UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

UTILISATION DE NANOFIBRES POUR LA RÉTENTION DE RÉSIDUS PHARMACEUTIQUES DANS LES EAUX USÉES

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE EXTENSIONNÉE DE

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

PAR

LAURENCE PARADIS-TANGUAY

AVRIL 2018

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.07-2011). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Je tiens premièrement à remercier mes directeur et codirecteur de recherche, André Lajeunesse et Bruno Chabot, sans qui ce projet de recherche n'aurait pas eu lieu. Ils m'ont accompagné tout au long de ces longues heures de travail et ont su me guider judicieusement. Merci de m'avoir donné la possibilité de faire ce projet multidisciplinaire et d'élargir mes horizons.

Merci à mes collègues de laboratoire, vous avez rendu mes journées de laboratoire plus agréables avec votre bonne humeur et votre humour. Merci aux stagiaires ayant participé à ce projet, Adeline, Alexandre et Mathilde, je sais que certains moments furent ardus, mais votre présence a égayé les journées au laboratoire et je suis heureuse d'avoir pu travailler avec vous.

Une énorme merci à mes amis ainsi que ma famille pour leur support moral parce que ça n'a pas toujours été évident et qu'ils ont su m'épauler. Des remerciements plus particuliers s'imposent pour Alexandra Doyon qui a été ma complice malgré que nos recherches se soient effectuées dans différents laboratoires. Merci à mes parents pour leur support inconditionnel et leurs encouragements malgré que nous nous voyions moins souvent avec les études. Vous m'avez toujours soutenue, autant mentalement que moralement, et bien plus encore. Je vous aime très fort. Finalement, un précieux ami, doublé d'un amour, Gabriel Emond, qui m'aura soutenue et encouragée dans mes moins bons moments et félicitée dans mes petites et plus grosses victoires.

Un merci tout spécial à toutes les techniciennes et tous les techniciens qui auront croisé le chemin de ma maîtrise, Amy, Francis, Diane, Jean-Philippe, Vickie, Isabelle et plus particulièrement Jocelyn. Vous avez d'innombrables fois pris le temps de répondre à mes questions et en plus de me donner un coup de pouce lorsque j'en avais besoin. Merci à Céline du Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques qui a répondu bon nombre de fois à mes questions. De profonds remerciements à Agnès Lejeune pour la microscopie électronique à balayage.

Finalement, merci à vous chers lecteurs, que vous lisiez ce mémoire par devoir, plaisir ou pour la recherche.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS ii
TABLE DES MATIÈRES iv
LISTE DES FIGURES vii
LISTE DES TABLEAUX x
LISTE DES SPECTRES xi
LISTE DES ÉQUATIONS xii
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES xiv
LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS xv
RÉSUMÉ xvii

INTRODUCTION 1
0.1 Les ressources d'eau potable au Canada 1
0.2 Pollutions environnementales 2
0.2.1 Contaminants émergents et produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPCPs) 2
0.2.2 Devenir et présence des PPCPs 3
0.2.3 L'ibuprofène 4
0.3 Traitements des eaux usées 6
0.3.1 Procédés primaires physico-chimiques 6
0.3.2 Procédés secondaires biologiques 6
0.3.3 Procédés tertiaires avancés 7
0.4 Procédé d'électrofilage 9
0.4.1 Composantes d'un montage 9
0.4.2 Paramètres expérimentaux 10

0.4.3 Choix des matériaux 14
0.5 Chromatographie liquide haute performance à détection UV avec barrettes de diodes 15
0.6 Cinétique d'adsorption sur filtre d'un contaminant 17
0.6.1 Le modèle de pseudo-premier ordre 18
0.6.2 Le modèle de pseudo-second ordre 19
0.7 Modèles d'isothermes d'adsorption 20
0.7.1 Le modèle de Langmuir 20
0.7.2 Le modèle de Freundlich 21
0.7.3 Le modèle de Dubinin-Radushkevich 22
0.8 Les objectifs du projet 24

CHAPITRE I
MÉTHODOLOGIE 27
1.1 Matériaux 27
1.1.1 Chitosane 27
1.1.2 Poly(oxyéthylène) 28
1.1.3 Carbonate de sodium 29
1.1.4 Ibuprofène 29
1.2 Appareils de mesure et de caractérisation 30
1.2.1 Rhéomètre 30
1.2.2 Microscopie composée 30
1.2.3 Microscopie électronique à balayage 31
1.2.4 Chromatographie liquide haute performance à détecteur UV avec barrettes de diodes 31
1.3 Méthodes expérimentales 32
1.3.1 Électrofilage 32
1.3.2 Test d'adsorption 34

CHAPITRE II
RÉSULTATS ET DISCUSSION 35

2.1 Fabrication des nanofibres 35
2.1.1 Optimisations des paramètres d'électrofilage 35
2.1.2 Caractérisation des nanofibres électrofilées 42
2.2 Tests d'adsorption 50
2.2.1 Effet du pH du milieu 51
2.2.2 Effet de la température du milieu 55
2.2.3 Effet de la concentration initiale du contaminant 58
2.2.4 Effet de la force ionique du milieu 59
2.3 Cinétique d'adsorption 61
2.4 Isothermes d'adsorption 66

CHAPITRE III
CONCLUSION 72
3.1 Conclusion du projet 72
3.2 Perspectives 73

ANNEXE A
SPECTRES FT-IR 75
RÉFÉRENCES 81

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
0.1	Représentation graphique de la distribution globale des eaux mondiales [3]	2
0.2	Sources de contamination environnementale par les PPCPs [7, 8]	4
0.3	Montage d'électrofilage avec collecteur fixe	9
0.4	Représentation schématique de (A) la goutte chargée maintenue et (B) du cône de Taylor [31]	10
0.5	Photographie en MEB d'une membrane avec des structures de type bille-perle, Grossissement 2500x	13
1.1	Structure chimique du chitosane partiellement désacétylé	27
1.2	Structure chimique du poly(oxyéthylène)	28
1.3	Structure chimique de l'ibuprofène, l'acide 2-[4-(2-méthylpropyl)phényl]propanoïque	30
1.4	Courbe d'étalonnage de l'ibuprofène sur le HPLC-UV DAD	32
1.5	Montage d'électrofilage avec cadrage métallique comme collecteur fixe	33
1.6	Montage du laboratoire avec électrofilage complété	33
2.1	(A) Photographie d'une accumulation incorrecte des nanofibres sur le collecteur. (B) Photographie d'une accumulation correcte des nanofibres sur le collecteur	39

2.2 Photographie en microscopie composée d'une lame avec des fibres électrofilées, grossissement 400x 39

2.3 Photographie en microscopie composée d'un suivi d'électrofilage, grossissement 400x 45

2.4 Photographie en MEB d'une membrane 4 : 3 CS / PEO, Grossissement 2500x 46

2.5 Photographie en MEB d'une membrane 4 : 3 CS / PEO, Grossissement 5000x 47

2.6 Photographie en MEB d'une membrane 4 : 1 CS / PEO avec Triton® X-100, Grossissement 10000x 47

2.7 (A, B) membranes 4 : 3 CS / PEO; (C) membrane 4 :1 CS / PEO avec Triton® X 100 48

2.8 Titrage de l'excès de NaOH avec HCl pour la détermination des charges de surface d'une membrane de CS / PEO 49

2.9 Effet de l'ajustement du pH du milieu à 5 avec NaOH en comparaison avec les conditions initiales à pH 4 52

2.10 Effet du choix de bases sur l'adsorption pour l'ajustement du pH du milieu 54

2.11 Effet du pH du milieu sur la capacité d'adsorption 55

2.12 Effet de la composition de la membrane sur la capacité d'adsorption 56

2.13 Effet de la température sur la capacité d'adsorption 57

2.14 Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption 58

2.15 Effet de la force ionique sur la capacité d'adsorption 60

2.16 Effet de 0,01 M de NaCl sur la capacité d'adsorption 61

2.17 Cinétique d'adsorption de l'ibuprofène sur la membrane 62

2.18 Linéarisation de la cinétique de pseudo-premier ordre 63

2.19 Linéarisation de la cinétique de pseudo-second ordre 63

2.20 Isothermes d'adsorption de l'ibuprofène à trois températures..... 66

2.21 Linéarisation du modèle de Langmuir 67

2.22 Linéarisation du modèle de Freundlich 67

2.23 Linéarisation du modèle de Dubinin-Radushkevich 68

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
2.1	Préparation de solutions d'électrofilage	36
2.2	Variation des paramètres d'électrofilage selon les préparations testées	37
2.3	Ajustement et réoptimisation des préparations de solutions pour l'adaptation aux conditions humides d'électrofilage	40
2.4	Variation des paramètres d'électrofilage selon les nouvelles préparations testées	41
2.5	Spectroscopie FT-IR de la poudre de chitosane	42
2.6	Spectroscopie FT-IR de la poudre de poly(oxyéthylène)	43
2.7	Spectroscopie IR d'une membrane non lavée 4 : 1 CS / PEO + Triton® X-100	43
2.8	Spectroscopie IR d'une membrane lavée 4 : 1 CS : PEO + Triton® X-100	44
2.9	Spectroscopie IR d'une membrane 4 : 1 CS / PEO + Triton® X-100 testée avec l'ibuprofène	45
2.10	Variation des paramètres relatifs au milieu du test en cuvée	51
2.11	Résultats expérimentaux de cinétique d'adsorption	65
2.12	Données des isothermes	69

LISTE DES SPECTRES

Spectre		Page
A.1	Poudre de chitosane	76
A.2	Poudre de poly(oxyéthylène)	77
A.3	Membrane non lavée 4 : 1 CS / PEO + Triton® X 100	78
A.4	Membrane lavée 4 : 1 CS / PEO + Triton® X 100	79
A.5	Membrane 4 : 1 CS / PEO + Triton® X 100 testées avec l'ibuprofène	80

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation		Page
0.1	$q_t = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} \cdot V$	16
0.2	$q_t = \frac{(C_{t-1} - C_t)}{m} \cdot V_t + q_{t-1}$	17
0.3	$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	18
0.4	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t$	18
0.5	$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	19
0.6	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	19
0.7	$q_e = \frac{k_L \cdot q_e \cdot C_e}{(1 + (k_L \cdot C_e))}$	20
0.8	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot k_L} + \frac{1}{Q_0} \cdot C_e$	21
0.9	$q_e = k_F \cdot \left(C_e^{\frac{1}{n}}\right)$	22
0.10	$log\, q_e = log \frac{1}{n} \cdot log\, C_e$	22
0.11	$q_e = q_s e^{-k_{ad} \varepsilon^2}$	23

0.12	$\varepsilon = RT\ ln\left[1 + \frac{1}{C_e}\right]$	23
0.13	$\ln(q_e) = ln(q_s) - K_{ad}\varepsilon^2$	24
2.1	$E = \frac{1}{\sqrt{2k_{ad}}}$	69

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

CS	Chitosane
DR	Dubinin-Radushkevich
FT-IR	Infrarouge à Transformée de Fourier
HPLC	Chromatographie liquide haute performance
HPLC-UV DAD	Chromatographie liquide haute performance couplée à la détection avec barrette de diodes
MEB	Microscopie électronique à balayage
OMS	Organisation mondiale de la santé
PEO	Poly(oxyéthylène) ou Poly(oxyde d'éthylène)
PPCPs	Produits pharmaceutiques et de soins personnels
UIPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
UV	Ultraviolets

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

% m/v	% Masse sur volume ou g/100mL
% m/m	% Masse sur masse
°C	Degré Celsius
cm	Centimètres
g	Grammes
g/ mg·min	Grammes par milligramme par minute
h	Heures
J/mol	Joules par mole
J/ mol·K	Joules par mole par Kelvin
L	Litres
L/mg	Litres par milligramme
M	Molaire ou mol/litre
min	Minutes
mg	Milligrammes
mg/g	Milligrammes par gramme
mg/L	Milligrammes par litre
mL	Millitres
mL/h	Millilitres par heure

mM	Millimolaire ou millimoles par litre
mmol/g	Millimoles par gramme
mol^2/J^2	Moles au carré par joule au carré
mV	millivolts
po	Pouces

RÉSUMÉ

Les produits pharmaceutiques sont maintenant reconnus comme une source de contaminants émergents pour l'environnement aquatique. Les résidus pharmaceutiques rejetés par l'homme se retrouvent dans les eaux usées, mais ceux-ci ne sont pas complètement éliminés par les méthodes traditionnelles d'épuration des eaux. Les contaminants subsistant dans l'eau tendent à s'accumuler et des impacts négatifs sur la vie aquatique ont été démontrés. La demande grandissante en eau potable par les populations et l'industrie incite donc à trouver de nouvelles solutions afin de purifier les eaux pour les réutiliser.

Afin d'atteindre les objectifs, cette recherche a consisté à mettre au point un matériau adsorbant efficace à partir respectivement du biopolymère chitosane et du copolymère poly (oxyéthylène), sous forme de nanofibres obtenues par électrofilage. Les paramètres tels que la concentration des solutions, le voltage appliqué, la distance aiguille-collecteur et le débit ont été optimisés pour obtenir des nanofibres avec les caractéristiques désirées. La morphologie des membranes résultantes a pu être caractérisée par microscopie électronique à balayage. Les membranes synthétisées ont été fabriquées dans le but d'éliminer certains contaminants pharmaceutiques retrouvés dans les effluents. Plus particulièrement, la recherche visait d'abord l'ibuprofène, qui est retrouvé parmi les marques commerciales telles qu'Advil® et Motrin®. Des tests en cuvée ont été effectués afin de déterminer les modèles de cinétique ainsi que d'isotherme d'adsorption de l'adsorbant et d'évaluer l'impact de différentes conditions expérimentales sur la capacité d'adsorption. Les analyses ont été effectuées par HPLC-UV DAD. L'enlèvement jusqu'à près de 70 % de la concentration initiale d'ibuprofène a été atteint avec 25 mg de nanofibres dans les conditions optimales avec une adsorption rapide suivant le modèle de pseudo-second ordre.

Ce projet a permis de confirmer la possibilité de retirer l'ibuprofène grâce aux nanofibres et a ouvert la voie pour des tests avec d'autres composés pharmaceutiques et d'autres matériaux.

Mots-clés : eaux usées, pharmaceutiques, contaminants émergents, électrofilage

INTRODUCTION

0.1 Les ressources d'eau potable au Canada

L'eau est une ressource naturelle renouvelable à laquelle la population mondiale n'a pas un accès égal. Même au Canada, la répartition de l'eau potable est inégale. L'utilisation des ressources en eaux se divise généralement entre le secteur agricole, l'industrie et les ménages, sans compter l'hydroélectricité dont le Canada est l'un des plus grands producteurs [1]. L'augmentation de la population et l'appauvrissement des ressources en eau rendent l'accès à l'eau potable plus complexe [2, 3]. La figure 0.1 illustre le faible pourcentage occupé par les eaux fraîches versus les autres sources d'eau mondiales disponibles.

Les eaux fraîches ne représentent que 2,5 % des eaux mondiales et de ce nombre, seulement 0,4 % sont des eaux de surface et atmosphériques [3]. Au Canada, environ 12 % de la superficie du territoire est couverte par des eaux de surface, soit des lacs, des rivières et des fleuves. Les Grands Lacs, séparés entre les États-Unis et le Canada, représentent près de 18 % des réserves

d'eau mondiales. En 2005, 9 % de l'utilisation de l'eau au Canada était associé au secteur résidentiel [1].

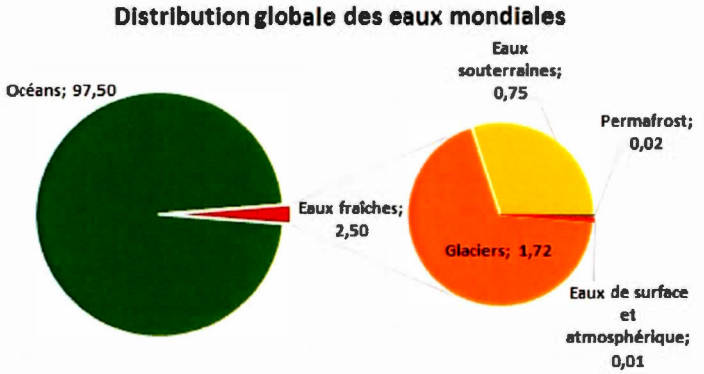


Figure 0.1 Représentation graphique de la distribution globale des eaux mondiales [3].

0.2 Pollutions environnementales

0.2.1 Contaminants émergents et produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPCPs)

Cette présente étude cible les contaminants émergents dont les méthodes actuelles d'épuration des eaux, physiques ou chimiques telles que la chloration ou les ultra-violets, ne sont pas en mesure d'éliminer [4]. Ce qui en fait leur émergence, c'est le peu d'information à leur sujet; soit les impacts que pourraient avoir ces substances sur les écosystèmes sont méconnus ou encore, leur étude et le suivi dans l'environnement et/ou les eaux usées sont récents [5]. Certains contaminants sont persistants et d'autres non, mais leur apport continu dans les plans d'eaux génère les mêmes risques d'exposition [6]. Quant aux PPCPs, ils représentent une large gamme de produits chimiques organiques qui entrent aussi dans la catégorie des contaminants émergents. Ces produits sont déversés dans les eaux usées, notamment par les toilettes, les fosses septiques, les eaux de ruissellement et les décharges

industrielles [4]. Depuis déjà quelques décennies, il était connu que des composés pharmaceutiques tel que la nicotine, et d'autres se retrouvaient dans l'environnement, mais ce n'est que récemment, qu'il a été constaté que d'autres produits de la vie courante tels que la crème solaire ou les parfums s'y retrouvaient aussi. La catégorie des PPCPs est très variée et contient tous ces produits et de nombreux autres, il est donc difficile d'évaluer la présence de chacun et leur impact individuel sur l'environnement à cause de leur nombre et des interactions possibles entre les diverses substances présentes dans les effluents [6].

0.2.2 Devenir et présence des PPCPs

Plusieurs sources productrices de PPCPs mènent à des déversements dans l'environnement, que ce soit par les industries, les hôpitaux, les maisons ou l'élevage. Le schéma de la figure 0.2 met en lumière les chemins que les contaminants émergents provenant de l'humain et des résidus pharmaceutiques vétérinaires prennent pour se retrouver dans les eaux de surface et l'eau potable.

Non seulement les traitements traditionnels n'éliminent pas tous les contaminants de l'eau, mais toutes les stations d'épuration n'offrent pas les mêmes niveaux de traitement. Des traitements secondaires biologiques ou tertiaires avancés tels que les rayons UV sont aussi parfois employés [2]. Le point commun de ces méthodes est qu'elles ne permettent pas de retirer complètement les produits pharmaceutiques retrouvés dans l'eau et ces derniers auront tendance à s'accumuler, ce qui aura des effets nocifs sur la vie aquatique. Comme l'illustre la figure 0.2, les contaminants émergents peuvent se retrouver dans la chaîne alimentaire par le biais des fumiers et des boues qui ont été précédemment contaminés [7, 8]. Les impacts sur la faune et la flore commencent de plus en plus à être mis en évidence, surtout pour la

gamme de produits entrant dans la catégorie des perturbateurs endocriniens au niveau des organismes aquatiques [4, 9, 10].

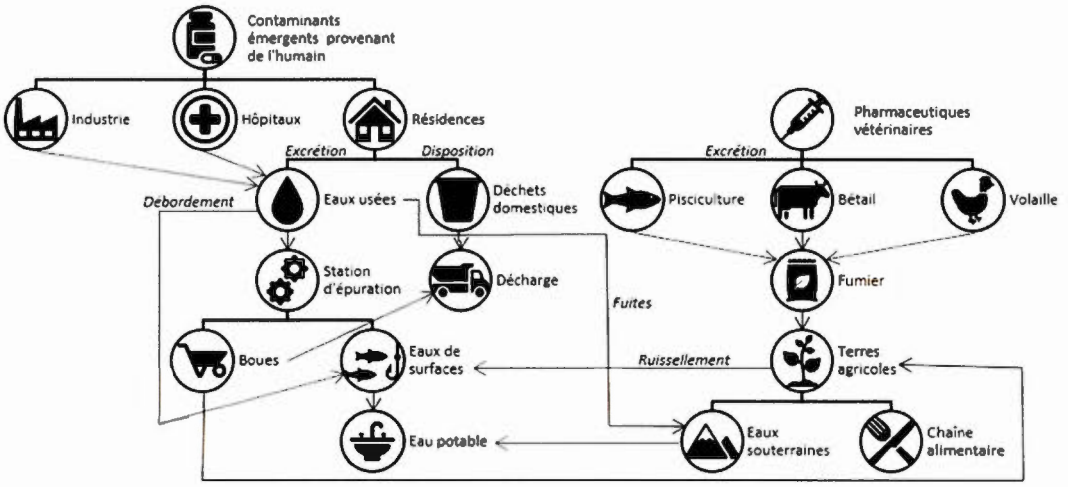


Figure 0.2 Sources de contamination environnementale par les PPCPs [7, 8].

Certains composés pharmaceutiques tels que la carbamazépine (anticonvulsif) sont persistants dans les cours d'eau et d'autres comme l'ibuprofène, contenu dans les comprimés Advil®, sont largement consommés par la population (ex. 250 tonnes / an en 2001 pour le Canada) [11]. Il est ainsi primordial de trouver une solution pour les retirer du milieu puisque ceux-ci pourraient diminuer la qualité de l'environnement aquatique et des eaux potables [12]. Il en est de même pour certains résidus issus des milieux industriels [13].

0.2.3 L'ibuprofène

L'ibuprofène, un anti-inflammatoire non stéroïdien, fait partie de la liste des médicaments essentiels de l'Organisme mondial de la santé (OMS), ce qui en fait un produit largement commercialisé. Celui-ci est utilisé pour traiter entre autres la douleur et la fièvre [14]. Les propriétés physico-chimiques de

l'ibuprofène favorisent grandement l'étalement de ce produit dans l'environnement aquatique. La forme inchangée de l'ibuprofène est excrétée à moins de 1 % dans les fèces et l'urine, mais largement en métabolites hydrosolubles [14]. L'ibuprofène peut directement se conjuguer avec l'acide glucuronique et être excrété. Les métabolites principaux de l'ibuprofène sont l'acide 2-[4-(2-hydroxy-2-méthylpropyl)phényl]propanoïque (hydroxy-2-ibuprofène) et l'acide 2-[3-(2-carboxypropyl)phényl]propanoïque (carboxy-3-ibuprofène) [15-17]. Ceux-ci peuvent aussi se conjuguer à l'acide glucuronique lors de leur excrétion par le métabolisme hépatique, de même que les métabolites un peu moins abondants, l'hydroxy-1-ibuprofène et l'hydroxy-3-ibuprofène [17]. Environ 80 % de la dose initiale peut être retrouvée dans l'urine sous la forme des métabolites principaux et de leur forme conjuguée [15]. L'ibuprofène a été choisi comme composé cible pour la base de la recherche parce que c'est un médicament en vente libre, soit sans prescription et produit en grande quantité dû à son essentialité [18]. En plus des propriétés connues et de son accès facile, l'ibuprofène a un caractère acide et devient majoritairement anionique au pH de l'eau (aux alentours de 6.5-7.2).

L'énantiomère S(+) de la molécule d'ibuprofène est trois fois plus actif que sa forme dite inactive R(-) [19]. Il faut toutefois préciser que lors de l'absorption orale, de 30 à 60 % de la forme R(-) peut se transformer en forme S(+) active [20]. L'ibuprofène a une faible solubilité à bas pH, mais celle-ci augmente avec une hausse du pH [21]. Cela s'explique par le pKa de 4,91 à 25°C de l'ibuprofène; à pH supérieur à 7, donc deux unités de pH au-dessus du pKa, les molécules sont totalement ionisées [19]. Le temps de demi-vie de l'ibuprofène dans l'environnement dépend de nombreuses conditions, celui-ci peut varier de 5 à plus de 300 jours, que la dégradation se fasse par photolyse ou biodégradation [12, 22].

0.3 Traitements des eaux usées

Les traitements des eaux usées se séparent en trois grandes catégories : les procédés primaires physico-chimiques les procédés secondaires et les procédés tertiaires avancés. Ils couvrent de nombreuses méthodes visant à désinfecter, purifier et clarifier l'eau avant son rejet. Plusieurs de ces méthodes s'appliquent aussi pour le traitement de l'eau potable en vue de sa consommation. Les systèmes en place, variant d'une installation à l'autre, ne parviennent qu'à retirer une fraction des contaminants pharmaceutiques. Plusieurs méthodes alternatives sont proposées par d'autres auteurs; chaque technique ayant ses avantages et ses inconvénients [2, 13].

0.3.1 Procédés primaires physico-chimiques

Parmi les traitements physico-chimiques utilisés, on retrouve la floculation-coagulation / décantation et l'adoucissement à la chaux [2]. Le processus de coagulation-floculation / décantation consiste à rassembler les polluants en suspension dans l'eau en flocons par l'ajout de produits chimiques tels que l'alun ou le sulfate ferrique, puis à laisser décanter pour que les flocs se déposent en une boue liquide qui pourra être retirée [23, 24]. Cette première technique n'a pas été prouvée efficace pour retirer les contaminants émergents de l'eau [13]. Quant à la méthode d'adoucissement à la chaux, moins de 20 % des composés sont traités par le procédé [13].

0.3.2 Procédés secondaires biologiques

Les procédés secondaires sont des procédés biologiques, les boues activées sont le processus le plus répandu. Cette technique permet de transformer les polluants en biomasse et permet de retirer une partie des contaminants tels que les produits pharmaceutiques. Ce traitement est efficace pour transformer

en biomasse, retirer ou dégrader les composés organiques lorsque ceux-ci se lient aux sédiments touchés par la méthode. Cependant, ce n'est pas valable pour tous les composés de la gamme des contaminants émergents, plusieurs résisteront au traitement et resteront dans l'eau [13]. Les boues sont fréquemment stockées et déshydratées [23]. Elles seront utilisées sur les terres agricoles ou envoyées à la décharge [7, 8].

0.3.3 Procédés tertiaires avancés

L'oxydation est un processus physico-chimique se retrouvant dans les procédés tertiaires avancés. La chloration et l'ozonation sont deux procédés d'oxydation utilisés [13, 25]. L'oxydation au chlore est une technique déjà utilisée dans plusieurs villes, mais celle-ci n'a pas que des avantages. En effet, les techniques comme l'oxydation peuvent générer des sous-produits dont les effets sur la santé humaine et sur l'environnement ne sont pas encore très bien connus [13]. La technique présenterait un mécanisme intéressant pour retirer les contaminants organiques. Toutefois, des sous-produits, chlorés ou non, peuvent résulter du traitement. Les effets de ceux-ci devraient nécessiter une étude approfondie de leur toxicité et impact autant sur l'environnement que sur l'humain [13]. De plus, le chlore influence aussi l'odeur et le goût de l'eau ce qui entraîne des traitements supplémentaires pour corriger ces inconvénients.

De même que pour l'oxydation au chlore, l'ozone (O_3) est susceptible de produire des sous-produits dont la toxicité et les impacts sont encore méconnus [13, 26]. L'ozonation est une méthode coûteuse puisque l'ozone a un court temps de vie [2]. Cette oxydation est légèrement plus efficace que celle au chlore et le taux d'enlèvement des contaminants peut être augmenté en ajoutant du peroxyde d'hydrogène [13].

L'utilisation de systèmes avec charbon activé semble prometteuse, les interactions hydrophobes de ce matériau favorisent l'élimination de nombreux composés organiques, en particulier ceux non polaires. Malgré cet avantage, le charbon activé n'est peut-être pas la voie à suivre, puisque le phénomène de compétition pour les sites actifs et le blocage des pores viennent diminuer l'étendue de rétention de ce matériau [13]. De plus, le charbon activé est considéré comme une méthode coûteuse et les processus de régénération peuvent entraîner la perte de carbone et réduire l'efficacité au fil des utilisations [8].

La photolyse avec radiation aux ultraviolets (UV) augmente l'enlèvement des contaminants de l'eau. Cependant, certaines limitations compromettent sa faisabilité. La dose de rayonnements UV nécessaire pour que le traitement soit viable est cent fois supérieure à la dose de désinfection habituelle [13]. Certaines installations ont des systèmes UV pour la désinfection, soit l'élimination des microorganismes pathogènes [23].

Les processus membranaires tels que la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse sont des méthodes hautement efficaces. De manière générale, les traitements par membrane sont des techniques possédant un bon rapport efficacité-coût. La possibilité de plusieurs mécanismes impliqués pour le retrait des micropolluants apporte un intérêt supplémentaire à la nanofiltration [2]. L'exclusion de taille et l'adsorption hydrophobique sont des exemples de mécanismes qui peuvent intervenir dans les processus d'ultrafiltration et de nanofiltration [27].

Le matériau proposé par le procédé d'électrofilage s'inspire d'un processus membranaire avec la possibilité d'adsorption et de filtration. Dans le cadre de ce projet, c'est la voie d'adsorption qui sera étudiée.

0.4 Procédé d'électrofilage

L'électrofilage est une technique utilisée pour concevoir, à l'aide d'une solution de polymères, des membranes formées de fibres de l'ordre du nanomètre ou du micromètre par l'action d'un champ électrique. Les applications des matériaux électrofilés sont multiples : pansements dans le domaine biomédical, membranes antimicrobiennes, vêtements de protection, filtration d'air et d'eau, et cetera [28, 29].

0.4.1 Composantes d'un montage

Le montage d'électrofilage consiste en une source électrique, une seringue contenant le polymère avec une aiguille métallique, une pompe à débit contrôlé et un collecteur. La figure 0.3 présente un exemple de montage d'électrofilage.

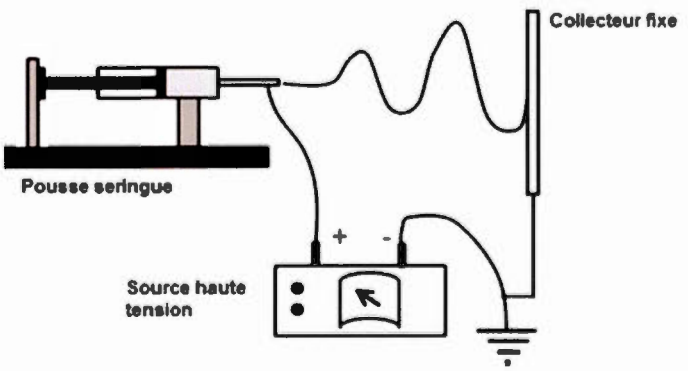


Figure 0.3 Montage d'électrofilage avec collecteur fixe.

Le collecteur constitue le pôle négatif, celui-ci étant fixe ou rotatif et de diverses formes (plat, rond, tubulaire, etc.). La pointe de l'aiguille, quant à elle, est fixée comme pôle positif. La pompe joue le rôle de pousser la solution avec un débit continu au bout de l'aiguille. L'application d'un courant électrique suffisant permet de déformer la goutte qui se forme à la pointe de l'aiguille et de la

projeter sur le collecteur sous forme de fines fibres. La solution étant chargée positivement, celle-ci est attirée par le collecteur chargé négativement lorsque le voltage est suffisamment élevé pour surpasser la tension de surface [30, 31].

La déformation de la goutte à la pointe de l'aiguille due au courant électrique porte le nom spécifique de cône de Taylor [32]. Un phénomène d'accumulation de charge à la surface de la goutte de polymères, dû à la conductivité de la solution, la déforme en un cône chargé [33]. Si la conductivité est trop faible, le cône de Taylor, essentiel à l'électrofilage, ne peut se former puisqu'aucune charge ne sera présente pour surpasser la tension de surface [34]. Le cône de Taylor se transforme ensuite en un jet électrifié de polymères qui va se déposer aléatoirement sur le collecteur. Selon le type de montage utilisé, il sera possible d'orienter les fibres électrofilées [28]. La figure 0.4 représente schématiquement le passage de la goutte au cône de Taylor. Les flèches représentent la tension de surface de la solution de polymères.

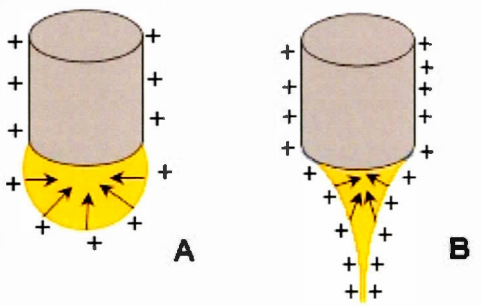


Figure 0.4 Représentation schématique de (A) la goutte chargée maintenue et (B) du cône de Taylor [31].

0.4.2 Paramètres expérimentaux

Plusieurs paramètres sont à considérer lors de l'électrofilage, ceux-ci peuvent être séparés en trois catégories : les paramètres de la solution, de montage ou

environnementaux [30, 32, 35]. Les paramètres principaux à considérer au niveau de la solution sont les suivants:

- Type de polymère
- Poids moléculaire
- Concentration (polymère et solvant)
- Viscosité
- Tension de surface
- Conductivité électrique

La concentration de la solution de polymère a un grand impact sur la faisabilité de l'électrofilage. Ainsi, il a été prouvé par plusieurs chercheurs qu'une faible concentration nuisait à la continuité du jet d'électrofilage, alors qu'une trop grande concentration pouvait obstruer la pointe d'aiguille. Jouer sur la concentration des solutions vient aussi modifier la taille de fibres élecrofilées : plus la concentration est élevée, plus le diamètre des fibres est augmenté. La concentration du solvant, par exemple le pourcentage d'acide acétique, vient influencer la conductivité, surtout dans le cas d'un solvant organique. Le poids moléculaire du polymère va aussi affecter la morphologie des fibres, de même que la viscosité, la tension de surface et la conductivité. La viscosité quant à elle influence la formation du jet d'électrofilage de façon similaire à la concentration de polymères. Ainsi, un manque de viscosité empêche la formation d'un jet continue alors qu'une trop grande viscosité entraîne le séchage de la goutte à la pointe de l'aiguille. La tension de surface est majoritairement influencée par le solvant utilisé. Diminuer la tension de surface permet de travailler à des voltages plus bas, cependant ajouter davantage de

solvant peut diminuer la viscosité et nuire au processus. Les différents paramètres sont intimement liés et la modification de l'un d'eux peut influencer les autres. Finalement, une plus grande conductivité de la solution facilite l'élongation des fibres et cause la formation de fibres de plus petits diamètres [30].

D'autres paramètres sont davantage associés au montage et au procédé d'électrofilage :

- Débit
- Voltage
- Distance aiguille-collecteur
- Type et surface de collecteur

Le paramètre de débit est étroitement lié au champ électrique appliqué, soit le voltage. En effet, plus le débit est élevé, plus le voltage appliqué doit l'être aussi pour éviter la formation de billes - perles. Toutefois, un voltage trop élevé disperse davantage les fibres et rend leurs diamètres non uniformes tout en provoquant de nouveau la formation de billes - perles [30]. Il y a donc une zone critique de voltage à respecter en fonction du débit. Un voltage plus élevé, mais respectant la zone critique permet d'obtenir des fibres de plus petits diamètres [31]. Un trop faible débit aura plutôt pour effet de discontinuer le jet d'électrofilage et/ou d'entraîner un séchage de la solution de polymères à la pointe de l'aiguille. La distance entre la pointe d'aiguille et le collecteur est aussi un paramètre très important puisque cela affecte l'évaporation du solvant de la solution et le dépôt des fibres sur le collecteur [30, 31].

La formation adéquate des fibres requiert un bon contrôle autant des paramètres de solutions que ceux du montage. Les fibres peuvent varier en taille et former ou non des structures appelées billes - perles qui constituent des sections ovoïdes dans les fibres. La figure 0.5 présente un exemple de ce type de structure ainsi que d'autres imperfections pouvant se produire lors de l'électrofilage.

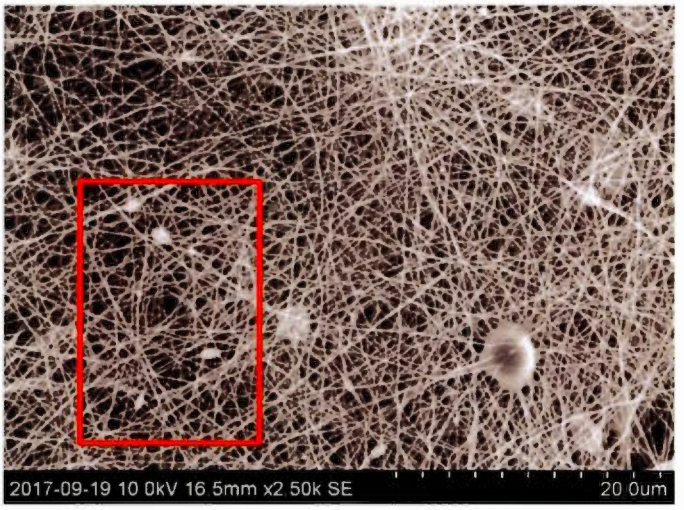


Figure 0.5 Photographie en MEB d'une membrane avec des structures de type bille-perle, Grossissement 2500x.

Certains paramètres environnementaux tels que la pression, la température, la ventilation et le niveau d'humidité peuvent aussi influencer l'électrofilage [30, 32]. Ils sont souvent plus difficiles à contrôler et ont été étudiés avec moins de profondeur que les autres paramètres. Toutefois, il a été conclu que l'humidité influençait la morphologie des fibres de même que la taille de celles-ci. De plus, un taux d'humidité élevé s'est avéré nuisible à l'électrofilage, selon la solution de polymères et de solvant, en ralentissant l'évaporation du solvant et donc la solidification des fibres [31, 35].

0.4.3 Choix des matériaux

Le chitosane est un biopolymère non toxique, biocompatible, biodégradable possédant plusieurs caractéristiques dites vertes [36]. Il est le second polymère le plus abondant dans la nature [35]. Il possède de bonnes propriétés pour l'adsorption due à la flexibilité de sa chaîne polymérique et ses nombreux sites fonctionnels aminos et hydroxyles [28]. La biodégradation du polymère sous sa forme électrofilée est d'autant plus accélérée par rapport à un simple film de polymère à cause de l'échelle nanoscopique des fibres qui facilitent la diffusion [37]. Le chitosane est produit à partir d'un autre polymère, la chitine, issue de la biomasse des crustacés. Une désacétylation partielle de la chitine est nécessaire pour obtenir le chitosane auquel il restera donc des groupements amides en plus des amines et des alcools [38].

L'électrofilage d'une solution de chitosane seule est difficile à réaliser à cause des forces intermoléculaires qui lient les molécules en solution, causant ainsi une viscosité élevée. De plus, il a de mauvaises propriétés mécaniques [35]. Un copolymère peut donc être utilisé pour faciliter l'électrofilage du chitosane et varier les propriétés et fonctions du matériau adsorbant résultant. Différents autres polymères sont électrofilés dans la littérature, le poly(oxyéthylène), le poly(alcool vinylique), le poly(acétate d'éthyle) et plusieurs autres [28, 39]. Le poly(oxyéthylène) ou poly(oxyde d'éthylène) communément appelé PEO a été sélectionné comme copolymère. Celui-ci est un polymère linéaire synthétique flexible avec une fonction alcool en bout de chaîne et des fonctions éther dans la chaîne polymérique [35]. Son ajout au chitosane réduit la conductivité de la solution et vient faciliter l'électrofilage [36]. Il est fréquemment utilisé conjointement avec le chitosane pour l'électrofilage [28, 31, 38].

Une fois les membranes fabriquées et les divers tests effectués, c'est par une technique chromatographique que les concentrations résiduelles d'ibuprofène seront mesurées.

0.5 Chromatographie liquide haute performance à détection UV avec barrettes de diodes

La chromatographie liquide haute performance à détection UV avec barrettes de diodes HPLC-UV DAD est une technique d'analyse instrumentale permettant la séparation d'un mélange de composés et leur analyse en fonction de leur longueur d'onde d'absorbance. Un solvant d'élution est utilisé pour faire circuler les échantillons et passer au travers d'une colonne chromatographique qui permettra la séparation des composés. Plusieurs types de séparation sont possibles; par polarité, par charge et par exclusion de taille. La méthode de séparation par polarité peut se faire en phase normale ou inversée. Dans le cadre de cette étude, le mode inversé a été privilégié. Cela implique que la phase stationnaire de la colonne chromatographique utilisée est non polaire (ex. colonne C18), impliquant de longues chaînes carbonées tandis que le solvant d'élution est polaire, tel que l'acétonitrile. Le mode inversé est plus fréquemment utilisé pour son large spectre d'application et sa reproductibilité. Les composés plus polaires se rendent en premier au détecteur et ont un temps de rétention tR plus court alors que les composés non polaires sont davantage retenus par la phase stationnaire de la colonne et sortent en dernier [40, 41].

La détection par barrettes de diodes est avantageuse puisqu'elle fait partie des appareils multicanaux. Plutôt que d'analyser une seule longueur d'onde lors de l'injection d'un échantillon comme le fait un détecteur UV, le DAD est en mesure d'avoir plusieurs longueurs d'onde simultanées prédéfinies à balayer

et donc d'analyser plusieurs composés qui n'ont pas la même longueur d'onde comme maximum d'absorbance (λ_{max}) [40].

Le chromatogramme obtenu par l'analyse HPLC-UV DAD des échantillons permet, en fonction de l'aire sous la courbe du pic de rétention et d'une courbe d'étalonnage, de déterminer la concentration présente dans l'échantillon. À partir de là, un calcul de détermination de la capacité d'adsorption peut être réalisé. L'équation 0.1 est la formule de base utilisée par les auteurs pour calculer la capacité d'adsorption d'un matériau [38, 42].

$$q_t = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} \cdot V \qquad \textbf{Équation 0.1}$$

Où :

q_t : quantité de contaminant adsorbé à un temps t en minutes (mg g^{-1})

C_0 : concentration initiale de contaminant en solution (mg L^{-1})

C_{eq} : concentration à l'équilibre de contaminant en solution (mg L^{-1})

m : masse d'adsorbant (g)

V : volume du milieu (L)

Cependant, cette équation ne tient pas compte des volumes de prélèvements lors des tests et des quantités de contaminants qui sont ainsi retirées et qui ne peuvent être adsorbées. Dans le cas d'expérimentations effectuées sur de grands volumes de milieu, mais avec de petits volumes de prélèvements, cette équation pourrait être utilisée. Une modification de l'équation 0.1 et son application ont été effectuées pour obtenir l'équation 0.2.

$$q_t = \frac{(C_{t-1} - C_t)}{m} \cdot V_t + q_{t-1}$$ **Équation 0.2**

Où :

q_t : quantité de contaminant adsorbé à un temps t en minutes (mg g^{-1})

C_{t-1} : concentration mesurée au temps de prélèvement précédent (mg L^{-1})

C_t : concentration mesurée de contaminant en solution (mg L^{-1})

m : masse d'adsorbant (g)

V_t : volume du milieu au temps t (L)

q_{t-1} : quantité de contaminant au temps de prélèvement précédent (mg g^{-1})

Sous cette forme, la première partie de l'équation 0.2 calcule plutôt un Δq_t, soit la variation de la capacité d'adsorption entre deux temps d'échantillonnage. Il est donc nécessaire d'additionner la capacité d'adsorption du temps de prélèvement précédent. De plus, l'équation utilise le volume restant dans le milieu à la suite des prélèvements, plutôt que le volume initial du test. Cette modification de l'équation originale s'apprête mieux de plus petits volumes de milieu sur lesquels les prélèvements ont plus d'impact.

0.6 Cinétique d'adsorption sur filtre d'un contaminant

Les modèles de cinétique d'adsorption aident à mieux comprendre les mécanismes qui régissent l'adsorption des molécules sur les matériaux. Ils sont nécessaires pour évaluer les performances des adsorbants et permettre leur comparaison [38, 43]. Dans cette étude, la cinétique d'adsorption de

l'ibuprofène a été évaluée par rapport aux modèles de cinétique courants, soit les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre.

0.6.1 Le modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle de cinétique de pseudo-premier ordre est l'un des modèles le plus largement utilisés pour l'adsorption d'un soluté. L'équation a la forme suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad \textbf{Équation 0.3}$$

Où :

q_t : quantité de contaminant adsorbé à un temps t en minutes (mg g^{-1})

q_e : quantité de contaminant adsorbé à l'équilibre (mg g^{-1})

k_1 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre (min^{-1})

t : temps en minutes

L'équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \qquad \textbf{Équation 0.4}$$

Un graphique du logarithme népérien de la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et au temps t en fonction du temps, soit $ln\ (q_e - q_t)$ versus t à partir des données expérimentales permet d'établir le coefficient de corrélation (R^2) du modèle avec nos données et de calculer la constante de vitesse du modèle de pseudo-premier ordre. La valeur de q_e utilisée pour tracer le graphique étant celle expérimentale, le calcul de sa valeur en fonction de

l'équation obtenue par la linéarisation des données permet seulement de confirmer sa correspondance [43].

0.6.2 Le modèle de pseudo-second ordre

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre est exprimé selon l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad \textbf{Équation 0.5}$$

Où :

q_t : quantité de contaminant adsorbé à un temps t en minutes (mg g^{-1})

q_e : quantité de contaminant adsorbé à l'équilibre (mg g^{-1})

k_2 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre (g mg^{-1} min^{-1})

L'équation de pseudo-second ordre peut être linéarisée de plusieurs façons, dans le cadre de ce projet, la forme suivante, dont la linéarisation est aisée, a été utilisée :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad \textbf{Équation 0.6}$$

Un graphique du rapport entre le temps et la quantité adsorbée au temps *t* en fonction du temps, soit t / q_t versus *t* permet de linéariser les données selon l'équation précédente et de déterminer le coefficient de corrélation des données expérimentales avec le modèle, ainsi que de calculer la quantité de

contaminants adsorbés à l'équilibre et la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre [43].

0.7 Modèles d'isothermes d'adsorption

Les données expérimentales peuvent être modélisées à l'aide de différents modèles d'isothermes d'adsorption typiques afin d'étudier le processus d'adsorption mis en jeu. Plusieurs modèles sont décrits dans la littérature, ceux-ci sont largement utilisés et reconnus comme simples et fiables [43]. Les isothermes d'adsorption servent à déterminer quel processus d'adsorption est impliqué. La concordance des données expérimentales avec les modèles est faite par les calculs de linéarisation et l'obtention des graphiques résultants. Les équations des graphiques obtenus permettent de calculer les constantes propres à chaque modèle et le coefficient de corrélation. Ce dernier permettra de choisir le modèle dans lequel les données s'insèrent le mieux. Cela permet alors de déterminer le type de couche et de sites d'adsorption ainsi que leur énergie. De plus, certains calculs liés aux isothermes permettent de conclure à une adsorption physique ou chimique.

0.7.1 Le modèle de Langmuir

Le modèle d'isotherme de Langmuir considère que la surface d'adsorption est homogène et qu'un seul type de site est responsable de l'adsorption. C'est donc une énergie constante lors de l'ensemble du processus. Dans ce modèle, une l'adsorption en monocouche est considérée [42, 43]. Le modèle de Langmuir s'exprime selon l'équation suivante :

$$q_e = \frac{k_L \cdot q_e \cdot C_e}{(1+(k_L \cdot C_e))}$$ **Équation 0.7**

Où :

q_e : quantité de contaminant adsorbé à l'équilibre (mg g^{-1})

C_e : concentration à l'équilibre de contaminant en solution (mg L^{-1})

K_L : constante reliée à l'énergie libre d'adsorption (L mg^{-1})

L'équation peut être linéarisée selon la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot k_L} + \frac{1}{Q_0} \cdot C_e \qquad \textbf{Équation 0.8}$$

Où :

Q_0 : constante de Langmuir reliée à la capacité maximale d'adsorption monocouche exprimée (mg g^{-1})

Un graphique du rapport entre la concentration et la capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration de contaminant à l'équilibre, soit C_e / q_e versus C_e, permet de linéariser les données expérimentales et d'analyser leur corrélation avec le modèle de Langmuir [44]. Une droite linéaire à pente positive devrait être obtenue pour une linéarisation concordante avec le modèle.

0.7.2 Le modèle de Freundlich

Le modèle d'isotherme de Freundlich considère que la surface d'adsorption est hétérogène. L'adsorption est multicouche et l'énergie de liaison des sites est différente [42, 43]. Le modèle de Freundlich s'exprime selon l'équation suivante :

$$q_e = k_F \cdot \left(C_e^{\frac{1}{n}}\right)$$ **Équation 0.9**

Où :

q_e : quantité de contaminant adsorbé à l'équilibre (mg g^{-1})

C_e : concentration à l'équilibre de contaminant en solution (mg L^{-1})

k_F : constante de Freundlich reliée à la capacité d'adsorption (mg g^{-1})

n : constante de Freundlich reliée à l'intensité d'adsorption

La forme linéarisée de l'équation s'exprime comme suit :

$$log\, q_e = log\frac{1}{n} \cdot log\, C_e$$ **Équation 0.10**

Un graphique avec les données expérimentales linéarisées peut être tracé avec le logarithme de la capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction du logarithme de la concentration à l'équilibre, soit log q_e versus log C_e [44]. Une droite linéaire à pente positive devrait être obtenue pour une linéarisation concordante avec le modèle.

0.7.3 Le modèle de Dubinin-Radushkevich

Le modèle de Dubinin-Radushkevich, tout comme le modèle de Freundlich, considère que la surface d'adsorption est hétérogène. Cependant, plutôt que de seulement considérer que l'énergie des sites est différente, ce modèle

considère que la distribution d'énergie est de type gaussien. Cette approche permet aussi de distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique [44]. Le modèle de Dubinin-Radushkevich s'exprime selon l'équation suivante :

$$q_e = q_s e^{-k_{ad}\varepsilon^2} \qquad \textbf{Équation 0.11}$$

Où :

q_e : quantité de contaminant adsorbé à l'équilibre (mg g^{-1})

q_s : capacité théorique de saturation de l'isotherme (mg g^{-1})

k_{ad}: constante de Dubinin-Radushkevich (mol^2 J^{-2})

ε : potentiel d'adsorption de Polanyi (J mol^{-1})

Le potentiel d'adsorption de Polanyi peut se calculer de la manière suivante :

$$\varepsilon = RT\, ln\left[1 + \frac{1}{C_e}\right] \qquad \textbf{Équation 0.12}$$

Où :

R : constante des gaz parfaits (8,314 J mol^{-1} K^{-1})

T : température en degrés Kelvin (273 + T °C)

C_e : concentration à l'équilibre de contaminant en solution (mg L^{-1})

La forme linéarisée de l'équation du modèle de Dubinin-Radushkevich s'exprime comme suit :

$$\ln(q_e) = ln(q_s) - k_{ad}\varepsilon^2$$ **Équation 0.13**

Un graphique du logarithme népérien de la quantité de contaminants à l'équilibre en fonction du potentiel de Polanyi au carré permet de linéariser les données expérimentales selon l'équation précédente [38, 42, 43]. Une droite linéaire à pente négative devrait être obtenue pour une linéarisation concordante avec le modèle.

Toutes les données recueillies par les tests et les divers calculs permettront de mieux comprendre et évaluer le matériau adsorbant fabriqué. L'analyse de ces informations permettra d'optimiser les meilleures conditions de production et d'utilisation des nanofibres.

0.8 Les objectifs du projet

L'objectif principal de ce projet est de développer une méthode efficace pour enlever les résidus pharmaceutiques dans l'eau. Pour ce faire, la synthèse de nanomatériaux par la technique d'électrofilage avec chitosane et poly(oxyéthylène) comme polymères a été choisie. Par cette stratégie, un matériau adsorbant avec des fibres de taille nanométriques, en fonction des paramètres utilisés, peut être produit. Le processus d'adsorption plutôt qu'une autre technique est privilégié puisqu'il permet d'éviter la formation de sous-produits sur lesquels encore peu d'informations sont connues quant à leur toxicité [8].

Afin de réaliser ce projet, la démarche proposée consiste d'abord à mettre au point et à optimiser une technique de détection pour le composé ciblé. La technique de mesure choisie est la chromatographie liquide couplée à un détecteur UV avec barrettes de diodes HPLC-UV DAD [14, 45, 46]. Par la suite,

une recette polymérique de base, fonctionnelle pour le type de montage disponible, a été établie pour produire des membranes nanofibreuses avec la technique d'électrofilage. Diverses combinaisons de chitosane et de PEO ont été évaluées [38]. L'impact des principaux paramètres associés aux solutions de polymères sur la faisabilité de l'électrofilage et les propriétés structurelles ont été évalués lors des expérimentations et par observation des membranes résultantes sous microscopie optique et électronique à balayage (SEM). Le but étant d'obtenir des nanofibres avec le moins de défauts possible : c'est-à-dire l'évitement de présence de gouttelettes, ainsi que de billes - perles à chaque production. Par la suite, les nanofibres jugées de qualité suffisante seront utilisées pour déterminer leur capacité d'adsorption envers l'ibuprofène. Une technique d'adsorption en cuvée ou « batch » sera utilisée. Le taux d'enlèvement des contaminants sera déterminé par HPLC-UV DAD. Les modèles de cinétique et d'isotherme seront établis à partir des données expérimentales. Les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre de cinétique seront appliqués aux données et le modèle correspondant aux données sera déterminé. Les résultats expérimentaux permettront par la suite d'établir le modèle d'isotherme d'adsorption (p. ex. Langmuir ou Freundlich) [43]. Ces renseignements seront d'une importance capitale, car ils permettront de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption sous-jacents associés à ce système ainsi que ceux requis pour la conception d'un appareil de traitement à l'échelle industrielle.

Les applications pour les nanofibres développées porteront sur deux volets : la chimie environnementale et la forensique environnementale. D'un point de vue industriel, un système de traitement des eaux pourrait être conçu pour épurer les composés pharmaceutiques de celles-ci. Les nanofibres pourraient donc être installées à la source des résidus (ex. effluents des hôpitaux et résidences), afin de réduire le volume de produits pharmaceutiques rejeté dans

les eaux municipales vers les stations d'épuration [47]. Également, un système complémentaire aux traitements traditionnels d'eaux usées pourrait être installé à même les usines d'épuration. La charge en produits pharmaceutiques pourrait donc être réduite, favorisant ainsi de meilleurs rendements pour les traitements en place. De plus, cette approche permettrait de diminuer la toxicité envers la faune aquatique causée par le déversement quotidien d'effluents moins bien traités.

Concernant l'approche en chimie forensique, les nanofibres synthétisées pourraient servir de « capteurs » spécifiques pour le prélèvement de traces chimiques pertinentes aux investigations criminelles. C'est-à-dire qu'il serait possible de faire un suivi pour la détection d'industries contrevenantes, le démantèlement de laboratoires clandestins, etc. Ces « capteurs » pourraient être déployés à proximité d'une source émettrice pour une durée déterminée ce qui permettrait l'adsorption des résidus ou traces circulant en ce lieu. L'analyse des résidus captés permettrait de poser des hypothèses de fabrication de drogues ou de sites potentiels de laboratoires clandestins, ou encore d'informer sur la présence de produits chimiques dont le déversement est interdit ou réglementé pour l'éventuelle poursuite d'industries contrevenantes.

CHAPITRE I

MÉTHODOLOGIE

1.1 Matériaux

1.1.1 Chitosane

Le chitosane (CS) provient du fournisseur Sigma-Aldrich (Islande) et a été utilisé sans purification additionnelle. La figure 1.1 présente la structure chimique du chitosane. Le poids moléculaire utilisé est celui catégorisé comme bas, soit entre 50 000 et 190 000 Da, avec un niveau de désacétylation variant entre 75 et 85 %.

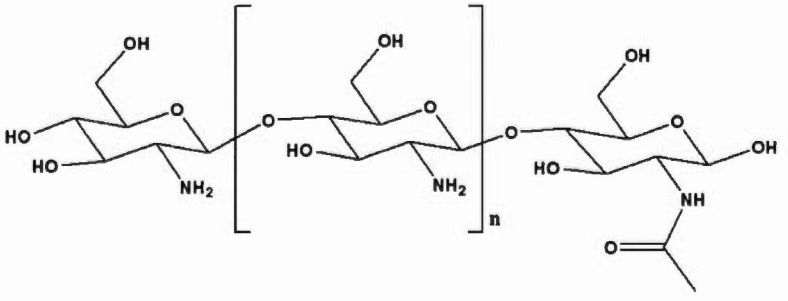


Figure 1.1 Structure chimique du chitosane partiellement désacétylé.

Les solutions de CS ont été préparées en % m/m. Plusieurs concentrations d'acide et de CS ont été testées, mais ce sont les concentrations suivantes qui

ont été conservées : CS à 2,5 % en poids dans une solution d'acide acétique à 90 % m/v. Ces concentrations ont été choisies à la suite de l'optimisation du processus de préparation des solutions et de l'électrofilage. La dissolution du chitosane était réalisable en moins de 24h heure et le processus d'électrofilage était fonctionnel. Ainsi, pour préparer une solution à 2,5 % m/m, 0,625 g de CS a été pesé puis complété à 25,000 g avec la solution d'acide acétique (90 % m/v). La solution a été maintenue sous agitation pendant 20 heures.

1.1.2 Poly(oxyéthylène)

Le poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyéthylène) (PEO) utilisé provenait aussi de chez Sigma-Aldrich (États-Unis) et a été utilisé sans purification additionnelle. La figure 1.2 présente la structure chimique du PEO. Le poids moléculaire utilisé est celui catégorisé comme moyen, soit environ 900 000 Da. Pour obtenir une solution 1,5 % m/m en PEO, 0,375 g de PEO était pesé, puis complété à 25 g avec de l'eau déminéralisée. Le tout était maintenu sous agitation pendant 20 heures en même temps que la solution de PEO.

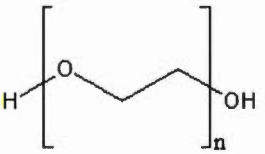


Figure 1.2 Structure chimique du poly(oxyéthylène).

Par la suite, les deux solutions ont été mélangées selon le ratio désiré (ex. 4 : 3, CS / PEO), en pesant 20,000 g de la solution de CS 2,5 % m/m et 15,000 g de la solution de PEO 1,5 % m/m. La nouvelle solution était alors maintenue sous agitation pendant 2 heures, puis traitée au bain à ultrasons pendant 15 minutes et finalement laissée à reposer pendant 4 heures. Un second ratio a été utilisé pour les expérimentations, il s'agit du ratio 4 : 1, CS / PEO, obtenu en mélangeant 16,000 g de la solution de CS 2,5 % m/m et

4,000 g de la solution de PEO 1,5 % m/m et en y ajoutant 2 gouttes de Triton® X-100. Le Triton® X-100 provient lui aussi de chez Sigma-Aldrich (États-Unis). C'est un surfactant non ionique qui permet de diminuer la tension de surface de la solution grâce à sa courte chaîne de poly(oxyéthylène) et son groupement aromatique [48].

1.1.3 Carbonate de sodium

Le carbonate de sodium (Na_2CO_3) utilisé provenait de chez Fisher (États-Unis) et était utilisé sans purification additionnelle. Une solution de 0,1M était préparée pour neutraliser l'excédent d'acide acétique provenant de la solution d'électrofilage. Ce traitement permettait d'empêcher la dissolution des membranes dans l'eau. Ce phénomène a été étudié précédemment dans le laboratoire. La présence d'acide acétique dans les solutions d'électrofilage rend les membranes résultantes solubles dans l'eau. Un séchage solidifie les membranes produites facilite leur manipulation en vue de la neutralisation et du lavage. Le Na_2CO_3 est connu dans la littérature comme produit de neutralisation dans ce type de processus. Une base trop forte ou un trempage trop prolongé endommage la structure des fibres en inversant le pH plutôt qu'en le neutralisant, d'où l'importance de rincer abondamment par la suite pour retirer l'excédent de base.

1.1.4 Ibuprofène

Les solutions standards d'ibuprofène, de son nom UIPAC, acide 2-[4-(2-méthylpropyl)phényl]propanoïque (98 %), ont été préparées à partir d'une poudre achetée chez Sigma-Aldrich (Chine). Une solution de travail de 2500 ppm a été préparée pour effectuer les dilutions nécessaires pour les tests. La figure 1.3 présente la structure chimique de l'ibuprofène.

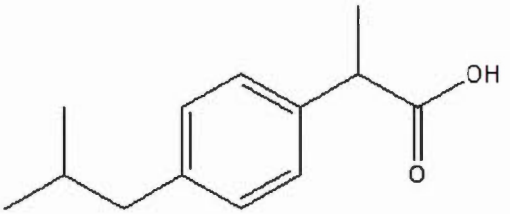


Figure 1.3 Structure chimique de l'ibuprofène, l'acide 2-[4-(2-méthylpropyl)phényl]propanoïque.

1.2 Appareils de mesure et de caractérisation

1.2.1 Rhéomètre

Un rhéomètre Stresstech, ATS Rheosystems a été utilisé pour mesurer la viscosité des différentes solutions. L'appareil mesure une viscosité et une contrainte de cisaillement en fonction d'un taux de cisaillement. La viscosité a été rapportée pour un taux de cisaillement de 0,5 s^{-1}.

1.2.2 Microscopie composée

Afin de faire une première évaluation de la qualité de l'électrofilage, la microscopie composée a été utilisée. Le modèle ECLIPSE E 200 de Nikon a servi à faire cette évaluation préliminaire. Des lames de microscopie étaient placées entre l'aiguille et le collecteur pour y recevoir un peu de fibres électrofilées pendant quelques secondes et observer si des « perles », gouttes et gouttelettes étaient présentes. La membrane électrofilée fut aussi examinée rapidement sur les bords plus minces pour vérifier l'absence de ces mêmes anomalies. Si ces défauts n'étaient pas visibles, des échantillons étaient alors envoyés en microscopie à balayage électronique (SEM).

1.2.3 Microscopie électronique à balayage

La morphologie d'échantillons de membrane a été observée par microscopie à balayage électronique (MEB). Deux appareils ont été utilisés; le premier utilisé est un JEOL JSM-5500 et le second est un HITACHI SU1510. La qualité de l'électrofilage a été vérifiée, soit l'absence de défauts tels que des « perles » et la taille moyenne des nanofibres. À partir des photographies en MEB, le diamètre moyen des fibres électrofilées a pu être mesuré par le logiciel ImageJ. Cent mesures ont été prises sur l'ensemble de la surface des photographies analysées pour en déterminer la moyenne, ainsi que l'écart-type.

1.2.4 Chromatographie liquide haute performance à détecteur UV avec barrettes de diodes

La quantification de l'ibuprofène résiduel en solution a été complétée à l'aide d'un chromatographe liquide haute performance couplée à détecteur UV avec barrettes de diodes (HPLC-UV DAD). La méthode a permis de séparer les composés en fonction de leur temps de rétention dans la colonne et de mesurer l'intensité lumineuse absorbée à des longueurs d'onde prédéterminées. Dans le cadre de ce projet, une colonne Kinetex® XB-C18 150 x 3mm 2,6 µm 100 Å de Phenomenex® a été utilisée pour la séparation. Le système HPLC utilisé était un Shimadzu LC 2030C 3D avec un mélange d'éluants 80 : 20 d'acétonitrile et d'eau acidifiée à 0,1 % v/v d'acide phosphorique [14, 45]. Un débit de 0,6500 mL / min fut utilisé pour une méthode de 2,5 minutes avec une injection de 50 µL d'échantillon. La méthode était de type « dilute and shoot », les prélèvements subissaient donc simplement une dilution 50 : 50 avec le solvant d'élution et étaient directement injectés sans prétraitement. L'intensité du signal fut ensuite mesurée aux longueurs d'onde de 220 nm et 230 nm auxquelles l'ibuprofène était détectable (220 nm étant le lambda maximal λ_{max}, soit la longueur d'onde auquel le signal a été le plus intense). Une courbe

d'étalonnage (voir la figure 1.4) a servi de référence pour quantifier les quantités détectées en fonction de l'aire sous le pic des chromatogrammes obtenus. L'étalonnage obtenait toujours un coefficient de corrélation supérieur à 0,99.

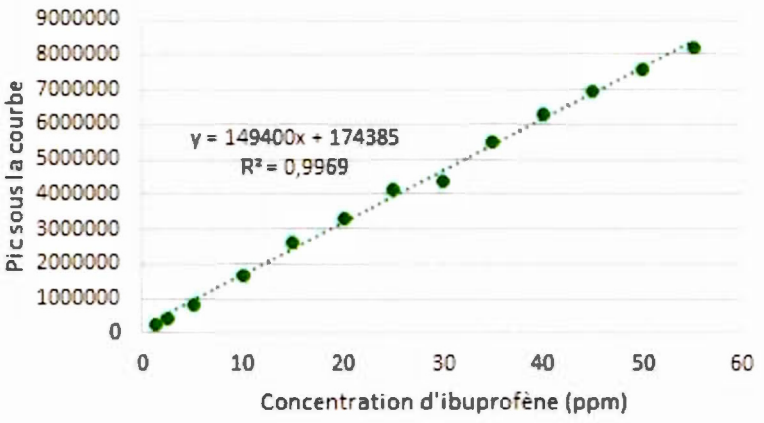


Figure 1.4 Courbe d'étalonnage de l'ibuprofène sur le HPLC-UV DAD.

1.3 Méthodes expérimentales

1.3.1 Électrofilage

Les nanofibres ont été préparées par le procédé d'électrofilage. Le montage utilisé ressemblait à celui illustré à la figure 1.5 avec un cadrage métallique comme collecteur fixe.

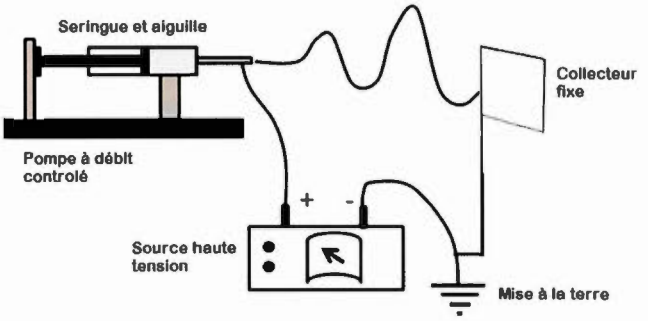


Figure 1.5 Montage d'électrofilage avec cadrage métallique comme collecteur fixe.

Il était composé d'une pompe, d'une seringue remplie de solution de polymère, d'une source de voltage et d'un collecteur (cadrage métallique, dans notre cas). La figure 1.6 présente le montage expérimental. La solution de polymères était introduite dans une seringue, alors que le pôle positif était connecté à l'extrémité de l'aiguille et le pôle négatif au collecteur pour pouvoir générer une différence de potentiel.

Un débit de 0,6 mL / h fut utilisé avec une distance de 10 cm entre la pointe de l'aiguille et le collecteur. Selon le taux d'humidité et le ratio polymérique qui était utilisé, un voltage entre 12 et 17 kV était appliqué.

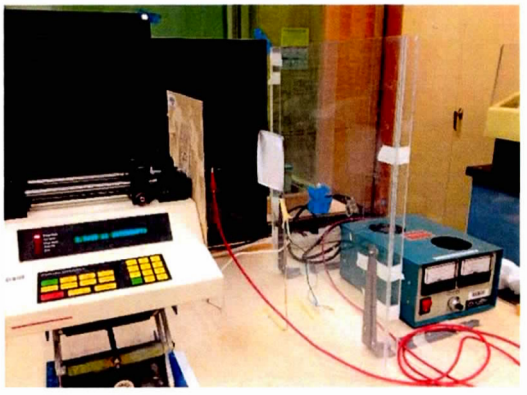


Figure 1.6 Montage du laboratoire avec électrofilage complété.

Une fois l'électrofilage terminé, la membrane résultante était découpée du cadrage et placée à l'étuve sous vide à 60°C pour la nuit. La microscopie composée a ensuite servi à faire une analyse préliminaire des membranes. Si elles semblaient convenables, une analyse par microscopie à balayage électronique était effectuée pour vérifier la qualité des nanofibres et pouvoir mesurer leur taille. Les membranes étaient ensuite stabilisées et rincées. Un trempage de 3 heures dans une solution de carbonate de sodium (Na_2CO_3) permettait de neutraliser l'excédent d'acide acétique utilisé dans la solution d'électrofilage, pour ainsi la rendre insoluble dans l'eau. La membrane lavée était étendue à plat sur un plastique pour séchage pendant une douzaine d'heures, puis était placée à l'étuve sous vide à 60°C pour compléter le séchage. Ces dernières ont été pesées une fois refroidies au dessiccateur et utilisées pour les tests d'adsorption.

1.3.2 Test d'adsorption

Les tests d'adsorption ont été réalisés selon la méthode en cuvée, communément appelée « batch test ». La capacité d'adsorption des nanofibres pour l'ibuprofène a été étudiée, ainsi que la cinétique et les isothermes. Les tests ont été effectués avec un volume de 50 mL d'eau déminéralisée à 5 % en méthanol, puis avec 25 mg de nanofibres électrofilées. Les paramètres suivants ont été modifiés selon le test : la concentration en ibuprofène (10 à 100 ppm), le potentiel d'hydrogène ou pH (4 à 7, par Na_2CO_3), la température (25 à 60°C) et la force ionique (0 à 0,1 M de NaCl).

CHAPITRE II

RÉSULTATS ET DISCUSSION

2.1 Fabrication des nanofibres

2.1.1 Optimisations des paramètres d'électrofilage

Une quantité non négligeable de paramètres influence le processus d'électrofilage, ainsi que le type de montage utilisé. Auparavant, un montage de type rotatif circulaire était couramment utilisé pour l'électrofilage en laboratoire avec des solutions à 4 % m/m de ratio 1 : 1 ou 7 : 3 CS / PEO. Cependant, la mise à la terre sur le montage était difficile à contrôler et le montage n'était plus utilisable pour des raisons de sécurité. Avec le temps, le type de montage a donc été modifié : soit un collecteur plat consistant en une feuille de papier d'aluminium, puis des cadrages métalliques de différentes grandeurs. Suivant l'adoption de ces nouveaux collecteurs, les précédents paramètres optimisés avec le collecteur rotatif ne convenaient plus.

Puisque la méthode de préparation des solutions devait être modifiée, des recherches supplémentaires ont été effectuées. Le but était de trouver une nouvelle méthode et de raccourcir les délais de préparation des solutions de 48 heures jugées beaucoup trop longs. Différents mélanges issus de modifications des méthodes utilisées, publications, de mémoires de maîtrise et de thèses de doctorat ont été évalués. Une première modification à la méthode

précédemment utilisée en laboratoire consistait à agiter avec des barreaux magnétiques plutôt qu'avec des agitateurs à pales. L'utilisation d'agitateur à pales semblait intégrer davantage d'air aux solutions, créant ainsi des bulles de différentes tailles qui causaient un électrofilage discontinu. Un bain ultrason et une période de repos avant l'utilisation des solutions a permis de diminuer la quantité de bulles présentes. Le tableau 2.1 résume les différentes solutions testées, tandis que le tableau 2.2 énumère les différentes conditions qui ont été testées pour chacune des solutions référencées au tableau précédent.

Tableau 2.1

Préparation de solutions d'électrofilage.

#	Concentration CS (1) (% m/m)	Concentration CH_3COOH (2)	Concentration PEO (% m/m)	Ratio CS : PEO
1 [38]	4	50 % v/v	4	1 : 1 ou 7 :3
2	3	50 % v/v	4	1 : 1
3 [49]	1,5	50 % v/v	1,5	1 : 1
4 [49]	3	50 % v/v	3	1 : 1
5 [50]	4	50 % v/v	4 (3)	1 : 1 ou 7 : 3
6 [51]	2,5	90 % m/v	1,5	4 : 3 ou 5 : 3 ou 1 : 1

(1) Les solutions de CS sont préparées dans l'acide acétique.

(2) Les solutions de PEO sont préparées dans l'eau déminéralisée.

(3) Cette solution a été préparée dans avec CH_3COOH plutôt que l'eau déminéralisée.

Certaines solutions se sont avérées difficiles à préparer par agitation avec un barreau magnétique. En fait, plus la concentration en polymère était élevée, plus la viscosité de la solution était augmentée. Seules les préparations 3 et 6 pouvaient être dissoutes et mélangées en moins de 24 heures à l'aide d'un barreau magnétique. Les autres solutions prenaient davantage de temps ou étaient trop visqueuses et le barreau magnétique arrêtait de tourner.

Tableau 2.2

Variation des paramètres d'électrofilage selon les préparations testées.

#	Ratio CS : PEO	Type de collecteur	Distance aiguille-collecteur (cm)	Débit (mL/h)	Voltage (kV)
1	1 : 1 ou 7 : 3	Aluminium	10 à 20	0,35 à 0,5	20 à 27
2	3 : 4	Aluminium	15 à 17,5	0,08 à 0,1	14
3	1 : 1	Aluminium	15,5	0,1/0,2/0,3/0,4/5/13	14 à 25
4	1 : 1	Aluminium	15	0,1/0,4/1/5/13	15 à 25
5	1 : 1	Cadre 5 x 5 po	10	0,3/0,4/0,6	15 à 25
	7 : 3	Cadre 5 x 5 po	10	0,09 à 5	10 à 25
6	4 : 3	Cadre 5 x 5 po	10	0,6	12-13
	5 : 3	Cadre 5 x 5 po	10	0,6	12
	1 : 1	Cadre 5 x 5 po	10	0,6	15
	4 : 3	Cadre 3 x 3 po	10-12	0,6	12-13
	4 : 3	Aluminium	10	0,6	15
	4 : 3	Cadre 4 x 4 po	10	0,6	12

Note : 3 po équivaut à 7,62 cm; 4 po à 10,16 cm et 5 po à 12,7 cm

Deux types de collecteurs ont été testés au laboratoire : une feuille de papier aluminium et un cadrage carré en fil métallique de différentes grandeurs. La feuille de papier d'aluminium a procuré une plus grande surface de dépôt pour l'électrofilage. Toutefois la membrane adhérait à celui-ci et seule la stabilisation au carbonate de sodium (Na_2CO_3) permettait de l'en séparer. Le cadrage métallique a donné une forme définie à la membrane et orientait légèrement les nanofibres sur les bords du cadre. Cependant, l'orientation redevenait aléatoire au centre, ce qui convenait à nos travaux puisque cette caractéristique était recherchée. Quant à la taille du cadrage, celui de 5 pouces était légèrement trop grand et le dépôt d'électrofilage avait de la difficulté à se

former à l'intérieur du cadre. Le cadrage de 4 pouces a été utilisé plus souvent; le dépôt de membrane se faisait de manière régulière et assez uniforme, alors que celui de 3 pouces devait être surveillé davantage pour éviter les suraccumulations. Cette taille de cadrage pouvait alors être utilisée lorsque le processus semblait plus instable pour faciliter l'accumulation.

La préparation 6 des solutions rapportée dans le tableau 2.2, soit celle possédant un ratio 4 : 3 de solutions 2,5 % m/m CS (acide acétique 90 % m/v) et 1,5 % m/m PEO (eau déminéralisée), a été conservée pour la suite du projet après l'optimisation de l'utilisation des solutions sur le montage. Une évaluation visuelle du processus d'électrofilage de même qu'une autre, microscopique, ont permis d'établir quelle solution était fonctionnelle après avoir fait varier le voltage, la distance aiguille-collecteur, le débit et le type de collecteur. Les paramètres finaux conservés pour le processus d'électrofilage furent les suivants : débit de 0,6 mL / h, distance aiguille-collecteur de 10 cm, voltage de 12 kV et cadrage métallique 4 x 4 po comme collecteur.

Pour compléter l'optimisation de l'électrofilage, le jet devait être continu et stable afin d'avoir des nanofibres de diamètres le plus uniformes possible, mais également pour éviter la projection de gouttes entraînant des défauts et un risque de perçage de la membrane. Il a ensuite fallu que le collecteur puisse se remplir ou se couvrir de nanofibres; dans certains cas, il n'y avait aucune accumulation. L'accumulation sur le collecteur devait être le plus uniforme possible et ne pas présenter de suraccumulation. Les figures 2.1 A et B illustrent des exemples d'accumulation incorrecte et correcte des nanofibres sur le collecteur.

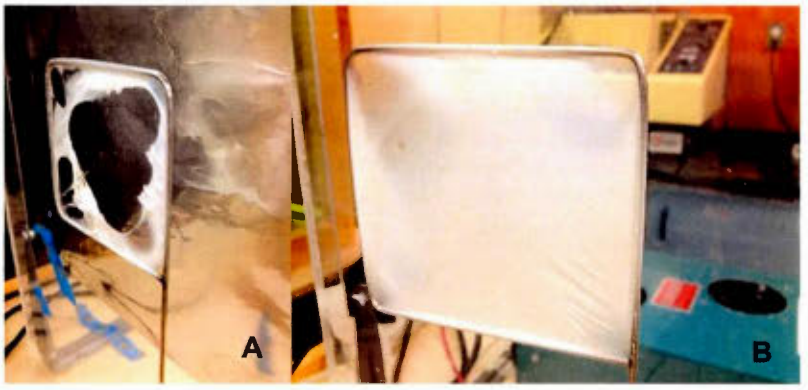


Figure 2.1 **(A) Photographie d'une accumulation incorrecte des nanofibres sur le collecteur. (B) Photographie d'une accumulation correcte des nanofibres sur le collecteur.**

Des nanofibres étaient aussi collectées sur des lames de microscopies pour faire une première évaluation en microscopie composée. Une confirmation de la présence de nanofibres plutôt que de gouttes était recherchée. La figure 2.2 montre les qualités recherchées, soit des nanofibres droites sans billes ni gouttelettes. Une microscopie électronique à balayage (MEB) a ensuite pu être faite sur la membrane complétée pour mesurer le diamètre des nanofibres.

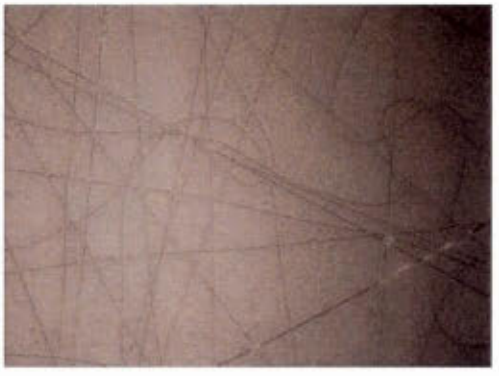


Figure 2.2 **Photographie en microscopie composée d'une lame avec des fibres électrofilées, grossissement 400x.**

Le premier protocole optimisé avec des solutions 2,5 % m/m CS et 1,5 % m/m PEO en un ratio 4 : 3 a bien fonctionné durant la période hivernale. En

contrepartie, de plus en plus de difficultés ont été rencontrées jusqu'à une incapacité à électrofiler selon le protocole établi au début de la période estivale. L'hypothèse principale par rapport à ce problème a été la hausse importante du taux d'humidité dans l'environnement du laboratoire, nuisant ainsi au processus d'électrofilage. Des ajustements ont donc été effectués à partir du protocole précédent pour permettre l'électrofilage, malgré les conditions humides et/ou en contrôlant davantage le taux d'humidité dans les montages. Il a été établi que lors de la période hivernale, l'humidité moyenne, mesurée par un hygromètre, était de 10 %. Pendant l'été, des variations quotidiennes du taux d'humidité entre 45 et 60 % étaient observées. Le tableau 2.3 résume les nouvelles solutions testées et les ajustements tentés pour réduire l'humidité.

Tableau 2.3

Ajustement et réoptimisation des préparations de solutions pour l'adaptation aux conditions humides d'électrofilage.

#	Concentration CS (1) (% m/m)	Concentration CH_3COOH	Concentration PEO (2) (% m/m)	Ratio CS : PEO	Ajustements supplémentaires testés
6	2,5	90 % m/v	1,5	4 : 3	Déshumidificateur Silice Glace sèche
7	2,5	90 % m/v	1,5	7 : 3 ou 4 : 1 ou 9 : 1	Déshumidificateur Silice
8	2,5	90 % m/v	1,5	4 : 1 + Triton® X-100	Déshumidificateur Silice

Avec l'action d'un déshumidificateur et plusieurs contenants remplis de silice, il fut possible de réduire l'humidité dans les cages d'électrofilage à des taux

variants entre 35 et 50 % selon les journées. Le tableau 2.4 résume les paramètres d'électrofilage testés pour les nouvelles solutions.

Tableau 2.4
Variation des paramètres d'électrofilage selon les nouvelles préparations testées.

#	Ratio CS : PEO	Type de collecteur	Distance aiguille-collecteur (cm)	Débit (mL / h)	Voltage (kV)
6	4 : 3	Cadre 4 x 4 po	10	0,6	12
7	7 : 3	Cadre 4 x 4 po	10	0,4/0,45/0,6	10 à 15
	4 : 1	Cadre 4 x 4 po	10/12	0,3/0,35/0,7/0,75/1,0	11 à 20
	9 : 1	Cadre 4 x 4 po	7/10/12	0,3/0,45/0,6/0,75/1,0	14 à 20
8	4 : 1 + Triton® X-100	Cadre 4 x 4 po	10	0,6	12-17

(1) Les solutions de CS sont préparées dans l'acide acétique.

(2) Les solutions de PEO sont préparées dans l'eau déminéralisée.

(3) Le Triton X-100 était ajouté sous forme de gouttes à l'aide d'une seringue de 1 mL. L'ajout de 1, 2 ou 3 gouttes a été testé.

Augmenter le ratio de chitosane par rapport au PEO a aidé à ramener un électrofilage avec un jet plus stable et une accumulation adéquate. Toutefois, une trop grande proportion de chitosane, comme dans le cas du ratio 9 : 1 ne fonctionnait pas. Ce résultat était attendu puisque même en condition sèche, il était connu en laboratoire que les mélanges 9 : 1 sont plus difficiles à électrofiler dû à leur viscosité. Le ratio 4 : 1 a fonctionné sans ajout de surfactant à une reprise, mais le processus n'a pu être répété. L'ajout de surfactant avait été envisagé pour réduire la tension de surface et faciliter l'élongation du jet et, par le fait même, son séchage puisque l'humidité y nuisait [35]. De façon similaire à Aguirre-Chagala qui avait ajouté du Triton® X-100 aux mélanges de chitosane, PEO et hydroxyapatite, l'utilisation de ce même

surfactant dans le mélange 4 : 1 CS : PEO a été testée [35]. Le mélange 4 : 1 CS 2,5 % m/m : PEO 1,5 % m/m avec l'ajout de 2 gouttes de Triton® X-100 a été concluant et a été utilisé pour la production estivale de membrane.

2.1.2 Caractérisation des nanofibres électrofilées

2.1.2.1 Spectroscopie infrarouge

Les cinq spectres analysés par FT-IR sont disponibles en annexe. Le tableau 2.5 résume les bandes de transmission importantes relevées sur le spectre infrarouge de la poudre de CS telle qu'achetée et placée à l'étuve avant analyse.

Tableau 2.5

Spectroscopie FT-IR de la poudre de chitosane.

Absorption (cm^{-1})	Fonction	Bandes prévues (cm^{-1})
3354	Élongation OH des alcools	3350-3250
2874	Élongation CH des alkyles	2980-2850
1653	Élongation C=O d'une amide secondaire	1680-1640
1590	Déformation NH_2 d'une amine primaire	1650-1590
1374	Déformation CH_3	1400-1360
1021	Élongation C-OH des alcools	1060-1030

Le tableau 2.6 résume les bandes de transmission importantes relevées sur le spectre infrarouge de la poudre de poly(oxyéthylène) telle qu'achetée et placée à l'étuve avant analyse.

Tableau 2.6

Spectroscopie FT-IR de la poudre de poly(oxyéthylène).

Absorption (cm^{-1})	Fonction	Bandes prévues (cm^{-1})
2877	Élongation CH des alkyles	2980-2850
1466	Déformation CH_2	1470-1450
1143	Élongation C-O-C des alkyles éthers	1140-1110

Le tableau 2.7 résume les bandes de transmission importantes relevées sur le spectre infrarouge d'une membrane venant d'être électrofilée et placée à l'étuve avant analyse.

Tableau 2.7

Spectroscopie IR d'une membrane non lavée 4 : 1 CS / PEO + Triton® X-100.

Absorption (cm^{-1})	Fonction	Bandes prévues (cm^{-1})
3352	Élongation OH des alcools	3350-3250
2876	Élongation CH des alkyles	2980-2850
1653	Élongation C=O d'un amide secondaire	1680-1640
1591	Déformation NH_2 d'une amine primaire	1650-1590
1375	Déformation CH_3	1400-1360
1068	Élongation C-OH des alcools	1060-1030

Il a été possible de constater que les bandes ressorties étaient celles relevées sur le spectre du chitosane. La comparaison visuelle des spectres, placés en annexe, a permis de reconnaître celui du chitosane sans trace évidente de PEO.

Le tableau 2.8 résume les bandes de transmission importantes relevées sur le spectre infrarouge d'une membrane électrofilée après sa stabilisation au Na_2CO_3, son rinçage et son séchage à l'étuve avant analyse.

Tableau 2.8

Spectroscopie IR d'une membrane lavée 4 : 1 CS : PEO + Triton® X-100.

Absorption (cm^{-1})	Fonction	Bandes prévues (cm^{-1})
3354	Élongation OH des alcools	3350-3250
2875	Élongation CH des alkyles	2980-2850
1653	Élongation C=O d'un amide secondaire	1680-1640
1577	Déformation NH_2 d'une amine primaire	1650-1590
1375	Déformation CH_3	1400-1360
1023	Élongation C-OH des alcools	1060-1030

Il n'y a pas eu de différences observées entre les bandes avant et après lavage des membranes au carbonate de sodium. Cela pourrait indiquer que le rinçage après traitement de stabilisation a été efficace et n'a pas laissé de résidus sur les membranes.

Le tableau 2.9 résume les bandes de transmission importantes relevées sur le spectre infrarouge d'une membrane électrofilée, lavée et ayant été mise en contact avec 100 ppm d'ibuprofène. Encore une fois, il n'y a eu pas de différence notable dans les bandes relevées, seulement de légères variations, sans pour autant changer les groupes fonctionnels détectés. Le spectre ressortant est encore celui du chitosane.

Tableau 2.9

Spectroscopie IR d'une membrane 4 : 1 CS / PEO + Triton® X-100 testée avec l'ibuprofène.

Absorption (cm^{-1})	Fonction	Bandes prévues (cm^{-1})
3352	Élongation OH des alcools	3350-3250
2867	Élongation CH des alkyles	2980-2850
1653	Élongation C=O d'un amide secondaire	1680-1640
1558	Déformation NH_2 d'une amine primaire	1650-1590
1374	Déformation CH_3	1400-1360

2.1.2.2 Microscopie composée et électronique à balayage

La microscopie composée a pu être effectuée en cours de processus d'électrofilage pour vérifier la morphologie des nanofibres obtenues (c.-à-d. la conformation attendue). La figure 2.3 illustre une lame supportant des nanofibres d'électrofilage n'ayant pas toutes les caractéristiques voulues.

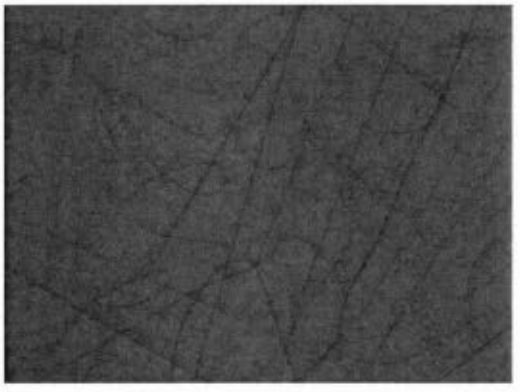


Figure 2.3 Photographie en microscopie composée d'un suivi d'électrofilage, grossissement 400x.

Il est possible d'observer que toutes les nanofibres n'étaient pas rectilignes. Ce phénomène a permis de déceler une instabilité du jet d'électrofilage. Lorsqu'une telle situation se présentait, il était alors possible de réajuster les paramètres du montage pour améliorer la qualité des nanofibres collectées et faire un suivi.

La microscopie électronique à balayage a été effectuée une fois l'électrofilage complété et avant la stabilisation des membranes. La MEB a permis d'observer la morphologie des fibres et de faire la mesure du diamètre moyen des fibres. Le logiciel ImageJ a été utilisé pour compléter 100 mesures manuelles du diamètre sur les photographies analysées et obtenir une moyenne. Ceci a permis de comparer les différences de diamètres entre les différents ratios utilisés pour préparer les membranes.

La figure 2.4 montre une photographie de microscopie électronique à balayage d'un échantillon de membrane au ratio 4 : 3 CS / PEO. Cette photographie a servi à mesurer le diamètre moyen des nanofibres déterminé à 115 nm avec un écart-type de 33.

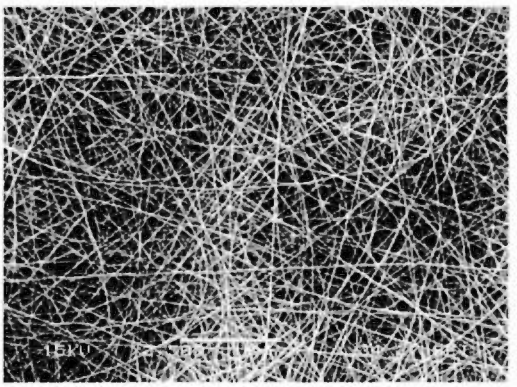


Figure 2.4 Photographie en MEB d'une membrane 4 : 3 CS / PEO, Grossissement 2500x.

La figure 2.5 est une photographie en microscopie électronique à balayage d'une autre membrane au ratio 4 : 3 CS : PEO électrofilée à une autre période que la première. Les mesures ont donc été effectuées pour s'assurer qu'il n'y avait pas de différence majeure dans la taille moyenne des fibres. Le diamètre moyen mesuré fut de 108 nm avec un écart-type de 29.

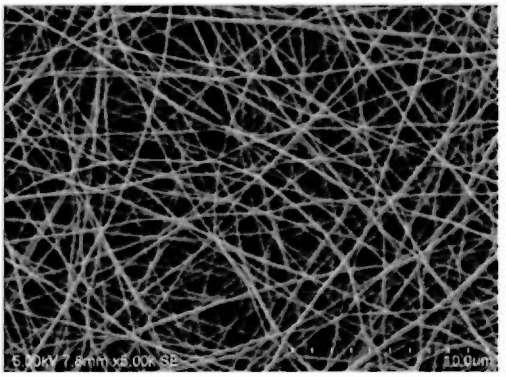


Figure 2.5 Photographie en MEB d'une membrane 4 : 3 CS / PEO, Grossissement 5000x.

La figure 2.6 représente une photographie en microscopie électronique à balayage d'un échantillon de membrane au ratio 4 : 1 CS : PEO avec l'ajout de deux gouttes de Triton® X-100.

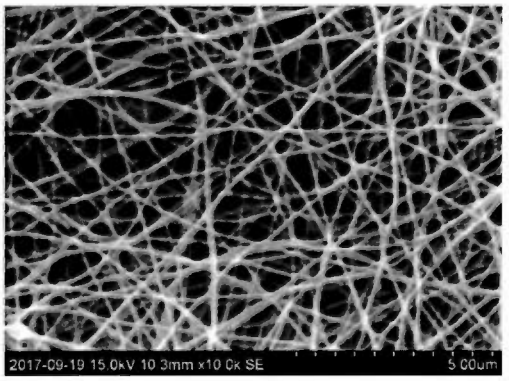


Figure 2.6 Photographie en MEB d'une membrane 4 : 1 CS / PEO avec Triton® X-100, Grossissement 10000x.

Le diamètre moyen mesuré fut de 88 nm avec un écart-type de 19. Les valeurs et leur écart-type correspondent à ce qui peut être trouver dans la littérature pour des matériaux produits par électrofilage [30, 52].

Les figures 2.7 A, B et C comparent au même grossissement de 5000x les trois précédentes membranes.

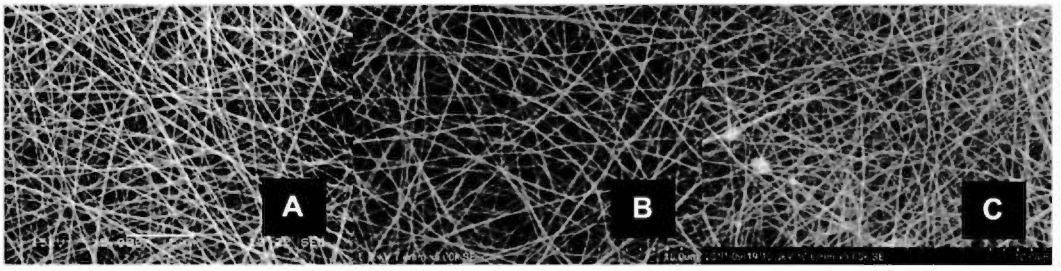


Figure 2.7 (A, B) membranes 4 : 3 CS / PEO; (C) membrane 4 :1 CS / PEO avec Triton® X 100.

Sur les clichés, il a été possible d'observer que la membrane 4 : 1 avec l'ajout de Triton® X-100 (C) présentait des fibres moins rectilignes que les mélanges 4 : 3. Cela pourrait s'expliquer par le rôle actif du surfactant qui a bien facilité l'électrofilage, mais légèrement modifié la morphologie des nanofibres. Ainsi, plutôt que de seulement s'étirer, le jet se déforme et forme des fibres avec davantage de branchements. Le Triton® X-100 a permis de modifier le processus d'électrofilage à humidité élevée et d'obtenir des nanofibres qui se sont avérées avoir une plus grande capacité d'adsorption. L'augmentation de la capacité d'adsorption pourrait ne pas seulement être dû à la hausse du chitosane dans le ratio, mais aussi à la présence du Triton® X-100. Son impact pourrait être évaluer par la production de membrane au même ratio sans la présence du surfactant. Toutefois, il faudrait d'abord évaluer s'il est possible d'électrofiler ce ratio sans la présence du surfactant en période hivernale où l'humidité est plus basse.

2.1.2.3 Charges de surfaces

Les charges de surfaces ont été mesurées par titrages acido-basiques à l'aide d'acide chlorhydrique (HCl) et d'hydroxyde de sodium (NaOH). La méthode a été inspirée de l'article de Cummings de 1990 [53]. La concentration du HCl a été étalonnée à l'aide de trishydroxyméthylaminométhane (TRIS) avec du bromocrésol vert comme indicateur coloré. Par la suite, le NaOH a été étalonné avec le HCl préalablement étalonné tout en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur. Les titrages ont été réalisés avec le bleu de bromothymol et sans indicateur coloré. Les échantillons de membranes ont été placés dans le NaOH, puis laissés pour 30 minutes avant d'être retirés. Par cette technique, les amines positives à la surface des membranes ont été neutralisées par la base ajoutée et la concentration de NaOH en solution était diminuée. L'excès était neutralisé avec le HCl pour déterminer les charges de surface en mmol / g. Une moyenne de 0,5 mmol / g avec un écart-type de 0,1 a été déterminée grâce à un triplicata avec indicateur coloré et un duplicata sans indicateur. La figure 2.8 montre un exemple de courbe de pH obtenu par les ajouts de HCl lors d'un titrage de l'excès de NaOH.

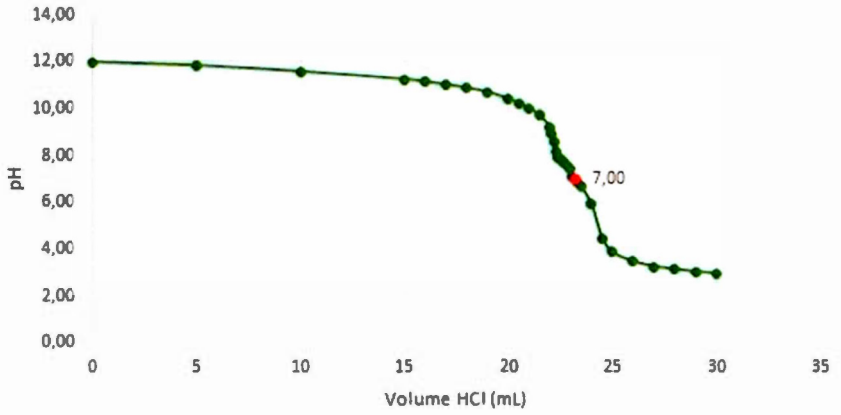


Figure 2.8 Titrage de l'excès de NaOH avec HCl pour la détermination des charges de surface d'une membrane de CS / PEO.

Cette valeur de charges de surface est cependant difficile à comparer avec la littérature puisque ce n'est habituellement pas une méthode par titrage acido-basique telle que celle-ci qui est utilisée. Les données dans la littérature sont plutôt exprimées par une charge en mV [54]. Cependant, en fonction du nombre de mmol / g et avec le poids théoriquement utilisé de membranes, il est possible de déterminer le nombre de mmol de charges disponibles et de comparer avec le nombre de mmol de contaminant. Pour une membrane de 25 mg, le nombre de charges disponibles est d'environ 0,0125 mmol. Lorsqu'une concentration de 100 ppm est mise dans le milieu selon les conditions décrites des tests, plus de 0,0242 mmol d'ibuprofène serait présente. Ainsi donc, si le processus d'adsorption est ionique. La capacité d'adsorption des membranes est limitée par ses charges.

2.2 Tests d'adsorption

Les nanofibres CS : PEO possèdent une charge cationique due aux amines primaires du chitosane, ce qui les prédispose à bien réagir avec des composés acides tel l'ibuprofène qui porteront une charge négative. Puisque les membranes électrofilées n'avaient jamais été mises en contact avec des composés pharmaceutiques précédemment, il a été décidé de commencer les tests d'adsorption seulement avec l'ibuprofène pour bien étudier l'interaction entre la membrane et le composé; l'effet de différents paramètres, la cinétique et les isothermes.

Les premiers tests effectués ont servi de repère pour la durée nécessaire des tests d'adsorption et ont confirmé que l'adsorption de l'ibuprofène sur les membranes CS : PEO était possible. Le tableau 2.10 résume les expériences effectuées pour évaluer l'impact de la variation des paramètres du milieu lors des tests en cuvée.

Tableau 2.10

Variation des paramètres relatifs au milieu du test en cuvée.

Type de paramètres	Valeurs testées
Potentiel d'hydrogène (pH)	4; 5; 6; 7
Température (°C)	25; 40 ; 60
Concentration initiale (ppm)	10; 25; 50; 100
Force ionique (M NaCl)	0,001; 0,01; 0,1

Le but derrière cette optimisation des paramètres relatifs au milieu est de maximiser la capacité d'adsorption et d'évaluer les paramètres que certains facteurs environnementaux pourraient affecter. La maximisation de la capacité d'adsorption est importante pour éviter une saturation trop rapide du matériau et permettre son utilisation dans des milieux les plus concentrés possible si nécessaire. Quant aux paramètres évalués, ils précisent l'efficacité que le matériau aura en fonction des conditions appliquées.

2.2.1 Effet du pH du milieu

Les tests de variation du potentiel d'hydrogène ont été faits avec la première optimisation de l'électrofilage, le ratio de CS / PEO est donc de 4 : 3. La période de contact entre les membranes et le contaminant fût initialement de 4 heures, puis il a été établi que l'équilibre était déjà bien atteint après 2 heures et que les tests pouvaient être raccourcis. Le premier pH testé fut celui acide d'une valeur d'environ 4, puisqu'il ne nécessitait aucun ajustement de pH; l'ajout d'ibuprofène à 50 ppm permettait d'atteindre ce pH. La figure 2.9 illustre les données d'adsorption de séries de tests effectuées à une concentration initiale de 50 ppm, une température de 25°C et un pH de 4 ainsi qu'un pH de 5 ajusté avec du NaOH.

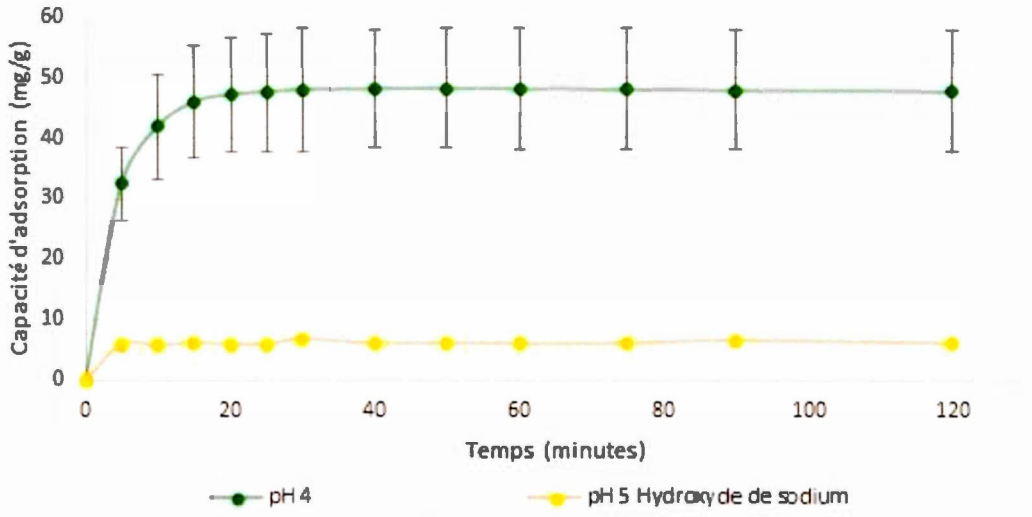


Figure 2.9 Effet de l'ajustement du pH du milieu à 5 avec NaOH en comparaison avec les conditions initiales à pH 4.

La capacité d'adsorption atteinte pour ces premiers essais fut de 48 ± 10 mg/g L'écart-type a atteint la dizaine pour certains points de la courbe. Ce chiffre relativement élevé par rapport aux données qui seront présentées prochainement peut être expliqué par le fait que certains réplicats ont été faits à partir des toutes premières membranes produites par la méthode. Ainsi, ces membranes utilisées étaient possiblement moins reproductibles au départ. De plus, il n'a pas été possible de reproduire les conditions environnementales de la production de ces membranes. Il aurait été approprié d'avoir des échantillons produits dans les mêmes conditions afin de comparer avec les premières membranes produites. Cela aurait permis de vérifier si l'expérience dans la production modifie l'écart-type ou si celui-ci est lié au processus d'électrofilage pour ce ratio dans ces conditions. Toutefois, les données qui semblaient aberrantes n'ont pas été exclues à la suite d'un test Q et ont donc été conservées.

Au niveau des tests de pH du milieu sur la capacité d'adsorption, trois bases différentes ont été choisies pour l'ajustement du pH des milieux. Un premier test avait initialement été fait avec de l'hydroxyde de sodium pour amener les essais à un pH de 5, toutefois, tel qu'il est possible de le constater dans la figure 2.9, la capacité d'adsorption est grandement inhibée par l'ajustement du pH à 5 avec le NaOH.

En effet, une diminution drastique de la capacité d'adsorption a été observée à la suite de l'ajout de NaOH pour ajuster le pH. Celle-ci est passée de 48 à 6 mg/g. Initialement, il était espéré d'augmenter la capacité d'adsorption puisque le pKa de l'ibuprofène (25°C) est de 4,91 [19]. Étant dans un milieu au-dessus de celui-ci, il était attendu que plus de 50 % des molécules d'ibuprofène seraient ionisées négativement et serait en mesure de se fixer aux membranes du chitosane suivant l'hypothèse d'une liaison ionique. Le pH étant aussi en dessous du pKa de l'acide conjugué du chitosane déterminé à 6,3 [55], il avait été prédit qu'à un pH avoisinant 5, le maximum d'adsorption pouvait être observé. Toutefois, les amines chargées positivement du chitosane sur nos membranes se sont plutôt trouvées rapidement liées aux ions hydroxyde de la base forte d'hydroxyde de sodium. Ce phénomène confirmait la méthode pour déterminer les charges de surface; les membranes ont été plongées dans le NaOH pour que les ions hydroxydes s'y fixent et l'excès en solution a été titré par HCl [53]. Un tel impact n'était cependant pas attendu pour l'ajout de seulement quelques gouttes de la solution NaOH. Puisque l'hydroxyde de sodium inhibait de façon importante l'adsorption, d'autres bases ont été considérées.

Deux autres bases, plus faibles, ont donc été testées pour l'ajustement du pH, mais seulement en utilisant un seul réplicat chacun par souci d'économie de membrane. La figure 2.10 illustre la comparaison des trois bases testées à

pH 5 pour l'ajustement de pH, soit l'hydroxyde de sodium, le carbonate de sodium et le carbonate d'ammonium.

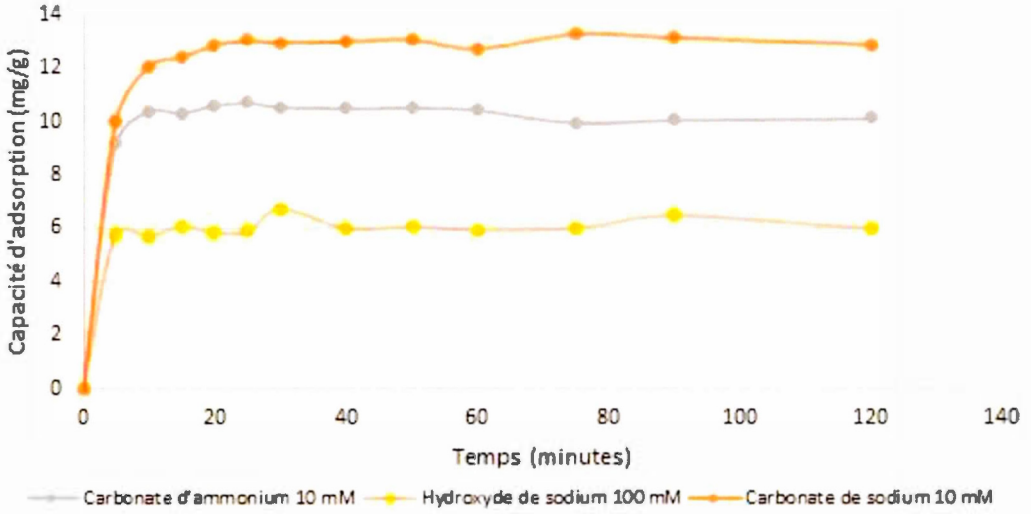


Figure 2.10 Effet du choix de bases sur l'adsorption pour l'ajustement du pH du milieu.

Le NaOH a été testé en premier à 100 mM, il est apparu clair que l'utilisation d'une base forte nuisait considérablement à l'adsorption. Des bases plus faibles ont donc été évaluées à 10 mM. La concentration des bases a été diminuée pour mieux contrôler l'ajustement de pH. Le Na_2CO_3 a été testé puisqu'il faisait déjà partie intégrante de la méthode et le carbonate d'ammonium parce qu'en plus d'être une base faible, il peut aussi être utilisé comme tampon. Le NaOH a présenté la plus grande diminution de la capacité d'adsorption avec seulement 6 mg / g, suivi du carbonate d'ammonium à 10 mg / g et le carbonate de sodium inhibait le moins l'adsorption de l'ibuprofène sur les membranes. Une fois après avoir choisi le carbonate de sodium, un duplicata supplémentaire a été effectué à pH 5, puis des séries à pH 6 et 7. La figure 2.11 compare la capacité d'adsorption selon les différents pH testés.

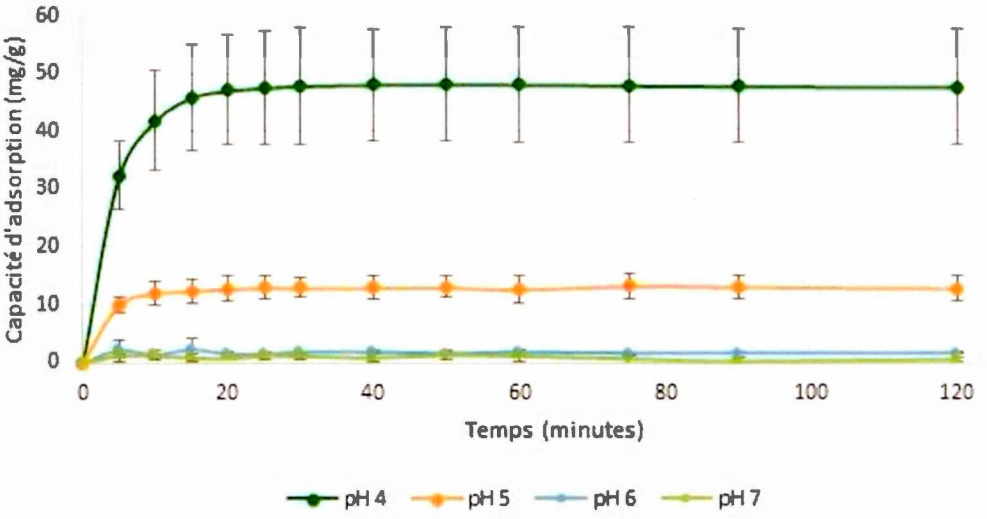


Figure 2.11 Effet du pH du milieu sur la capacité d'adsorption.

En augmentant le pH, la capacité d'adsorption de l'ibuprofène a diminué passant de 48 ± 10 mg/g à pH 4, à 13 ± 2 mg/g à pH 5, à 1,6 ± 0,2 mg/g à pH 6 et à 0,5 ± 0,4 mg/g à pH 7. L'adsorption était jusqu'à 16 fois plus élevée sans ajustement de pH. Malgré l'utilisation d'une base faible, les anions de celles-ci ont fait compétition pour les sites d'adsorption positifs des amines du chitosane. Bien qu'ayant un moindre impact que l'hydroxyde de sodium, l'utilisation d'une base pour ajuster le pH inhibe l'adsorption : plus la concentration en base est élevée, moins l'adsorption d'ibuprofène à la surface des membranes se fait. Le pH optimal pour une adsorption efficace de l'ibuprofène selon les pH testés est donc de 4. À la suite de ces résultats, l'hypothèse que l'ibuprofène se lie aux amines du chitosane par leur charge et forme avec la membrane une liaison ionique semble se confirmer.

2.2.2 Effet de la température du milieu

Les séries de tests suivantes (température, concentration, force ionique, isothermes) ont toutes été effectuées avec la deuxième préparation de

solutions optimisées, soit celle avec un ratio 4 : 1 de chitosane à 2,5 % m/m et de poly(oxyéthylène) à 1,5 % m/m avec l'ajout de 2 gouttes de Triton® X-100. Puisque le pH optimal déterminé était de 4, toutes les séries pour l'effet de la température du milieu ont été faites à ce pH, ainsi qu'avec la même concentration initiale de 50 ppm. La figure 2.12 compare l'adsorption de l'ibuprofène sur les deux types de membranes produites.

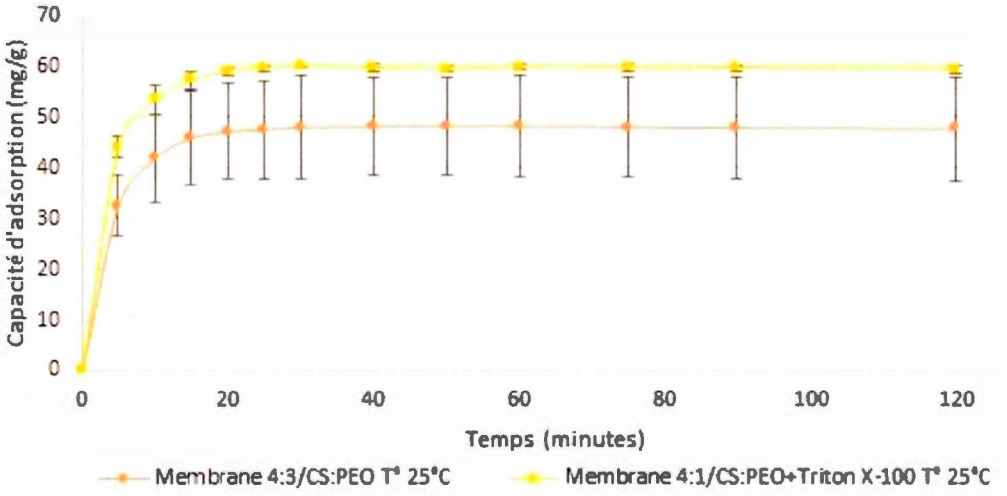


Figure 2.12 Effet de la composition de la membrane sur la capacité d'adsorption.

L'augmentation de la proportion de chitosane dans le ratio a eu pour effet d'augmenter la capacité d'adsorption des membranes. Les effets des charges positives des membranes provenant des groupements amines du chitosane étaient attendus [55]. La faible variation entre les membranes utilisées pour la série 4 : 1 en comparaison de celle observée pour la série 4 : 3 peut être expliquée par l'expérience prise pour la production des membranes et l'exécution des tests d'adsorption. L'adsorption est passée de 48 ±10 mg/g à 59,4 ± 0,9 mg/g.

La figure 2.13 présente les trois séries à 25, 40 et 60°C pour les tests d'effet de la température du milieu sur la capacité d'adsorption. Les résultats des tests d'adsorption présentés dans ce graphique ont été obtenus seulement avec des membranes au ratio 4 : 1.

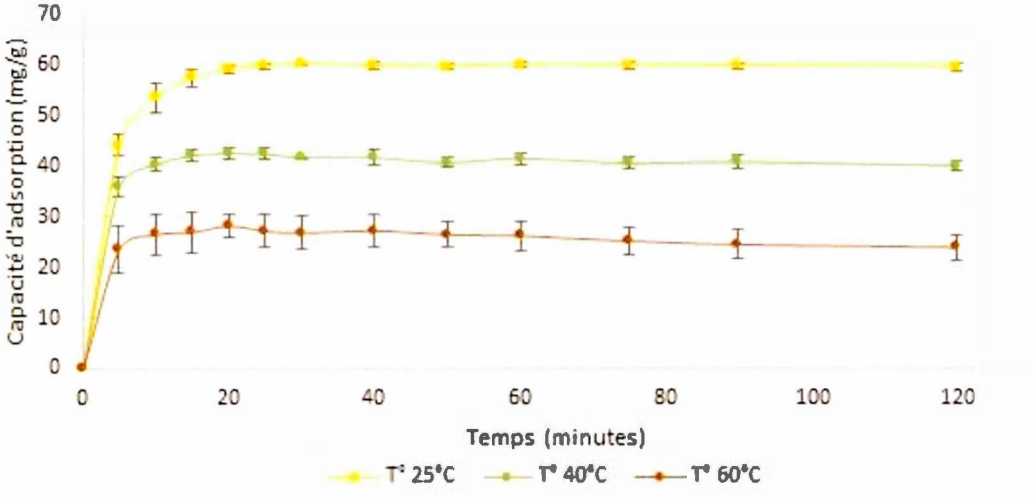


Figure 2.13 Effet de la température sur la capacité d'adsorption.

Il est possible de constater que lorsque la température augmente, la capacité d'adsorption diminue. Après les tests de deux heures, la capacité d'adsorption pour chacune des températures était la suivante : 59,4 ± 0,9 mg/g à 25°C, 40 ± 1 mg/g à 40°C et 24 ± 2 mg/g à 60°C. C'est une perte d'environ 1 mg/g par degré Celsius de la capacité d'adsorption des membranes pour l'ibuprofène. En considérant que le mécanisme d'adsorption repose sur l'attraction électrostatique, donc une liaison ionique, la chaleur pourrait avoir un impact sur la capacité d'adsorption [56]. Lors de la formation d'une liaison, il y a libération d'énergie alors que lors du bris d'une liaison, il faut fournir de l'énergie [57]. En fournissant continuellement de la chaleur au milieu des tests, il est possible que cela ait provoqué la rupture d'une partie des liaisons ioniques qui s'étaient formées entre le composé pharmaceutique et les sites actifs des

nanofibres. La dégradation de l'ibuprofène comme facteur expliquant la diminution de l'adsorption a été exclue à la suite d'expérimentations avec seulement le milieu et l'absence de nanofibres.

2.2.3 Effet de la concentration initiale du contaminant

Le troisième paramètre évalué est la concentration initiale du contaminant dans le milieu. Les paramètres optimisés de pH et de température ont été utilisés, soit pH de 4 et 25°C. Les tests ont été effectués avec 10, 25, 50 et 100 ppm d'ibuprofène. La figure 2.14 en présente les résultats.

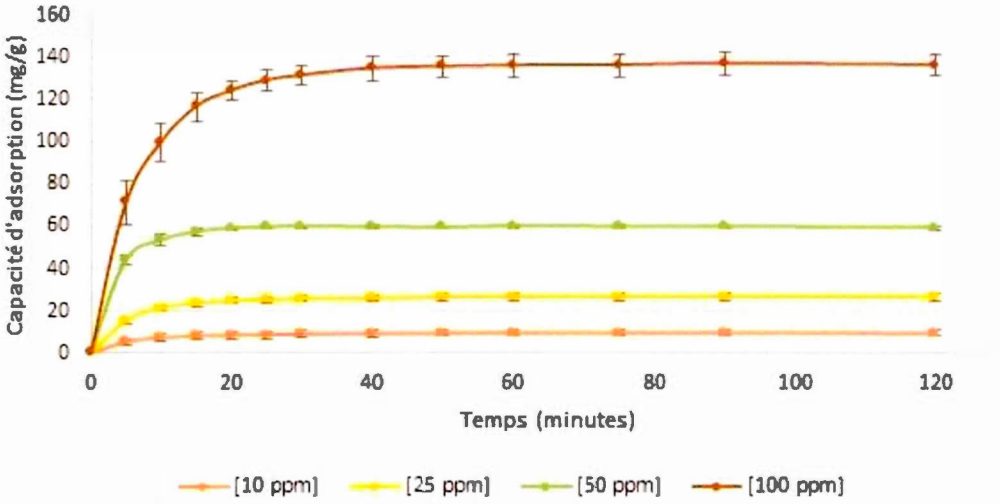


Figure 2.14 Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption.

L'augmentation de la concentration initiale de contaminant dans le milieu a eu pour effet d'augmenter la capacité d'adsorption des membranes pour l'ibuprofène. Lorsque le pH du milieu est égal au pKa du composé, le pourcentage d'ionisation des molécules est de 50 %. Théoriquement, puisque les tests d'adsorption ont été effectués à un pH de 4, un peu moins de la moitié des molécules devraient s'être présentées sous la forme anionique et pouvaient facilement se fixer aux sites positifs des amines du chitosane. Il était

donc attendu que respectivement des concentrations d'un peu moins de 5 ppm, 12,5 ppm, 25 ppm et 50 ppm d'ibuprofène puissent s'adsorber sur les nanofibres aux tests de 10, 25, 50 et 100 ppm. Les concentrations adsorbées obtenues furent de 4,4 ± 0,8 ppm, 12,4 ± 0,8 ppm, 24 ± 2 ppm et 32 ± 1 ppm. Cela a impliqué que plus de 50 % de contaminant a été retiré du milieu, allant même jusqu'à près de 70 % dans le cas d'une concentration initiale de 100 ppm. Les capacités d'adsorption ayant été observées pour les tests de 10, 25, 50 et 100 ppm furent respectivement 9 ± 1 mg/g, 27 ± 2 mg/g, 59,4 ± 0,9 mg/g et 136 ± 5 mg/g. Des concentrations plus élevées n'ont pas été testées par souci de conservation de la méthode. En effet, pour utiliser des concentrations plus élevées, des dilutions différentes pour les injections auraient été nécessaires pour préserver l'intégrité de la colonne HPLC et de l'appareil.

2.2.4 Effet de la force ionique du milieu

Les paramètres qui ont été utilisés pour ces séries de tests résultaient des tests précédents et représentaient les paramètres optimaux parmi ceux ayant été testés (c.-à-d. pH 4, température 25°C, concentration initiale 100 ppm). Le sel qui fut utilisé pour tester l'effet de la force ionique du milieu sur la capacité d'adsorption était le chlorure de sodium (NaCl). Sa disponibilité, ses utilisations multiples dans la vie courante (cuisine, industrie, déglaçage, etc.) et sa présence dans les plans d'eau ont justifié ce choix. Les concentrations testées étaient 0,001 M, 0,01 M et 0,1 M en NaCl. Un seul réplicat a été effectué pour chacune des concentrations compte tenu de la production limitée des nanofibres. La figure 2.15 illustre les résultats obtenus avec l'ajout de sel aux différentes concentrations versus ceux d'une solution à 100 ppm sans sel ajouté. La figure 2.15 montre que plus la concentration en sel est élevée, plus la capacité d'adsorption est inhibée. À la suite des résultats obtenus lors des

tests d'effet du pH du milieu sur la capacité d'adsorption, ce résultat pouvait être prédit puisque la dissolution du NaCl dans l'eau peut produire du chlore sous forme anionique. Les anions ont pu entrer en compétition pour les sites actifs comme observé lors d'ajout de base forte ou faible pour ajuster le pH. La présence de sel ou de base soulève donc une problématique au niveau de l'utilisation des membranes dans un milieu autre qu'une eau déminéralisée. Ainsi, les futures membranes devront présenter davantage de sites de sorption si l'on veut contrer cet effet de compétition.

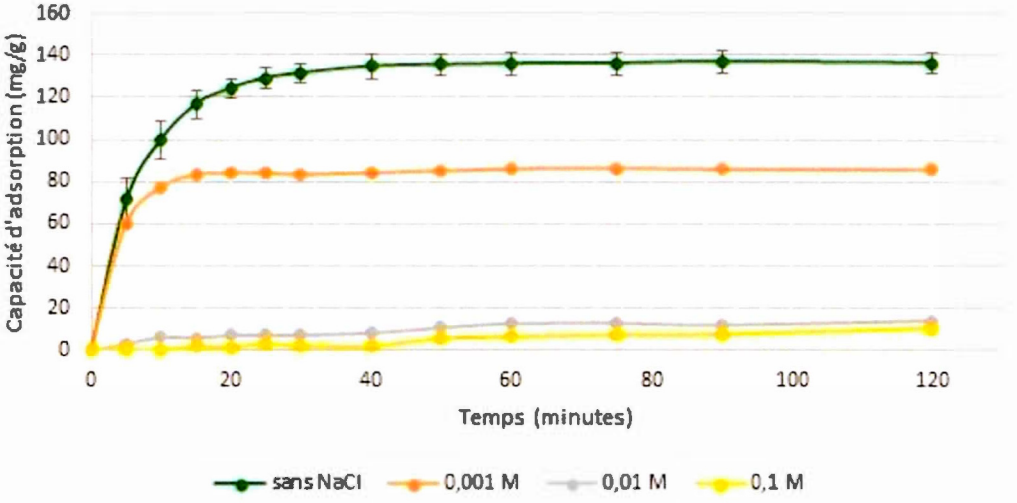


Figure 2.15 Effet de la force ionique sur la capacité d'adsorption.

La capacité d'adsorption qui avait été mesurée à 136 ± 5 mg/g sans ajout de sel a diminué à 86 mg/g sous une concentration de NaCl à 0,001 M, puis à 14 mg/g à 0,01 M et finalement 10 mg/g à une concentration de 0,1 M. En plus de réduire la capacité d'adsorption, l'ajout de sel semble avoir eu un impact sur la cinétique d'adsorption. En effet, dans la figure 2.16, il est possible d'observer que contrairement aux autres tests, un plateau d'équilibre n'a pas été rapidement obtenu. Dans les autres expérimentations, un plateau était atteint après environ 20 à 40 minutes de contact alors que dans les cas des tests à

0,01 M et 0,1 M, après les deux heures de prélèvements, l'équilibre n'était pas encore atteint. Cela sera davantage discuté dans la section 2.3 sur la cinétique d'adsorption.

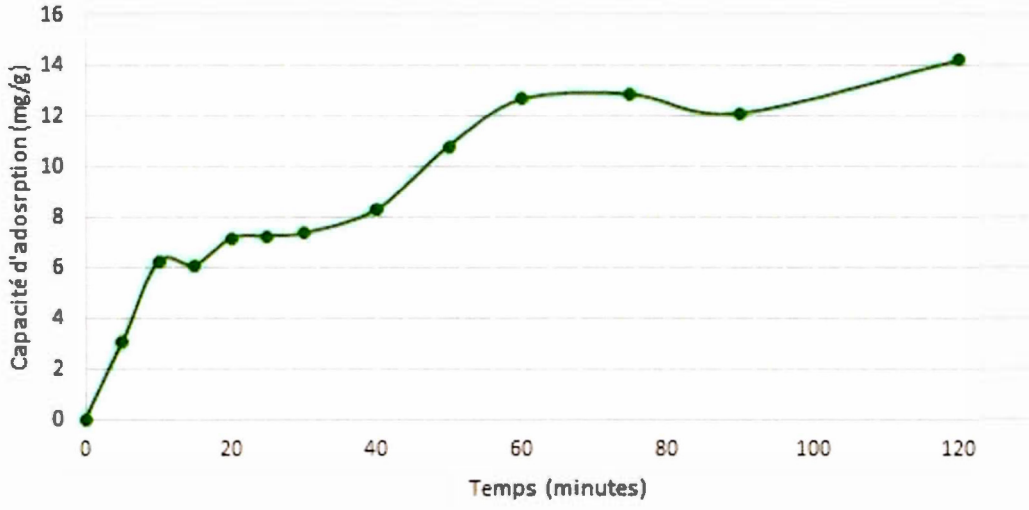


Figure 2.16 Effet de 0,01 M de NaCl sur la capacité d'adsorption.

2.3 Cinétique d'adsorption

Les modèles de cinétique d'adsorption permettent de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans les processus d'adsorption. Une linéarisation des données pour chacune des séries de résultats obtenus a été réalisée pour déterminer quel modèle, entre le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre, correspond le mieux au processus d'adsorption impliquant l'ibuprofène sur les membranes de chitosane / PEO. Le coefficient de corrélation (R^2) des droites résultantes de linéarisation représente l'indice d'ajustement des données expérimentales en fonction du modèle évalué. Plus cette valeur est élevée, plus le modèle s'approche de ces données expérimentales. La figure 2.17 est la courbe d'adsorption de l'ibuprofène dans les conditions optimisées

par les tests, soit pH de 4, température de 25°C et concentration initiale de 100 ppm.

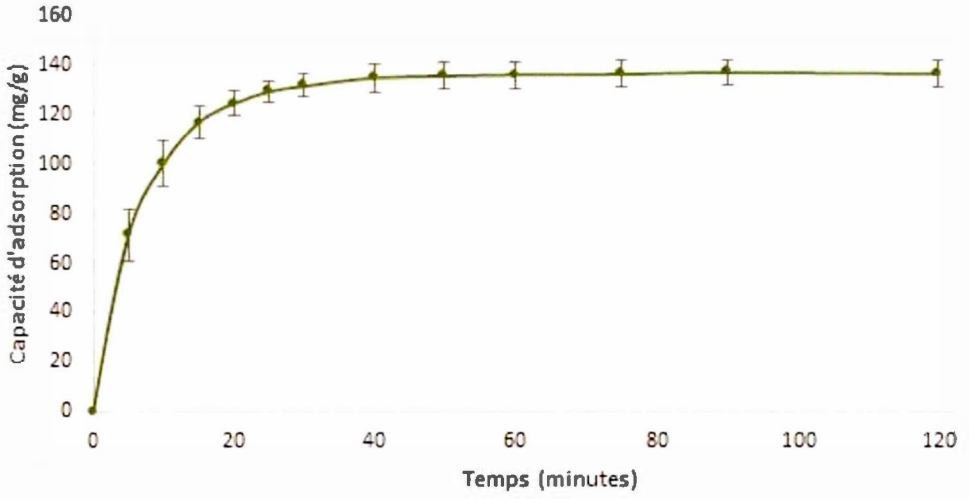


Figure 2.17 Cinétique d'adsorption de l'ibuprofène sur la membrane.

Ces résultats indiquent que la capacité d'adsorption a été atteinte après seulement quarante minutes de contact. Cela indique que le matériau adsorbant a une assez grande affinité pour le contaminant à l'étude. Il a également été observé qu'un peu plus de 50 % de la capacité d'adsorption était atteinte en 5 minutes.

Pour linéariser les données, l'équation 0.4 a été utilisée pour le modèle cinétique de pseudo-premier ordre (voir la figure 2.18). Les résultats obtenus montrent que ce modèle n'est pas adéquat pour représenter les données expérimentales de cinétique, car la valeur du coefficient de corrélation est relativement basse.

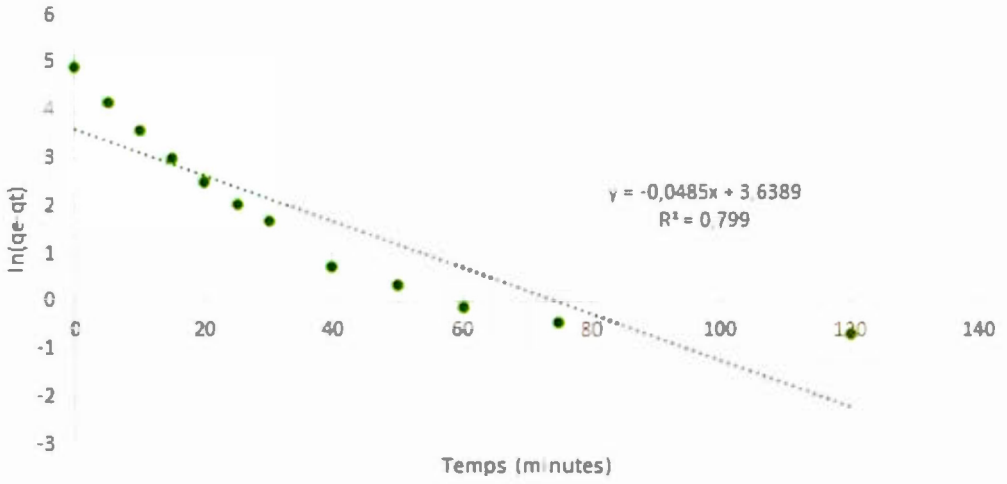


Figure 2.18 Linéarisation de la cinétique de pseudo-premier ordre.

La figure 2.19 présente la linéarisation des données expérimentales selon le modèle de pseudo-second ordre. L'équation 0.6 a été utilisée pour traiter les données expérimentales.

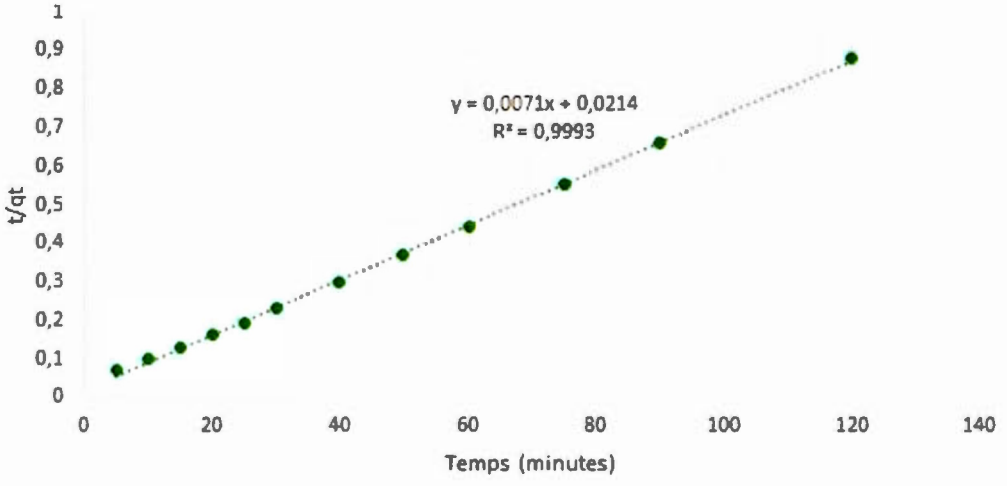


Figure 2.19 Linéarisation de la cinétique de pseudo-second ordre.

Les résultats sont supérieurs à ceux obtenus à partir du modèle de pseudo-premier ordre puisqu'une droite avec un R^2 de 0,9993 a été obtenue.

Cela indique que la cinétique d'adsorption correspond davantage à la cinétique de pseudo-second ordre qu'à celle de pseudo-premier ordre.

Le tableau 2.11 résume les coefficients de corrélation de même que les constantes de chacun des modèles qui ont pu être calculés grâce aux équations des courbes de tendance et des équations de linéarisation. Il est à noter que lorsqu'un modèle correspond bien à la tendance des données, la capacité d'adsorption à l'équilibre calculée (q_e) rejoint celle déterminée expérimentalement. Les figures 2.18, 2.19 et 2.20 ont été produites à partir des mêmes données. Il s'agit de la série sur l'effet d'une concentration initiale de 100 ppm. La capacité d'adsorption expérimentale après deux heures avait été déterminée à 136 ± 5 mg/g et le calcul a permis d'obtenir une valeur de 141 mg/g pour le modèle de pseudo-second ordre, alors que le pseudo-premier ordre avait donné un résultat de 38 mg/g. La valeur calculée est donc venue supporter la valeur expérimentale et a permis de soutenir l'hypothèse du pseudo-second ordre comme modèle de cinétique correspondant.

Au niveau des tests de l'effet du pH, de la température et de la concentration initiale, tous les calculs viennent supporter le modèle du pseudo-second ordre. Toutefois, les données lors d'ajout de sel montrent une tendance qui s'inverse. Plus la concentration en sel est élevée, plus la cinétique tend vers le modèle de pseudo-premier ordre. En contrepartie, ces calculs ne s'effectuent normalement que lorsque l'équilibre est atteint. Or, dans le cas des concentrations à 0,01 et 0,1 M, l'équilibre n'était pas atteint. La plus forte concentration en sel a ralenti l'adsorption résultant en l'absence d'un plateau, dès l'atteinte de 40 minutes. Il est possible de le voir dans la figure 2.16 où plusieurs petits paliers sont observables. Behera (2012) a rapporté une réduction de l'adsorption de l'ibuprofène sur le charbon activé lors de l'augmentation de la force ionique. Une diminution de toutes les forces

électrostatiques lors de l'augmentation de la force ionique en serait la cause [14].

Tableau 2.11

Résultats expérimentaux de cinétique d'adsorption.

	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
	R^2	k_1	q_e	R^2	k_2	q_e
pH 4	0,3758	0,0331	3,6330	0,9996	0,0241	48,3989
pH 5	0,3484	0,0212	1,3672	0,9994	0,1336	13,0866
pH 6	0,0184	0,0021	0,7166	0,9933	-12,5556	1,6551
pH 7	0,1730	0,0097	0,2508	0,6721	0,0026	3,9246
T°25	0,4486	0,0337	4,8729	0,9997	0,0166	60,0916
T°40	0,0124	0,0044	1,8489	0,9995	-0,033	40,0945
T°60	0,0007	0,0006	2,6136	0,9973	-0,0156	23,858
10 ppm	0,6970	0,0317	2,5031	0,9992	0,039	9,8142
25 ppm	0,7891	0,0574	7,2476	0,9996	0,0158	27,3942
50 ppm	0,4486	0,0337	4,8729	0,9997	0,0257	60,0916
100 ppm	0,7990	0,0485	38,0493	0,9993	0,0023	141,2082
0,001 M	0,6559	0,0369	11,469	0,9998	0,0098	86,9234
0,01 M (1)	0,8724	0,0252	12,3058	0,9556	0,0021	16,9021
0,1 M (2)	0,9267	0,0158	11,2691	0,0195	0,0003	-49,9598

(1) L'équilibre n'a pas été atteint
(2) L'équilibre n'a pas été atteint

Les variations de la capacité d'adsorption à l'équilibre calculée (q_e) pour le pseudo-second ordre suivent les mêmes tendances que celles observées expérimentalement. En effet, les augmentations de pH, de la température et de la force ionique diminuent la capacité d'adsorption tandis que l'augmentation de la concentration la fait augmenter. Il est possible de

constater dans le tableau 2.11 que le pH 4, la température à 25°C et la concentration initiale sont en effet les paramètres qui permettent de maximiser la capacité d'adsorption du matériau adsorbant.

2.4 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption servent à déterminer quel processus d'adsorption est impliqué. C'est-à-dire, 1) déterminer si l'adsorption est monocouche ou multicouche, 2) si un seul type de sites est responsable de l'adsorption ou non, 3) si l'énergie des sites est la même, ou encore 4) si l'adsorption est physique ou chimique. La figure 2.20 présente les isothermes à 25, 40 et 60°C réalisés à partir de tests en cuvée avec des concentrations initiales de 10, 25, 50 et 100 ppm de contaminant.

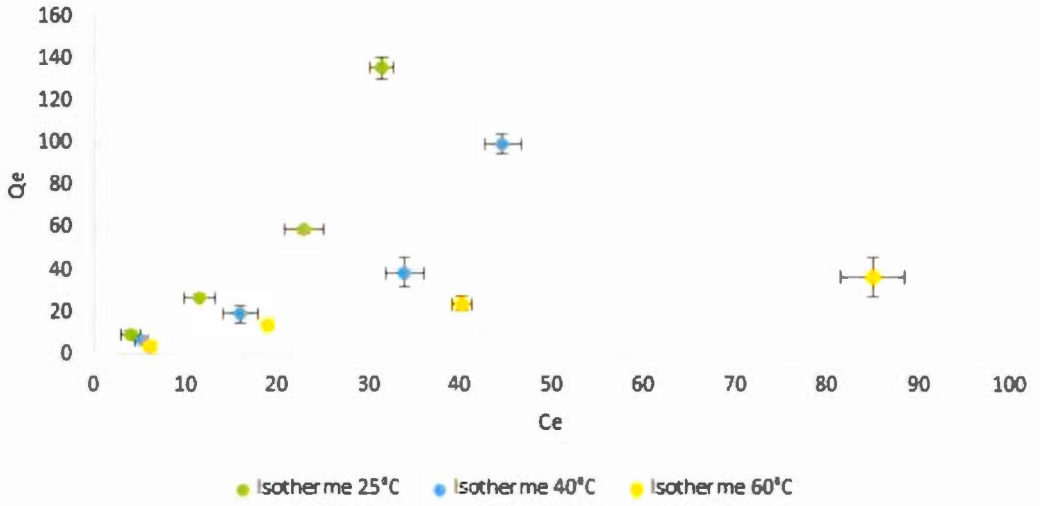


Figure 2.20 Isothermes d'adsorption de l'ibuprofène à trois températures.

Le graphique de la figure 2.20 illustre les isothermes, soit les données de capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration dans le milieu à l'équilibre. Des tendances ont pu être observées par la forme des courbes obtenues (concave, convexe, etc.) [58]. Les figures 2.22, 2.23 et 2.24

présentent les linéarisations des données expérimentales des isothermes à 60°C pour chacun des modèles testés : Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich (DR).

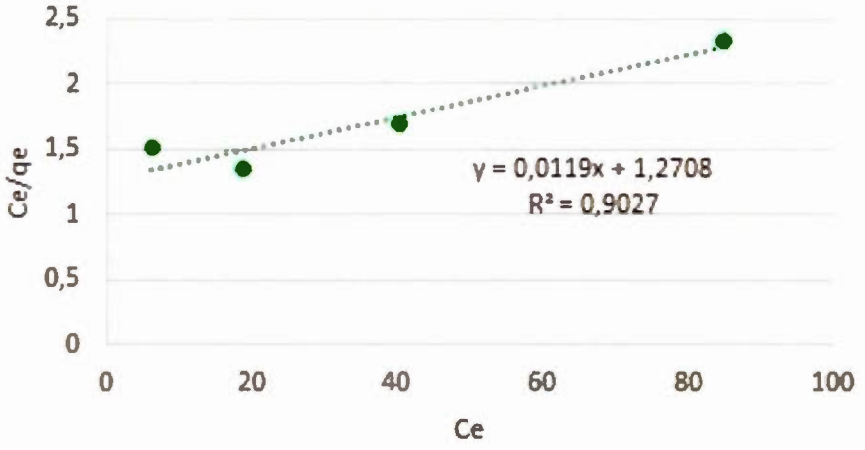


Figure 2.21 Linéarisation du modèle de Langmuir.

Pour la figure 2.21, la linéarisation a été obtenue à partir de l'équation 0.8.

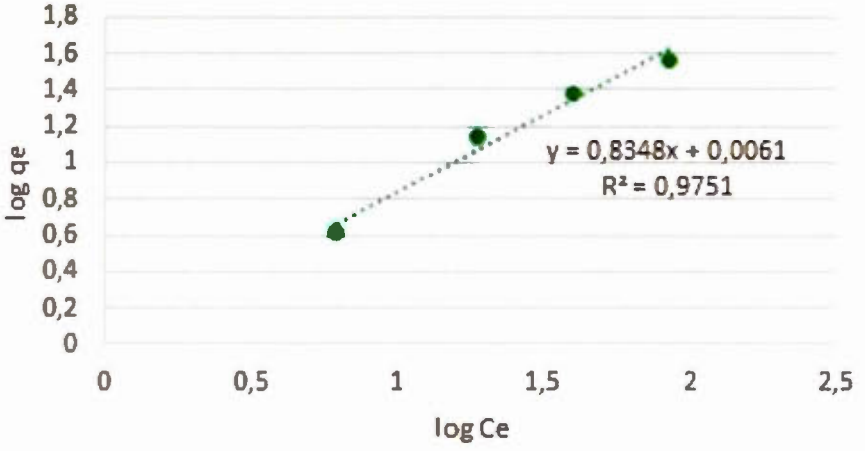


Figure 2.22 Linéarisation du modèle de Freundlich.

Pour la figure 2.22, la linéarisation a été obtenue à partir de l'équation 0.10.

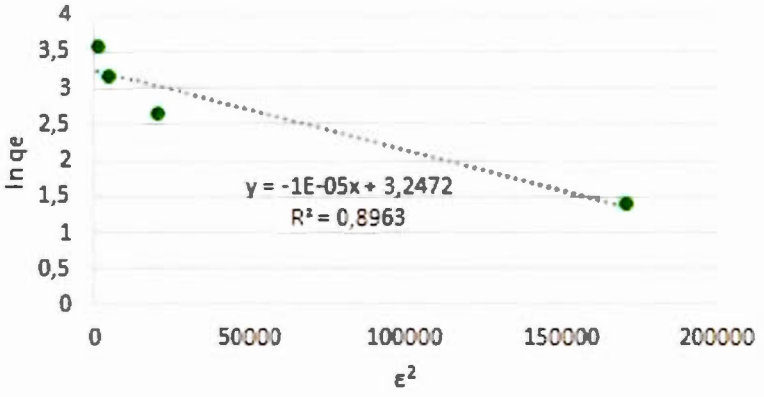


Figure 2.23 Linéarisation du modèle de Dubinin-Radushkevich.

Pour la figure 2.23, la linéarisation a été déterminée à partir des équations 0.12 et 0.13.

Les constantes pour chacun des modèles d'isothermes aux trois températures différentes ont été calculées à partir des courbes de tendance des graphiques de linéarisation et des équations linéarisées des différents modèles. Le tableau 2.12 résume les données résultantes de ces calculs.

L'analyse des valeurs de R^2 a indiqué que le modèle de Freundlich représentait le mieux les données expérimentales. Dans la figure 2.20, les données ont formé majoritairement des courbes avec une pente ascendante vers la fin, soit une courbe dite concave [58]. Selon Hinz (2001), ce genre d'isotherme est serait plus rare et catégorisé comme de classe S. La classe S comporte deux sous-groupes avec des courbes concaves. Le sous-groupe 1 (S1) correspond à ce qui est observé dans la figure 2.20, soit une pente ascendante de forme concave et le sous-groupe 2 quant à lui possède un maximum d'adsorption. Ce maximum est alors représenté par un plateau à la suite de la pente ascendante. Bien que S1 corresponde mieux aux courbes observées, il pourrait être intéressant d'élargir davantage la gamme de concentrations

testées afin de vérifier qu'un plateau de maximum d'adsorption ne se forme pas. L'équation de Freundlich permet théoriquement de décrire les isothermes de classe S, ce qui concorde avec les résultats obtenus par l'analyse des modèles de Langmuir, Freundlich et DR.

Dans le cas des tests en cuvée effectués dans le cadre de cette maîtrise, la cause pouvant expliquer cette conformation d'isotherme (S) serait les attractions soluté-soluté. Puisqu'il n'y a pas eu présence de ligand, une compétition avec le soluté due à la complexation a été exclue. Le phénomène impliquant les forces d'attraction entre les molécules fut qualifié d'adsorption coopérative [58].

Tableau 2.12

Données des isothermes.

		T°25	T°40	T°60
Langmuir	R^2	0,6945	0,3430	0,9027
	k_L (L/mg)	-1,891	-0,0072	0,0094
	Q_0 (mg/g)	-0,0091	-153,4	84,15
Freundlich	R^2	0,9625	0,9399	0,9751
	k_F (mg/g)	1,607	0,9063	1,014
	1/n	1,212	1,148	0,8348
Dubinin-Radushkevich	R^2	0,7471	0,6642	0,8963
	k_{ad} (mol^2/kJ^2)	6,754E-06	9,79699E-06	1,098E-05
	q_s (mg/g)	70,15	47,76	25,72
	ε (kJ/mol)	0,2721	0,2259	0,2133

Puisque le modèle correspondait à celui de Freundlich, cela nous a indiqué que l'adsorption sur les membranes de nanofibres pourrait être de type multicouche et que l'énergie de liaisons des sites ne serait pas toujours la

même. La surface d'adsorption était hétérogène plutôt qu'homogène [42, 43]. Ce qui n'était toutefois pas attendu, ce sont les résultats du calcul d'énergie libre d'adsorption complété à partir de l'équation 2.1 suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k_{ad}}} \qquad \textbf{Équation 2.1}$$

Ce calcul permet de déterminer si l'adsorption est de type physique ou chimique. Lorsque E < 8 kJ/mol, un phénomène de physisorption qui est généralement responsable de l'adsorption. Alors que lorsque 8 kJ/mol < E < 16 kJ/mol, un phénomène de chimisorption est généralement impliqué [38, 59]. Selon les calculs d'énergie libre pour chaque température testée, le processus impliqué serait de la physisorption. Or, l'hypothèse que l'on avait émise précédemment lors des tests de pH, et des autres tests, était associée à la formation de liaisons ioniques entre la forme anionique de l'ibuprofène et la forme cationique du chitosane des membranes. La formation de liaisons ioniques correspondrait à un type d'adsorption chimique. Il y a donc une incohérence entre ces résultats. Bien que la chimisorption puisse succéder à la physisorption, les résultats des calculs ont indiqué seulement une physisorption à chacune des températures. Davantage de tests seraient nécessaires pour confirmer le modèle d'isotherme correspondant et son mécanisme d'adsorption. Bien que le modèle de Freundlich corresponde mieux en fonction des données actuelles, des isothermes avec plus de données favoriseraient une meilleure visualisation des tendances. Puisque l'hypothèse des liaisons ioniques est contredite par les calculs d'énergie libre, il est nécessaire de mieux comprendre la relation de physisorption entre l'ibuprofène et les membranes.

Dans le cas d'une physisorption, les forces d'attraction impliquées sont de type Van der Waals, soit des forces faibles dont le processus est réversible. De plus,

lorsque le phénomène d'adsorption est de type physique, le processus est généralement exothermique [8]. Cela implique que le processus d'adsorption libèrera de la chaleur. Ainsi, si de la chaleur est fournie au milieu, le processus sera moins efficace pour libérer sa chaleur et en sera diminué. Cela concorde avec les résultats qui ont été obtenus pour l'effet de la température sur la capacité d'adsorption. Plus la température était augmentée, plus l'adsorption diminuait. Les mêmes résultats ont été obtenus lors des tests en cuvée pour tracer les isothermes. D'ailleurs, selon Grassi (2012), la chimisorption ne peut se produire que de façon monocouche. Le modèle de Freundlich suit l'hypothèse d'une adsorption multicouche et ne correspondrait donc pas à une adsorption chimique. Ces constats viennent supporter l'hypothèse d'un mécanisme d'adsorption de type physique plutôt que chimique.

CHAPITRE III

CONCLUSION

3.1 Conclusion du projet

Ce projet de maîtrise visait à développer une méthode efficace pour enlever les résidus pharmaceutiques dans l'eau en utilisant la technique d'électrofilage. Une brève revue des pollutions environnementales et du suivi des méthodes actuelles d'épuration des eaux et des méthodes alternatives prometteuses a ensuite permis de mieux comprendre l'état actuel de la situation. Le procédé d'électrofilage a été décrit puisque c'est la technique qui a été choisie pour la fabrication du biomatériau adsorbant à base de chitosane et de poly (oxyéthylène). Par la suite, les principales théories concernant la cinétique et les isothermes ont été étudiées afin de permettre l'évaluation des capacités du matériau.

L'électrofilage du chitosane et du poly (oxyéthylène) a été optimisé pour obtenir deux protocoles. En effet, face au problème d'humidité en période estivale, diverses avenues ont été explorées. Des membranes de chitosane 2,5 % m/m et PEO 1,5 % m/m ont été produites avec succès dans des ratios de 4 : 3 en période hivernale et de 4 : 1 avec Triton® X-100 en période estivale. Ces membranes de nanofibres ont été caractérisées par FT-IR, MEB, titrage des charges de surfaces et analyse de la cinétique et des isothermes d'adsorption. La FT-IR a confirmé la présence majoritaire du chitosane dans les membranes.

Des nanofibres avoisinant 88 ± 19 nm ont pu être mesurées sur des photographies MEB. Les conditions optimales déterminées en laboratoire pour les tests en cuvée avec l'ibuprofène comme contaminant ont été les suivantes : pH 4, 25°C, concentration initiale de 100 ppm et aucun ajout de sel. Les modèles de pseudo-premier et pseudo-second ordre ont été étudiés et il a été déterminé que les données s'inséraient mieux dans le modèle de pseudo-second ordre. Quant aux isothermes d'adsorption, les modèles de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich ont été comparés. Il a été conclu que le modèle de Freundlich correspondait davantage et que le phénomène d'adsorption impliqué était de type physisorption. Le projet s'est terminé avec la conception d'un nouveau biomatériau prometteur ayant la capacité d'adsorber un résidu pharmaceutique comme l'ibuprofène, et une augmentation du niveau de connaissances pour une meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption impliqués.

3.2 Perspectives

Durant ce projet, seule l'adsorption de l'ibuprofène a pu être évaluée. Il serait donc intéressant d'élargir la gamme de produits pharmaceutiques testés. En effet, l'ibuprofène est un composé acide et n'est pas représentatif de la gamme complète des produits pharmaceutiques retrouvés dans les effluents urbains. Il faudrait idéalement intégrer dans les tests des composés neutres et basiques. De plus, l'effet de compétition lors de la présence de plusieurs composés pharmaceutiques pourrait être évalué.

Les polymères utilisés dans le cadre de ce projet étaient le chitosane, un biopolymère, et le poly (oxyéthylène), un polymère synthétique. D'autres biopolymères pourraient être intégrés dans la fabrication des nanofibres. La cellulose, un autre biopolymère, s'avérerait une bonne option pour un matériau adsorbant encore plus vert.

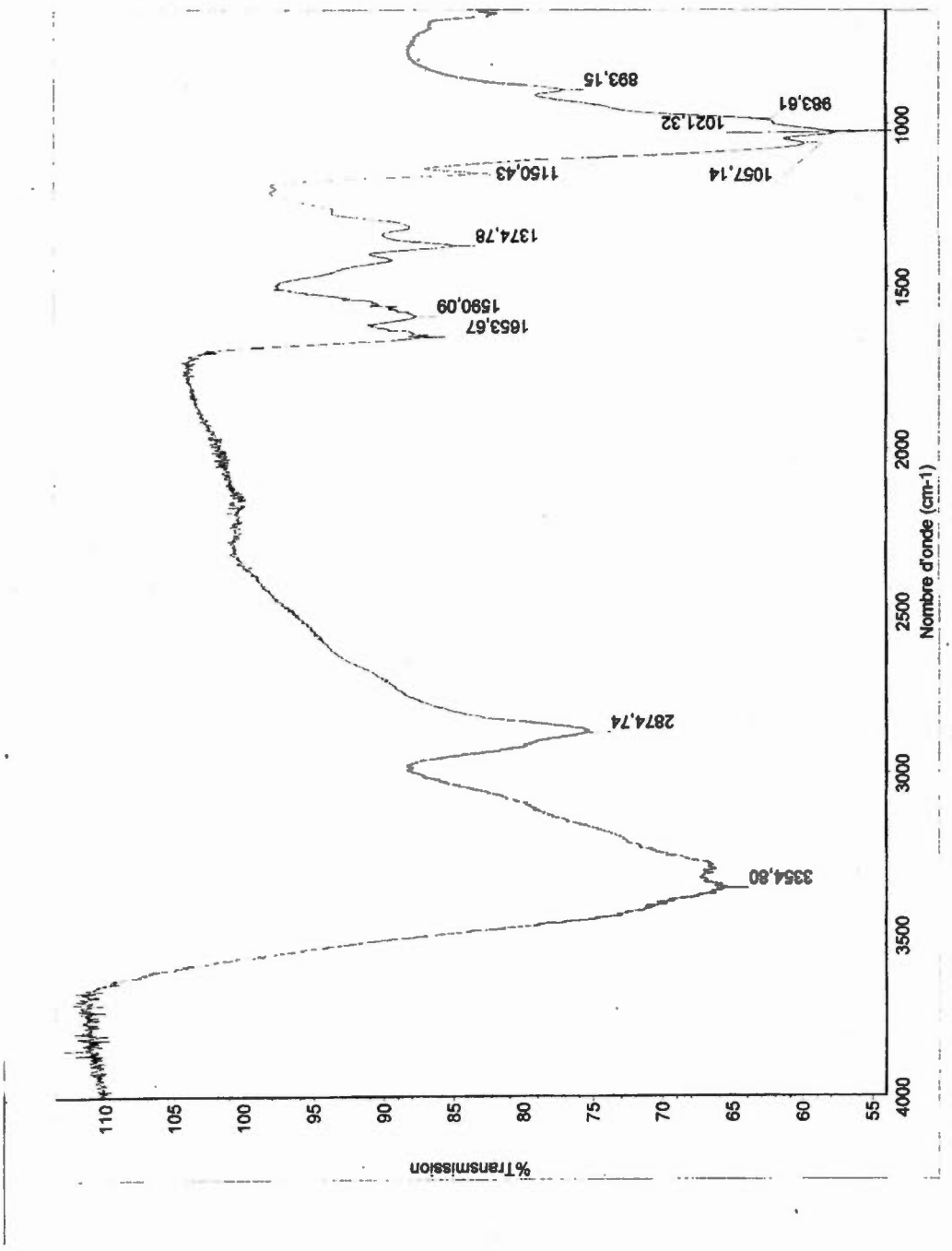
Finalement, l'approche en chimie forensique n'aura pas pu être abordée dans le temps imparti. Cette partie pourrait donc faire l'objet d'un futur projet en se basant sur les résultats obtenus. L'ibuprofène étant un composé acide, une drogue acide avec un pKa similaire pourrait servir de point de départ pour l'intégration de diverses drogues testées. La gamme de substances pourrait s'élargir par la suite.

ANNEXE A

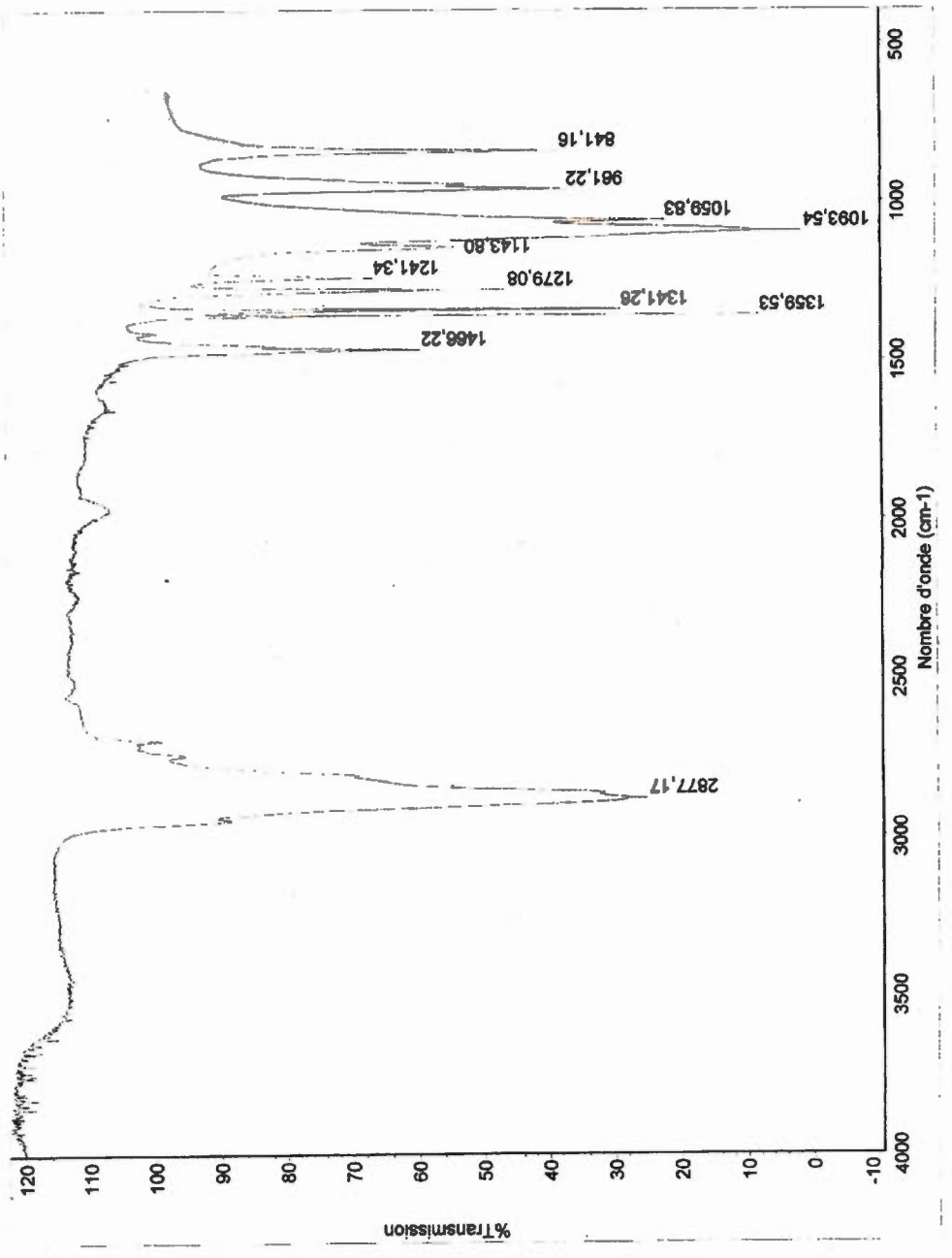
SPECTRES FT-IR

Les spectres FT-IR sont présentés dans l'ordre du processus d'électrofilage, soit les produits bruts, la membrane après électrofilage, après lavage et après test en cuvée. Ils ont été analysés dans cet ordre dans la section 2.1.2 Caractérisation des nanofibres électrofilées.

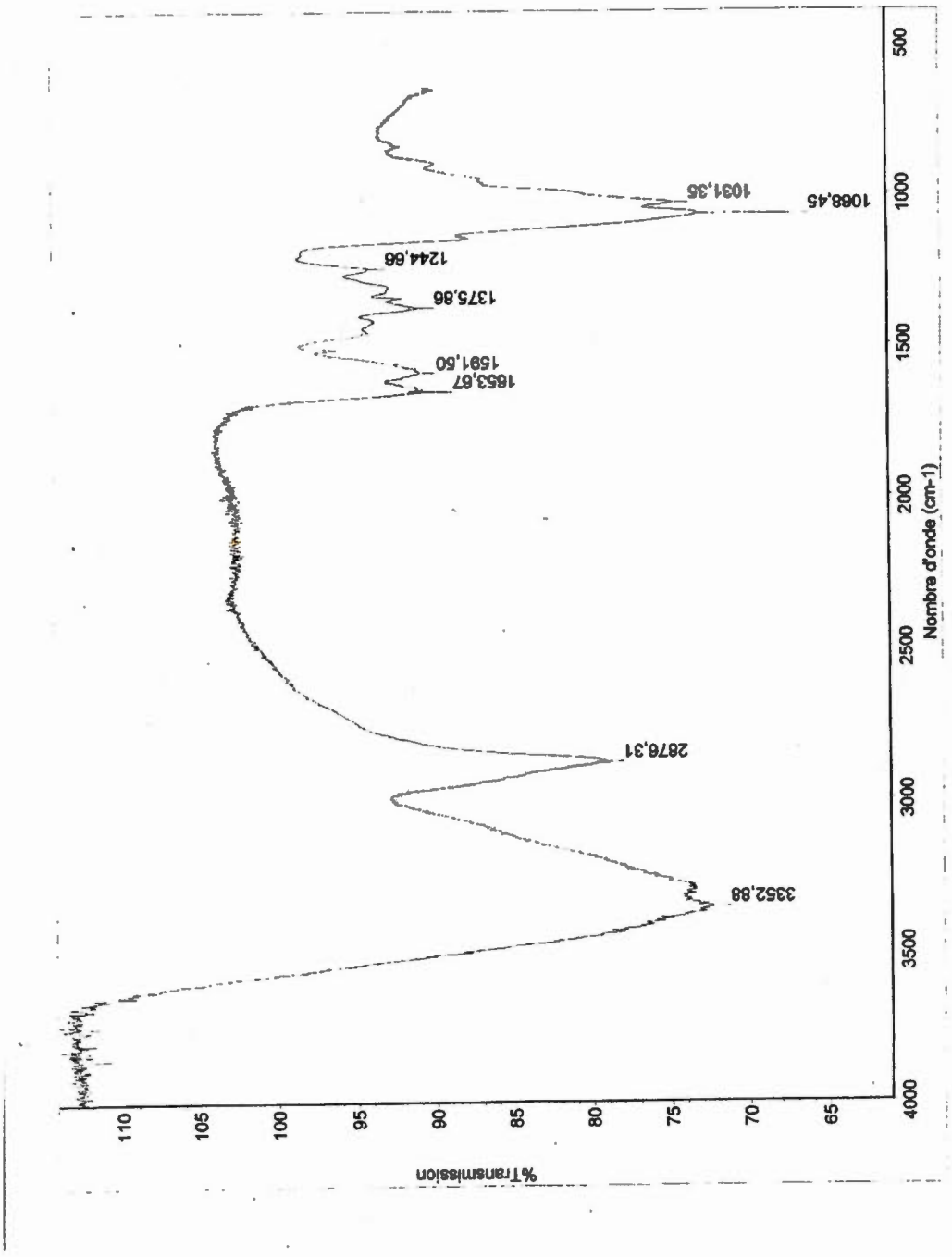
Spectre A.1 Poudre de chitosane.



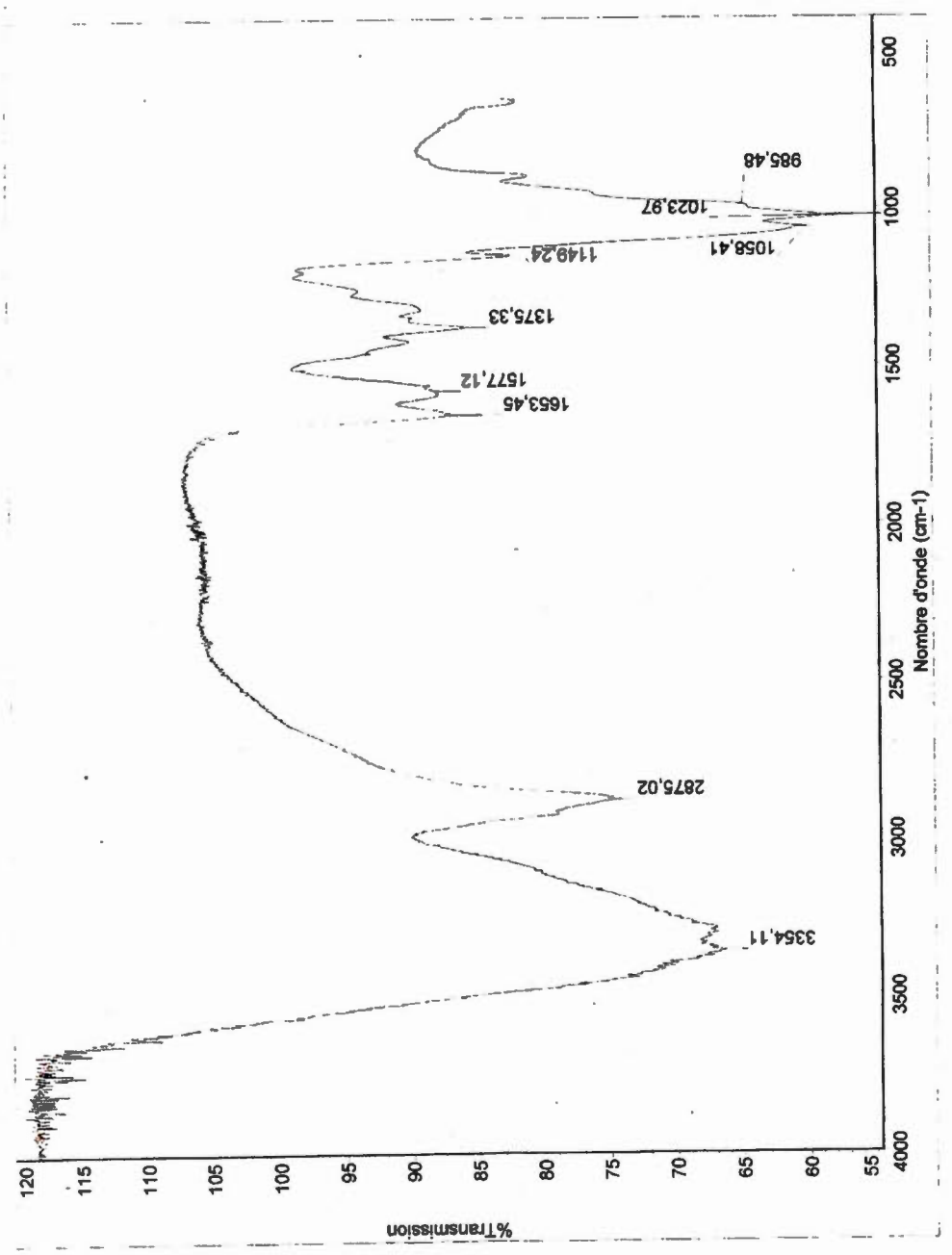
Spectre A.2 Poudre de poly(oxyéthylène).



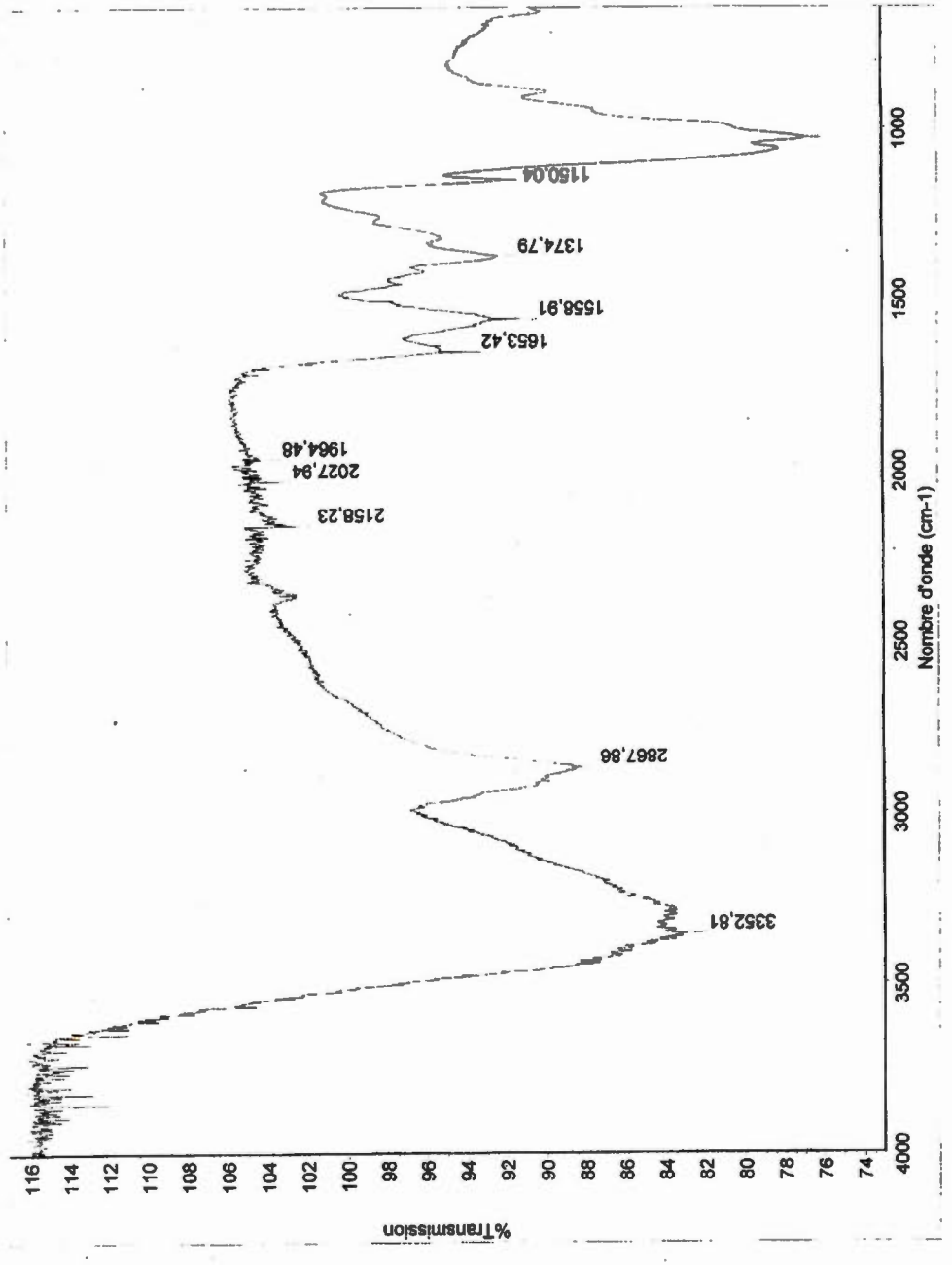
Spectre A.3 Membrane non lavée 4 : 1 CS / PEO + Triton® X 100.



Spectre A.4 Membrane lavée 4 : 1 CS / PEO + Triton® X 100.



Spectre A.5 Membrane 4 : 1 CS / PEO + Triton® X 100 testées avec l'ibuprofène.



RÉFÉRENCES

1. Canada, S., *L'activité humaine et l'environnement - Offre et demande d'eau douce au Canada*. 2010. p. 64.
2. Amin, M.T., A.A. Alazba, and U. Manzoor, *A Review of Removal of Pollutants from Water/Wastewater Using Different Types of Nanomaterials.* Advances in Materials Science and Engineering, 2014. **2014 (2014)**.
3. Grobicki, A., *The Future of Water Use in Industry.* p. 15.
4. Kleywegt, S., et al., *Produits pharmaceutiques et produits d'hygiène personnelle dans l'environnement canadien: recherches et directives, série de rapports d'évaluation scientifique de l'INRE*. 2007. p. 1-61.
5. Arp, H.P.H., *Emerging Decontaminants.* Environmental Science & Technology, 2012. **46**(8): p. 4259-4260.
6. Daughton, C.G. and T.A. Ternes, *Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?* Environmental Health Perspectives, 1999. **107**(Suppl 6): p. 907-938.
7. Ebele, A.J., M. Abou-Elwafa Abdallah, and S. Harrad, *Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment.* Emerging Contaminants, 2017. **3**(1): p. 1-16.
8. Grassi, M., et al., *Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process*, in *Emerging Compounds Removal from Wastewater*, G. Lofrano, Editor. 2012, Springer Netherlands. p. 15-37.
9. Holdway, D. and M. Robichaud, *Effects of Ibuprofen on Rainbow Trout (Oncorhynchus mykiss) Following Acute and Chronic Waterborne Exposures*. 2011, ProQuest Dissertations Publishing.
10. Bidel, F., et al., *The antidepressant venlafaxine may act as a neurodevelopmental toxicant in cuttlefish (Sepia officinalis).* NeuroToxicology, 2016. **55**: p. 142-153.
11. Metcalfe, C., et al., *Pharmaceuticals in the Canadian Environment*, in *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks*, K. Kümmerer, Editor. 2004, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 67-90.
12. Yamamoto, H., et al., *Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments.* Water Research, 2009. **43**(2): p. 351-362.

13. Bolong, N., et al., *A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal.* Desalination, 2009. **239**(1–3): p. 229-246.
14. Behera, S., S. Oh, and H. Park, *Sorptive removal of ibuprofen from water using selected soil minerals and activated carbon.* International Journal of Environmental Science and Technology, 2012. **9**(1): p. 85-94.
15. Davies, N.M., *Clinical pharmacokinetics of ibuprofen. The first 30 years.* Clinical Pharmacokinetics, 1998. **34**(2): p. 101-154.
16. Jamali, F. and D.R. Brocks, *The Pharmacokinetics of Ibuprofen in Humans and Animals*, in *Ibuprofen*. 2015, John Wiley & Sons, Ltd. p. 81-131.
17. Borges, K., et al., *LC-MS-MS determination of ibuprofen, 2-hydroxyibuprofen enantiomers, and carboxyibuprofen stereoisomers for application in biotransformation studies employing endophytic fungi.* Analytical And Bioanalytical Chemistry, 2011. **399**(2): p. 915-925.
18. Organization, W.H., *WHO model list of essential medicines: 20th list (updated) March 2017*. 2017.
19. *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. 15th ed. 2013. 2708.
20. Rainsford, K.D., *Pharmacology and Toxicology of Ibuprofen*, in *Ibuprofen*. 2015, John Wiley & Sons, Ltd. p. 132-236.
21. Higton, F., *The Pharmaceutics of Ibuprofen*, in *Ibuprofen*. 2015, John Wiley & Sons, Ltd. p. 51-80.
22. Bu, Q., et al., *Assessing the persistence of pharmaceuticals in the aquatic environment: Challenges and needs.* Emerging Contaminants, 2016. **2**(3): p. 145-147.
23. Saint-Jean-sur-Richelieu, V.d. *Les étapes du traitement des eaux usées*. 2011 [cited 2017 September 18th].
24. Trois-Rivières, V.d. *Traitement de l'eau potable*. [cited 2017 September 18th].
25. Petrović, M., S. Gonzalez, and D. Barceló, *Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water.* TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2003. **22**(10): p. 685-696.
26. Lajeunesse, A., et al., *Ozone oxidation of antidepressants in wastewater –Treatment evaluation and characterization of new by-products by LC-QToFMS.* Chemistry Central Journal, 2013. **7**(1): p. 15.
27. Yoon, Y., et al., *Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products.* Journal of Membrane Science, 2006. **270**(1–2): p. 88-100.
28. Wang, S.X., et al., *Electrospinning: A facile technique for fabricating functional nanofibers for environmental applications.* Nanotechnology Reviews, 2016. **5**(1): p. 51-73.

29. Doyle, J.J., et al., *Electrospun Nanomaterials: Biotechnology, Food, Water, Environment, and Energy.* Conference Papers in Materials Science, 2013. **2013**: p. 14.
30. Rogina, A., *Electrospinning process: Versatile preparation method for biodegradable and natural polymers and biocomposite systems applied in tissue engineering and drug delivery.* Applied Surface Science, 2014. **296**: p. 221-230.
31. Haider, A., S. Haider, and I.-K. Kang, *A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology.* Arabian Journal of Chemistry, 2015.
32. Wendorff, J.H., S. Agarwal, and A. Greiner, *Electrospinning: Materials, Processing, and Applications*. 2012: Wiley-VCH. 254.
33. Agrahari, V., et al., *Chapter 9 - Electrospun Nanofibers in Drug Delivery: Fabrication, Advances, and Biomedical Applications*, in *Emerging Nanotechnologies for Diagnostics, Drug Delivery and Medical Devices*. 2017, Elsevier: Boston. p. 189-215.
34. Wang, L. and A.J. Ryan, *1 - Introduction to electrospinning*, in *Electrospinning for Tissue Regeneration*. 2011, Woodhead Publishing. p. 3-33.
35. Aguirre-Chagala, Y.E., et al., *Influence of Relative Humidity on The Morphology of Electrospun Polymer Composites.* Der Chemica Sinica, 2017.
36. Barchuk, M., et al., *Structure and surface properties of chitosan/PEO/gelatin nanofibrous membrane.* Journal of Polymer Research, 2016. **23**(2): p. 1-7.
37. Kai, D., S.S. Liow, and X.J. Loh, *Biodegradable polymers for electrospinning: Towards biomedical applications.* Materials Science and Engineering: C, 2014. **45**: p. 659-670.
38. Lakhdhar, I., P. Mangin, and B. Chabot, *Copper (II) ions adsorption from aqueous solutions using electrospun chitosan/peo nanofibres: Effects of process variables and process optimization.* Journal of Water Process Engineering, 2015. **7**: p. 295-305.
39. Greiner, A. and J.H. Wendorff, *Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers.* Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(30): p. 5670-5703.
40. Skoog, D.A., et al., *Fundamentals of analytical chemistry*. 2013: Nelson Education.
41. Arsenault, J.C. and P.D. McDonald, *Beginners Guide to Liquid Chromatography*. 2007: Waters Corporation.
42. Dada, A.O., et al., *Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn2+ unto phosphoric acid modified rice husk*. Vol. 3. 2012. 38-45.

43. Khazri, H., et al., *Removal of ibuprofen, naproxen and carbamazepine in aqueous solution onto natural clay: equilibrium, kinetics, and thermodynamic study.* Applied Water Science, 2016: p. 1-10.
44. Harza, M.W. and J. Crittenden, *Water treatment : principles and design.* 2nd ed. ed. 2005, Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons. xx, 1948 p.
45. Guedidi, H., et al., *Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon clothsAdsorption of ibuprofen from aqueous solution.* Arabian Journal of Chemistry, 2014.
46. Mansouri, H., et al., *Competitive adsorption of ibuprofen and amoxicillin mixtures from aqueous solution on activated carbons.* Journal of Colloid And Interface Science, 2015. **449**: p. 252-260.
47. Joss, A., et al., *Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme.* Water Research, 2006. **40**(8): p. 1686-1696.
48. Sigma-Aldrich. *Triton™ X-100.* [cited 2018 April 15th].
49. Algan, C., *Electrospinning of Chitosan-Based Nanocomposites Reinforced with Biobased Nanocrystals for Biomedical Applications.* 2013.
50. Pakravan Lonbani, M., *Production of chitosan-based non-woven membranes using the electrospinning process.* 2012, École Polytechnique de Montréal.
51. Klossner, R.R., et al., *Correlation of Chitosan's Rheological Properties and Its Ability to Electrospin.* Biomacromolecules, 2008. **9**(10): p. 2947-2953.
52. Kriegel, C., et al., *Electrospinning of chitosan–poly (ethylene oxide) blend nanofibers in the presence of micellar surfactant solutions.* Polymer, 2009. **50**(1): p. 189-200.
53. Cummings, A.L., et al. *An analytical method for determining bound and free alkanolamines in heat stable salt contaminated solutions.* 1990.
54. Mänttäri, M., A. Pihlajamäki, and M. Nyström, *Effect of pH on hydrophilicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH.* Journal of Membrane Science, 2006. **280**(1–2): p. 311-320.
55. Crini, G., *Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application.* 2009: Presses universitaires de Franche-Comté.
56. Vollhardt, K. and N. Schore, *Traité de chimie organique, traduction de la 5 édition américaine (traduction de P. Depovere).* De Boeck Université, Paris, Bruxelles, 2009.
57. Goudet, P. and P.J. Yindoula, *Matière et énergie dans les systèmes: manuel de chimie-biochimie alimentaire, bac technologique 1res et terminales STAV.* 2008: Éducagri éd.

58. Hinz, C., *Description of sorption data with isotherm equations.* Geoderma, 2001. **99**(3): p. 225-243.
59. Irani, M., A.R. Keshtkar, and M.A. Mousavian, *Removal of Cd(II) and Ni(II) from aqueous solution by PVA/TEOS/TMPTMS hybrid membrane.* Chemical Engineering Journal, 2011. **175**(Supplement C): p. 251-259.