mentioned by Crini [8]. Unfortunately, under these forms, chitosan did not have both sufficient large surface area and good filtration properties (namely small pressure drop) which affect its adsorption rate and limit its application in column adsorption process.

To remedy to this problem, many researches were oriented to use chitosan as a nanofibrous nonwoven membrane by electrospinning technique [8,10,11]. Electrospinning of polymeric solutions has been widely studied for the preparation of fibrous materials with very fine diameters ranging from submicron to several nanometers, in a high voltage electrostatic field. The nanofibrous media prepared by this technique presents unique properties such as high specific surface area and high porosity with fine pores. Those properties are specifically required for the design of an effective adsorbent media for application in wastewater treatment. Unfortunately, electrospinning of pure chitosan solution is difficult due to its poor solubility, high viscosity and low stability in aqueous solutions. Dissolving it under acidic conditions and mixing it with another polymer such as polyethylene oxide (PEO) or polyvinyl alcohol (PVA), allow easy preparation of suitable non-woven fabric by electrospinning for adsorption of heavy metals [11–13]. In order to optimize nickel ions adsorption capacity of chitosan blends electrospun nanofibers, many studies were carried out to investigate the effect of different parameters, such as, contact time, temperature, adsorbent amount, adsorbate concentration, additives in the solution, etc. on the adsorption efficiency [12,14]. However, few studies used systematically statistical methods such as response surface methodology (RSM) to determine individual and interactive effects of various physicochemical parameters on adsorption of contaminants with electrospun nanofibers. RSM is a very useful tool in optimization process, and is widely used in chemical engineering, and especially in adsorption studies (Pillai *et al.* [4]).

In this study, chitosan-polyethylene oxide nanofibers were first obtained using electrospinning method and characterized using scanning electron microscopy. Then, kinetic study was performed to evaluate their adsorption efficiency toward nickel ions and the effect of contact time. An investigation was then carried out to optimize Ni (II)

adsorption capacity and to study the relationship between adsorption and selected physicochemical factors by RSM using a central composite face-centered experimental design (CCFD).

7.5 Experimental

7.5.1 Materials

Chitosan (75–85 % deacetylated) was used as the adsorbent material in this study. A highly concentrated acetic acid (CH_3COOH) (80–90 %), diluted to 50 %, was used to dissolve chitosan polymer to prepare chitosan solutions. Polyethylene oxide (PEO) powder ($M_v \sim 900,000$) was used as an electrospinning co-agent. Nickel (II) sulfate hexahydrate ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (ACS reagent, 99 %), was used as the main contaminant (adsorbate) in this study. All nickel solutions were prepared with distilled water. Chitosan, acetic acid, polyethylene oxide, and nickel (II) sulfate hexahydrate were supplied by Sigma-Aldrich (USA) and used without further purification. Sodium carbonate (Na_2CO_3 , 99+ % ACS) was purchased from OMEGA chemical company (USA) and was used for neutralization treatment of chitosan / PEO nanofibrous nonwoven membranes. Ethylene diaminetetraacetic acid (EDTA) was purchased from OMEGA chemical company (USA) and used to determine residual Ni (II) in solution after adsorption trials using a titration

7.5.2 Method Preparation of Cs / PEO solutions

4 % chitosan and PEO solutions were prepared separately, in 50% acetic acid and distilled water, respectively. The two solutions were stirred at ambient conditions for 18 to 24 hours, until complete dissolution of solutes. Then, a Cs / PEO 50:50 mass ratio blend solution was prepared and stirred at room temperature for 18 to 24 hours.

7.5.3 Electrospinning of nanofiber membranes

A horizontal electrospinning setup was used to make Cs / PEO nanofibers. The setup consists of a programmable micro-syringe pump (KD Scientific, model 100), equipped with a 5 mL plastic syringe fitted with a 20 gauge stainless steel, blunt needle, a variable

high DC voltage power supply (Gamma High Voltage Research, USA), a rotating cylindrical collector coated with aluminum foil (as a target for nanofibers). Based on the literature and laboratory tests, electrospinning experimental conditions were fixed as follows:

- Solution flow rate: 0.4 mL / h
- Voltage: 25 kV
- Syringe gauge: 20
- Nozzle-collector distance: 10 cm
- Rotational speed of collector: 1500 rpm
- Temperature: 25 °C

7.5.4 Neutralization treatment and nanofibers stability

At the end of the electrospinning process, the nonwoven mats of Cs / PEO nanofibers deposited on the aluminum foil were removed and dried in a vacuum chamber at 70 °C for 24 hours in order to remove residual solvent. The mats were then neutralized by immersion in a 0.1 M sodium carbonate (Na_2CO_3) solution for 3 hours at ambient temperature. Then, the membranes were repeatedly washed with distilled water until a neutral pH was obtained, and dried at ambient temperature for 24 hours. To complete the process, a drying stage in an oven at 40 °C was carried out overnight. This method was based on a study carried out by Sangsanoh and Supaphol [15].

7.5.5 Nanofibers characterization

In order to characterize the morphology of chitosan nanofiber mats, a JEOL-JSM 5500 scanning electron microscope (SEM) was used. The average nanofiber diameter, was determined using an image processing program (Image J), developed by the National Institutes of Health.

7.5.6 Adsorption experiments

Cs / PEO electrospun nanofibers adsorption capacity toward nickel ions were evaluated by performing an adsorption kinetic study. Adsorption batch experiments were carried

out by soaking 25 mg of adsorbent dose, in flasks containing 50 mL of a 100 ppm nickel ions concentration solution. Flasks were then shaken using an orbital shaker (Lab line Instrument) at 200 rpm, at room temperature and pH 5.5.

Effect of adsorbate-adsorbent time contact, on the adsorption capacity of nickel ions was then investigated. Residual nickel concentration was determined by titration using ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) using murexide as an indicator [16].

The amount of nickel adsorbed, q (mg / g) was calculated using the following equation:

$$q = (C_o - C_{eq}) \frac{V}{m} \quad \text{Equation 7-1}$$

Where:

C_o : initial concentration of the nickel in solution (mg / L)

C_{eq} : equilibrium concentration of nickel in solution (mg / L)

V : solution volume (L)

m : mass of nanofibers (mg)

7.5.7 Experimental design

A 4 factors-3 levels central composite face-centered design (CCFD) was used to optimize the adsorption capacity of nickel ions on Cs / PEO electrospun nanofibers which is considered as the desired response of the design experiments. The four independent parameters were: adsorbent dose, initial concentration of nickel ions, temperature, and NaCl concentration. NaCl was added in order to change solution conductivity. Table 7-1 presents the levels and ranges of independent parameters.

A sequence of 27 experiments was suggested by the statistical software and was conducted to obtain the desired response. Experiments were based on CCF design with sixteen factorial points, eight axial points (situated on the face of the cube), and three center points. Three replicates of the center point were carried out for estimating the pure error of the model. All experiments were randomized in order to reduce the effect of uncontrolled factors.

Table 7-1 Experimental range and levels of independent variables

Factors	Range and coded levels		
	-1	0	1
Adsorbent dose (mg)	25	50	75
Initial nickel concentration (mg / L)	100	200	300
Temperature (°C)	25	50	75
NaCl concentration (M) (Solution conductivity (mS / cm))	0.1 (17.6)	0.5 (76)	1 (138.5)

A second order polynomial equation model was used for predicting and optimizing the desired response depending on different chosen factors, and expressed generally as follows:

$$Y = C_0 + \sum_{i=1}^n C_i X_i + \sum_{i=1}^n C_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n C_{ij} X_i X_j \quad \text{Equation 7-2}$$

Where Y = the predicted response; X_i , X_j = normalized values from -1 to +1 for a given independent variable, C_i , C_{ii} = the i th variable coefficients, C_{ij} = the ij th interaction coefficients.

A statistical software (JMP from SAS institute) was used for regression statistical analysis (Fisher-test and student test) and graphical analysis of data. The quality of fit of polynomial model equation was expressed by the regression coefficient (R^2) and adjusted R^2 . Response surface analysis was also used to better visualize the relationship between the desired response and every levels of each factors, as well as, optimum operating conditions and optimal response [17, 18].

7.6 Results and discussion

7.6.1 Morphology characterization of Cs / PEO nanofibers

Figure 7-1 shows SEM images of 50:50 Cs / PEO electrospun nanofibers at two different magnifications, obtained after the electrospinning process. It can be seen that

uniform, continuous and beadless nanofibers (nanometric scale), were obtained by electrospinning process at fixed experimental conditions. Average fibers diameter was found to be 106 nm (± 12).

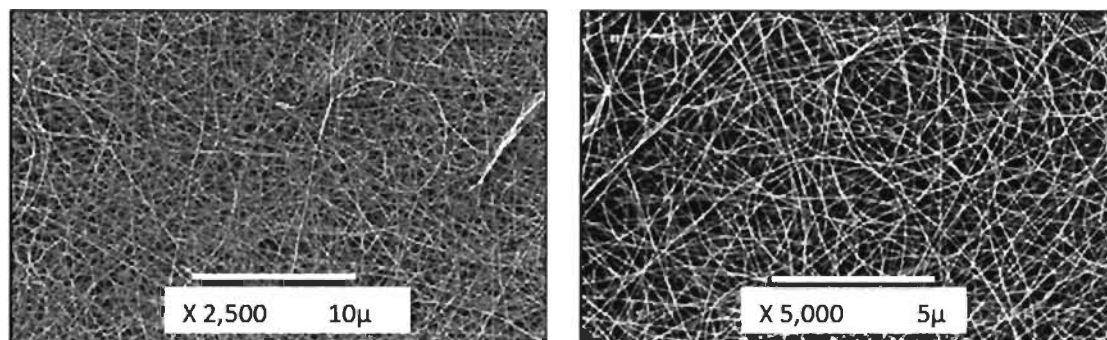


Figure 7-1 SEM images of Cs / PEO (50:50) electrospun nanofibers at different magnifications

7.6.2 Effect of contact time on Ni (II) adsorption capacity of Cs / PEO nanofibers

Figure 7-2 shows the effect of adsorbent-adsorbate contact time on Ni (II) adsorption capacity of Cs / PEO nanofibers. As it can be noticed, the rate of Ni (II) removal is fast during the first 30 minutes, followed by a gradual decrease of the adsorption rate until equilibrium is achieved after 3.5 hours. At that moment, a maximum adsorption efficiency of about 30 % is reached by using only 25 mg of Cs / PEO nanofibers. This could be explained as follows: during the rapid phase of adsorption, almost all Cs / PEO active sites become saturated with Ni (II). Thereafter, adsorbate molecules must go further and deeper through micro and nanopores of adsorbent, confronting, thus, much greater resistance, which slow down the adsorption rate [19, 20]. At the end of this phase, membrane saturation is reached, and no significant enhancement in adsorption is observed. Thus, 3.5 hours is considered as optimum time for reaching the maximum Ni (II) adsorption, and it was selected for further experiments.

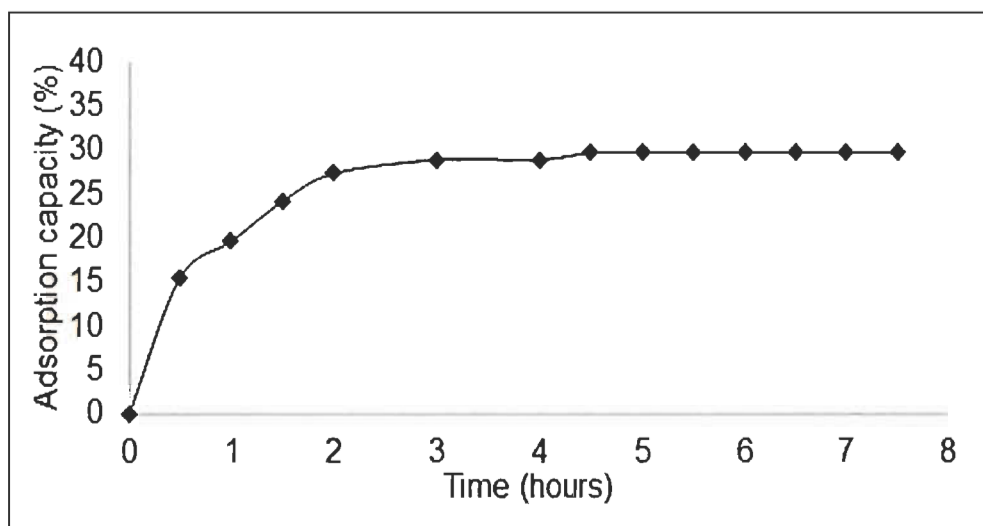


Figure 7-2 Adsorption kinetic of Ni (II) ions on 50:50 Cs / PEO electrospun nanofibers. (Adsorbent dose = 25 mg, nickel initial concentration = 100 ppm, pH 5.5, temperature = 25 °C, no salt added in solution, agitation speed = 200 rpm)

7.6.3 Analysis of experimental design

Randomized batch runs, based on the CCF design, were performed. The significant individual and quadratic factors effects, as well as their significant interactions, on the desired response were sorted and analyzed by performing a stepwise regression (Sall *et al.* [21]).

7.6.3.1 Regression analysis

A quadratic model was obtained from observed data and a regression empirical equation, establishing the contribution of various significant factors on the desired response, is expressed as follows:

$$Y = 24.86 + 15.02 \cdot NF - 8.9 \cdot C_0 + 1.54 \cdot T + 1.62 \cdot NaCl - 2.11 \cdot NF^2 + 6.97 \cdot C_0^2 - 4.51 \cdot NF \cdot C_0 + 1.97 \cdot NF \cdot T - 1.09 \cdot C_0 \cdot T \quad \text{Equation 7-3}$$

In order to estimate the quality of fit of the model, correlation coefficient (R^2), adjusted (R^2), and the root mean square error (RMSE), were evaluated. A summary of fit analysis is presented in Table 7-2. R^2 and R^2 adjusted are found to be very high ($R^2 = 0.9918$, $R_{adj} = 0.9874$) with a low estimated value of error standard deviation (RMSE = 1.648),

which is considered relatively small as compared to the scale of the response, which confirm the high correlation degree between actual and predicted values. In other words, 99.18 % of the sums of squares were captured by the model. These observations, can be confirmed by the plot of the predicted versus actual values presented in Figure 7-3 where all data values tend to follow a straight line with no extreme values (isolated points). This confirms the good agreement between response surface model and the actual values. Results of analysis of variance (ANOVA) illustrated in Figure 7-3 show an F-value of 228.53 for the model, with a low probability value ($\text{Prob} > F$) < 0.05 , which implies that the model, as a whole, is considered as significant.

Table 7-2 Summary of fit for the experimental design

Summary of fit	
R^2	0.9918
R^2 adjusted	0.9874
Root mean square error	1.7346
Mean of response	28.1074
Observations (or Sum Wgts)	27

The parameter estimates (see Table 7-4) illustrates all significant effects at the 0.05 level, its standard errors, t-ratios and p-values. Results show that parameter estimates are in a good agreement with prediction equation given by Equation 7.3. In fact, a positive value of the constant regression coefficients indicates a synergistic effect, where, the desired response, i.e. Ni (II) adsorption capacity increases in proportion manner with increasing the parameter. However, a negative value of the constants indicates an antagonistic effect, where desired response is inversely proportion to studied factor.

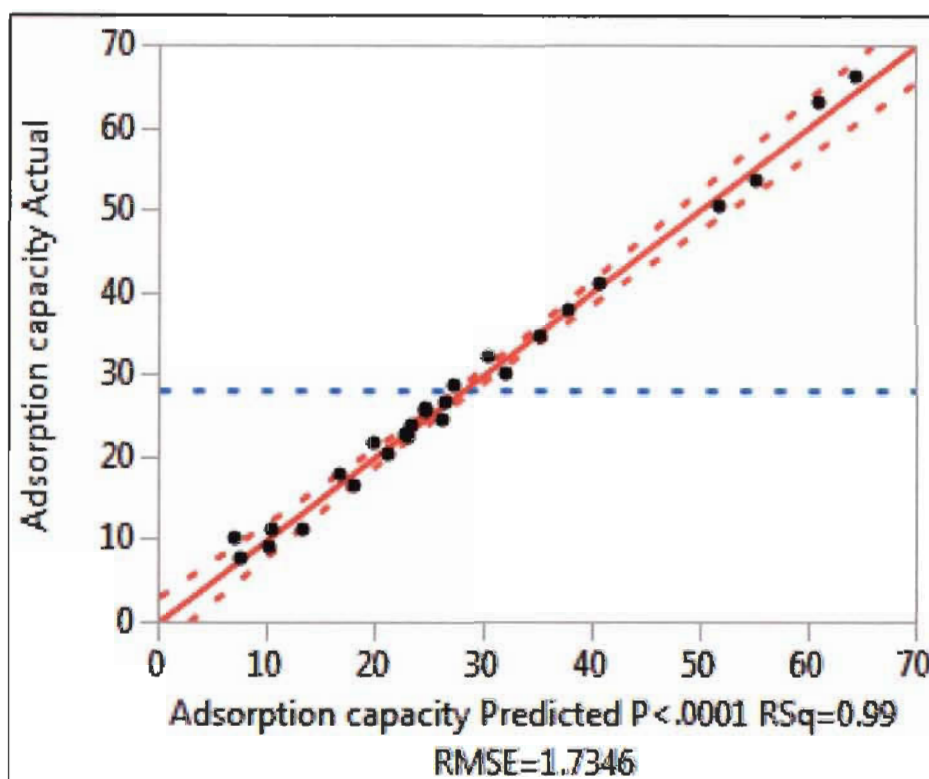


Figure 7-3 Plot of predicted versus actual values for Ni (II) adsorption

Table 7-3 ANOVA analysis for the experimental design

ANOVA analysis				
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	9	6188.7722	687.641	228.5277
Error	17	51.1531	3.009	Prob > F
C. Total	26	6239.9253		< .0001*

Table 7-4 Parameters estimates analysis given by regression analysis

Parameter estimates				
Term	Estimate	Standard error	t Ratio	Prob > t
Intercept	24.862519	0.615558	40.39	< .0001*
Adsorbent dose (NF)	15.028333	0.408861	36.76	< .0001*
Nickel initial concentration (C ₀)	-8.903889	0.408861	-21.78	< .0001*
Temperature (T)	1.5355556	0.408861	3.76	0.0016*
NaCl concentration (NaCl)	1.615	0.408861	3.95	0.0010*
NF*C ₀	-4.506875	0.433662	-10.39	< .0001*
NF*T	1.973125	0.433662	4.55	0.0003*
C ₀ *T	-1.085625	0.433662	-2.50	0.0228*
NF*Nf	-2.106333	0.950106	-2.22	0.0405*
C ₀ *C ₀	6.9736667	0.950106	7.34	< .0001*

7.6.3.2 Prediction profiler

The relationship between desired response and individual factors can be given, as well, by surface profiler analysis illustrated in Figure 7-4.

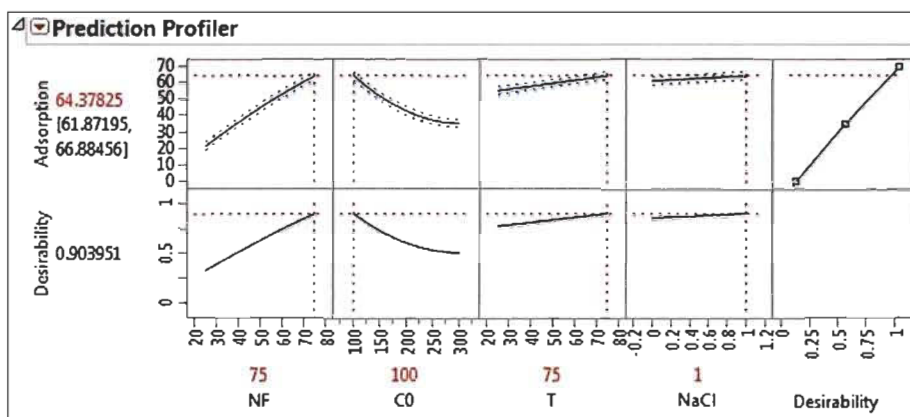


Figure 7-4 Surface profiler analysis: variation of desired response in function of investigated parameters and optimal solution for Ni (II) adsorption capacity

It can be observed that adsorption capacity of nickel ions increases significantly with increasing adsorbent dose (NF), and slightly with increasing temperature (T) and salt concentration (NaCl). However, it decreases dramatically with increasing Ni (II) initial concentration (C_0). Surface profiler analysis provides also, optimized conditions for an optimum desired response. As it is illustrated in Figure 7-4, an optimum adsorption capacity of nickel ions of about 64.4 % can be obtained by using 75 mg of adsorbent dose, in Ni (II) initial concentration of 100 ppm, at 75 °C, with adding 1 M of NaCl in solution. Experiments were conducted in laboratory at these optimum conditions to compare predicted results of the model and experimental values. Results illustrated in Table 7-5, reveal a good agreement between experimental and predicted response values obtained at an optimum adsorption conditions at constant pH 5.5 and contact time 3.5 hours.

Table 7-5 Optimized process variables values for maximum desirability

pH	t (h)	NF dose (mg)	C_0 (ppm)	T (°C)	NaCl (M)	Adsorption capacity (%)	
						Predicted	Experimental
5.5	3.5	75	100	75	1	64.4	66.06

7.6.3.3 Interaction effects on desired response analysis

A three-dimensional response surface contour plots (Figure 7-5) was used to study the interaction effect between different adsorption variables two by two on the desired response while remaining other factors at zero level. Figure 7-5(a), 5(b), 5(c), presents the combined effect of adsorbent dose and initial concentration of Ni (II), adsorbent dose and temperature, and initial concentration of Ni (II) and temperature, respectively.

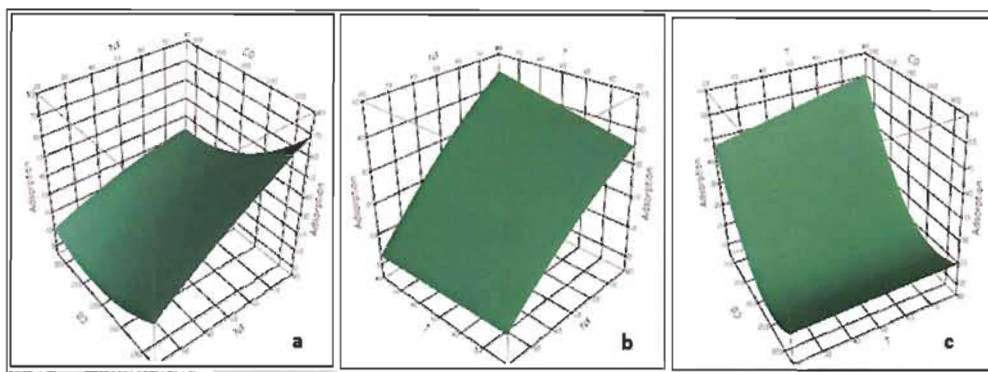


Figure 7-5 3D Response surface. (a) Interactive effects of varied initial adsorbent dose and initial Ni (II) concentration at adsorption temperature 50 °C and NaCl concentration of 0.5 M. (b) Interactive effects of varied initial adsorbent dose and temperature at initial Ni (II) concentration of 200 ppm and NaCl concentration of 0.5 M. (c) Interactive effects of initial Ni (II) concentration and adsorption temperature at initial adsorbent dose of 50 mg and NaCl concentration of 0.5 M

Surface profiler results confirm previous regression analysis results. As it can be seen, adsorption capacity of 50:50 Cs / PEO electrospun nanofibers toward Ni (II) is significantly influenced by adsorbent dose and initial concentration of Ni (II) interaction, compared to other interaction effects (Figure 7-5(b) and Figure 7-5(a)). From Figure 7-5(a), it can be observed that a maximum adsorption value can be reached using a maximum of adsorbent dose at a minimum initial concentration of Ni (II), at a constant temperature (50 °C) and NaCl concentration (0.5 M). Figure 7-5(b) reveals that, at constant adsorbent dose (50 mg), and initial concentration of Ni (II) (200 ppm), a maximum response is obtained with maximum temperature and NaCl concentration values. Figure 7-5(c) shows that a maximum desirability is attained at high temperature

values and low initial concentration of Ni (II) values, while maintaining other variables at zero levels.

7.7 Conclusions

Continuous, uniform and beadless Cs / PEO nanofibers (50:50 mass ratio) were successfully obtained using electrospinning process. Kinetics study revealed the adsorption efficiency of electrospun nanofibers toward nickel ions and equilibrium time to reach membrane saturation was found to be 3.5 hours. RSM was used to optimize adsorption process conditions, by adopting a composite face centered experimental design (CCF). RSM results suggest that desired response (i.e. nickel adsorption capacity of Cs / PEO nanofibers) is proportionally increased with increasing the adsorbent dose, temperature, and NaCl concentration, and with decreasing Ni (II) initial concentration. The interaction effect between different variables on desired response was observed as well. Results revealed that response was considerably significant for adsorbent dose and Ni (II) initial concentration interaction, compared to other interactions (NF*T and C₀*T) which was considered moderately significant. Optimum Ni (II) uptake capacity of 64 % was obtained at the following optimum operating conditions: pH 5.5; contact time 3.5 hours, adsorbent dose 75 mg, Ni (II) initial concentration 100 ppm; temperature 75 °C and NaCl concentration = 1 M.

7.8 Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC). Authors also thank CRMR and CQMF, two strategic clusters supported by the Government of Quebec.

7.9 References

- [1] Dirilgen, N., Accumulation of heavy metals in freshwater organisms: assessment of toxic interactions. *Turkish Journal of Chemistry*, **25(2)**, pp.173-179, 2001.
- [2] Nagajyoti, P., Lee, K. & Sreekanth, T., Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, **8(3)**, pp.199-216, 2010.

- [3] Krewski, D., Balbus, J., Butler-Jones, D., Haas, C., Isaac-Renton, J., Roberts, K.J. & Sinclair, M., Managing health risks from drinking water –a report to the Walkerton inquiry. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A*, **65**(21), pp. 1635-1823, 2002.
- [4] Pillai, M.G., Regupathi, I., Kalavathy, M.H., Murugesan, T. & Miranda, L.R., Optimization and analysis of nickel adsorption on microwave irradiated rice husk using response surface methodology (RSM). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **84**(2), pp. 291-301, 2009.
- [5] Jiuhui, Q., Research progress of novel adsorption processes in water purification: a review. *Journal of Environmental Sciences*, **20**(1), pp. 1-13, 2008.
- [6] Sharma, D. & Forster, C., Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by granular activated carbon. *Water S. A.*, **22**(2), pp. 153-160, 1996.
- [7] Babel, S. & Kurniawan, T.A., Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, **97**(1), pp. 219-243, 2003.
- [8] Crini, G., Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in polymer science*, **30**(1), pp. 38-70, 2005.
- [9] Vold, I.M., Vårum, K.M., Guibal, E. & Smidsrød, O., Binding of ions to chitosan—selectivity studies. *Carbohydrate Polymers*, **54**(4), pp. 471-477, 2003.
- [10] Harris, D.K., Cahela, D.R. & Tatarchuk, B.J., Wet layup and sintering of metal-containing microfibrinous composites for chemical processing opportunities. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, **32**(8), pp. 1117-1126, 2001.
- [11] Homayoni, H., Ravandi, S.A.H. & Valizadeh, M., Electrospinning of chitosan nanofibers: processing optimization. *Carbohydrate Polymers*, **77**(3), pp. 656-661, 2009.
- [12] Esmaeili, A. & Beni, A.A., A novel fixed-bed reactor design incorporating an electrospun PVA/chitosan nanofiber membrane. *Journal of hazardous materials*, **280**, pp. 788-796, 2014.

- [13] Teo, W. & Ramakrishna, S., A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology*, **17(14)**, pp. R89, 2006.
- [14] Heidari, A., Younesi, H., Mehraban, Z. & Heikkinen, H., Selective adsorption of Pb (II), Cd (II), and Ni (II) ions from aqueous solution using chitosan–MAA nanoparticles. *International journal of biological macromolecules*, **61**, pp. 251-263, 2013.
- [15] Sangsanoh, P. & Supaphol, P., Stability improvement of electrospun chitosan nanofibrous membranes in neutral or weak basic aqueous solutions. *Biomacromolecules*, **7(10)**, pp. 2710-2714, 2006.
- [16] R. Pribil, Analysis of Alloys in Applied Complexometry Pergamon Series in Analytical Chemistry, Elsevier, 2013 (p. 260).
- [17] Montgomery, D.C., *Design and analysis of experiments 5th edition*, John Wiley and Sons: New York, p. 696, 2001.
- [18] Myers, R.H., Montgomery, D.C. & Anderson-Cook, C.M., *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*, John Wiley and Sons, p. 704, 2009.
- [19] Srivastava, V.C., Mall, I.D. & Mishra, I.M., Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon: study of sorption behaviour through characterization and kinetics. *Chemical Engineering and Processing: process Intensification*, **47(8)**, pp. 1269-1280, 2008.
- [20] Zogorski, J.S., Faust, S.D. & Haas, J.H., The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, **55(2)**, pp. 329-341, 1976.
- [21] Sall, J., Lehman, A., Stephens, M.L. & Creighton, L., *JMP start statistics: a guide to statistics and data analysis using JMP*, SAS Institute: 2012.

Chapitre 8 - Article scientifique 4

8.1 Avant-propos

Le titre du quatrième article scientifique est: « Chitosan-based electrospun nanofibers characterization for a better understanding of heavy metal adsorption selectivity ». Il a été soumis à la revue scientifique « Journal of Hazardous Materials », en septembre 2016 pour publication.

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont, dans l'ordre :

Ichrak Lakhdhah, Étudiante au Doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Boulevard des Forges, CP.500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : ichrak.lakhdhah@uqtr.ca

Bruno Chabot, Ph.D.

Directeur de thèse et auteur pour la correspondance

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel: bruno.Chabot@uqtr.ca

Patrice Mangin, Ph.D.

Co-Directeur de thèse

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : patrice.mangin@uqtr.ca

Dan Belosinschi, Ph.D.

Boursier postdoctoral, Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Dan.Belosinschi@uqtr.ca

Contribution des auteurs: Ichrak Lakhdhar est l'auteur principal de cet article. Elle a effectué toutes les expériences scientifiques et les développements associés. Dan Belosinschi a contribué dans une partie d'analyse des données, principalement en ce qui concerne les résultats de spectrométrie photoélectronique X et les propriétés électrostatique des nanofibres. M. Chabot est le directeur de recherche en plus d'être un coauteur. M. Mangin est le co-directeur de cette recherche. Le directeur et le co-directeur ont participé à la révision et la correction du manuscrit.

8.2 Résumé

Dans cette étude, des nanofibres de chitosane-oxyde de polyéthylène (Cs-PEO) ont été préparées, par la technique d'électrofilage, dans le but d'adsorber et enlever les métaux lourds des solutions aqueuses. Les propriétés physiques, chimiques et électrostatiques de ces nanofibres électrofilées ont été ensuite évaluées par des différentes techniques de caractérisation (MEB, BET, XPS, potentiel zêta ...). Ensuite, une étude cinétique a été menée dans le but d'évaluer leur potentiel d'adsorption vis-à-vis, les ions de cuivre (Cu), nickel (Ni) et cadmium (Cd) en système mono-métallique simple et multi- métallique. Les résultats obtenus ont montré que les nanofibres de chitosane électrofilées sont un adsorbant efficace et favorable des métaux lourds. Les capacités d'adsorption maximales obtenues pour Cu (II), Ni (II) et Cd (II) sont 166.70, 91.74, 83.33 mg / g, respectivement à 25 °C. De même, la cinétique, l'équilibre et la thermodynamique d'adsorption de ces trois ions métalliques ont été soigneusement étudiés. Les résultats, ont révélé une différence de comportement d'adsorption des nanofibres vis-à-vis ces métaux. Dans le cas des ions Cu (II) et Ni (II), les résultats obtenues suggèrent que le processus d'adsorption est chimique, endothermique et spontané. Cependant, dans le cas d'adsorption des ions Cd (II), il a été révélé que la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante et le processus d'adsorption a été déclaré comme exothermique et spontané. Dans un système multi-métallique, les nanofibres Cs / PEO ont montré une sélectivité selon l'ordre suivant: Cu (II) > Ni (II) > Cd (II). De plus, les expériences d'adsorption et l'étude de sélectivité ont été également réalisées pour un effluent réel. Enfin, la possibilité de réutilisation de nanofibres a été évaluée pour six cycles adsorption / désorption, en utilisant du sel disodique d'éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA).

Mots-clés: nanofibres de chitosane électrofilées, métaux lourds, caractérisation, mécanisme d'adsorption, cinétique, isothermes, thermodynamique, sélectivité.

8.3 Abstract

In this study, chitosan-polyethylene oxide (Cs-PEO) nanofibers were prepared by electrospinning process for heavy metals removal from aqueous solutions, and were characterized using different techniques (SEM, BET, XPS, Zeta potential...). Nanofibers adsorption efficiency was studied in batch adsorption systems. Results showed that Cs-PEO nanofibers are a good and favorable adsorbent for heavy metals. Maximum adsorption capacities of 166.70, 91.74, 83.33 mg / g, were obtained for Cu (II), Ni (II), and Cd (II), respectively, at 25 °C. Adsorption kinetics, equilibrium, and thermodynamics results, revealed a different adsorption behavior of Cs-PEO nanofibers toward studied metals. For Cu (II) and Ni (II), results suggested a chemisorption mechanism and the overall process was rather endothermic and spontaneous. However, for Cd (II), results revealed that intra-particle diffusion is the rate-limiting step, and adsorption process had exothermic and spontaneous nature. Cs / PEO nanofibers showed a selectivity toward metal ions investigated following this order: Cu (II) > Ni (II) > Cd (II). Adsorption experiments and selectivity study were also conducted for a real effluent. Finally, the reusability of nanofibers was evaluated for six adsorption / desorption cycles, using ethylenediamine-tetraacetic acid.

Keywords: chitosan electrospun nanofibers, Characterization, Cu (II), Ni (II), Cd (II), adsorption mechanism, kinetics, isotherms, thermodynamics, selectivity, desorption.

8.4 Introduction

Heavy metals are widely known as metals or metalloids affiliated to a high potential of toxicity for the environment and ecosystem, even at low amounts. Heavy metals could be defined also as any metal element with a density higher than 4-6 g / cm³, an atomic number greater than 20 and / or an atomic weight superior than sodium [1]. Trace of heavy metals occurs in nature (soils, geologic parent material or rocks) and it is

dispersed unequally on earth surface. With the initiation of industrialization over the last two decades, heavy metals have been released by industrial activities, mainly in wastewater, and has been further stored in the environment [2]. This accumulation sets a new distribution of these metals over the earth surface which highly harms and affects the ecosystem and underground sources, due to the persistence of these inorganic matters. Since, heavy metals cannot undergo under any form of degradation (chemical or microbial), consequently, once these toxicity is introduced to the environment, it perseveres for long time which make its elimination very problematic [2]. Among the heavy metals, special attention was given to copper, nickel and cadmium ions. Actually, these metallic ions, usually found in many industries effluents (mining, pulp and paper, textile, recycling battery and electronic assembly plants, fertilizers and pesticides ...) [3], may be fatal for living species if inhaled or ingested [4,5,6,7,8]. Therefore, many government environmental agencies have raised major concerns over heavy metals discharge in the environment (water, soils, or air). Regulations, restrictions and standards, regarding tolerance limits of heavy metals emissions, have been imposed to industrial sector in order to further control its wastes. Recently, international standards for copper, nickel, and cadmium disposal in surface waters was restricted to 2, 0.02, 0.003 mg / L respectively, by the World Health Organization (WHO) (Geneva, 1996) [9].

Heavy metals have been traditionally removed from wastewaters by chemical precipitation, complexation, ion exchange, membrane filtration, advanced oxidation processes, electrochemical treatment, reverse osmosis, or adsorption using activated carbon. Unfortunately, these methods have several limits making them less attractive. Namely, chemical precipitation process involves production of highly toxic sludge (which requires more treatment operations before disposal in nature), electrochemical treatment, cation-exchange resins, electrodeposition, adsorption using activated carbon and membrane filtration systems are expensive (many high operating costs are required) and non-efficient for wastewater treatments with low concentration of heavy metal ions [3,10,11,12,13]. More recently, adsorption, using low cost adsorbents of biological origin (zeolite, clay, fly ash, coal, chitosan) has become a very promising option for heavy metals removal from wastewater treatment. Unlike conventional methods,

adsorption is a simple, economical and effective technology that offers, easy metals recovery, a low generation of residues and the possibility of simple and inexpensive adsorbent reuse. Among these adsorbent, chitosan polymer has received a large interest due to its low cost (compared to activated carbon) and its excellent capacity for binding metals through multiple mechanisms including chemical interactions (chelation) and electrostatic interactions (ion exchange) [12,14,15]. Chitosan is a product of chitin by an alkaline *N*-deacetylation, extracted from the exoskeleton of shellfish and crustaceans. Thus, it is a natural, non-toxic and very abundant low cost polymer (market price of 15.43\$ / kg) [12,16].

Many studies attributed the excellent adsorption behavior of chitosan toward heavy metals to three characteristics: (1) its high hydrophilicity, thanks to its considerable number of hydroxyl groups (-OH); (2) the large number and the high activity of its amino groups (-NH₂) which are responsible for heavy metals complexation and ion exchange; (3) its stretchy chain structure offering a suitable configuration for metallic ions interaction [12]. Other authors suggested also the contribution of hydroxyl groups (particularly C3-OH) to metals complexation as stabilizing element for metals fixation on chitosan [17]. Many researches have been conducted over last years, and have succeeded to improve further chitosan removal performance, by transforming it chemically (crosslinking) or physically (change of its physical form) in order to improve their performance [18,19,20].

In this study, chitosan was produced into nanofibers using a simple, practical and attractive technique: electrospinning process [21]. This method is generally applied to obtain a porous, non-woven fibrous materials with extremely fine diameter (in the range of submicron to several nanometers), high specific surface (large surface area per mass unit), and high permeability [22, 23].

Many studies have been carried out to characterize electrospun chitosan nanofibers and / or to evaluate their adsorption efficiency toward different heavy metals. However, only few researches were conducted to understand the underlying mechanisms governing heavy metals adsorption and to study the relationship between the adsorbent properties and their potential effectiveness and selectivity. Until now, the mechanism of interaction

between chitosan and metal ions is still being questionable despite the large number of dedicated publications on this subject. In the present study, chitosan-based nanofibers were produced using electrospinning technique, neutralized and characterized using different methods. Adsorption capacity of Cu (II), Ni (II) and Cd (II) onto these nanofibers were then investigated. Determined adsorption rates confirmed based on the pseudo-first and pseudo-second order kinetic and intraparticle diffusion models. An equilibrium study was also carried out using Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms. Activated energy and thermodynamic parameters for the adsorption of three metallic ions were also examined. Finally, possibility of membrane reuse and desorption efficiency were assessed based on several consecutive adsorption-desorption cycles. The aims of this paper are, (1) To characterize electrospun chitosan nanofibers, (2) Explore and understand the mechanisms responsible for sorption of Cu (II), Ni (II) and Cd (II) onto chitosan electrospun nanofibers, and (3) investigate sorption selectivity toward those heavy metals considering its different properties.

8.5 Experimental

8.5.1 Chemicals

Chitosan powder (75-85 % deacetylated) with a low molecular weight was used as the main adsorbent in this study. Polyethylene oxide polymer (PEO, Mw ~ 900.000) was used as electrospinning co-agent of chitosan. Copper sulfate pentahydrate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), nickel sulfate hexahydrate ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), and cadmium sulfate (CdSO_4) were used as model contaminant targets in this study, and they were all reagent grade. All the above materials were supplied by Sigma-Aldrich Company (USA). Sodium carbonate (Na_2CO_3) was used to improve nanofibers stability in aqueous solutions. Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt (EDTA) was used for titration of residual metallic ions in aqueous solutions during adsorption experiment, as well as for the regeneration study of chitosan-PEO nanofibers. Na_2CO_3 and EDTA were reagent grade and were both purchased from OMEGA chemical company (USA). All materials were used without further purification.

8.5.2 Polymers solutions preparation

Chitosan (Cs) and polyethylene oxide (PEO) were dissolved in 50 % acetic acid and in distilled water respectively. Both solutions at 4 % polymer concentrations were agitated separately at room temperature for 18 to 24 hours in order to ensure a complete dissolution. Then, a Cs-PEO solution blend (1:1 mass ratio) was prepared and was stirred at room temperature up to 24 hours.

8.5.2.1 Nanofibers electrospinning

The 4 % Cs-PEO solutions was added to a 5 mL plastic syringe with stainless steel blunt needle tip (Kimble chase, Gerresheimer), and was pumped using a programmable micro-syringe pump (KD Scientific, model 100). The horizontal electrospinning set up used in this study is showed in Figure 8-1. Based on literature and laboratory pilot tests, feeding rate of polymer solution was fixed to 0.4 mL / h. The distance and the voltage applied between the tip of the needle and the cylindrical collector covered with an aluminum foil were fixed to 10 cm and 25 kV, respectively. Electrospinning was carried out at room temperature. At the end of the electrospinning process, nanofibers were collected and were then dried in a vacuum oven (500-600 mm Hg) at 70 °C for 24 hours in order to remove residual traces of acid solvent and water.

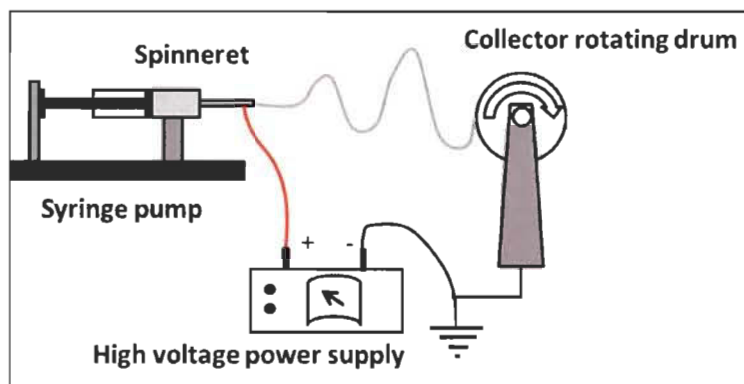


Figure 8-1 Schematic illustration of the electrospinning setup

8.5.3 Stability improvement of nanofibers

A neutralization treatment was used in order to improve Cs-PEO electrospun nanofibers stability in aqueous solutions for their subsequent use in adsorption and desorption

experiments. Neutralization was performed by immersion of obtained membranes into 0.1 M carbonate sodium solution (Na_2CO_3) for 3 hours at room temperature. Nanofiber mats were then washed repeatedly using distilled water until reaching a neutral pH. After that, nanofibers were dried first at room temperature, then in an oven at 70°C under vacuum for 24 hours.

8.5.4 Nanofibers morphology characterization

In order to examine the morphology of the electrospun CS-PEO mats, scanning electron microscopy (SEM) (operating at 15 kV) was performed using a JEOL JSM 5500 instrument. Nanofibers mean diameter was then determined with “Image J” image processing software (using Diameter J plugin) [24].

X-Ray photoelectron spectroscopy, a powerful technique commonly used for surface analysis of materials, was employed in this study in order to determine the elemental chemical composition of nanofibers mats before and after adsorption of each metal salt, and thus to identify the coordination type between adsorbent and adsorbate molecules. The X-Ray photoelectron spectroscopy (Axis ultra, Kratos) was used, with a monochromatized $\text{AlK}\alpha$ X-ray source (1486.7 eV) working in analytical chamber at 225 W, 15 kV, 15 mA and base pressure of 3×10^{-9} Torr. For a wide scan, an energy range of 0-1300 eV was used with pass energy of 160 eV. However, narrow scans were conducted according to peak being examined with pass energy of 40 eV. All spectra were calibrated with graphitic carbon as a reference at a binding energy of 285 eV, to compensate for the charging effect. All XPS results were collected in binding energy forms and fitted using Vision (PR2.1.3) and CasaXPS (2.3.12Dev7) software [25].

The quantitative analyses of metals residual concentration throughout selectivity study (multi-component system) and desorption experiments were performed using Perkin Elmer Optima 4300 DV, inductively coupled plasma-optical emission spectrometer (ICP-OES).

To fully understand and to better interpret metals ions sorption properties of Cs-PEO nanofibers, Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area and porosity characteristics,

were measured by physisorption of nitrogen on solid porous materials, using an AUTOSORB-1 analyzer from Quantachrome, USA.

8.5.5 Electrostatic properties

In order to investigate electrostatic properties of Cs-PEO nanofibers mats, cationic charge demand and zeta potential (ZP) measurements were performed. The determination of surface cationic charge of chitosan-based electrospun nanofibers and chitosan-PEO polymer solutions were conducted by indirect and direct polyelectrolyte titration methods, respectively, using Mutek PCD-03 particle charge detector, connected to a PCD-T3 automatic titrator. Two standard polyelectrolytes were used: (i) a negatively charged poly(vinyl sulfate) potassium salt (PVSK) 10^{-3} M and (ii) a positively charged polydiallyldimethylammonium chloride (poly-DADMAC) 10^{-3} M. For indirect titration, 25 mg of nanofibers sample was stirred with an excess of PVSK solution in order to ensure total neutralization of eventual cationic charge on fiber surface. The mixture was stirred for 30 minutes until adsorption equilibrium was reached. The nanofibers membrane was then separated by filtration and washed several times, then dried and weighted. A sample of collected filtrate (100 mL) was titrated afterwards with poly-DADMAC to measure the excess amount of PVSK. The surface charge density of Cs-PEO nanofibers membrane was determined as the ratio of adsorbed PVSK to the dried membrane weight as described by Cadena *et al.* [26]. The zeta potential analysis was useful to investigate the stability degree of the dispersion of charged particles in water. Zeta potential of Cs-PEO nanofibers samples after neutralization treatment (Na_2CO_3) was determined using a Mutek SZP 04 zeta potential meter based on streaming potential technique [27]. Zeta potential for Cs-PEO solutions was detected using a Zetasizer Nano ZS from Malvern apparatus based on electrophoresis technique [28].

8.5.6 Adsorption kinetics and equilibrium study

During adsorption experiments, dried samples of neutralized Cs-PEO nanofibers (25 mg) were shaken in 100 ppm of synthetic metal ion solutions by a batch technique, using an orbital shaker (200 rpm) at $T = 25^\circ\text{C}$. Metal solution samples were then collected at

pertinent time intervals and the residual concentration (for metals in single component system) was determined by titration using EDTA. Amount of metal ion adsorbed was determined according to the following equation:

$$q = (C_o - C_{eq}) \frac{V}{m} \quad \text{Equation 8-1}$$

Where q (mg / g) is the amount of metal ions adsorbed by Cs-PEO nanofibers, C_o and C_{eq} are the initial and metal ion concentrations at equilibrium (mg / L), respectively, V is the solution volume (L) and m is the amount of adsorbent (g). For metals adsorption in multicomponent system, ICP spectroscopy method was used.

For equilibrium study, adsorption isotherms were studied as a function of the metal concentration at equilibrium. Isotherm studies were performed using a similar adsorption procedure, but using different initial concentrations of metal (ranging from 25 ppm to 400 ppm), at three temperatures (25 °C, 50 °C, 75 °C). In this study, all experiments were conducted at pH 5.5. The choice of pH was based on different studies carried out by de Almeida Neto and Vieira, *et al.* [29,30], where it was shown through metals speciation diagrams that a maximum of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} chemical species found in aqueous solutions at this pH value. At lower pH values, nanofibers become soluble due to the high solubility of chitosan in acidic media, by protonation of its amino groups. For higher pH values (at alkaline conditions), a precipitation of cupric hydroxide takes place due to the presence of OH^- moieties in solution.

8.5.7 Membrane reuse

Membrane regeneration is an economically important factor in adsorption study. It permits to examine the reusability of adsorbent and its efficiency after regeneration. After adsorption process, nanofibers were washed with distilled water to remove unadsorbed metal ions. Therefore, desorption experiments were performed in order to study the possibility of membrane recovery, by immersion of saturated membranes in 50 mL of EDTA in excess, at room temperature. Loaded chitosan membranes, containing each metal ion, were stirred for 12 hours. After that, the membranes were removed from the solution, washed with distilled water, and then reused in the next cycle of adsorption

/ desorption. For each cycle, membranes adsorption capacity toward each metal was evaluated. Metals desorption percentage was calculated using the following equation:

$$\text{Desorption percentage} = \frac{\text{Amount of metals desorbed}}{\text{Amount of metals adsorbed}} \times 100 \quad \text{Equation 8-2}$$

8.6 Results and discussion

8.6.1 Chitosan-PEO nanofibers characterization

8.6.1.1 Scanning electron microscopy (SEM)

SEM images of 50:50 Cs-PEO nanofibers at different magnifications are illustrated in Figure 8-2.

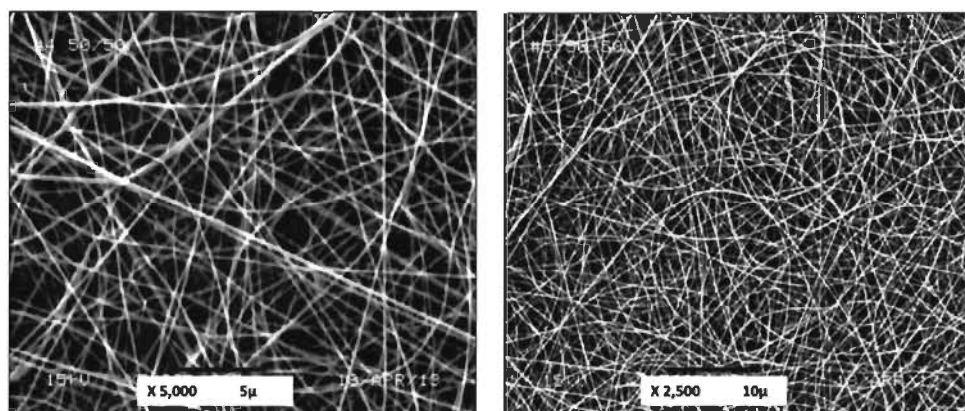


Figure 8-2 Scanning electron micrographs of Cs / PEO electrospun fibers (50:50 ratio blends) at different magnifications (4 wt% chitosan in 50 wt% acetic acid, 4 wt% PEO in water, at 25 °C, (tip to collector distance = 10 cm, flow rate = 0.4 mL / h, voltage = 25 kV)

Results showed that a continuous, uniform, and free-beads nanofibers were successfully obtained from electrospinning process. 32 000 measurements were conducted using Image J software to determine mean nanofibers diameter. It was found to be around 187.77 nm (± 14). This confirms eventually the pertinence of selected experimental parameters for electrospinning.

8.6.1.2 BET results

According to BET results, the specific surface area of 50:50 Cs-PEO electrospun nanofibers was found to be $42.29 \text{ m}^2 / \text{g}$. This value was found to be significantly higher than surface area determined for chitosan beads and crosslinked chitosan beads (BET values between 0.29 and $0.52 \text{ m}^2 / \text{g}$) by a study conducted by Nghah *et al.* [31]. This ascertains the effect of physical properties of adsorbent on its adsorption efficiency. The use of adsorbent as nanofibers expands the specific surface area which leads to more active adsorption sites on surface and thus enhances their adsorption capacity toward targeted contaminants. According to a similar study carried out by Aliabadi *et al.* [32], it was shown that a further larger specific surface area (up to $312 \text{ m}^2 / \text{g}$) could be obtained, by increasing chitosan ratio in Cs / PEO mixture (up to 90 % of solution blend), and performing under different electrospinning process conditions [32]. BET results also showed that average pore diameter for CS / PEO nanofibers was found to be 7.96 nm which is situated between 2 and 50 nm . According to IUPAC notation (International Union of Pure and Applied Chemistry), the value of pore diameter in this study denotes that our adsorbent falls in the category of mesopores. These findings are in good agreement with similar studies [31,32].

8.6.2 Effect of neutralization treatment on morphology and electrostatic properties:

Figure 8-3 shows different SEM images of pre-neutralized electrospun nanofibrous membrane, in comparison with the neutralized and non-neutralized samples after immersion in water. Figure 8-3b shows an obvious loss of fibrous structure of the non-neutralized electrospun nanofibers after immersion in water. However, for post-neutralized Cs / PEO electrospun nanofibers, morphology and weight were maintained even after water immersion for 12 weeks (Figure 8-3c, d), which proves the efficiency of the Na_2CO_3 neutralization treatment. Actually, positively charged NH_3^+ groups in chitosan-based nanofibers, are reported to be responsible for nanofibers solubility in aqueous media. Besides, under these protonated form, NH_3^+ cannot interact with metallic cations which inhibits their adsorption by chitosan nanofibers [17]. Therefore, the neutralization treatment was mandatory to remedy these problems. Commonly, this

process is based on the deprotonation of NH_3^+ groups and their conversion to insoluble primary amine NH_2 groups. As it was reported in several studies, deprotonation process of NH_3^+ groups with sodium carbonate alkaline solution was described as a proton was rapidly detached from NH_3^+ groups to interact with CO_3^{2-} to yield HCO_3^- ions, or further react with HCO_3^- to finally form carbonic acid (H_2CO_3) [33,34]. Consequently, after neutralization treatment, the amount of protonated amino groups (NH_3^+) on the surface of Cs-PEO nanofibers mats should be highly reduced.

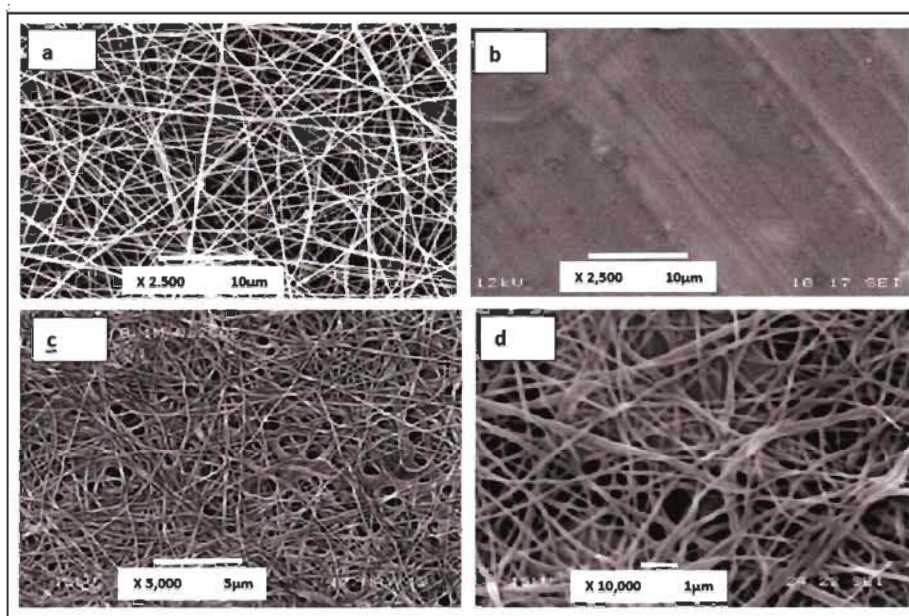


Figure 8-3 Selected SEM images of 50:50 Cs / PEO nanofibrous membrane (a) before neutralization 50:50 Cs / PEO nanofibrous membrane (b) without neutralization treatment after immersion in water and (c,d) after neutralization using 0.1 M Na_2CO_3 at different magnifications after immersion in water for 12 weeks.

The efficiency of this neutralization treatment was also confirmed by surface charge measurements of the neutralized nanofibers samples in comparison to Cs / PEO polymer charge in bulk solution, using polyelectrolyte titration method. Results showed in Table 8-1, reveal that the cationic charge demand decreases considerably from $3535 \mu\text{eq} / \text{g}$ to $78 \mu\text{eq} / \text{g}$ after alkali treatment. In other words, approximately 97 % of protonated amino groups (NH_3^+) were neutralized and converted into amino groups after sodium carbonate treatment of the electrospun nanofibers, which confirms the efficiency of neutralization treatment. In fact, the real charge value of Cs / PEO neutralized nanofibers is slightly

higher than $78 \mu_{\text{eq}} / \text{g}$ due to the presence of inaccessible NH_3^+ for PVSK electrolyte solution, located inside nanofibers structure.

The zeta potential (ZP) of chitosan in bulk solution and Cs / PEO nanofibers was then determined to provide an idea on the magnitude of unbalanced electrokinetic charges at the shear plane. As it was reported, the higher the zeta potential, the greater is the force of repulsion, and thus the more stable is the dispersion [35]. Positive values of the zeta potential are presented in Table 8-1. This denotes that the protonated amino groups are solely responsible for electrostatic charges of chitosan and Cs / PEO nanofibers in aqueous media.

Table 8-1 Surface cationic charge demand and zeta potential of Cs-PEO nanofibers after neutralization (pH 5.5; conductivity = $12.7 \mu\text{s} / \text{cm}$) and Cs / PEO solutions

Sample	Surface Charge ($\mu_{\text{eq}} / \text{g}$)	Zeta potential (mV)
Cs / PEO polymers solution	3535	+36 - +77
Neutralized Cs-PEO nanofibers	78	28.2

These findings were expected due to the highly cationic nature of chitosan as an amino polysaccharide biopolymer, as reported in literature [36,37]. Besides, it was clearly shown that Cs / PEO nanofibers had a low value of positive zeta potential at low conductivities, which implies that all negative charges (or counter ions) required to counterbalance and compensate the positive charge of protonated amino groups of Cs-PEO electrospun nanofibers were mostly located inside the shear plane.

The zeta potential of chitosan in acetic acid solutions was plotted in at different pH values (Figure 8-4). Figure 8-4 clearly shows a Gaussian distribution of zeta potential. A maximum ZP of +77 mV was obtained for diluted chitosan solutions in 50 % acetic acid. Dilution was mandatory in order to carry out zeta potential measurements by Malvern device and pH of diluted solutions was determined to be 3.5. In order to evaluate ZP at lower pH values, HCl was gradually added. Results show that ZP values are still positive

but decreases progressively with increasing solution acidity. In fact, by adding HCl to chitosan solutions, the dissociation of protonated amino groups (NH_3^+) is limited along with increasing electrolyte concentration. The decrease of ZP value in this case, is attributed to the compression of diffuse layer.

A similar tendency of ZP evolution was observed by adding NaOH to chitosan solutions. Under these conditions, the number of NH_3^+ is reduced by neutralization. Therefore, the measured ZP decreases as the charge density of chitosan in solution decreases.

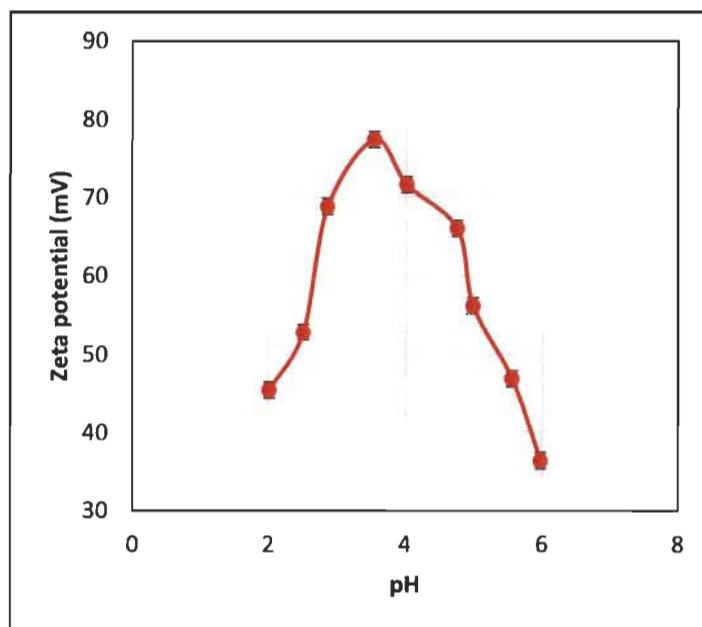


Figure 8-4 pH effect on zeta potential of chitosan in acetic acid solutions

Moreover, the diffuse layer compresses under the effect of Na^+ ions, provided by NaOH solutions. It was not possible to measure ZP at pH values above 6 due to the precipitation of chitosan. Likewise, ZP values for chitosan-PEO nanofibers were recorded at different solution conductivities using 0.1 M KCl solution (Figure 8-5). Results, showed that initial ZP is low ($\text{ZP} = 28\text{mV}$) and decreases exponentially with increasing conductivity. This decline was reported to be due to the compression of diffuse layer (Gouy layer) when conductivity increases by electrolyte addition [26,35,38,39].

All previous results confirm the efficiency of neutralization treatment of NH_3^+ and their conversion to NH_2 , responsible for complexing cationic species. However, the cationic charge demand and zeta potential analysis revealed the presence of remaining NH_3^+ . This is why Cs-PEO nanofibers are good candidates for complexing anionic species as well, inside the slipping plane.

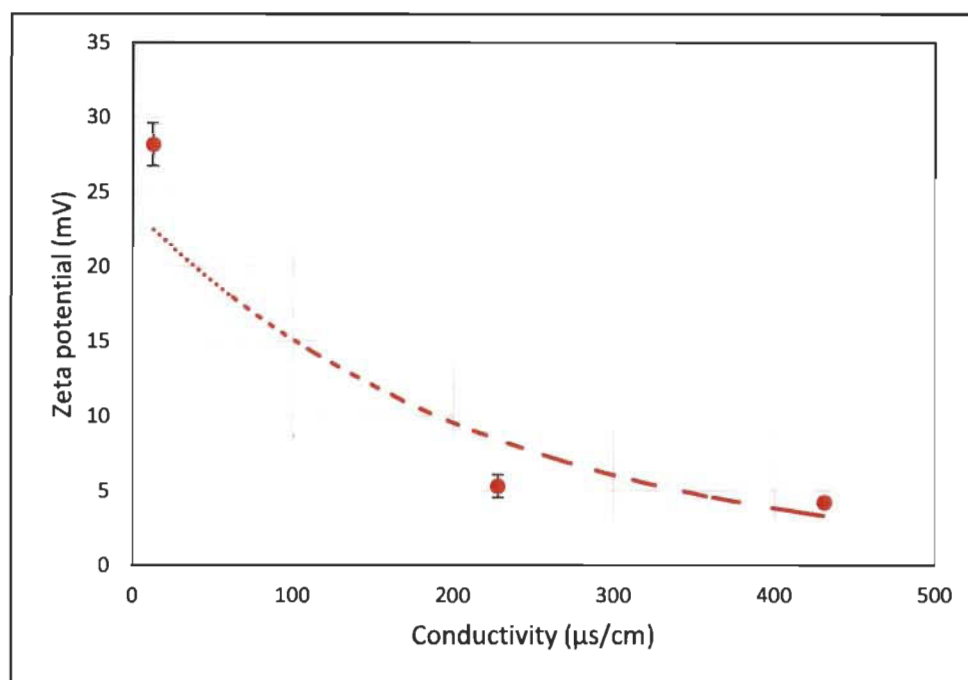


Figure 8-5 Conductivity effect on Zeta potential of Cs-PEO nanofibers

8.6.3 Adsorption kinetics

8.6.3.1 Effect of contact time

Figure 8-6 shows initial nanofibers images before and after adsorption of each metal. Obviously, it could be observed that nanofibers color changes depending on metal used for adsorption (blue, green and colorless for copper, nickel and cadmium ions, respectively). This is a qualitative evaluation that denotes the efficiency of the electrospun nanofibers to remove metallic ions from aqueous media.

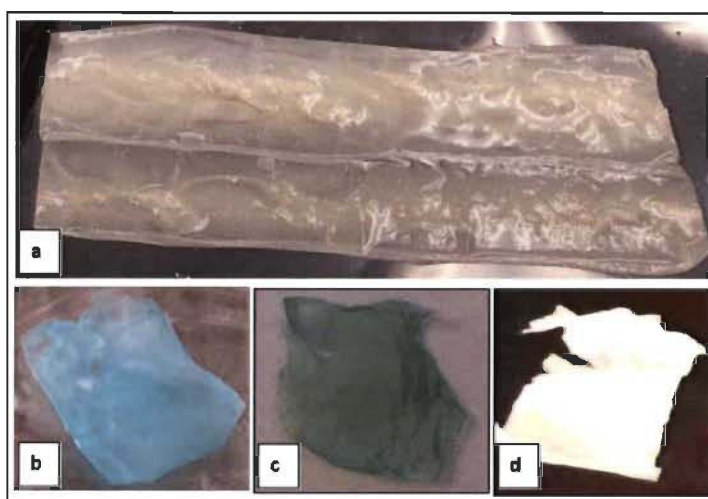


Figure 8-6 Cs-PEO membranes photos of (a) before adsorption; and after adsorption of (b) Cu (II), (c) Ni (II) (d); and (d) Cd (II)

To quantify adsorption efficiency of metal by Cs-PEO electrospun nanofibers, batch adsorption experiments were carried out and results are presented Figure 8-7. As shown in Figure 8-7, sorption process reached a maximum after three hours for every metal studied. This time is thus considered as the equilibrium time where membrane saturation is reached and all adsorption sites have been loaded. A maximum of 51 %, 30 % and 25 % of adsorption capacities were achieved for copper, nickel, and cadmium metallic ions, respectively. The specific sorption capacities at equilibrium were 100.93 mg / g, 60 mg / g, and 45 mg / g. From these values, it could be noticed that the larger amount removed from aqueous solutions was for copper ions. However, this behavior was less pronounced from other studied metals, particularly the cadmium. The same tendency was observed in term of adsorption rate. A faster adsorption process was observed for copper ions than for nickel and cadmium ions. This initially proposes that Cs-PEO nanofibers are selective and have adsorption preference for copper ions relatively to other metals. These suggestions will be further confirmed by a selectivity study of the nanofibrous membrane toward those metals where multicomponent system of adsorption will be performed.

Before reaching equilibrium, it was shown that, sorption process, for three metals species, increases gradually with time according to two kinetic rates. Initially, a fast sorption rate, within the first hour, is observed, followed by a slower sorption rate until a

state of equilibrium was reached. This behavior was similar for each metal studied. During the first rapid stage, 85 %, 82 %, 70 % of total metal adsorption capacity was achieved. The quickness of this stage could be attributed to an external adsorption mechanism, where all adsorption sites on the adsorbent surface are vacant and accessible for metals uptake. However, once all these sites are filled (within the first hour), adsorption rate decreases progressively. This slower stage is likely attributed to a diffusion of the adsorbate into the adsorbent mesopores which gradually decreases the adsorption rate of the adsorption process. This phenomenon is commonly known for adsorbent with spongeous porous nature, which is the case of our mesoporous adsorbent, according to previous BET results. Generally, for porous materials, the overall adsorption kinetic is reported to occur mostly via three steps: (1) surface diffusion, described by the transport of adsorbate from bulk solution to the external surface of adsorbent, (2) the diffusion of adsorbate into adsorbent pores, and finally (3) the adsorption of adsorbate on the interior sites of the adsorbent. Regarding the relative speed of this third stage, it was commonly assumed that it did not affect the adsorption rate. Therefore, external adsorption and / or intraparticle diffusion are commonly considered to be the controlling steps of the overall adsorption rate [40].

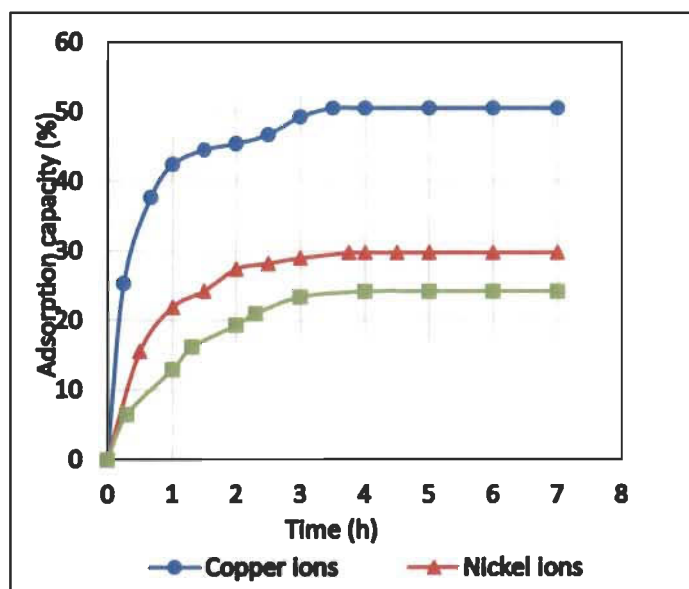


Figure 8-7 Effect of contact time on the adsorption of copper, nickel and cadmium metallic ions onto 50:50 Cs / PEO nanofibers (solution volume = 50 mL; adsorbent mass = 25 mg; initial concentration = 100 mg / L; pH 5.5; temperature = 25 °C; agitation rate = 200 rpm)

For a further understanding of the kinetic mechanism governing adsorption of targeted metals, as well as the rate limiting step, kinetic modelling was used. Three well known kinetic models were used to fit experimental data, namely, pseudo-first order [41], pseudo-second order [42], and intraparticle diffusion models [43]. Pseudo-first order model is based on the assumption that adsorption process is physical where one metal (M^{2+}) is supposed to be adsorbed on one adsorption site through physical forces [40].

This model is expressed by the Lagergren equation, given by:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Equation 8-3}$$

Where q_e is the adsorption amount at equilibrium (mg / g), q_t is the adsorbed metal amount (mg / g) at arbitrary time t (min) and k_1 is the rate constant of pseudo-first order adsorption (1 / min). This equation was usually used in linear form for the boundary conditions $t = 0$ and $q_t = 0$, as follows:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - (k_1)t \quad \text{Equation 8-4}$$

The pseudo-second order model generally describes chemisorption as the rate controlling step of the adsorption process, involving valence forces by electrons share or ion exchange between the adsorbent and the adsorbate. This model is defined by the following equation:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Equation 8-5}$$

This equation is linearly expressed as follows:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Equation 8-6}$$

Where q_e is adsorbed metal amount at equilibrium (mg / g), q_t is the adsorbed metal amount (mg / g) at time t (min) and k_2 is the rate constant of pseudo-second order adsorption (1 / min) and $k_2 q_e^2$ is the initial adsorption rate.

The intraparticle diffusion model, proposed by Weber-Morris and describing a diffusion into adsorbent pores, was used in this study to investigate the contribution of the diffusion in the adsorption kinetics [43]. This model is expressed by the following equation:

$$q_t = K_d t^{1/2} \quad \text{Equation 8-7}$$

Where q_t is the amount of metal ions adsorbed onto Cs- PEO nanofibers (mg / g) at time t (min), and K_d is the intraparticle diffusion rate constant ($\text{mg} / \text{g min}^{1/2}$), giving an idea on boundary layer thickness. Normally, in accordance to this model, q_t versus $t^{1/2}$ plot is supposed to be linear and passes through the origin, if intraparticle diffusion is the only controlling step of the adsorption rate of the studied metal [45]. Otherwise, in case of multi-linearity of this plot, adsorption rate is assumed to be controlled by two or more steps and not only by intraparticle diffusion mechanism [43].

Kinetic parameters for adsorption of Cu (II), Ni (II), and Cd (II) by the Cs-PEO nanofibers were experimentally determined from the slope and intercept of plots given by equations (3), (5) and (6), respectively. All parameters and correlation coefficients for each kinetic model and each metal ion are presented in Table 8-2.

Table 8-2 Kinetic parameters for Cu (II), Ni (II), and Cd (II) adsorption on Cs-PEO electrospun nanofibers

Kinetic Models	Pseudo-first order			Pseudo-second order				Intraparticle diffusion	
	R^2	k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	q_e (mg/g)	H ($\text{mg}.\text{g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	R^2	K_d ($\text{mg}.\text{g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$)
Copper(II)	0.928	0.017	6.160	0.999	0.55	106.38	5	0.96	0.41
Nickel(II)	0.955	0.022	34.60	0.992	2.71×10^{-4}	75.187	1.53	0.96	2.26
Cadmium (II)	0.955	0.005	5.62	0.977	1.09×10^{-4}	62.5	0.43	0.99	2.50

Results indicate that the pseud-second order kinetic model has the best fit with experimental kinetic data for both Cu (II) and Ni (II) ions ($R^2 > 0.99$). This suggests that chemical adsorption is mainly involved for these two metallic ions removal. This was in a good agreement with literature, as it was reported that chitosan is more likely to bind metal ions through a chelation mechanism by sharing electron pairs with amino groups on the surface [45-47]. Surprisingly, pseudo-second order model did not fit well with kinetic data of cadmium ions ($R^2 = 0.97$), compared to intraparticle diffusion model presenting a higher correlation coefficient ($R^2 = 0.99$). Besides, q_t versus $t^{1/2}$ plot for Cd (II) (see Figure 8-8) was found to be linear and passes through the origin which denotes that the intraparticle diffusion is the sole adsorption rate limiting step for Cd (II). Similar findings were reported by other studies [32,48,49]. Nevertheless, Figure 8-8 showed a multi-linearity trend for Cu (II) and Ni (II) ions.

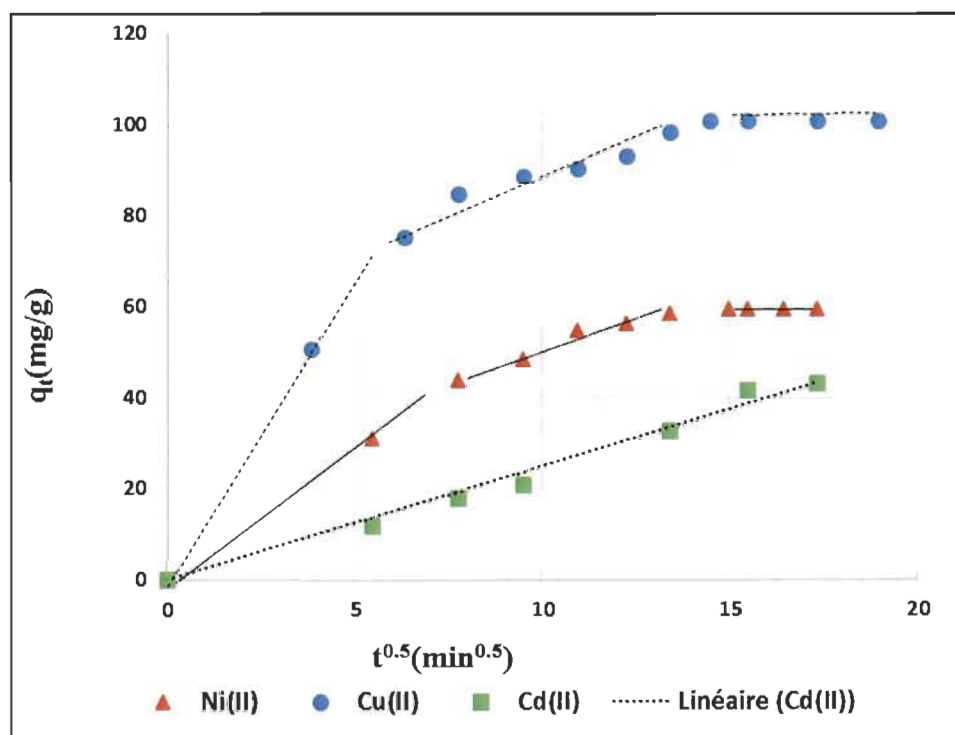


Figure 8-8 Intraparticle diffusion plots for Cu (II), Ni (II), and Cd (II) adsorption on Cs-PEO electrospun nanofibers

Moreover, these plots did not pass through the origin which proposes that, unlike Cd adsorption, pore diffusion is not the only controlling step mechanism for Cu and Ni adsorption process. It slightly contributes in the adsorption process of these two metals

besides the chemisorption mechanism. The involvement of intraparticle diffusion was also endorsed by BET analysis, evidencing the porous nature of the Cs-PEO membranes. For three metals systems, pseudo-first order kinetic models failed to fit kinetic data for all studied metals compared to other kinetic models. This was attributed to the fact that the application of this model is restricted over the first stage of adsorption. Besides, according to Azizian's theory, pseudo-second order models usually offers a better fit than pseudo-first kinetic model [50] at low concentrations of adsorbate, which is actually the case of this study.

8.6.3.2 Equilibrium study results

Adsorption isotherms are elementary for better understanding of adsorption mechanism. The interpretation of isotherms gives important information about adsorbate molecules distribution between liquid and solid phase at equilibrium state [51]. In this study, Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkevitch (D-R) isotherms, were employed to describe equilibrium of Cu (II), Ni (II) and Cd (II) ions adsorption.

Langmuir model is based on the assumption of a monolayer adsorption process on a homogenous surface where all adsorption sites are supposed to be energetically equal. Thus, adsorption reaches maximum where all adsorbed molecules are distributed equally on surface adsorbent and form a saturated layer [50]. The linear form of Langmuir isotherm is given by the following equation:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \right) \quad \text{Equation 8-8}$$

Where q_m is the maximum amount of metal ions adsorbed (mg / g), k_L is Langmuir isotherm constant (L / mg), q_e is metal adsorbed amount at equilibrium (mg / g) or (mol / g) and C_e is the metal concentration at equilibrium (mg / g) or (mol / L).

Freundlich isotherm, unlike Langmuir, assumes a multilayer adsorption and energetically heterogeneous adsorption surface, meaning the non-uniformity of adsorption heat over the adsorbent surface [52]. Linear Freundlich isotherm equation is expressed as follows:

$$\ln q_e = \ln k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_{eq} \quad \text{Equation 8-9}$$

Where n is Freundlich isotherm constant related to the degree of system heterogeneity and k_f is Freundlich isotherm constant (mg / g).

Dubinin-Radushkevitch (D-R) isotherm is a more general isotherm, usually used to describe adsorption mechanism nature on microporous sorbents based on polanyi potential theory using the following equation [53]:

$$q_e = q_{DR} e^{(-\beta \varepsilon^2)} \quad \text{Equation 8-10}$$

Where q_e is the amount of solute adsorbed per unit weight of adsorbent (mol / g); q_{DR} is theoretical maximum adsorption capacity (mol / g); β is the D-R isotherm constant related to adsorption free energy (mol² / J²); and ε is polanyi potential defined as $\varepsilon = RT \ln (1 + 1 / C_{eq})$; where C_{eq} is equilibrium metal ion concentration (mol / L), R is gas constant ($R = 8.314 \text{ J / mol.K}$) and T is temperature (K). D-R isotherm was used to distinguish between physical and chemical adsorption of metals by determining its mean free energy (E) per adsorbate molecule. The value of E is determined using the following equation [54]:

$$E = (2\beta)^{0.5} \quad \text{Equation 8-11}$$

Mean free energy values (E) are very useful to evaluate and differentiate the adsorption process nature. Adsorption is assumed to take place physically if E is found to be less than 8 kJ / mol. However, if $8 \text{ kJ / mol} < E < 16 \text{ kJ / mol}$ then adsorption process is assumed to require stronger forces and thus to occur chemically [55,56].

Non-linear isotherms for three studied metal ions are shown in Figure 8-9. Generally, the shape of the isotherm to the metal concentration axis, gives a significant indication on the type of isotherm that best describes equilibrium data for studied metal. On other terms, it is very helpful to investigate the nature of adsorbate molecules distribution on adsorbent surface at equilibrium state, whether it is monolayer or multilayer. In fact, the concavity of plot suggests a Langmuir isotherm type, where the convexity shape denotes

a Freundlich isotherm. From Figure 8-9, we observed a similarity of isotherms shape between copper and nickel ions. Both isotherms (Cu (II) and Ni (II)), exhibited a concave initial region to C_e axis, followed by a beginning of reaching a plateau. According to the classification of Giles *et al.* [57], this L-shape typically matches Langmuir isotherm, describing a monolayer adsorption of copper and nickel ions onto adsorbent surface, with a homogenous distribution of sorption energies. Unlike copper and nickel ions, cadmium isotherm showed a different trend, particularly, a convex shape. This convex shape is attributed to Freundlich isotherm (isotherm type II) [57], suggesting that cadmium adsorption seems to not display a saturation limit. At contrary, it implies an infinite multi-layer formation of adsorbate on adsorbent surface.

Langmuir and Freundlich linearized equations were also used to describe equilibrium data of three metal systems adsorption on Cs-PEO electrospun nanofibers over the whole range of metals concentrations. Different linear regression coefficients and parameters of three studied isotherms for copper, nickel, and cadmium ions are illustrated in Table 8-3. According to correlation coefficient values, it became clear that Langmuir isotherm offers the best fit with equilibrium data for both copper and nickel metals ($R^2 > 0.99$) compared to Freundlich isotherm.

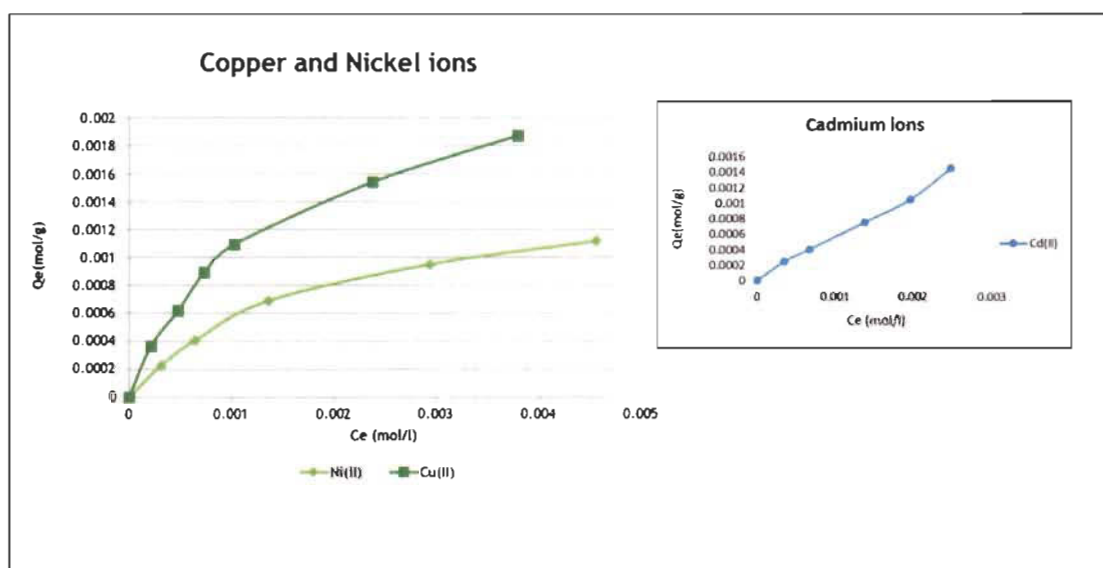


Figure 8-9 Isotherms for the adsorption of Cu (II), Ni (II) and Cd (II) ions onto Cs-PEO electrospun nanofibers at $T = 25^{\circ}\text{C}$

The applicability of Langmuir model suggests that copper and nickel ions adsorption is monolayer, which equal energy distribution onto chitosan-based nanofibers surface. Each adsorbed molecules is supposed to be fixed only on one site of adsorption, with no interaction between these molecules. From Table 8-3, it was noticed that Langmuir model failed to describe equilibrium data for cadmium ions ($R^2 < 0.99$) compared to Freundlich isotherm that showed a high correlation degree with data ($R^2 \geq 0.99$) at different studied temperatures. The adaptability of Freundlich model to cadmium experimental data refers to a multilayer adsorption on an energetically heterogeneous adsorbent surface, with the presence of interaction between adsorbed particles.

Depending on adsorbent material properties and / or adsorbate molecules nature, adsorption process could be either exothermic or endothermic [58]. From Table 8-3, it was noticed, that maximum adsorbed amount (q_m) of Cu^{2+} and Ni^{2+} , increases considerably by increasing temperature from 25 °C to 75 °C, indicating a favorable effect of temperature on adsorption process of these two metals (endothermic nature). On the other hand, the increase of temperature resulted in a decrease of maximum adsorption capacity for Cd^{2+} , which implies that higher temperatures were detrimental to adsorption of cadmium ions (exothermic adsorption) [59]. A similar trend for cadmium adsorption was observed and reported in literature [32,60]. These results, initially, suggests a difference of energetic behaviour of Cs-PEO nanofibers toward three investigated metals, which will be further discussed in this paper (thermodynamic study).

Furthermore, according to Table 8-3, q_m values for copper ions, based on Langmuir isotherm, were found to be much larger than q_m for nickel and cadmium ions, at all studied temperatures which suggests the following affinity order of chitosan electrospun nanofibers toward these metals species in single system: $\text{Cu (II)} > \text{Ni (II)} > \text{Cd (II)}$.

K_L values, reported to be related to the affinity of binding sites, were also determined for three metals systems. From Table 8-3, K_L for Cu (II) was found to be relatively higher than K_L for Ni (II) and Cd (II). According to Guibal *et al.* [61], the high values of K_L , imply a higher affinity of Cs-PEO nanofibers toward copper ions compared to other explored metals which confirms previous outcomes. Likewise, the higher affinity of our

adsorbent toward copper metallic ions was supported by Freundlich constants values where K_f for copper ions adsorption were found to be greater than for nickel and cadmium. The maximum adsorption capacity (q_m) values obtained in this study for Cs-PEO nanofibers, were found to be much higher than q_m for other popular adsorbent, reported in literature.

Table 8-3 Isotherms constants for adsorption of Cu (II), Ni (II) and Cd (II) ions onto Cs / PEO nanofibers membrane

Metal	T (°C)	Langmuir			Freundlich			D-R			
		R^2	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)	n	R^2	q_{D-R} (mmol/g)	β (mol ² /J ²)	E (kJ/mol)
Cu (II)	25	0.995	166.7	0.0107	0.985	6.27	1.85	0.991	6.59	6.00E-09	9.1
	50	0.995	204.1	0.0179	0.986	9.66	2.18	0.997	7.17	5.00E-09	10
	75	0.992	238.1	0.0403	0.936	27.56	2.52	0.994	7.60	5.00E-09	10
Ni (II)	25	0.993	91.7	0.0094	0.976	1.34	1.271	0.990	4.35	9.00E-09	7.45
	50	0.999	185.2	0.0053	0.984	1.35	1.524	0.999	8.77	7.00E-09	8.45
	75	0.997	227.3	0.0030	0.985	1.85	1.189	0.999	10.87	6.00E-09	9.13
Cd (II)	25	0.843	83.33	0.0079	0.993	1.02	1.13	0.990	12.69	1.03E-08	6.96
	50	0.865	66.66	0.0087	0.998	0.83	1.16	0.997	12.04	9.04E-09	7.43
	75	0.847	43.47	0.016	0.990	1.20	1.18	0.993	11.04	7.32E-09	8.26

A comparison between q_m of our bio-adsorbent, toward copper, nickel and cadmium ions, versus other adsorbents, at same operating conditions, were presented in Table 8-4. The favorability nature of metals adsorption in this study was investigated through the “the dimensionless separation factor” (R_L), defined by Hall *et al.* according to the following equation [62]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Equation 8-12}$$

It was claimed that adsorption is considered to be irreversible or linear if $R_L = 0$ or 1, unfavorable if $R_L > 1$, and favorable for $0 < R_L < 1$. In the case of this study, all calculated R_L values were found to be situated between 0 and 1, suggesting favorable adsorption behaviour. Similarly, for Freundlich isotherm, the magnitude of the exponent n given by Freundlich equation is, very useful to indicate the favourability of the adsorption. Adsorption is considered to be unfavorable for values below 1, and favorable for n values above 1. Effectively, n values were found to be greater than 1 for three studied metals at all studied temperatures which ascertain the favorability of the adsorption. Therefore, it can be concluded that Cs-PEO nanofibers are a good adsorbent for metals ions.

Table 8-4 Comparison of maximum adsorption capacity of Cu (II), Ni (II) and Cd (II) between various types of bio-adsorbents at 25°C

Type of adsorbent	q_m (mg / g)		
	Cu	Ni	Cd
Mesoporous silica materials [63,64]	9.4	12.36	18.25
Zeolite, Clinoptilolite [65]	25.76	13.03	4.22
Peat Moss (Eutrophic peat) [66]	12.07	11.15	20.23
Fly Ash [67]	19.66	96.15	-
Waste slurry [68]	20.97	-	15.73
Clay-Kaolinite [69,70]	4.4	7.10	9.9
Clay-Montmorillonite [69,70]	25.5	21.10	32.7
Clay / poly(methoxyethyl)acrylamide [71]	29.8	80.9	-
Crosslinked chitosan–clay beads [72]	-	32.36	72.31
Activated carbon [12]	6.61	10	11.27
Chitosan-PEO electrospun nanofibers (this study)	166.7	91.74	83.33

Meanwhile, D-R isotherm showed an excellent fit for equilibrium data for Cu (II), Ni (II), and Cd (II) ions ($R^2 > 0.99$) which approves the adaptability of this model to equilibrium data.

Mean free energy values (E) determined for copper and nickel ions, based on D-R model, were found to be $E \geq 8$ kJ / mol at three studied temperatures, which assumes that chemical adsorption is the principal process for the removal of both metals from aqueous solutions. However, for cadmium ions, E values were found to be below 8 kJ / mol, denoting a physical nature of Cd (II) adsorption. Moreover, from E values of Ni (II) at 25 °C, it was noticed that physical adsorption could be eventually involved in Ni adsorption at low temperatures. These findings are in good agreement with kinetic conclusions, previously discussed and with literature [32].

8.6.3.3 Thermodynamic study

Thermodynamic study is fundamental to investigate the degree of feasibility and spontaneity of adsorption process of targeted metals, as well as its dependence on temperature. Such information is very useful for further practical applications of the adsorption process. For this purpose, three key thermodynamic parameters were determined, namely, (i) Gibbs free energy change of adsorption (ΔG), computed from the following equation:

$$\Delta G = -RT \ln(K_L) \quad \text{Equation 8-13}$$

Where R is the universal gas constant (8.314 J / mol·K), T is the absolute temperature (K) and K_L is the adsorption equilibrium constant. (ii) Enthalpy change of adsorption (ΔH) and (iii) Entropy change of adsorption (ΔS). ΔH and ΔS are determined respectively from the slope and intercept of van't Hoff plot according to the following equation:

$$\frac{\Delta G}{T} = \frac{\Delta H}{T} - \Delta S \quad \text{Equation 8-14}$$

Where T is the absolute temperature (K).

Thermodynamic parameters for the adsorption process of copper, nickel, and cadmium ions by the Cs-PEO nanofibers membrane are presented in Table 8-5.

For both copper and nickel ions, ΔH values were found to be positive indicating an endothermic nature of their adsorption process onto Cs / PEO membrane. However, in the case of cadmium ions, a negative value of enthalpy (ΔH) was obtained. This behaviour was attributed to an exothermic adsorption of these ions. These findings are in good agreement with previous observations regarding q_m dependence on temperature in Table 8-3.

Meanwhile, entropy change of adsorption parameter (ΔS) was useful for predicting the degree of randomness at the solid / liquid interface during the adsorption process [31].

Table 8-5 showed positive values of ΔS for the three metals studied, indicating an increase of randomness degree of adsorbate molecules at the surface of our adsorbent and reflecting the affinity of Cs-PEO nanofibers toward them. Effectively, similar outcomes were also obtained by other studies [32,73]. The negative values of Gibbs free energy (ΔG) for copper, nickel and cadmium ions, at different temperatures, demonstrates the feasibility and the spontaneity of the overall adsorption process of those metals onto chitosan-based nanofibers. From Table 8-5, it was clearly revealed that ΔG value became more negative by increasing temperature. This behavior suggests the presence of stronger driving forces for metals adsorption at higher temperatures, according to a study conducted by Crini *et al.* [36].

Table 8-5 Thermodynamic parameters for metal adsorption onto the Cs-PEO nanofibers membrane

Metal Temperature (°C)	ln K_L			ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/K.mol)	ΔG		
	25	50	75			25	50	75
Copper	6.50	6.90	7.64	19.60	0.12	-15.96	-18.94	-21.92
Nickel	5.30	5.34	6.99	28.47	0.13	-10.27	-13.52	-16.77
Cadmium	6.72	6.50	6.07	-11.11	0.02	-16.77	-17.24	-17.72

8.6.4 Selectivity study (adsorption in multicomponent system)

As it was revealed in kinetic and equilibrium study, chitosan nanofibers membranes show a higher uptake of copper ions, in single metal systems, which suggest an eventual affinity for these ions compared to other studied metals. This affinity, as well as the membrane selectivity, were further investigated by conducting adsorption experiments for the three metals species in a multicomponent system. Results of adsorption capacity obtained for each metal are illustrated in Table 8-6.

According to these results, it was initially noticed that metal ion uptake capacity in multicomponent mixture was lower than individual adsorption, for the same operating conditions. This behavior was found in several other studies as well [74,75,76].

Table 8-6 Comparison between metal uptake capacity in single and multicomponent mixture

Metal		Cu (II)	Cd (II)	Ni (II)
Adsorption capacity (%)	Single system	51	25	30
	Multicomponent system	32.32	9.6	8.21
q _e (mg / g)	Single system	106.38	62.5	75.19
	Multicomponent system	75	17.66	20

These observations suggest that the presence of more than one metal specie in the same adsorbate solution affects significantly its adsorption capacity [77,78]. This was mainly attributed to the fact that the coexistence of different metallic ions lead to a large competition for available adsorption sites [77, 79].

Moreover, results showed that, effectively, Cs-PEO nanofibers are selective. From Table 8-6, it was obvious that copper ions uptake capacity is much higher than for nickel and cadmium ions. The following order of selectivity is obtained: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, which confirms previous kinetic and equilibrium adsorption results. These findings are in good agreement with similar studies [46,47,76,80].

Physicochemical properties of metallic species were reported to have a major influence on selectivity order of binding metals. Generally, metals with smaller ionic radius, lower atomic weight, and higher energy (unstable electronic state) have more chances to be adsorbed onto surface [77]. Table 8-7 summarizes different characteristics for the three metal studied.

Table 8-7 Physicochemical properties of copper, nickel and cadmium ions

Metal	Cu²⁺	Ni²⁺	Cd²⁺	References
Hydrated ionic radius (Å)	0.87	0.83	1.09	[32,81]
Atomic mass (g / mol)	63.546	58.693	112.41	[82]
Electronic configuration / electronic state	d ⁹ (unpaired electron) Excited state	d ⁸ (2 unpaired electrons) Stable state	d ¹⁰ (Completely filled d-shell) Stable state	[83,84]

Table 8-7 clearly shows that cadmium ions have relatively larger hydrated ionic radius, higher atomic mass (approximately twice as for Ni²⁺ and Cu²⁺), and the most stable electronic state (d¹⁰). This could better explain why Cs-PEO nanofibers were less selective toward cadmium ions. In the case of nickel, it was claimed that hydrated ionic radius and atomic mass are slightly lower than for copper. However, Ni (II) are less adsorbed than Cu (II), in both single and multisystem. In fact, Cu (II) is an exception to the rule [85]. The unpaired electron on the d⁹ configuration of Cu (II) makes it energetically very active and subjected to Jahn-Teller distortion as was mentioned in previous studies [74,86]. This special property of Cu (II) explains its high affinity to adsorbent surface compared to both nickel and cadmium ions (stable electronic state) and justify the order of selectivity obtained.

8.6.5 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis

8.6.5.1 Low resolution

The elemental chemical composition of Cs-PEO electrospun nanofibers surface before and after adsorption for each metal species (M), was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy and results are summarized in Table 8-8. The XPS wide scan revealed that carbon (C), oxygen (O), and nitrogen (N), are the main chemical constituents of nanofibers membrane surface, and are distributed as 62.1 %, 32 % and 5.88 %, respectively, according to their atomic fraction. This is consistent with chemical structure of partially-deacetylated chitosan and polyethylene oxide polymers, used in this study for nanofibers production (Figure 8-10). From Table 8-8, it was found that after metal adsorption, nanofibers chemical composition was subjected to large changes. Mainly, there is a decrease of atomic fraction of nitrogen (N), and an increase of oxygen chemical elements. On the other hand, two new elements appeared on the surface after metals adsorption: the metal M (copper, nickel, or cadmium) and the sulfur (S) used as metal counter ion in adsorption experiments. The presence of metal (M) element along with the decrease of the atomic fraction of N after adsorption, suggests initially the involvement of nitrogen ions in the adsorption process of these metals species. Moreover, the presence of sulfur on adsorbent surface accompanied by the increase of atomic fraction of oxygen element could be attributed to the adsorption of sulfate compound (SO_4^{2-}) moieties, used as counter ions in metal complexes in this study. Furthermore, it was obviously noticed that these changes in atomic fraction (%) of N, O, M, and S were more pronounced for copper adsorption than for nickel and cadmium ions, which supports previous adsorption kinetic findings regarding the affinity of nanofibers order toward these three metal species. Meanwhile, adsorption did not seem to affect carbon element.

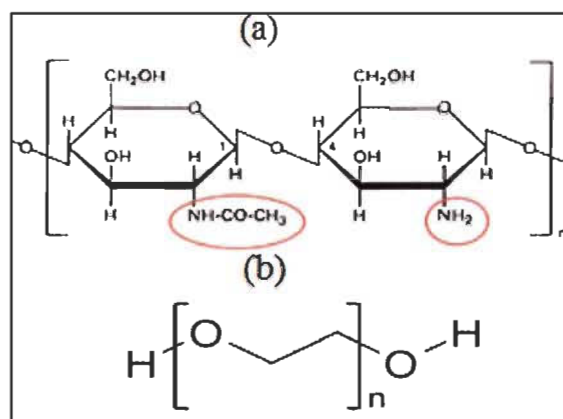


Figure 8-10 Chemical structure of a) partially deacetylated chitosan and b) polyethylene oxide (PEO) polymers

Table 8-8 Elemental composition of chitosan-PEO membrane surface before and after metals adsorption determined by XPS

Sample	Before adsorption			After copper adsorption				
	C (at %)	O (at %)	N (at %)	C (at %)	O (at %)	N (at %)	Cu (at %)	S (at %)
Cs-PEO nanofibers	62.10	32	5.88	34.8	50.11	2.3	7.85	4.93
				After nickel adsorption				
				C (at %)	O (at %)	N (at %)	Ni (at %)	S (at %)
				60.21	34.09	3.81	1.23	0.66
				After cadmium adsorption				
				C (at %)	O (at %)	N (at %)	Cd (at %)	S (at %)
				61.03	32.60	5	0.65	0.72

8.6.5.2 High resolution

High resolution XPS was also employed for a further identification of coordination type between Cs-PEO nanofibers membrane and each metal species (Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}). XPS spectra extracted from deconvoluted peaks of C1s, O1s, and N1s, before and after adsorption process of each metal system are illustrated in Table 8-9. The C1s spectrum was composed of four types of peaks, as showed in Table 8-9. All peaks were attributed to carbon bonds found in partially-deacetylated chitosan and polyethylene oxide polymers backbones chains (Figure 8-10). For all studied metals, Cs1 spectrum was not affected after adsorption process. The O1s of Cs / PEO nanofibers before adsorption was deconvoluted to three peaks. As it was reported in literature, these peaks were assigned, in ascending order of binding energy (BE) values, to O1 in double bounded oxygen in

C=O identified in carboxyl and carbonyl moieties and / or O=S in sulfate [87,88], O2 identified in single bonded oxygen in O-C, and O-H in chitosan and PEO monomers. O3 peak with relatively low intensity (atomic fraction %) and high BE, was generally assigned, according to literature, to physisorbed-chemisorbed dioxygen species, which explains the disappearance of this peak after metals adsorption [89,90]. Metals adsorption process seems to affect O1 peak as well. As it could be seen in Table 8-9, the atomic fraction of O1 increases considerably from 7.16 % to 63.16 %, 23.03 %, and 14.10 % after the adsorption of copper, nickel and cadmium, respectively. According to BE values and kinetic findings discussed previously, this could be attributed to the adsorption of twice double bounds oxygen to sulfur (O=S=O) species, along with metals ions. In fact, these moieties were provided by supplier as metals counter ions. Moreover, we noticed that O2 peak intensity was subjected to a significant decrease after metals adsorption. This decrease was proportional to the metals adsorption capacity determined in kinetic study. The reduction was more pronounced after copper adsorption than after nickel and cadmium adsorption. This could be assigned to a potential contribution of hydroxide groups in the metals binding mechanism as a stabilization element for metals complexation. These ascertainments are in good agreement with previous researches [17,91,92].

N1s spectra, before adsorption, required three peaks for the curve fit. According to literature, N1 peak at BE=399.27 eV, with the highest atomic ratio (49.8 %) was attributed to amine moieties (NH₂) in deacetylated chitosan. N2 peak with binding energy of 399.9 eV was assigned to amide moieties present in acetylated amine groups found in chitosan polymer (see Figure 8-10). N3 peak at 401.44 eV, with low atomic fraction (7.3 %) was attributed to protonated amine (NH₃⁺) remaining on nanofibers surface after neutralization treatment. According to Table 8-9, changes in N1s peaks depend of the adsorbed metal species. After copper ions adsorption, it was noticed that all three initial deconvoluted peaks converge to only one peak at higher BE of 400.11 eV. This change confirms the adsorption of copper ions on chitosan-based nanofibers. The disappearance of N1 peak, assigned to amino groups (NH₂), confirms the involvement of these groups in the adsorption of copper ions. These observations, along with the BE shift of N1 peak from 399.27 eV to 400.11 eV (+0.84 eV), support the

previous kinetic conclusions assuming the chemisorption process as the dominant mechanism for copper ions adsorption. Besides, the vanishment of NH_3^+ groups, along with the presence of $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ species on nanofibers surface (according to low resolution and O1s high resolution results), suggests the adsorption of these anionic species (SO_4^{2-}) on the NH_3^+ moieties. This finding confirms the capacity of our bio adsorbent developed in this study, to adsorb anionic species beside cationic metallic ions.

A similar trend was observed after nickel ions adsorption process. All three N1s peaks converge mainly to one principal peak at BE of 399.98 eV. The disappearance of the totality of N1 peak (assigned to NH_2 amino groups), additionally to the BE shift (+0.71 eV), confirms the adsorption of Ni^{2+} on NH_2 groups of CS-PEO membrane surface by chemical process (chemisorption mechanism), as in the case of Cu^{2+} , which concurs with kinetic modelling findings. Unlike the case of copper ions adsorption, XPS results showed also the presence of a second residual peak with lower intensity (4.22 %) after nickel adsorption, corresponding to remaining protonated amine moieties (NH_3^+). The decrease of atomic fraction of this peak implies their involvement in adsorption SO_4^{2-} (nickel counter ions), and support the potential of our CS-PEO electrospun nanofibers to remove anionic species as well. The incomplete disappearance of N3 peak could be attributed to the lower affinity of nanofibers toward nickel compared to copper. In fact, only 30 % of nickel ions were removed from aqueous solutions, compared to 50 % of adsorption capacity obtained for copper ions. Consequently, less counter ions were adsorbed to nanofibers surface, due to remaining free NH_3^+ moieties after nickel adsorption. Effectively a similar study conducted by Rhazi *et al.* [17], indicated that at $\text{pH} < 6.1$, one metal ion is more likely to be bound chemically by sharing electron pairs to only one amino groups, as pendant, along with the contribution of 2 or 3 hydroxyl groups forming a complex $[\text{CuNH}_2(\text{OH})_2]$. This model was also endorsed by Domard [15]. Since, adsorption experiments in this study were performed at $\text{pH} 5.5$, this model could be adopted for copper and nickel ions adsorption (see Figure 8-11). In the case of cadmium adsorption, different trends were observed. Contrary to copper and nickel species, XPS narrow scan results for N1s peak, showed the presence of the three N1s peaks, even after adsorption. N1 and N3 peaks, assigned respectively to NH_2 and NH_3^+ , were slightly decreased in intensity. This change, along with the increase of atomic

fraction of N2 peak, suggests the adsorption of cadmium ions and its counter ions (SO_4^{2-}) on nanofibers surface. However, since BE was not subjected to significant BE shift, this implies that chemical adsorption does not play the major role for Cd^{2+} removal, and denotes that adsorption of Cd ions on Cs-PEO is rather physical. These observations support previous modelling kinetic, equilibrium and thermodynamic studies previously discussed. Furthermore, it was clearly observed from Table 8-9, regarding three investigated metal systems, that atomic fraction changes (mainly for O1s and N1s peaks), were significantly greater for Cu^{2+} compared to Ni^{2+} and Cd^{2+} changes which is in a good agreement with the affinity order of electrospun nanofibers toward these metals species, previously determined in this study ($\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$).

Table 8-9 High resolution XPS analysis of chitosan-PEO nanofibers after adsorption for each metal system

Region	Assignment	NF Cs-PEO 50:50 Before adsorption		After copper adsorption		After nickel adsorption		After cadmium adsorption		Reference
		BE (eV)	% at	BE (eV)	% at	BE (eV)	% at	BE (eV)	% at	
C1s	C-C ; C-H	285	15.92	286.08	18.02	285	26.39	285	28.43	[25,93,94]
	C-N ; C-O ; C-O-C	286.51	69.85	286.55	62.16	286.59	52.93	286.61	58.12	[87,94]
	C=O ; C-O-C	288.06	10.74	287.04	18.23	288.22	16.01	288.19	11.54	[25,94]
	C=O ; N-C(=O)-O	288.73	3.47	289.09	4.72	289.45	4.67	289.01	1.90	[25,94]
O1s	C=O ; O=S=O	531.26	7.16	531.68	63.16	531.52	23.03	531.47	14.10	[87,88,89]
	O-H ; C-O-C	532.81	92.08	532.94	36.83	532.86	76.97	533.01	85.39	[17,91,94]
	O ₂	534.67	0.75	-	-	-	-	535.18	0.50	[89,90,95]
N1s	-NH ₂ (amine)	399.27	49.8	-	-	-	-	399.36	36.49	[87,96]
	Amide (chitosan) NH ₃ ⁺ ...SO ₄ ²⁻ ; NH ₂Metal ²⁺	399.9	42.89	400.11	100	399.98	95.78	399.97	58.6	[87,96]
	NH ₃ ⁺	401.44	7.3	-	-	402.36	4.22	401.06	4.91	[25,87,95]

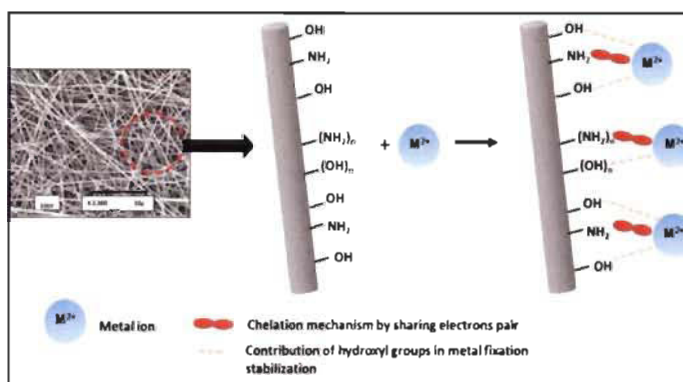


Figure 8-11 Chelation mechanism of copper and nickel ions onto Cs / PEO nanofibers

8.6.6 Desorption study

Adsorption-desorption data for copper, nickel and cadmium ions after six cycles of successive adsorption and desorption, are illustrated in Table 8-10. Results, showed that Cs-PEO nanofibers exhibited a good reusability without significant loss of their adsorption capacity toward three investigated metals, for six consecutive cycles.

Table 8-10 Adsorption and desorption behaviors of Cu (II), Ni (II) and Cd (II)

Cycle no.	Cu (II)		Ni (II)		Cd (II)	
	Adsorption (mg / g)	Desorption (%)	Adsorption (mg / g)	Desorption (%)	Adsorption (mg / g)	Desorption (%)
1	52	90.32	35.16	92.09	32.88	92.19
2	50	88.8	33.70	89.50	30.59	89.47
3	34.24	87.5	31.50	88.24	30.14	88.81
4	33.33	84.9	29.41	88.74	28.77	89.05
5	31.05	84.78	29.05	86.73	27.85	88.32
6	28.76	84.64	27.11	85.43	27.40	87.77

8.6.7 Adsorption efficiency of nanofibers on an industrial sample

Adsorption tests were also carried out on a real effluent in order to confirm the efficiency of Cs-PEO nanofibers to remove heavy metals in multicomponent system and investigate its selectivity toward these metallic species. Results, obtained by ICP spectrophotometry, are presented in Table 8-11. As it can be clearly shown from adsorption capacity values for each metal, the interesting property of Cs-PEO

nanofibrous membrane as depolluting agent is confirmed. Furthermore, results endorse the selective property of chitosan nanofibers toward heavy metals. For the set of tested metallic ions, the order of affinity was determined as follows:

$\text{Cu (II)} \approx \text{Fe (II)} > \text{Cr (VI)} > \text{Mn (II)} > \text{Ni (II)} > \text{Co (II)}$. This order is in good agreement with literature [46,80].

The capacity of chitosan nanofibers to remove anionic species (CrO_7^{2-}) from wastewater was also confirmed (91 % of Cr (VI) was adsorbed). This finding is in direct line with previous results discussed in this paper.

Table 8-11 Adsorption behavior of Cs-PEO nanofibers toward heavy metals in a real effluent

Metals	Cu (II)	Fe (II)	Mn (II)	Co (II)	Ni (II)	Cr (VI)
Initial metal concentration (ppm)	10.3	560.8	10.3	0.55	216.3	41.2
Metal concentration after adsorption (ppm)	0.5	27	1	0.55	23	3.5
Adsorption capacity (%)	95.15	95.18	90.29	0	89.37	91.50

8.7 Conclusions

Throughout this study, we succeeded to produce a porous chitosan-polyethylene oxide nanofibers with a mean diameter of 187.77 nm (± 14) using electrospinning technique. The morphological stability improvement of these nanofibers was successfully conducted using alkaline treatment by carbonate sodium solution. The physical, chemical and electrostatic properties of neutralized electrospun nanofibers were then examined using different methods (SEM, BET, XPS, cationic charge demand, zeta potential). Adsorption kinetic study showed that adsorption process reach equilibrium in three hours for three studied metals species, but up to 85 % of adsorption capacity was already achieved within the first hour. A maximum adsorption capacities of 166.7,

91.74, 83.33 mg / g, were obtained for Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+} , respectively at ambient conditions. Therefore, it can be concluded, that Cs-PEO electrospun nanofibers are effective adsorbent for heavy metals.

The application of kinetic and isotherms models, along with mean free adsorption energy values indicate that pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isotherm gave the best fit for Cu^{2+} and Ni^{2+} , suggesting a monolayer adsorption by chemical adsorption for these metals systems. However, for Cd^{2+} ions, intraparticle diffusion model was the rate limiting step and adsorption was assumed to occur physically.

Thermodynamic study, revealed an endothermic adsorption for Cu^{2+} and Ni^{2+} ions, and an exothermic nature for Cd^{2+} ions. XPS results confirmed all previous conclusions. Besides, it was shown that amine and hydroxyl groups in chitosan structure were mainly responsible for three metals ions uptake from aqueous solutions.

Results of selectivity study (adsorption in multicomponent metals system) demonstrate a higher adsorption affinity of CS-PEO nanofibers toward copper ions compared to other studied metals (affinity order: $\text{Cu (II)} > \text{Ni (II)} > \text{Cd (II)}$). This was attributed to Jahn-Teller effect due to the high reactivity of copper ions. Regeneration of used nanofibers was effectively achieved using an excess of EDTA. More than 90 % of metals were desorbed after the first cycle. After six adsorption-desorption cycles, nanofibers exhibited a very good reusability (> 80 % of desorption capacity) without considerable loss of adsorption efficiency.

8.8 Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the “Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies” (FRQNT) strategic clusters with the Centre de Recherche sur les Matériaux Renouvelables (CRMR) and the Centre Québécois sur les Matériaux Fonctionnels (CQMF) both from the government of Quebec for the financial support.

8.9 References

- [1] Duffus, J.H., " Heavy metals" a meaningless term?(IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 74(5), pp. 793-807, 2002.
- [2] Zhou, Y.-F.& Haynes, R.J., Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 40(11), pp. 909-977, 2010.
- [3] Li, N.& Bai, R., Copper adsorption on chitosan–cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. Separation and purification technology, 42(3), pp. 237-247, 2005.
- [4] Ho, Y., Huang, C. & Huang, H., Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. Process Biochemistry, 37(12), pp. 1421-1430, 2002.
- [5] Cempel, M.& Nikel, G., Nickel: a review of its sources and environmental toxicology. Polish Journal of Environmental Studies, 15(3), pp. 375-382, 2006.
- [6] Sunderman Jr, F.W., Mechanisms of nickel carcinogenesis. Scandinavian journal of work, environment & health, pp. 1-12, 1989.
- [7] Nriagu, J.O., Cadmium in the environment. Part II. Health effects. 1981.
- [8] Järup, L., Berglund, M., Elinder, C.G., Nordberg, G. & Vanter, M., Health effects of cadmium exposure—a review of the literature and a risk estimate. Scandinavian journal of work, environment & health, pp. 1-51, 1998.
- [9] Lenntech, K., Water treatment and air purification. Published by Rotter Dam Seweg, Netherlands, 2004.
- [10] Juang, R.-S.& Shao, H.-J., Effect of pH on competitive adsorption of Cu (II), Ni (II), and Zn (II) from water onto chitosan beads. Adsorption, 8(1), pp. 71-78, 2002.
- [11] Zhou, Y.-T., Nie, H.-L., Branford-White, C., He, Z.-Y. & Zhu, L.-M., Removal of Cu ²⁺ from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with α -ketoglutaric acid. Journal of colloid and interface science, 330(1), pp. 29-37, 2009.
- [12] Babel, S.& Kurniawan, T.A., Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. Journal of hazardous materials, 97(1), pp. 219-243, 2003.

- [13] Volesky, B., Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59(2), pp. 203-216, 2001.
- [14] Muzzarelli, R. & Tanfani, F., N-(o-carboxybenzyl) chitosan, N-carboxymethyl chitosan and dithiocarbamate chitosan: new chelating derivatives of chitosan. *Pure and Applied Chemistry*, 54(11), pp. 2141-2150, 1982.
- [15] Domard, A., pH and cd measurements on a fully deacetylated chitosan: application to Cu II—polymer interactions. *International journal of biological macromolecules*, 9(2), pp. 98-104, 1987.
- [16] Rorrer, G. & Way, J., Chitosan beads to remove heavy metal from wastewater. *Dalwoo-ChitoSan* (May 2002). (<ftp://dalwoo.com/chitosan/rorrer.html>), 2002.
- [17] Rhazi, M., Desbrieres, J., Tolaimate, A., Rinaudo, M., Vottero, P. & Alagui, A., Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers. *Polymer*, 43(4), pp. 1267-1276, 2002.
- [18] Becker, T., Schlaak, M. & Strasdeit, H., Adsorption of nickel (II), zinc (II) and cadmium (II) by new chitosan derivatives. *Reactive and Functional Polymers*, 44(3), pp. 289-298, 2000.
- [19] Baba, Y., Kawano, Y. & Hirakawa, H., Highly Selective Adsorption Resins. I. Preparation of Chitosan Derivatives Containing 2-Pyridylmethyl, 2-Thienylmethyl, and 3-(Methylthio) propyl Groups and Their Selective Adsorption of Precious Metals. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 69(5), pp. 1255-1260, 1996.
- [20] Laus, R. & De Favere, V.T., Competitive adsorption of Cu (II) and Cd (II) ions by chitosan crosslinked with epichlorohydrin–triphosphate. *Bioresource technology*, 102(19), pp. 8769-8776, 2011.
- [21] Greiner, A. & Wendorff, J.H., Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(30), pp. 5670-5703, 2007.
- [22] Ohkawa, K., Cha, D., Kim, H., Nishida, A. & Yamamoto, H., Electrospinning of chitosan. *Macromolecular Rapid Communications*, 25(18), pp. 1600-1605, 2004.

- [23] Buchko, C.J., Chen, L.C., Shen, Y. & Martin, D.C., Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polymer*, 40(26), pp. 7397-7407, 1999.
- [24] Hotaling, N.A., Bharti, K., Kriel, H. & Simon, C.G., DiameterJ: a validated open source nanofiber diameter measurement tool. *Biomaterials*, 61, pp. 327-338, 2015.
- [25] Kang, J., Liu, H., Zheng, Y.-M., Qu, J. & Chen, J.P., Systematic study of synergistic and antagonistic effects on adsorption of tetracycline and copper onto a chitosan. *Journal of colloid and interface science*, 344(1), pp. 117-125, 2010.
- [26] Cadena, E.M., Garcia, J., Vidal, T. & Torres, A.L., Determination of zeta potential and cationic demand in ECF and TCF bleached pulp from eucalyptus and flax. Influence of measuring conditions. *Cellulose*, 16(3), pp. 491-500, 2009.
- [27] Szymczyk, A., Fievet, P., Mullet, M., Reggiani, J. & Pagetti, J., Comparison of two electrokinetic methods—electroosmosis and streaming potential—to determine the zeta-potential of plane ceramic membranes. *Journal of membrane science*, 143(1), pp. 189-195, 1998.
- [28] Hunter, R.J., *Zeta potential in colloid science: principles and applications*, Academic press: 2013.
- [29] de Almeida Neto, A., Vieira, M. & da Silva, M., Insight of the removal of nickel and copper ions in fixed bed through acid activation and treatment with sodium of clay. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(4), pp. 1047-1056, 2014.
- [30] Vieira, M., de Almeida Neto, A., Silva, M., Nóbrega, C. & Melo Filho, A., Characterization and use of in natura and calcined rice husks for biosorption of heavy metals ions from aqueous effluents. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 29(3), pp. 619-634, 2012.
- [31] Ngah, W.W. & Hanafiah, M., Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Biochemical Engineering Journal*, 39(3), pp. 521-530, 2008.
- [32] Aliabadi, M., Irani, M., Ismaeili, J., Piri, H. & Parnian, M.J., Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution. *Chemical engineering journal*, 220, pp. 237-243, 2013.

- [33] Sangsanoh, P.& Supaphol, P., Stability improvement of electrospun chitosan nanofibrous membranes in neutral or weak basic aqueous solutions. *Biomacromolecules*, 7(10), pp. 2710-2714, 2006.
- [34] Salihu, G., Goswami, P. & Russell, S., Hybrid electrospun nonwovens from chitosan/cellulose acetate. *Cellulose*, 19(3), pp. 739-749, 2012.
- [35] Sincero, A.P.& Sincero, G.A., Physical-chemical treatment of water and wastewater, CRC press: 2002.
- [36] Crini, G.& Badot, P.-M., Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Progress in polymer science*, 33(4), pp. 399-447, 2008.
- [37] Rinaudo, M., Chitin and chitosan: properties and applications. *Progress in polymer science*, 31(7), pp. 603-632, 2006.
- [38] Horvath, A.E., Lindström, T. & Laine, J., On the indirect polyelectrolyte titration of cellulosic fibers. Conditions for charge stoichiometry and comparison with ESCA. *Langmuir*, 22(2), pp. 824-830, 2006.
- [39] Shi, Y., Belosinschi, D., Brouillette, F., Belfkira, A. & Chabot, B., The Properties of Phosphorylated Kraft Fibers. *BioResources*, 10(3), pp. 4375-4390, 2015.
- [40] Boparai, H.K., Joseph, M. & O'Carroll, D.M., Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of hazardous materials*, 186(1), pp. 458-465, 2011.
- [41] Yuh-Shan, H., Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59(1), pp. 171-177, 2004.
- [42] Ho, Y.-S., Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of hazardous materials*, 136(3), pp. 681-689, 2006.
- [43] Wu, F.-C., Tseng, R.-L. & Juang, R.-S., Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 153(1), pp. 1-8, 2009.
- [44] Ozcan, A., Ozcan, A. & Gok, O., Adsorption kinetics and isotherms of anionic dye of reactive blue 19 from aqueous solutions onto DTMA-sepiolite. *Hazardous*

Materials and Wastewater—Treatment, Removal and Analysis, Nova Science Publishers, New York, 2007.

- [45] Guibal, E., Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology*, 38(1), pp. 43-74, 2004.
- [46] Rhazi, M., Desbrieres, J., Tolaimate, A., Rinaudo, M., Vottero, P., Alagui, A. & El Meray, M., Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan.: application to the treatment of liquid waste. *European Polymer Journal*, 38(8), pp. 1523-1530, 2002.
- [47] Varma, A., Deshpande, S. & Kennedy, J., Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydrate Polymers*, 55(1), pp. 77-93, 2004.
- [48] Evans, J.R., Davids, W.G., MacRae, J.D. & Amirbahman, A., Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells. *Water Research*, 36(13), pp. 3219-3226, 2002.
- [49] Al-Anber, Z.A.& Matouq, M.A.D., Batch adsorption of cadmium ions from aqueous solution by means of olive cake. *Journal of hazardous materials*, 151(1), pp. 194-201, 2008.
- [50] Azizian, S., Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of colloid and Interface Science*, 276(1), pp. 47-52, 2004.
- [51] Findon, A., McKay, G. & Blair, H.S., Transport studies for the sorption of copper ions by chitosan. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 28(1), pp. 173-185, 1993.
- [52] Hasan, M., Ahmad, A. & Hameed, B., Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads. *Chemical Engineering Journal*, 136(2), pp. 164-172, 2008.
- [53] Dubinin, M.M., Zaverina, E. & Radushkevich, L., Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 21(13511362.38)1947.
- [54] Dada, A., Olalekan, A., Olatunya, A. & Dada, O., Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk. *Journal of Applied Chemistry*, 3(1), pp. 38-45, 2012.

- [55] Özcan, A., Özcan, A.S., Tunali, S., Akar, T. & Kiran, I., Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*. *Journal of Hazardous Materials*, 124(1), pp. 200-208, 2005.
- [56] Ünlü, N. & Ersoz, M., Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), pp. 272-280, 2006.
- [57] Giles, C., MacEwan, T., Nakhwa, S. & Smith, D., 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 3973-3993, 1960.
- [58] Rytwo, G. & Ruiz-Hitzky, E., Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 71(3), pp. 751-759, 2003.
- [59] Belaid, K.D. & Kacha, S., Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 24(2), pp. 131-144, 2011.
- [60] Leyva-Ramos, R., Rangel-Mendez, J., Mendoza-Barron, J., Fuentes-Rubio, L. & Guerrero-Coronado, R., Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution onto activated carbon. *Water Science and Technology*, 35(7), pp. 205-211, 1997.
- [61] Guibal, E., Dambies, L., Milot, C. & Roussy, J., Influence of polymer structural parameters and experimental conditions on metal anion sorption by chitosan. *Polymer international*, 48(8), pp. 671-680, 1999.
- [62] Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. & Vermeulen, T., Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2), pp. 212-223, 1966.
- [63] Heidari, A., Younesi, H. & Mehraban, Z., Removal of Ni (II), Cd (II), and Pb (II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica. *Chemical Engineering Journal*, 153(1), pp. 70-79, 2009.

- [64] Xue, X.& Li, F., Removal of Cu (II) from aqueous solution by adsorption onto functionalized SBA-16 mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116(1), pp. 116-122, 2008.
- [65] Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A.P. & Namieśnik, J., Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb 2+, Cu 2+, Ni 2+, and Cd 2+) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304(1), pp. 21-28, 2006.
- [66] Gosset, T., Trancart, J.-L. & Thévenot, D.R., Batch metal removal by peat. *Kinetics and thermodynamics. Water Research*, 20(1), pp. 21-26, 1986.
- [67] Harja, M., Buema, G., Sutiman, D. & Cretescu, I., Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using low-cost sorbents obtained from ash. *Chemical Papers*, 67(5), pp. 497-508, 2013.
- [68] Lee, S.& Davis, A.P., Removal of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by seafood processing waste sludge. *Water Research*, 35(2), pp. 534-540, 2001.
- [69] Gupta, S.S.& Bhattacharyya, K.G., Immobilization of Pb (II), Cd (II) and Ni (II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of environmental management*, 87(1), pp. 46-58, 2008.
- [70] Bhattacharyya, K.G.& Gupta, S.S., Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Advances in colloid and interface science*, 140(2), pp. 114-131, 2008.
- [71] Şölener, M., Tunalı, S., Özcan, A.S., Özcan, A. & Gedikbey, T., Adsorption characteristics of lead (II) ions onto the clay/poly (methoxyethyl) acrylamide (PMEA) composite from aqueous solutions. *Desalination*, 223(1), pp. 308-322, 2008.
- [72] Tirtom, V.N., Dinçer, A., Becerik, S., Aydemir, T. & Çelik, A., Comparative adsorption of Ni (II) and Cd (II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan–clay composite beads in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 197, pp. 379-386, 2012.
- [73] Lakhdhar, I., Mangin, P. & Chabot, B., Copper (II) ions adsorption from aqueous solutions using electrospun chitosan/peo nanofibres: effects of process variables and process optimization. *Journal of Water Process Engineering*, 7, pp. 295-305, 2015.

- [74] Shen, J.& Duvnjak, Z., Effects of temperature and pH on adsorption isotherms for cupric and cadmium ions in their single and binary solutions using corncob particles as adsorbent. *Separation science and technology*, 39(13), pp. 3023-3041, 2004.
- [75] Justi, K.C., Fávere, V.T., Laranjeira, M.C., Neves, A. & Peralta, R.A., Kinetics and equilibrium adsorption of Cu (II), Cd (II), and Ni (II) ions by chitosan functionalized with 2 [-bis-(pyridylmethyl) aminomethyl]-4-methyl-6-formylphenol. *Journal of colloid and interface science*, 291(2), pp. 369-374, 2005.
- [76] Vold, I.M., Vårum, K.M., Guibal, E. & Smidsrød, O., Binding of ions to chitosan—selectivity studies. *Carbohydrate Polymers*, 54(4), pp. 471-477, 2003.
- [77] Bueno, B., Torem, M., Molina, F. & De Mesquita, L., Biosorption of lead (II), chromium (III) and copper (II) by *R. opacus*: equilibrium and kinetic studies. *Minerals Engineering*, 21(1), pp. 65-75, 2008.
- [78] Uslu, G.& Tanyol, M., Equilibrium and thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead (II) and copper (II) ions onto *Pseudomonas putida*: effect of temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1), pp. 87-93, 2006.
- [79] Arief, V.O., Trilestari, K., Sunarso, J., Indraswati, N. & Ismadji, S., Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism studies. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 36(12), pp. 937-962, 2008.
- [80] Horzum, N., Boyacı, E., Eroglu, A.E., Shahwan, T. & Demir, M.M., Sorption efficiency of chitosan nanofibers toward metal ions at low concentrations. *Biomacromolecules*, 11(12), pp. 3301-3308, 2010.
- [81] Demirbas, A., Pehlivan, E., Gode, F., Altun, T. & Arslan, G., Adsorption of Cu (II), Zn (II), Ni (II), Pb (II), and Cd (II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 282(1), pp. 20-25, 2005.
- [82] Kotz, J.C.& Treichel Jr, P.M., *Chimie générale*, De Boeck Supérieur: 2006.
- [83] Karlin, K.D., *Progress in inorganic chemistry*, John Wiley & Sons: 2011.

- [84] Yersin, H., Transition metal and rare earth compounds III: excited states, transitions, interactions, Springer Science & Business Media: 2004.
- [85] Martell, A.E.& Hancock, R.D., Metal complexes in aqueous solutions, Springer Science & Business Media: 2013.
- [86] Justi, K.C., Laranjeira, M.C., Neves, A., Mangrich, A.S. & Fávere, V.T., Chitosan functionalized with 2 [-bis-(pyridylmethyl) aminomethyl] 4-methyl-6-formyl-phenol: equilibrium and kinetics of copper (II) adsorption. *Polymer*, 45(18), pp. 6285-6290, 2004.
- [87] Dambies, L., Guimon, C., Yiacoumi, S. & Guibal, E., Characterization of metal ion interactions with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and Engineering Aspects*, 177(2), pp. 203-214, 2001.
- [88] Shi, Y., Belosinschi, D., Brouillette, F., Belfkira, A. & Chabot, B., Phosphorylation of Kraft fibers with phosphate esters. *Carbohydrate polymers*, 106, pp. 121-127, 2014.
- [89] Salvi, A.M., Langerame, F., Macchia, A., Sammartino, M.P. & Tabasso, M.L., XPS characterization of (copper-based) coloured stains formed on limestone surfaces of outdoor Roman monuments. *Chem. Cent. J*, 6(suppl 2), pp. 510, 2012.
- [90] Sidik, R.A.& Anderson, A.B., Density functional theory study of O 2 electroreduction when bonded to a Pt dual site. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 528(1), pp. 69-76, 2002.
- [91] Cano, E., Torres, C. & Bastidas, J., An XPS study of copper corrosion originated by formic acid vapour at 40 % and 80 % relative humidity. *Materials and Corrosion*, 52(9), pp. 667, 2001.
- [92] Crini, G.& Badot, P.-M., *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. 2007, Presses Univ. Franche-Comté.
- [93] Rupper, P., Gaan, S., Salimova, V. & Heuberger, M., Characterization of chars obtained from cellulose treated with phosphoramidate flame retardants. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87(1), pp. 93-98, 2010.

- [94] Sannigrahi, P.& Ingall, E., Polyphosphates as a source of enhanced P fluxes in marine sediments overlain by anoxic waters: evidence from ^{31}P NMR. *Geochem. Trans.*, 6(3), pp. 52-59, 2005.
- [95] Kim, C., Jeong, H. & Kim, E., NEXAFS and XPS characterization of molecular oxygen adsorbed on Ni (100) at 80 K. *Surface science*, 459(1), pp. L457-L461, 2000.
- [96] Jansen, R.& Van Bekkum, H., XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon. *Carbon*, 33(8), pp. 1021-1027, 1995.

Chapitre 9 - Conclusions

Cette thèse portait sur le développement d'un adsorbant à faible coût, simple et efficace pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées de l'industrie papetière dans le but de diminuer davantage sa charge polluante et de recirculer une partie de l'eau traitée afin de réduire la demande en eau fraîche requise pour la fabrication du papier. Les objectifs principaux de cette thèse consistaient à fabriquer tout d'abord un adsorbant adéquat pour l'élimination de ces contaminants, puis à évaluer et optimiser, leurs performances d'adsorption. D'une manière générale, les critères essentiels pour évaluer les performances d'un adsorbant se sont révélés être :

- Sa cinétique d'adsorption
- Sa capacité d'adsorption à l'équilibre
- Ses propriétés de sélectivité
- Sa possibilité de régénération

Dans ce travail, nous avons réussi, en premier lieu, à produire des nanofibres à base de « chitosane » par une technique d'électrofilage et à examiner les différentes propriétés physicochimiques et les propriétés de surface de ces membranes nano fibreuses à l'aide des techniques de caractérisation telles que MEB, BET, XPS, potentiel zêta et demande de charge cationique.

En deuxième lieu, nous avons évalué les performances d'adsorption de l'adsorbant vis-à-vis quelques métaux lourds, notamment le cuivre, le nickel et le cadmium. Dans cette étape, nous avons mené une étude de la cinétique, d'équilibre et de la thermodynamique d'adsorption. De même, la sélectivité des nanofibres adsorbantes et la possibilité de leur régénération ont été examinées.

Par la suite, nous avons optimisé les conditions opératoires d'adsorption des ions de cuivre et de nickel. Pour ce faire, un plan composite à faces centrées de surface de réponse a été adopté afin d'étudier l'effet des principaux paramètres expérimentaux ainsi que leurs interactions sur la capacité d'adsorption (réponse désirée).

Dans une dernière étape et après avoir évalué le pouvoir adsorbant des nanofibres dans des solutions synthétiques, on a effectué des tests d'adsorption sur un effluent industriel réel.

Les différentes analyses et interprétations des résultats nous ont permis d'établir les conclusions suivantes :

1- Les résultats de MEB, BET ont montré que des nanofibres de chitosane continues, uniformes et poreuses ont été obtenues, en présence d'un copolymère « oxyde de polyéthylène » sous les conditions d'électrofilage suivantes :

- Voltage: 25 kV
- Débit d'alimentation: 0.4 mL h^{-1}
- Distance entre l'aiguille et le collecteur: 10 cm
- Type de collecteur: cylindrique
- Vitesse de collecteur: 1500 rpm
- Température ambiante

2- Les résultats de MEB, effectués pour les trois différents rapports de masse Cs-PEO (50 : 50; 70 : 30 et 90 : 30), ont montré que l'augmentation de la teneur de chitosane dans la solution à électrofiler, réduit le diamètre moyen final des nanofibres de 187.77 nm pour le mélange à 50 : 50 à 95.50 nm pour le mélange à 90 : 10. Cette réduction résulte en une surface spécifique plus élevée et par conséquent plus de groupements actifs à la surface ce qui affecte éventuellement l'adsorption.

Ces constatations ont été confirmées par l'étude de la cinétique d'adsorption effectuée pour les trois rapports de masse. Les résultats ont clairement révélé que la vitesse initiale d'adsorption est plus rapide pour le ratio Cs-PEO : 90 : 10 relativement aux autres ratios où la teneur de chitosane dans le mélange est moindre.

Cependant, cette réduction de diamètre a été accompagnée d'une augmentation du nombre de perles dans leur microstructure (absence de ces défauts pour le ratio 50 : 50).

3- Les analyses de la demande de charge cationique des nanofibres Cs-PEO ont confirmé que le chitosane est un polymère naturellement chargé positivement alors que la plupart des polymères existants dans la nature ont un caractère anionique.

De même, les résultats de ces analyses ont révélé qu'une partie des groupements NH_3^+ persistent même après le lavage des nanofibres. Ces observations sont supportées par les analyses XPS qui confirment la coexistence des deux types de groupements actifs sur la surface des nanofibres Cs-PEO : les groupements amines (NH_2) et les groupements amines protonés (NH_3^+).

Ces constatations ont révélé une propriété intéressante de nos nanofibres Cs-PEO produites. En effet, ces nanofibres ont un potentiel d'éliminer à la fois les métaux cationiques (par chélation grâce aux groupements NH_2) ainsi que les espèces anioniques (par interaction électrostatique grâce aux groupements NH_3^+), et ce, pour le même pH 5.5.

4-L'analyse du potentiel zêta a montré que les nanofibres obtenues ont une faible valeur de Pz ce qui implique que les espèces anioniques adsorbées se concentrent principalement dans la couche fixe de l'adsorbant.

5- L'étude de la cinétique d'adsorption effectuée sur les ions de cuivre, nickel et cadmium a confirmé le potentiel adsorbant de nos nanofibres.

Ce pouvoir adsorbant s'est avéré plus élevé pour les ions de cuivre que le nickel et le cadmium. Les quantités maximales adsorbées déterminées pour Cu (II), Ni (II), Cd (II) après 3 heures d'agitation sont 166,70, 91,74 et 83,33 mg / g, respectivement, dans des conditions ambiantes.

6- L'application des modèles cinétiques et des isothermes d'adsorption révèle un comportement différent des nanofibres vis-à-vis trois ions métalliques étudiés.

Dans le cas des ions de cuivre et de nickel, leur adsorption sur la surface des nanofibres est plutôt de type monocouche chimique par partage des paires d'électrons, alors que dans le cas des ions de cadmium, l'étape limitante de leur adsorption est la diffusion

intraparticulaire. L'adsorption est plutôt de type multicouche avec une épaisseur indéfinie.

Ces conclusions ont été confirmées par les analyses XPS pour les nanofibres après adsorption et par l'étude thermodynamique de l'adsorption (calcul de l'énergie moyenne libre d'adsorption et les différents paramètres thermodynamiques).

Les résultats de l'équilibre et de la thermodynamique d'adsorption confirment la nature endothermique de l'adsorption dans le cas des ions Cu (II) et Ni (II) et sa nature exothermique dans le cas les ions Cd (II).

7- L'étude de la sélectivité des membranes électrofilées Cs-PEO a été réalisée à l'aide d'une solution synthétique composée des trois cations (cuivre, nickel et cadmium) ainsi que sur un véritable rejet industriel. Les résultats ont montré que les nanofibres sont sélectives. L'ordre de sélectivité obtenu dans chaque cas est :

Cas de solution synthétique : Cu (II) > Ni (II) > Cd (II)

Cas du rejet industriel : Cu (II) $\approx$ Fe (II) > Mn (II) > Cr (VI) > Ni (II) > Co (II)

8- La régénération de notre adsorbant est possible par plusieurs cycles adsorption-désorption en utilisant l'EDTA comme un agent chélatant. Les nanofibres de chitosane électrofilées ont démontré une bonne performance après 6 cycles d'adsorption-désorption, sans perte significative de leur efficacité d'adsorption.

9- Les analyses d'optimisation des conditions opératoires indiquent que la capacité d'adsorption des ions de cuivre et de nickel augmente significativement et d'une manière proportionnelle avec la quantité de nanofibres ajoutée et la température de la solution. Par contre, elle est inversement proportionnelle à la concentration initiale du métal.

Les résultats de réponse de surface, dans le cas du cuivre, ont montré qu'un maximum d'adsorption de ≈ 95 % est obtenu avec 75 mg de nanofibres, une concentration initiale de 100 ppm à une température de 56 °C et pH 5,5.

La même tendance a été observée dans le cas des ions de nickel. Un maximum d'adsorption de 64 % a été obtenu sous les conditions opératoires suivantes :

pH 5,5

Quantité d'adsorption = 75 mg

Concentration initiale de Ni (II) = 100 ppm

Température = 75 °C

NaCl concentration = 1 M

En conclusion, les résultats de cette thèse serviront, dans une prochaine étape, à établir les paramètres importants pour la conception et l'élaboration des équipements de traitement tertiaire à l'échelle industrielle.

Afin de contribuer à la réalisation de cet objectif à long terme, les recommandations suivantes peuvent être considérées pour les travaux futurs :

- 1- Explorer l'efficacité d'adsorption des nanofibres produite dans cette étude, vis-à-vis d'autres types de contaminants (de nature organique et inorganique).
- 2- Étudier la possibilité d'améliorer davantage les performances d'adsorption de nos nanofibres, par modification chimique (greffage des groupements adsorbants, réticulation du chitosane...) ou en effectuant des mélanges de chitosane avec d'autres polymères, selon les contaminants visés.
- 3- Tester et évaluer l'efficacité d'adsorption des nanofibres de chitosane développées dans cette étude sur d'autres types d'effluents générés par d'autres industries polluantes, notamment l'industrie minière et l'industrie pharmaceutique.

En effet, une étude d'efficacité de nos nanofibres sur des contaminants pharmaceutiques est actuellement en cours, sous la direction du Dr André Lajeunesse et du Dr Bruno Chabot.

4- Concevoir un filtre macroporeux, tridimensionnel et multifonctionnel à partir de ces nanofibres électrofilées et évaluer ensuite, son efficacité, ses performances d'adsorption, ainsi que ses propriétés de perméabilité (débit, perte de charge).

Bibliographie

- [1] Gavrilesco, M., Teodosiu, C., Gavrilesco, D. & Lupu, L., Strategies and practices for sustainable use of water in industrial papermaking processes. *Engineering in Life Sciences*, **8(2)**, pp. 99-124, 2008.
- [2] Environment, N.R.T.o.t.& Economy, t., *Changing Currents: Water sustainability and the future of Canada's natural resource sectors*, National Round Table: 2010.
- [3] Abraham, J., Wrona, F.J., McDonald, R.S., Bielak, A.T., Brannen, L., Goodison, B., Lawrence, J., McIver, D., Mortsch, L. & O'Neill, D., Menaces pour la disponibilité de l'eau au Canada.
- [4] Cameron, M., *Industrial water use 2011*, S. canada, Editor. 2014, Statistic canada, minister of industry. p. 9.
- [5] Canada, *Cap sur l'eau: L'utilisation durable de l'eau par les secteurs des ressources naturelles du Canada*. 2011, Table ronde nationale sur l'environnement et l'économie (TRNEE).
- [6] Pineault, S., *Bilan annuel de conformité environnementale 2012 - secteur des pâtes et papiers* d.l.E. Ministère du Développement durable, de la Faune et des Parcs, Editor. 2012, Gouvernement du Québec.
- [7] Binyon, H.C.a.S., *Cost effective effluent treatment in paper and board mills*. 1999, Environmental Technology best practice Programme, Guide GG156: UK.
- [8] Geller, A.& Gottsching, L., Closing water systems completely in the federal republic of Germany. *Tappi Journal*, **65(9)**, pp. 97-101, 1982.
- [9] Djiré, D., *Fermeture de circuits d'eau dans une usine de désencrage*. 2001, Université du Québec à Trois-Rivières.

- [10] Bourgogne, G.& Laine, J.E., A review of the effects of reduced water consumption on the wet end of the paper machine and the quality of paper. *Paperi ja puu*, **83(3)**, pp. 190-203, 2001.
- [11] Beaulieu, G. *Gestion des métaux pour un blanchiment optimal*. 2011 [cited 2016 29/08/2016]; Available from: <http://www.lemaitrepapetier.ca/index.php/usines-et-technologies/optimisation/447-gestion-des-metaux-pour-un-blanchiment-optimal.pdf>.
- [12] Mercier, G., *Disponibilité des métaux dans les sols et prévision du rendement d'enlèvement par des techniques minéralurgiques*. 2000.
- [13] Babel, S.& Kurniawan, T.A., Cr (VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere*, **54(7)**, pp. 951-967, 2004.
- [14] Eccles, H., Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process? *Trends in biotechnology*, **17(12)**, pp. 462-465, 1999.
- [15] Barakat, M., New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, **4(4)**, pp. 361-377, 2011.
- [16] Lenntech, K., Water treatment and air purification. *Published by Rotter Dam Seweg, Netherlands*, 2004.
- [17] Hawkes, S.J., What is a "heavy metal"? *J. Chem. Educ*, **74(11)**, pp. 1374, 1997.
- [18] Zhou, Y.-F.& Haynes, R.J., Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **40(11)**, pp. 909-977, 2010.
- [19] Jackson, T., *The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements*, in *Environmental interactions of clays*. 1998, Springer. p. 93-205.

- [20] Li, N.& Bai, R., Copper adsorption on chitosan–cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. *Separation and purification technology*, **42(3)**, pp. 237-247, 2005.
- [21] Crini, G., Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in polymer science*, **30(1)**, pp. 38-70, 2005.
- [22] Babel, S.& Kurniawan, T.A., Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, **97(1)**, pp. 219-243, 2003.
- [23] Engineers, J.M.M.C., *Water treatment principles and design*, Wiley: 1985.
- [24] Gavrilescu, M., Removal of heavy metals from the environment by biosorption. *Engineering in Life Sciences*, **4(3)**, pp. 219-232, 2004.
- [25] Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y. & Le Cloirec, P., Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environmental science & technology*, **36(9)**, pp. 2067-2073, 2002.
- [26] Kurniawan, T.A., Chan, G.Y., Lo, W.-H. & Babel, S., Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical engineering journal*, **118(1)**, pp. 83-98, 2006.
- [27] Mohammadi, T., Moheb, A., Sadrzadeh, M. & Razmi, A., Modeling of metal ion removal from wastewater by electrodialysis. *Separation and Purification Technology*, **41(1)**, pp. 73-82, 2005.
- [28] Barakat, M., Chen, Y. & Huang, C., Removal of toxic cyanide and Cu (II) Ions from water by illuminated TiO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **53(1)**, pp. 13-20, 2004.
- [29] Kajitvichyanukul, P., Ananpattarachai, J. & Pongpom, S., Sol–gel preparation and properties study of TiO₂ thin film for photocatalytic reduction of chromium

- (VI) in photocatalysis process. *Science and Technology of Advanced Materials*, **6(3)**, pp. 352-358, 2005.
- [30] Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G. & Blais, J.-F., Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, **22(4)**, pp. 535-564, 2009.
- [31] Choudhary, A.K., Kumar, S. & Sharma, C., Constructed wetlands: an option for pulp and paper mill wastewater treatment. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, **10(10)**, pp. 3023-3037, 2011.
- [32] Scott, J., Palmer, S. & Ingham, J. *Decontamination of liquid streams containing cadmium by biomass adsorption*. in *Journal of Chemical Engineering Symposium*. 1986.
- [33] Veglio, F. & Beolchini, F., Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, **44(3)**, pp. 301-316, 1997.
- [34] Flores, V., Sutter, F. & Cabassud, C., Élimination de métaux par adsorption en réacteur à membranes à lit mobile de particules et en réacteur lit fixe continu- Approche cinétique. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, **11(2)**, pp. 225-240, 1998.
- [35] Robens, E., Rouquerol, F., Rouquerol, J. & Sing, K., *Adsorption by powders and porous solids*. 1999, Academic Press, London, UK.
- [36] Ruthven, D.M., *Principles of adsorption and adsorption processes*, John Wiley & Sons: 1984.
- [37] Faust, S.D. & Aly, O.M., *Adsorption processes for water treatment*, Elsevier: 2013.
- [38] Sposito, G., *The surface chemistry of soils*. 1984.

- [39] Crini, G.& Badot, P.-M., *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. 2007, Presses Univ. Franche-Comté.
- [40] Crini, G.& Badot, P.-M., Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Progress in polymer science*, **33(4)**, pp. 399-447, 2008.
- [41] Sterritt, R.& Lester, J., Heavy metal immobilization by bacterial extracellular polymers. *Immobilisation of ions by biosorption*, pp. 121-134, 1986.
- [42] Crini, G.& Badot, P.-M., *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*, Presses Univ. Franche-Comté: 2007.
- [43] Lowell, S.& Shields, J.E., *Powder surface area and porosity*, Springer Science & Business Media: 2013.
- [44] Richards, J., *Control of Gaseous Emissions: Student Manual: APTI Course 415*, North Carolina State University: 1995.
- [45] Ho, Y., Ng, J. & McKay, G., Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation & Purification Reviews*, **29(2)**, pp. 189-232, 2000.
- [46] Lagergren, S., *Zur theorie der sogenannten absorption gelöster stoffe*, PA Norstedt & söner: 1898.
- [47] Ho, Y.-S.& McKay, G., Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*, **76(2)**, pp. 183-191, 1998.
- [48] Weber, W.J.& Morris, J.C., Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, **89(2)**, pp. 31-60, 1963.

- [49] Wan Ngah, W.& Liang, K., Adsorption of gold (III) ions onto chitosan and N-carboxymethyl chitosan: equilibrium studies. *Industrial & engineering chemistry research*, **38(4)**, pp. 1411-1414, 1999.
- [50] Gerente, C., McKay, G., Andres, Y. & Le Cloirec, P., Interactions of natural aminated polymers with different species of arsenic at low concentrations: Application in water treatment. *Adsorption*, **11(1)**, pp. 859-863, 2005.
- [51] Wu, F.-C., Tseng, R.-L. & Juang, R.-S., Comparative adsorption of metal and dye on flake-and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes. *Journal of hazardous materials*, **73(1)**, pp. 63-75, 2000.
- [52] Ngah, W.W., Kamari, A. & Koay, Y., Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, **34(3)**, pp. 155-161, 2004.
- [53] Sağ, Y.& Aktay, Y., Kinetic studies on sorption of Cr (VI) and Cu (II) ions by chitin, chitosan and Rhizopus arrhizus. *Biochemical Engineering Journal*, **12(2)**, pp. 143-153, 2002.
- [54] Aliabadi, M., Irani, M., Ismaeili, J., Piri, H. & Parnian, M.J., Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution. *Chemical engineering journal*, **220**, pp. 237-243, 2013.
- [55] Pan, X., Wang, J. & Zhang, D., Sorption of cobalt to bone char: kinetics, competitive sorption and mechanism. *Desalination*, **249(2)**, pp. 609-614, 2009.
- [56] Vijaya, Y., Popuri, S.R., Boddu, V.M. & Krishnaiah, A., Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption. *Carbohydrate polymers*, **72(2)**, pp. 261-271, 2008.
- [57] Ngah, W.W.& Fatinathan, S., Adsorption characterization of Pb (II) and Cu (II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: kinetic, equilibrium and

thermodynamic studies. *Journal of environmental management*, **91(4)**, pp. 958-969, 2010.

- [58] Gerente, C., Lee, V., Cloirec, P.L. & McKay, G., Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption—mechanisms and models review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **37(1)**, pp. 41-127, 2007.
- [59] Ho, Y.& McKay, G., The sorption of lead (II) ions on peat. *Water research*, **33(2)**, pp. 578-584, 1999.
- [60] Ho, Y.-S.& McKay, G., Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, **34(5)**, pp. 451-465, 1999.
- [61] Travis, C.& Etnier, E.L., A survey of sorption relationships for reactive solutes in soil. *Journal of Environmental Quality*, **10(1)**, pp. 8-17, 1981.
- [62] Ugurlu, M., Gurses, A., Yalcin, M. & Dogar, C., Removal of phenolic and lignin compounds from bleached kraft mill effluent by fly ash and sepiolite. *Adsorption*, **11(1)**, pp. 87-97, 2005.
- [63] Noll, K.E., *Adsorption technology for air and water pollution control*, CRC Press: 1991.
- [64] Al Mardini, F.& Legube, B., Effect of the adsorbate (Bromacil) equilibrium concentration in water on its adsorption on powdered activated carbon. Part 3: Competition with natural organic matter. *Journal of hazardous materials*, **182(1)**, pp. 10-17, 2010.
- [65] Benavente, M., Adsorption of metallic ions onto chitosan: equilibrium and kinetic studies. 2008.
- [66] Mckay, G.& Allen, S.J., Surface mass transfer processes using peat as an adsorbent for dyestuffs. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **58(4)**, pp. 521-526, 1980.

- [67] Wu, F.-C., Tseng, R.-L. & Juang, R.-S., Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, **153**(1), pp. 1-8, 2009.
- [68] Crini, G., Martel, B. & Torri, G., Adsorption of CI Basic Blue 9 on chitosan-based materials. *International Journal of Environment and Pollution*, **34**(1-4), pp. 451-465, 2008.
- [69] Crini, G., Gimbert, F., Robert, C., Martel, B., Adam, O., Morin-Crini, N., De Giorgi, F. & Badot, P.-M., The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies. *Journal of Hazardous Materials*, **153**(1), pp. 96-106, 2008.
- [70] Gibbs, G., Tobin, J.M. & Guibal, E., Sorption of Acid Green 25 on chitosan: Influence of experimental parameters on uptake kinetics and sorption isotherms. *Journal of Applied Polymer Science*, **90**(4), pp. 1073-1080, 2003.
- [71] Chatterjee, S., Chatterjee, S., Chatterjee, B.P., Das, A.R. & Guha, A.K., Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads. *Journal of colloid and interface science*, **288**(1), pp. 30-35, 2005.
- [72] Hu, X.-j., Wang, J.-s., Liu, Y.-g., Li, X., Zeng, G.-m., Bao, Z.-l., Zeng, X.-x., Chen, A.-w. & Long, F., Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: isotherms, kinetics and thermodynamics. *Journal of hazardous materials*, **185**(1), pp. 306-314, 2011.
- [73] Edeline, F., L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eau. *Ed. Cebedoc Sprl, Liège*, 1998.
- [74] Giles, C.H., Smith, D. & Huitson, A., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, **47**(3), pp. 755-765, 1974.

- [75] Giles, C.H., D'Silva, A.P. & Easton, I.A., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **47(3)**, pp. 766-778, 1974.
- [76] Tóth, J., Thermodynamical correctness of gas/solid adsorption isotherm equations. *Journal of colloid and interface science*, **163(2)**, pp. 299-302, 1994.
- [77] Laurent, J., *Modifications de la répartition d'espèces métalliques (Cd, Cu) induites par des prétraitements physique (ultrasons), chimique (ozone) et thermique au sein des procédés à boues activées*. 2009, Limoges.
- [78] Mazzotti, M., Equilibrium theory based design of simulated moving bed processes for a generalized Langmuir isotherm. *Journal of Chromatography A*, **1126(1)**, pp. 311-322, 2006.
- [79] Brady, D., Stoll, A. & Duncan, J., Biosorption of heavy metal cations by non-viable yeast biomass. *Environmental Technology*, **15(5)**, pp. 429-438, 1994.
- [80] Hinz, C., Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, **99(3)**, pp. 225-243, 2001.
- [81] Crist, R.H., Oberholser, K., McGarrity, J., Crist, D.R., Johnson, J.K. & Brittsan, J.M., Interaction of metals and protons with algae. 3. Marine algae, with emphasis on lead and aluminum. *Environmental science & technology*, **26(3)**, pp. 496-502, 1992.
- [82] Davis, T., Volesky, B. & Vieira, R., Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water research*, **34(17)**, pp. 4270-4278, 2000.
- [83] Levan, M.D. & Vermeulen, T., Binary Langmuir and Freundlich isotherms for ideal adsorbed solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, **85(22)**, pp. 3247-3250, 1981.

- [84] Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K. & Velan, M., Biosorption of cobalt (II) and nickel (II) by seaweeds: batch and column studies. *Separation and Purification Technology*, **44(1)**, pp. 53-59, 2005.
- [85] Coulson, J., *JF Richardson Chemical Engineering*. 1954, Pergamon Press, London.
- [86] Ngah, W.W., Ab Ghani, S. & Kamari, A., Adsorption behaviour of Fe (II) and Fe (III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. *Bioresource technology*, **96(4)**, pp. 443-450, 2005.
- [87] Sheindorf, C., Rebhun, M. & Sheintuch, M., A Freundlich-type multicomponent isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*, **79(1)**, pp. 136-142, 1981.
- [88] Sarkar, M., Sarkar, A. & Goswami, J., Mathematical modeling for the evaluation of zinc removal efficiency on clay sorbent. *Journal of hazardous materials*, **149(3)**, pp. 666-674, 2007.
- [89] Wilke, A., Optimierung der biosorptiven Schwermetallentfernung unter Verwendung von immobilisierter Algenbiomasse. 2001.
- [90] Igwe, J. & Abia, A., Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob. *Eclética Química*, **32(1)**, pp. 33-42, 2007.
- [91] Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y.-H., Indraswati, N. & Ismadji, S., Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, **162(2)**, pp. 616-645, 2009.
- [92] Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K. & Velan, M., Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresource technology*, **97(12)**, pp. 1411-1419, 2006.

- [93] Wang, X.-j., Xia, S.-q., Ling, C., Zhao, J.-F., Chovelon, J.-m. & NICOLE, J.-r., Biosorption of cadmium (II) and lead (II) ions from aqueous solutions onto dried activated sludge. *Journal of Environmental Sciences*, **18(5)**, pp. 840-844, 2006.
- [94] Cay, S., Uyanık, A. & Özaşık, A., Single and binary component adsorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using tea-industry waste. *Separation and Purification Technology*, **38(3)**, pp. 273-280, 2004.
- [95] Chang, M.-Y. & Juang, R.-S., Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, **278(1)**, pp. 18-25, 2004.
- [96] Boddu, V.M., Abburi, K., Randolph, A.J. & Smith, E.D., Removal of copper (II) and nickel (II) ions from aqueous solutions by a composite chitosan biosorbent. *Separation science and technology*, **43(6)**, pp. 1365-1381, 2008.
- [97] Chen, A.-H., Liu, S.-C., Chen, C.-Y. & Chen, C.-Y., Comparative adsorption of Cu (II), Zn (II), and Pb (II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. *Journal of Hazardous materials*, **154(1)**, pp. 184-191, 2008.
- [98] Ngah, W.W. & Fatinathan, S., Adsorption of Cu (II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads. *Chemical Engineering Journal*, **143(1)**, pp. 62-72, 2008.
- [99] Tran, H.V., Dai Tran, L. & Nguyen, T.N., Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb (II) and Ni (II) from aqueous solution. *Materials Science and Engineering: C*, **30(2)**, pp. 304-310, 2010.
- [100] Sun, X., Peng, B., Ji, Y., Chen, J. & Li, D., Chitosan (chitin)/cellulose composite biosorbents prepared using ionic liquid for heavy metal ions adsorption. *AIChE journal*, **55(8)**, pp. 2062-2069, 2009.

- [101] Baral, S., Das, S., Rath, P., Roy Chaudhury, G. & Swamy, Y., Removal of Cr (VI) from aqueous solution using waste weed, *Salvinia cucullata*. *Chemistry and Ecology*, **23(2)**, pp. 105-117, 2007.
- [102] Schmuhl, R., Krieg, H. & Keizer, K., Adsorption of Cu (II) and Cr (VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies. *Water Sa*, **27(1)**, pp. 1-8, 2001.
- [103] Zhang, G., Qu, R., Sun, C., Ji, C., Chen, H., Wang, C. & Niu, Y., Adsorption for metal ions of chitosan coated cotton fiber. *Journal of applied polymer science*, **110(4)**, pp. 2321-2327, 2008.
- [104] Uzun, I. & Güzel, F., Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solution by activated carbon and comparison of percent adsorption results of activated carbon with those of some other adsorbents. *Turkish Journal of Chemistry*, **24(3)**, pp. 291-298, 2000.
- [105] Ng, J., Cheung, W. & McKay, G., Equilibrium studies of the sorption of Cu (II) ions onto chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, **255(1)**, pp. 64-74, 2002.
- [106] Hon, D.N.S. & Tang, L.G., Chelation of chitosan derivatives with zinc ions. I. O, N-carboxymethyl chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, **77(10)**, pp. 2246-2253, 2000.
- [107] Rhazi, M., Desbrieres, J., Tolaimate, A., Rinaudo, M., Vottero, P. & Alagui, A., Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers. *Polymer*, **43(4)**, pp. 1267-1276, 2002.
- [108] Tang, L.G. & Hon, D.N.S., Chelation of chitosan derivatives with zinc ions. II. Association complexes of Zn²⁺ onto O, N-carboxymethyl chitosan. *Journal of applied polymer science*, **79(8)**, pp. 1476-1485, 2001.
- [109] Redlich, O. & Peterson, D.L., A useful adsorption isotherm. *Journal of Physical Chemistry*, **63(6)**, pp. 1024-1024, 1959.

- [110] Radushkevich, L., Potential theory of sorption and structure of carbons. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, **23(12)**, pp. 1410-1420, 1949.
- [111] Dubinin, M., Modern state of the theory of gas and vapour adsorption by microporous adsorbents. *Pure and Applied Chemistry*, **10(4)**, pp. 309-322, 1965.
- [112] Dubinin, M., The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chemical Reviews*, **60(2)**, pp. 235-241, 1960.
- [113] Kołodzyńska, D., The effects of the treatment conditions on metal ions removal in the presence of complexing agents of a new generation. *Desalination*, **263(1)**, pp. 159-169, 2010.
- [114] Gherbi, N., Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. *Mémoire de doctorat, Université de Constantine pp*, 2008.
- [115] Everett, D., Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, **31(4)**, pp. 577-638, 1972.
- [116] Soubeyrand, E., *Adsorption et séparation de gaz en mode dynamique sur des matériaux hybrides*. 2012, Aix-Marseille.
- [117] Li, X., Li, Y. & Ye, Z., Preparation of macroporous bead adsorbents based on poly (vinyl alcohol)/chitosan and their adsorption properties for heavy metals from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, **178**, pp. 60-68, 2011.
- [118] Arief, V.O., Trilestari, K., Sunarso, J., Indraswati, N. & Ismadji, S., Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism studies. *CLEAN–Soil, Air, Water*, **36(12)**, pp. 937-962, 2008.

- [119] Aliabadi, M., Irani, M., Ismaeili, J. & Najafzadeh, S., Design and evaluation of chitosan/hydroxyapatite composite nanofiber membrane for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **45(2)**, pp. 518-526, 2014.
- [120] Jou, D., Casas-Vázquez, J. & Lebon, G., *Extended irreversible thermodynamics*, in *Extended Irreversible Thermodynamics*. 1996, Springer. p. 41-74.
- [121] Tanger, J.C.& Helgeson, H.C., Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures; revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. *American Journal of Science*, **288(1)**, pp. 19-98, 1988.
- [122] Michaels, A.S., Simplified method of interpreting kinetic data in fixed-bed ion exchange. *Industrial & Engineering Chemistry*, **44(8)**, pp. 1922-1930, 1952.
- [123] Van't Hoff, J.H., *Etudes de dynamique chimique*, Muller: 1884.
- [124] Chabani, M., Amrane, A. & Bensmaili, A., Kinetics of nitrates adsorption on Amberlite IRA 400 resin. *Desalination*, **206(1)**, pp. 560-567, 2007.
- [125] Stumm, W.& Morgan, J.J., Chemical equilibria and rates in natural waters. *Aquatic chemistry*, pp. 1022, 1996.
- [126] Rosen, M.J.& Kunjappu, J.T., *Surfactants and interfacial phenomena*, John Wiley & Sons: 2012.
- [127] Wang, F., Chen, J. & Forsling, W., Modeling sorption of trace metals on natural sediments by surface complexation model. *Environmental science & technology*, **31(2)**, pp. 448-453, 1997.
- [128] Liese, A.& Hilterhaus, L., Evaluation of immobilized enzymes for industrial applications. *Chemical Society Reviews*, **42(15)**, pp. 6236-6249, 2013.

- [129] Sincero, A.P.& Sincero, G.A., *Physical-chemical treatment of water and wastewater*, CRC press: 2002.
- [130] Rowlands, W.N.& O'Brien, R.W., The dynamic mobility and dielectric response of kaolinite particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, **175(1)**, pp. 190-200, 1995.
- [131] Masschelein, W.J., *Unit processes in drinking water treatment*, in *Environmental science and pollution control series*. 1992, Marcel Dekker.
- [132] Linsen, B.G., Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts. 1970.
- [133] Gupta, V., Carrott, P., Ribeiro Carrott, M. & Suhas, Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment—a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **39(10)**, pp. 783-842, 2009.
- [134] Bansal, R.C., Donnet, J. & Stoeckli, F., Active carbon, 1988. *Nueva York: Marcel Dekker*.
- [135] Hassler, J.W., *Activated carbon*, Chemical Pub. Co.: 1951.
- [136] Carrott, P., Carrott, M.R., Mourao, P. & Lima, R., Preparation of activated carbons from cork by physical activation in carbon dioxide. *Adsorption Science & Technology*, **21(7)**, pp. 669-681, 2003.
- [137] Lillo-Ródenas, M., Marco-Lozar, J., Cazorla-Amorós, D. & Linares-Solano, A., Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, **80(1)**, pp. 166-174, 2007.
- [138] Jiuhui, Q., Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review. *Journal of Environmental Sciences*, **20(1)**, pp. 1-13, 2008.
- [139] Freeman, H.M., Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal. 1989.

- [140] Harris, D.K., Cahela, D.R. & Tatarchuk, B.J., Wet layup and sintering of metal-containing microfibrinous composites for chemical processing opportunities. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, **32(8)**, pp. 1117-1126, 2001.
- [141] Kesraoui-Ouki, S., Cheeseman, C.R. & Perry, R., Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals' effluents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **59(2)**, pp. 121-126, 1994.
- [142] Menon, V.& Komarneni, S., Porous adsorbents for vehicular natural gas storage: a review. *Journal of Porous Materials*, **5(1)**, pp. 43-58, 1998.
- [143] Adebajo, M.O., Frost, R.L., Klopogge, J.T., Carmody, O. & Kokot, S., Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties. *Journal of Porous materials*, **10(3)**, pp. 159-170, 2003.
- [144] Inglezakis, V.J.& Pouloupoulos, S.G., *Adsorption, ion exchange and catalysis*, Elsevier: 2006.
- [145] Sun, L.-M., Meunier, F. & Baron, G., Adsorption: Procédés et applications. *Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau*, **2(J2731)**2005.
- [146] LeVan, M.D., Carta, G. & Yon, C.M., Adsorption and ion exchange. *Energy*, **16**, pp. 17, 1997.
- [147] Ibrahim, K.& Khoury, H., Use of natural chabazite–phillipsite tuff in wastewater treatment from electroplating factories in Jordan. *Environmental geology*, **41(5)**, pp. 547-551, 2002.
- [148] Gupta, V.K.& Imran, A., Adsorbents for water treatment: development of low-cost alternatives to carbon. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science, 2004 Update Supplement*, **5**, pp. 1, 2004.

- [149] Pollard, S., Fowler, G., Sollars, C. & Perry, R., Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. *Science of the total environment*, **116(1-2)**, pp. 31-52, 1992.
- [150] Mohan, D.& Pittman, C.U., Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water. *Journal of hazardous materials*, **137(2)**, pp. 762-811, 2006.
- [151] Shukla, A., Zhang, Y.-H., Dubey, P., Margrave, J. & Shukla, S.S., The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials*, **95(1)**, pp. 137-152, 2002.
- [152] Rorrer, G.& Way, J., Chitosan beads to remove heavy metal from wastewater. *Dalwoo-ChitoSan (May 2002)*. (<ftp://dalwoo.com/chitosan/rorrer.html>), 2002.
- [153] Rinaudo, M., Chitin and chitosan: properties and applications. *Progress in polymer science*, **31(7)**, pp. 603-632, 2006.
- [154] Kumar, M.N.R., A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and functional polymers*, **46(1)**, pp. 1-27, 2000.
- [155] Ramírez, M., Rodríguez, A.T., Alfonso, L. & Peniche, C., Chitin and its derivatives as biopolymers with potential agricultural applications. *Biotechnología Aplicada*, **27(4)**, pp. 270-276, 2010.
- [156] Crini, G., Badot, P.-M. & Guibal, E., *Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application*, Presses Univ. Franche-Comté: 2009.
- [157] Kurita, K., Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans. *Marine Biotechnology*, **8(3)**, pp. 203-226, 2006.
- [158] Aiba, S.-i., Studies on chitosan: 3. Evidence for the presence of random and block copolymer structures in partially N-acetylated chitosans. *International journal of biological macromolecules*, **13(1)**, pp. 40-44, 1991.

- [159] Malafaya, P.B., Silva, G.A. & Reis, R.L., Natural-origin polymers as carriers and scaffolds for biomolecules and cell delivery in tissue engineering applications. *Advanced drug delivery reviews*, **59(4)**, pp. 207-233, 2007.
- [160] Hudson, S.M.& Jenkins, D.W., *Chitin and chitosan. Encyclopedia of polymer science and technology*. 2001, Wiley Interscience New York, NY.
- [161] Guibal, E., Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology*, **38(1)**, pp. 43-74, 2004.
- [162] Sorlier, P., Denuzière, A., Viton, C. & Domard, A., Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan. *Biomacromolecules*, **2(3)**, pp. 765-772, 2001.
- [163] Jaworska, M., Kula, K., Chassary, P. & Guibal, E., Influence of chitosan characteristics on polymer properties: II. Platinum sorption properties. *Polymer international*, **52(2)**, pp. 206-212, 2003.
- [164] Jaworska, M., Sakurai, K., Gaudon, P. & Guibal, E., Influence of chitosan characteristics on polymer properties. I: Crystallographic properties. *Polymer International*, **52(2)**, pp. 198-205, 2003.
- [165] Huei, C.R.& Hwa, H.-D., Effect of molecular weight of chitosan with the same degree of deacetylation on the thermal, mechanical, and permeability properties of the prepared membrane. *Carbohydrate polymers*, **29(4)**, pp. 353-358, 1996.
- [166] Tsaih, M.L.& Chen, R.H., Effect of molecular weight and urea on the conformation of chitosan molecules in dilute solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, **20(3)**, pp. 233-240, 1997.
- [167] Roberts, G.A., *Structure of chitin and chitosan*, in *Chitin Chemistry*. 1992, Springer. p. 1-53.
- [168] Kurita, K., Controlled functionalization of the polysaccharide chitin. *Progress in Polymer science*, **26(9)**, pp. 1921-1971, 2001.

- [169] Prashanth, K.H.& Tharanathan, R., Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential—an overview. *Trends in food science & technology*, **18(3)**, pp. 117-131, 2007.
- [170] Hsien, T.-Y.& Rorrer, G.L., Heterogeneous cross-linking of chitosan gel beads: kinetics, modeling, and influence on cadmium ion adsorption capacity. *Industrial & engineering chemistry research*, **36(9)**, pp. 3631-3638, 1997.
- [171] Ruiz, M., Sastre, A.M. & Guibal, E., Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan. *Reactive and functional polymers*, **45(3)**, pp. 155-173, 2000.
- [172] Monteiro, O.A.& Airoidi, C., Some studies of crosslinking chitosan–glutaraldehyde interaction in a homogeneous system. *International Journal of Biological Macromolecules*, **26(2)**, pp. 119-128, 1999.
- [173] Kurita, K., *Chemical modifications of chitin and chitosan*, in *Chitin in nature and technology*. 1986, Springer. p. 287-293.
- [174] Kurita, K., Koyama, Y. & Taniguchi, A., Studies on chitin. IX. Crosslinking of water-soluble chitin and evaluation of the products as adsorbents for cupric ion. *Journal of applied polymer science*, **31(5)**, pp. 1169-1176, 1986.
- [175] Juang, R.-S.& Ju, C.-Y., Kinetics of sorption of Cu (II)-ethylenediaminetetraacetic acid chelated anions on cross-linked, polyaminated chitosan beads. *Industrial & engineering chemistry research*, **37(8)**, pp. 3463-3469, 1998.
- [176] Kawamura, Y., Mitsuhashi, M., Tanibe, H. & Yoshida, H., Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin. *Industrial & engineering chemistry research*, **32(2)**, pp. 386-391, 1993.
- [177] Guibal, E., Sweeney, N.V.O., Vincent, T. & Tobin, J., Sulfur derivatives of chitosan for palladium sorption. *Reactive and Functional Polymers*, **50(2)**, pp. 149-163, 2002.

- [178] Ngah, W.W., Endud, C. & Mayanar, R., Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *Reactive and Functional Polymers*, **50(2)**, pp. 181-190, 2002.
- [179] Knaul, J.Z., Hudson, S.M. & Creber, K.A., Crosslinking of chitosan fibers with dialdehydes: Proposal of a new reaction mechanism. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **37(11)**, pp. 1079-1094, 1999.
- [180] Yoshida, H., Okamoto, A. & Kataoka, T., Adsorption of acid dye on cross-linked chitosan fibers: equilibria. *Chemical Engineering Science*, **48(12)**, pp. 2267-2272, 1993.
- [181] Krajewska, B., Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosan materials. *Separation and purification technology*, **41(3)**, pp. 305-312, 2005.
- [182] Ohkawa, K., Cha, D., Kim, H., Nishida, A. & Yamamoto, H., Electrospinning of chitosan. *Macromolecular Rapid Communications*, **25(18)**, pp. 1600-1605, 2004.
- [183] Ng, J., Cheung, W. & McKay, G., Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. *Chemosphere*, **52(6)**, pp. 1021-1030, 2003.
- [184] Qi, L. & Xu, Z., Lead sorption from aqueous solutions on chitosan nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **251(1)**, pp. 183-190, 2004.
- [185] Roberts, G.A., *Preparation of chitin and chitosan*, in *Chitin chemistry*. 1992, Springer. p. 54-84.
- [186] Jin, L. & Bai, R., Mechanisms of lead adsorption on chitosan/PVA hydrogel beads. *Langmuir*, **18(25)**, pp. 9765-9770, 2002.
- [187] Guibal, E., Milot, C. & Roussy, J., Influence of hydrolysis mechanisms on molybdate sorption isotherms using chitosan. *Separation Science and Technology*, **35(7)**, pp. 1021-1038, 2000.

- [188] Vold, I.M., Vårum, K.M., Guibal, E. & Smidsrød, O., Binding of ions to chitosan—selectivity studies. *Carbohydrate Polymers*, **54(4)**, pp. 471-477, 2003.
- [189] Inoue, K., Baba, Y. & Yoshizuka, K., Adsorption of Metal Ions on Chitosan and Crosslinked Copper (II)-Complexed Chitosan. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **66(10)**, pp. 2915-2921, 1993.
- [190] Randall, J., Randall, V., McDonald, G., Young, R. & Masri, M., Removal of trace quantities of nickel from solution. *Journal of Applied Polymer Science*, **23(3)**, pp. 727-732, 1979.
- [191] Peniche-Covas, C., Alvarez, L. & Argüelles-Monal, W., The adsorption of mercuric ions by chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, **46(7)**, pp. 1147-1150, 1992.
- [192] Navarro, R., Guzmán, J., Saucedo, I., Revilla, J. & Guibal, E., Recovery of metal ions by chitosan: sorption mechanisms and influence of metal speciation. *Macromolecular Bioscience*, **3(10)**, pp. 552-561, 2003.
- [193] Bride, M., MB Environmental chemistry of soils. *New York: Oxford University*, 1994.
- [194] Wang, X., Du, Y., Fan, L., Liu, H. & Hu, Y., Chitosan-metal complexes as antimicrobial agent: synthesis, characterization and structure-activity study. *Polymer Bulletin*, **55(1)**, pp. 105-113, 2005.
- [195] Muzzarelli, R.A. & Rocchetti, R., The use of chitosan columns for the removal of mercury from waters. *Journal of Chromatography A*, **96(1)**, pp. 115-121, 1974.
- [196] Kurita, K., Sannan, T. & Iwakura, Y., Studies on chitin. VI. Binding of metal cations. *Journal of Applied Polymer Science*, **23(2)**, pp. 511-515, 1979.
- [197] Guibal, E., Saucedo, I., Roussy, J. & Le Cloirec, P., Uptake of uranyl ions by new sorbing polymers: discussion of adsorption isotherms and pH effect. *Reactive polymers*, **23(2-3)**, pp. 147-156, 1994.

- [198] Jansson-Charrier, M., Guibal, E., Roussy, J., Delanghe, B. & Le Cloirec, P., Vanadium (IV) sorption by chitosan: kinetics and equilibrium. *Water Research*, **30(2)**, pp. 465-475, 1996.
- [199] Schmuhl, R., Krieg, H. & Keizer, K., Adsorption of Cu (II) and Cr (VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies. *Water Sa*, **27(1)**, pp. 1-8, 2004.
- [200] Swayampakula, K., Boddu, V.M., Nadavala, S.K. & Abburi, K., Competitive adsorption of Cu (II), Co (II) and Ni (II) from their binary and tertiary aqueous solutions using chitosan-coated perlite beads as biosorbent. *Journal of Hazardous Materials*, **170(2)**, pp. 680-689, 2009.
- [201] Ngah, W.W., Teong, L. & Hanafiah, M., Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, **83(4)**, pp. 1446-1456, 2011.
- [202] Juang, R.-S. & Shao, H.-J., Effect of pH on competitive adsorption of Cu (II), Ni (II), and Zn (II) from water onto chitosan beads. *Adsorption*, **8(1)**, pp. 71-78, 2002.
- [203] Varma, A., Deshpande, S. & Kennedy, J., Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydrate Polymers*, **55(1)**, pp. 77-93, 2004.
- [204] Schlick, S., Binding sites of copper²⁺ in chitin and chitosan. An electron spin resonance study. *Macromolecules*, **19(1)**, pp. 192-195, 1986.
- [205] Blair, H.S. & Ho, T.C., Studies in the adsorption and diffusion of ions in chitosan. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **31(1)**, pp. 6-10, 1981.
- [206] Focher, B., Massoli, A., Torri, G., Gervasini, A. & Morazzoni, F., High molecular weight chitosan 6-O-sulfate. Synthesis, ESR and NMR characterization. *Die Makromolekulare Chemie*, **187(11)**, pp. 2609-2620, 1986.
- [207] Ogawa, K., Oka, K. & Yui, T., X-ray study of chitosan-transition metal complexes. *Chemistry of materials*, **5(5)**, pp. 726-728, 1993.

- [208] Domard, A., pH and cd measurements on a fully deacetylated chitosan: application to Cu II—polymer interactions. *International journal of biological macromolecules*, **9(2)**, pp. 98-104, 1987.
- [209] Piron, E. & Domard, A., Interaction between chitosan and uranyl ions. Part 2. Mechanism of interaction. *International journal of biological macromolecules*, **22(1)**, pp. 33-40, 1998.
- [210] Nieto, J., Peniche-Covas, C. & Del Bosque, J., Preparation and characterization of a chitosan-Fe (III) complex. *Carbohydrate Polymers*, **18(3)**, pp. 221-224, 1992.
- [211] Inoue, K., Application of chitosan in separation and purification of metals. *Recent Advances in Marine Biotechnology*, **2**, pp. 63-97, 1998.
- [212] Guibal, E., Milot, C., Eterradosi, O., Gauffier, C. & Domard, A., Study of molybdate ion sorption on chitosan gel beads by different spectrometric analyses. *International journal of biological macromolecules*, **24(1)**, pp. 49-59, 1999.
- [213] Guibal, E., Milot, C. & Roussy, J., Molybdate sorption by cross-linked chitosan beads: dynamic studies. *Water environment research*, pp. 10-17, 1999.
- [214] Guzman, J., Saucedo, I., Navarro, R., Revilla, J. & Guibal, E., Vanadium interactions with chitosan: influence of polymer protonation and metal speciation. *Langmuir*, **18(5)**, pp. 1567-1573, 2002.
- [215] Bosinco, S., Guibal, E., Roussy, J. & Lecloirec, P., Adsorption of hexavalent chromium on chitosan beads: sorption isotherms and kinetics. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **19(1)**, pp. 277-291, 1998.
- [216] Dambies, L., Guimon, C., Yiacoumi, S. & Guibal, E., Characterization of metal ion interactions with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **177(2)**, pp. 203-214, 2001.

- [217] Baba, Y. & Hirakawa, H., Selective Adsorption of Palladium (II), Platinum (IV), and Mercury (II) on a New Chitosan Derivative Possessing Pyridyl Group. *Chemistry Letters*, **(10)**, pp. 1905-1908, 1992.
- [218] Arrascue, M.L., Garcia, H.M., HOMA, O. & GUIBAL, E., Gold sorption on chitosan derivatives. *Hydrometallurgy*, **71(1-2)**, pp. 191-200, 2003.
- [219] Guibal, E., Milot, C. & Tobin, J.M., Metal-anion sorption by chitosan beads: equilibrium and kinetic studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37(4)**, pp. 1454-1463, 1998.
- [220] Ruiz, M., Sastre, A. & Guibal, E., Osmium and iridium sorption on chitosan derivatives. *Solvent extraction and ion exchange*, **21(2)**, pp. 307-329, 2003.
- [221] Guibal, E., Larkin, A., Vincent, T. & Tobin, J.M., Chitosan sorbents for platinum sorption from dilute solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **38(10)**, pp. 4011-4022, 1999.
- [222] Arrascue, M.L., Garcia, H.M., Horna, O. & Guibal, E., Gold sorption on chitosan derivatives. *Hydrometallurgy*, **71(1)**, pp. 191-200, 2003.
- [223] Jha, I., Iyengar, L. & Rao, A.P., Removal of cadmium using chitosan. *Journal of Environmental Engineering*, **114(4)**, pp. 962-974, 1988.
- [224] Mckay, G., Blair, H.S. & Findon, A., Equilibrium studies for the sorption of metal-ions onto chitosan. *Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry*, **28(5)**, pp. 356-360, 1989.
- [225] Udaybhaskar, P., Iyengar, L. & Rao, A., Hexavalent chromium interaction with chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, **39(3)**, pp. 739-747, 1990.
- [226] Huang, C., Chung, Y.-C. & Liou, M.-R., Adsorption of Cu (II) and Ni (II) by pelletized biopolymer. *Journal of Hazardous Materials*, **45(2)**, pp. 265-277, 1996.

- [227] Ngah, W.& Isa, I., Comparison study of copper ion adsorption on chitosan, Dowex A-1, and Zerolit 225. *Journal of applied polymer science*, **67(6)**, pp. 1067-1070, 1998.
- [228] Barros, F.C., Sousa, F.W., Cavalcante, R.M., Carvalho, T.V., Dias, F.S., Queiroz, D.C., Vasconcellos, L.C. & Nascimento, R.F., Removal of Copper, Nickel and Zinc Ions from Aqueous Solution by Chitosan-8-Hydroxyquinoline Beads. *Clean–Soil, Air, Water*, **36(3)**, pp. 292-298, 2008.
- [229] Ghaee, A., Shariaty-Niassar, M., Barzin, J. & Zarghan, A., Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: equilibrium study. *Applied Surface Science*, **258(19)**, pp. 7732-7743, 2012.
- [230] Cahela, D.R.& Tatarchuk, B.J., Permeability of sintered microfibrinous composites for heterogeneous catalysis and other chemical processing opportunities. *Catalysis Today*, **69(1)**, pp. 33-39, 2001.
- [231] Kalluri, R.R., Cahela, D.R. & Tatarchuk, B.J., Microfibrinous entrapped small particle adsorbents for high efficiency heterogeneous contacting. *Separation and Purification Technology*, **62(2)**, pp. 304-316, 2008.
- [232] Yang, J., Zhan, S., Wang, N., Wang, X., Li, Y., Li, Y., Ma, W. & Yu, H., A mini review: Electrospun hierarchical nanofibers. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **31(6)**, pp. 760-769, 2010.
- [233] Greiner, A.& Wendorff, J.H., Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angewandte Chemie International Edition*, **46(30)**, pp. 5670-5703, 2007.
- [234] Reneker, D., Yarin, A., Zussman, E. & Xu, H., Electrospinning of nanofibers from polymer solutions and melts. *Advances in applied mechanics*, **41**, pp. 43-346, 2007.

- [235] Huang, Z.-M., Zhang, Y.-Z., Kotaki, M. & Ramakrishna, S., A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites science and technology*, **63(15)**, pp. 2223-2253, 2003.
- [236] Van de Witte, P., Dijkstra, P., Van den Berg, J. & Feijen, J., Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. *Journal of Membrane Science*, **117(1)**, pp. 1-31, 1996.
- [237] Chakarvarti, S.& Vetter, J., Template synthesis—a membrane based technology for generation of nano-/micro materials: a review. *Radiation measurements*, **29(2)**, pp. 149-159, 1998.
- [238] Teo, W.E.& Ramakrishna, S., A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology*, **17(14)**, pp. R89, 2006.
- [239] Pakravan, M., Heuzey, M.-C. & Ajji, A., Core-shell structured PEO-chitosan nanofibers by coaxial electrospinning. *Biomacromolecules*, **13(2)**, pp. 412-421, 2012.
- [240] Sangsanoh, P.& Supaphol, P., Stability improvement of electrospun chitosan nanofibrous membranes in neutral or weak basic aqueous solutions. *Biomacromolecules*, **7(10)**, pp. 2710-2714, 2006.
- [241] Anton, F., Process and apparatus for preparing artificial threads. 1934, *Google Patents*.
- [242] Doshi, J.& Reneker, D.H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. in Industry Applications Society Annual Meeting, 1993., *Conference Record of the 1993 IEEE*. 1993. IEEE.
- [243] Reneker, D.H., Yarin, A.L., Fong, H. & Koombhongse, S., Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. *Journal of Applied physics*, **87(9)**, pp. 4531-4547, 2000.

- [244] Shin, Y., Hohman, M., Brenner, M. & Rutledge, G., Electrospinning: A whipping fluid jet generates submicron polymer fibers. *Applied physics letters*, **78(8)**, pp. 1149-1151, 2001.
- [245] Shin, Y., Hohman, M., Brenner, M. & Rutledge, G., Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities. *Polymer*, **42(25)**, pp. 09955-09967, 2001.
- [246] Taylor, G. Disintegration of water drops in an electric field. in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1964. The Royal Society.
- [247] Frenot, A.& Chronakis, I.S., Polymer nanofibers assembled by electrospinning. *colloid & interface science*, **8(1)**, pp. 64-75, 2003.
- [248] George, J.H., Shaffer, M.M. & Stevens, M.M., Nanofibrous Materials for Tissue Engineering Investigating the Cellular Response to Multiwalled Carbon Nanotubes.
- [249] Gatford, J., Diagram showing fibre formation by electrospinning. A diagram of the electrospinning process showing the onset of instability. *The New Zealand Institute for Plant and Food Research Ltd*, 2008.
- [250] Baji, A., Mai, Y.-W., Wong, S.-C., Abtahi, M. & Chen, P., Electrospinning of polymer nanofibers: effects on oriented morphology, structures and tensile properties. *Composites science and technology*, **70(5)**, pp. 703-718, 2010.
- [251] Reneker, D.H.& Yarin, A.L., Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, **49(10)**, pp. 2387-2425, 2008.
- [252] Geng, X., Kwon, O.-H. & Jang, J., Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution. *Biomaterials*, **26(27)**, pp. 5427-5432, 2005.

- [253] Homayoni, H., Ravandi, S.A.H. & Valizadeh, M., Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization. *Carbohydrate polymers*, **77(3)**, pp. 656-661, 2009.
- [254] Desai, K., Kit, K., Li, J. & Zivanovic, S., Morphological and surface properties of electrospun chitosan nanofibers. *Biomacromolecules*, **9(3)**, pp. 1000-1006, 2008.
- [255] Li, L. & Hsieh, Y.-L., Chitosan bicomponent nanofibers and nanoporous fibers. *Carbohydrate research*, **341(3)**, pp. 374-381, 2006.
- [256] Min, B.-M., Lee, S.W., Lim, J.N., You, Y., Lee, T.S., Kang, P.H. & Park, W.H., Chitin and chitosan nanofibers: electrospinning of chitin and deacetylation of chitin nanofibers. *Polymer*, **45(21)**, pp. 7137-7142, 2004.
- [257] Ohkawa, K., Minato, K.-I., Kumagai, G., Hayashi, S. & Yamamoto, H., Chitosan nanofiber. *Biomacromolecules*, **7(11)**, pp. 3291-3294, 2006.
- [258] Elsabee, M.Z., Naguib, H.F. & Morsi, R.E., Chitosan based nanofibers, review. *Materials Science and Engineering: C*, **32(7)**, pp. 1711-1726, 2012.
- [259] Spasova, M., Manolova, N., Paneva, D. & Rashkov, I., Preparation of chitosan-containing nanofibres by electrospinning of chitosan/poly (ethylene oxide) blend solutions. *e-Polymers*, **4(1)**, pp. 624-635, 2004.
- [260] Bhattarai, N., Edmondson, D., Veiseh, O., Matsen, F.A. & Zhang, M., Electrospun chitosan-based nanofibers and their cellular compatibility. *Biomaterials*, **26(31)**, pp. 6176-6184, 2005.
- [261] Duan, B., Dong, C., Yuan, X. & Yao, K., Electrospinning of chitosan solutions in acetic acid with poly (ethylene oxide). *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, **15(6)**, pp. 797-811, 2004.
- [262] Cai, Z.-x., Mo, X.-m., Zhang, K.-h., Fan, L.-p., Yin, A.-l., He, C.-l. & Wang, H.-s., Fabrication of chitosan/silk fibroin composite nanofibers for wound-dressing

- applications. *International journal of molecular sciences*, **11(9)**, pp. 3529-3539, 2010.
- [263] Chen, Z., Mo, X. & Qing, F., Electrospinning of collagen–chitosan complex. *Materials Letters*, **61(16)**, pp. 3490-3494, 2007.
- [264] Torres-Giner, S., Ocio, M.J. & Lagaron, J.M., Novel antimicrobial ultrathin structures of zein/chitosan blends obtained by electrospinning. *Carbohydrate Polymers*, **77(2)**, pp. 261-266, 2009.
- [265] Pillai, C., Paul, W. & Sharma, C.P., Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in polymer science*, **34(7)**, pp. 641-678, 2009.
- [266] Mironov, A., Vikhoreva, G., Kil'deeva, N. & Uspenskii, S., Reasons for unstable viscous properties of chitosan solutions in acetic acid. *Polymer Science Series B*, **49(1-2)**, pp. 15-17, 2007.
- [267] Klossner, R.R., Queen, H.A., Coughlin, A.J. & Krause, W.E., Correlation of chitosan's rheological properties and its ability to electrospin. *Biomacromolecules*, **9(10)**, pp. 2947-2953, 2008.
- [268] Martinová, L. & Lubasová, D., Electrospun chitosan based nanofibers. *Research Journal of Textile and Apparel*, **12(2)**, pp. 72-79, 2008.
- [269] Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J., Harris, D. & Tan, N.B., The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, **42(1)**, pp. 261-272, 2001.
- [270] Liu, H. & Hsieh, Y.L., Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **40(18)**, pp. 2119-2129, 2002.

- [271] McKee, M.G., Wilkes, G.L., Colby, R.H. & Long, T.E., Correlations of solution rheology with electrospun fiber formation of linear and branched polyesters. *Macromolecules*, **37(5)**, pp. 1760-1767, 2004.
- [272] Ki, C.S., Baek, D.H., Gang, K.D., Lee, K.H., Um, I.C. & Park, Y.H., Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin–formic acid solution. *Polymer*, **46(14)**, pp. 5094-5102, 2005.
- [273] Khenoussi, N., Contribution à l'étude et à la caractérisation de nanofibres obtenues par électro-filage: Application aux domaines médical et composite. 2010, Université de Haute Alsace-Mulhouse.
- [274] Baumgarten, P.K., Electrostatic spinning of acrylic microfibers. *Journal of colloid and interface science*, **36(1)**, pp. 71-79, 1971.
- [275] Fridrikh, S.V., Jian, H.Y., Brenner, M.P. & Rutledge, G.C., Controlling the fiber diameter during electrospinning. *Physical review letters*, **90(14)**, pp. 144502, 2003.
- [276] Fong, H., Chun, I. & Reneker, D., Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*, **40(16)**, pp. 4585-4592, 1999.
- [277] Zong, X., Kim, K., Fang, D., Ran, S., Hsiao, B.S. & Chu, B., Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer*, **43(16)**, pp. 4403-4412, 2002.
- [278] Koski, A., Yim, K. & Shivkumar, S., Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Materials Letters*, **58(3)**, pp. 493-497, 2004.
- [279] Casper, C.L., Stephens, J.S., Tassi, N.G., Chase, D.B. & Rabolt, J.F., Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. *Macromolecules*, **37(2)**, pp. 573-578, 2004.

- [280] Pakravan Lonbani, M., Production of chitosan-based non-woven membranes using the electrospinning process. 2012, École Polytechnique de Montréal.
- [281] Desai, K.& Kit, K., Effect of spinning temperature and blend ratios on electrospun chitosan/poly (acrylamide) blends fibers. *Polymer*, **49(19)**, pp. 4046-4050, 2008.
- [282] Beachley, V.& Wen, X., Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length. *Materials Science and Engineering: C*, **29(3)**, pp. 663-668, 2009.
- [283] Thompson, C., Chase, G.G., Yarin, A. & Reneker, D., Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model. *Polymer*, **48(23)**, pp. 6913-6922, 2007.
- [284] De Vrieze, S., Van Camp, T., Nelvig, A., Hagström, B., Westbroek, P. & De Clerck, K., The effect of temperature and humidity on electrospinning. *Journal of materials science*, **44(5)**, pp. 1357-1362, 2009.
- [285] Hajra, M., Mehta, K. & Chase, G., Effects of humidity, temperature, and nanofibers on drop coalescence in glass fiber media. *Separation and purification technology*, **30(1)**, pp. 79-88, 2003.
- [286] Sheng, P.X., Ting, Y.-P., Chen, J.P. & Hong, L., Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science*, **275(1)**, pp. 131-141, 2004.
- [287] Guo, X., Zhang, S. & Shan, X.-q., Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of hazardous materials*, **151(1)**, pp. 134-142, 2008.
- [288] Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J. & Serarols, J., Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and purification technology*, **50(1)**, pp. 132-140, 2006.

- [289] Hammaini, A., González, F., Ballester, A., Blázquez, M. & Munoz, J., Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics. *Journal of environmental management*, **84**(4), pp. 419-426, 2007.
- [290] Hasan, S., Krishnaiah, A., Ghosh, T.K., Viswanath, D.S., Boddu, V.M. & Smith, E.D., Adsorption of divalent cadmium (Cd (II)) from aqueous solutions onto chitosan-coated perlite beads. *Industrial & engineering chemistry research*, **45**(14), pp. 5066-5077, 2006.
- [291] Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. & Adrian, D.D., A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water research*, **33**(11), pp. 2469-2479, 1999.
- [292] Uslu, G. & Tanyol, M., Equilibrium and thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead (II) and copper (II) ions onto *Pseudomonas putida*: effect of temperature. *Journal of Hazardous Materials*, **135**(1), pp. 87-93, 2006.
- [293] Shen, J. & Duvnjak, Z., Effects of temperature and pH on adsorption isotherms for cupric and cadmium ions in their single and binary solutions using corncob particles as adsorbent. *Separation science and technology*, **39**(13), pp. 3023-3041, 2004.
- [294] Tao, Y., Ye, L., Pan, J., Wang, Y. & Tang, B., Removal of Pb (II) from aqueous solution on chitosan/TiO₂ hybrid film. *Journal of hazardous materials*, **161**(2), pp. 718-722, 2009.
- [295] Marqués, A.M., Roca, X., Simon-Pujol, M.D., Fuste, M.C. & Congregado, F., Uranium accumulation by *Pseudomonas* sp. EPS-5028. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **35**(3), pp. 406-410, 1991.
- [296] Dursun, A.Y. & Kalayci, C.S., Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chitin. *Journal of hazardous materials*, **123**(1), pp. 151-157, 2005.

- [297] Bhatnagar, A.& Sillanpää, M., Applications of chitin-and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater—a short review. *Advances in Colloid and Interface Science*, **152(1)**, pp. 26-38, 2009.
- [298] Bernardin, F., Experimental design and testing of adsorption and adsorbates. *Adsorption Technology*, pp. 1-35, 1985.
- [299] Annadurai, G., Adsorption of basic dye on strongly chelating polymer: batch kinetics studies. *Iranian Polymer Journal*, **11**, pp. 237-244, 2002.
- [300] Cestari, A.R., Vieira, E.F., Pinto, A.A. & Lopes, E.C., Multistep adsorption of anionic dyes on silica/chitosan hybrid: 1. Comparative kinetic data from liquid- and solid-phase models. *Journal of colloid and interface science*, **292(2)**, pp. 363-372, 2005.
- [301] Sarkar, M.& Majumdar, P., Application of response surface methodology for optimization of heavy metal biosorption using surfactant modified chitosan bead. *Chemical Engineering Journal*, **175**, pp. 376-387, 2011.
- [302] Septhum, C., Rattanaphani, S., Bremner, J. & Rattanaphani, V., An adsorption study of Al (III) ions onto chitosan. *Journal of Hazardous Materials*, **148(1)**, pp. 185-191, 2007.
- [303] Aydın, Y.A.& Aksoy, N.D., Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, **151(1)**, pp. 188-194, 2009.
- [304] Zhou, L., Liu, J. & Liu, Z., Adsorption of platinum (IV) and palladium (II) from aqueous solution by thiourea-modified chitosan microspheres. *Journal of hazardous materials*, **172(1)**, pp. 439-446, 2009.
- [305] Dinu, M.V.& Dragan, E.S., Evaluation of Cu ²⁺, Co ²⁺ and Ni ²⁺ ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: kinetics and isotherms. *Chemical Engineering Journal*, **160(1)**, pp. 157-163, 2010.

- [306] Evans, J.R., Davids, W.G., MacRae, J.D. & Amirbahman, A., Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells. *Water Research*, **36(13)**, pp. 3219-3226, 2002.
- [307] Wilcox, J., Haghpanah, R., Rupp, E.C., He, J. & Lee, K., Advancing adsorption and membrane separation processes for the gigaton carbon capture challenge. *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, **5**, pp. 479-505, 2014.
- [308] Merkel, T.C., Lin, H., Wei, X. & Baker, R., Power plant post-combustion carbon dioxide capture: an opportunity for membranes. *Journal of membrane science*, **359(1)**, pp. 126-139, 2010.
- [309] Rorrer, G.L., Hsien, T.Y. & Way, J.D., Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **32(9)**, pp. 2170-2178, 1993.
- [310] Mi, F., Lee, S. & Shen, Y., The Adsorption of Copper (II) Ions on Chitosan-Tripolyphosphate Chelating Resin. *Chemistry (The Chinese Chem. Soc., Taipei)*, **57**, pp. 11-24, 1999.
- [311] Aydın, H., Bulut, Y. & Yerlikaya, Ç., Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Management*, **87(1)**, pp. 37-45, 2008.
- [312] Dzombak, D.A. & Morel, F.M., Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide, *John Wiley & Sons*, 1990.
- [313] Boparai, H.K., Joseph, M. & O'Carroll, D.M., Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of hazardous materials*, **186(1)**, pp. 458-465, 2011.
- [314] Benguella, B. & Benaissa, H., Effects of competing cations on cadmium biosorption by chitin. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **201(1)**, pp. 143-150, 2002.

- [315] Moreno-Castilla, C., Alvarez-Merino, M., López-Ramón, M. & Rivera-Utrilla, J., Cadmium ion adsorption on different carbon adsorbents from aqueous solutions. Effect of surface chemistry, pore texture, ionic strength, and dissolved natural organic matter. *Langmuir*, **20**(19), pp. 8142-8148, 2004.
- [316] Hayes, K.F., Papelis, C. & Leckie, J.O., Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, **125**(2), pp. 717-726, 1988.
- [317] Ravat, C., Dumonceau, J. & Monteil-Rivera, F., Acid/base and Cu (II) binding properties of natural organic matter extracted from wheat bran: modeling by the surface complexation model. *Water Research*, **34**(4), pp. 1327-1339, 2000.
- [318] Roberts, G., In *GAE Roberts (Ed.), Chitin chemistry* (pp. 85–91). 1992, London: Macmillan.
- [319] Inoue, K., Hirakawa, H., Ishikawa, Y., Yamaguchi, T., Nagata, J., Ohto, K. & Yoshizuka, K., Adsorption of metal ions on gallium (III)-templated oxine type of chemically modified chitosan. *Separation science and technology*, **31**(16), pp. 2273-2285, 1996.
- [320] Cao, Z., Ge, H. & Lai, S., Studies on synthesis and adsorption properties of chitosan cross-linked by glutaraldehyde and Cu (II) as template under microwave irradiation. *European Polymer Journal*, **37**(10), pp. 2141-2143, 2001.
- [321] Alam, M.S., Inoue, K., Yoshizuka, K. & Ishibashi, H., Adsorptive separation of rhodium (III) using Fe (III)-templated oxine type of chemically modified chitosan. *Separation science and technology*, **33**(5), pp. 655-666, 1998.
- [322] Rhazi, M., Desbrieres, J., Tolaimate, A., Rinaudo, M., Vottero, P., Alagui, A. & El Meray, M., Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan.: Application to the treatment of liquid waste. *European Polymer Journal*, **38**(8), pp. 1523-1530, 2002.

- [323] Oin, Y., Wang, H. & Zhu, H., Regeneration Methods of Activated Carbon. *Carbon Techniques*, **117**, pp. 29, 2001.
- [324] Li, N., Bai, R. & Liu, C., Enhanced and selective adsorption of mercury ions on chitosan beads grafted with polyacrylamide via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Langmuir*, **21(25)**, pp. 11780-11787, 2005.
- [325] McKay, G., Blair, H.S. & Grant, S., Desorption of copper from a copper-chitosan complex. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **40(1)**, pp. 63-74, 1987.
- [326] Laus, R., Costa, T.G., Szpoganicz, B. & Fávere, V.T., Adsorption and desorption of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, **183(1)**, pp. 233-241, 2010.
- [327] Chui, V., Mok, K., Ng, C., Luong, B. & Ma, K., Removal and recovery of copper (II), chromium (III), and nickel (II) from solutions using crude shrimp chitin packed in small columns. *Environment International*, **22(4)**, pp. 463-468, 1996.
- [328] Repo, E., Warchol, J.K., Kurniawan, T.A. & Sillanpää, M.E., Adsorption of Co (II) and Ni (II) by EDTA-and/or DTPA-modified chitosan: kinetic and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal*, **161(1)**, pp. 73-82, 2010.
- [329] Vieira, R.S. & Beppu, M.M., Dynamic and static adsorption and desorption of Hg (II) ions on chitosan membranes and spheres. *Water research*, **40(8)**, pp. 1726-1734, 2006.
- [330] Vieira, R.S. & Beppu, M.M., Mercury ion recovery using natural and crosslinked chitosan membranes. *Adsorption*, **11(1)**, pp. 731-736, 2005.

Annexes

L'article 4 présenté au chapitre 8 intitulé: « Chitosan-based electrospun nanofibers characterization for a better understanding of heavy metal adsorption selectivity » a été soumis à la revue scientifique « Journal of Hazardous Materials », en septembre 2016 pour publication. Les courriels suivants provenant de l'éditeur de la revue constituent la preuve que l'article a bien été soumis à la revue scientifique. Voici les deux courriels de l'éditeur :

Courriel No. 1 :

Message d'origine-----

De : ees.hazmat.0.3bfbb4.04b0a808@eesmail.elsevier.com
[\[mailto:ees.hazmat.0.3bfbb4.04b0a808@eesmail.elsevier.com\]](mailto:ees.hazmat.0.3bfbb4.04b0a808@eesmail.elsevier.com) De la part de
 Journal of Hazardous Materials Envoyé : Wednesday, September 14, 2016 6:26
 AM À : Lakhdhar, Ichrak <Ichrak.Lakhdhar@uqtr.ca> Objet : A manuscript
 number has been assigned: HAZMAT-D-16-04377

Ms. Ref. No.: HAZMAT-D-16-04377

Title: Chitosan-based electrospun nanofibers characterization for a better understanding of heavy metals ions adsorption selectivity Journal of Hazardous Materials

Dear Mrs. Ichrak Lakhdhar,

Your submission entitled "Chitosan-based electrospun nanofibers characterization for a better understanding of heavy metals ions adsorption selectivity" has been assigned the following manuscript number: HAZMAT-D-16-04377.

In the case of a new submission, this paper may be returned to you for further technical editing before sending it out for review.

The normal review period is approximately four months.

For guidelines on how to track your manuscript in EES please go the following address: http://help.elsevier.com/app/answers/detail/p/7923/a_id/89

Thank you for your interest in Journal of Hazardous Materials.

Yours sincerely,

Journal of Hazardous Materials

Courriel No. 2 :

-----Message d'origine-----

De : ees.hazmat.0.3bf7bd.0f3a8ca6@eesmail.elsevier.com
[<mailto:ees.hazmat.0.3bf7bd.0f3a8ca6@eesmail.elsevier.com>] De la part de
Journal of Hazardous Materials Envoyé : Tuesday, September 13, 2016 1:31
PM À : Lakhdhar, Ichrak <Ichrak.Lakhdhar@uqtr.ca> Objet : Submission
Confirmation

Dear Mrs. Ichrak Lakhdhar,
Research Paper

Your submission entitled "Chitosan-based electrospun nanofibers
characterization for a better understanding of heavy metals ions adsorption
selectivity" has been received by Journal of Hazardous Materials

You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier
Editorial System as an author. The URL is <http://ees.elsevier.com/hazmat/>.

Your username is: ichrak.lakhdhar@uqtr.ca

If you can't remember your password please click the "Send Password" link on
the Login page.

For guidelines on how to track your manuscript in EES please go the following
address: http://help.elsevier.com/app/answers/detail/p/7923/a_id/89

Your manuscript will be given a reference number once an Editor has been
assigned.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Elsevier Editorial System
Journal of Hazardous Materials