

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

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

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX  
LIGNOCELLULOSIQUES (3145)

PAR  
MALAK DIDOUH

ÉTUDE, MODÉLISATION ET OPTIMISATION DE L'ÉCOULEMENT À  
TRAVERS UNE MEMBRANE DE BIOSORBANT NANOFIBREUX POUR LA  
SÉQUESTRATION DE MÉTAUX LOURDS DANS L'EAU

JUIN 2019

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

MAÎTRISE EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX  
LIGNOCELLULOSIQUES (M.Sc.A)

**Direction de recherche :**

Bruno Chabot, ing., Ph.D.

Prénom et nom, grade

Directeur de recherche

Eric Loranger, ing., Ph.D.

Prénom et nom, grade

Codirecteur de recherche

**Jury d'évaluation**

Bruno Chabot, ing., Ph.D.

Prénom et nom, grade

Directeur de recherche

Robert Lanouette, Ph.D.

Prénom et nom, grade

Évaluateur interne

James Agbebavi, ing., Ph.D.

Prénom et nom, grade

Évaluateur interne

## Avant-propos

L'eau est fondamentale pour la vie mais également pour la richesse des pays contribuant ainsi à tous les aspects du bien-être personnel et de la vie économique. Les industries sont les plus gros utilisateurs d'eau au Canada. Cependant, ils produisent également de grands volumes d'eaux usées contenant divers types de contaminants, en particulier des substances toxiques telles que les métaux lourds. Pour assurer la durabilité de la ressource, l'élimination des métaux lourds des eaux usées est obligatoire. Cette étude se concentre sur le développement d'un mat de nanofibre électrofilée à base de chitosane pour l'adsorption du cuivre (II) en solution aqueuse à l'aide d'une colonne d'adsorption à lit fixe. Le chitosane est bien connu pour sa grande affinité améliorée pour les métaux lourds. Par la suite, une étude d'adsorption dynamique a été réalisée sur un montage expérimental afin de déterminer l'effet de la concentration initiale et du débit sur les courbes de percée. Des simulations empiriques et mathématiques ont été effectuées afin de prédire le comportement du matériau dans d'autres conditions d'opération. Les résultats sont prometteurs et démontrent la capacité du matériau composite à nanofibres de chitosane électrofilée à adsorber les métaux lourds dans des conditions dynamiques.

## Remerciements

L'aboutissement de ce travail constitue une grande joie pour moi, cependant cette réalisation n'aurait pu aboutir sans les soutiens, les conseils et le réconfort de mon entourage. Je ne saurais démontrer ma gratitude et ma reconnaissance envers mes directeurs, messieurs Bruno Chabot et Éric Loranger pour le temps et l'attention qu'ils m'ont accordés. Leurs conseils et remarques étaient pertinents et bien fondés. M Bruno Chabot m'a montré comment me fixer sur mon objectif tout en étant innovant et créatif. M Éric Loranger m'a montré comment être pratique et cohérent dans mes travaux. Je vous remercie pour tout, le sérieux et les blagues, les directives et les conseils.

À chaque fois que j'avais besoin d'un produit, d'une pièce, d'une commande ou même d'un ruban adhésif, Mme Isabelle Boulan l'avait. Elle m'accueillait toujours avec son sourire et faisait de son mieux pour avoir ce dont j'avais besoin pour le projet. Merci Isabelle.

Je remercie également M Daniel Bégin, technicien au département de génie chimique, pour ses conseils pratiques lors de la réalisation de mon montage expérimental.

Je ne saurais exprimer mes remerciements envers Mme Agnès Lejeune pour sa minutie et sa recherche du détail lors de la prise des images par le microscope électronique à balayage ou sa patience avec le capricieux microscope à force atomique. Sa visite était aussi l'occasion de parler d'autres choses que la recherche lorsqu'on est saturé par la recherche. Un gros merci Agnès.

Mes remerciements vont aussi à Mme Céline Leduc, agente de recherche, pour ses conseils et remarques et pour ses petites formations et ses rappels à chaque fois qu'il était question de santé ou de sécurité.

À mes collègues, Ilse, Ricardo et Alexandre, un grand merci pour nos bavardages, nos conversations savantes et non savantes, je vais en garder un très beau souvenir.

À ma petite et ma grande famille, merci pour le réconfort et le soutien que vous apportiez à chaque occasion.

Finalement, je présente mes remerciements aux organismes et regroupements subventionnaires pour leur support financier qui a permis de concrétiser ce projet de recherche.

Juin 2019

## Résumé

L'eau est une ressource vitale utilisée dans les procédés industriels. Elle devient souvent un rejet contaminé de substances toxiques telles que les métaux lourds. Le développement de nouvelles technologies de purification d'eau est aujourd'hui une obligation pour préserver cette ressource. Plusieurs techniques d'épuration sont utilisées actuellement comme la filtration membranaire, les colonnes échangeuses d'ions ou les colonnes d'adsorption, mais ces technologies comportent certaines contraintes techniques ou économiques qui limitent leur utilisation pour le traitement de grands volumes avec de faibles concentrations. Ce projet consiste à étudier et optimiser une méthode d'épuration d'effluents liquides, contaminés par des métaux lourds, par un procédé d'adsorption sur lit fixe (Fixed Bed adsorption). Le matériau adsorbant est une membrane de nanofibres à base de chitosane et de poly (oxyde d'éthylène) (NFC/PEO). Dans un premier temps, les membranes de NFC/PEO ont été déposées sur plusieurs supports pour améliorer leurs propriétés mécaniques. Ces supports ont été testés dans le but de trouver celui qui offre la meilleure adhérence avec les membranes de NFC/PEO. Après plusieurs essais, une toile non tissée de viscose représentait le meilleur candidat pour le support. Par la suite, une étude d'adsorption dynamique a été réalisée sur un montage expérimental afin de déterminer l'effet de la concentration initiale et du débit sur les courbes de percée. Des solutions préparées avec différentes concentrations en cuivre (contaminant modèle) ont été utilisées pour simuler les eaux usées contaminées. Les courbes de percées expérimentales ont été comparées à plusieurs modèles empiriques, notamment les modèles de Thomas, de Nelson-Yoon et de Clark. Ce dernier offrait le meilleur ajustement du fait qu'il tenait compte du transfert de masse comme étape limitante, combinée avec un isotherme de Freundlich. Des modèles mathématiques, plus complets sont également utilisés pour simuler les courbes de percées. Les résultats obtenus sont prometteurs et démontrent la capacité des membranes de NFC/PEO à adsorber des métaux lourds (le cuivre dans ce cas) dans un système dynamique.

**Mots Clés**

Chitosane, Électrofilage, Adsorption, Nanofibres, Métaux lourds, Courbes de percée.



## Table des Matières

Avant-propos.....	ii
Remerciements.....	iii
Résumé.....	v
<b>Mots Clés</b> .....	vi
Table des Matières .....	vii
Liste des figures .....	x
Liste des tableaux.....	xiii
Liste des équations.....	xiv
Liste des abréviations.....	xvii
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Contexte: L'eau.....	1
1.2 Problématique: Contamination par les métaux lourds.....	3
1.3 Objectifs de l'étude.....	4
Chapitre 2 - Revue de littérature .....	6
2.1 Techniques conventionnelles de traitement des eaux.....	6
2.1.1 Séparation membranaire .....	6
2.1.2 Échange d'ions.....	7
2.1.3 Colonne d'adsorption sur lit fixe .....	8
2.2 Nouveaux matériaux adsorbants.....	9
2.2.1 Matériaux adsorbants à faible coût.....	9
2.2.2 Le chitosane.....	10
2.3 L'électrofilage.....	12
2.3.1 Généralités .....	12
2.3.2 Électrofilage du chitosane.....	12

2.3.3	Variables affectant le procédé d'électrofilage .....	13
2.3.4	Applications et utilisations des nanofibres obtenues par électrofilage .....	14
2.3.5	Électrofilage multicouches .....	15
2.4	Écoulement en milieux poreux .....	16
2.5	L'adsorption.....	18
2.5.1	Modèles d'isothermes.....	18
2.5.2	Modèles de cinétiques.....	20
2.5.3	Modèles de courbes de percées.....	23
2.6	Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) .....	27
2.7	Conclusions de la revue de littérature.....	30
Chapitre 3 - Méthodologie expérimentale.....		31
3.1	Introduction.....	31
3.2	Préparation des membranes par électrofilage .....	33
3.2.1	Matériel.....	33
3.2.2	Méthodologie.....	33
3.3	Caractérisation physico-chimique de la membrane .....	35
3.4	Tests d'adsorption.....	37
3.4.1	Matériel.....	37
3.4.2	Méthodologie.....	37
3.5	Simulation et outils de calculs numériques.....	42
Chapitre 4 - Résultats et discussion .....		43
4.1	Optimisation de la fabrication des membranes.....	43
4.1.1	Choix du support .....	43
4.1.2	Choix du collecteur.....	46
4.1.3	Détermination de la distance optimale entre l'injecteur et le collecteur.....	47
4.1.4	Détermination du temps optimal d'électrofilage .....	49
4.2	Caractérisation de la membrane fabriquée.....	51
4.2.1	Détermination du diamètre moyen et la composition des NFC/PEO.....	51
4.2.2	Détermination de la rugosité et de la morphologie des NFC/PEO.....	53

4.2.3	Détermination du profil et de l'épaisseur des NFC/PEO.....	55
4.2.4	Analyse thermogravimétrique .....	57
4.3	Adsorption .....	58
4.3.1	Isothermes.....	58
4.3.2	Cinétique.....	59
4.3.3	Courbes de percées .....	63
4.4	Simulation et validation du modèle .....	67
4.4.1	Modèles empiriques.....	67
4.4.2	Modèle mathématique complet.....	72
4.5	Comparaison avec le charbon activé .....	81
Chapitre 5 - Conclusion .....		84
Bibliographie.....		87

## Liste des figures

Figure 1.1 :	Historique et prévisions d'eau disponible par personne au niveau mondial (Grey and Sadoff [2]).....	1
Figure 1.2:	Utilisation d'eau dans l'industrie au Canada [3] .....	2
Figure 2.1 :	Le spectre de la filtration [12].....	6
Figure 2.2 :	Schéma de la résine échangeuse de cations montrant la matrice chargée négativement et les ions positifs échangeables (R. M. Wheaton [15]) .....	8
Figure 2.3 :	Termes de base pour l'adsorption (Worch [18]) .....	9
Figure 2.4	Affinité de matériaux adsorbants à faible coût pour différents types de contaminants [22].....	10
Figure 2.5 :	Formules chimiques de la chitine, le chitosane et la cellulose .....	11
Figure 2.6 :	Publications scientifiques trouvées dans Google scholar avec les mots clés: « chitosan» et «electrospinning».....	11
Figure 2.7 :	Schéma d'un montage typique pour l'électrofilage.....	12
Figure 2.8 :	Domaines d'applications des nanofibres obtenues par électrofilage (Bhardwaj and Kundu [29]).....	15
Figure 2.9 :	Visualisation 3D de la microstructure des nanofibres obtenues par électrofilage (Hosseini and Tafreshi [35]).....	17
Figure 2.10 :	Les différents mécanismes de diffusion .....	21
Figure 2.11 :	Méthodes de prédiction des courbes de percée (Worch [18]) .....	26
Figure 2.12:	Principe de fonctionnement de l'AFM (De Oliveira, Albuquerque [47]) .....	28
Figure 2.13:	Profile d'une surface (De Oliveira, Albuquerque [47]) .....	29
Figure 3.1 :	Diagramme bloc de la méthodologie .....	32
Figure 3.2 :	Méthodologie de préparation des NFC/PEO par électrofilage .....	35
Figure 3.3 :	Détermination expérimentale de l'isotherme d'adsorption .....	38
Figure 3.4 :	Détermination expérimentale de la courbe de cinétique .....	39
Figure 3.5 :	Schéma du montage expérimental pour la détermination des courbes de percée.....	40
Figure 3.6 :	Dimensions de la colonne d'adsorption .....	41
Figure 4.1 :	Dépôts des NFC/PEO sur les supports testés; (a) la toile de nylon, (b) la toile d'acier, (c) le papier .....	44
Figure 4.2 :	NFC/PEO déposées sur les fibres de papier.....	44
Figure 4.3:	Montage expérimental pour détermination des pertes de charges .....	45

Figure 4.4 :	Pertes de charges pour un empilement de 4 couches de support.....	46
Figure 4.5 :	Images MEB; (a) des fibres de papier, (b) des fibres de viscosse .....	46
Figure 4.6 :	(a) Collecteur statique, (b) Collecteur rotatif.....	47
Figure 4.7 :	Distance entre l'injecteur et le collecteur .....	48
Figure 4.8 :	Effet de la distance d'électrofilage; (a) 12 cm, (b) 20 cm.....	48
Figure 4.9 :	Effet de la distance injecteur-collecteur pour le même temps d'électrofilage sur dépôt des NFC/PEO; (a) distance de 12 cm, (b) distance 20 cm.....	49
Figure 4.10 :	Image MEB des membranes de NFC en fonction du temps d'électrofilage; (a) 30 min, (b) 1 heure, (c) 2 heures et (d) 3 heures pour la même distance injecteur-collecteur. ....	50
Figure 4.11 :	Effet du temps d'électrofilage sur la perméabilité .....	51
Figure 4.12 :	Images MEB-EDS des membranes. (a) et (b), après électrofilage; (c) et (d), après lavage; (e) et (f), après adsorption .....	52
Figure 4.13 :	Images AFM des échantillons : (a) après électrofilage, (b) après lavage, (c) après adsorption et (d) visualisation 3D de NFC/PEO après adsorption .....	54
Figure 4.14 :	Profil de la membrane NFC/PEO (a), Profil du support (b), différence de rugosité entre la membrane et le support (c), épaisseur en 3D (d).....	56
Figure 4.15 :	Mesure de l'épaisseur de la membrane.....	56
Figure 4.16 :	Courbe TG et DTG des NFC/PEO .....	57
Figure 4.17 :	Isothermes d'adsorption du cuivre à 25°C pour les membranes préparées .....	58
Figure 4.18 :	Courbe expérimentale de cinétique d'adsorption et corrélation avec les modèles de cinétique de réaction.....	60
Figure 4.19 :	Données expérimentales de cinétique d'adsorption et corrélation avec le modèle de diffusion interne (Équation 2.11) .....	61
Figure 4.20 :	Données expérimentales de cinétique d'adsorption et corrélation avec le modèle de diffusion externe (Équation 2.10) .....	62
Figure 4.21 :	Courbes de percée expérimentales obtenues pour une concentration constante de 5 ppm et débits variables.....	64
Figure 4.22 :	Courbes de percée expérimentales obtenues pour un débit constant de 10 ml/min et concentrations variables.....	65
Figure 4.23 :	Effet de la variation de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption .....	66
Figure 4.24 :	Effet de la variation du débit sur la capacité d'adsorption.....	67

Figure 4.25 : Corrélation des courbes de percée par le modèle de Thomas (Équation 2.14) .....	68
Figure 4.26 : Corrélation des courbes de percée par le modèle de Nelson-Yoon (Équation 2.15).....	69
Figure 4.27 : Corrélation des courbes de percée par le modèle de Clark à 3 paramètres (Équation 2.16) .....	69
Figure 4.28 : Corrélation des courbes de percées par le modèle de Clark à 4 paramètres (Équation 2.17) .....	70
Figure 4.29 : Répartition des paramètres et variables nécessaires pour la simulation .....	73
Figure 4.30 : Représentation des équations d'équilibre (a) et de cinétique (b) par des fonctions linéaires par intervalles .....	74
Figure 4.31 : Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux de la simulation pour une concentration de 1 ppm et un débit de 10 mL/min.....	75
Figure 4.32 : Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux de la simulation pour une concentration de 2,5 ppm et un débit de 10 mL/min.....	77
Figure 4.33 : Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux de la simulation pour une concentration de 5 ppm et un débit de 10 mL/min.....	77
Figure 4.34 : Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux de la simulation pour une concentration de 5 ppm et un débit de 5 mL/min.....	78
Figure 4.35 : Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux de la simulation pour une concentration de 5 ppm et un débit de 2,5 mL/min.....	79
Figure 4.36 : Courbes de percée expérimentale et celle obtenue par simulation pour l'expérience de validation à 2,5 ppm et 5 ml/min.....	81
Figure 4.37 : Comparaison entre le charbon activé et les NFC/PEO dans les mêmes conditions d'écoulement et de concentration (1 ppm et 10 ml/min) .....	82
Figure 4.38 : Temps de percée obtenus pour le charbon activé et le matériau composite pour une concentration égale à 60% de la concentration d'alimentation .....	82

## Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Paramètres affectants le procédé d'électrofilage et leurs effets sur la morphologie des nanofibres [29] .....	14
Tableau 2.2 : Différences entre physisorption et chimisorption ( <i>Çeçen and Aktaş [19]</i> ).....	20
Tableau 3.1 : Optimisation des paramètres reliés à l'électrofilage.....	34
Tableau 3.2 : Description et utilité des appareils utilisés pour la caractérisation des NFC/PEO .....	36
Tableau 4.1 : Supports testés.....	43
Tableau 4.2 : Rugosité des membranes NFC/PEO .....	55
Tableau 4.3 : Résultats de corrélation des isothermes de Langmuir et de Freundlich (Équation 2.4 et Équation 2.5) avec les données expérimentales .....	59
Tableau 4.4 : Résultats de corrélation de la courbe de cinétique avec les modèles de cinétique de réaction (Équation 2.12 et Équation 2.13).....	60
Tableau 4.5 : Résultats de corrélation de la courbe de cinétique avec le modèle de diffusion externe .....	63
Tableau 4.6 : Paramètres obtenus pour chaque modèle de courbes de percée .....	71
Tableau 4.7 : Ensemble des données nécessaires pour la simulation .....	73
Tableau 4.8 : Comparaison des capacités d'adsorption et le pourcentage d'élimination entre les valeurs expérimentales et celle obtenues par simulation.....	79
Tableau 4.9 : Comparaison des performances entre le charbon activé, le matériau composite et les NFC/PEO .....	83

## Liste des équations

$Q = \frac{K \Delta P}{\mu \Delta x} A$	Équation 2.1 .....16
$\varepsilon = 1 - \frac{V_{NF}}{V_T}$	Équation 2.2 .....17
$q_{eq} = f(c_{eq}, T) = \text{Constante}$	Équation 2.3 .....18
$q = \frac{q_m bc}{1 + bc}$	Équation 2.4 .....19
$q = Kc^n$	Équation 2.5 .....19
$\frac{dq}{dt} = k_F^*(c - c_s)$	Équation 2.6 .....21
$\frac{dq}{dt} = k_s^*(q - q_s)$	Équation 2.7 .....22
$\frac{dq}{dt} = k_1(q_{eq} - q)$	Équation 2.8 .....22
$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{eq} - q)^2$	Équation 2.9 .....22
$\ln \frac{(c_0 - c_s)}{(c_t - c_s)} = k_F \cdot t$	Équation 2.10 .....23
$q = C + k_{vm} t^{\left(\frac{1}{2}\right)}$	Équation 2.11 .....23
$\ln \frac{(q_{eq} - q)}{(q_{eq})} = -k_1 t$	Équation 2.12 .....23
$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}}$	Équation 2.13 .....23
$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Tn}}{Q}(q \cdot m - c_0 \cdot Q \cdot t)\right)}$	Équation 2.14 .....24
$\ln \left[ \frac{c}{(c_0 - c)} \right] = k_{YN}(t - \tau)$	Équation 2.15 .....25



$\frac{c}{c_0} = \left[ \frac{1}{1 + Ae^{-rt}} \right]^{\frac{1}{n-1}}$	Équation 2.16 .....25
$\frac{c}{c_0} = \left[ \frac{a}{1 + Ae^{-rt}} \right]^{\frac{1}{n-1}}$	Équation 2.17 .....25
$\rho \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t}$	Équation 2.18 .....26
$\varepsilon D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$	Équation 2.19 .....26
$-v_f \frac{\partial c}{\partial x}$	Équation 2.20 .....27
$\rho \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + v_f \frac{\partial c}{\partial x} - \varepsilon D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0$	Équation 2.21 .....27
$\frac{\partial q}{\partial t} = k_F (c - c^*)$	Équation 2.22 .....27
$R_a(N, M) = \frac{1}{NM} \sum_{x=1}^N \sum_{y=1}^M (z(x, y) - \bar{z}(N, M))$	Équation 2.23 .....28
$R_q(N, M) = \sqrt{\frac{1}{NM} \sum_{x=1}^N \sum_{y=1}^M (z(x, y) - \bar{z}(N, M))^2}$	Équation 2.24 .....29
$R_{sk} = \frac{1}{NR_q^3} \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^3$	Équation 2.25 .....29
$R_{sk} = \frac{1}{NR_q^4} \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^4$	Équation 2.26 .....29
$q_{eq} = \frac{V_L}{m_A} (c_0 - c_{eq})$	Équation 3.1 .....38
$q_t = \frac{V_L}{m_A} (c_0 - c_t)$	Équation 3.2 .....39
$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} (c_0 - c_t) dt$	Équation 4.1 .....76
$q_e = \frac{q_{total}}{m}$	Équation 4.2 .....76

$$m_{total} = \frac{c_0 \cdot Q \cdot t_{total}}{1000}$$

Équation 4.3 ..... 76

$$\% \text{ élimination} = \frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100$$

Équation 4.4 ..... 76

$$\% \text{ erreur} = \left| \frac{V_{sim} - V_{exp}}{V_{exp}} \right| \times 100$$

Équation 4.5 ..... 76

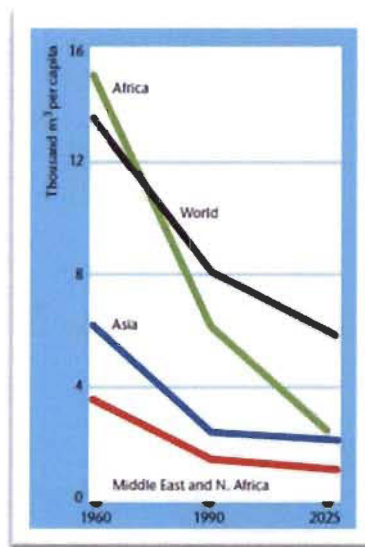
## Liste des abréviations

AFM	Atomic Force Microscopy
ATG	Analyse thermogravimétrique
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CS	Chitosane
Da	Dalton
DTGA	Differential thermogravimetric analysis
EDP	Équation différentielle partielle
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
MEB	Microscope électronique à balayage
NFC/PEO	Nanofibres de chitosane/ poly (oxyde d'éthylène)

# Chapitre 1 - Introduction

## 1.1 Contexte: L'eau

L'eau est une ressource essentielle non seulement à la vie, mais également à la prospérité et la richesse des sociétés modernes. Bien que l'eau est très abondante sur la terre, l'eau douce ne représente que 2,5% de l'eau totale présente sur terre [1]. Elle était depuis toujours considérée comme une source inépuisable jusqu'à ce que la pollution, la raréfaction de l'eau potable et l'augmentation de la population mondiale définissent le besoin de protéger cette source et de développer de nouvelles technologies pour purifier l'eau. Des scénarios prévisionnels estiment que l'eau potable disponible par personne sera réduite de moitié d'ici 2025 (Figure 1.1) [2].

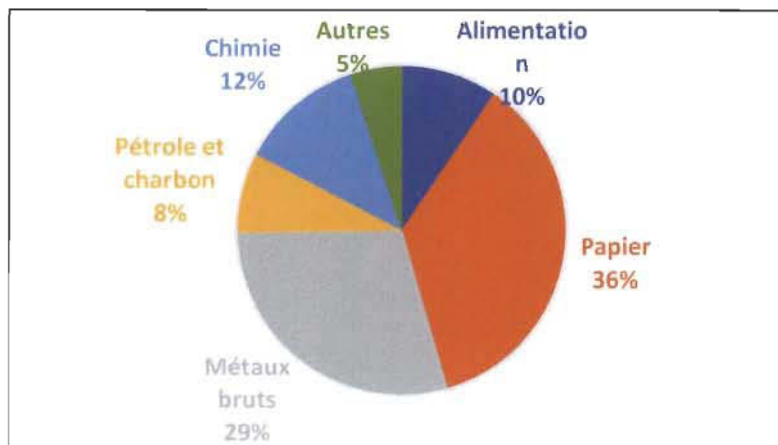


**Figure 1.1 : Historique et prévisions d'eau disponible par personne au niveau mondial (Grey and Sadoff [2])**

Les préoccupations actuelles des gouvernements et acteurs publiques concernant la contamination de l'écosystème par les rejets issus de l'industrie sont fondées et partagées par tous. À ce jour, il est impératif que les polluants dans les effluents d'eaux usées provenant de sources industrielles et domestiques soient enlevés ou détruits avant

d'être rejetés dans l'environnement. Ces polluants, générés comme sous-produits de l'industrialisation et du développement social, posent de sérieux défis aux technologies municipales existantes de traitement de l'eau.

Le mode de vie de plus en plus urbanisé qui continue de s'étendre engendre une exploitation croissante des ressources naturelles. Le lien étroit entre cette urbanisation et l'utilisation d'eau et la détérioration de l'environnement qui en résulte exercent une pression énorme sur les ressources en eau. Dans un proche avenir, l'approvisionnement en eau propre et salubre sera alors l'un des principaux défis auxquels feront face les sociétés du monde entier. De surcroît, les activités humaines, qui deviennent de plus en plus complexes, conduisent à la génération de nouveaux contaminants chimiques dans les écosystèmes ce qui va engendrer encore plus de défis pour les responsables de la gestion et du traitement de l'eau. La problématique de l'eau provient du fait que l'eau disponible pour la consommation et les utilisations industrielles et agricoles est plus ou moins limitée mais les demandes en eau potable et les besoins de l'industrie et de l'agriculture en eau douce ne cessent d'augmenter. Au Canada, les industries sont le plus grands consommateurs d'eau douce, notamment le secteur des pâtes et papier et le secteur minier et métallurgique (Figure 1.2).



**Figure 1.2:** Utilisation d'eau dans l'industrie au Canada [3]

## 1.2 Problématique: Contamination par les métaux lourds

Tout élément dont le poids moléculaire est supérieur à 40 g/mol fait partie de la catégorie des métaux lourds. Dans sa forme élémentaire un métal lourd doit avoir des propriétés de base comme la conductivité thermique et électrique [4]. Les rejets des métaux lourds dans l'environnement vont continuer d'augmenter du fait des extensions des activités industrielles et du développement technologique. Ils représentent une menace importante pour l'environnement et la santé publique en raison de leur toxicité, de leur accumulation dans la chaîne alimentaire et de leur persistance dans la nature [5]. La contamination de l'eau par les métaux lourds constitue une menace pour la santé humaine et animale, car les conséquences environnementales de cette contamination ne peuvent pas être immédiatement reconnues et traitées puisque les risques qui lui sont attribués sont plutôt chroniques mais non aigus [4]. L'exposition à de telles substances toxiques peut se faire par inhalation, ingestion ou par contact direct. Les expositions prolongées et ponctuelles peuvent avoir des effets sur la santé qui peuvent se manifester immédiatement ou plus tard dans la vie. L'impact de ces métaux lourds à un seuil de concentration toxique produit des changements comportementaux, physiologiques et cognitifs chez l'individu exposé. Les principales sources typiques de cette contamination sont les industries minières, le traitement des minéraux, le plaquage des métaux, les tanneries, les pâtes et papiers, etc. Bien que certains métaux lourds soient essentiels aux microorganismes vivants, aux plantes, aux animaux et aux humains et leur absence peut affecter de façon négative la croissance et les fonctionnalités des organismes vivants, leur présence en quantité excessive sous la forme ionique est nocive pour l'homme et les autres organismes vivants [4]. Cependant, il est souhaitable de mesurer, de comprendre et de contrôler les concentrations de métaux lourds dans l'environnement car ils ont une caractéristique importante du fait qu'ils ne sont pas biodégradables, ce qui les rend plus difficiles à décontaminer à partir des eaux usées et des sites contaminés.

### 1.3 Objectifs de l'étude

Dans ce contexte, le développement de nouvelles technologies de traitement des eaux usées est aujourd'hui une nécessité pour remédier aux problèmes liés à ces rejets.

Les approches traditionnelles de traitement des eaux ne sont probablement pas suffisantes pour traiter la diversité des problèmes émergents et des produits chimiques préoccupants. Les développements récents liés au traitement de l'eau tendent vers l'utilisation potentielle de nanofibres pour éliminer une diversité de contaminants [6]. En exploitant les propriétés et la structure de ces nouveaux matériaux, tels que l'augmentation de la surface et de la réactivité, il sera possible de créer des technologies qui peuvent être très efficaces pour éliminer et dégrader ces contaminants environnementaux [7]. Les recherches sur l'application de la nanotechnologie pour résoudre certains de ces problèmes majeurs liés à l'eau semblent très prometteuses.

Dans cette optique, l'objectif principal qui a été fixé pour ce projet de recherche est de développer un matériau structuré à partir de NFC/PEO, perméable, résistant et capable de traiter un effluent aqueux contaminé par des métaux lourds et spécifiquement le cuivre qui a été choisi comme contaminant modèle étant donné sa grande affinité pour le chitosane. De plus, ce choix a été effectué car l'objectif du projet de recherche est l'étude de l'écoulement à travers le matériau développé et non le mécanisme de chélation entre les métaux lourds et le chitosane.

Ce projet a été élaboré pour atteindre trois objectifs spécifiques :

1. Développement d'un nouveau matériau nanofibreux, structuré, perméable, durable et capable d'éliminer les métaux lourds des effluents aqueux : Le point de départ de cette partie est la multitude de travaux de recherche [6, 8-11] qui ont démontré les capacités intéressantes des nanofibres de chitosane, obtenues par électrofilage, pour adsorber les métaux lourds. Malgré ces propriétés intéressantes, ce matériau présente deux faiblesses qui empêchent son application dans le traitement des eaux : sa faible perméabilité et sa fragilité.

2. Développement d'une application en continu pour le nouveau matériau : l'objectif général étant le traitement des effluents contaminés par les métaux lourds, ce nouveau matériau devrait être intégré dans une technologie de traitement des eaux telles que la séparation membranaire, les colonnes d'adsorption ou les échanges d'ions. Pour simplifier cette partie de l'étude, le cuivre a été choisi comme contaminant modèle.
3. Développement d'un modèle de simulation et de prédiction : l'application proposée sera appuyée par une simulation qui va servir à la fois à valider et compléter l'étude expérimentale et à prédire le comportement du nouveau matériau dans l'application proposée mais dans d'autres conditions que celle étudiées expérimentalement.



## Chapitre 2 - Revue de littérature

### 2.1 Techniques conventionnelles de traitement des eaux

#### 2.1.1 Séparation membranaire

Les différentes techniques de séparation membranaire que ce soit l'ultrafiltration, la nanofiltration ou l'osmose inverse sont des méthodes prometteuses pour l'élimination des métaux lourds des effluents aqueux. Leur principal avantage est leur modularité qui permet d'utiliser des espaces beaucoup plus réduits pour leur installation. La Figure 2.1 présente le spectre de la filtration par rapport aux différentes technologies disponibles [12].

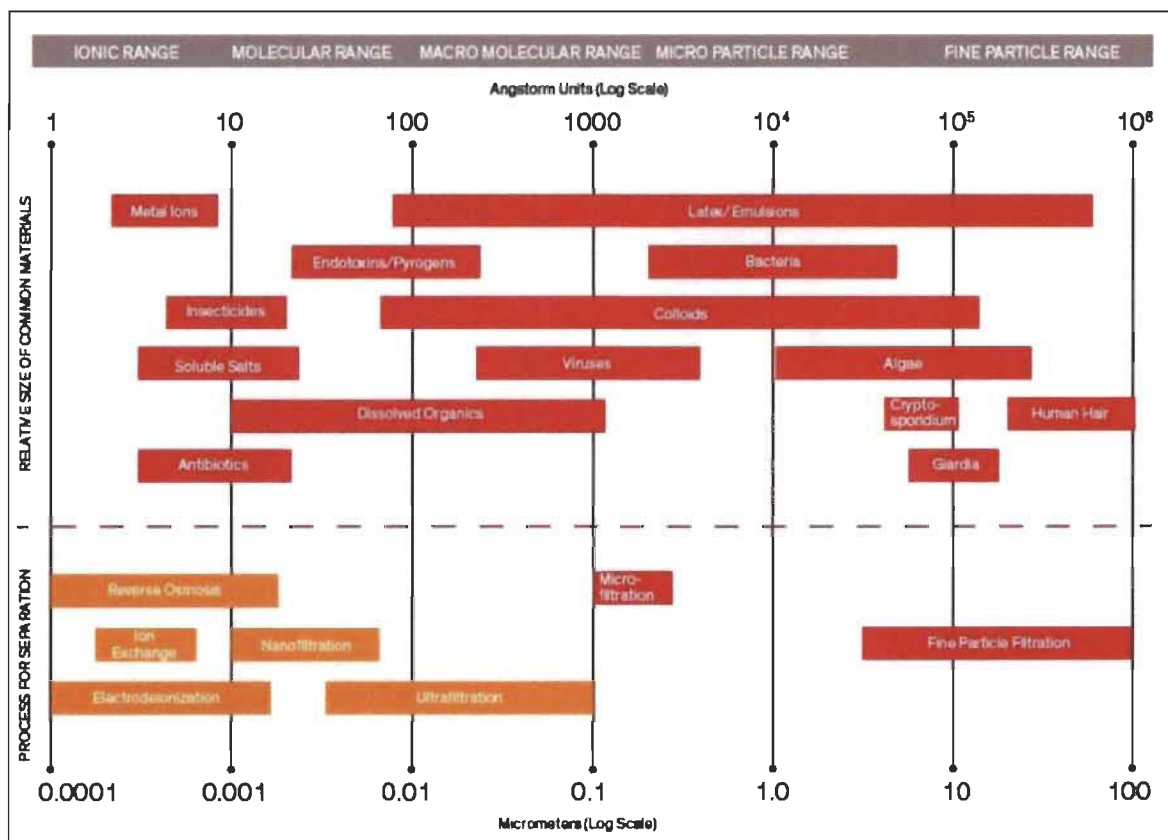


Figure 2.1 : Le spectre de la filtration [12]

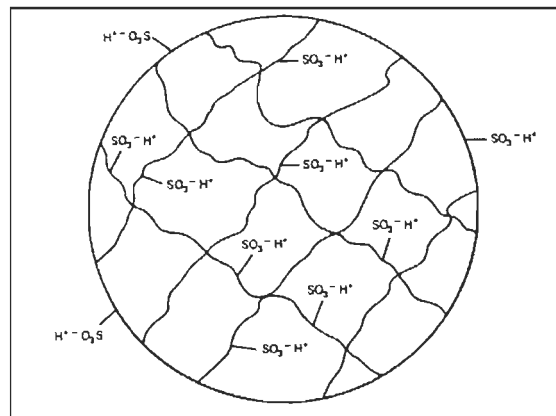
L'ultrafiltration, qui est opérée à des pressions transmembranaire assez basses, permet principalement d'éliminer des matières en suspension et des colloïdes. La taille des pores des membranes de microfiltration la rend inefficace pour l'élimination des métaux lourds de l'eau. Cependant l'ajout de polymères ou des composés micellaires permet d'améliorer l'efficacité de cette technique [13]. La nanofiltration permet de séparer des molécules de plus petit diamètre que l'ultrafiltration et pouvant aller jusqu'à 1 nm. Elle permet de séparer des molécules organiques de poids moléculaire supérieur à 200-400 Da et une grande partie des sels avec des ions divalents. Les pressions transmembranaires sont supérieures à celle de l'ultrafiltration (3,5 à 16 bars)[12]. L'osmose inverse, quant à elle, permet d'éliminer les matières dissoutes tels que les sels et les ions métalliques. C'est une technique principalement utilisée pour le dessalement de l'eau de mer, mais elle peut aussi être utilisée pour l'élimination des métaux lourds de l'eau avec des taux de rendement pouvant aller jusqu'à 99% [13]. Les pressions transmembranaires pour l'osmose inverse sont assez élevées par rapport aux autres techniques et peuvent atteindre 80 bars.

Bien que ces techniques présentent plusieurs avantages, elles présentent un certain nombre de limitations telles que le colmatage, qui avec le temps fait diminuer le flux transmembranaire et augmente la pression ce qui engendre des coûts d'opération assez élevés [14].

### **2.1.2 Échange d'ions**

Les techniques de séparation basées sur l'échange d'ions reposent sur le principe d'un échange réversible d'ions entre un solide (matériau échangeur d'ions, généralement une résine) et un liquide (effluent à traiter). L'échange d'ions est très utilisé dans le traitement des eaux et dans de nombreux autres processus. Il est particulièrement utilisé en synthèse chimique, transformation des aliments, exploitation minière, agriculture et autres domaines divers.

L'utilité de l'échange d'ions réside dans la capacité d'utiliser et de réutiliser le matériau échangeur d'ions. La Figure 2.2 montre une résine avec des groupements d'acide sulfonique permettant d'échanger les ions  $H^+$  avec des ions métalliques [15]. Cette technique est largement utilisée pour ses multiples avantages tels que ses taux de rendement élevés, ses grandes capacités de traitement et une cinétique rapide [16].



**Figure 2.2 : Schéma de la résine échangeuse de cations montrant la matrice chargée négativement et les ions positifs échangeables (R. M. Wheaton [15])**

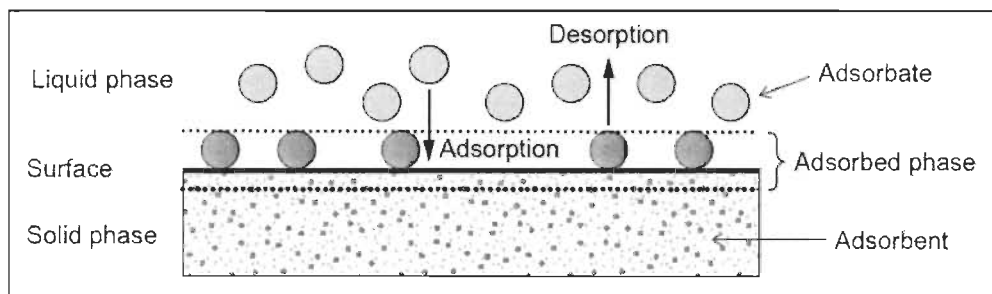
Cette technique devient inadaptée dans le cas de traitements des solutions concentrées en métaux lourds car la matrice se colmate facilement par la matière organique et les solides dissouts dans les eaux usées. Elle présente aussi d'autres limitations telles que la non-sélectivité et la forte sensibilité au pH [14].

### 2.1.3 Colonne d'adsorption sur lit fixe

Parmi toutes ces techniques, l'adsorption est parmi les techniques les plus efficaces et les plus économiques pour l'élimination des métaux lourds de l'eau [14, 17]. Le matériau adsorbant le plus utilisé est le charbon activé, du fait qu'il dispose d'une porosité très développée et une surface spécifique assez élevée. L'adsorption est un procédé de transfert de phase dans lequel un ou des solutés dissouts dans une phase

liquide ou gaz est adsorbé à la surface d'un solide. La Figure 2.3 illustre un exemple d'adsorption d'un soluté, dissout dans une phase liquide, sur une phase solide.

Vu que l'adsorption est un phénomène directement relié à la surface d'échange, la porosité est un facteur clé dans ce procédé. Les matériaux adsorbants doivent alors être conçus pour avoir une porosité assez développée avec des surfaces spécifiques allant de  $10^2 \text{ m}^2/\text{g}$  jusqu'à  $10^3 \text{ m}^2/\text{g}$  [18].



**Figure 2.3 : Termes de base pour l'adsorption (Worch [18])**

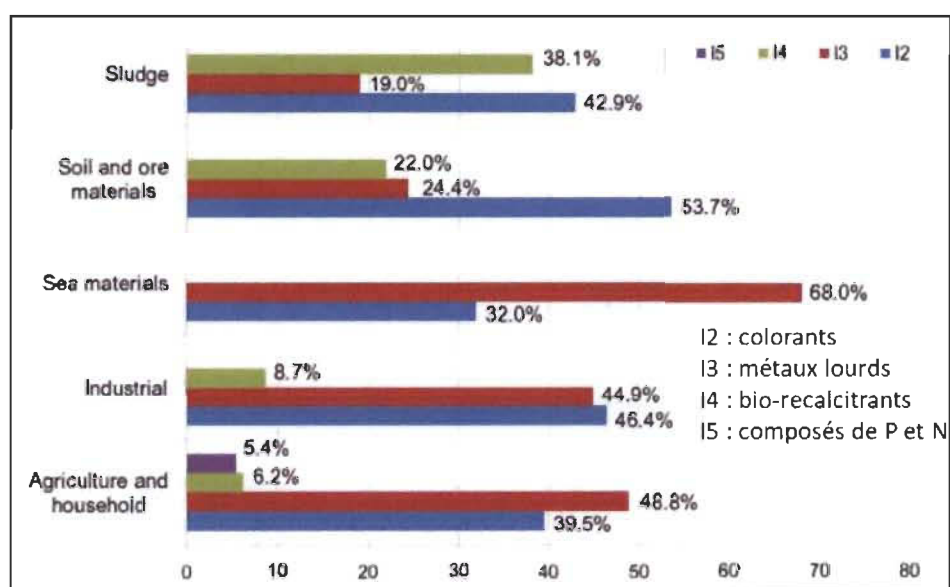
Cette technique présente plusieurs avantages autres que sa simplicité et les faibles coûts de son opération, mais le choix du matériau adsorbant est le facteur clé dans l'applicabilité et l'efficacité économique de cette technique. Le charbon actif reste un adsorbant efficace mais il est plus adapté aux contaminants organiques [18, 19], c'est pourquoi le choix de nouveaux matériaux adsorbants plus adaptés à l'élimination des métaux lourds est un point déterminant pour garantir l'efficacité technico-économique de cette méthode de séparation.

## 2.2 Nouveaux matériaux adsorbants

### 2.2.1 Matériaux adsorbants à faible coût

Comme mentionné précédemment, toutes les techniques actuelles sont conçues pour le traitement de volumes réduits d'effluents avec des concentrations assez élevées, mais elles deviennent inefficaces économiquement quand il s'agit de volumes importants

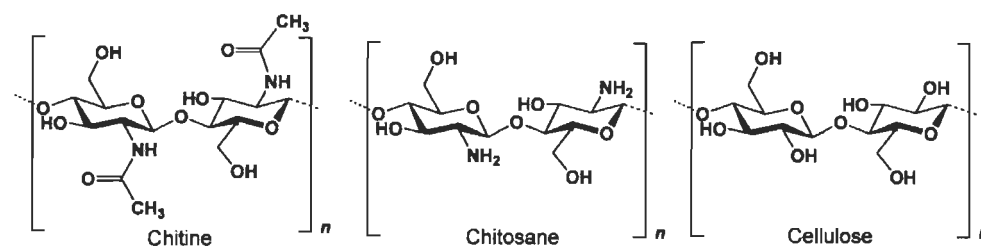
d'eau à traiter avec des concentrations plus faibles en contaminants [5, 20]. À cela s'ajoute les coûts élevés d'opération et de produits auxiliaires de traitement ce qui a poussé le monde scientifique à chercher des alternatives moins coûteuses pour ce type d'effluents. La Figure 2.4 montre l'affinité de matériaux adsorbants à faible coût pour différents types de contaminants. On remarque que c'est le groupe des adsorbants issus du secteur marin qui a le plus d'affinité pour les métaux lourds. Parmi ces adsorbants on trouve le chitosane qui est principalement issu de l'industrie de pêche [21].



**Figure 2.4 Affinité de matériaux adsorbants à faible coût pour différents types de contaminants [22]**

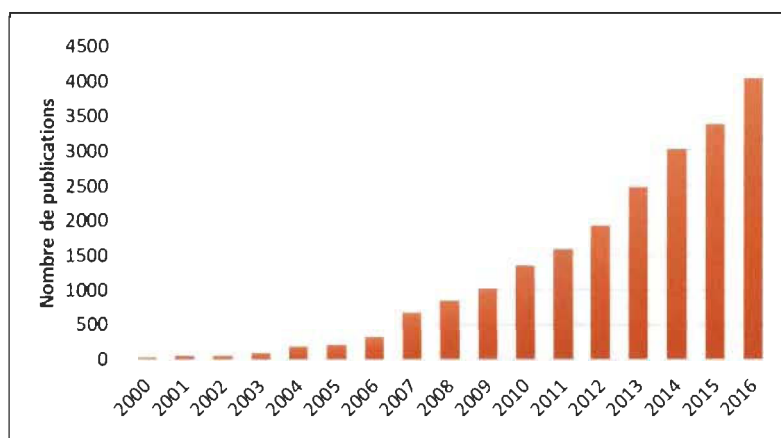
### 2.2.2 Le chitosane

Le chitosane est un polysaccharide obtenu à partir de la désacétylation de la chitine qui est un biopolymère aussi abondant sur la terre que la cellulose ou la lignine [23]. La principale source naturelle de la chitine est l'industrie de la pêche [21]. La Figure 2.5 présente une comparaison entre les formules chimiques de la chitine, du chitosane et de la cellulose.



**Figure 2.5 : Formules chimiques de la chitine, le chitosane et la cellulose**

Le chitosane est un matériau prometteur quant à la séquestration des métaux lourds dans les eaux usées [24] grâce à sa grande affinité pour ce type de contaminants [24]. Mise à part son abondance [22], le chitosane est un polymère biodégradable, hydrophile et dispose de propriétés antibactériennes [10]. Ce biopolymère est utilisé sous plusieurs formes pour l'élimination des métaux lourds de l'eau. Plusieurs travaux de recherche scientifique ont étudié des adsorbants composites où le chitosane a été combiné avec d'autres matériaux adsorbants tels que les zéolites, les argiles ou la cellulose [25]. Mais ces dernières années, de nouvelles tendances ont émergé en étudiant l'utilisation de nanofibres à base de chitosane, obtenues par le procédé d'électrofilage, pour la séquestration des métaux lourds des effluents aqueux [11, 26, 27]. La Figure 2.6 montre les tendances des publications scientifiques pour le domaine d'électrofilage du chitosane.



**Figure 2.6 : Publications scientifiques trouvées dans Google scholar avec les mots clés: « chitosan» et «electrospinning»**

## 2.3 L'électrofilage

### 2.3.1 Généralités

L'adsorption est un phénomène relié à la surface, à mesure que les dimensions diminuent la surface spécifique augmente (diminution des diamètres de fibre par exemple). L'augmentation de la surface signifie qu'une plus grande proportion d'atomes est sur la surface ce qui permet d'obtenir des propriétés améliorées. L'électrofilage produit des fibres ultrafines qui ont été prouvées être continues [11]. C'est un procédé par lequel on peut obtenir des fibres de taille nanoscopique, à partir d'une solution de polymère et sous l'effet d'un champ électrostatique. Le montage typique d'un appareil d'électrofilage est constitué d'une source électrique à haut voltage, un collecteur qui peut être statique ou dynamique et un système d'injection du polymère comme représenté sur la Figure 2.7.

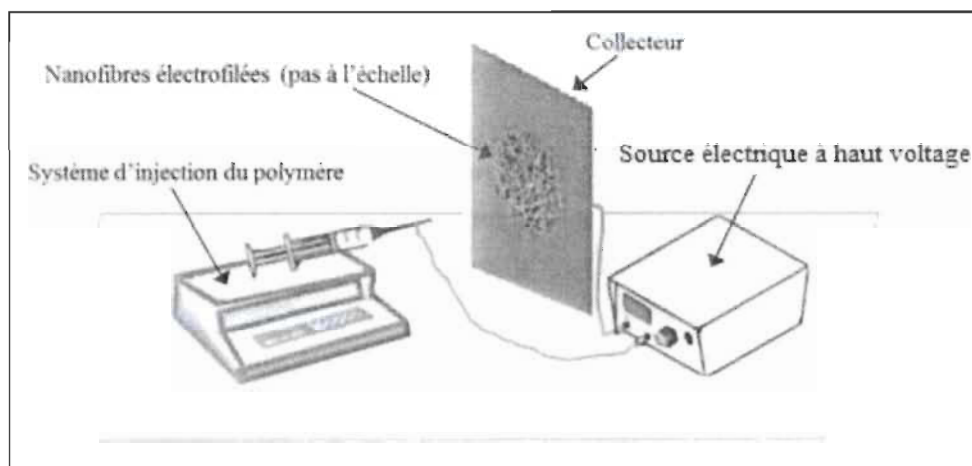


Figure 2.7 : Schéma d'un montage typique pour l'électrofilage

### 2.3.2 Electrofilage du chitosane

La solubilisation du chitosane n'est possible qu'en milieu acide. Deux acides sont communément utilisés pour solubiliser le chitosane : l'acide acétique et l'acide trifluoroacétique (TFA) [28]. Ce dernier est de moins en moins utilisé à cause de sa

toxicité très élevée. Une fois dissout le chitosane devient protoné et des forces répulsives entre les groupes ioniques formés se créent sous l'effet du champ électrique appliqué pour l'électrofilage, ce qui rend très difficile la fabrication de nanofibres à partir du chitosane seul. Récemment, des mélanges de chitosane avec des polymères synthétiques tels que l'alcool polyvinylique (PVA), le poly (oxyde d'éthylène) (PEO), le poly (acide lactique) (PLA), le poly (éthylène téréphtalate) (PET), le polycaprolactone (PCL), le nylon-6 et autres [28] ont été développés pour obtenir des nanofibres composites électrofilées.

### **2.3.3 Variables affectant le procédé d'électrofilage**

De nombreux paramètres peuvent influencer le procédé d'électrofilage. Ils sont classés sous trois grandes catégories :

- Paramètres de la solution,
- Paramètres du procédé.
- Paramètres ambiants.

Les paramètres de la solution comprennent la concentration, la viscosité, la conductivité, le poids moléculaire et la tension superficielle de la solution de polymère utilisée, tandis que les paramètres du procédé incluent le champ électrique appliqué, le débit d'alimentation et la distance entre la pointe de l'injecteur et le collecteur. Les derniers paramètres dépendent des conditions ambiantes telles que la température et l'humidité. Chacun de ces paramètres affecte de manière significative la morphologie des fibres obtenue par électrofilage et une manipulation appropriée de ces paramètres permet de contrôler la morphologie et le diamètre des nanofibres. Le Tableau 2.1 présente un résumé des effets reliés à la variation de chaque paramètre.



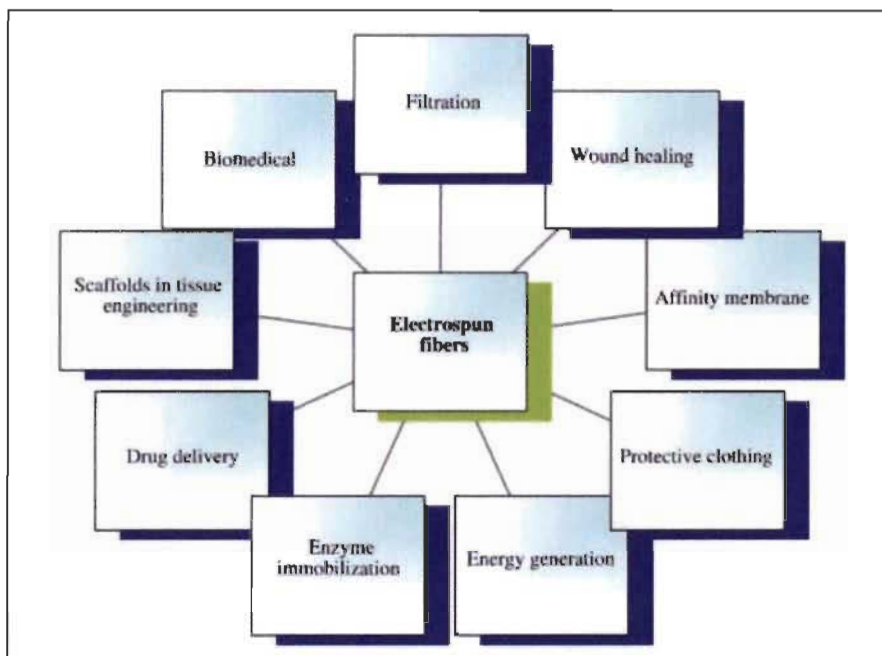
**Tableau 2.1: Paramètres affectants le procédé d'électrofilage et leurs effets sur la morphologie des nanofibres [29]**

<b>Paramètres</b>	<b>Effet sur la morphologie des nanofibres</b>
<b>Paramètres de solution</b>	
Viscosité	Faible génération de billes, forte augmentation du diamètre des fibres, disparition des billes.
Concentration en polymère	Augmentation du diamètre de la fibre avec augmentation de la concentration.
Poids moléculaire du polymère	Réduction du nombre de billes et de gouttelettes avec augmentation du poids moléculaire.
Conductivité	Diminution du diamètre de la fibre avec augmentation de la conductivité.
Tension superficielle	Aucun lien significatif avec la morphologie de la fibre, une tension superficielle élevée provoque l'instabilité des jets.
<b>Paramètres de procédé</b>	
Tension appliquée	Diminution du diamètre de la fibre avec l'augmentation de la tension.
Distance entre la pointe et le collecteur	Génération de perles avec une distance trop petite ou trop grande, distance minimale requise pour des fibres uniformes.
Taux d'alimentation	Diminution du diamètre des fibres avec diminution du débit, génération de perles à débit trop élevé.
<b>Conditions ambiantes</b>	
Humidité	Une humidité élevée entraîne la formation de pores circulaires sur les fibres.
Température	L'augmentation de la température entraîne une diminution du diamètre de la fibre.

### **2.3.4 Applications et utilisations des nanofibres obtenues par électrofilage**

L'électrofilage fournit un moyen plus simple et plus rentable pour produire des nanofibres avec une structure de pores interconnectés et des diamètres de fibre de l'ordre du micron. Les nanofibres obtenues par électrofilage commencent à gagner de l'intérêt et les chercheurs ont trouvé des applications assez variées dans plusieurs domaines. En examinant le nombre de brevets reliés à l'électrofilage, on peut constater qu'environ deux tiers de toutes les applications d'électrofilage relèvent du domaine médical. Parmi

les brevets restants, la moitié traite des applications de filtration et toutes les autres applications se partagent la moitié restante [29]. La Figure 2.8 présente les différentes applications des nanofibres dans plusieurs domaines.



**Figure 2.8 : Domaines d'applications des nanofibres obtenues par électrofilage (Bhardwaj and Kundu [29])**

### 2.3.5 Électrofilage multicouches

L'application des nanofibres obtenues par électrofilage dans le domaine du traitement des eaux rencontre un défi de taille qui limite leur application dans ce domaine. Ce défi concerne l'amélioration des propriétés mécaniques des nanofibres. Parmi les solutions proposées pour résoudre cette problématique, l'électrofilage sur différents supports peut présenter une solution adéquate à cette limitation. Selon nos connaissances très peu de travaux de recherche ont investigué cette opportunité pour une application dans le domaine de traitement des eaux. L'utilisation de dépôts de nanofibres sur des supports est plutôt préférée dans le domaine de la filtration de l'air ou de la filtration membranaire [30-32]. D'autres travaux de recherche ont démontré que les supports

utilisés pour le dépôt des nanofibres n'ont pas d'incidence significative sur la morphologie ou la taille des diamètres des nanofibres [33].

## 2.4 Écoulement en milieux poreux

La deuxième limitation qui entrave l'application des nanofibres dans le domaine du traitement des eaux est leur faible perméabilité. La perméabilité est la propriété physique la plus importante d'un milieu poreux, tandis que la porosité est sa propriété géométrique la plus importante. La perméabilité décrit la conductivité d'un milieu poreux par rapport à un écoulement de fluide, tandis que la porosité est une mesure de la capacité de stockage de fluide dans un matériau poreux. La perméabilité décrit la facilité avec laquelle un fluide peut se déplacer à travers le matériau poreux. Ainsi, elle est liée à la connexion des espaces vides et à la taille des pores du matériau. Elle est calculée selon la loi de Darcy.

$$Q = \frac{K \Delta P}{\mu \Delta x} A \quad \text{Équation 2.1}$$

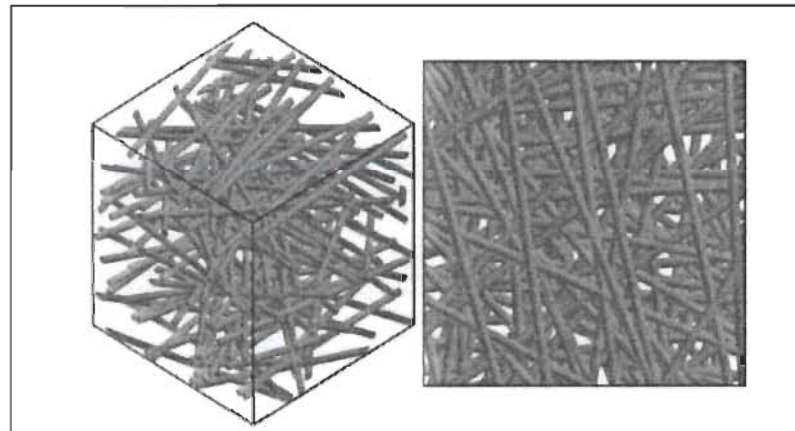
Avec Q le débit en m<sup>3</sup>/s, K la perméabilité en m<sup>2</sup>, ΔP la perte de charge en Pa, Δx la distance longitudinale parcourue par le fluide en m, A l'aire de la section d'écoulement en m<sup>2</sup> et μ la viscosité cinématique du fluide en Pa.s. Ainsi, la mesure du débit d'écoulement d'un fluide donné pour une ΔP, une épaisseur et une section d'écoulement connues peut donner une idée sur la perméabilité du matériau étudié. Ou à l'inverse pour des débits constants, on peut mesurer la perte de charge pour évaluer la perméabilité d'un matériau donné.

La perméabilité est une propriété qui dépend fortement de la microstructure du matériau.

La microstructure des matériaux fibreux, en général, peut être classée dans trois grandes catégories [34]:

- Les structures alignées, où l'axe des fibres cylindriques est orienté soit perpendiculairement, soit parallèle au sens de l'écoulement,
- Les structures en couches, où les axes des fibres cylindriques sont situés aléatoirement dans le plan perpendiculaire à l'écoulement du fluide,
- Les structures aléatoires où les axes des fibres peuvent être disposés de manière aléatoire dans n'importe quelle direction spatiale.

Les nanofibres obtenues par électrofilage correspondent à cette troisième catégorie comme on peut le voir sur la Figure 2.9 : Visualisation 3D de la microstructure des nanofibres obtenues par électrofilage (Hosseini and Tafreshi [35]) qui est une visualisation en 3D de la microstructure des nanofibres.



**Figure 2.9 : Visualisation 3D de la microstructure des nanofibres obtenues par électrofilage (Hosseini and Tafreshi [35])**

La porosité est un rapport entre le volume des espaces vides dans un matériau et le volume total du matériau. En tant que telle, la porosité n'a pas d'unités et a des valeurs comprises entre 0 et 1.

Elle peut être calculée par la formule suivante :

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_{NF}}{V_T}$$

Équation 2.2

Avec  $\varepsilon$  est la porosité,  $V_{NF}$  le volume des nanofibres et  $V_T$  le volume total du matériau.

Il est important de mentionner que la taille des pores a une définition très différente de celle de la taille des nanofibres. Les pores de taille inférieure à 2 nm sont appelés micropores, ceux de taille supérieure à 2 nm et inférieure à 50 nm sont appelés mésopores et ceux de taille supérieure à 50 nm sont la catégorie des macropores [36]. La description des pores comporte quatre aspects: taille des pores, distribution de la taille des pores, volume des pores (porosité) et la forme des pores. Les membranes de nanofibres électrofilées peuvent être produites sur une large gamme de valeurs de porosité, allant des revêtements de polymère presque non poreux aux structures fibreuses très poreuses. Des travaux de recherche basés sur des matériaux similaires à ceux utilisés dans cette recherche ont relevé un volume de pores supérieur à 2 nm et catégorisé comme mésoporosité [26].

## 2.5 L'adsorption

### 2.5.1 Modèles d'isothermes d'adsorption

Dans le cadre de la théorie de l'adsorption, l'étude de l'équilibre d'adsorption et sa modélisation mathématique sont d'une importance exceptionnelle. La connaissance des données d'adsorption d'équilibre fournit la base pour l'évaluation des processus d'adsorption et, en particulier, pour la conception des adsorbants.

Chaque équilibre d'adsorption est défini de manière unique par les variables suivantes :

- La concentration de l'adsorbat
- La quantité adsorbée (également désigné comme la charge de l'adsorbant),
- La température.

En pratique, la température est toujours maintenue constante et la relation d'équilibre s'exprime sous la forme d'une isotherme d'adsorption :

$$q_{eq} = f(c_{eq}, T) = \text{Constante} \quad \text{Équation 2.3}$$

Où  $c_{eq}$  est la concentration d'adsorbat à l'équilibre,  $q_{eq}$  est la quantité adsorbée (charge de l'adsorbant) à l'équilibre et T la température.

Les isothermes les plus connues sont ceux proposés par Langmuir et Freundlich. Elles font partie des équations typiques du groupe des isothermes à deux paramètres. Elles sont également les équations des isothermes les plus utilisés.

La forme de l'isotherme de Langmuir :

$$q = \frac{q_m bc}{1 + bc} \quad \text{Équation 2.4}$$

Où  $q_m$  et  $b$  sont les deux paramètres de l'isotherme.

Le coefficient d'équilibre de Langmuir  $b$  détermine la direction dans laquelle se déplace l'équilibre adsorbat-adsorbant. Des valeurs plus élevées indiquent que l'équilibre se déplace vers la formation résultante du complexe adsorbant-adsorbat.

La forme de l'isotherme de Freundlich :

$$q = Kc^n \quad \text{Équation 2.5}$$

Avec K et n les paramètres de l'isotherme.

L'isotherme de Langmuir est plus adaptée pour l'adsorption monocouche attribuée à la chimisorption, tandis que le modèle de Freundlich est mieux appliqué à l'adsorption sur des sites hétérogènes à la surface d'un solide attribué à la physisorption. Le Tableau 2.2 présente les différents attributs de la chimisorption et la physisorption.

**Tableau 2.2 : Différences entre physisorption et chimisorption (Çeçen and Aktaş [19])**

	<b>Physisorption</b>	<b>Chimisorption</b>
<b>Couverture</b>	Mono ou multicouches	Monocouche
<b>Nature d'adsorption</b>	Non dissociative et réversible	Souvent dissociative, peut être irréversible
<b>Spécificité aux sites d'adsorption</b>	Non spécifique	Spécifique
<b>Capacité d'adsorption avec augmentation de T</b>	Diminue	Augmente
<b>Cinétique d'adsorption</b>	Rapide	Très variable, souvent lente
<b>Désorption</b>	Facile avec diminution de P ou augmentation de T	Difficile

### 2.5.2 Modèles de cinétiques d'adsorption

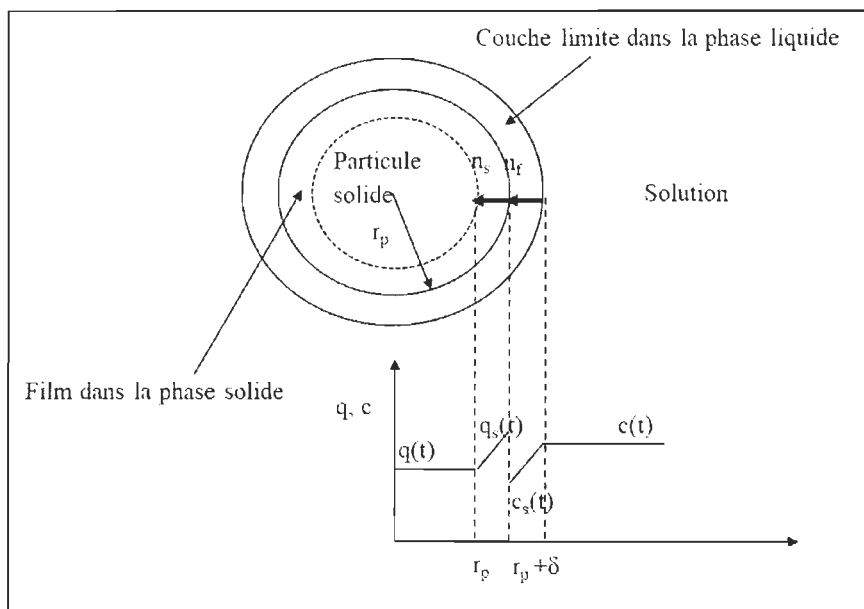
Le transfert de matière de la solution jusqu'aux sites d'adsorption à l'intérieur des particules d'adsorbant est limité par des résistances de transfert de masse qui déterminent le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre. L'évolution dans le temps du procédé d'adsorption est appelée la cinétique d'adsorption.

L'évolution du processus d'adsorption peut être décrite par quatre étapes consécutives [37]:

- a. Le transport de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite hydrodynamique localisée autour de la particule d'adsorbant.
- b. Le transport à travers la couche limite vers la surface extérieure de l'adsorbant, c'est la diffusion externe (dans le film).
- c. Le transport à l'intérieur de la particule d'adsorbant (appelé diffusion interne)
- d. Interaction d'énergies entre les molécules adsorbées et les sites d'adsorption finaux.

Généralement la première et la quatrième étape sont très rapides et la vitesse globale du processus d'adsorption est déterminée par le film et / ou la diffusion interne [18].

Puisque les diffusions interne et externe sont des processus en série, le processus le plus lent détermine la vitesse d'adsorption totale (Figure 2.10).



**Figure 2.10 : Les différents mécanismes de diffusion**

La cinétique d'adsorption peut être décrite soit par des modèles de diffusion (interne ou externe), soit par des modèles de réaction (pseudo-premier ordre ou pseudo-second ordre).

Pour les modèles de diffusion, les flux à travers le film et la particule sont décrits par les équations suivantes :

Le flux à travers le film [18]:

$$\frac{dq}{dt} = k_F^*(c - c_s)$$

Équation 2.6



Avec  $k^*_F$  le coefficient modifié de transfert de masse à travers le film externe,  $c$  et  $q$  les concentrations dans la phase liquide et solide respectivement et  $c_s$  la concentration d'équilibre dans la phase liquide.

Le flux à travers la particule [18]:

$$\frac{dq}{dt} = k^*_s(q - q_s) \quad \text{Équation 2.7}$$

Avec  $k^*_s$  le coefficient modifié de transfert de masse interne et  $q_s$  la concentration d'équilibre dans la phase solide.

Les deux modèles de réaction sont modélisés par les équations suivantes :

Pseudo-premier ordre [38]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_{eq} - q) \quad \text{Équation 2.8}$$

Avec  $k_1$  la constante de vitesse de la réaction du pseudo-premier ordre et  $q_{eq}$  est la capacité d'adsorption à l'équilibre.

Pseudo-second ordre [39]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{eq} - q)^2 \quad \text{Équation 2.9}$$

Avec  $k_2$  la constante de vitesse de la réaction du pseudo-second ordre.

La résolution de ces équations différentielles conduit à l'obtention de la variation de la capacité  $q$  ou de la concentration  $c$  en fonction du temps. Ces modèles seront utilisés dans l'étude expérimentale de la cinétique pour déterminer celui qui permet d'expliquer le mieux la dynamique de l'adsorption du matériau développé. Ci-dessous, les équations de chaque modèle utilisé :

Le modèle de diffusion externe [40]:

$$\ln \frac{(c_0 - c_s)}{(c_t - c_s)} = k_F \cdot t \quad \text{Équation 2.10}$$

Avec  $k_F$  le coefficient de transfert de masse à travers le film externe,  $c_0$  est la concentration initiale,  $c_s$  est la concentration d'équilibre dans la phase liquide,  $t$  le temps et  $c_t$  la concentration dans la phase liquide à l'instant  $t$ .

Le modèle de diffusion interne [41] :

$$q = C + k_{wm} \cdot t^{\left(\frac{1}{2}\right)} \quad \text{Équation 2.11}$$

Avec  $C$  est la constante du modèle et  $k_{wm}$  est le coefficient de weber-morris.

Le modèle de réaction de pseudo-premier ordre :

$$\ln \frac{(q_{eq} - q)}{(q_{eq})} = -k_1 t \quad \text{Équation 2.12}$$

Le modèle de réaction de pseudo-second ordre :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}} \quad \text{Équation 2.13}$$

## 2.5.3 Modèles de courbes de percées

### 2.5.3.1 Modèles simplifiés

L'étude d'une colonne d'adsorption à lit fixe est une étape primordiale pour prédire la courbe de percée de la colonne ou la forme du front d'onde et qui détermine la durée de vie du lit ainsi que le temps de régénération. De plus, pour obtenir des données

d'ingénierie de base, il est essentiel d'étudier le système à flux continu. Les études de la capacité d'adsorption en systèmes fermés peut ne pas fournir des informations précises sur la mise à l'échelle pour le système d'opération de la colonne. Il est donc nécessaire d'effectuer des études dynamiques à l'aide de colonnes à l'échelle laboratoire [42]. Une courbe de percée est obtenue en mesurant la concentration à un point donné de la colonne, généralement proche de la sortie, pour des intervalles de temps donnés. Le tracé de ces concentrations en fonction du temps donne la courbe de percée. On peut rapporter les concentrations en termes d'un rapport  $c_t/c_0$  où  $c_t$  est la concentration à l'instant  $t$  et  $c_0$  la concentration initiale. Ainsi, ce rapport peut varier entre 0 et 1 une fois que la colonne est saturée ( $c_t = c_0$ ) et on peut de cette manière comparer les performances de la colonne pour différentes concentrations initiales. Il existe dans la littérature plusieurs modèles pour prédire les courbes de percée d'un système donné. Les plus utilisés sont :

- Modèle de Thomas [43] :
  - Modèle basé sur une cinétique de réaction de pseudo-second ordre et une isotherme de Langmuir.
  - Ce modèle convient au processus d'adsorption où les limitations de diffusion externe et interne sont absentes.

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}}{Q}(q \cdot m - c_0 \cdot Q \cdot t)\right)} \quad \text{Équation 2.14}$$

Avec  $k_{Th}$  est le coefficient de Thomas,  $m$  est la masse des NFC/PEO et  $Q$  le débit d'alimentation.

- Modèle de Nelson-Yoon [44]:
  - Modèle basé sur des probabilités d'adsorption.
  - Modèle trop simpliste.

$$\ln \left[ \frac{c}{(c_0 - c)} \right] = k_{YN}(t - \tau) \quad \text{Équation 2.15}$$

Avec  $k_{YN}$  est le coefficient de Nelson-Yoon et  $\tau$  un paramètre de l'équation qui correspond au temps pour atteindre 50% de  $c_0$ .

- Modèle de Clark à 3 paramètres [45]:
  - Modèle basé sur une cinétique de diffusion et un isotherme de Freundlich

$$\frac{c}{c_0} = \left[ \frac{1}{[1 + Ae^{-rt}]} \right]^{\frac{1}{n-1}} \quad \text{Équation 2.16}$$

Avec  $A$ ,  $r$  et  $n$  des paramètres du modèle de Clark.

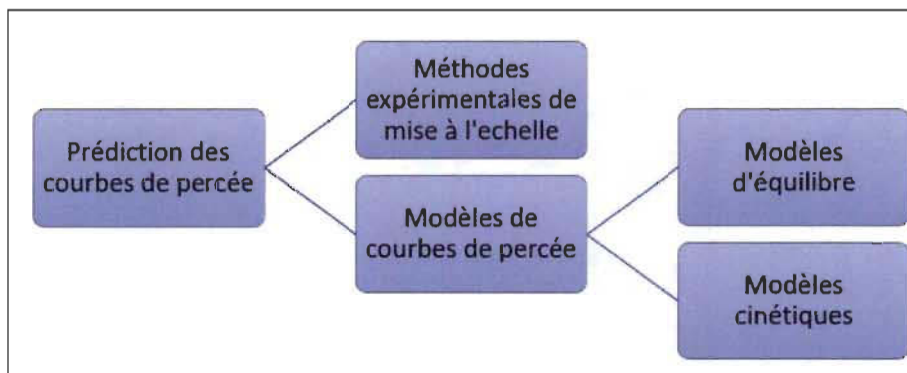
- Modèle de Clark à 4 paramètres [46]:
  - Ajustement du modèle de Clark avec un paramètre supplémentaire « a » pour tenir compte du fait que la courbe n'est pas symétrique à  $c/c_0 = 0,5$

$$\frac{c}{c_0} = \left[ \frac{a}{[1 + Ae^{-rt}]} \right]^{\frac{1}{n-1}} \quad \text{Équation 2.17}$$

### 2.5.3.2 Modèles mathématiques

Les modèles mathématiques sont plus réalistes et permettent de mieux prédire les courbes de percée selon les conditions étudiées. Ils sont aussi très utiles pour la conception des colonnes d'adsorption en permettant de ressortir avec les dimensions des colonnes comme la hauteur et le diamètre, et les meilleures conditions d'opération. Les modèles mathématiques sont basés sur les bilans de masse dans les phases liquide (ou gaz) et solide dépendamment de la cinétique qui régit l'adsorption. Les deux bilans (phase liquide et solide) sont reliés par l'équation qui décrit le mieux l'équilibre de

l'adsorption. Ceci implique une étude préliminaire de la cinétique et de l'équilibre de l'adsorption avant de passer à la modélisation des courbes de percée (Figure 2.11).



**Figure 2.11 : Méthodes de prédiction des courbes de percée (Worch [18])**

Pour modéliser la dynamique d'une colonne d'adsorption, on établit un bilan de masse sur un élément de volume de la colonne dont la section est un disque de surface  $A$  et l'épaisseur est  $\Delta x$ . Le bilan de masse peut s'écrire alors :

$$\text{Taux d'entrée du soluté} - \text{Taux de sortie du soluté} = \text{Taux d'accumulation du soluté}$$

Le soluté peut entrer et sortir de cet élément de volume soit par diffusion ou par advection. L'accumulation est observée principalement dans la phase solide (adsorption) et l'accumulation dans la phase liquide peut être négligée. On néglige également la dispersion radiale et on ne considère que la dispersion axiale.

1. Taux d'accumulation dans le liquide et le solide :

$$\rho \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} \quad \text{Équation 2.18}$$

2. Transport par diffusion :

$$\varepsilon D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Équation 2.19}$$

Avec  $D_{ax}$  le coefficient de diffusion axiale.

3. Transport par advection :

$$-v_f \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Équation 2.20}$$

Avec  $v_f$  la vitesse superficielle d'écoulement.

Le bilan global devient :

$$\rho \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + v_f \frac{\partial c}{\partial x} - \varepsilon D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0 \quad \text{Équation 2.21}$$

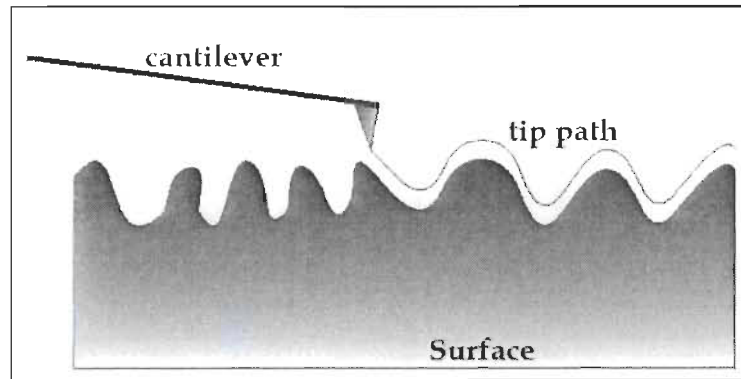
La résolution de cette équation nécessite la connaissance préalable de la cinétique et de l'isotherme de l'adsorption, ce qui donne deux équations supplémentaires :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_f (c - c^*) \quad \text{Équation 2.22}$$

Avec  $c^* = f(q)$

## 2.6 Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)

L'AFM est une technique de caractérisation qui consiste essentiellement à obtenir des images topographiques en effectuant des balayages d'une sonde sur une surface donnée (Figure 2.12). Sur un plan de surface définie par les coordonnées x-y, l'image de topographie obtenue correspond aux valeurs de hauteur mesurées entre la surface et la sonde. Chaque valeur de hauteur est associée à une paire de coordonnées de surface z (x, y) et l'image peut être décrite par une matrice de N lignes et M colonnes qui correspond aux points de surface (x, y) et les éléments de cette matrice étant la hauteur z (x, y).



**Figure 2.12: Principe de fonctionnement de l'AFM (De Oliveira, Albuquerque [47])**

La caractérisation des matériaux par leur rugosité permet d'obtenir des informations sur leur efficacité dans divers domaines d'application. Les propriétés liées à la surface sont importantes pour la réalisation du processus d'adsorption. La rugosité de la surface des nanofibres est un facteur proportionnel à la force de liaison avec les métaux lourds [48].

La morphologie de la surface d'un matériau joue également un rôle important pour l'adhérence [47]. L'adhérence est un phénomène physico-chimique résultant de l'union de deux surfaces lorsqu'elles entrent en contact. L'augmentation de la rugosité diminue la zone d'interaction active entre deux corps solides, car seules les régions avec des pics entrent en contact, réduisant ainsi l'adhérence. La rugosité d'un matériau (Figure 2.13) peut être caractérisée par plusieurs paramètres et fonctions tels que les paramètres de hauteur  $z(x,y)$ .

Les paramètres et fonctions suivants seront utilisés par la suite pour caractériser la rugosité des nanofibres de chitosane/PEO :

La rugosité moyenne  $R_a$  :

$$R_a(N, M) = \frac{1}{NM} \sum_{x=1}^N \sum_{y=1}^M (z(x, y) - \bar{z}(N, M)) \quad \text{Équation 2.23}$$

La rugosité en racine de la moyenne quadratique  $R_q$ :

$$R_q(N, M) = \sqrt{\frac{1}{NM} \sum_{x=1}^N \sum_{y=1}^M (z(x, y) - \bar{z}(N, M))^2} \quad \text{Équation 2.24}$$

L'asymétrie  $R_{sk}$  :

L'asymétrie est une fonction utilisée pour mesurer la symétrie du profil par rapport à la ligne moyenne. Lorsque la distribution de la hauteur  $z(x, y)$  est symétrique,  $R_{sk} = 0$ . Si la distribution de la hauteur est asymétrique et que la surface a plus de pics que de vallées,  $R_{sk} > 0$  et si la surface est plus plane et les vallées sont prédominantes,  $R_{sk} < 0$ .

$$R_{sk} = \frac{1}{NR_q^3} \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^3 \quad \text{Équation 2.25}$$

L'aplatissement  $R_{ku}$  :

C'est une fonction qui caractérise l'aplatissement d'une surface. Si  $R_{ku} = 3$ , ceci révèle une distribution gaussienne de l'amplitude (la hauteur). Dans le cas où  $R_{ku} < 3$  le profil de la surface est plat et si  $R_{ku} > 3$  la surface contient plus de pics que de vallées.

$$R_{sk} = \frac{1}{NR_q^4} \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^4 \quad \text{Équation 2.26}$$

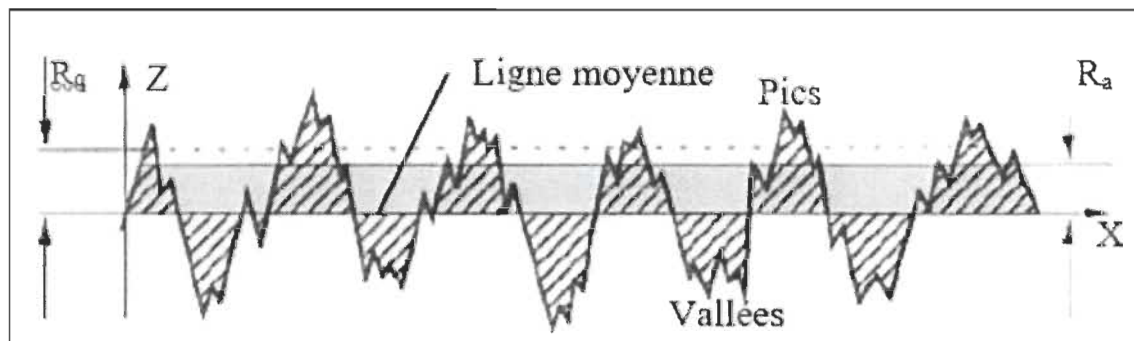


Figure 2.13: Profil d'une surface (De Oliveira, Albuquerque [47])



## 2.7 Conclusions de la revue de littérature

Après analyse de la revue de littérature réalisée dans le cadre de cette étude on peut ressortir avec les conclusions suivantes :

- Les techniques de traitement des eaux actuelles deviennent économiquement inefficaces lorsqu'il s'agit de traiter de grands volumes d'effluents avec des concentrations en métaux lourds assez faibles.
- Parmi ces techniques, l'adsorption sur lit fixe représente la meilleure option à condition de trouver un matériau adsorbant moins coûteux et plus efficace que le charbon activé.
- De nouveaux matériaux moins coûteux et plus adaptés à ce contexte ont émergé, parmi lesquels le chitosane représente un meilleur candidat pour l'élimination des métaux lourds.
- Le procédé d'électrofilage permet d'obtenir des membranes de nanofibres capables d'améliorer les propriétés de surface pour le chitosane et améliorer ainsi sa capacité d'adsorption.
- L'électrofilage du chitosane seul est extrêmement difficile en raison de sa faible solubilité et de sa faible stabilité. Par conséquent, des polymères synthétiques tels que le poly (oxyde d'éthylène), qui a été choisi pour cette étude, ont été mélangés à du chitosane pour améliorer sa capacité à être électrofilé.
- A notre connaissance, aucune étude de modélisation de l'écoulement d'un fluide à travers une membrane de nanofibres de chitosane/PEO obtenue par électrofilage pour la séquestration du cuivre n'a été relevée.
- Les limitations des membranes de nanofibres de chitosane notamment leur fragilité et leur faible perméabilité pourraient être contournées par un dépôt multicouche sur un support plus résistant et plus perméable.

## Chapitre 3 - Méthodologie expérimentale

### 3.1 Introduction

Afin de remédier aux problèmes de la fragilité des NFC/PEO et des pertes de charge engendrées par ces membranes, la première étape consistait à trouver un renfort adéquat qui va permettre à la fois de renforcer les NFC/PEO mais sans engendrer de pertes de charges importantes. La méthodologie qui a été adoptée pour atteindre cet objectif est présentée à la Figure 3.1. Différents supports ont été testés en termes de résistance, d'adhérence à la membrane des NFC/PEO et de perte de charge. Une fois que le support optimal a été obtenu, sa caractérisation a été réalisée essentiellement par la microscopie électronique à balayage. Ensuite différentes expériences ont été réalisées pour déterminer le comportement de ce matériau composite en mode d'adsorption dynamique. Dans une première étape, une étude de l'équilibre et de la cinétique de l'adsorption a été conduite dans des expériences par lots et les résultats de cette première étude ont été utilisés pour modéliser les courbes de percée obtenues par une étude de l'effet de la concentration initiale et du débit. Les courbes de percée obtenues ont été simulées à l'aide du logiciel Comsol et validées par une expérience finale. Finalement, le matériau composite développé a été comparé à un adsorbant conventionnel, soit un charbon activé. La méthodologie générale suivie pour réaliser ce projet est représentée par un diagramme bloc à la Figure 3.1.

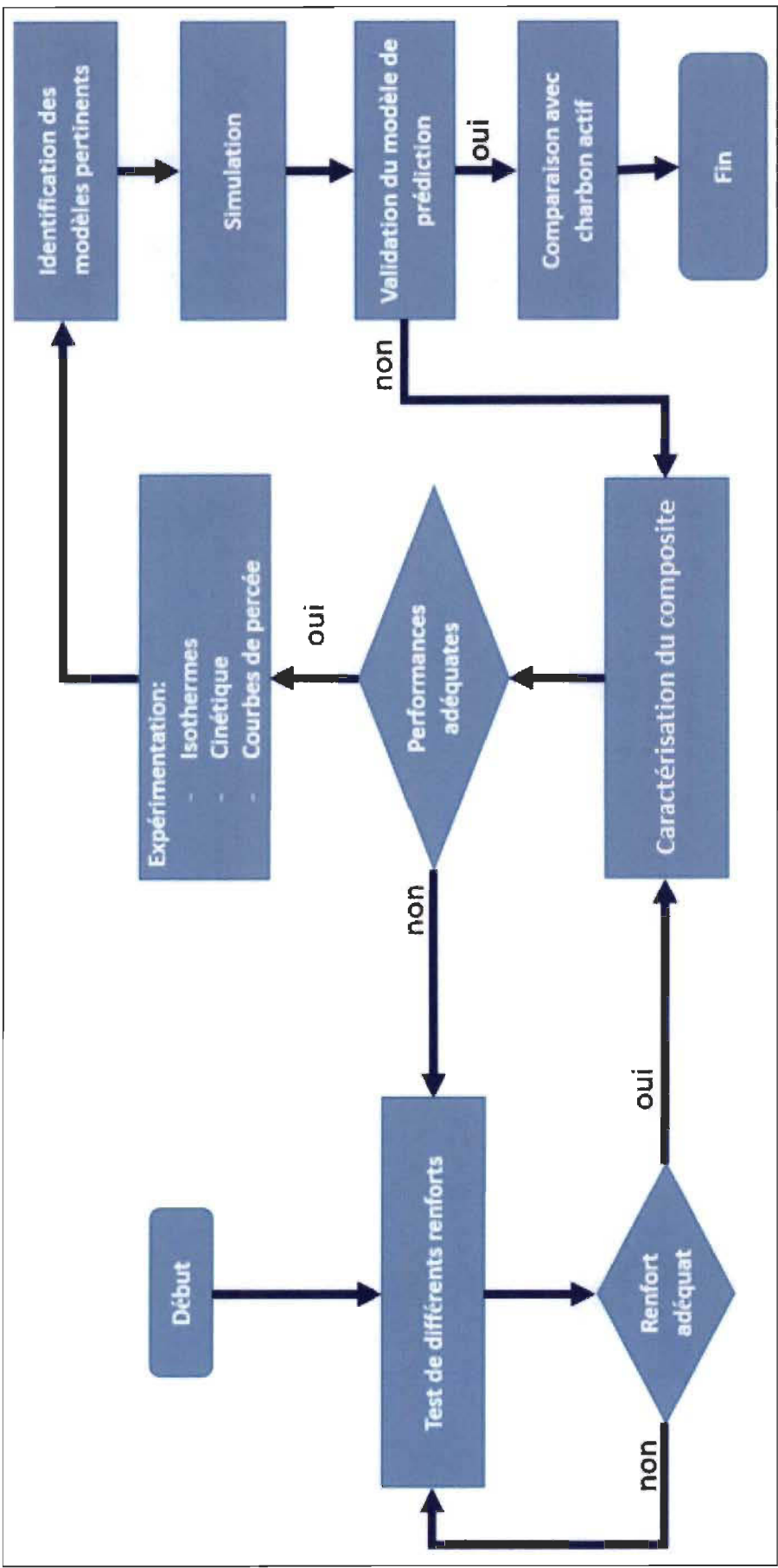


Figure 3.1 : Diagramme bloc de la méthodologie

## 3.2 Préparation des membranes par électrofilage

### 3.2.1 Matériel

Le chitosane utilisé dans cette étude provient du fournisseur Sigma-Aldrich (Islande) et a été utilisé tel quel. Ce polymère a un poids moléculaire bas, se situant entre 50 000 et 190 000 Da, avec un degré de désacétylation (DD) variant entre 75 et 85 % selon le fournisseur. Le poly (oxyde d'éthylène) ou poly(oxyéthylène) utilisé dans cette étude provient également de Sigma-Aldrich (États-Unis) et a été utilisé tel quel et sans purification additionnelle. Son poids moléculaire est environ 900 000 Da, caractérisé comme poids moléculaire moyen.

La dissolution du chitosane a été effectuée à l'aide de l'acide acétique à 90% provenant de Fisher Brand (États-Unis). Les nanofibres obtenues ont été stabilisées par du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) provenant de Fisher Brand (États-Unis).

### 3.2.2 Méthodologie

La méthodologie adoptée pour la fabrication des membranes de NFC/PEO est représentée à la Figure 3.2 et a été adaptée des travaux de Lakhdhar [9] et Traoré [49]. Avant de passer aux tests d'adsorption, la production des membranes de NFC/PEO par électrofilage a été optimisée à plusieurs niveaux. D'abord le choix du support adéquat, puis des paramètres reliés au procédé d'électrofilage tels que la distance aiguille-collecteur, le temps d'électrofilage et le type de collecteur.

Le Tableau 3.1 présente les différentes valeurs et configurations testées pour déterminer les conditions optimales d'électrofilage. Le choix des deux valeurs étudiées pour la distance aiguille-collecteur a été basé sur des travaux antérieurs et pour des matériaux similaire à ceux étudiés dans ce projet [8].

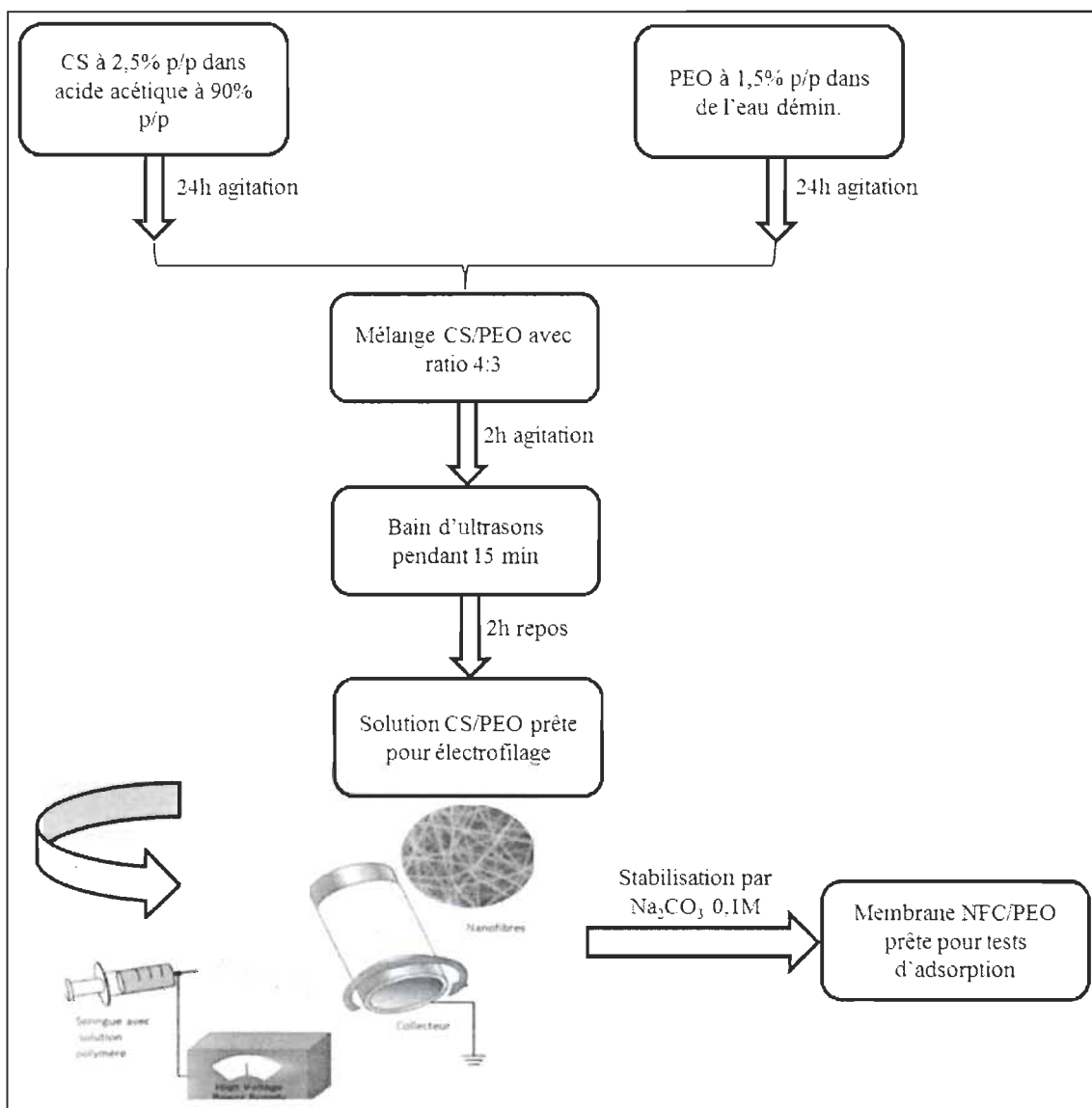
**Tableau 3.1: Optimisation des paramètres reliés à l'électrofilage**

Paramètre	Valeur
Support	Toile de nylon, toile d'acier, papier, tissu de viscose
Distance aiguille-collecteur (cm)	12 – 20
Temps d'électrofilage (h)	0,5 – 1 – 2 – 3 – 4 – 5
Type de collecteur	Fixe – Cylindre rotatif

Une fois que tous ces paramètres ont été optimisés, les membranes NFC/PEO ont été produites avec les valeurs optimales de chaque paramètre. Pour la recette, elle a été maintenue constante telle que présentée à la Figure 3.2. Les conditions d'électrofilage ont aussi été maintenues constantes :

- Voltage : entre 12 et 15 kV pour le collecteur statique et 23 kV pour le collecteur rotatif.
- Débit : 0,6 mL/h.

Les NFC/PEO étant solubles dans l'eau, elles sont stabilisées à l'aide d'une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 0,1M par immersion des membranes dans cette solution pendant 3 heures. L'excès de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est éliminé par un lavage rigoureux jusqu'à ce que la membrane atteigne un pH neutre.



**Figure 3.2 : Méthodologie de préparation des NFC/PEO par électrofilage**

### 3.3 Caractérisation physico-chimique de la membrane

La caractérisation des membranes de NFC/PEO a été effectuée à plusieurs étapes de cette étude, soit avant les tests d'adsorption dans le but d'optimiser les paramètres d'électrofilage notamment à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) ou après adsorption pour évaluer quelques caractéristiques des membranes dont la rugosité

et la stabilité notamment par microscopie à force atomique (AFM). La perméabilité à l'air a été évaluée à l'aide de l'appareil Parker Print Surf qui mesure le débit d'air qui passe à travers un échantillon de membrane de NFC/PEO sous l'application d'une pression constante de 1960 kPa.

Le Tableau 3.2 présente la liste des appareils qui ont été utilisés dans cette étude ainsi que leur fabricant et leur utilité.

**Tableau 3.2 : Description et utilité des appareils utilisés pour la caractérisation des NFC/PEO**

Appareil	Description	Utilisation
MEB-EDS	HITACHI-SUI510 Scanning Electron Microscope	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Évaluation du diamètre des fibres</li> <li>• Évaluation de la présence du cuivre</li> <li>• Évaluation de la qualité des membranes de NFC/PEO</li> </ul>
AFM	Asylum Research Atomic Force microscopes	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Visualisation 3D des NFC/PEO</li> <li>• Évaluation de la rugosité</li> </ul>
TGA	Diamond TG/DTA, Perkin Elmer instruments	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stabilité thermique des NFC/PEO</li> <li>• Vérification de la composition</li> </ul>
Profilomètre	Veeco Laser profilometer	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Profile de la surface</li> <li>• Épaisseur du dépôt de NFC/PEO</li> </ul>
Testeur de perméabilité	Parker Print Surf (PPS)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure de la perméabilité à l'air des NFC/PEO</li> </ul>

## 3.4 Tests d'adsorption

### 3.4.1 Matériel

Après la fabrication des membranes de NFC/PEO avec tous les paramètres optimisés, les tests d'adsorption ont été réalisés. Cette étude a été basée sur la décontamination d'un effluent contenant du cuivre qui a été choisi comme contaminant modèle pour réaliser les tests d'adsorption. Des solutions de différentes concentrations ont été préparées avec du  $\text{CuSO}_4$  penta hydraté acheté de chez Sigma-Aldrich (États-Unis) utilisé tel quel et sans purification additionnelle. L'eau utilisée est de l'eau déminéralisée. La concentration du cuivre a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre HACH ODYSSEY DR2500. La concentration a été mesurée directement en mg/L grâce à un programme préenregistré dans l'appareil. L'indicateur utilisé a été fourni par la même compagnie et contient un sel de l'acide bichoninique qui devient violet en présence de cuivre.

### 3.4.2 Méthodologie

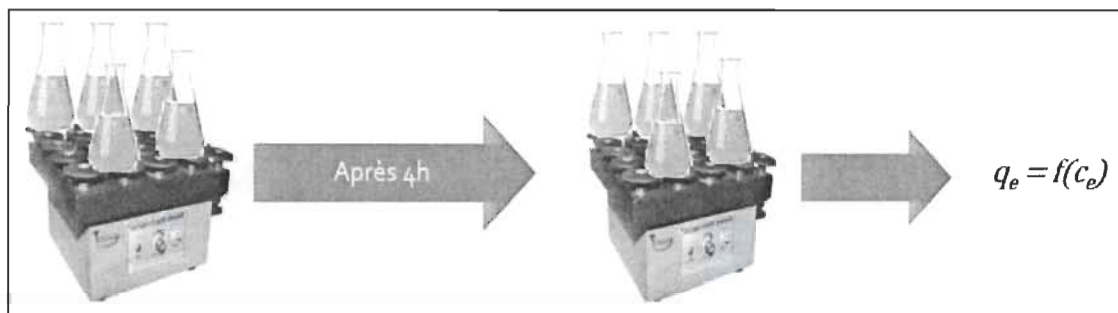
#### 3.4.2.1 Isothermes d'adsorption

Pour déterminer les données d'équilibre, un ensemble d'erlenmeyer est utilisé pour obtenir un plus grand nombre de points isothermes en parallèle. Chaque erlenmeyer est rempli de la solution de cuivre préparée à partir du  $\text{CuSO}_4$  de volume connu,  $V_L=150\text{mL}$  et de concentration initiale connue,  $c_0$ . Les concentrations initiales préparées sont : 77 mg/L, 51,3 mg/L, 25,7 mg/L, 10,3 mg/L et 5,1 mg/L. Ces points sont utilisés pour tracer la courbe d'équilibre et couvrir un intervalle de concentration assez proche de la concentration qui sera utilisée pour l'étude des courbes de percée. Après avoir ajouté une masse définie des membranes NFC/PEO,  $m_A = 10 \text{ mg}$ , la solution est agitée jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit atteint (Figure 3.3). Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est généralement noté dès qu'il n'y a plus de variations dans la concentration résiduelle. Une fois l'équilibre établi, la concentration résiduelle (équilibre),  $c_{eq}$ , doit être mesurée. Ensuite, la quantité adsorbée,  $q_{eq}$ , peut être calculée en utilisant l'équation 3.1



basée sur le bilan matières pour le processus d'adsorption par lots. Sous réserve que d'autres processus d'élimination (par exemple dégradation, évaporation, adsorption sur les parois des erlenmeyers) puissent être exclus et que seule une adsorption sur les particules adsorbantes ait lieu, la masse  $\Delta m_L$  retirée de la phase liquide doit être la même que la masse adsorbée sur l'adsorbant,  $\Delta m_a$ . Finalement pour obtenir la courbe d'équilibre le graphique de  $q_{eq}$  en fonction de  $c_{eq}$  a été tracé.

$$q_{eq} = \frac{V_L}{m_A} (c_0 - c_{eq}) \quad \text{Équation 3.1}$$



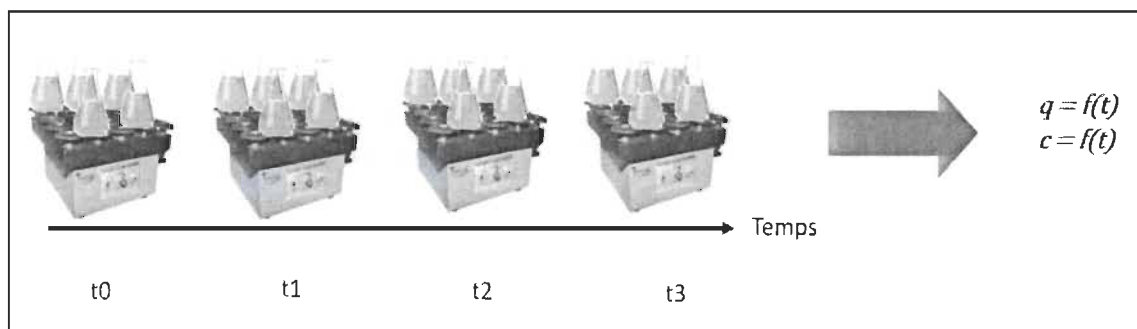
**Figure 3.3 : Détermination expérimentale de l'isotherme d'adsorption**

### 3.4.2.2 Cinétiques d'adsorption

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption, un volume de la solution de cuivre préparée à partir du  $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$  noté  $V_L = 215 \text{ mL}$ , de concentration initiale  $c_0 = 5 \text{ mg/L}$ , est mis en contact avec la masse  $m_A = 13,5 \text{ mg}$  de la membrane des NFC/PEO sous agitation, et le changement de concentration en fonction du temps est mesuré. Dans la plupart des cas, la concentration ne peut pas être mesurée en continu. Par conséquent, les échantillons doivent être prélevés à des intervalles de temps définis (Figure 3.4). Cela peut provoquer une perturbation de la détermination de la cinétique car une partie du volume est retirée de la solution à chaque prélèvement. Pour remédier à ce problème, un volume important de solution doit être utilisé pour l'expérience, de telle façon que la perte en volume puisse être négligée. Dans cette étude de cinétique, la quantité du cuivre

adsorbée à un instant  $t$  notée  $q_t$  peut être déterminée pour chaque concentration correspondant à cet instant  $t$  notée  $c_t$  avec l'équation 3.2. L'expérience est arrêtée dès que la concentration résiduelle du cuivre ne varie plus. Les courbes de cinétiques sont obtenues en traçant  $q_t$  ou  $c_t$  en fonction du temps  $t$ .

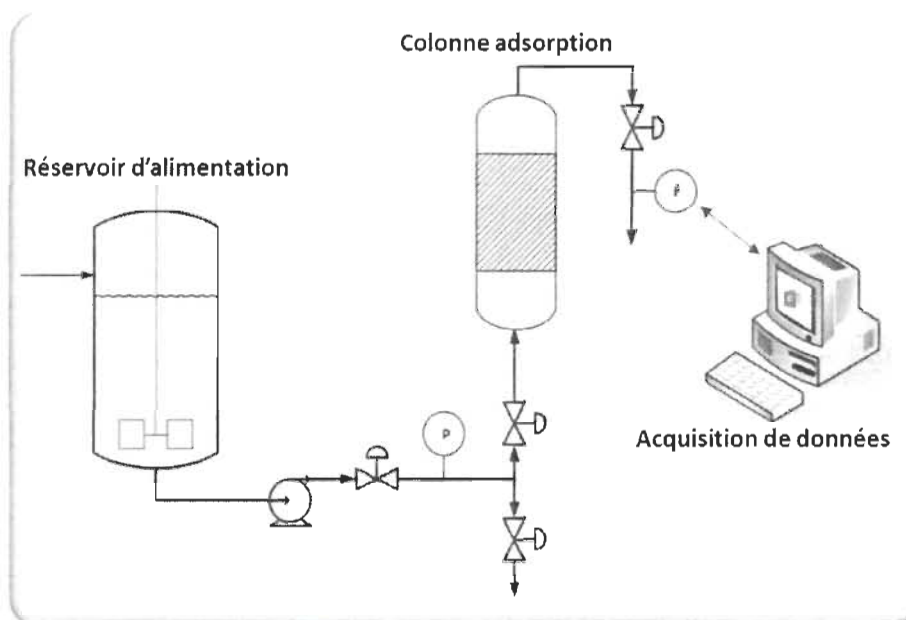
$$q_t = \frac{V_L}{m_A} (c_0 - c_t) \quad \text{Équation 3.2}$$



**Figure 3.4 : Détermination expérimentale de la courbe de cinétique**

### 3.4.2.3 Courbes de percées

La détermination expérimentale en laboratoire des courbes de percée est réalisée pour différentes raisons. Les courbes de percée expérimentales sont nécessaires pour vérifier l'applicabilité d'un modèle d'adsorption choisi pour un système adsorbant / adsorbat donné. Le modèle ainsi que les paramètres de cinétiques et d'équilibre associés peuvent ensuite être utilisés pour prédire le comportement dans une colonne d'adsorption de taille normale. Dans les adsorbants à lit fixe à l'échelle du laboratoire, le sens d'écoulement se situe généralement du bas vers le haut de la colonne. Cela garantit un flux uniforme et évite la canalisation. Un montage expérimental constitué d'un réservoir de solution, une pompe à débit réglable, un débitmètre, un manomètre ainsi que des points de prélèvement avant et après la colonne d'adsorption a été réalisé comme le montre la Figure 3.5. Un programme d'acquisition de données a été intégré à ce montage pour enregistrer la mesure de débit et les temps de prélèvement des échantillons.



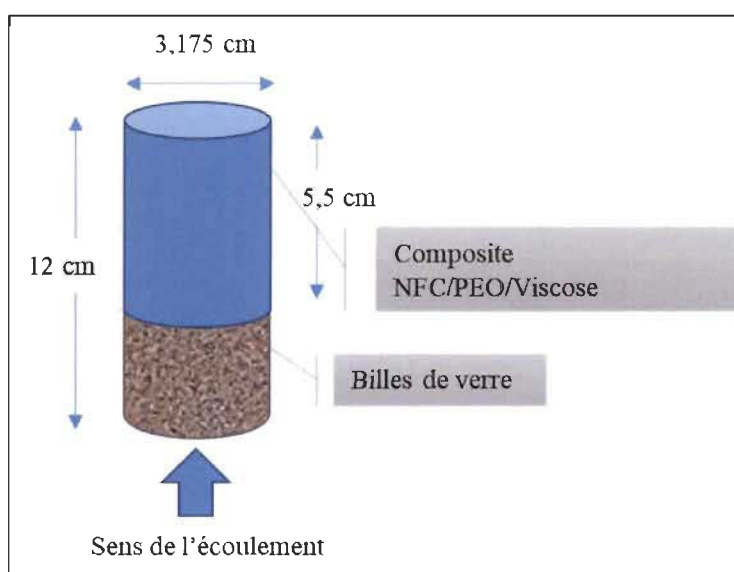
**Figure 3.5 : Schéma du montage expérimental pour la détermination des courbes de percée**

La mesure de la courbe de percée est effectuée en prélevant des échantillons à la sortie de la colonne après des intervalles de temps définis et en déterminant ensuite la concentration en cuivre. Cette étude a été réalisée en variant deux paramètres importants, la concentration d'alimentation et le débit. Dans un premier temps, la concentration initiale de cuivre a été variée sur trois niveaux : 1 mg/L, 2,5 mg/L et 5 mg/L avec un débit constant de 10 mL/min. Dans un second temps, le débit a été varié sur trois niveaux : 2 mL/min, 5 mL/min et 10 mL/min avec une concentration initiale constante de 5 mg/L. Ces valeurs ont été choisies à la suite d'expériences préliminaires et de calculs pour estimer le temps requis pour saturer les NFC/PEO. Ces expériences serviront à étudier et développer le modèle de simulation. Finalement, une autre expérience sera réalisée avec des conditions différentes de celles présentées ci-dessus dans le but de valider le modèle développé en comparant la courbe de percée prédite par la simulation et celle obtenue expérimentalement. Les conditions choisies pour cette expérience sont un débit de 5 mL/min, une concentration d'alimentation de cuivre de

2,5mg/L et une masse de NFC/PEO de 20 mg qui sont des conditions différentes de celles présentées précédemment. Une dernière expérience est réalisée avec un adsorbant standard (charbon activé) pour le comparer avec le matériau composite proposé. Le charbon activé utilisé a été acheté de la compagnie Fluval et sa surface spécifique a été mesurée par adsorption de gaz BET et évaluée à 607 m<sup>2</sup>/g.

Le composite obtenu après électrofilage (membrane de NFC/PEO + support) est découpé en disques de diamètre égal à celui de la colonne d'adsorption (3,175 cm). Ces disques sont empilés dans la colonne avec des espacements en billes de verre pour augmenter le temps de résidence dans la colonne. La masse des NFC/PEO utilisée dans chaque expérience est d'environ 10,8 mg.

La partie inférieure de la colonne a été remplie uniquement par des billes de verre pour que le matériau composite soit le plus près possible de la sortie de la colonne, ce qui va diminuer l'écart de temps entre le moment où le liquide quitte la colonne et le moment du prélèvement de l'échantillon. Les dimensions de la colonne utilisée sont présentées à la Figure 3.6.



**Figure 3.6 : Dimensions de la colonne d'adsorption**

### 3.5 Simulation et outils de calculs numériques

Le logiciel COMSOL Multiphysics a été utilisé pour la partie simulation. C'est un logiciel de simulation numérique basé sur la méthode des éléments finis. Ce logiciel permet de simuler de nombreuses physiques et applications en ingénierie et tout particulièrement les phénomènes couplés ou simulation multi-physiques [50]. Il a été utilisé principalement pour résoudre les équations différentielles partielles (EDP) qui modélisent l'adsorption. La simulation a été réalisée pour les objectifs suivants :

- Validation des données expérimentales avec la théorie
- Confirmation des hypothèses
- Aide à la décision pour la conception du module
- Analyse de faisabilité avant essais expérimentaux

Le logiciel MATLAB a été utilisé pour les études de régression non-linéaire. Il a permis d'obtenir les ajustements entre les courbes de percée expérimentales et les courbes de percée obtenues par les différents modèles empiriques. Ce logiciel est utilisé également pour calculer les intégrales sous les courbes de percée pour déterminer les capacités d'adsorption et les pourcentages d'élimination du cuivre dans la colonne d'adsorption.

## Chapitre 4 - Résultats et discussion

### 4.1 Optimisation de la fabrication des membranes

#### 4.1.1 Choix du support

Vu que les membranes de NFC/PEO n'avaient pas les propriétés mécaniques souhaitées qui leur permettraient de supporter les conditions d'écoulement en continu, un support adéquat devrait être choisi pour servir comme un renfort aux membranes de NFC/PEO.

Le choix du support était basé sur les critères suivants :

- Doit être inerte,
- Offre meilleure adhérence au dépôt de membrane,
- Présente de bonnes propriétés mécaniques,
- Ne génère pas de pertes de charges importantes.

Plusieurs supports ont été testés sur la base de ces critères. Le Tableau 4.1 résume les résultats obtenus pour cette première étape.

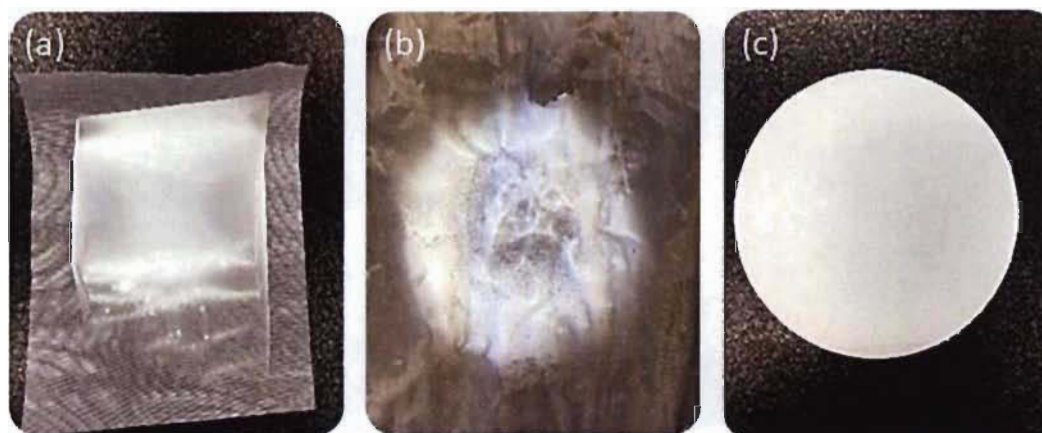
**Tableau 4.1 : Supports testés**

Support	Inerte	Résistance	Adhérence	Pertes de charge
Toile de nylon	✓	✓	✗	✓
Toile d'acier	✓	✓	✗	✓
Papier	✓	✓	✓	✗
Viscose	✓	✓	✓	✓

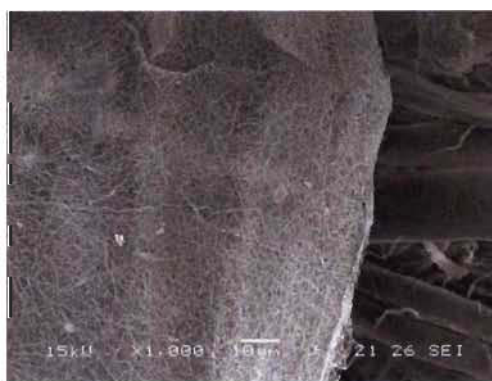
La Figure 4.1 présente les dépôts de NFC sur les différents supports testés. La toile de nylon présentait un problème d'adhérence avec les membranes de NFC/PEO et se détachait facilement lors du lavage (Figure 4.1 (a)). Pour la toile d'acier, on remarquait une accumulation importante de NFC/PEO au centre de la toile (Figure 4.1 (b)) peut être

due à la charge électrique qui a été connectée au centre de la toile. En plus, ce support a présenté une faible adhérence. Le troisième support testé était le papier, qui présentait de meilleurs résultats quant à l'adhérence du film de NFC/PEO (Figure 4.1 (c) - Figure 4.2). Finalement le papier n'a pas répondu au dernier critère relativement aux pertes de charge.

Vu les propriétés améliorées en termes d'adhérence avec les NFC/PEO que le papier a présentées, on a testé un dernier support composé également de cellulose mais dont la perméabilité est beaucoup plus élevée que celle du papier. La viscose a été le dernier support choisi car elle répondait à tous les critères susmentionnés.

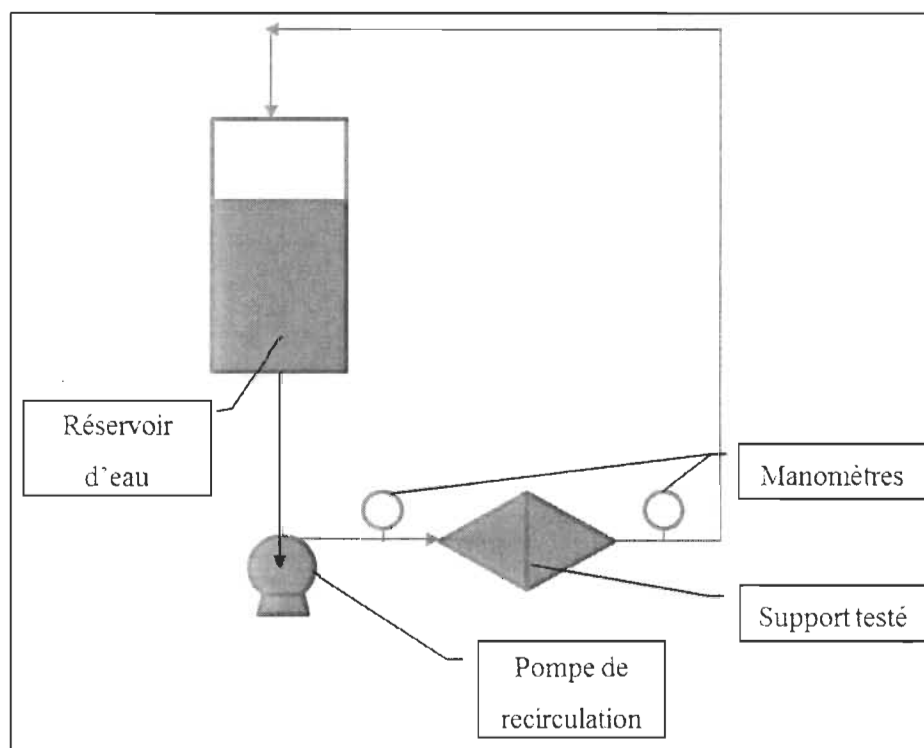


**Figure 4.1 :** Dépôts des NFC/PEO sur les supports testés; (a) la toile de nylon, (b) la toile d'acier, (c) le papier



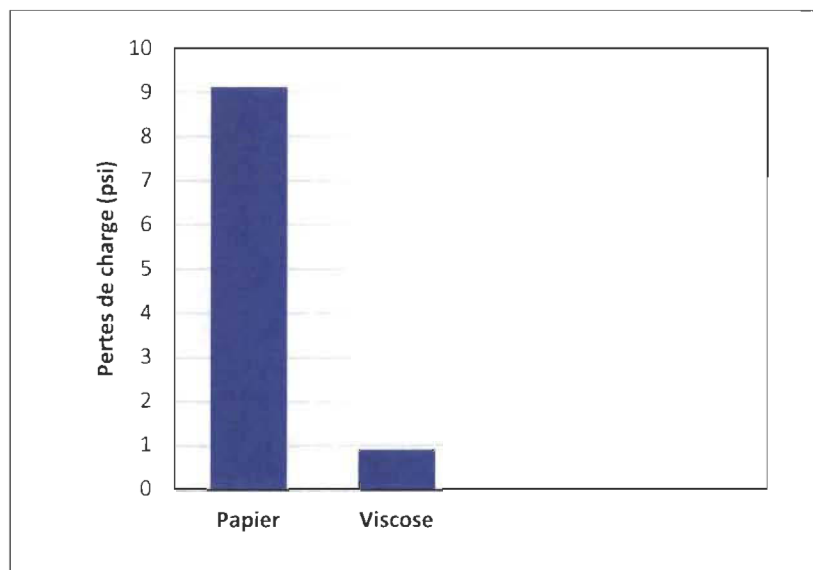
**Figure 4.2 :** NFC/PEO déposées sur les fibres de papier

Pour comparer la viscose et le papier en termes de pertes de charge, un empilement de 4 couches de chacun des deux supports a été placé dans un système en circuit fermé de recirculation d'eau et les différences de pression avant et après chaque empilement ont été mesurées (voir Figure 4.3). La comparaison des pertes de charge générées par l'empilement de quatre couches de papier avec celles engendrées par l'empilement de 4 couches de viscose sont représentées à la Figure 4.4. Les images MEB présentées à la Figure 4.5 ont été réalisées sur le papier et la viscose et démontrent clairement l'aspect très poreux de la viscose par rapport au papier. Tout ceci a confirmé le choix de la viscose comme support final pour les NFC/PEO.

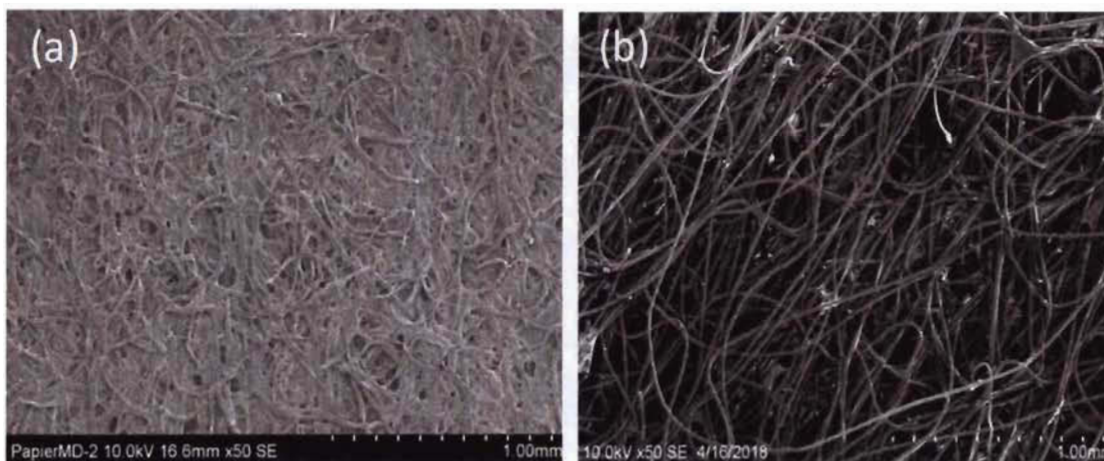


**Figure 4.3: Montage expérimental pour détermination des pertes de charges**





**Figure 4.4 :** Pertes de charges pour un empilement de 4 couches de support

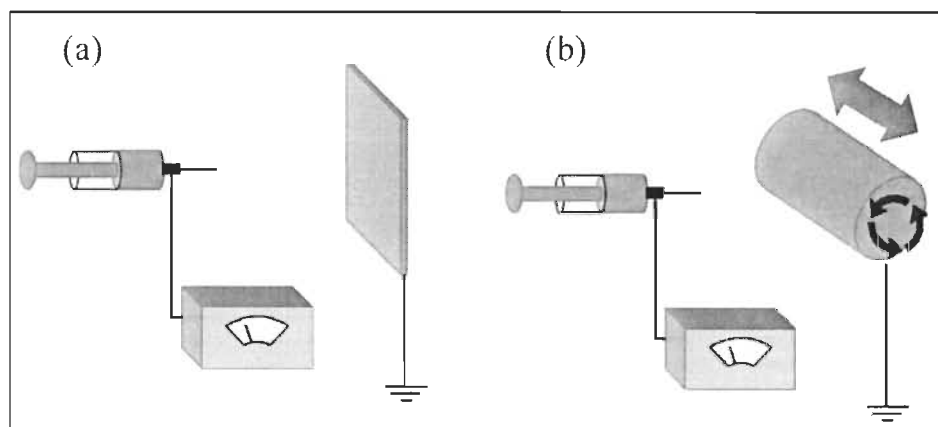


**Figure 4.5 :** Images MEB; (a) des fibres de papier, (b) des fibres de viscose

#### 4.1.2 Choix du collecteur

L'optimisation du processus d'électrofilage concernait le collecteur également car en réalisant le dépôt de NFC/PEO sur les différents supports fixés sur un collecteur statique, on remarquait une mauvaise répartition et une accumulation des NFC/PEO sur les supports pour un temps d'électrofilage élevé. Un autre inconvénient pour ce type de collecteur est la surface de dépôt qui était limitée. Pour remédier à cela, on a remplacé le

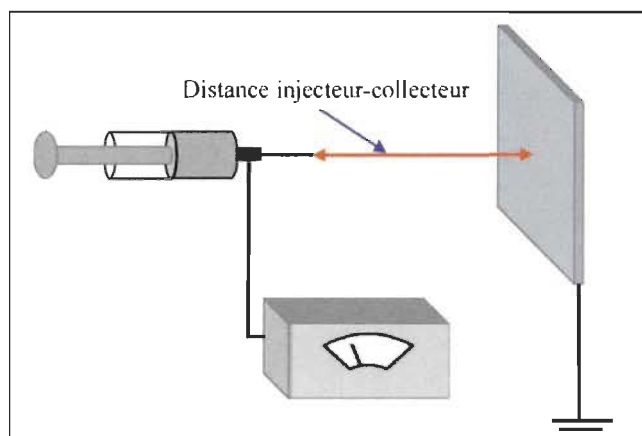
collecteur statique par un collecteur rotatif et qui fait des mouvements de translation en même temps que la rotation comme présenté à la Figure 4.6. Avec ce dernier système on était capable de produire des dépôts de NFC/PEO sur une surface plus grande et d'une façon plus homogène.



**Figure 4.6 : (a) Collecteur statique, (b) Collecteur rotatif**

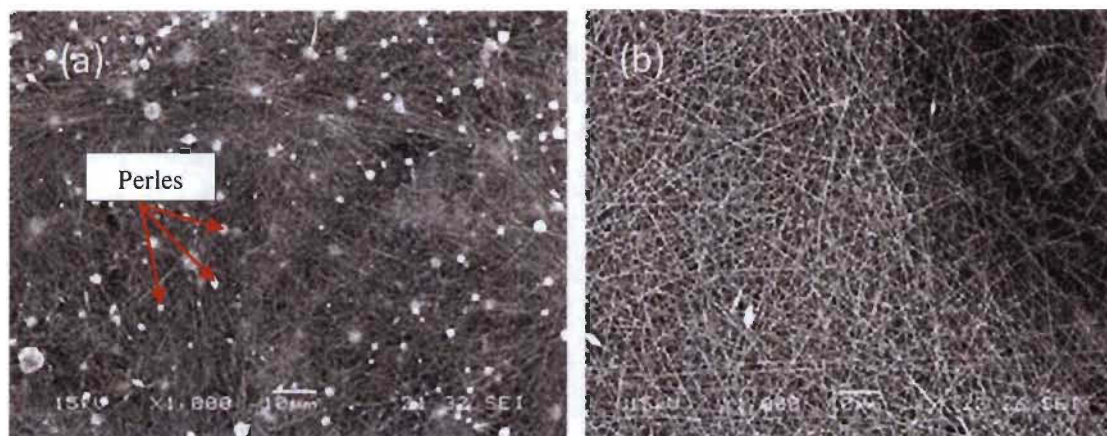
#### **4.1.3 Détermination de la distance optimale entre l'injecteur et le collecteur**

La distance entre le collecteur et la seringue d'injection, représentée à la Figure 4.7 est un facteur très important dans le procédé d'électrofilage car l'étendue du séchage, le dépôt et l'orientation des fibres peuvent être affectée par la variation de la distance entre la seringue et le collecteur. C'est pourquoi l'électrofilage sur du papier a été réalisé pour deux distances différentes, soit 12 cm et 20 cm. Les membranes obtenues ont été observées au microscope électronique à balayage.



**Figure 4.7 : Distance entre l'injecteur et le collecteur**

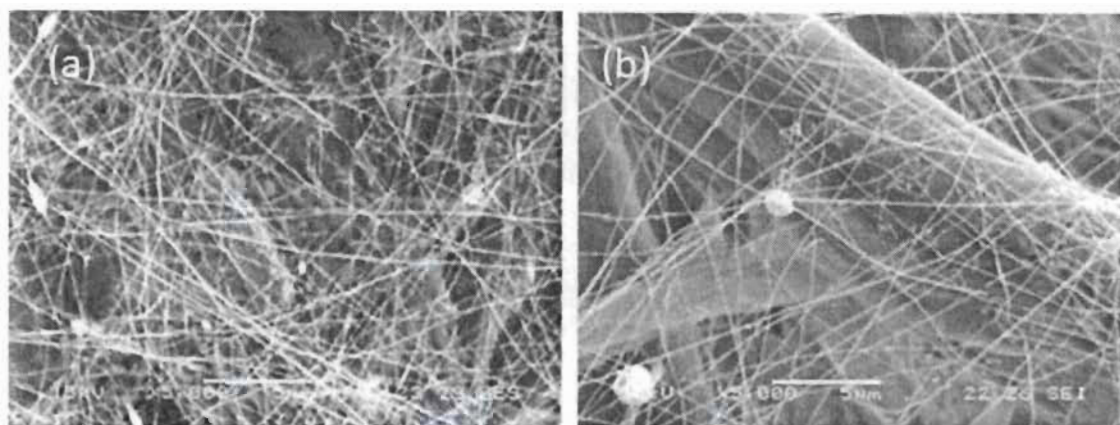
La Figure 4.8 montre l'effet de la distance d'électrofilage sur la qualité des membranes de NFC/PEO. On remarque que pour la distance de 20 cm, les NFC/PEO sont de meilleure qualité et présentent beaucoup moins de perles et de défauts que pour la distance de 12 cm.



**Figure 4.8 : Effet de la distance d'électrofilage; (a) 12 cm, (b) 20 cm**

Un autre effet de la distance injecteur-collecteur a été remarqué sur les images MEB (Figure 4.9), plus la distance est petite plus le dépôt est dense du fait que les NFC/PEO ont une surface plus restreinte pour se déposer ce qui résulte en une perméabilité plus

faible. On peut expliquer cela par le fait que sur la Figure 4.8 (a) (12 cm) les espaces entre les fibres sont beaucoup plus petits que sur la Figure 4.8 (b) (20 cm). Ces espaces entre les fibres sont directement reliés à la porosité et à la perméabilité. Toutes ces remarques ont conduit au choix de la distance de 20 cm pour fabriquer les membranes.



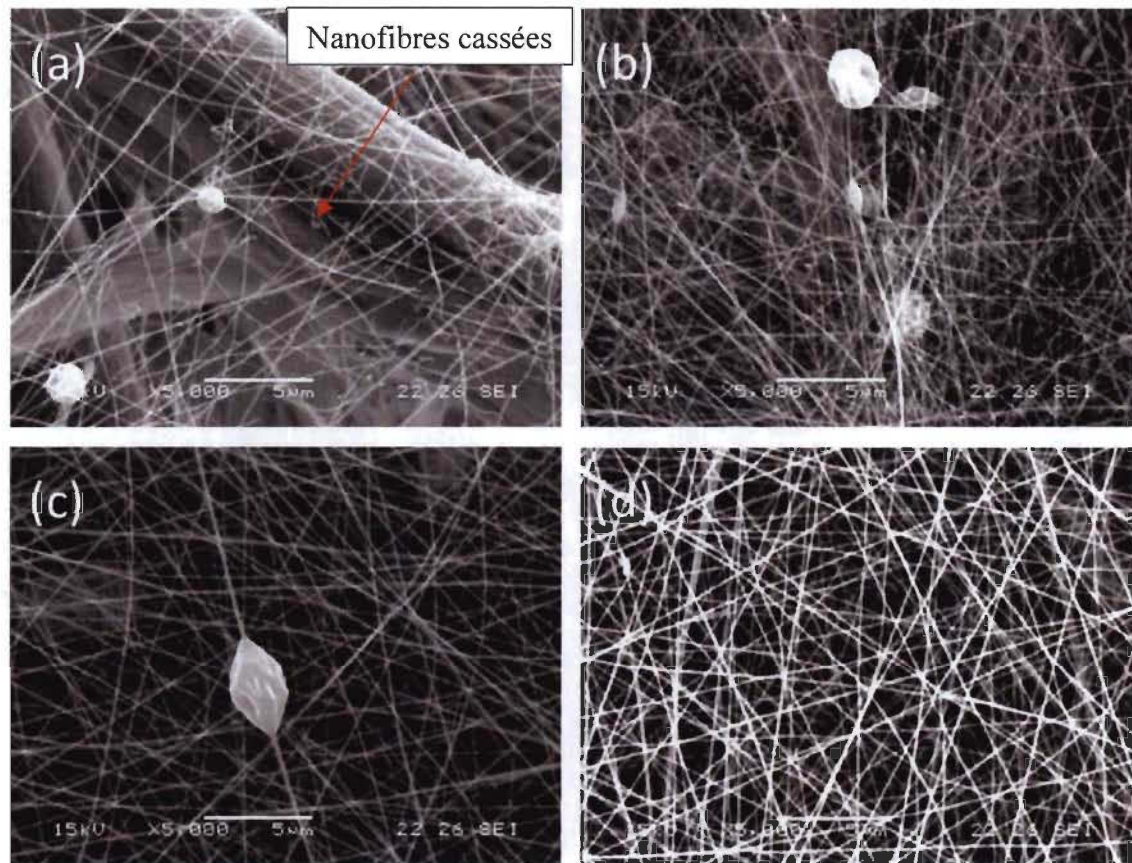
**Figure 4.9 :** Effet de la distance injecteur-collecteur pour le même temps d'électrofilage sur dépôt des NFC/PEO; (a) distance de 12 cm, (b) distance 20 cm

#### 4.1.4 Détermination du temps optimal d'électrofilage

Le temps d'électrofilage est un paramètre déterminant pour la perméabilité et la capacité d'adsorption des membranes. Il a un effet positif sur la capacité d'adsorption mais un effet négatif sur la perméabilité. La Figure 4.10 représente les images MEB pour des temps d'électrofilage allant de 30 minutes à 3 heures. On remarque que pendant le début de l'électrofilage (correspond au temps 30 min), les NFC/PEO sont plus fragiles et cassent facilement, comme on peut le voir sur la Figure 4.10 (a) où on peut remarquer la présence de nanofibres cassées et on arrive toujours à voir les fibres du support. Alors que pour des temps plus élevés on n'arrive plus à distinguer les fibres du support et les NFC/PEO sont plus consolidées et bien déposées.

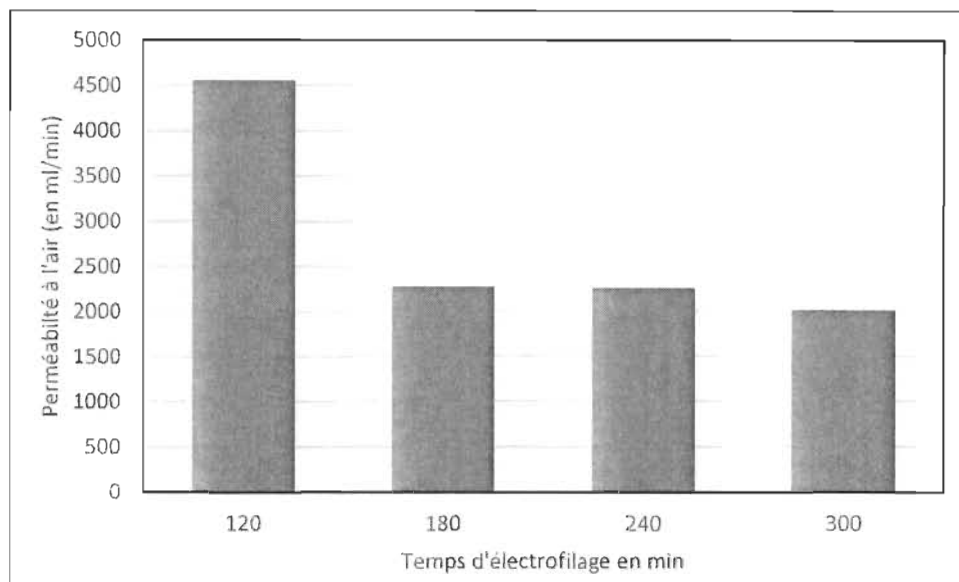
Pour déterminer le temps optimal d'électrofilage plusieurs échantillons ont été préparés avec de différents temps d'électrofilage puis la perméabilité à l'air de ces échantillons a

été analysée par le Parker Print Surf (PPS) et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.11.



**Figure 4.10 : Image MEB des membranes de NFC en fonction du temps d'électrofilage; (a) 30 min, (b) 1 heure, (c) 2 heures et (d) 3 heures pour la même distance injecteur-collecteur.**

Sur ce graphique, on remarque que la perméabilité à l'air ne varie pas considérablement après un temps d'électrofilage de 3 heures, donc après ce temps plus on électrofile plus on améliore les capacités d'adsorption sans pour autant baisser la perméabilité. Le choix d'utiliser un temps d'électrofilage de 4 heures a été considéré pour la suite des expériences.



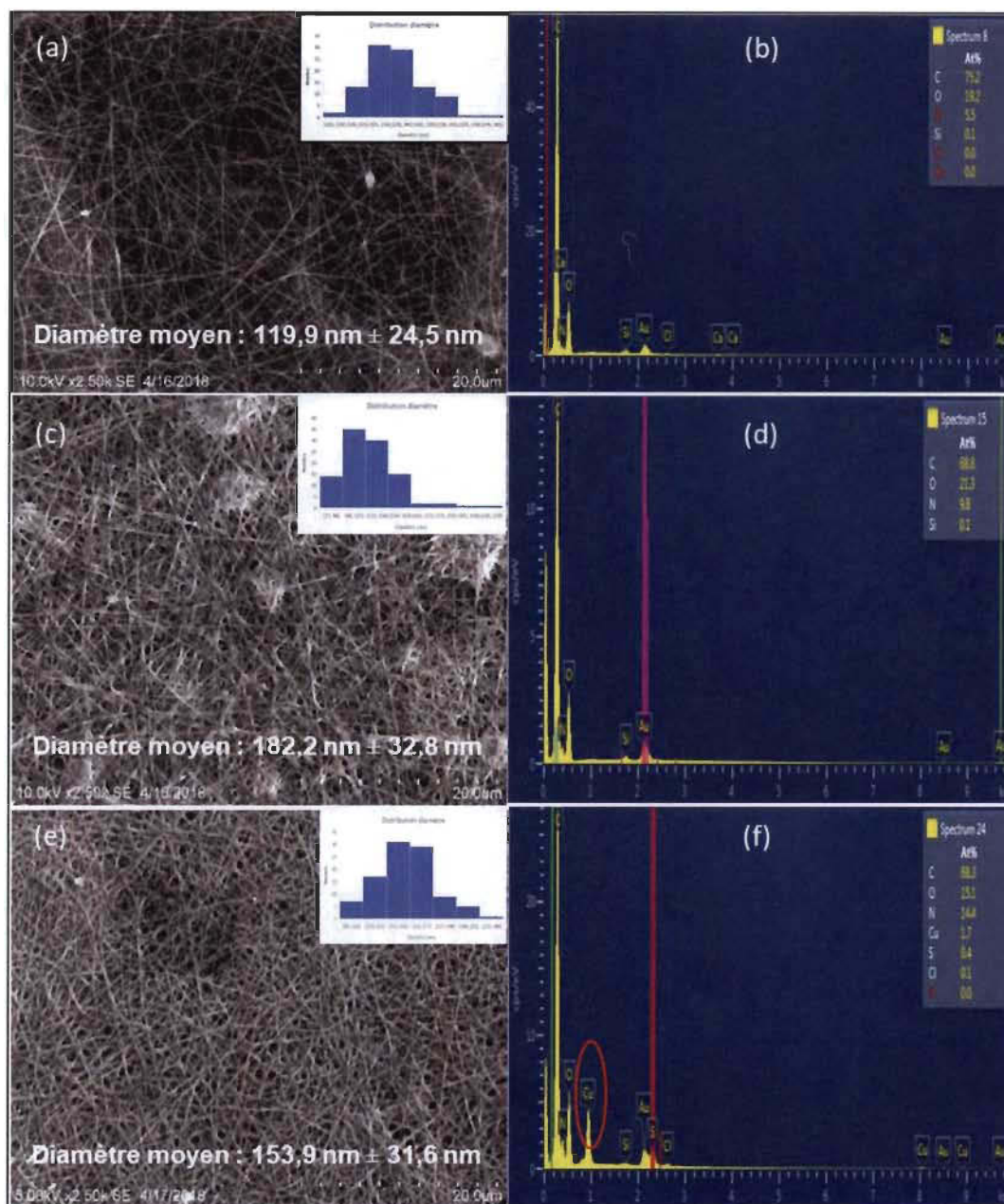
**Figure 4.11 : Effet du temps d'électrofilage sur la perméabilité**

## **4.2 Caractérisation de la membrane fabriquée**

### **4.2.1 Détermination du diamètre moyen et la composition des NFC/PEO**

La caractérisation de la membrane fabriquée a été entamée une fois que le choix du support a été fait et les paramètres d'électrofilage ont été optimisés.

La Figure 4.12 présente les images MEB-EDS des membranes après électrofilage, après lavage et après adsorption avec les diamètres moyens pour chaque étape.



**Figure 4.12 : Images MEB-EDS des membranes. (a) et (b), après électrofilage; (c) et (d), après lavage; (e) et (f), après adsorption**

On remarque que le diamètre moyen des NFC/PEO a augmenté après le lavage en passant de 120 nm à 182 nm, peut-être à cause de la dissolution d'une partie des NFC/PEO qui n'ont pas été bien stabilisé par le carbonate et le dépôt du solide dissout

sur les NFC/PEO. Ceci a également été rapporté dans d'autres travaux [49]. Par la suite, le diamètre a diminué après adsorption à 154 nm, peut-être suite à l'élimination d'une partie de ce dépôt solide sous l'effet de l'écoulement. Les analyses EDS ont démontré la présence du cuivre uniquement dans l'échantillon après adsorption.

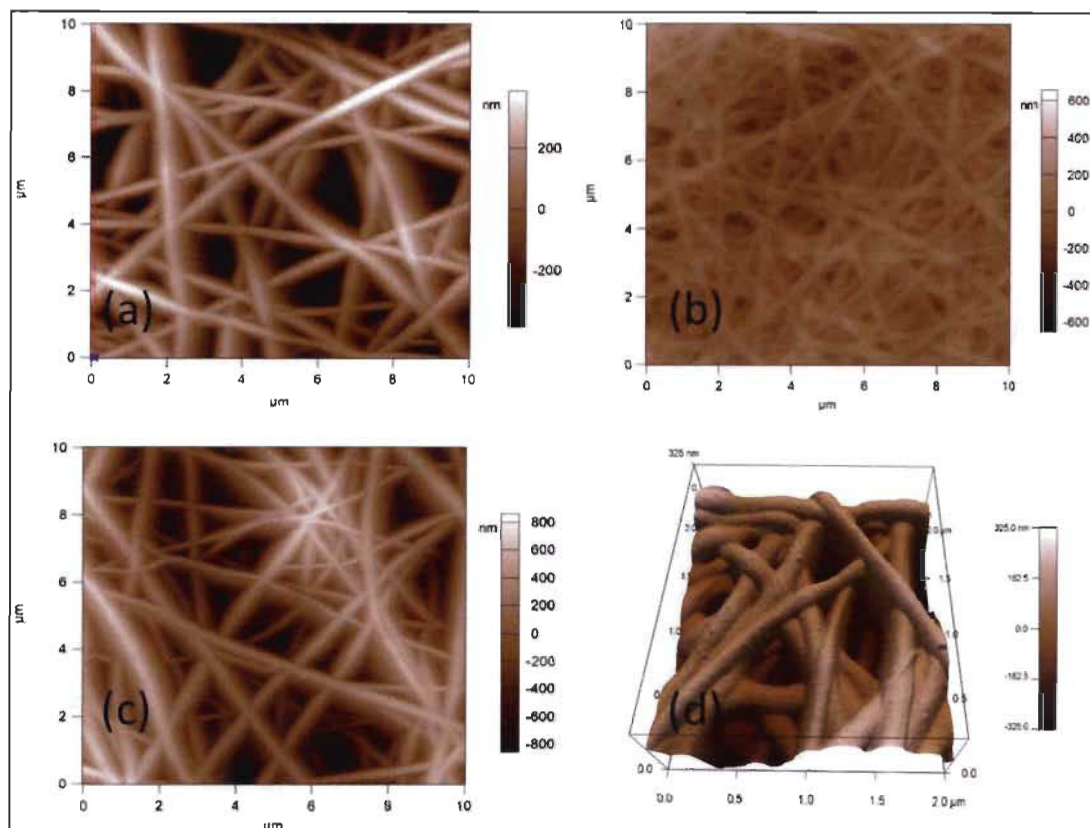
#### **4.2.2 Détermination de la rugosité et de la morphologie des NFC/PEO**

La force d'adhésion des membranes NFC/PEO au support de renforcement est un des paramètres importants à caractériser. Cette propriété a été évaluée par AFM en vue d'obtenir des mesures de rugosité qui ont une incidence directe sur la force d'adhésion [47, 51]. La rugosité est un paramètre relié également à la morphologie de la surface, ce qui a également une incidence sur l'adsorption car l'adsorption est un phénomène relié à la surface d'échange [47]. Le fait que la rugosité des membranes sera dans l'échelle nanométrique aura des retombées positives à la fois sur l'adhérence avec le support, puisqu'il y aura plus de surface de contact entre les deux [47], et aussi sur l'adsorption puisqu'il y aura plus de surface active disponible pour échange entre les groupements actifs de la membrane et les ions de contaminants [52].

La caractérisation par AFM a été réalisée sur des échantillons obtenus juste après l'électrofilage, après le lavage et après l'adsorption dans le but d'évaluer l'effet de ces différentes étapes sur la surface active et l'adhérence entre les NFC/PEO et le support.

La Figure 4.13 représente les images AFM des échantillons analysés après les trois opérations d'électrofilage, de lavage et d'adsorption. Sur ces images, on remarque le caractère poreux des membranes de NFC/PEO qui diminue un peu après le lavage mais qu'on retrouve après l'adsorption. L'agencement des nanofibres est complètement aléatoire et la porosité est constituée principalement par les espaces où il n'y a pas de contact entre les nanofibres comme le montre la Figure 4.12 (d) qui est une visualisation en 3D obtenue à partir d'une image AFM.





**Figure 4.13 : Images AFM des échantillons : (a) après électrofilage, (b) après lavage, (c) après adsorption et (d) visualisation 3D de NFC/PEO après adsorption**

L'analyse de ces images a permis de ressortir avec quatre valeurs d'intérêt : la rugosité obtenue par la moyenne quadratique  $R_q$ , la rugosité obtenue par moyenne arithmétique  $R_a$ , l'asymétrie et l'aplatissement. Ce sont des valeurs standards de mesure de rugosité et parmi les plus utilisées [51]. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4.2. L'asymétrie mesurée pour les trois échantillons est négative, ce qui est un indice d'une surface plutôt plane et contient plus de vallées que de pics [51]. L'aplatissement fait ressortir trois valeurs qui sont inférieures à 3, ce qui est un indice de surface plus aplatie [51]. Pour les valeurs de  $R_a$  et  $R_q$ , on remarque déjà que les trois valeurs sont d'ordre nanométrique et assez proches des valeurs de diamètres des nanofibres mesurées précédemment. Cependant la rugosité diminue après le lavage et augmente après

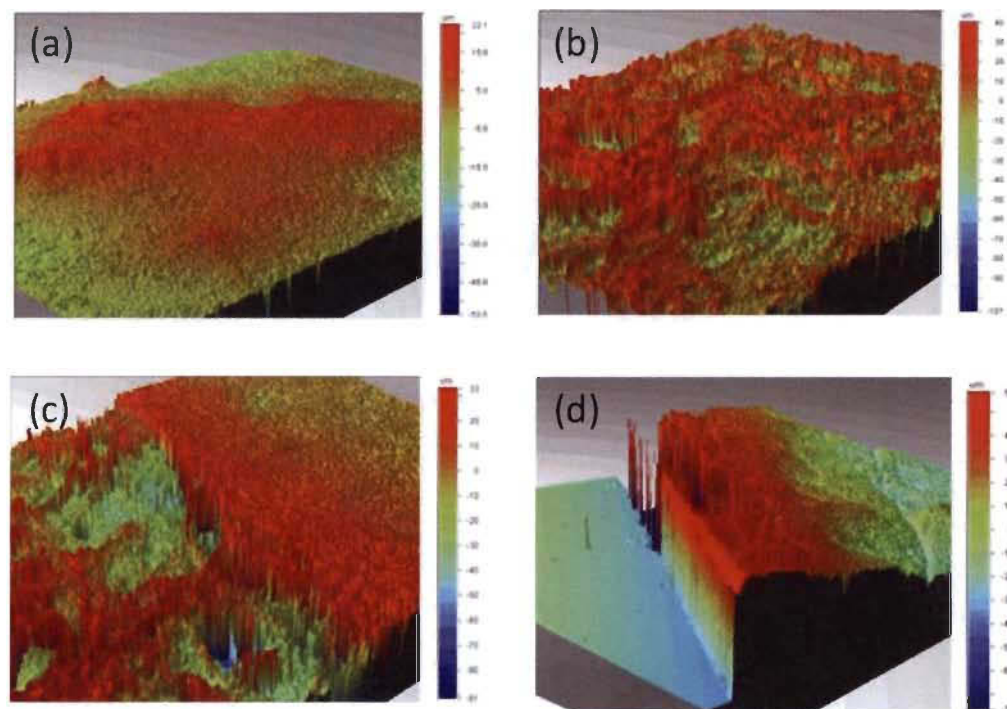
l'adsorption, ce qui peut être attribué au fait que le diamètre des nanofibres augmente légèrement après le lavage. Il est également possible que la surface des fibres devienne plus lisse, alors qu'après adsorption les nanofibres subissent une sorte d'érosion à cause des conditions d'écoulement, ce qui peut avoir un effet sur l'augmentation de la rugosité.

**Tableau 4.2 : Rugosité des membranes NFC/PEO**

Échantillon	Rq (nm)	Ra (nm)	Asymétrie (Skewness)	Aplatissement (Kurtosis)
Après électrofilage	186,970	146,709	-0,75	0,84
Après lavage	91,334	72,294	-0,127	0,164
Après adsorption	342,572	282,898	-0,281	-0,52

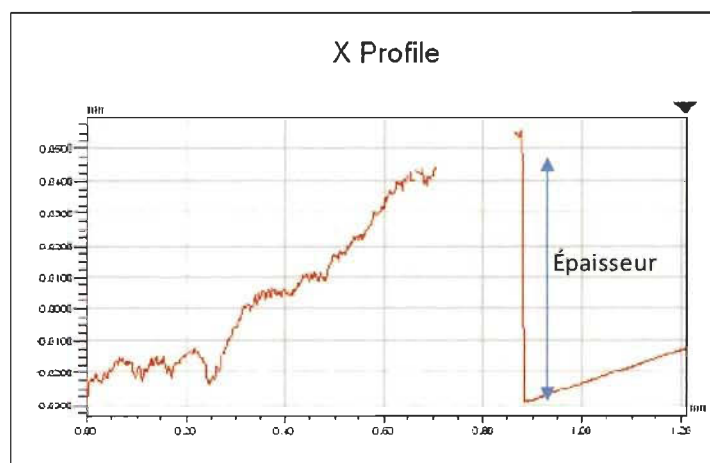
#### 4.2.3 Détermination du profil et de l'épaisseur des NFC/PEO

L'analyse du profil de la membrane a permis de visualiser les différences de rugosité entre les NFC/PEO et le support comme présenté à la Figure 4.14 et d'estimer également l'épaisseur du dépôt de nanofibres après électrofilage.



**Figure 4.14 : Profil de la membrane NFC/PEO (a), Profil du support (b), différence de rugosité entre la membrane et le support (c), épaisseur en 3D (d)**

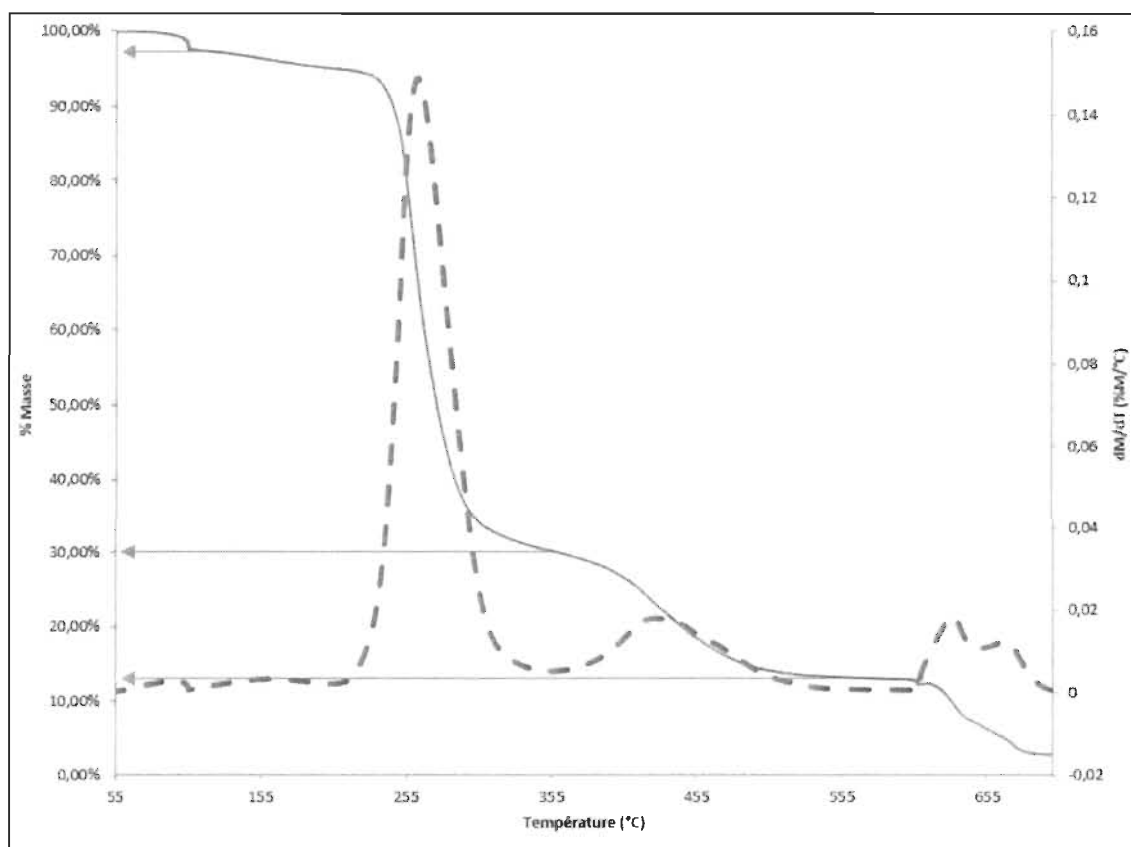
La Figure 4.15 représente le profil de l'épaisseur de la membrane électrofilée qui peut être estimé à environ 80  $\mu\text{m}$ .



**Figure 4.15 : Mesure de l'épaisseur de la membrane**

#### 4.2.4 Analyse thermogravimétrique

Une dernière analyse de caractérisation par l'ATG et la DTGA a été réalisée pour déterminer la stabilité thermique des membranes préparées. La Figure 4.16 représente les courbes TG et DTG obtenues pour les NFC/PEO.



**Figure 4.16 : Courbe TG et DTG des NFC/PEO**

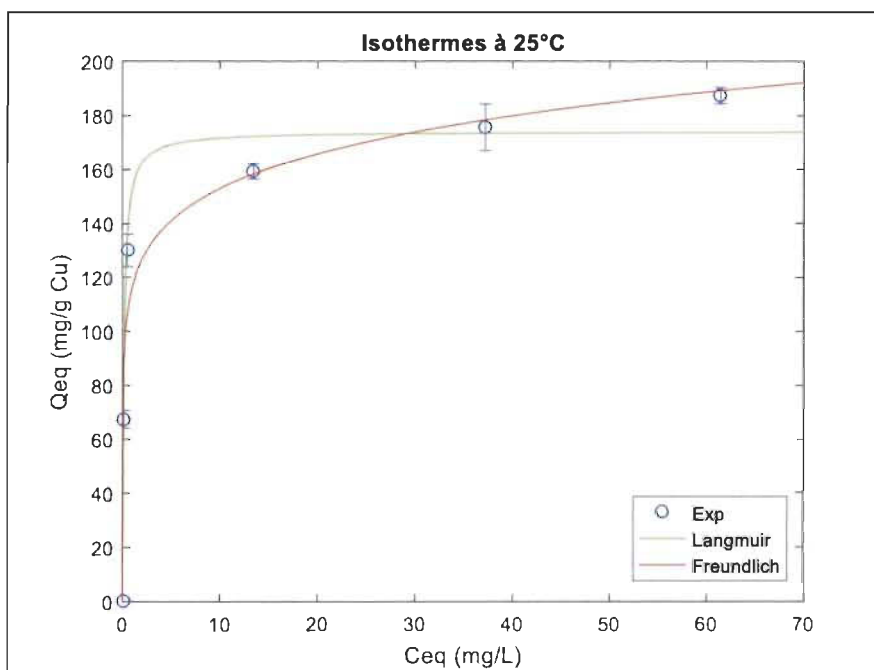
Le premier pic vers 100 °C avec une perte en masse de 2,5% correspond à l'humidité contenue dans l'échantillon, le deuxième pic à 260°C avec une différence de perte en masse de 67,5% correspond à la décomposition du chitosane ce qui est proche de la température de décomposition du CS seul [53] alors que le troisième pic vers 430 °C correspond à la décomposition du PEO avec une différence de perte en masse de 17%. Le dernier pic vers 600 °C correspond aux résidus de décomposition avec un

pourcentage résiduel de 13%. Ceci confirme également la composition de la membrane car cet échantillon est composé de 67,24% de chitosane et 30,26% de PEO en considérant un pourcentage d'humidité de 2,5% et en supposant que le PEO se décompose en deux étapes correspondant aux deux derniers pics qui totalisent 30% de perte en masse.

### 4.3 Adsorption

#### 4.3.1 Isothermes d'adsorption

La Figure 4.17 représente les données obtenues pour les isothermes d'adsorption réalisés à 25°C.



**Figure 4.17 : Isothermes d'adsorption du cuivre à 25°C pour les membranes préparées**

Cette expérience a été réalisée en duplicata et les points expérimentaux correspondent à la moyenne des résultats obtenus. Ces données expérimentales ont été confrontés aux

deux modèles les plus répandus dans les études des équilibres d'adsorption, soit le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich. Le modèle de Langmuir décrit l'adsorption comme une distribution sous forme d'une seule couche du soluté à la surface de l'adsorbant [19] ce qui implique une surface homogène de ce dernier. Le modèle de Freundlich qui est un modèle empirique permet d'expliquer l'équilibre d'adsorption pour le cas des matériaux adsorbants hétérogènes.

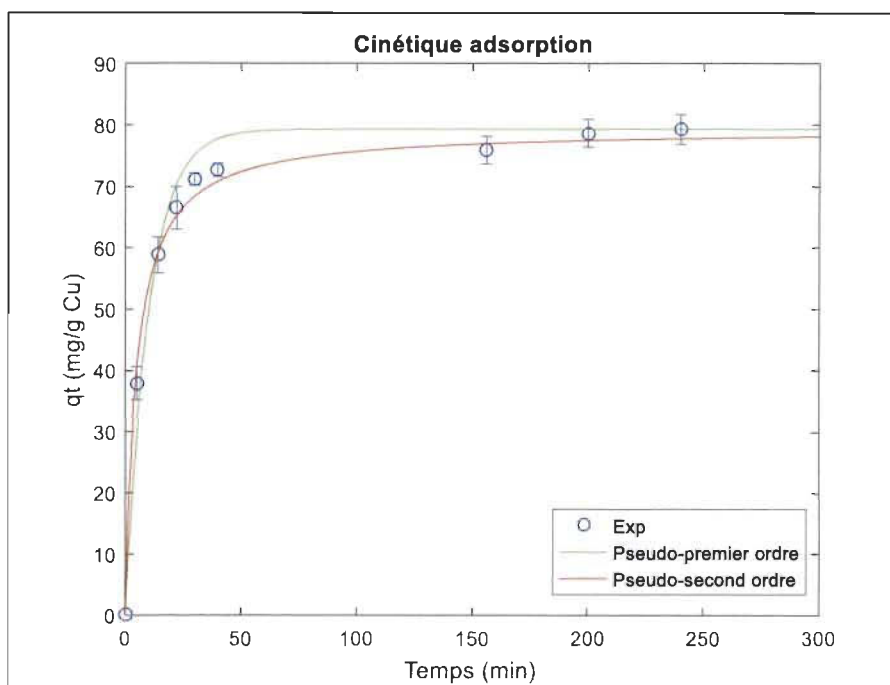
Le Tableau 4.3 présente les résultats de corrélation des modèles de Langmuir et de Freundlich avec les données expérimentales obtenus par régression non linéaire. Les coefficients de corrélation  $R^2$  démontrent une applicabilité des deux modèles pour expliquer les résultats expérimentaux obtenus avec respectivement 98,45% et 96,61% pour les modèles de Langmuir et de Freundlich. Ceci est prévu dans ce cas car les deux modèles se confondent pour des intervalles de concentrations modérées [19] comme dans le cas de notre étude.

**Tableau 4.3 : Résultats de corrélation des isothermes de Langmuir et de Freundlich (Équation 2.4 et 2.5) avec les données expérimentales**

Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
$R^2$	$b (L mg^{-1})$	$q_m (mg g^{-1})$	$R^2$	$n$	$K [(mg g^{-1}) (L mg^{-1})^{1/n}]$
0,9845	7,023	174,3	0,9661	0,117	177

### 4.3.2 Cinétiques d'adsorption

La détermination de la cinétique de l'adsorption est une étape très importante avant de passer à l'étude et l'analyse des courbes de percée. La Figure 4.18 présente la courbe expérimentale de la cinétique obtenue à partir de la moyenne de deux répétitions des expériences de cinétique. Elle présente également la corrélation des points expérimentaux avec les deux modèles de cinétique de réaction soit le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre.



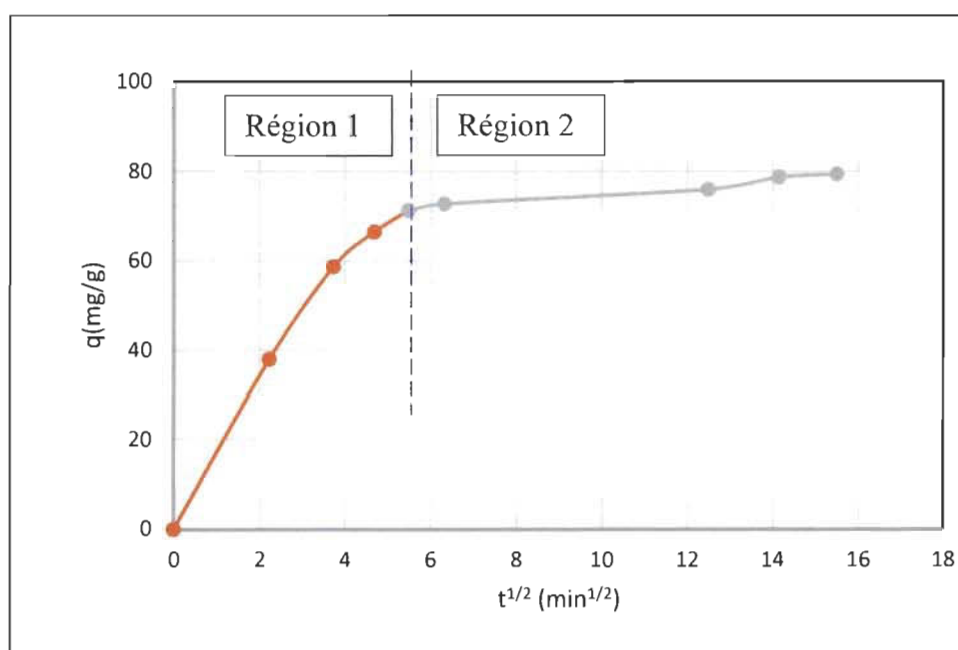
**Figure 4.18 : Courbe expérimentale de cinétique d'adsorption et corrélation avec les modèles de cinétique de réaction**

Les résultats de corrélation des points expérimentaux avec les modèles de cinétique de réaction obtenus sont présentés dans le Tableau 4.4. On remarque que le coefficient de corrélation  $R^2$  pour la cinétique du pseudo-second ordre est de 98,11% et est plus élevé que celui pour la cinétique du pseudo-premier ordre qui est de 91,15%. Ceci confirme la nature chimique de l'adsorption du cuivre sur les NFC/PEO [9]. À partir de cette courbe on remarque que la cinétique d'adsorption du cuivre est relativement rapide car 90% de la capacité maximale d'adsorption a été atteinte après seulement 40 minutes.

**Tableau 4.4 : Résultats de corrélation de la courbe de cinétique avec les modèles de cinétique de réaction (Équation 2.12 et 2.13)**

Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
$R^2$	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$R^2$	$k_2 \text{ (g mg}^{-1}\text{ min}^{-1}\text{)}$	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$
0,9115	0,0987	79,33	0,9811	0,00265	79,33

Bien que le modèle de cinétique de réaction de pseudo-second ordre décrit bien dans ce cas la cinétique d'adsorption du cuivre sur les membranes de NFC/PEO, il ne peut pas être exploité ou appliqué dans d'autres conditions d'opération [18]. D'où l'intérêt de l'étude des modèles de diffusion qui peuvent être utilisés dans des conditions autres que celles des expériences en cuvée (Batch). La Figure 4.19 présente la corrélation des données expérimentales de cinétique avec le modèle de Weber-Morris de diffusion interne.

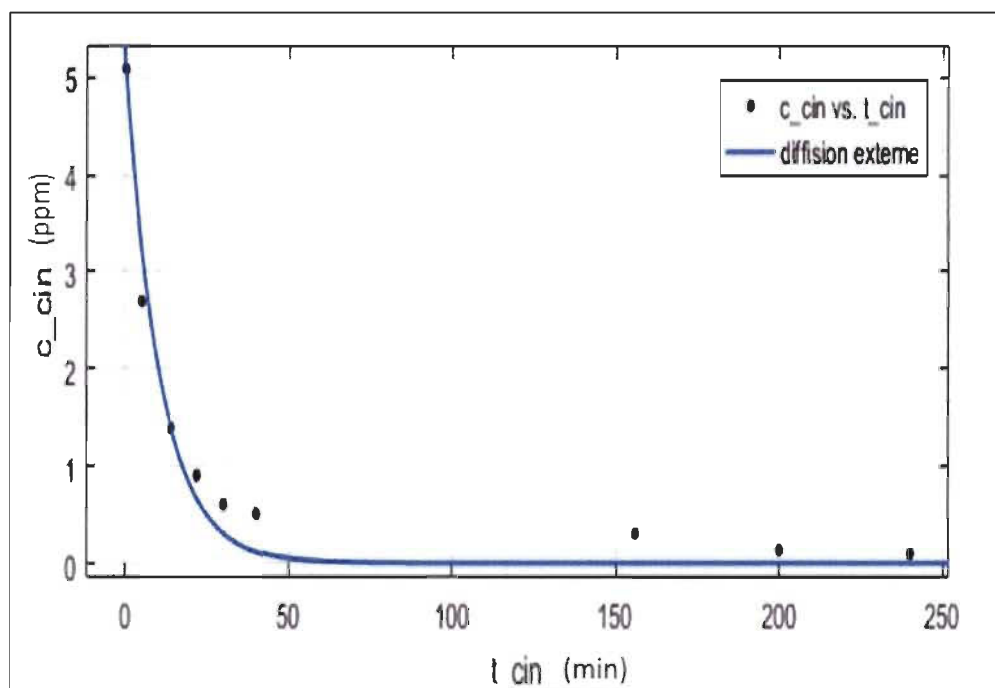


**Figure 4.19 : Données expérimentales de cinétique d'adsorption et corrélation avec le modèle de diffusion interne (Équation 2.11)**

Selon ce modèle, la diffusion interne serait le mécanisme qui contrôle la cinétique d'adsorption si la capacité  $q$  (mg/g) varie linéairement avec la racine carré du temps [40]. En analysant ce graphique, on remarque l'absence de relation linéaire entre  $q$  et  $t^{1/2}$  sur toute la durée de l'expérience. On remarque cependant l'apparition de deux régions distinctes ce qui démontre que la diffusion interne n'est pas le seul mécanisme qui contrôle la cinétique d'adsorption.



La première région correspond au mécanisme de diffusion externe qui précède la diffusion interne représentée par la deuxième région [54]. Même si la diffusion externe contrôle la cinétique pendant un temps assez court, elle permet d'expliquer 90% de la capacité d'adsorption. Pour confirmer cela, les données expérimentales de cinétiques ont été corrélées avec un modèle empirique de diffusion externe. La Figure 4.20 représente la corrélation entre les données expérimentales et le modèle de cinétique de diffusion externe par régression non-linéaire. Le Tableau 4.5 résume les résultats obtenus de cette régression non-linéaire et on remarque que le coefficient de corrélation est assez élevé (96,86%), ce qui permet de confirmer que le modèle de diffusion externe permet de bien expliquer la cinétique d'adsorption pendant tout le processus.



**Figure 4.20 : Données expérimentales de cinétique d'adsorption et corrélation avec le modèle de diffusion externe (Équation 2.10)**

Pour résumer cette partie, l'étude de l'équilibre et de la cinétique de l'adsorption du cuivre sur les membranes NFC/PEO a permis de ressortir avec les remarques suivantes :

- L'équilibre est bien représenté par les deux modèles de Langmuir et de Freundlich.
- La cinétique est mieux expliquée par le modèle de diffusion externe.

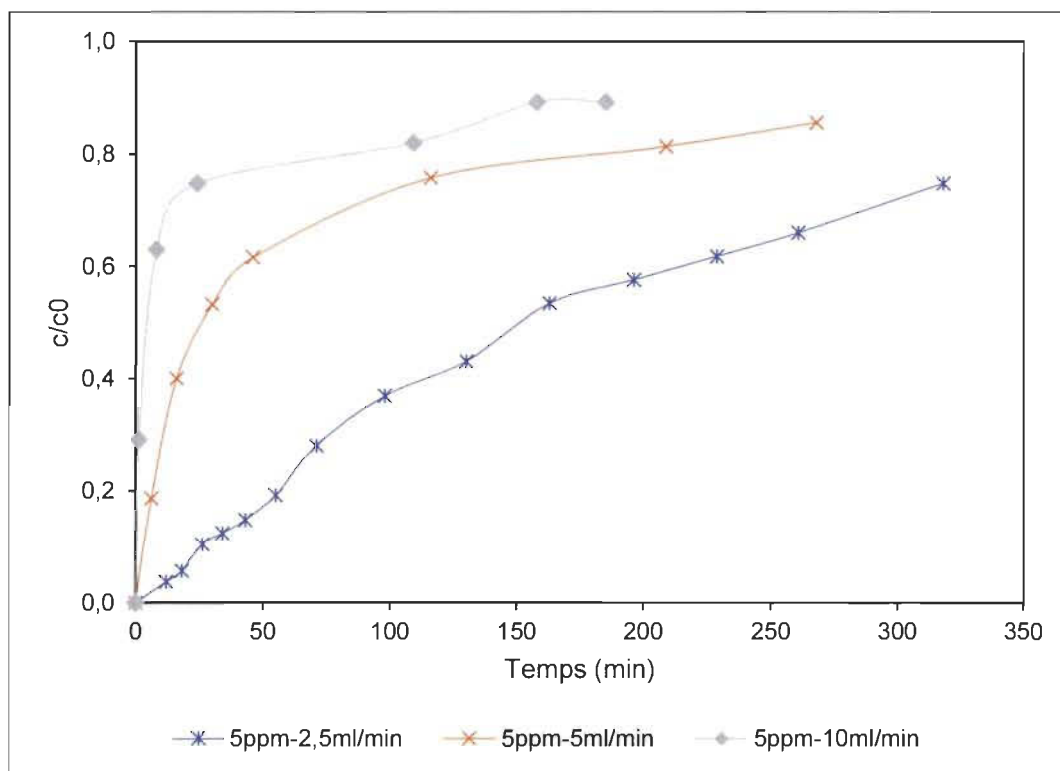
Ces deux constatations vont permettre d'entamer l'analyse et la modélisation des courbes de percée pour le système étudié.

**Tableau 4.5 : Résultats de corrélation de la courbe de cinétique avec le modèle de diffusion externe**

Diffusion externe			
$R^2$	$c_0$ (ppm)	$c_s$ (ppm)	$k_f$ (1/min)
0,9686	5,08	0	0,0924

### 4.3.3 Courbes de percées

La Figure 4.21 présente les courbes de percées obtenues pour trois expériences réalisées avec une concentration de cuivre constante de 5 ppm et trois débits différents soit 2,5 ml/min, 5 ml/min et 10 ml/min. Le temps ( $t$ ) est reporté en axe des abscisses en minutes et les concentrations relatives  $c(t)/c_0$  sont reportées en axe des ordonnées. Les concentrations relatives sont utilisées dans ce cas pour comparer les trois expériences sur la même échelle (entre 0 et 1) et dans un même graphique. On peut remarquer que le temps de percée diminue lorsque le débit augmente, ce qui est généralement observé dans la littérature [42].

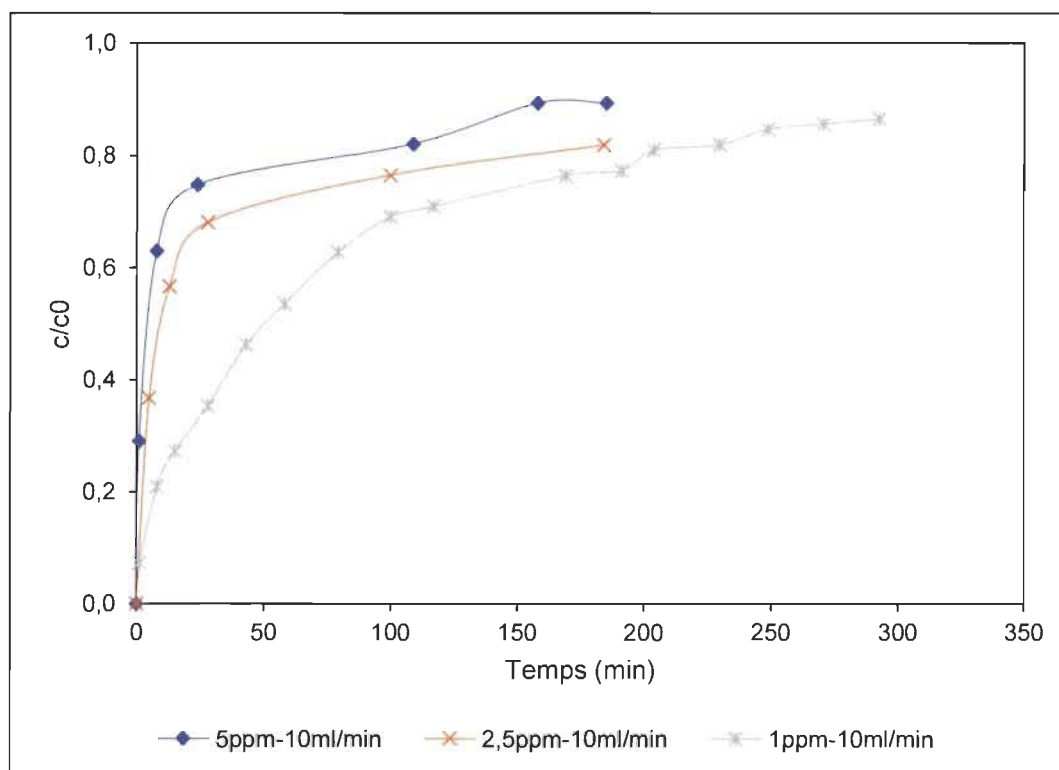


**Figure 4.21 : Courbes de percée expérimentales obtenues pour une concentration constante de 5 ppm et débits variables**

Ceci s'explique par le fait que pour un débit plus élevé il y a moins de temps de contact entre le fluide et la membrane et cette augmentation de débit correspond aussi à une diminution du volume traité. Par exemple pour une concentration de percée correspondant à 60% de la concentration initiale, les temps de percée obtenus pour les débits étudiés soit 2,5 ml/min, 5 ml/min et 10 ml/min sont respectivement 229 min, 46 min et 8 min.

La Figure 4.22 présente les courbes de percées obtenues pour les expériences à débit fixe de 10 ml/min et trois concentrations de cuivre soit 1 ppm, 2,5 ppm et 5 ppm. On remarque que pour des concentrations initiales moins élevées, la membrane prend plus de temps pour se saturer. L'augmentation de la concentration initiale a ainsi conduit à une augmentation de la pente de la courbe de percée ce qui démontre l'effet de la

variation du gradient de la concentration sur la vitesse de saturation de la membrane et le temps de percée.

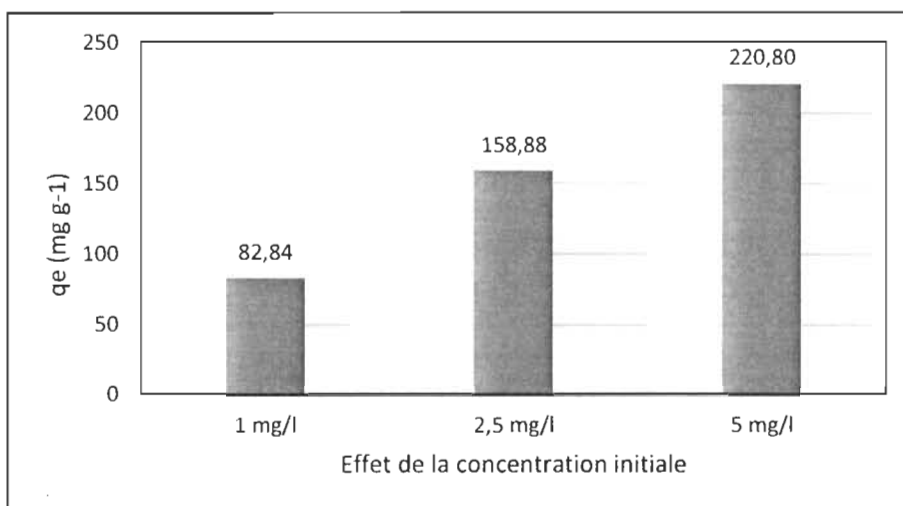


**Figure 4.22 : Courbes de percée expérimentales obtenues pour un débit constant de 10 ml/min et concentrations variables**

On peut expliquer cela par la diminution du volume traité en conséquence de l'augmentation de la concentration initiale. La membrane a ainsi tendance à se saturer rapidement en cas de concentration initiale plus élevée ce qui résulte en des temps de percée plus courts. Pour une concentration de percée égale à 60% de la concentration initiale les temps de percée obtenus pour les concentrations étudiées soit 1 ppm, 2,5 ppm et 5 ppm sont respectivement 75 min, 15 min et 8 min.

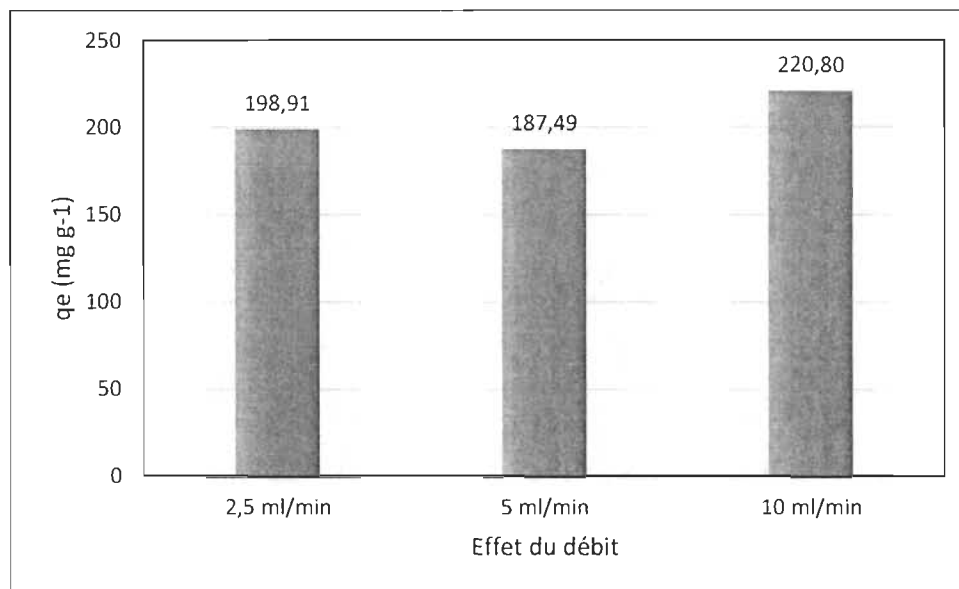
Dans ces conditions on peut voir que l'effet du débit est plus prononcé que l'effet de la concentration sur les courbes de percées, car à faible débit la membrane est plus résistante à la saturation qu'à faible concentration.

Sur la Figure 4.23 on peut voir l'effet de la variation de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption et on remarque une augmentation linéaire de cette capacité avec l'augmentation de la concentration initiale allant de 82,84 mg de cuivre adsorbé par g de membrane de NFC/PEO à 220,8 mg/g. Ces valeurs sont assez élevées par rapport à celles obtenues à partir des expériences des isothermes et de cinétique, car dans le cas de l'adsorption dynamique, la membrane est toujours en contact avec une solution d'alimentation qui a une concentration constante.



**Figure 4.23 : Effet de la variation de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption**

La Figure 4.24 présente la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la variation du débit et on peut remarquer que la variation de la capacité d'adsorption dans ce cas est beaucoup moins prononcée que celle avec la variation de la concentration initiale.



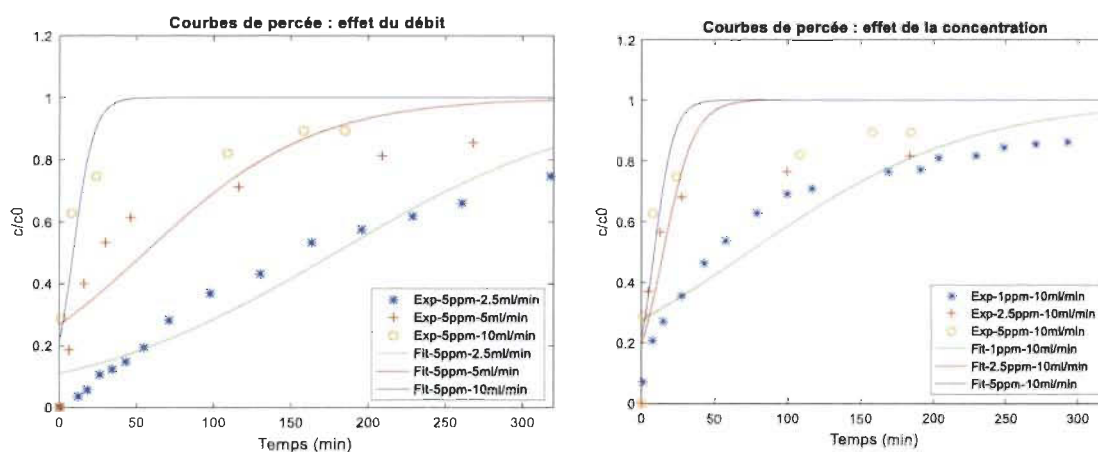
**Figure 4.24 : Effet de la variation du débit sur la capacité d'adsorption**

#### 4.4 Simulation et validation du modèle

##### 4.4.1 Modèles empiriques

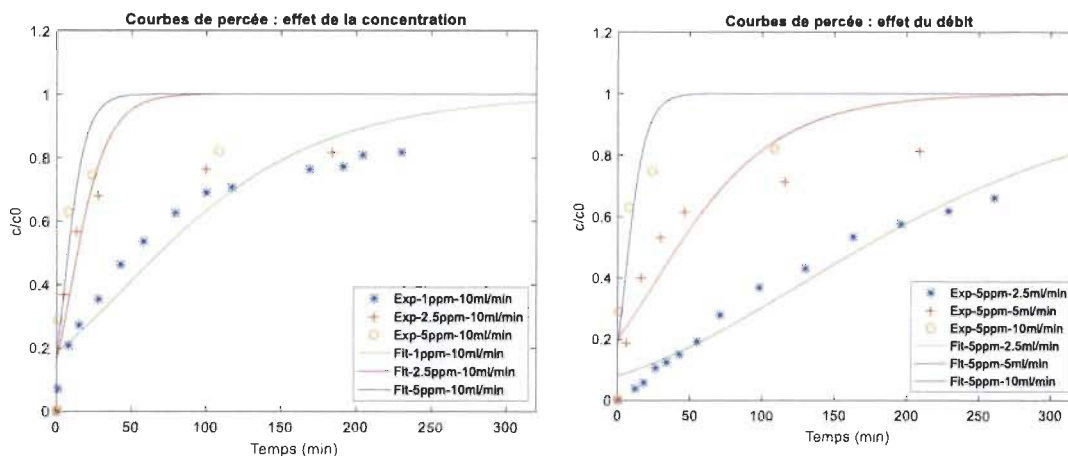
Dans un premier temps les courbes de percée obtenues ont été ajustées par régression non linéaire, à l'aide du logiciel Matlab, avec les modèles empiriques les plus utilisés notamment le modèle de Thomas, le modèle de Nelson-Yoon et le modèle de Clark à 3 et à 4 paramètres. La Figure 4.25 présente les courbes de régression obtenues pour le modèle de Thomas avec les points expérimentaux. En analysant les coefficients de corrélation obtenus pour cet ajustement, présenté au Tableau 4.6, on remarque que ces valeurs sont assez faibles ce qui confirme les écarts visuels qu'on observe sur la figure. On peut expliquer ce défaut d'ajustement par l'origine de l'équation du modèle de Thomas qui est basée sur l'utilisation de l'isotherme de Langmuir et sur une cinétique de réaction de deuxième ordre réversible. Ce modèle est plus adéquat pour des cinétiques d'adsorption où les diffusions interne et externe sont absentes [55] ce qui n'est pas le cas dans le cadre de cette étude. Par rapport aux paramètres du modèle, on remarque que la

capacité d'adsorption calculée par régression non linéaire diminue lorsque la concentration initiale ou le débit augmente. Les constantes  $K_T$  sont pratiquement du même ordre de grandeur lors de la variation de la concentration initiale, alors qu'en augmentant le débit on remarque que cette constante augmente légèrement entre 2,5 ml/min et 5 ml/min mais augmente presque 10 fois plus pour le débit de 10 ml/min.



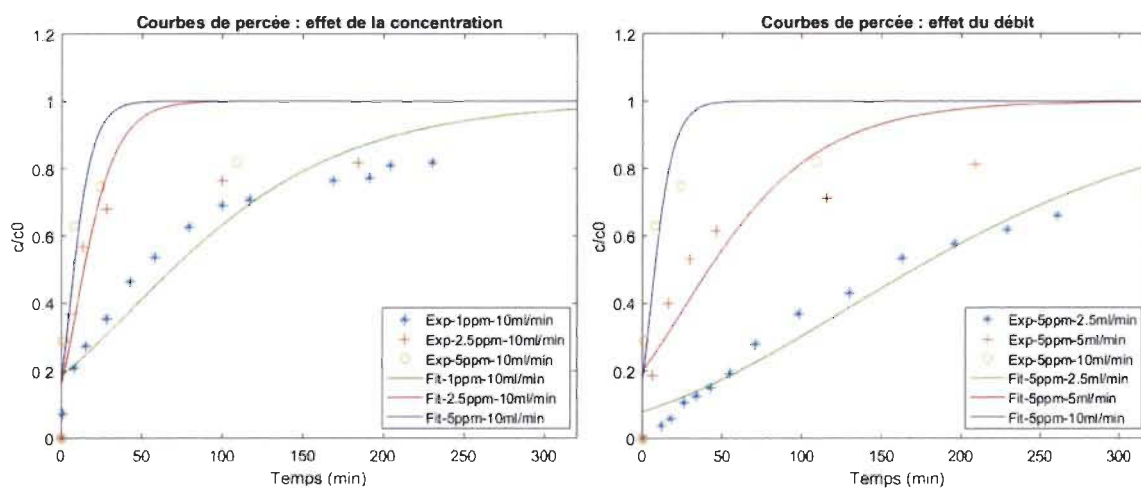
**Figure 4.25 : Corrélation des courbes de percée par le modèle de Thomas (Équation 2.14)**

Le deuxième modèle étudié est le modèle de Nelson-Yoon dont les courbes de corrélation sont présentées à la Figure 4.26. Les coefficients de corrélation obtenus pour ce modèle sont présentés au Tableau 4.6. On remarque que ces coefficients sont assez bas également. Ce modèle est représenté par une équation assez simple pour relier une concentration de sortie de la colonne à un instant  $t$ . Pour développer cette équation ses auteurs [44] se sont basés sur des hypothèses reliées au taux de diminution de la probabilité d'adsorption [44]. En examinant les paramètres du modèle obtenus par la régression non linéaire on remarque que le paramètre  $K_{yn}$  augmente avec l'augmentation de la concentration initiale et du débit alors que le paramètre  $\tau$ , qui représente le temps requis pour atteindre 50% de la concentration initiale, diminue avec l'augmentation de la concentration initiale et du débit et ces valeurs sont assez proches des valeurs expérimentales.



**Figure 4.26 : Corrélation des courbes de percée par le modèle de Nelson-Yoon (Équation 2.15)**

Les courbes expérimentales de percées ont été ajustées également avec le modèle de Clark. Ce modèle est basé sur la cinétique de diffusion et l'isotherme de Freundlich [56] pour développer son équation. La Figure 4.27 présente les courbes de percée de ce modèle obtenues par régression non linéaire avec les courbes expérimentales.



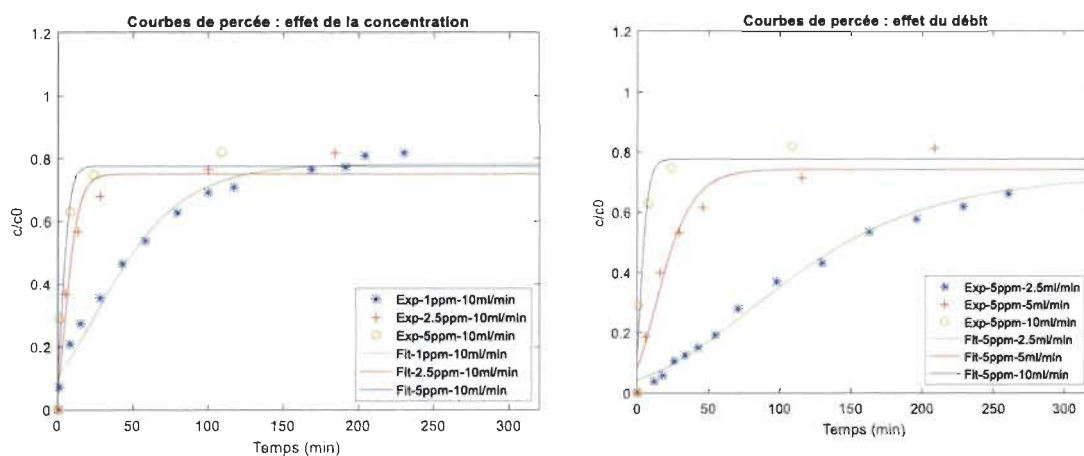
**Figure 4.27 : Corrélation des courbes de percée par le modèle de Clark à 3 paramètres (Équation 2.16)**

Dans sa formule de base, ce modèle est composé de trois paramètres  $A$ ,  $r$  et  $n$  pour relier la concentration de sortie de la colonne à un instant  $t$  et dont les valeurs obtenues par



régression sont présentées au Tableau 4.6. Pour ce modèle, on peut remarquer que le taux  $r$  ( $\text{min}^{-1}$ ) augmente toujours avec l'augmentation du débit et de la concentration initiale alors que le paramètre (A) reste presque constant avec l'augmentation de la concentration initiale mais diminue avec l'augmentation du débit. Les coefficients de corrélation pour ce modèle sont légèrement supérieurs à ceux obtenus avec les modèles précédents.

Le dernier modèle étudié est une variation du modèle de Clark en ajoutant un quatrième paramètre ( $a$ ) qui a pour but d'ajuster le modèle avec des données qui ne sont pas symétrique [46] comme c'est le cas pour les courbes de percées obtenues. Les courbes de corrélation pour ce modèle sont présentées à la Figure 4.28 et les paramètres obtenus par régression non linéaire pour ce modèle sont présentés au Tableau 4.6.



**Figure 4.28 : Corrélation des courbes de percées par le modèle de Clark à 4 paramètres (Équation 2.17)**

On remarque que le paramètre ( $a$ ), ajouté pour adapter le modèle aux données asymétriques, a permis d'obtenir des coefficients de corrélation assez élevés par rapport aux autres modèles étudiés. Les autres paramètres ont subi quelques variations après l'ajout de cette correction, notamment le taux ( $r$ ) qui a augmenté systématiquement sans

changer de tendance avec la variation du débit ou de la concentration. Le paramètre (A) n'a pas subi de grand changement par rapport au modèle à 3 paramètres.

**Tableau 4.6 : Paramètres obtenus pour chaque modèle de courbes de percée**

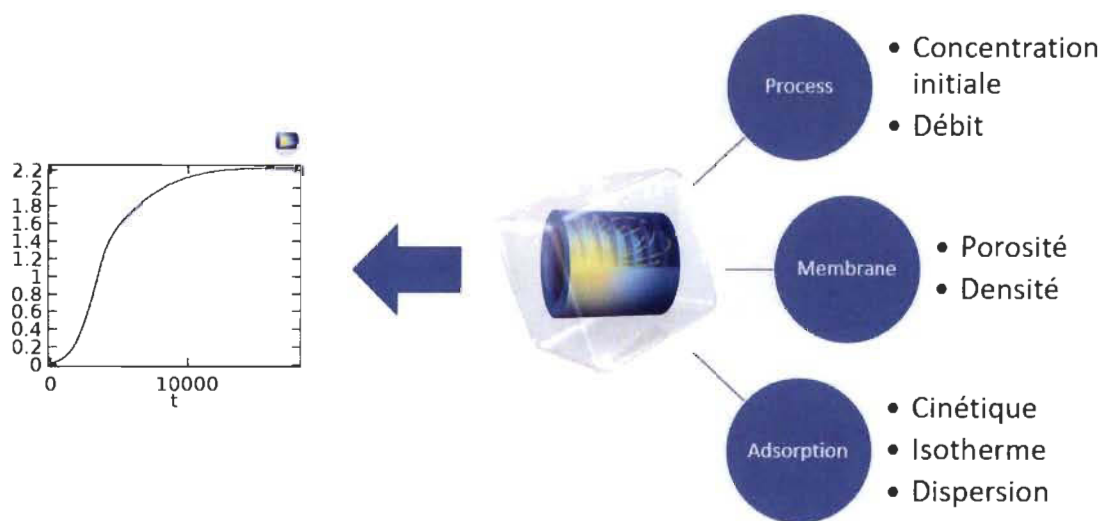
Modèles de courbes de percées	Effet du débit			Effet de la concentration initiale		
	Concentration initiale = 5 ppm			Débit = 10 ml/min		
	2,5 (ml/min)	5 ml/min	10 ml/min	1 mg/l	2,5 mg/l	5 mg/l
<b>Thomas</b>						
$K_T$ (l/min/mg)	0,0023	0,0036	0,0292	0,0119	0,0359	0,0292
$q_0$ (mg/g)	205,81	133,94	51,13	64,42	46,44	51,10
$R^2$	0,9283	0,7386	0,7788	0,8810	0,6664	0,7788
RMSE	0,0703	0,1669	0,1756	0,0914	0,1976	0,1756
<b>Nelson-Yoon</b>						
$K_{yn}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0117	0,0183	0,1492	0,0131	0,0945	0,1492
$\tau$ (min)	178,68	55,37	8,80	73,56	15,06	8,80
$R^2$	0,9283	0,7386	0,7788	0,8810	0,6664	0,7788
RMSE	0,0703	0,1669	0,1756	0,0914	0,1976	0,1756
<b>Clark-3 paramètres</b>						
A	0,2247	0,1376	0,1510	0,1448	0,1580	0,1510
$r$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0081	0,0213	0,1276	0,0136	0,0734	0,1276
n	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08
$R^2$	0,9624	0,7596	0,7677	0,8946	0,7001	0,7677
RMSE	0,0509	0,1562	0,1915	0,0951	0,1874	0,1915
<b>Clark-4 paramètres</b>						
A	0,2535	0,1946	0,1663	0,1729	0,2028	0,1663
a	0,9742	0,9764	0,9798	0,9805	0,9772	0,9798
$r$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0145	0,0698	0,3192	0,0312	0,1964	0,3192
n	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08
$R^2$	0,9898	0,9610	0,9424	0,9767	0,9545	0,9424
RMSE	0,0276	0,0703	0,1169	0,0466	0,0843	0,1169

Pour résumer cette partie, on peut dire que le modèle de Clark est celui qui décrit le mieux les courbes de percées obtenues et son ajustement a été amélioré avec l'ajout d'un quatrième paramètre ( $a$ ), ce qui permet d'adapter le modèle aux données asymétrique. Vu que ce modèle se base sur une cinétique de diffusion et un équilibre de Freundlich, on peut alors confirmer les résultats obtenus par les études des isothermes et de cinétiques présentés aux sections 4.3.1 et 4.3.2. Cependant, la remarque la plus importante est qu'il est très difficile ou même impossible de trouver une signification physique de la variation des paramètres de ces modèles avec la variation des conditions d'expériences comme le débit ou la concentration initiale. Le but de ces ajustements est de trouver un modèle qui permet de prédire les courbes de percée seulement à partir des paramètres d'opération (Débit, concentration initiale, hauteur de la colonne ...) ce qui paraît très difficile avec ces modèles empiriques. C'est pourquoi une étude plus complète à partir des EDP qui modélisent l'adsorption a été réalisée avec le logiciel Comsol.

#### **4.4.2 Modèle mathématique complet**

##### **4.4.2.1 Détermination des facteurs nécessaires pour la simulation**

Avant de passer à la simulation, il fallait déterminer un certain nombre de facteurs qui sont nécessaires pour résoudre les EDP avec le logiciel de simulation. L'étape préalable à l'étude des courbes de percée consistait à déterminer les équations d'équilibre et de cinétique des membranes de NFC/PEO en cuvée (batch). Les résultats de ces expériences sont exploités par la suite pour faire partie des systèmes d'équations à résoudre afin d'obtenir un modèle capable de prévoir le comportement de membranes dans un système dynamique dépendamment des conditions opératoires et des dimensions de la colonne d'adsorption. La Figure 4.29 présente un aperçu des variables et paramètres nécessaires pour les simulations.



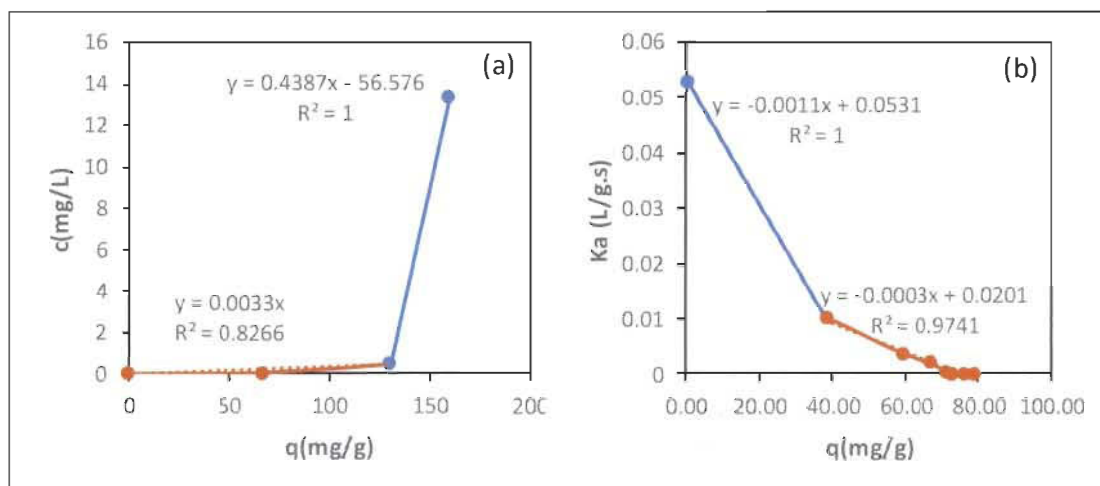
**Figure 4.29 : Répartition des paramètres et variables nécessaires pour la simulation**

L'ensemble des variables, paramètres et équations nécessaires pour la simulation sont présentés au Tableau 4.7.

**Tableau 4.7 : Ensemble des données nécessaires pour la simulation**

Variables	Concentration $c$ (mg/L), Capacité d'adsorption $q$ (mg/g), Temps $t$ (s)
Paramètres opératoires et dimensions de la colonne	Débit $Q$ (ml/min), Hauteur de la colonne $h$ (cm) = 5,5 Diamètre de la colonne $D$ (cm) = 3,175 Section d'écoulement $A$ (cm <sup>2</sup> ) = $(\pi \cdot D^2)/4 = 7,9$ Vitesse d'écoulement $v$ (m/s) = $Q/(100 \times 60 \times A)$
Constantes	Masse des NFC/PEO $m$ (g) Densité du lit (g/L) = $m/(A \cdot h)$ Porosité, Coefficient de dispersion axiale $D$ (m <sup>2</sup> /s)
Équation d'équilibre	$C^* = f(q)$
Équation de cinétique	$\partial q / \partial t = K_a (C - C^*)$ Avec $K_a = f(q)$

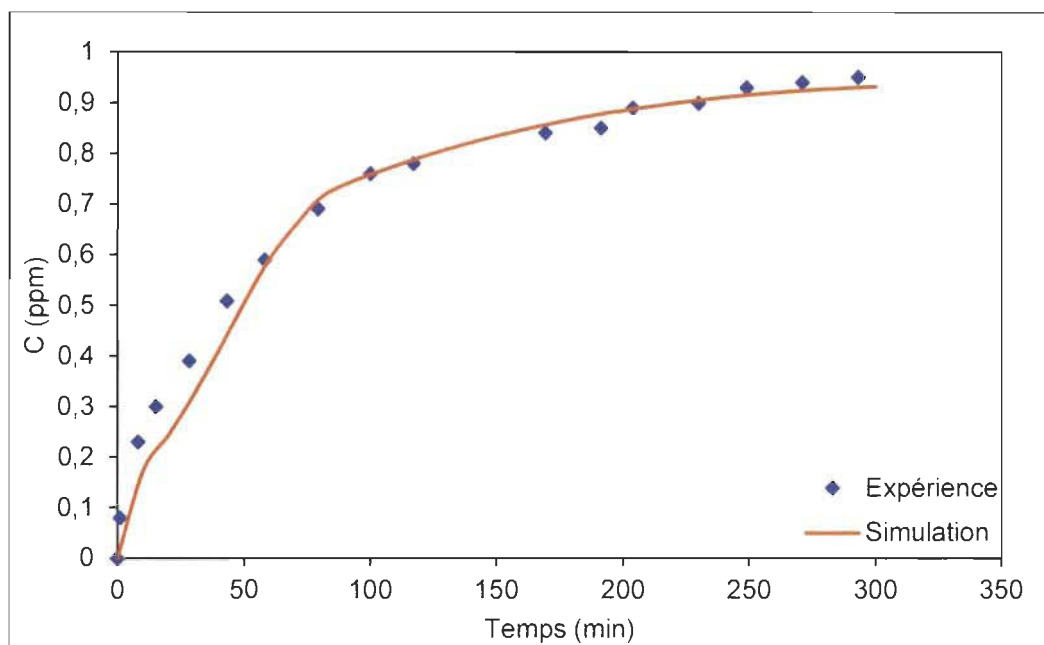
Pour simplifier la résolution du système d'EDP les équations d'équilibre et de cinétique ont été représentées par des équations linéaires par intervalles comme présenté à la Figure 4.30.



**Figure 4.30 : Représentation des équations d'équilibre (a) et de cinétique (b) par des fonctions linéaires par intervalles**

#### 4.4.2.2 Résultats de la simulation

Les Figure 4.31, Figure 4.32 et Figure 4.33 présentent les courbes de percée obtenues par la simulation avec la variation de la concentration initiale de 1 à 5 ppm et un débit constant de 10mL/min. On remarque que les courbes de percée obtenues par simulation sont assez proches des points expérimentaux comme on peut le remarquer sur les graphiques et au Tableau 4.8. Les pourcentages d'erreur entre la simulation et l'expérience sont assez faibles.



**Figure 4.31 : Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux de la simulation pour une concentration de 1 ppm et un débit de 10 mL/min**

On remarque aussi que les courbes de simulation suivent les mêmes tendances des courbes expérimentales en variant les concentrations initiales. Outre la comparaison visuelle entre les courbes de simulation et les courbes expérimentales, une autre comparaison basée le pourcentage d'erreur entre la simulation et l'expérience a été évaluée pour deux grandeurs importantes, soit la capacité d'adsorption totale et le pourcentage d'élimination.

La surface sous la courbe de percée obtenue en intégrant la courbe de concentration adsorbée ( $c_{ad}=c_0-c_t$  en mg/L) en fonction du temps ( $t$  en min) peut être utilisée pour trouver la quantité totale de cuivre adsorbé. La quantité totale de cuivre adsorbé ( $q_{total}$  en mg) dans la colonne pour une concentration et un débit donnés, est calculée à partir de l'équation 4.1. Le pourcentage total d'élimination du cuivre qui permet d'évaluer la performance de la colonne peut également être déterminé à partir du rapport de la quantité totale ( $q_{total}$  en mg) adsorbée du cuivre et la quantité totale de cuivre alimentée dans la colonne ( $m_{total}$  en mg) par l'équation 4.4. La capacité d'adsorption maximale de

la colonne ( $q_e$  en mg/g) correspond au rapport entre la quantité totale adsorbée  $q_{total}$  et la masse des NFC/PEO utilisée. Les équations utilisées pour calculer ces valeurs figurent ci-dessous :

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} (c_0 - c_t) dt \quad \text{Équation 4.1}$$

$$q_e = \frac{q_{total}}{m} \quad \text{Équation 4.2}$$

$$m_{total} = \frac{c_0 \cdot Q \cdot t_{total}}{1000} \quad \text{Équation 4.3}$$

$$\% \text{ élimination} = \frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100 \quad \text{Équation 4.4}$$

$$\% \text{ erreur} = \left| \frac{V_{sim} - V_{exp}}{V_{exp}} \right| \times 100 \quad \text{Équation 4.5}$$

Avec :

$q_{total}$  : La masse totale de cuivre adsorbée en mg

$Q$  : Le débit d'alimentation en mL/min

$t_{total}$  : Le temps total de l'expérience en min

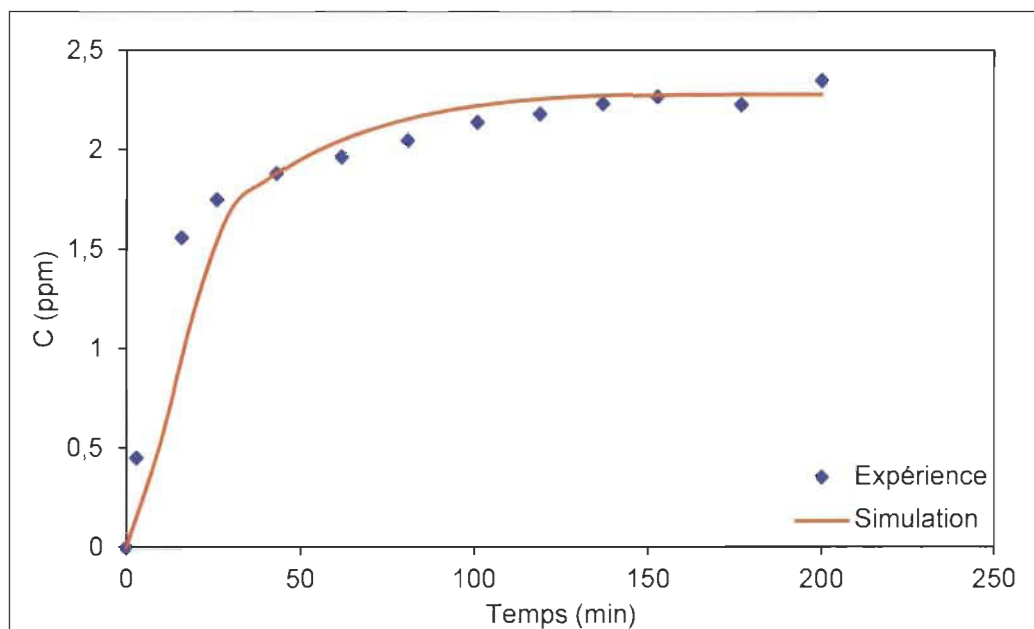
$c_0$  : La concentration de la solution d'alimentation en mg/L

$c_t$  : La concentration mesurée à l'instant  $t$  en mg/L

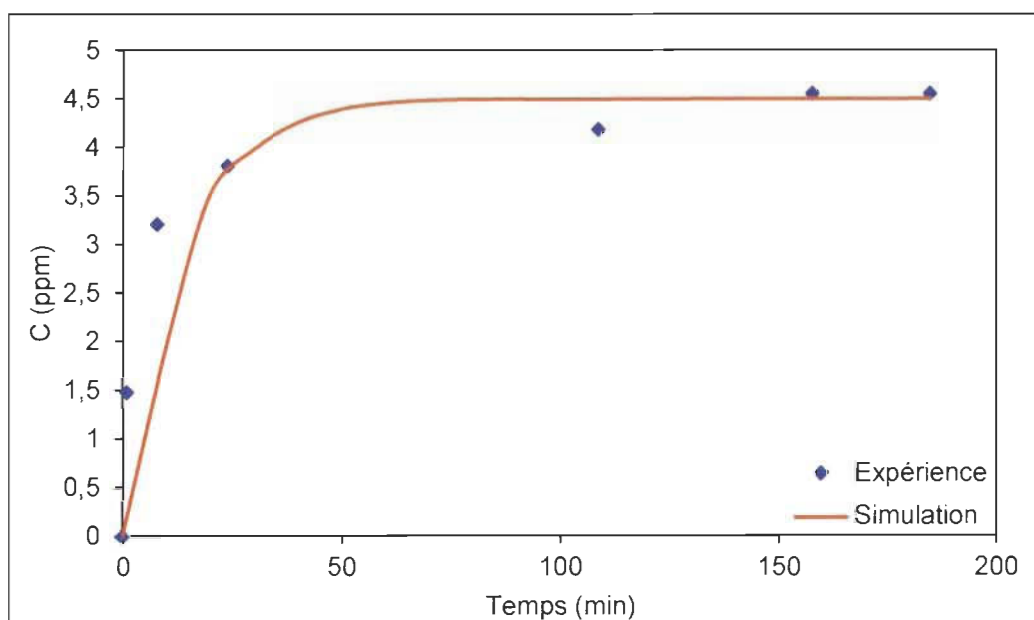
$q_e$  : La capacité d'adsorption totale de la colonne en mg/g

$m$  : La masse des NFC/PEO utilisées dans la colonne

$m_{total}$  : La masse totale de cuivre introduite dans la colonne en mg



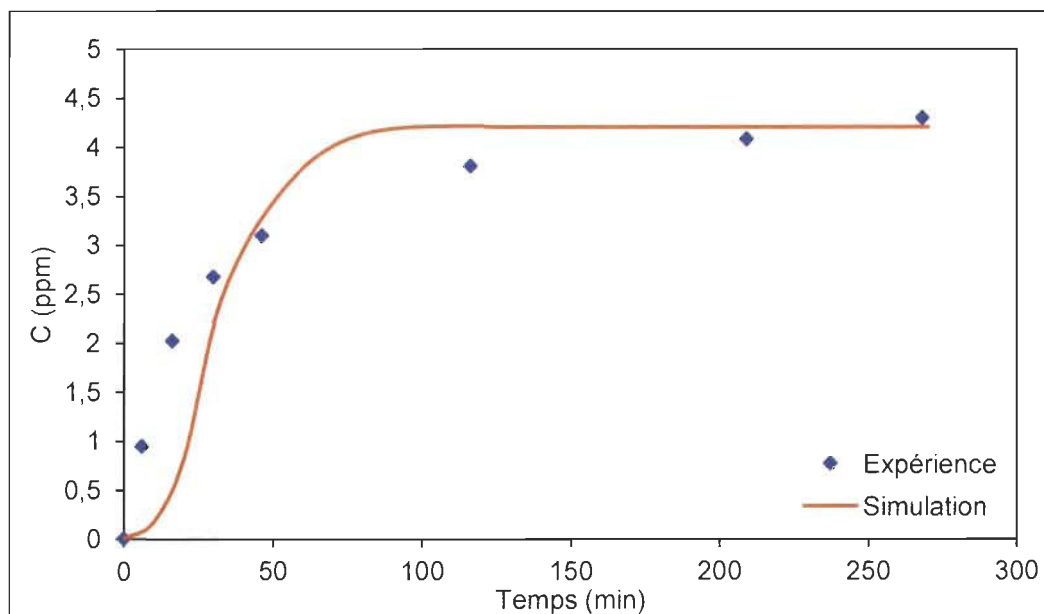
**Figure 4.32 : Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux de la simulation pour une concentration de 2,5 ppm et un débit de 10 mL/min**



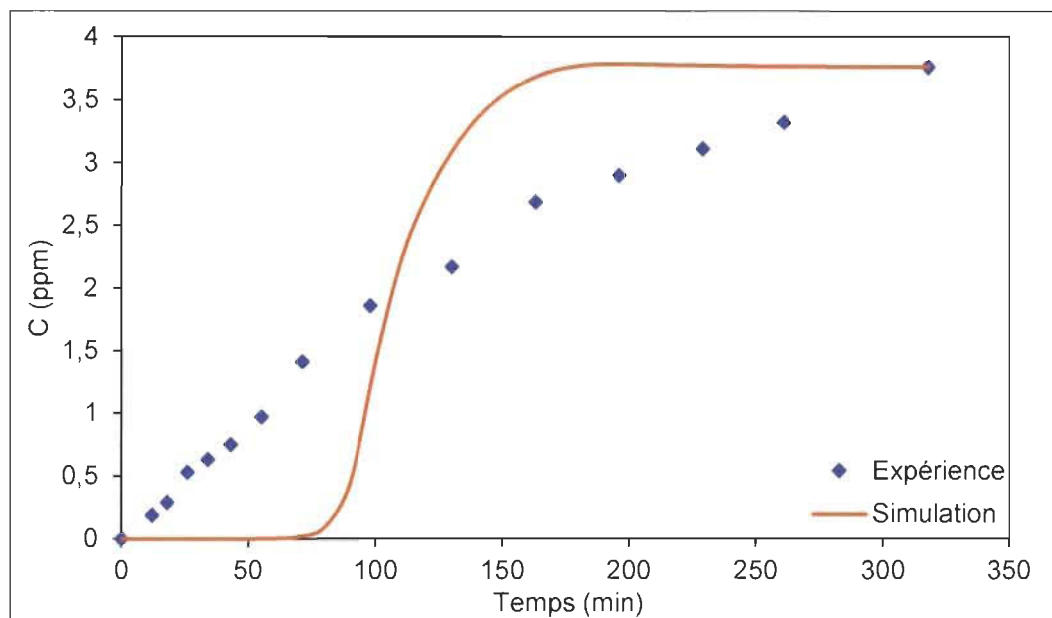
**Figure 4.33 : Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux de la simulation pour une concentration de 5 ppm et un débit de 10 mL/min**



Les Figure 4.33, Figure 4.34 et Figure 4.35 présentent les courbes de percée obtenues par simulation et les points expérimentaux avec la variation du débit. Les valeurs obtenues des capacités d'adsorption et les pourcentages d'élimination pour ces expériences figurent au Tableau 4.8. Pour cette deuxième série d'expériences, on remarque sur les Figure 4.33 et Figure 4.34 que la simulation est assez proche de l'expérience pour les débits de 10 mL/min et 5 mL/min, mais pour le débit de 2,5 mL/min la courbe de percée obtenue par simulation est différente de celle obtenue par l'expérience. On peut expliquer cela par le fait qu'à faible débit l'effet de la dispersion est peut-être très important et l'hypothèse de négliger la dispersion radiale n'est plus satisfaite. Cependant, malgré l'écart remarqué entre la simulation et l'expérience pour ces conditions, les valeurs de capacité d'adsorption et du pourcentage d'élimination obtenues par simulation sont très proches de celles mesurées expérimentalement avec un pourcentage d'erreur de 6,9% pour les deux valeurs comme présenté au Tableau 4.8.



**Figure 4.34 : Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux de la simulation pour une concentration de 5 ppm et un débit de 5 mL/min**



**Figure 4.35 : Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux de la simulation pour une concentration de 5 ppm et un débit de 2,5 mL/min**

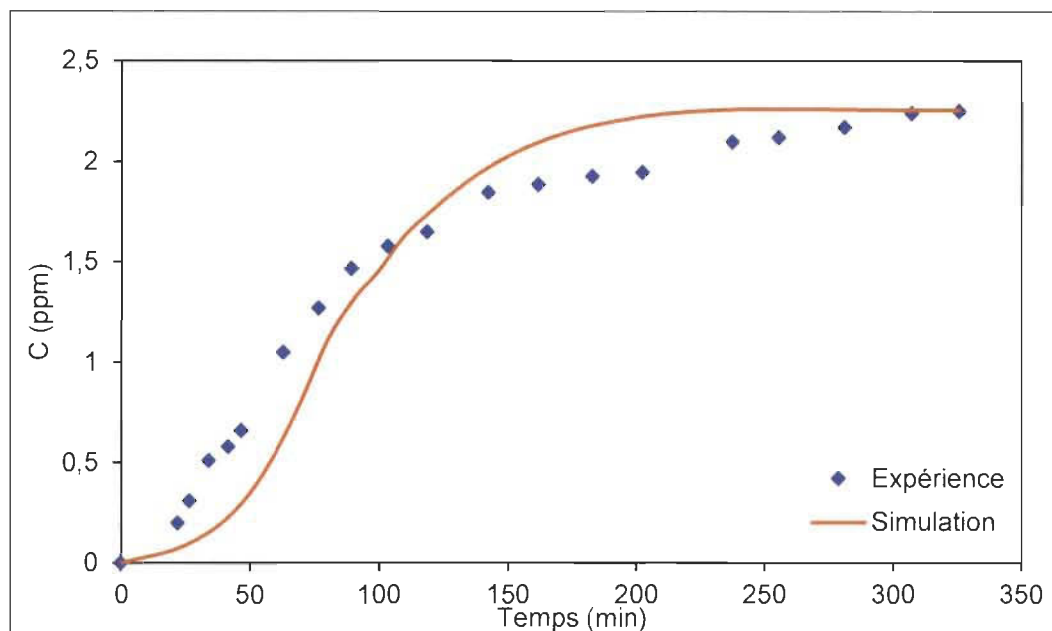
**Tableau 4.8 : Comparaison des capacités d'adsorption et le pourcentage d'élimination entre les valeurs expérimentales et celle obtenues par simulation**

Courbes de percées		Effet du débit			Effet de la concentration initiale		
		Concentration initiale = 5 ppm			Débit = 10 ml/min		
		2,5 ml/min	5 ml/min	10 ml/min	1 mg/l	2,5 mg/l	5 mg/l
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	Expérimental	198,91	187,49	220,80	82,84	158,88	220,80
	Simulation	185,16	174,00	203,70	86,18	153,20	203,70
	% Erreur	6,9	7,2	7,7	4,0	3,6	7,7
% Élimination	Expérimental	54,30	28,92	20,55	32,28	28,01	20,55
	Simulation	50,55	26,83	18,96	32,80	24,85	18,96
	% Erreur	6,9	7,2	7,7	1,6	11,3	7,7

Les résultats de ces expériences ont démontré une bonne sensibilité du modèle au changement des conditions opératoires imposées avec une concordance assez élevée avec les résultats expérimentaux. Les hypothèses sur lesquelles ce modèle est fondé ont été respectées dans la majorité des cas sauf pour l'expérience 5 ppm-2,5 mL/min où la forme de la courbe de percée obtenue par simulation ne correspond pas à celle obtenue par l'expérience. Malgré cet écart, la capacité d'adsorption et le pourcentage d'élimination obtenus pour cette expérience concordent assez bien avec ceux obtenus par l'expérience.

#### **4.4.2.3 Validation du modèle**

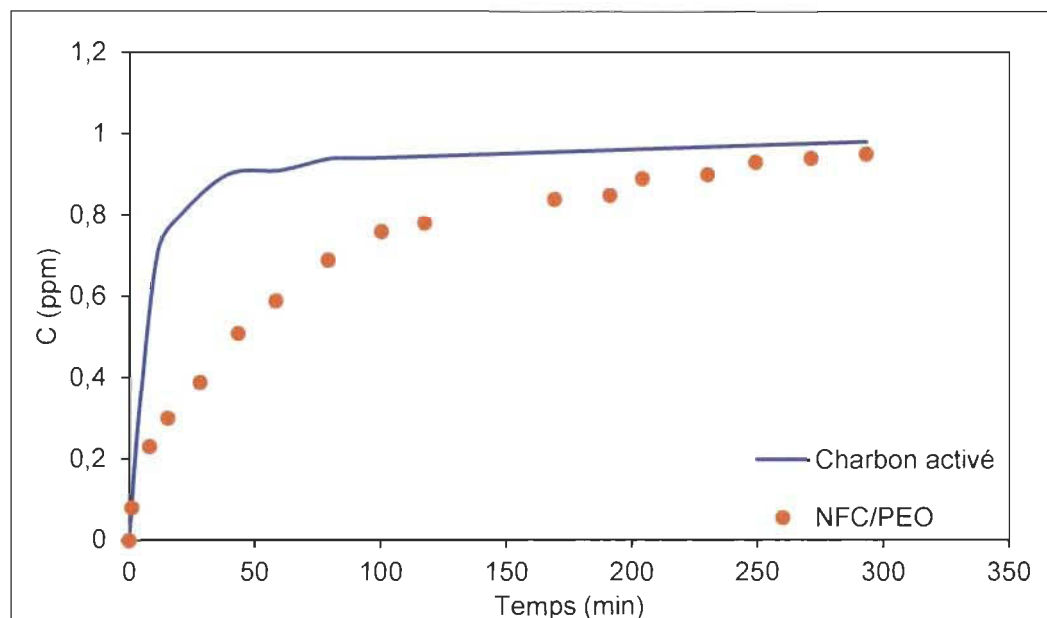
Pour valider le modèle développé une dernière expérience a été réalisée dans d'autres conditions que celle étudiées précédemment. Le but de cette expérience est de démontrer que le modèle développé permet de prédire les courbes de percées pour ce système dans d'autres conditions opératoires. La Figure 4.36 montre les deux courbes de percée pour la simulation et l'expérience. La capacité d'adsorption totale expérimentale est de 89,9 mg/g et celle prédite par la simulation est de 88,06 mg/g soit un pourcentage d'erreur de 1,9 %. Pour la performance de la colonne, la simulation a prédit un pourcentage d'élimination de 37,16% contre 37,8% trouvé expérimentalement, soit un pourcentage d'erreur de 1,7%. Ces résultats démontrent une prévision assez précise du modèle même dans des conditions différentes de celles étudiées précédemment. Ceci démontre également la haute sensibilité du modèle à la variation des conditions opératoires telles que la concentration d'alimentation et le débit, mais aussi à la variation de paramètres de design telle que la masse des NFC/PEO utilisée. Ce modèle pourrait être utilisé dans l'étude d'autres configurations ou pour le design de prototypes capables de répondre à des exigences prédéfinies ou des normes environnementales. Il pourrait également servir pour réaliser des études technico-économiques préliminaires sans passer par l'expérimentation.



**Figure 4.36 : Courbes de percée expérimentale et celle obtenue par simulation pour l'expérience de validation à 2,5 ppm et 5 ml/min**

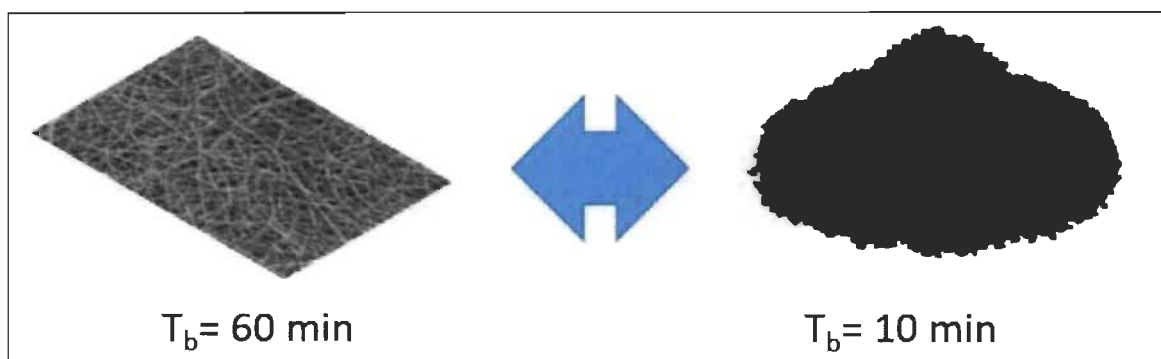
#### 4.5 Comparaison avec le charbon activé

La dernière partie expérimentale concernait la comparaison entre les performances du charbon activé avec celles du matériau composite dans les mêmes conditions de débit et de concentration d'alimentation. La comparaison a été faite sur la base d'une même masse de charbon activé et du matériau composite (NFC/PEO + viscosse) sachant que ce dernier peut contenir environ 1% seulement de NFC/PEO. La Figure 4.37 présente les deux courbes de percée expérimentales obtenues pour le matériau composite et le charbon activé. De premier abord, on peut remarquer que le matériau composite (NFC/PEO + viscosse) permet de fournir un temps de service plus élevé que celui du charbon activé.



**Figure 4.37 : Comparaison entre le charbon activé et les NFC/PEO dans les mêmes conditions d'écoulement et de concentration (1 ppm et 10 ml/min)**

Les temps de percée obtenus pour le charbon activé et le matériau composite pour une concentration égale à 60% de la concentration d'alimentation sont représentés à la Figure 4.38.



**Figure 4.38 : Temps de percée obtenus pour le charbon activé et le matériau composite pour une concentration égale à 60% de la concentration d'alimentation**

En termes de performances, les capacités d'adsorption et le pourcentage d'élimination du matériau composite sont supérieurs à ceux enregistrés pour le charbon activé. Le Tableau 4.9 résume les valeurs obtenues pour la capacité d'adsorption et le pourcentage d'élimination pour chaque matériau.

**Tableau 4.9 : Comparaison des performances entre le charbon activé, le matériau composite et les NFC/PEO**

Courbes de percées	1 ppm-10 ml/min		
	Matériau		
	Charbon activé	NFC/PEO	NFC/PEO + support
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,34	82,84	1,08
% Élimination	10,91	32,28	32,28

## Chapitre 5 - Conclusion

L'objectif principal qui a été fixé pour ce projet de recherche est de développer un matériau structuré à partir des NFC/PEO, perméable, résistant et capable de traiter un effluent aqueux contaminé par des métaux lourds. Le cuivre a été choisi comme contaminant modèle. L'analyse de la revue de littérature scientifique a permis de ressortir des pistes de solutions assez plausibles notamment l'électrofilage multicouches pour résoudre les problèmes de perméabilité et de fragilité des NFC/PEO, et l'application du matériau composite obtenu dans une colonne d'adsorption. Pour appréhender cette problématique, une première étude d'optimisation a été réalisée sur la partie d'électrofilage et le choix du support adéquat. À la fin de cette partie les paramètres d'électrofilage optimaux tels que la distance entre la pointe de l'injecteur et le collecteur, le type de collecteur et le temps d'électrofilage ont été déterminés. Parmi plusieurs supports testés, une toile de viscose non-tissé a été retenue comme support optimal grâce à sa meilleure adhérence avec les NFC/PEO, sa résistance et sa forte perméabilité. La deuxième partie du projet consistait à étudier les performances du matériau composite développé, composé de NFC/PEO et de la toile de viscose, dans un système d'adsorption dynamique. Un montage expérimental a été réalisé et a permis d'étudier l'influence de la concentration d'alimentation et du débit sur les performances du matériau composite. La meilleure performance en termes de capacité d'adsorption de 220,8 mg Cu/g NFC/PEO a été obtenue avec une concentration de la solution d'alimentation de 5 mg/L et un débit de 10 mL/min, tandis que la meilleure performance en termes de pourcentage d'élimination de 54,3% a été obtenue avec la même concentration initiale de 5 mg/L, mais avec un débit de 2,5 mL/min. Ainsi pour une même concentration dedans la solution d'alimentation, l'augmentation du débit permettrait d'améliorer la capacité d'adsorption et la diminution du débit permettrait d'améliorer le pourcentage d'élimination. La troisième partie du projet consistait à étudier et modéliser les courbes de percée expérimentales afin de pouvoir prédire le comportement du matériau composite dans d'autres conditions opératoires. Les courbes de percée expérimentales ont été ajustées par plusieurs modèles empiriques tels que le

modèle de Thomas, le modèle de Nelson-Yoon et le modèle de Clark à 3 et 4 paramètres. Le modèle de Clark à 4 paramètres était celui qui lissait le mieux les données expérimentales avec des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) allant de 94,24% à 98,98%. L'interprétation et l'exploitation des paramètres de ce modèle pour d'autres conditions opératoires s'avéraient très compliquées, c'est pourquoi, une simulation basée sur les équations différentielles partielles qui modélisent le phénomène d'adsorption dans une colonne à lit fixe a été réalisée avec le logiciel COMSOL. Les résultats de ces simulations concordaient assez bien avec les résultats expérimentaux et le modèle développé présentait une haute sensibilité à la variation des conditions opératoires. Ce modèle a été validé par une expérience avec des conditions différentes de celles des expériences initiales, ce qui démontre que ce modèle pourrait être utilisé pour la prédiction des courbes de percée du matériau composite pour d'autres paramètres opératoires. Finalement, le matériau composite a été comparé avec un adsorbant conventionnel qui est le charbon activé. La comparaison a été réalisée sur la base de la même masse du matériau composite et du charbon activé et dans les mêmes conditions opératoires. Cette expérience a fait ressortir des performances du matériau composite nettement supérieures à celles du charbon activé. En termes de capacité d'adsorption le matériau composite a permis d'adsorber 1,08 mg Cu/g composite contre 0,34 mg Cu/g charbon activé, et le pourcentage d'élimination était de 32,8% pour le matériau composite contre 10,91% pour le charbon activé.

Les travaux réalisés dans le cadre de ce projet ont permis de démontrer la capacité du matériau composite à la base de NFC/PEO et la viscose à traiter un effluent aqueux contaminé par le cuivre. Les résultats et remarques présentés dans ce mémoire pourraient être exploités dans le futur pour réaliser une étude technico-économique qui permettrait dans ce cas de juger la faisabilité et la viabilité de ce matériau.



### **Recommandations**

L'étude de l'influence d'autres paramètres tels que le pH et la hauteur de la colonne pourraient aussi être investigués. La comparaison entre le charbon activé et le matériau composite a été réalisée sur la base de la même masse mais une comparaison plus poussée basée sur la surface spécifique de chaque matériau pourrait ressortir avec des résultats et remarques plus intéressantes. La dernière recommandation serait une étude de la régénération du matériau ce qui pourrait être un facteur déterminant dans son application directe ou le type de son application.

## Bibliographie

1. Postel, S.L., G.C. Daily, and P.R. Ehrlich, *Human appropriation of renewable fresh water*. Science, 1996. Vol. 271 (5250). p. 785-788.
2. Grey, D. and C. Sadoff. *The Global Water Challenge: Poverty, Growth, and International Relations*. in *World Bank Global Issues Seminar Series*. 2006.
3. Statistique Canada. *Utilisation industrielle de l'eau*. 2011. Ottawa, Ontario. Disponible à: <https://www150.statcan.gc.ca/n1/pub/16-401-x/16-401-x2014001-fra.htm>.
4. Hung, Y.-T., et al., *Remediation of Heavy Metals in the Environment*. 2016. Crc Press.
5. Gavrilescu, M., *Removal of Heavy Metals from the Environment by Biosorption*. Engineering in Life Sciences, 2004. Vol. 4 (3). p. 219-232.
6. Fang, J., et al., *Applications of electrospun nanofibers*. Chinese science bulletin, 2008. Vol. 53 (15). p. 2265.
7. Hu, A. and A. Apblett, *Nanotechnology for water treatment and purification*. 2014. Springer.
8. Lakhdhar, I., et al., *Development of a bio-based sorbent media for the removal of nickel ions from aqueous solutions*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016. Vol. 4 (3). p. 3159-3169.
9. 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. Vol. 7. p. 295-305.
10. Haider, S. and S.-Y. Park, *Preparation of the electrospun chitosan nanofibers and their applications to the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions from an aqueous solution*. Journal of Membrane Science, 2009. Vol. 328 (1-2). p. 90-96.
11. Schiffman, J.D. and C.L. Schauer, *A Review: Electrospinning of Biopolymer Nanofibers and their Applications*. Polymer Reviews, 2008. Vol. 48 (2). p. 317-352.
12. Dow Chemicals. *What levels of membrane separation are possible?* 2019. Consulté le:2018-03-10]; Disponible à: [https://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a\\_id/477/~/{dow-water-and-process-solutions---levels-of-separation-of-ix,-ro,-nf,-uf-and-cft](https://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/477/~/{dow-water-and-process-solutions---levels-of-separation-of-ix,-ro,-nf,-uf-and-cft).
13. Fu, F. and Q. Wang, *Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review*. J Environ Manage, 2011. Vol. 92 (3). p. 407-418.
14. Barakat, M.A., *New trends in removing heavy metals from industrial wastewater*. Arabian Journal of Chemistry, 2011. Vol. 4 (4). p. 361-377.

15. R. M. Wheaton, L.J.L., *Fundamentals of Ion Exchange*, in *Dow Liquid Separations*, D.I.E. Resins, Editor. 2000.
16. Kang, S.Y., et al., *Competitive adsorption characteristics of Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Cr<sup>3+</sup> by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater*. *Chemosphere*, 2004. Vol. 56 (2). p. 141-147.
17. Demiral, H. and C. Güngör, *Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse*. *Journal of Cleaner Production*, 2016. Vol. 124. p. 103-113.
18. Worch, E., *Adsorption Technology in Water Treatment*. 2012. Walter de Gruyter.
19. Çeçen, F. and Ö. Aktaş, *Fundamentals of adsorption onto activated carbon in water and wastewater treatment*. *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011.
20. Meena, A.K., et al., *Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent*. *J Hazard Mater*, 2005. Vol. 122 (1-2). p. 161-170.
21. Binette, A., *Transformations chimiques et développement de polyligands chiraux à partir du chitosane, un polysaccharide d'origine marine*. 2008. Université du Québec à Rimouski. Mémoire
22. De Gisi, S., et al., *Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review*. *Sustainable Materials and Technologies*, 2016. Vol. 9. p. 10-40.
23. Desai, K., et al., *Nanofibrous chitosan non-wovens for filtration applications*. *Polymer*, 2009. Vol. 50 (15). p. 3661-3669.
24. Wu, F.C., R.L. Tseng, and R.S. Juang, *A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals*. *J Environ Manage*, 2010. Vol. 91 (4). p. 798-806.
25. Wan Ngah, W.S., L.C. Teong, and M.A.K.M. Hanafiah, *Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review*. *Carbohydrate Polymers*, 2011. Vol. 83 (4). p. 1446-1456.
26. Aliabadi, M., et al., *Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution*. *Chemical Engineering Journal*, 2013. Vol. 220. p. 237-243.
27. Shariful, M.I., et al., *Adsorption of divalent heavy metal ion by mesoporous-high surface area chitosan/poly (ethylene oxide) nanofibrous membrane*. *Carbohydr Polym*, 2017. Vol. 157. p. 57-64.

28. Sun, K. and Z.H. Li, *Preparations, properties and applications of chitosan based nanofibers fabricated by electrospinning*. Express Polymer Letters, 2011. Vol. 5 (4). p. 342-361.
29. Bhardwaj, N. and S.C. Kundu, *Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique*. Biotechnol Adv, 2010. Vol. 28 (3). p. 325-347.
30. Barhate, R. and S. Ramakrishna, *Nanofibrous filtering media: Filtration problems and solutions from tiny materials*. Journal of Membrane Science, 2007. Vol. 296 (1-2). p. 1-8.
31. Barhate, R.S., C.K. Loong, and S. Ramakrishna, *Preparation and characterization of nanofibrous filtering media*. Journal of Membrane Science, 2006. Vol. 283 (1-2). p. 209-218.
32. Yoon, K., et al., *High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating*. Polymer, 2006. Vol. 47 (7). p. 2434-2441.
33. Adomavičiūtė, E. and S. Stanys, *Formation of electrospun PVA mats on different types of support materials using various kinds of grounded electrodes*. Fibres & Textiles in Eastern Europe, 2011. Vol. 19 (4).
34. Jaganathan, S., H. Vahedi Tafreshi, and B. Pourdeyhimi, *A realistic approach for modeling permeability of fibrous media: 3-D imaging coupled with CFD simulation*. Chemical Engineering Science, 2008. Vol. 63 (1). p. 244-252.
35. Hosseini, S.A. and H.V. Tafreshi, *3-D simulation of particle filtration in electrospun nanofibrous filters*. Powder Technology, 2010. Vol. 201 (2). p. 153-160.
36. Lu, K., *Nanoparticulate materials: synthesis, characterization, and processing*. 2012. John Wiley & Sons.
37. Neto, V.d.O.S., et al., *Equilibrium and kinetic studies in adsorption of toxic metal ions for wastewater treatment*. viewpoints, 2013. Vol. 7. p. 8.
38. Lagergren, S., *About the theory of so-called adsorption of soluble substances*. Sven. Vetenskapsakad. Handlingar, 1898. Vol. 24. p. 1-39.
39. Blanchard, G., M. Maunaye, and G. Martin, *Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites*. Water research, 1984. Vol. 18 (12). p. 1501-1507.
40. Cheng, Z., et al., *Adsorption kinetic character of copper ions onto a modified chitosan transparent thin membrane from aqueous solution*. J Hazard Mater, 2010. Vol. 182 (1-3). p. 408-415.
41. Weber, W.J. and J.C. Morris, *Kinetics of adsorption on carbon from solution*. Journal of the Sanitary Engineering Division, 1963. Vol. 89 (2). p. 31-60.

42. Hadi, M., M.R. Samarghandi, and G. McKay, *Simplified Fixed Bed Design Models for the Adsorption of Acid Dyes on Novel Pine Cone Derived Activated Carbon*. Water, Air, & Soil Pollution, 2010. Vol. 218 (1-4). p. 197-212.
43. Thomas, H.C., *Heterogeneous ion exchange in a flowing system*. Journal of the American Chemical Society, 1944. Vol. 66 (10). p. 1664-1666.
44. Yoon, Y. and J. Nelson, *Application of Gas-Adsorption Kinetics. I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life*, 1984.
45. Clark, R.M., *Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems*. Environmental science & technology, 1987. Vol. 21 (6). p. 573-580.
46. Nouri, H. and A. Ouederni, *Modeling of the dynamics adsorption of phenol from an aqueous solution on activated carbon produced from olive stones*. International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2013. Vol. 4 (4). p. 254.
47. De Oliveira, R., et al., *Measurement of the nanoscale roughness by atomic force microscopy: basic principles and applications*, in *Atomic force microscopy-imaging, measuring and manipulating surfaces at the atomic scale*. 2012, InTech.
48. Rahman, N., et al., *Selective Cu (II) adsorption from aqueous solutions including Cu (II), Co (II), and Ni (II) by modified acrylic acid grafted PET film*. ISRN Polymer Science, 2013. Vol. 2013.
49. Traoré, M., *Conception d'une matrice de nanofibres par électrofilage et étude de son pouvoir adsorbant*. 2014. Université du Québec à Trois Rivières. Mémoire
50. Wikipedia. *COMSOL Multiphysics*. [web site] Consulté le:10-3-2018]; Disponible à: [https://fr.wikipedia.org/wiki/COMSOL\\_Multiphysics](https://fr.wikipedia.org/wiki/COMSOL_Multiphysics).
51. Raposo, M., Q. Ferreira, and P. Ribeiro, *A guide for atomic force microscopy analysis of soft-condensed matter*. Modern research and educational topics in microscopy, 2007. Vol. 1. p. 758-769.
52. Chauhan, D., J. Dwivedi, and N. Sankararamakrishnan, *Novel chitosan/PVA/zerovalent iron biopolymeric nanofibers with enhanced arsenic removal applications*. Environmental Science and Pollution Research, 2014. Vol. 21 (15). p. 9430-9442.
53. Prasad, T., et al., *Characterization and in vitro evaluation of electrospun chitosan/polycaprolactone blend fibrous mat for skin tissue engineering*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2015. Vol. 26 (1). p. 28.
54. Hu, X.-j., et al., *Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: isotherms, kinetics and thermodynamics*. Journal of hazardous materials, 2011. Vol. 185 (1). p. 306-314.

55. Ahmad, A. and B. Hameed, *Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste*. Journal of hazardous materials, 2010. Vol. 175 (1-3). p. 298-303.
56. Sahel, M. and O. Ferrandon-Dusart, *Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif: comparaison et simplification de différents modèles*. Revue des sciences de l'eau, 1993. Vol. 6 (1).