

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

**DÉVELOPPEMENT D'UN COMPOSITE BIOSOURCÉ DE CHITOSANE-CELLULOSE POUR LA
SÉQUESTRATION DES CONTAMINANTS DANS L'EAU**

**THÈSE PRÉSENTÉE COMME EXIGENCE PARTIELLE DU
DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX LIGNOCELULOSIQUES**

**PAR
ILSE ILEANA CÁRDENAS BATES**

DÉCEMBRE 2021

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
DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX
LIGNOCELLULOSIQUES (PhD)

Direction de recherche :

Bruno Chabot, Ph. D., Ing. Université du Québec à Trois-Rivières
Prénom et nom directeur de recherche

Éric Loranger, Ph. D., Ing. Université du Québec à Trois-Rivières
Prénom et nom codirecteur de recherche

Jury d'évaluation

Bruno Chabot, Ph. D., Ing. Université du Québec à Trois-Rivières
Prénom et nom directeur de recherche

Éric Loranger, Ph. D., Ing. Université du Québec à Trois-Rivières
Prénom et nom codirecteur de recherche

Céline Vaneeckhaute, Ph. D., Ing. Université Laval
Prénom et nom évaluatrice externe

Rosa Galvez, Ph. D., Ing. Université Laval
Prénom et nom évaluatrice externe

Simon Barnabé, Ph. D. Université du Québec à Trois-Rivières
Prénom et nom président de jury

« Un homme marchait dans le désert ... quand il entendit une voix qui lui disait :

- Prends sur le sol autant de cailloux que tu veux, mets-les dans ta poche, et demain tu te sentiras, en même temps, triste et heureux.

L'homme obéit. Il se penche, ramasse une poignée de cailloux et les met dans sa poche.

Le lendemain matin, il vit que les cailloux s'étaient transformés en diamants, rubis et émeraudes. Et il se sentait heureux et triste. Heureux, d'avoir ramassé des cailloux ; triste, de ne pas en avoir ramassés davantage »

C'est pareil avec l'éducation

Jaume Soler et Mercè Conangla

Avant-propos

Je porte, depuis toujours, un intérêt particulier pour les domaines liés à la préservation de mon environnement. Durant mes études supérieures au Mexique en 2015, j'ai eu la chance de gagner une bourse pour un séjour de recherche dans une université canadienne. Lorsque j'ai découvert le projet du Pr. Bruno Chabot sur la production de nouveaux biomatériaux par électrofilage, je n'ai pas hésité à lui proposer ma candidature. Mon intérêt pour ce projet n'a cessé de croître au cours de mon séjour, me permettant de m'y investir sans limite. Le Pr. Bruno Chabot m'a d'ailleurs proposé de revenir au Canada afin d'effectuer mes études supérieures avec lui, proposition que j'ai acceptée avec un immense plaisir. Au total, ce sont cinq années passionnantes que j'ai passées à ses côtés.

La forte consommation industrielle d'eau douce et sa pollution sont des problèmes qui nous concernent tous et qui doivent être traités de toute urgence. Cette thèse me donne le sentiment d'avoir contribué, à mon échelle, à la résolution de ce problème, et m'a fait prendre conscience de la gravité des enjeux environnementaux actuels. Je souhaite continuer, chaque jour, à préserver la nature qui m'entoure.

Remerciements

Tout d'abord, mes plus grands remerciements sont dirigés à Dieu et à ma famille, à qui je dois mes réussites académiques et personnelles, qui m'ont toujours aidée en prenant soin de mon éducation avec amour et gaieté. Malgré les milliers de kilomètres de distance qui nous séparent, mes proches sont, chaque jour, à mes côtés.

Je veux remercier infiniment mon directeur de recherche, Pr. Bruno Chabot, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce projet. Il a su me guider lorsque cela s'avérait nécessaire. Sa confiance en moi, que ce soit pour animer des présentations à l'internationale, pour effectuer des stages de recherche à l'étranger, ou participer à des concours d'envergure, m'a permis d'acquérir plus de succès et d'expériences que je ne l'aurais imaginé. Je remercie également mon codirecteur, Pr. Éric Loranger, pour tous ses conseils, son encouragement, ses corrections, et surtout son partage de connaissances qui ont été essentielles dans la réussite de mon projet.

De même, je remercie le Pr. Hugo Germain et la Pr. Aji P. Mathew avec lesquels j'ai collaboré durant mes études de doctorat. Travailler dans leurs laboratoires m'a permis d'acquérir des connaissances en dehors de mon domaine en m'investissant dans un environnement différent et d'élargir mon réseau professionnel.

Je suis infiniment reconnaissante envers mon compagnon Florian Potoczny pour son soutien inconditionnel, pour le temps investi dans l'amélioration de mon français, pour son apport d'idées, pour sa présence, son soutien les jours plus difficiles, et son encouragement continu. Son appui a rendu mes deux dernières années de doctorat encore plus agréables.

J'exprime ma gratitude envers mes amis Karen Goncalves, Ingrid Berenice, Maribel Díaz, Elisa Carrillo, Syrina Al Ain, Benoit Delcroix, Clémence Bideaux, Clément Villemont, Olivier Rezazgui, Margueritte Cinq-Mars, Malak Didouh et Alexandre Camiré qui ont su me partager leurs connaissances, expériences et leur amitié. Je tiens à les remercier aussi pour les belles aventures vécues ensemble, et qui me laisseront des souvenirs indélébiles.

Enfin, je remercie aussi tous les collègues et tout le personnel de l'I2E3 qui m'ont aidée lorsque nécessaire, notamment à Agnès Lejeune et Isabelle Boulan qui furent toujours disponibles pour m'aider au laboratoire.

Je remercie finalement le Conseil de recherche en sciences et génie du Canada (CRSNG), le programme Mitacs Globalink, le Centre de Recherche sur les Matériaux Renouvelables (CRMRR), Matériaux Renouvelables Québec (MRQ), la fondation de l'UQTR, et le Ministère de l'Éducation et Enseignement Supérieur du Québec pour leur soutien financier durant mes études de maîtrise et de doctorat.

Ce doctorat, je le dois à vous tous.

Décembre 2021

Résumé

La pollution de l'eau fraîche par des polluants biologiques et chimiques tels que les bactéries et les métaux lourds est généralement causée par les sources industrielles et agricoles. Une quantité excessive de ces polluants peut produire une gamme d'effets toxiques par bioaccumulation chez les êtres humains. Les métaux lourds sont non seulement très nocifs pour l'être humain et les organismes aquatiques, mais leur récupération est aussi très importante du point de vue économique. Les bactéries, d'un autre côté, provoquent un risque de dissémination des agents pathogènes qui peuvent causer la mort. Par conséquent, l'enlèvement de ces deux types de contaminants dans l'eau est un facteur très important pour la santé de la population et la protection de l'environnement.

Cette thèse vise à fabriquer un module composite d'adsorption et de filtration écoresponsable à partir des résidus de l'industrie forestière et de l'industrie de la pêche afin de réduire davantage la concentration de ces polluants. Ce matériau sera implanté à la fin de la chaîne d'épuration conventionnelle de l'eau dans les industries (traitement tertiaire) afin de permettre sa recirculation partielle dans le procédé. Ce concept permettra de réduire la consommation d'eau fraîche et de rejeter un effluent moins concentré en métaux lourds et bactéries.

Le matériau adsorbant a été produit à partir du chitosane et de la cellulose qui sont les deux polymères naturels les plus abondants au monde, rendant le matériau plus avantageux en termes de biodégradabilité par rapport aux filtres actuels. Pour le fabriquer, nous avons mis au point un nouveau concept sous la forme d'un matériau hybride de type « Sandwich ». Ce dernier est constitué d'un noyau central de fibres de cellulose oxydée TEMPO (TOC) recouvert des deux côtés par une pellicule de nanofibres de chitosane-oxyde de polyéthylène (CS-PEO). Les nanofibres de CS-PEO sont produites à partir de la technique d'électrofilage (« electrospinning » en anglais), qui permet de générer des fibres de taille nanométrique sous la forme d'une membrane poreuse et mince. Ces nanofibres sont avantageuses, car elles possèdent une surface spécifique élevée qui, combinée avec la cellulose, fournit au matériau une capacité d'adsorption et une résistance mécanique élevées.

L'oxyde de polyéthylène a été mélangé au chitosane pour faciliter l'électrofilage de ce dernier. En effet, il permet de réduire la viscosité de la solution de chitosane et l'obtention de nanofibres continues, uniformes et sans défauts (gouttelettes et/ou particules causées par un effet d'électropulvérisation, « electro spraying » en anglais).

D'un autre côté, le choix des fibres de cellulose oxydées par TEMPO provient du fait qu'elles possèdent des groupements carboxyles (COO^-) en position C6 de la structure qui peuvent non seulement aider à la fixation des métaux mais surtout à établir des liaisons électrostatiques avec les groupements amine du chitosane. Ceci garantit que le biocomposite conservera sa structure de type « sandwich » et qu'il n'y aura pas de délamination entre la pellicule de nanofibres de chitosane et le noyau de cellulose.

Ensuite, nous avons caractérisé le matériau adsorbant en termes de morphologie, interactions chimiques, porosité et propriétés de surface. Les analyses par microscopie électronique ont révélé des diamètres moyens des nanofibres de 159.3 ± 33.7 nm et 21.7 ± 5.1 μm pour le CS-PEO et le TOC, respectivement. La spectroscopie infrarouge a suggéré qu'aucune liaison covalente n'est impliquée mais que des interactions électrostatiques se produisent, ce qui confirme notre hypothèse de liaison entre les couches de nanofibres de chitosane électrofilées et le noyau TOC. Enfin, les propriétés mécaniques ont été améliorées par rapport aux deux composants séparés : Le CS-PEO fournit une plus grande élasticité et le TOC une plus grande résistance à la traction. Finalement, le caractère hydrophile du composite biosourcé (analyse de l'angle de contact) et la taille moyenne maximale des pores (2.82 ± 0.34 μm) permettent d'expliquer la valeur élevée de perméabilité obtenue (290.13 $\text{L}/\text{m}^2\text{hbar}$) par rapport aux biomatériaux développés récemment par d'autres auteurs (Voir chapitre 5).

Par la suite, nous avons évalué son efficacité d'adsorption des ions de cuivre (ion métallique modèle) et sa capacité de filtration des bactéries (*Escherichia coli* et *Bacillus subtilis*, bactéries modèles). En ce qui concerne l'adsorption des ions cuivre, les nanofibres électrofilées de CS-PEO ont montré une bonne capacité de rétention de ces ions (96.16 mg/g). Cependant, lorsque la cellulose est incorporée (CS-PEO/TOC), la capacité d'adsorption est fortement réduite (11.36 mg/g). Afin de connaître les caractéristiques du processus d'adsorption, des études de modélisation de la cinétique

d'adsorption et de certains modèles d'isothermes ont été réalisées. Pour les études de cinétiques, trois modèles ont été évalués : le modèle de pseudo-premier ordre, de pseudo-deuxième ordre et de diffusion intraparticulaire. Les résultats ont révélé que la saturation des groupements actifs de la membrane est atteinte en 150 min et que des mécanismes physiques et chimiques sont impliqués dans les processus, car les modèles de pseudo-premier et de pseudo-deuxième ordre ont montré une bonne corrélation avec les données expérimentales obtenues. Cependant le modèle de pseudo-deuxième ordre a montré de meilleures valeurs de corrélation et d'écart-type, ce qui implique que la chimisorption est légèrement favorisée (liaisons chimiques de coordination par chélation).

De même, l'effet de la température sur l'adsorption a été investigué. Trois modèles d'isothermes ont été analysés : Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich. Les résultats ont confirmé que le modèle de Langmuir est celui qui représente le mieux les données expérimentales ($R^2 > 0.98$) pour des températures allant de 25 à 60 °C. Ceci implique donc une adsorption de type monocouche avec une distribution uniforme d'énergie sur la surface de l'adsorbant. Ces constatations ont été validées par l'étude des différents paramètres thermodynamiques, tels que le calcul de l'énergie d'activation d'adsorption, l'entropie ΔS , l'enthalpie ΔH et l'énergie libre du système ΔG .

Enfin, les résultats des analyses de microfiltration des bactéries Gram-positives (*B. subtilis*) et Gram-négatives (*E. coli*) ont démontré que ce matériau biosourcé possède d'excellentes capacités de filtration (> 96%) sans réduire significativement sa perméabilité en présence de concentrations élevées de cellules bactériennes (10^4 cellules/mL). Ce matériau bio-filtrant a également présenté des effets d'anti-bioencrassement, grâce aux effets bactéricide et bactériostatique que possède le chitosane. Finalement, les résultats de la méthode de diffusion par disque et de microscopie confocale ont montré que les effets antibactériens ont été augmentés avec la présence de cuivre dans le biocomposite. De cette façon, ces membranes pourraient être utilisées en premier temps pour l'élimination des métaux lourds, tel que le cuivre. Ensuite il serait possible de leur donner une seconde vie en les utilisant pour la filtration des bactéries.

Mots-clés

Composite biosourcé, membrane, nanofibres, électrofilage, chitosane, cellulose, oxydation TEMPO, adsorption, filtration, métaux lourds, bactéries, eau fraîche, recirculation, eaux usées.

Table des Matières

Avant-propos.....	iv
Remerciements.....	v
Résumé.....	vii
Table des Matières	xi
Liste des Figures	xv
Liste des Tableaux.....	xviii
Liste des Équations	xx
Liste des Abréviations.....	xxii
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Contexte.....	1
1.2 Problématique	2
1.3 Approche et justification du projet	5
1.4 Objectifs.....	8
Chapitre 2 - Revue de littérature	10
2.1 Contamination de l'eau par des métaux lourds.....	10
2.1.1 Généralités	10
2.1.2 Technique de traitement avancé adoptés	11
2.1.3 Procédé d'adsorption	14
2.1.3.1 Modèles cinétiques.....	15
2.1.3.2 Isothermes	17
2.1.3.3 Thermodynamique	19
2.1.4 Matériaux adsorbants actuels.....	20
2.2 Contamination de l'eau par des bactéries	22
2.2.1 Généralités	22
2.2.2 Technologies de traitement actuels.....	22

2.2.3	Susceptibilité des matériaux au bio-encrassement	23
2.3	Application des biopolymères pour le traitement d'eau	24
2.3.1	Le chitosane	24
2.3.1.1	Mécanismes d'adsorption des métaux lourds	26
2.3.1.2	Mécanismes de désactivation des bactéries	28
2.3.2	La cellulose	30
2.3.2.1	Cellulose oxydée TEMPO	32
2.4	Électrofilage	34
2.4.1	Influence des divers paramètres sur la morphologie des fibres	36
2.5	Biomatériaux hybrides de chitosane-cellulose par électrofilage	37
Chapitre 3 - Matériels et méthodes		40
3.1	Matériaux	40
3.2	Méthodologie	40
Chapitre 4 - Article Scientifique 1		43
4.1	Avant-propos	43
4.2	Résumé	44
4.3	Abstract	44
4.4	Introduction	45
4.5	Experimental	47
4.5.1	Materials and Methods	47
4.5.2	Preparation of CS-PEO solution	47
4.5.3	Nanofibrous mat preparation	48
4.5.4	Characterization of CS-PEO nonwoven mats	49
4.5.5	Batch adsorption experiments	49
4.5.6	Kinetic analysis	49
4.5.7	Equilibrium isotherms	50
4.5.8	Thermodynamic analysis	52
4.5.9	Reusability study	52
4.6	Results and discussions	53
4.6.1	Preparation of CS-PEO nonwoven nanofibrous mats	53
4.6.2	Characterization of CS-PEO nonwoven nanofibrous mats	55

4.6.3	Copper adsorption kinetics	57
4.6.4	Adsorption isotherms and thermodynamic parameters	59
4.6.5	Desorption studies	61
4.6.6	Reusability potential of the nanofibrous mats	64
4.7	Conclusions.....	65
4.8	Acknowledgments	66
4.9	References.....	66
Chapitre 5 - Article Scientifique 2		74
5.1	Avant propos.....	74
5.2	Résumé.....	75
5.3	Abstract.....	76
5.4	Introduction.....	77
5.5	Experimental	82
5.5.1	Materials	82
5.5.2	Bio-based composite fabrication	82
5.5.3	Stabilization of CS-PEO/TOC nanofibrous mats	84
5.5.4	Characterization.....	84
5.5.4.1	Microscopy and spectrometry	85
5.5.4.2	Mechanical properties	85
5.5.4.3	Pore size and water flux	86
5.5.5	Batch adsorption of copper ions	86
5.6	Results and discussion	87
5.6.1	Morphology study of sorbent materials.....	87
5.6.2	Stabilisation of CS-PEO/TOC bio-based composite in aqueous solutions.....	89
5.6.3	Molecular analysis by FTIR spectroscopy	91
5.6.4	Mechanical properties of sorbent materials.....	92
5.6.5	Pore size and water flux.....	96
5.6.6	Copper ions adsorption.....	98
5.7	Conclusions.....	102
5.8	References.....	102
Chapitre 6 - Article Scientifique 3		113

6.1	Avant-propos	113
6.2	Résumé.....	114
6.3	Abstract.....	114
6.4	Introduction.....	115
6.5	Materials and methods.....	118
6.5.1	Materials	118
6.5.2	Preparation and stabilization of the bio-based composites.....	119
6.5.3	Antibacterial performance	120
6.5.4	Inhibition zone test (Disk diffusion method).....	120
6.5.5	Microfiltration assays and water flux	121
6.5.6	Pore size.....	122
6.5.7	Biofouling tests.....	122
6.5.8	Surface wetting properties	123
6.6	Results and discussion	124
6.6.1	Inhibition activity.....	124
6.6.2	Microfiltration performance	127
6.6.3	Reusability potential of the bio-based substrates	131
6.6.4	Hydrophilic/hydrophobic nature of the bio-based substrates	133
6.6.5	Antibiofilm performance	135
6.7	Conclusions.....	141
6.8	Acknowledgments	142
6.9	References.....	142
Chapitre 7 - Conclusions.....		152
Conclusions générales		152
Contributions au domaine.....		155
Travaux futurs.....		155
Chapitre 8 - Bibliographie.....		157

Liste des Figures

Figure 1.1	Demande d'eau dans le monde [1,6]	2
Figure 1.2	Approche envisagée pour la recirculation des effluents	3
Figure 2.1	Plusieurs méthodes pour l'enlèvement des métaux lourds en solutions aqueuses [42]	12
Figure 2.2	Termes de base de l'adsorption [60]	15
Figure 2.3	Structure de la chitine et du chitosane [107].....	25
Figure 2.4	Modèles de coordination du complexe Cu(II)-Chitosane : (a) Modèle pendant et (b) Modèle de fixation par pontage [112]	27
Figure 2.5	Mécanismes antimicrobiens possibles du chitosane [124]	29
Figure 2.6	Oxydation sélective d'hydroxyle primaire C-6 de la cellulose en groupes carboxylate par oxydation TEMPO/NaClO/NaClO/NaClO ₂ dans l'eau à pH 4.8-6.8 [137].....	33
Figure 2.7	Représentation schématique du système d'électrofilage utilisé dans ce travail	35
Figure 3.1	Schéma récapitulatif de la méthodologie adoptée dans cette thèse	41
Figure 4.1	Schematic diagram of the electrospinning set-up	48
Figure 4.2	Polymeric solution electrodeposited over an aluminum foil with three different morphological possibilities having the same appearance at naked eye	55
Figure 4.3	Effect of Electrospaying (a) and Electrospinning at the beginning of the process (b) and at the end (c), using the wire-frame collector	55
Figure 4.4	a Scanning electron micrograph and b diameter distribution of native CS/PEO electrospun nanofibers (4:3 ratio blends)	56
Figure 4.5	SEM image of collapsed nanofibers after washing with Na ₂ CO ₃	56
Figure 4.6	A typical energy dispersive a spectrum of Cu (II) ions loaded with CS-PEO; b mapping image showing the distribution of copper signals on the surface.....	57
Figure 4.7	a Pseudo-first and Pseudo-second order and b Intraparticle diffusion kinetic models for adsorption of copper ions onto the CS/PEO electrospun mat at room temperature	57
Figure 4.8	Non-linear fitting of experimental data by a Langmuir, b Freundlich, and c D-R isotherm models at 25 °C, 45 °C and 60 °C.....	59
Figure 4.9	Weight losses of the nanofibrous mats and desorption performances of various eluents	63

Figure 4.10	Effect of pH on Cu (II) desorption efficiency and weight loss of the CS-PEO mat.....	63
Figure 4.11	Reusability performance of regenerated CS-PEO nanofibrous mats at optimized conditions	65
Figure 5.1	Experimental set-up of electrospinning for the preparation of the CS-PEO/TOC bio-based composite.....	83
Figure 5.2	SEM micrographs showing morphology of the fibrous materials; a CS-PEO, b TOC, c 3CS-PEO/TOC bio-based composite (surface)	88
Figure 5.3	Morphology of the 3CS-PEO/TOC bio-based composite (cross section); a horizontal view, b vertical view of the three layers, c vertical view with zoom on one side of the material	89
Figure 5.4	Photograph of the CS-PEO/TOC bio-based composite at different pH values	90
Figure 5.5	Morphology of the 3CS-PEO/TOC bio-based composite after neutralization treatment with NaHCO ₃ at a x 1500 and b x 2500 magnifications.....	91
Figure 5.6	FTIR Spectra of a CS-PEO b TOC and c CS-PEO/TOC bio-based composite	91
Figure 5.7	Stress-Strain curves for CS-PEO, TOC and xCS-PEO/TOC	95
Figure 5.8	Effect of contact time on the adsorption of copper ions onto the five different biocomposites	99
Figure 5.9	Pseudo-first order and Pseudo-second order model of copper ions adsorption onto the xCS-PEO/TOC biocomposite	100
Figure 6.1	Schematic diagram of the manufacturing process and appearance of all specimens studied.....	120
Figure 6.2	Photographs of the agar disk diffusion assay of all bio-based composites against a) <i>Escherichia coli</i> and b) <i>Bacillus subtilis</i> bacteria. Bottom left and right zones represent positive (NaOCl) and negative control (H ₂ O) respectively	126
Figure 6.3	Scanning electron micrograph of a) <i>Escherichia coli</i> and b) <i>Bacillus subtilis</i> , after 18 h of incubation	129
Figure 6.4	Microfiltration efficiency for the removal of a) <i>E. coli</i> and b) <i>B. subtilis</i> . Permeability of all bio-based composites during the first three microfiltration cycles for c) <i>E. coli</i> and d) <i>B. subtilis</i>	132
Figure 6.5	Contact angle over five seconds a) and comparison with permeability b) of all bio-based composites	134
Figure 6.6	SEM and CLSM images of a) CS-PEO HT, b) CS-PEO CT, c) TOC, d) CS-PEO/TOC HT, e) CS-PEO/TOC CT, and f) CS-PEO/TOC Cu ²⁺ after being in contact with <i>E. coli</i> cells.....	137

- Figure 6.7 SEM and CLSM images of a) CS-PEO HT, b) CS-PEO CT, c) TOC, d) CS-PEO/TOC HT, e) CS-PEO/TOC CT, and f) CS-PEO/TOC Cu^{2+} after being in contact with *B. subtilis* cells 138
- Figure 6.8 Biofilm formation areas from a) *E. coli* and b) *B. subtilis* cultures 139

Liste des Tableaux

Tableau 1.1	Quantité moyenne d'eau, exprimée en litres nécessaires pour fabriquer un kilogramme de produit	3
Tableau 1.2	Les principales industries polluantes et la nature de ses polluants [1].....	6
Tableau 2.1	Concentrations maximales des diverses métaux lourds dans l'eau potable et ses effets potentiels sur la santé	11
Tableau 2.2	Comparaison des avantages et inconvénients des principales technologies d'élimination des métaux lourds [33,41,43,49].....	14
Tableau 2.3	Équations linéaires et non linéaires des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre [33,74].....	17
Tableau 2.4	Modèles d'isothermes d'adsorption	18
Tableau 2.5.	Comparaison des avantages et inconvénients des différents adsorbants des métaux lourds [20,41,85,87,88].....	21
Tableau 2.6	Différents paramètres et leur influence sur le procédé d'électrofilage [121,149]	36
Tableau 2.7	Biomatériaux existantes de chitosane-cellulose par électrofilage	39
Table 4.1	Desorption trials with various eluents and conditions.....	53
Table 4.2	Experimental conditions used to prepare mixture ratios of EDTA-NaOH to achieve targeted pH.....	53
Table 4.3	Summary of kinetic models' parameters for the adsorption of copper ions onto CS/PEO nanofibrous mats.....	58
Table 4.4	The three isotherms model parameters for metal adsorption onto CS-PEO adsorbent	59
Table 4.5	Parameters acquired from the adsorption data thermodynamic analysis.....	61
Table 4.6	Surface composition (% Atm) of CS-PEO nanofibers determined by EDX	64
Table 5.1	Electrospun Chitosan/Cellulose composites and their applications	79
Table 5.2	CS-PEO/TOC mass ratio under different electrospinning time of CS-PEO nanofibers.....	84
Table 5.3	Effect of TOC on mechanical properties of the biocomposites.....	95
Table 5.4	Pore size and water permeability of all biocomposites.....	96
Table 5.5	Permeability and mechanical properties of various cellulose/chitosan composites.....	97

Table 5.6	Comparison of copper adsorption capacity for all type of material	99
Table 5.7	Summary of kinetic models parameters for the adsorption of copper ions onto the xCS-PEO/TOC biocomposite	101
Table 5.8	Maximum adsorption capacity of Cu^{2+} of various chitosan/cellulose adsorbents.....	101
Table 6.1	Bio-based specimens studied with their functional groups	119
Table 6.2	Inhibition zone diameters (mm) of specimens against Escherichia coli and Bacillus subtilis determined by the disk agar diffusion method	127
Table 6.3	Effect of maximum pore diameter of specimens on microfiltration efficiency	128
Table 6.4	Different chitosan and cellulose electrospun composites and their microfiltration efficiency against bacteria	130
Table 6.5	Bacterial colonization susceptibility and viability percentage in all bio-based composites studied	140

Liste des Équations

$\Delta G^\circ = -RT \ln k_L$	Équation 2.1.....	19
$\frac{\Delta G}{T} = \frac{\Delta H}{T} - \Delta S$	Équation 2.2.....	19
$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$	Equation 4.1.....	49
$q_t = q_e(1 + \exp^{-k_1 t})$	Equation 4.2.....	50
$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	Equation 4.3.....	50
$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$	Equation 4.4.....	50
$q_e = q_m k_L \frac{C_e}{1 + k_L C_e}$	Equation 4.5.....	51
$q_e = k_F C_e^{1/n}$	Equation 4.6.....	51
$q_e = q_{D-R} e^{(-\beta \varepsilon^2)}$	Equation 4.7.....	51
$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$	Equation 4.8.....	52
$\Delta G^0 = -RT \ln(K_c)$	Equation 4.9.....	52
$K_c = \frac{q_e}{C_e}$	Equation 4.10.....	52
$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{T}$	Equation 4.11.....	52
$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$	Equation 4.12.....	60
$J = \frac{v}{A \times t}$	Equation 5.1.....	86
$d = \frac{4\gamma \cos \theta}{P}$	Equation 5.2.....	86
$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V$	Equation 5.3.....	87
$q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t})$	Equation 5.4.....	87

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$$

Equation 5.5..... 87

Liste des Abréviations

ADN	Acide Désoxyribonucléique
ALPO	Aluminophosphate
ARNm	Acide Ribonucléique messagère
ASTM	Société Américaine pour les Essais des matériaux (American Society for Testing and Materials)
ATR	Totale atténué de réflexion (Attenuated total reflectance)
β	Coefficient d'activité lié à l'énergie libre d'adsorption
<i>B. subtilis</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
BNC	Nanocellulose bactérienne (Bacterial nanocellulose)
C_0	Concentration initiale
CFU	Unité formant colonie (Colony forming unit)
MCBL	Microscopie confocale à balayage laser (Confocal laser scanning microscopy, CLSM)
CRMR	Centre de Recherche sur les Matériaux Renouvelables
CRSNG	Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada
CS	Chitosane
CT	Traitement chimique (Chemical treatment)
DBPs	Sous-produits chimiques de désinfection (Disinfection byproducts)
DCM	Dichlorométhane
D-R	Isotherme de Dubinin-Radushkevich
ϵ	Potentiel de Polanyi
E	Énergie d'activation (Activation energy)
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
EDTA	Éthylène diamine tétra-acétique
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (Energy dispersive X-ray spectroscopy)
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HT	Traitement thermique (Heat treatment)
I2E3	Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse
K _c	Constante d'adsorption à l'équilibre
K _L	Constante de Langmuir
K _F	Constante de Freundlich
LB	Luria Bretani
FPM	Faible poids moléculaire (Low Molecular Weight, LMW)
LRV	Valeur de réduction log (Log Reduction Value)
MCC	Cellulose microcristalline (Microcrystalline cellulose)
MF	Microfiltration
MFC	Cellulose microfibrillée (Microfibrillated cellulose)
MRQ	Matériaux Renouvelables Québec
NCC	Cellulose nanocristalline (Nanocrystalline cellulose)
NF	Nanofiltration
NFC	Cellulose nanofibrillée (Nanofibrillated cellulose)

PEO	Oxyde de polyéthylène
PFO	Pseudo-Première-Ordre (Pseudo-First-Order)
PSO	Pseudo-Deuxième-Ordre (Pseudo-Second-Order)
PVA	Alcool polyvinylique (Polyvinyl Alcohol)
qe	Quantité adsorbé (mg/g) à l'équilibre
R	Constante universelle des gaz
R ²	Coefficient de corrélation
RMSE	Erreur quadratique moyenne (Root mean square error)
RO	Osmose inverse (Reverse Osmosis)
SEM	Microscopie électronique à balayage (Scanning electron microscopy)
T	Température absolue
TAPPI	Association technique de l'industrie de la pâte et du papier (Technical Association of the Pulp and Paper Industry)
TEMPO	2,2,6,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy
TFA	Acide trifluoroacétique (Trifluoroacetic acid)
TOC	Cellulose oxydée par TEMPO (TEMPO Oxidized cellulose)
UF	Ultrafiltration
UQTR	Université du Québec à Trois-Rivières
WHO	Organisation Mondiale de la Santé (World Health Organization)
ZOI	Zone d'inhibition (Inhibition Zone)
ΔG	Variation de l'énergie libre de Gibbs (kJ/mol)
ΔH	Variation d'enthalpie (kJ/mol)
ΔS	Variation d'entropie (kJ/K.mol)

Chapitre 1 - Introduction

1.1 Contexte

De la totalité de l'eau disponible sur terre, 97.5 % est salée et n'est donc pas utilisable en tant que telle comme source d'approvisionnement en eau potable. Du 2.5% d'eau douce restant, environ 1% est disponible pour la consommation humaine [1]. Par conséquent, les ressources en eau douce telles que l'eau souterraine, les rivières et les lacs ne sont pas suffisantes pour couvrir la consommation et la demande d'utilisation mondiale [2]. La pénurie d'eau pourrait se présenter sous la forme d'une pénurie physique, (la disponibilité en eau est limitée et les demandes trop importantes), ou sous la forme d'une pénurie économique (l'eau est disponible, mais il n'y a aucune infrastructure pour la distribuer en quantité et en qualité nécessaires) [1]. Ainsi, la demande mondiale croissante en eau a des impacts majeurs sur notre bien-être social et économique. Cependant, bien que la plupart des évaluations de l'eau mettent l'accent sur la quantité d'eau, la qualité de l'eau est également essentielle pour satisfaire les besoins humains et environnementaux fondamentaux. En effet, les Nations Unies constatent que « la qualité de l'eau est une préoccupation mondiale, car les risques de dégradation se traduisent directement en impacts sociaux et économiques » [3].

Les écosystèmes d'eau douce sont parmi les systèmes les plus altérés sur Terre, résultant d'un développement industriel rapide qui entraîne de plus en plus des polluants dans les milieux récepteurs [2,4]. Entre 2 et 5 millions de personnes, principalement des enfants, meurent chaque année à la suite de maladies évitables liées à la réduction de la qualité de l'eau potable, attribuable à la pollution provenant des eaux usées [5]. De 1987 à 2003, l'industrie a utilisé environ deux fois plus d'eau que les ménages dans le monde. En général, l'utilisation de l'eau industrielle en Europe et en Amérique du Nord a représenté la moitié de leur consommation totale d'eau. Ce chiffre peut être encore plus important car de nombreuses industries s'auto-provisionnent (ces volumes ne sont que partiellement mesurés et déclarés) ou tirent leur eau directement du réseau de distribution urbain [6].

Contrairement aux pays développés, l'utilisation de l'eau industrielle dans les pays en voie de développement représente seulement entre 4% et 12% de la consommation nationale d'eau [3,7] comme le montre la Figure 1.1. En revanche, dans ces pays, environ 90% des eaux usées sont rejetés dans les cours d'eau sans aucun traitement [5,8].

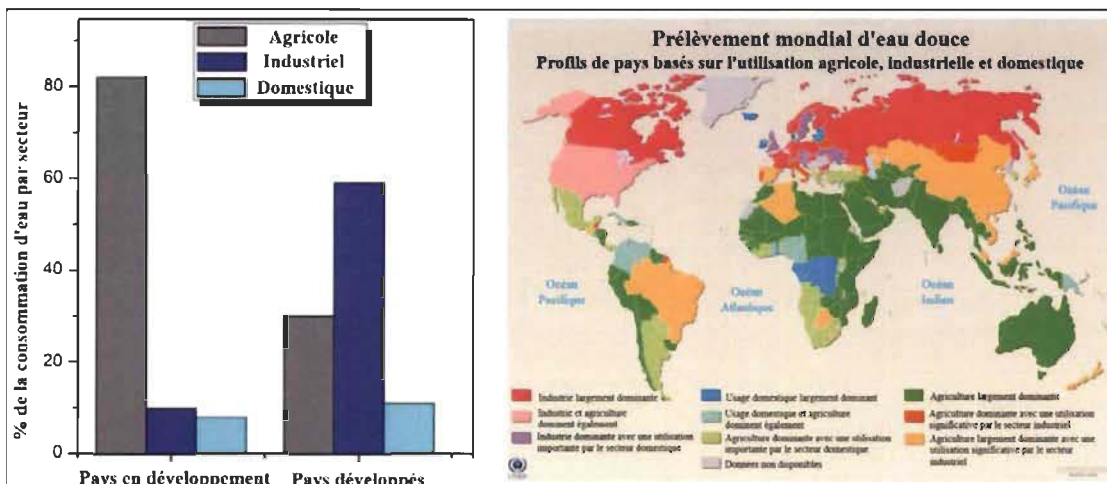


Figure 1.1 Demande d'eau dans le monde [1,6]

En résumé, les conditions de l'écosystème d'eau douce risquent de continuer à se détériorer, à moins que des décisions soient prises pour mieux gérer les ressources en eau douce, et ainsi faire face aux menaces actuelles [5]. Ainsi, l'optimisation de l'utilisation de l'eau par les industries est un axe d'amélioration très important, car elle peut réduire les prélèvements des sources d'eau locales. Cette action permettrait d'accroître la disponibilité de l'eau et un meilleur partage de la ressource auprès des différents utilisateurs. De plus, la recirculation de l'eau de procédé permettra d'abaisser le volume de rejet d'eaux usées, ainsi que leur charge polluante [4,7].

1.2 Problématique

Chaque année, la disponibilité des eaux de surface et des eaux souterraines diminue en raison de la forte consommation industrielle [4]. Les industries doivent donc chercher d'autres sources d'approvisionnement en eau. La demande dépend d'abord de la composition du secteur industriel, des procédés utilisés et du degré de recyclage en place dans chaque secteur. Différentes industries exigent des quantités et une qualité d'eau différentes (Tableau 1.1) [9–12].

Tableau 1.1 Quantité moyenne d'eau, exprimée en litres nécessaires pour fabriquer un kilogramme de produit

Produit	Quantité d'eau (L)
Papier	De 350 à 3 000
Cires	~15 150
Rayonne	~10 000
Fruits	~1 100
Acier	~11

Selon le Tableau 1.1, les industries des pâtes et papiers, des cires et de la production de fils/fibres synthétiques sont celles qui utilisent le plus d'eau pour fabriquer leurs produits. En fait, la plupart des industries à forte consommation d'eau sont en réalité celles qui contribuent le plus à la production d'eaux usées industrielles [1].

Si la qualité réelle de l'eau nécessaire pour les processus internes était étudiée, l'eau pourrait être réutilisée dans les industries chaque fois que cela serait possible. Pour avoir une meilleure idée, la Figure 1.2 montre une représentation schématique de la recirculation partielle des effluents de sortie d'une usine.

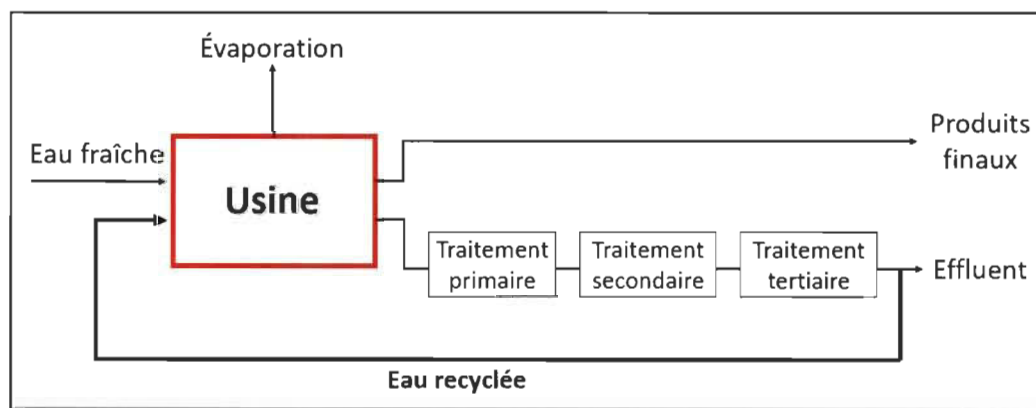


Figure 1.2 Approche envisagée pour la recirculation des effluents

Cette approche indique que des réductions d'utilisation d'eau fraîche peuvent être réalisées dans l'industrie grâce à une combinaison de changements de comportement, de modifications et/ou de remplacement d'équipements pour réduire la consommation globale d'eau et l'augmentation de la réutilisation interne. Ainsi, la réduction de la consommation industrielle d'eau est un des moyens de remédier à la crise mondiale de l'eau [7].

Cependant, les industries n'ont pas nécessairement la possibilité et la volonté de réutiliser leurs eaux usées. En effet, après chaque cycle de recirculation, les contaminants ont tendance à s'accumuler rapidement dans la phase liquide. Cette accumulation de contaminants peut modifier les caractéristiques et la qualité des produits finaux et/ou avoir une influence néfaste sur les opérations des équipements, ce qui résulte en une perte d'efficacité et une baisse de la rentabilité de l'usine [1,13]. Tout cela indique qu'il est nécessaire de réduire la génération d'eaux usées, mais aussi la concentration en polluants de ces dernières. C'est dans ce contexte que le développement et l'application de nouvelles méthodologies et technologies de traitement des eaux usées deviennent nécessaires.

Les eaux usées nécessitent inévitablement le recours à un traitement avancé (traitement tertiaire) avant leur recirculation dans les divers procédés de l'usine [14].

Les étapes suivantes décrivent les processus impliqués dans le fonctionnement d'une unité de traitement des eaux usées [15–17]:

- Un traitement primaire (p.ex., criblage, mélange, floculation, sédimentation, flottation et filtration),
- Un traitement secondaire (p. ex., procédés aérobies, anaérobies, anoxiques et facultatifs),
- Un traitement tertiaire / traitement avancé (p. ex., adsorption, échange d'ions, ajustement membranaire, désinfection et oxydation à l'aide de produits chimiques).

Comme indiqué précédemment, pour un recyclage et une réutilisation satisfaisante de l'eau, des traitements tertiaires sont généralement indispensables [1]. Cependant, ce traitement n'est pas couramment utilisé par les industries car les procédés actuels génèrent plusieurs déchets, nécessitent une forte consommation d'énergie et/ou sont très coûteux [17]. À titre d'exemple, le charbon actif, qui est généralement utilisé pour le processus d'adsorption, coûte environ 20-22 US \$ /kg [18]. Cela conduit à la recherche de nouvelles technologies à la fois économiques et respectueuses de l'environnement, justifiant ainsi la réalisation de cette thèse.

1.3 Approche et justification du projet

Afin de choisir la technologie la plus adaptée pour traiter les eaux usées industrielles, il est essentiel de connaître les polluants qui y sont présents. Le Tableau 1.2 montre les industries les plus polluantes et les polluants respectifs trouvés dans leurs eaux usées.

On constate que les métaux lourds se retrouvent dans les rejets de la quasi-totalité des secteurs industriels concernés. Bien que plusieurs métaux lourds agissent comme micronutriments pour les plantes, animaux et êtres humains, ils peuvent aussi être très nocifs à des concentrations élevées [19]. À titre d'exemple, une concentration élevée de zinc provoque des irritations, des crampes d'estomac, des troubles pulmonaires. Sa concentration ne devrait pas dépasser 2 mg/L dans les eaux usées. De même, le plomb a une toxicité qui provoque l'anémie, des maladies gastro-intestinales et élève la pression sanguine même à faible concentration. Le cuivre est présent sous deux formes, monovalente et divalente : le cuivre divalent est nocif lorsqu'il est inhalé en grande quantité et provoque des maux de tête, des vomissements, des nausées, une insuffisance hépatique et rénale, des problèmes respiratoires et des douleurs abdominales [20].

C'est pourquoi, la recherche de nouveaux matériaux permettant d'éliminer ces métaux dans l'eau a augmenté de manière exponentielle ces dernières années [21–23]. Diverses méthodes, tant physiques que chimiques, ont été mises au point pour éliminer ces contaminants. Toutefois, ces méthodes présentent plusieurs défauts qui nuisent à la performance du processus. Ce point sera abordé plus précisément dans le prochain chapitre de cette thèse.

En outre, il est primordial de prendre en considération les propriétés d'anti-bio encrassement lors du choix d'un matériau, le bio encrassement pouvant réduire sa durée de vie et accentuer le risque de dissémination des agents pathogènes [24]. Ceci entraînerait une perte d'efficacité d'adsorption des contaminants, ainsi qu'une perte économique pour l'industrie.

Ces dernières années, le développement de matériaux possédant à la fois une grande capacité à retenir les métaux lourds dans l'eau et des propriétés d'anti-bio encrassement,

s'est intensifié. En effet, le Tableau 1.2 démontre également que dans plusieurs secteurs industriels, les micro-organismes et les métaux lourds sont tous les deux présents. Pour résoudre ce problème, une désactivation de ces microorganismes est nécessaire.

Tableau 1.2 Les principales industries polluantes et la nature de ses polluants [1]

Industrie	Polluants
Cimenteries	Particules de poussière, alcalins, métaux lourds , oxydes de soufre, oxydes d'azote, déchets de sols, sous-produits de gypse et cendres.
Sucre	Déchets de lavage au sol, jus de canne à sucre et mélasse.
Centrales thermiques	Cendres, métaux lourds , charbon, huile et solides en suspension.
Distilleries	Glucose, polysaccharides, éthanol, glycérol, acides aminés, protéines, caramels, sels, matière organique et sulfates.
Engrais	Solides en suspension, ammoniac, nitrate, phosphore, fluorure, métaux lourds et matière organique .
Pétrole / produits pétrochimiques	Huiles, acides, boues de carbonate de soude, boues de plomb , hydrocarbures, argile filtrante, éthylène glycol et 1,4-dioxane.
Industrie minière	Métaux lourds , sulfates, chlore, gypse, cyanure, carbonates et soufre.
Fer et acier intégrés	Ammoniaque, cyanure, benzène, naphtalène, anthracène, phénol, crésol et métaux lourds .
Pâte et papier	Hydroxyde de sodium, carbonate de sodium, sulfure de sodium, bisulfure, chlore élémentaire, dioxyde de chlore, oxyde de calcium, HCl, halogénures organiques, chaux, métaux lourds et matière organique .
Tanneries	Matière organique, métaux lourds , azote ammoniacal, acides, sels, sulfures, solides en suspension, colorants, graisses et huiles.
Médicaments	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), trioxyde d'arsenic, chlorambucile, cyclophosphamide, nicotine, daunomycine, nitroglycérine, mallphalene, physostigmine, mitomycine C, salicylate de physostigmine, streptozotine, warfarine, uracile, solvants halogénés et non halogénés, produits chimiques organiques, boues et goudrons, métaux lourds et restes des essais des animaux .
Teinture et textiles	Sels, acides, métaux lourds , pesticides organochlorés, pigments, colorants et HAP.
Pesticides	Halométhanés, cyanures, halogénures, métaux lourds , éthane chloré, phtalates et HAP.

De plus, les agents pathogènes bactériens présents dans l'eau constituent l'une des plus grandes menaces pour la santé publique et entraînent l'apparition de maladies telles que la gastro-entérite, le choléra, la giardase, la cryptosporidiose, etc [25]. La bactérie *Escherichia coli* est une des plus fréquemment impliquées dans ces épidémies. Pourtant, elle est généralement utilisée comme norme de qualité pour la réutilisation de l'eau [26].

Il existe plusieurs désinfectants comme le chlore et l'ozone pour désactiver les agents pathogènes présents dans l'eau. Toutefois, ces méthodes traditionnelles de désinfection de l'eau présentent des inconvénients, notamment le coût élevé et la réactivité avec divers composants de l'eau qui génèrent des sous-produits pouvant s'avérer cancérigènes [25,27,28].

Il existe donc un besoin urgent de nouvelles méthodes d'élimination des bactéries dans les réserves d'eau. Ces méthodes doivent répondre aux exigences d'une activité antibactérienne efficace sans générer de sous-produits toxiques pendant et après leur application.

Dans ce contexte, nous proposons d'utiliser les deux biopolymères les plus abondants au monde, soit la cellulose et le chitosane [29,30], pour fabriquer un adsorbant écoresponsable. La performance environnementale de ce biomatériau sera étudiée lors d'essais d'adsorption de métaux et de désactivation et filtration des bactéries dans l'eau.

Le choix de ces deux composants est basé sur les excellentes propriétés mécaniques de la cellulose et sur les propriétés antibactériennes et d'adsorption des ions métalliques du chitosane [30,31]. De plus, ces deux composés sont abondants, biodégradables, non toxiques et peuvent être prélevés à partir des résidus industriels, tels que les résidus forestiers (cellulose) et les résidus halieutiques (chitosane) [29–31]. La technologie choisie pour fabriquer ce module est l'électrofilage, car elle permet d'obtenir un matériau adsorbant ayant une surface spécifique élevée et un grand nombre de sites actifs. De plus, cette technique offre plusieurs avantages tels que le contrôle de la morphologie, de la porosité et de la composition à l'aide d'un équipement simple et économique [32].

1.4 Objectifs

L'objectif principal de ce travail consiste à fabriquer un module composite d'adsorption des métaux et de filtration/désactivation des bactéries tout en revalorisant des résidus de l'industrie forestière et de l'industrie de la pêche. Ce module pourrait être implanter dans la dernière partie du traitement des eaux usées industrielles, soit le traitement tertiaire. Ainsi, l'eau traitée pourrait être partiellement recyclé, ce qui permettra de réduire la demande en eau fraîche des usines, réduire la concentration des contaminants dans les effluents, récupérer et revaloriser des produits à haute valeur afin de les réutiliser (chitosane, cellulose, métaux lourds), et finalement contribuer à sécuriser l'approvisionnement en eau pour les besoins futurs.

Ainsi, les objectifs spécifiques de cette thèse consistent à :

1. Développer un biocomposite hybride de type « sandwich » à partir de polysaccharides naturels dont le chitosane et la cellulose à partir de la technique d'électrofilage.
2. Caractériser le biocomposite hybride afin de connaître et comparer leurs différentes propriétés (morphologie, porosité et propriétés mécaniques et de surface).
3. Évaluer les performances d'adsorption des ions de cuivre en solutions aqueuses à l'aide d'une technique d'adsorption en cuvée (batch).
4. Évaluer les performances de filtration et d'anti-bio encrassement envers des bactéries Gram-positive (*Bacillus subtilis*) et Gram-négative (*Escherichia coli*).
5. Effectuer une étude de régénération du biomatériau.

La présente thèse repose sur trois articles scientifiques (deux publiés et un soumis) et elle est divisée en huit chapitres. Le premier chapitre aborde le contexte général, la problématique, l'approche et les objectifs auxquelles s'adressent ce sujet de recherche. Le deuxième chapitre est consacré à la revue de littérature. Il évoque les différentes technologies actuelles utilisés pour l'adsorption des métaux lourds et pour la filtration et désactivation des bactéries dans l'eau. Il présente également les aspects théoriques de l'adsorption (mécanismes, modélisation de la cinétique et aspect énergétique), les

propriétés antibactériennes et la méthode de production des nanofibres par électrofilage. Dans ce chapitre sont aussi détaillées les différentes caractéristiques et propriétés du chitosane et de la cellulose, qui sont les deux principaux matériaux utilisés dans ce travail. Le plan expérimental et la démarche méthodologique adoptés ainsi que les différents produits utilisés seront présentés au troisième chapitre. Les principales réalisations et résultats obtenus durant la thèse seront présentés aux chapitres 4, 5 et 6 sous la forme de trois articles scientifiques. Les conclusions générales sont présentées au chapitre 7 et les références bibliographiques au chapitre 8.

Chapitre 2 - Revue de littérature

2.1 Contamination de l'eau par des métaux lourds

2.1.1 Généralités

Lors de l'élaboration de critères de protection de la vie aquatique, il faudrait idéalement disposer d'informations complètes sur le devenir des polluants dans les organismes et sur leurs relations exposition-effet. À titre d'exemple, au Canada, les critères de protection de la vie aquatique sont fondés sur la plus faible concentration d'une substance qui affecte les organismes testés (concentration minimale avec effet observable). Différentes espèces de poissons, d'invertébrés et de plantes résidant en Amérique du Nord sont utilisées pour les tests [28]. D'autres informations sont également utilisées, notamment les propriétés organoleptiques (par exemple, l'altération du poisson) de la substance, sa mobilité et sa distribution dans différents milieux environnementaux et son comportement de biodégradation (persistance) [28].

La pollution des eaux par les métaux lourds constitue l'un des problèmes environnementaux les plus importants et l'un des plus difficiles à résoudre [33]. La nature toxique et récalcitrante ainsi que la biodégradation inexistante de ces métaux rendent urgente la nécessité de développer une solution pour les éliminer des effluents industriels. Leurs effets toxiques ont un impact direct sur les organismes vivants. Ils entrent dans la chaîne alimentaire principalement par les plantes et les poissons. Les plantes ont tendance à absorber les métaux lourds dissous dans l'eau, et ces métaux s'accumulent au niveau de leurs racines avant d'être transférés dans les parties comestibles comme les légumes et les fruits [30]. Le Tableau 2.1 montre les concentrations maximales de certains métaux lourds dans l'eau potable ainsi que leurs effets potentiels sur la santé [34]. Bien qu'il existe plusieurs métaux lourds très toxiques, le cuivre est l'un des plus étudiés comme analyte pour les matériaux adsorbants [35–37]. Cela s'explique par le fait que sa récupération est très intéressante du point de vue économique. Il est largement utilisé sous forme pure ou sous forme d'alliage, dans la production de conducteurs et de fils électriques, de tôles, de tuyaux et d'appareils sanitaires, de pièces de monnaie, d'ustensiles de cuisine et d'autres produits métalliques, ainsi que dans le secteur agricole et dans les fongicides. Parmi les

autres applications, mentionnons la production de produits de préservation du bois d'œuvre, la tannerie et les textiles [38]. Pourtant, il pourrait être réutilisé après sa récupération de l'eau résiduelle industrielle. De plus, il peut causer des effets sévères sur la santé des êtres humains et des animaux, dont, entre autres, le cancer du poumon, l'anémie et l'irritation intestinale [39,40].

Tableau 2.1 Concentrations maximales des diverses métaux lourds dans l'eau potable et ses effets potentiels sur la santé

Métal	Niveau maximal de contaminants (NMC) (mg/L)	Effets potentiels sur la santé
Arsenic	0	Lésions cutanées ou problèmes du système circulatoire, et risque accru de contracter un cancer.
Béryllium	0.004	Lésions intestinales
Cadmium	0.005	Domages aux reins
Chrome	0.1	Dermatite allergique
Cuivre	1.3	Exposition à court terme : troubles gastro-intestinaux Exposition à long terme : Lésions hépatiques ou rénales
Plomb	0	Enfants : Retards dans le développement physique ou mental Adultes : Problèmes rénaux et hypertension artérielle
Mercure	0.002	Lésion rénale
Thallium	0.0005	Perte de cheveux, changements dans le sang, problèmes de reins, d'intestins ou de foie.

NMC = Niveau d'un contaminant dans l'eau potable en dessous duquel il n'y a pas de risque connu ou attendu pour la santé.

2.1.2 Technique de traitement avancé adoptés

L'application de différentes méthodes physico-chimiques telles que l'échange d'ions, l'adsorption, la filtration membranaire, la coagulation et la floculation, la précipitation chimique et d'autres techniques a été rapportée pour l'élimination des métaux contenus dans les eaux usées [41] (Figure 2.1).

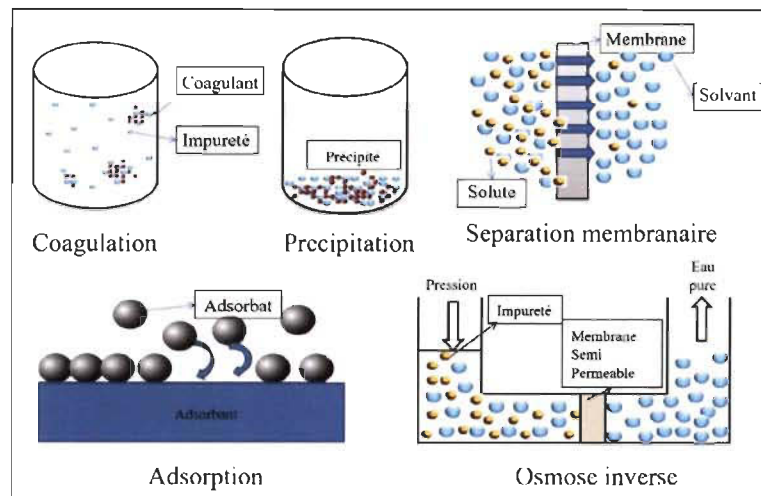


Figure 2.1 Plusieurs méthodes pour l'enlèvement des métaux lourds en solutions aqueuses [42]

Bien que ces processus soient largement applicables pour l'élimination des métaux toxiques des déchets aqueux, il y a encore des limites à respecter. Par exemple, quant à la précipitation chimique, la chaux et le calcaire sont les agents précipitants les plus couramment utilisés en raison de leur disponibilité et de leur faible coût dans la plupart des pays [43]. Cependant, cette technique n'est pas applicable lorsque le métal d'intérêt est très soluble et ne précipite pas en solution à n'importe quel pH, notamment pour le Cr(VI) [44]. En outre, la production de boues lors des précipitations chimiques engendre une autre problématique environnementale. Les boues générées sont dangereuses, nécessitant un stockage et un traitement spécifiques avant l'élimination [45].

L'avantage de la technique d'échange d'ions est mis à profit dans le traitement des eaux usées et ne génère de boues. Cependant, indépendamment de l'efficacité des résines échangeuses d'ions pour l'élimination des métaux lourds, le coût élevé limite le traitement aux eaux usées fortement concentrées. L'échange d'ions est une des technologies les plus chères, à plus de \$3 USD par tonne d'eaux usées contenant 100 ppm de métaux lourds [46]. De plus, comme les lixiviats contiennent de nombreux métaux, le risque de compétition des cations est élevé et pourrait s'avérer un obstacle pour permettre l'épuration complète et l'atteinte des normes en vigueur pour le rejet à l'égout [47]. Le traitement est donc généralement une étape de polissage après la précipitation [33,48].

La technique de la coagulation chimique fait appel à des coagulants chargés positivement qui réduisent la charge de particules négatives, leur permettant ainsi de former des groupes plus larges. Un flocculant anionique introduit dans le mélange réagit contre les groupes chargés positivement pour lier les particules en groupes plus grands. Une fois que les particules discrètes sont flocculées en particules plus grandes, elles peuvent être retirées ou séparées par filtration ou flottation [46,49].

La filtration membranaire consiste à utiliser une membrane pour séparer un liquide en deux flux distincts. Le pompage de ce liquide à la surface de la membrane crée une pression positive transmembranaire qui force tout composant plus petit que la porosité de la membrane à passer à travers, formant ainsi le perméat. Les composants plus grands que la taille des pores ne peuvent tout simplement pas passer et restent dans ce qu'on appelle le rétentat. La surface de la membrane est maintenue libre de toute obstruction par la force du flux de liquide se déplaçant parallèlement à la surface de la membrane [50]. Cette technique repose sur différentes techniques, telles que l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse, qui peuvent être utilisées pour éliminer les métaux lourds des eaux usées selon leur taille [49]. Cependant, la concentration d'ions métalliques dans le flux d'alimentation doit être relativement faible pour le bon fonctionnement d'un procédé de filtration membranaire. Les membranes utilisées dans le processus sont des matériaux très coûteux et leur durée de vie est relativement courte. Elles sont soumises à la détérioration en présence de microorganismes, au compactage, à l'entartrage et à la perte de productivité avec le temps. En tant que tel, ce système reste une option de traitement coûteuse et nécessite un haut niveau d'expertise technique pour fonctionner [33,51].

Finalement, toutes ces méthodes nécessitent plusieurs étapes et contraintes qui les rendent inappropriés au niveau industriel pour l'application ciblée. Pour cette raison, l'adsorption est généralement préférée pour l'enlèvement des métaux lourds. Elle présente plusieurs avantages, dont notamment la disponibilité de différents adsorbants, leur efficacité élevée, la manipulation facile, la réversibilité et la possibilité de mettre au point des adsorbants à faible coût [52–54]. De plus, l'adsorption est l'une des rares techniques qui permet d'éliminer les ions métalliques de l'eau en quantité infime [55,56]. Un résumé des avantages et des inconvénients de chaque technique est présenté au Tableau 2.2.

Tableau 2.2 Comparaison des avantages et inconvénients des principales technologies d'élimination des métaux lourds [33,41,43,49]

Technique	Avantages	Inconvénients
Précipitation chimique	<ul style="list-style-type: none"> • Traitement simple • Peu d'équipements requis • Procédé économique 	<ul style="list-style-type: none"> • Inadéquat quand le métal est très soluble • Génération de boues dangereuses. Elles nécessitent un stockage spécial et un traitement spécifique
Échange d'ions	<ul style="list-style-type: none"> • Pas de génération de boues • Efficacité élevée • Sélectivité des métaux • Récupération des métaux 	<ul style="list-style-type: none"> • Coût très élevé • Inadéquat à des concentrations élevées d'ions métalliques • Sensible aux solides en suspension • Inadéquat à niveaux d'acidité élevés des eaux usées
Coagulation et floculation	<ul style="list-style-type: none"> • Procédé économique • Efficacité élevée 	<ul style="list-style-type: none"> • Production des boues • Utilisation d'une grande quantité de produits chimiques • Inadéquat à niveaux d'acidité élevés des eaux usées
Filtration membranaire	<ul style="list-style-type: none"> • Faible production de déchets solides • Consommation minimale de produits chimiques 	<ul style="list-style-type: none"> • Inadéquat à des concentrations élevées d'ions métalliques • Coût élevé • Courte durée de vie
Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> • Efficacité élevée • Réversibilité • Possibilité de mettre au point des adsorbants à faible coût • Adéquat même à des concentrations faibles d'ions métalliques 	<ul style="list-style-type: none"> • Contrôle requis du pH de la solution • Coûts de régénération élevés

2.1.3 Procédé d'adsorption

L'adsorption est définie comme un phénomène rapide de séquestration et de séparation de l'adsorbat à partir d'une phase aqueuse/gazeuse jusqu'à une phase solide [57]. Au cours du processus d'adsorption, les molécules d'un gaz ou d'un liquide se fixent à la surface d'un solide; ces molécules forment un film ou une couche étroitement adhérente maintenue en place par différentes forces d'attraction [1,33] (Figure 2.2). Les trois forces définies sont les interactions physiques, chimiques et électrostatiques. L'adsorption physique résulte de l'action des forces de Van der Waals; l'adsorption chimique implique des interactions électroniques entre des sites de surface spécifiques et des molécules solubles

et finalement une interaction électrostatique est généralement réservée aux forces d'attraction de Coulomb entre les ions et les groupes fonctionnels chargés [33]. La contribution de la physisorption, de la chimisorption et de l'attraction électrostatique peut varier selon la nature de l'adsorbant (synthétique ou dérivé de la biomasse), la nature des molécules du substrat et des molécules de surface, la modification de la surface, la présence de groupes acides ou basiques sur les surfaces et le dopage des ions métalliques de fonctionnalité spécifiques sur les surfaces [58,59].

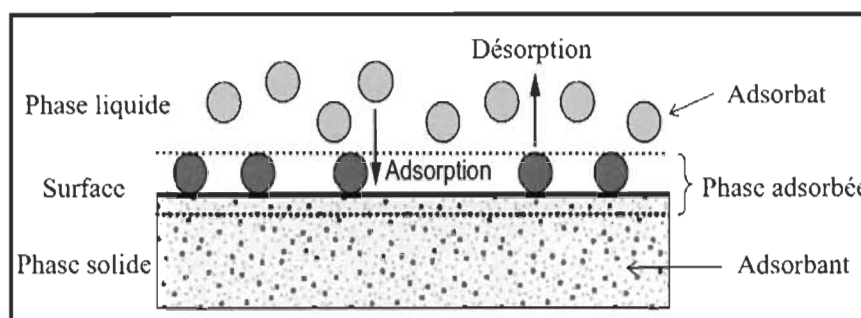


Figure 2.2 Termes de base de l'adsorption [60]

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont donc influencer ces phénomènes.

2.1.3.1 Modèles cinétiques

Puisque la cinétique du système détermine la vitesse de l'adsorption et les dimensions du réacteur, la prédiction du taux d'adsorption pour un système donné est l'un des facteurs les plus importants dans la conception d'un système d'adsorption [33]. En conséquence, les études de cinétique d'adsorption sont fondamentales pour la conception et l'optimisation des procédés pour l'élimination des métaux lourds des effluents industriels. Différents modèles ont été proposés pour décrire et comprendre les mécanismes d'adsorption des polluants. En règle générale, on utilise des modèles basés sur l'ordre de réaction apparent de l'adsorption (modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre) pour décrire la cinétique de l'adsorption sur les sorbants [61]. Le terme "pseudo" est associé à un modèle cinétique lorsque la concentration d'un réactif est essentiellement constante (c'est-

à-dire qu'il est alimenté en excès), de sorte qu'il semble n'avoir aucun effet sur la vitesse de réaction. Cependant, dans la cinétique de l'adsorption, ce modèle a été appelé "pseudo" puisque l'équation est basée sur la quantité adsorbée sur l'adsorbant au lieu de la concentration des réactifs dans le liquide [62].

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre assume que l'adsorption physique est l'étape limitante dans le processus d'adsorption étudié (adsorption à la surface externe de l'adsorbant par des liaisons physiques). La sorption des molécules de la phase liquide à la phase solide est considérée éventuellement comme un processus réversible où un équilibre s'établit entre ces deux phases. Autrement dit, tant que le système est loin de l'équilibre, la vitesse d'adsorption est relativement rapide. Ce modèle est basé sur l'approximation que le taux d'adsorption dépend du nombre de sites d'adsorption inoccupés [63]. D'après la littérature, les graphiques de l'équation du premier ordre ne conviennent que pour la première étape (20 à 30 minutes) de l'interaction et non pour toute la gamme des temps de contact [64,65]. En effet, tenant compte de sa forme logarithmique, la courbe $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) est linéaire seulement pour la phase initiale d'adsorption (de $t = 0$ à $t = t_e$) [66,67]. D'un autre côté, le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre défini par Ho et McKay, est dérivé de l'hypothèse que l'adsorption dépend du produit au carré de la différence entre le nombre de sites adsorbants d'équilibre disponibles sur un adsorbant et celui des sites occupés [68]. Ce modèle décrit le phénomène d'adsorption chimique (chimisorption) comme étant l'étape limitante du processus d'adsorption étudié [69]. Contrairement au modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-deuxième ordre est capable de représenter les données cinétiques expérimentales sur toute la durée d'adsorption [70–72]. Il permet de caractériser la cinétique d'adsorption en tenant compte à la fois de la fixation rapide des contaminants sur les sites les plus réactifs de l'adsorbant et de la fixation lente sur les sites à faible énergie [73].

Finalement, le modèle de diffusion intraparticulaire est également très utilisé pour décrire la cinétique d'une réaction d'adsorption. Ce modèle a été développé par Weber et Morris afin d'expliquer la diffusion intraparticulaire en corrélant la capacité d'adsorption à la diffusivité effective de l'adsorbat dans le matériau adsorbant [18].

Les équations et paramètres des trois modèles sont présentés au Tableau 2.3.

Tableau 2.3 Équations linéaires et non linéaires des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre [33,74]

Modèle	Équation Non-linéaire	Équation Linéaire	Paramètres
Pseudo-premier ordre	$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t$ $k_1 = -2.303 \times \text{pente}$ $q_e = \exp(\text{ord. origine})$	q_e : Quantité adsorbée (mg/g) à l'équilibre. q_t : Quantité adsorbée (mg/g) au moment t (min). k_1 : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier ordre (min^{-1}).
Pseudo-deuxième ordre	$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ $k_2 = \text{pente}^2 / \text{ord. à l'origine}$ $q_e = 1 / \text{pente}$	k_2 : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo deuxième ordre ($\text{g}/(\text{g min})$) ;
Diffusion intraparticulaire	N/A	$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$ $k_{id} = \text{pente}$ $C = \text{ordonnée à l'origine}$	k_{id} : Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ($\text{g}/(\text{g min}^{1/2})$). C : Épaisseur de la couche limite (mg/g).

2.1.3.2 Isothermes

Les propriétés thermiques d'adsorption et les données d'équilibre sont généralement appelées isothermes d'adsorption. Ils sont largement utilisés dans la détermination de la capacité d'adsorption maximale des adsorbants pour un adsorbat particulier, à une température donnée. Cette information est importante en tant qu'outil fondamental et pratique pour évaluer la performance des différents adsorbants et choisir celui qui convient le mieux à une application d'adsorption particulière [33,75]. L'évaluation d'un système de sorption solide-liquide est généralement basée sur deux types d'études : les expériences de sorption en cuvée (batch) et les expériences de sorption dynamique à flux continu. Les équations des modèles d'isothermes à l'équilibre qui sont utilisées pour décrire les données expérimentales d'adsorption en mode batch sont généralement celles décrites par

Langmuir, Freundlich et Dubinin-Raduskevich [61,76]. Les équations et les paramètres de ces trois modèles sont présentés au Tableau 2.4 [84].

Tableau 2.4 Modèles d'isothermes d'adsorption

Isotherme	Équation	Paramètres
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	q_m : Limite théorique de l'adsorption lorsque la surface monocouche est entièrement recouverte d'ions métalliques (mg/g). K_L : Constante de Langmuir (L/mg) liée à l'énergie d'adsorption.
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	K_F : Constante de Freundlich, qui prédit la quantité d'ions métalliques par gramme de composite à la concentration d'équilibre (mg/g). n : Une mesure de la nature et de la force du processus d'adsorption et de la distribution des sites actifs liés à l'hétérogénéité de surface ; plus sa valeur est grande, plus le système est hétérogène.
D-R	$q_e = q_{DR} \exp \left(-\beta \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right] \right)$	q_{DR} : Capacité maximale d'adsorption des ions métalliques (mg/g). β : Constante de D-R (mol ² /kJ ²).

Le modèle de Langmuir est basé sur l'hypothèse physique que la capacité d'adsorption maximale consiste en une adsorption monocouche, où il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées et l'énergie d'adsorption qui est distribuée de façon homogène sur toute la surface de couverture [77,78]. D'autre part, l'expression de Freundlich est une équation empirique basée sur la sorption d'une surface hétérogène et la quantité adsorbée augmente à l'infini avec l'augmentation de la concentration [77,79,80]. Bien que, dans la plupart des cas, les modèles de Langmuir et Freundlich soient capables de décrire de nombreux isothermes d'adsorption, ils n'intègrent pas les effets des facteurs environnementaux variables externes. Pourtant, il faut éviter de tirer des conclusions

seulement à partir de la bonne adéquation du modèle (R^2). À titre d'exemple, la validité du modèle de Langmuir est limitée à l'adsorption à basse pression et à haute température des gaz dans le régime supercritique [81]. Dans le cas du modèle de Freundlich, l'équation n'est valable que jusqu'à une certaine concentration, au-delà de laquelle elle devient non linéaire. De plus, la constante K change avec le changement de température [82].

Finalement, l'isotherme de sorption de D-R est plus générale que l'isotherme de Langmuir, car sa dérivation n'est pas basée sur des hypothèses idéales telles que l'équivalence des sites de sorption, l'absence d'entrave stérique entre les particules adsorbées et les particules entrantes et l'homogénéité de surface au niveau microscopique [77,83]. Ce modèle suppose que les caractéristiques des courbes de sorption sont liées à la porosité de l'adsorbant [76].

2.1.3.3 Thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques jouent un rôle important dans le processus d'adsorption. Ils déterminent les degrés de spontanéité et la faisabilité du processus en calculant les valeurs de l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0) et du changement d'entropie et d'enthalpie [76,77]. Le changement d'énergie libre de Gibbs de l'adsorption (ΔG^0) est déterminé par l'équation suivante :

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln k_L \quad \text{Équation 2.1}$$

Où R est la constante universelle des gaz (8,314 J/mol K⁻¹), T est la température absolue(K) et k_L est la constante d'équilibre d'adsorption.

Le changement d'enthalpie (ΔH) et le changement d'entropie de l'adsorption (ΔS) peuvent être obtenus respectivement à partir de la pente et de l'interception de la courbe de Van't Hoff exprimée comme suit [64]:

$$\frac{\Delta G}{T} = \frac{\Delta H}{T} - \Delta S \quad \text{Équation 2.2}$$

Où T est la température absolue (K).

Les valeurs négatives de ΔG indiquent que l'adsorption est un processus spontané et favorable, où aucun apport d'énergie provenant de l'extérieur du système n'est requis. Des valeurs négatives de ΔH indiquent la nature exothermique du processus d'adsorption, alors que des valeurs positives indiquent une nature endothermique. La valeur négative du ΔS indique que le caractère aléatoire diminue à l'interface solide-solution pendant l'adsorption, alors que la valeur positive du ΔS confirme le contraire [77,79].

2.1.4 Matériaux adsorbants actuels

Un certain nombre d'adsorbants commerciaux, hydrophiles et hydrophobes, sont disponibles, dont notamment les charbons actifs (poudre, granules, fibres de charbon actif), des zéolithes (A, X, Y, ZSM-5, ALPO (Aluminophosphate), silicate), des particules magnétiques (magnétite, dioxyde de manganèse), des oxydes inorganiques (silice, alumine) et des polymères [20,40]. Parmi ceux-ci, les charbons actifs sont les matériaux adsorbants les plus utilisés, dérivés d'une gamme de matières premières, disponibles sous diverses formes allant de la poudre aux nanofibres, et vendus comme matériaux adsorbants très coûteux (~ 6\$ USD par kg) [20,85,86]. Pourtant, il est devenu difficile pour les pays en voie de développement de faire face au coût et à la demande de charbon actif.

Un autre inconvénient de l'adsorption du charbon actif dans l'élimination des métaux lourds est son inefficacité pour des solutions à très faibles concentrations. De plus, le charbon actif a une grande affinité pour les molécules organiques. Ainsi, en présence de composés de poids moléculaire élevé, les pores internes dans les régions profondes du lit sont bloqués et non disponibles pour adsorber les contaminants. Cela conduit à une perte de poids et à une réduction de la capacité d'adsorption d'environ 10-15% après chaque processus de régénération [33,57]. Une comparaison des avantages et des inconvénients de chaque type d'adsorbant est présentée dans le Tableau 2.5. Il faut donc trouver des matériaux comparables au charbon actif en termes de capacité d'adsorption et qui soient peu coûteux et disponibles localement. Les polymères naturels tels que les polysaccharides et leurs dérivés ont été étudiés par de nombreux groupes de recherche comme adsorbants alternatifs (bio-adsorbants) pour remplacer les charbons actifs [30,57,89], car ils sont non toxiques, biodégradables et permettent la revalorisation des

déchets, favorisant ainsi une économie circulaire. Ce point sera abordé précisément dans la section 2.3 de cette thèse.

Tableau 2.5. Comparaison des avantages et inconvénients des différents adsorbants des métaux lourds [20,41,85,87,88]

Adsorbant	Avantages	Inconvénients
Zéolithes	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessité de remplacement très rare • Perte minimale de la capacité d'adsorption après régénération • Abondants 	<ul style="list-style-type: none"> • Le risque pour la santé humaine d'inhalation peut décourager leur utilisation
Particules magnétiques	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorption élevée • Réutilisation possible 	<ul style="list-style-type: none"> • Formation d'agrégats en raison de l'attraction dipolaire magnétique entre les particules. • Non biodégradable
Charbon actif	<ul style="list-style-type: none"> • Efficacité élevée • Disponible sous diverses morphologies 	<ul style="list-style-type: none"> • Obstruction des pores en présence de composés de poids moléculaire élevé • Coûts de régénération élevés • Perte de poids et réduction de la capacité d'adsorption après régénération
Bio-adsorbants	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorption élevée • Revalorisation de déchets • Économiques • Non-toxiques • Biodégradables • Abondants • Régénération et réutilisation possible 	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessitent de grandes quantités de biomasse et des produits chimiques supplémentaires pour maintenir un pH qui offre des conditions appropriées pour l'adsorption.

2.2 Contamination de l'eau par des bactéries

2.2.1 Généralités

En 2019, les Nations Unies [90] ont estimé une augmentation de la population mondiale de 2 milliards de personnes au cours des 30 prochaines années. Par conséquent, la disponibilité de sources d'eau potable et sa purification deviendra l'un des problèmes les plus cruciaux dans la planète.

Pour obtenir une eau de bonne qualité, il faut non seulement éliminer les contaminants chimiques, tels que les ions métalliques, mais aussi les contaminants biologiques tels que les bactéries ou les virus. Une eau salubre et facilement accessible est importante pour la santé publique, qu'elle soit utilisée pour boire, pour l'usage domestique ou pour les loisirs. De plus, l'amélioration de l'approvisionnement en eau et de l'assainissement peuvent stimuler la croissance économique des pays et contribuer grandement à la réduction des maladies chez les êtres humains [91]. En effet, l'infection bactérienne est l'une des plus grandes menaces pour la santé publique humaine [92]. Environ 829,000 personnes meurent chaque année de diarrhée en raison de l'insalubrité de l'eau potable. Pourtant, la diarrhée est en grande partie évitable, et le décès de 297,000 enfants pourrait être évité chaque année si l'eau était traitée [91].

2.2.2 Technologies de traitement actuels

Les systèmes de traitement conventionnels, tels que la sédimentation simple, les lagunes aérées et les boues activées, qui sont conçus en particulier pour l'élimination de la matière organique, ne sont pas en mesure d'éliminer les agents pathogènes afin de produire un effluent conforme à la directive de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) relative à la qualité bactérienne [28,93]. Pour cela, les méthodes actuelles de purification de l'eau des bactéries sont principalement basées sur des traitements chimiques de désinfection tels que l'application d'ozone, de sels d'ammonium et/ou de phosphonium quaternaires et la chloration [94].

Cependant, plusieurs sous-produits chimiques de désinfection (SDP) sont libérés dans l'eau pendant le traitement chimique. Les SPD sont le résultat de certaines réactions qui

ont lieu entre des substances organiques naturellement disponibles et les réactifs chimiques utilisés pour la désinfection [27,95]. Parmi les plus communs, on retrouve les trihalométhanes, oxyhalogénures, acides haloacétiques et les haloacétonitriles [93,94,96]. Bien que les risques sanitaires produits par ces SDP soient mineurs par rapport aux risques causés par les agents pathogènes, les premiers peuvent être hautement toxiques et voir même cancérigènes [95,97]. Par conséquent, le remplacement des produits de désinfection chimique par d'autres qui ne génèrent pas de tels sous-produits est de plus en plus recherché. Les biocomposites sous la forme de membranes poreuses sont des candidats idéaux pour remplacer les produits de désinfection actuels car, en plus d'être biodégradables, ils s'avèrent non-toxiques pour la santé humaine, ils sont facilement applicables et ne génèrent pas de SDP ni pendant, ni après leur application, et ils ne sont corrosifs pour aucun équipement [25].

2.2.3 Susceptibilité des matériaux au bio-encrassement

L'un des facteurs qui affectent le plus l'efficacité d'un matériau de filtration et/ou d'adsorption dans le traitement de l'eau est le bioencrassement (« biofouling » en anglais), à cause de l'adhésion des microorganismes, tels que les bactéries, à la surface du matériau. Même si 99.9 % des microorganismes sont éliminés, les 0.01 % de cellules restantes continueront à se multiplier au cours du temps et finiront par se fixer à la surface du matériau [98]. Cette fixation se produit lorsque les microorganismes passent d'un mode de vie planctonique (flottant librement) à un mode de vie sessile stationnaire, formant ainsi une bio-pellicule (« biofilm » en anglais) [99]. Les bio-pellicules sont des communautés complexes de cellules intégrées dans une matrice polymère extracellulaire composée de polysaccharides, de protéines et d'acides nucléiques, qui protègent les cellules des conditions défavorables. Une fois formées, elles sont très difficiles à éliminer. En fait, la formation de bio-pellicules est une stratégie avantageuse pour la survie et la croissance dans des environnements hostiles [24]. Elles continuent à se développer et à se diversifier en attirant davantage de microorganismes par le biais de « messages » chimiques. Le bio-encrassement entraîne donc une perte de perméabilité du matériau, une augmentation de la pression transmembranaire, une réduction de la durée de vie du matériau et un risque de dissémination de pathogènes [24,98,99].

Deux approches peuvent être suivies pour minimiser le bio-encrassement : une conception appropriée de la surface pour empêcher l'adhésion primaire, ou l'utilisation de stratégies de nettoyage incluant l'utilisation de biocides [99]. Des polymères naturels tels que le chitosane, possédant des propriétés antibactériennes, seraient des candidats écologiques, abondants et non-toxiques pour remplacer les matériaux actuels et contrôler le bio-encrassement dans les systèmes de traitement des eaux.

2.3 Application des biopolymères pour le traitement d'eau

Les études de recherche actuelles démontrent que les biopolymères ont un potentiel d'élimination exceptionnel des polluants des eaux usées, et se présentent comme une alternative plus rentable et écologique aux matériaux d'adsorption et de filtration existants [100,101]. Des nombreux biopolymères ont largement été étudiés pour l'enlèvement des contaminants dans l'eau : l'alginate, la cellulose, l'amidon, la chitine, le chitosane, le glycogène, entre autres [15]. La présence de nombreux groupes fonctionnels tels que les groupes carboxylate, hydroxyle, sulfate, phosphate et amine dans leur structure joue un rôle important dans l'adsorption des contaminants dans l'eau (métaux lourds, colorants, déchets pharmaceutiques, microorganismes, entre autres) [33]. De plus, la plupart d'entre eux sont abondants, économiques, biodégradables, non-toxiques et biocompatibles [15]. Parmi divers biopolymères à faible coût rapportés dans la littérature et leur capacité maximale d'adsorption, le chitosane s'est révélé être l'un des plus efficaces [101]. En outre, le chitosane présente des propriétés antimicrobiennes qui lui permettent de désactiver des microorganismes tels que les bactéries et les virus [102–104]. Le chitosane augmente donc considérablement l'efficacité des systèmes de filtration en présentant à la fois des propriétés d'anti-bioencrassement et une excellente capacité d'adsorption envers différents contaminants.

2.3.1 Le chitosane

La chitine, un polysaccharide linéaire composé du (1-4)-2-acétamido-2-désoxy- β -D unités de glucopyranose liées [105], est la deuxième forme prédominante de carbone polymérisé dans la nature [106]. Les déchets de l'industrie alimentaire, en particulier les résidus des produits halieutiques, sont une source appropriée et économique pour sa récupération à

partir des mollusques, crustacés, insectes, champignons, algues et organismes apparentés. Chaque année, environ 10 milliards de tonnes de chitine sont produits dans le monde [107]. Les cuticules de crabes et de crevettes sont les principales sources de ce biopolymère. Les crevettes constituent environ 45% de la matière totale transformée dans l'industrie des fruits de mer et se présente comme la source principale de chitosane. Dans le traitement de la crevette brute, environ 50 à 70 % de la matière est générée comme sous-produit résiduel après son traitement. Ce sous-produit contient des matériaux précieux tels que la chitine et les protéines qui peuvent être réutilisés [108].

Le chitosane est préparé par désacétylation et dépolymérisation de la chitine native (Figure 2.3) à partir d'une solution alcaline aqueuse à 40-50% à une température de 100-160°C. Par la suite, le traitement alcalin peut être répété pour obtenir une désacétylation complète [109]. Le degré de désacétylation est en effet un facteur important, car il contrôle la fraction des groupes amines libres qui seront disponibles pour les interactions avec des polluants comme les ions métalliques et les bactéries [110,111]. La Figure 2.3 présente la structure chimique de la chitine et du chitosane.

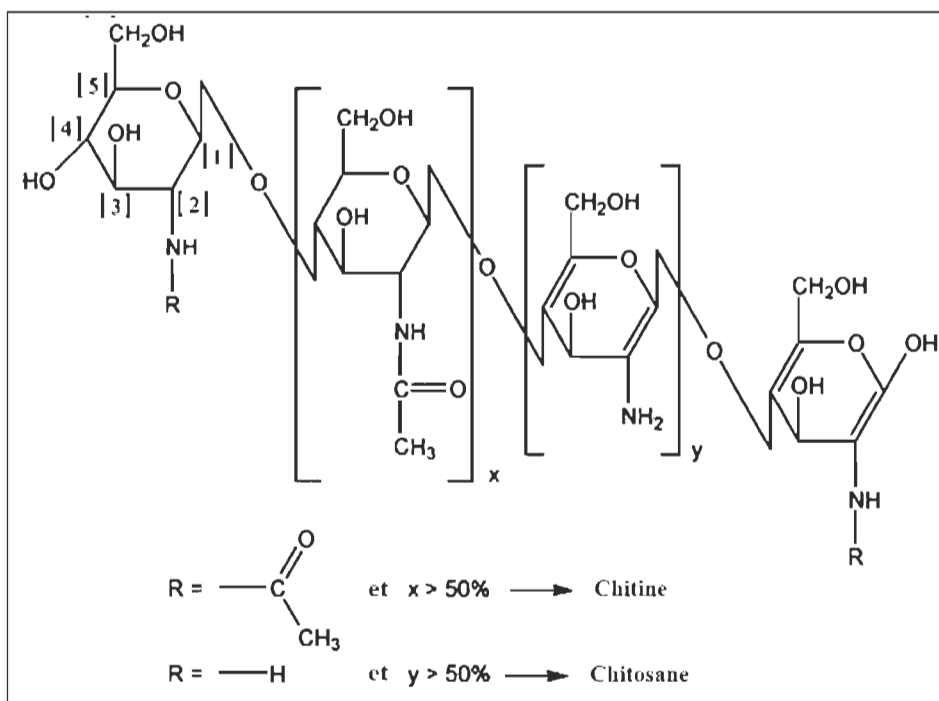


Figure 2.3 Structure de la chitine et du chitosane [107]

De nos jours, le chitosane est produit commercialement en Norvège, en Chine, en Inde, au Japon, en Pologne, aux États-Unis et en Australie [112]. Il possède plusieurs propriétés intéressantes par sa biocompatibilité, sa non-toxicité, sa biodégradabilité et sa bioactivité. Cependant, le chitosane pur présente certains inconvénients puisqu'il présente des propriétés mécaniques insatisfaisantes, une déformation après séchage et une solubilité dans des conditions acides [113]. Le chitosane peut être facilement modifié par des transformations chimiques ou physiques, en gels, membranes, nanofibres, perles, microparticules, nanoparticules, échafaudages, hydrogels et éponges [107,114]. Au cours des dernières années, la production des nanofibres de chitosane par électrofilage a été étudiée en profondeur par de nombreux chercheurs [77,89,115,116] par les avantages que propose cette méthode : de plus amples détails seront fournis dans les sections 2.4 et 2.5 de cette thèse.

2.3.1.1 Mécanismes d'adsorption des métaux lourds

Le chitosane possède des groupes fonctionnels amine et hydroxyle qui sont impliqués dans l'adsorption des métaux, à savoir un groupe amine en position C-2, un groupe hydroxyle primaire en position C-6 et un groupe hydroxyle secondaire en position C-3. Les atomes d'azote et d'oxygène ont une paire unique, ou des paires uniques, d'électrons qui peuvent lier un proton ou un ion métallique par le partage d'une paire d'électrons pour former un complexe. En raison de l'attraction plus forte de la paire unique d'électrons au noyau dans un atome d'oxygène que dans un atome d'azote, ce dernier aurait une plus grande tendance à partager sa paire unique d'électrons avec un ion métallique pour former un complexe métallique. Les groupes amines sont donc les principaux responsables de l'adsorption des cations métalliques par un mécanisme de chélation [55]. Ce mécanisme d'interaction du chitosane avec les cations métalliques a été examiné de manière détaillée dans des travaux expérimentaux et théoriques [117]. Deux modèles de coordination ont été proposés pour décrire les complexes chitosane-métal : Le modèle pendant et le modèle de fixation par pontage [31,118]. La Figure 2.4 présente ces deux modèles.

- Le *modèle pendant* a été proposé par Ogawa et Inukai 1987 [119]. Il est basé sur une étude radiographique des complexes de chitosane avec Cd(II), Zn(II) et Cu(II) dans lequel l'ion métallique est lié à un seul groupe amine de la chaîne chitosane

comme un pendant et des atomes d'oxygène pourraient être impliqués dans la coordination [120].

- Le modèle de fixation par pontage proposé par Schlick (1985) [121] suggère qu'un ion métallique est coordonné avec quatre atomes d'azote d'intra et inter chaînes de chitosane.

Plusieurs auteurs [119,122] considèrent le modèle pendant comme étant le plus probable pour décrire le complexe ion métallique—chitosane. Récemment, Gritsch et ses collaborateurs, 2018 [118] ont observé le mécanisme du modèle de fixation par pontage dans leurs études. En effet, ils ont établi que l'augmentation qualitative de l'intégrité des échantillons, évaluée conjointement avec la variation du pic FTIR de la liaison glycosidique (1100 cm^{-1}), suggère l'occurrence d'une réticulation coordonnée au cuivre entre différentes chaînes de chitosane et soutient l'exactitude du modèle de fixation par pontage, en particulier lorsque l'ion cuivre est le pont entre les groupes amine de deux chaînes de polysaccharides séparées. D'autre part, Rhazi et ses collaborateurs, 2012 [122] ont proposé que ces deux types de complexes pour le Cu(II)-chitosane dépendent du pH de la solution. À un pH compris entre 5.3 et 5.8 (modèle pendant), le complexe $[\text{Cu}(\text{-NH}_2)]^{2+}$, 2OH^- , H_2O est principalement formé alors qu'à $\text{pH} > 5.8$, le complexe $[\text{Cu}(\text{-NH}_2)_2]^{2+}$, 2OH^- est retrouvé (modèle de fixation par pontage) [123].

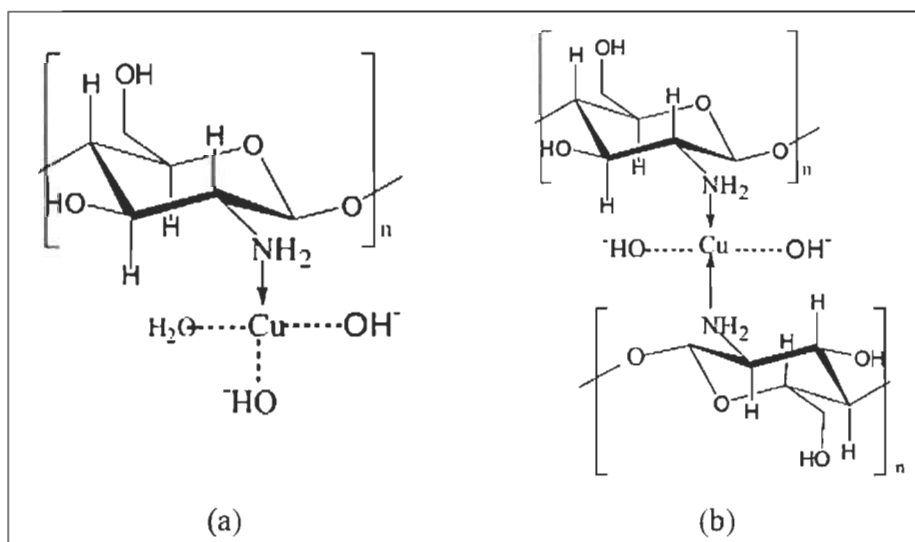


Figure 2.4 Modèles de coordination du complexe Cu(II)-Chitosane : (a) Modèle pendant et (b) Modèle de fixation par pontage [112]

2.3.1.2 Mécanismes de désactivation des bactéries

Les mécanismes d'action exacts qui déterminent l'activité antimicrobienne du chitosane ne sont pas entièrement compris à ce jour car plusieurs facteurs entrent en jeu, tels que le type de micro-organisme, le degré de polymérisation, le degré de désacétylation et le poids moléculaire, parmi d'autres [124]. Toutefois, divers modèles ont été proposés, dont quatre sont les plus raisonnables [124–126]:

- **Rupture de la paroi cellulaire** : Ce modèle assume que l'activité antibactérienne du chitosane est due à une interaction électrostatique entre la molécule chargée négativement à la surface de la cellule bactérienne et le groupe amine chargé positivement situé sur le chitosane, entraînant ainsi la perméabilisation de la membrane. Par conséquent, il y a des fuites des matériaux intracellulaires, ce qui entraîne la mort cellulaire.
- **Interaction avec l'ADN microbien** : Ce modèle stipule que le chitosane affecte l'expression de l'ADN en se liant à des acides nucléiques spécifiques des bactéries, inhibant ainsi l'expression des ARNm et des protéines. Ce mécanisme présume que les molécules de chitosane sont capables de traverser la paroi cellulaire bactérienne, composée de multicouches de muréine réticulée, et d'atteindre la membrane plasmique. Ce modèle a été observé dans le cas de chitosane de faible poids moléculaire.
- **Chélation des métaux** : Il est bien connu que le chitosane a de fortes propriétés de chélation envers des ions métalliques qui sont essentiels pour la croissance de la cellule microbienne. En effet, les composants de la paroi cellulaire des bactéries Gram-positives et Gram-négatives attirent les cations métalliques divalents qui sont bénéfiques à la cellule microbienne. Les groupes phosphates des acides téichoïques, contenus dans la couche de peptidoglycane des bactéries Gram-positives, attirent en particulier les cations Mg^{2+} et Ca^{2+} , qui contribuent à maintenir les fonctions enzymatiques et l'intégrité des membranes. Dans le cas des bactéries Gram-négatives, les lipopolysaccharides confèrent à la membrane cellulaire bactérienne une charge négative et ont également une forte affinité pour les cations divalents. Ainsi, ce modèle indique que le chitosane inhibe la croissance

des microbes par la chélation des métaux et des nutriments qui sont essentiels pour les cellules bactériennes.

- **Formation d'une pellicule dense de polymère à la surface de la cellule:** Le quatrième postulat se base sur la formation d'une pellicule dense de polymère à la surface des bactéries qui peut inhiber l'entrée des nutriments et agir comme une barrière à l'oxygène qui, à son tour, inhibe la croissance des microorganismes. Ce mécanisme a été principalement observé pour des chitosane à haut poids moléculaire. En raison du dépôt de chitosane, les parois cellulaires deviennent plus épaisses et recouvertes d'une couche supplémentaire de structures vésiculaires. L'épaisseur de la membrane externe empêche les nutriments de pénétrer dans la cellule ainsi que l'excrétion des produits métaboliques.

La Figure 2.5 présente les divers mécanismes antimicrobiens associés au chitosane.

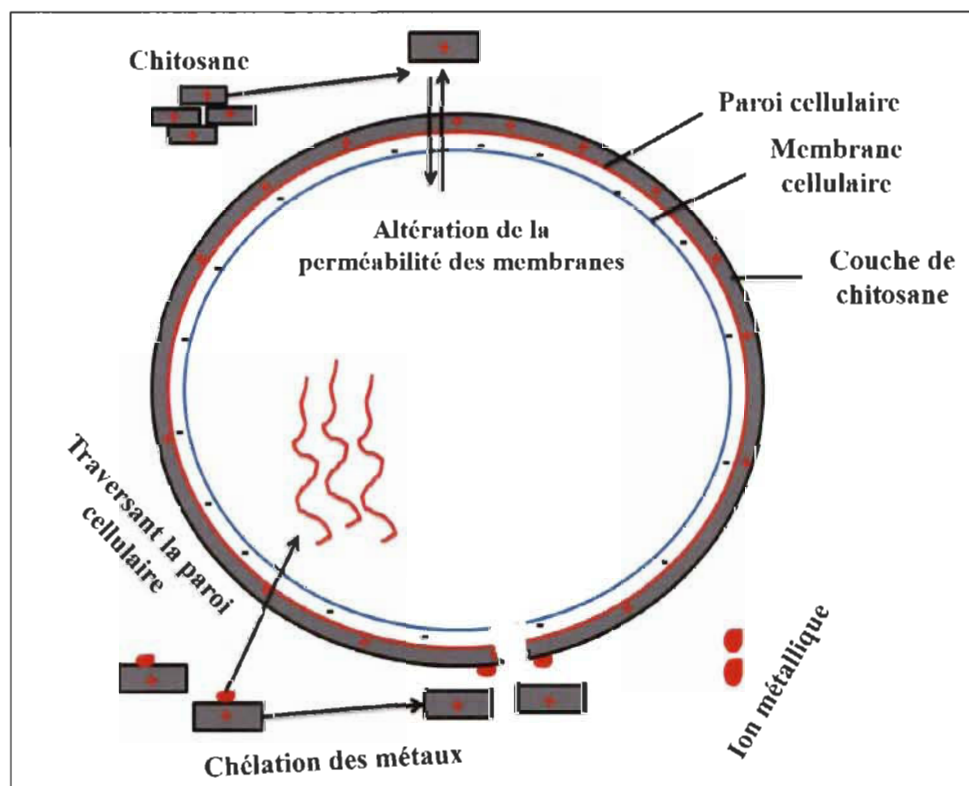


Figure 2.5 Mécanismes antimicrobiens possibles du chitosane [124]

2.3.2 La cellulose

La cellulose est un matériau très répandu dans la nature car il est le composant principal des parois cellulaires des plantes et le polymère organique le plus abondant au monde [112,127–129]. Elle est largement utilisée dans diverses applications industrielles telles que le papier, les textiles et les composés pharmaceutiques parmi d'autres. Parmi ses principaux avantages, se trouvent sa disponibilité abondante, son faible poids, sa biodégradabilité, son coût réduit, son caractère renouvelable, sa faible abrasivité et ses excellentes propriétés mécaniques [130]. Sa production annuelle est estimée à plus de 7.5×10^{10} tonnes à partir de nombreuses sources telles que les arbres, les animaux, les champignons, les algues et les bactéries [127,128]. Ce polymère linéaire est constitué d'unités D-glucopyranose reliées par des liaisons β -1,4-glycosides, ce qui entraîne une rotation alternée de l'axe de la chaîne de cellulose de 180° , c'est-à-dire que l'unité répétitive de la cellulose peut être considérée comme deux unités de D-glucopyranose également appelée cellobiose [112,127,128]. Dans la nature, la cellulose ne se présente pas comme une molécule individuelle isolée, mais plutôt sous la forme d'assemblages de fibres individuelles formant des chaînes [127].

La cellulose peut exister sous une forme assez pure, par exemple dans les poils de graines de coton où la teneur en cellulose atteint plus de 90 % en poids, ou en présence d'autres composants comme la lignine, les hémicelluloses et les pectines. Les procédures d'isolation de la cellulose du bois sont généralement connues sous le nom de procédés de réduction en pâte (« pulping processes » en anglais), dont les plus courants sont le procédé kraft (sulfate) et le procédé au sulfite. Dans ces procédés, la cellulose est libérée de la lignine et d'autres composants végétaux (comme les hémicelluloses) dans une certaine mesure, ce qui donne des pâtes de différentes forces et puretés de fibres [128].

La cellulose peut être transformée en matériaux à l'échelle micro et nanométrique par divers traitements. Ces matériaux ont fait l'objet d'une attention scientifique particulière au cours des dernières années grâce à leur grande surface spécifique. En fonction de leur forme et de leurs propriétés, ils sont classés en quatre groupes :

- ***Cellulose microcristalline (MCC)*** : La cellulose microcristalline est produite en traitant la cellulose avec du NaOH suivi d'une hydrolyse acide, ce qui donne une poudre cristalline blanche et fine qui est utilisée, par exemple, dans les produits pharmaceutiques et pour des applications alimentaires et papetières [128,130]. Les particules qui en résultent sont poreuses, ont un diamètre de ~10 à 50 nm, ont une teneur élevée en cellulose, une cristallinité importante et elles sont composées de faisceaux d'agrégats de microfibrilles de cellulose de tailles multiples qui sont fortement liées par des liaisons d'hydrogène les unes aux autres. Habituellement, les agrégats de MCC sont fragmentés en particules plus petites de l'ordre du micron (1-10 µm de longueur) avant d'être utilisés dans les composites [131].
- ***Cellulose nanocristalline (NCC) ou moustaches de cellulose (whiskers)*** : Les moustaches de cellulose (whiskers) sont de petits cristaux qui s'assemblent en particules rigides sous la forme de tiges [128]. Selon leur origine, les dimensions latérales varient d'environ 2 à 50 nm de diamètre pour une longueur pouvant atteindre plusieurs dizaines de micromètres [132]. Ils peuvent être préparés de différentes manières, par exemple par hydrolyse acide forte et sonication, mais aussi par des traitements enzymatiques, ce qui donne des particules de forme quelque peu différente [128]. Les moustaches de cellulose possèdent une grande disponibilité, un poids léger, très cristallins (54-88%), des propriétés mécaniques élevées et une surface spécifique d'environ 150 m²/g [128,131,133].
- ***Cellulose micro/nanofibrillée (MFC/NFC)*** : De multiples actions mécaniques de cisaillement peuvent être utilisées pour entraîner la libération des fibrilles sous-structurelles constituées chacune de 36 chaînes de cellulose disposées [128,130,131]. Ces fibrilles sont fortement entremêlées et forment des réseaux et des gels mécaniquement forts constitués à 100% de cellulose et contenant à la fois des régions amorphes et cristallines [128,131]. La différenciation du NFC par rapport au MFC est basée sur le processus de fibrillation qui produit des particules de diamètres plus fins. Les MFC ont 10-100 nm de largeur et 0.5-10 µm de longueur, tandis que les NFC ont 4-20 nm de largeur et 500-2000 nm de longueur [130,131].

- ***Nanocellulose bactérienne (BNC)*** : Par rapport aux méthodes d'obtention de la nanocellulose par des procédés mécaniques ou chimio-mécaniques, la nanocellulose bactérienne est produite par la biosynthèse de la cellulose et la formation de faisceaux de microfibrilles par des bactéries [130,134]. La raison pour laquelle les bactéries génèrent de la cellulose n'est pas claire, mais il a été suggéré qu'elle est nécessaire à leur survie, par exemple pour se protéger des rayons ultraviolets, ou pour servir de barrière aux champignons, aux levures et autres organismes [131]. La cellulose bactérienne est un nanomatériau dérivé de diverses variétés d'espèces d'*Acetobacter* [135,136] et elle se trouve sous la forme d'un réseau contenant des pellicules de cellulose en forme de rubans d'une largeur inférieure à 100 nm et d'un diamètre de 2 à 4 nm [130,137]. La nanocellulose possède des propriétés intéressantes dont de bonnes propriétés mécaniques tant à l'état sec qu'à l'état humide, sa porosité, son caractère hydrophile, sa biodégradabilité et son excellente affinité biologique [130]. De plus, il est possible d'ajuster les conditions de culture pour modifier la formation et la cristallisation des microfibrilles [131].

2.3.2.1 Cellulose oxydée TEMPO

Le comportement des surfaces cellulosiques dans différents milieux ainsi que leur interaction avec différents produits chimiques sont d'une grande importance dans leurs applications actuelles et futures. En raison de l'avantage naturel que représente l'abondance de groupes hydroxyle à la surface de la cellulose, différentes modifications chimiques ont donc été tentées, notamment l'estérification, l'éthérification, l'oxydation, la silylation, le greffage de polymères, etc. La modification non covalente de la surface, y compris l'utilisation de tensioactifs adsorbants et de revêtements polymériques, a également été étudiée. Dans le cadre de cette thèse, seulement l'oxydation de la cellulose à l'aide du radical 2,2,6,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO) sera abordé, car c'est l'un des prétraitements les plus prometteurs, efficaces et économes en énergie pour convertir les fibres de cellulose végétale en nanofibres [29,134].

L'oxydation de la cellulose par voie TEMPO comme catalyseur permet la formation de groupes carboxyle majoritairement en position C-6 à partir des groupes hydroxyle présents à la surface des fibres (voir Figure 2.6).

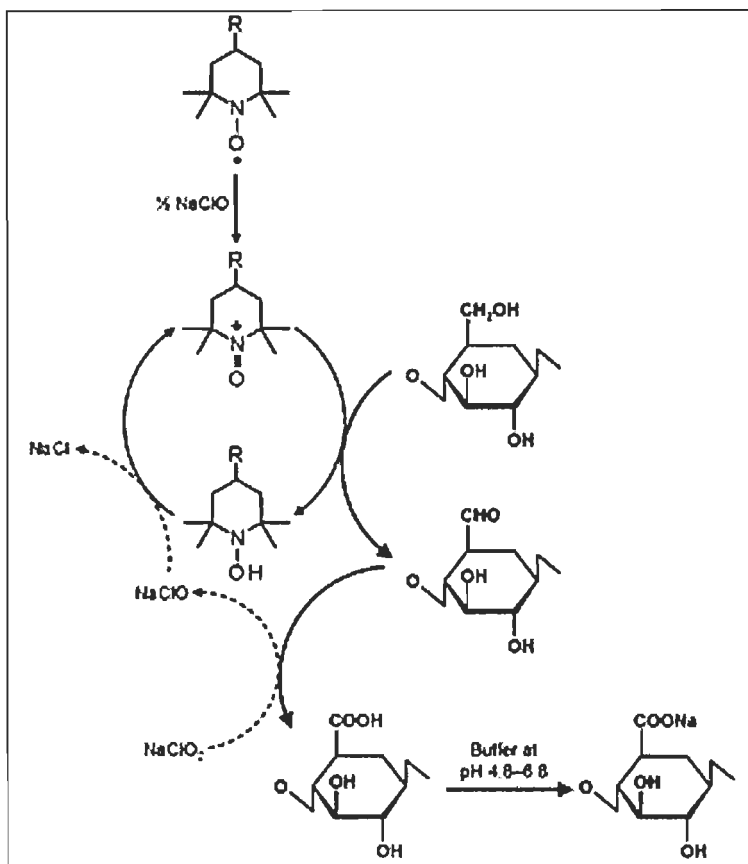


Figure 2.6 Oxydation sélective d'hydroxyle primaire C-6 de la cellulose en groupes carboxylate par oxydation TEMPO/NaClO/NaClO/NaClO₂ dans l'eau à pH 4.8-6.8 [137]

Elle consiste en l'application d'un radical nitroxyle stable, le TEMPO, en présence de bromure de sodium (NaBr) et de l'hypochlorite de sodium (NaClO) [127]. Comme les groupes carboxyle dissociés sont chargés négativement, des forces répulsives entre les microfibrilles sont développées, grâce auxquelles des nanofibres de cellulose d'un diamètre de 3 à 4 nm peuvent être générées en appliquant un traitement mécanique sur le matériau oxydé [138]. Cette réaction d'oxydation est « verte » lorsqu'on récupère le catalyseur et relativement simple à mettre en œuvre. De plus, elle peut être effectuée dans des conditions alcalines ou acides avec l'addition de divers réactifs comme oxydants. Les films formés à partir de cellulose oxydée TEMPO sont caractérisés par une bonne

transparence, une bonne stabilité thermique et une faible perméabilité à l'oxygène. Le TEMPO et ses analogues sont solubles dans l'eau [139]. Lorsqu'elle est dispersée dans l'eau, les suspensions de cellulose carboxylées présentent des motifs de bi-réfraction et ne flocculent pas ou ne sédimentent pas en raison du caractère polyanionique conféré par les charges négatives à la surface [127]. Le produit d'oxydation de la cellulose catalysé par TEMPO est, contrairement à la cellulose native, résistant à l'hydrolyse acide et sensible à l'hydrolyse alcaline. Il est également résistant à la dépolymérisation effectuée à l'aide de la cellulase typique [139,140].

2.4 Électrofilage

L'électrofilage, utilise des forces électriques pour produire des fibres dont le diamètre varie de 2 nm à plusieurs micromètres en utilisant des solutions polymériques de polymères naturels ou synthétiques. Cette technique est largement étudiée grâce à ses avantages dont sa facilité de mise en œuvre, son faible coût, son vaste choix de matériaux et sa polyvalence [32,141,142]. L'électrofilage ne nécessite aucun processus de fonctionnalisation, il n'a besoin que d'un solvant capable de disperser les nanoparticules et de dissoudre le polymère [143]. De plus, elle permet de contrôler le diamètre des nanofibres, la microstructure et l'agencement [141,142].

Cette technique suscite de plus en plus l'intérêt des chercheurs dans le domaine des nanosciences et des nanotechnologies en raison de son grand potentiel pour produire facilement des membranes de fibres continues d'un diamètre inférieur au micro/nanomètre, à moindre coût [144]. Ces membranes nanofibreuses électrofilées possèdent une porosité élevée et une structure poreuse interconnectée avec des pores aussi gros que quelques fois à quelques dizaines de fois le diamètre des fibres. La porosité élevée implique une plus grande perméabilité aux flux de fluide et les pores interconnectés peuvent mieux résister à l'encrassement. Ces caractéristiques entraînent une faible consommation d'énergie. De plus, la taille minimale des pores, la grande surface disponible, la flexibilité des fonctionnalités de surface et la conception des membranes nanofibreuses optimisent leur nature adsorbante et leur sélectivité [142,145]. Cependant, cette technologie présente quelques inconvénients, tels que son faible taux de production et le

contrôle nécessaire des conditions environnementales [146]. En effet, l'humidité est un facteur qui joue un rôle très importante dans l'optimisation du processus [147].

Concernant le fonctionnement, cette technique nécessite quatre composants principaux (Figure 2.7): une source électrique de haute tension, une seringue contenant une solution polymérique reliée à une aiguille métallique de petit diamètre, une pompe et un collecteur métallique. Pour créer un jet électriquement chargé de solution polymérique à partir de l'aiguille, une tension élevée est appliquée entre deux électrodes connectées à l'aiguille et au collecteur (mis à la terre).

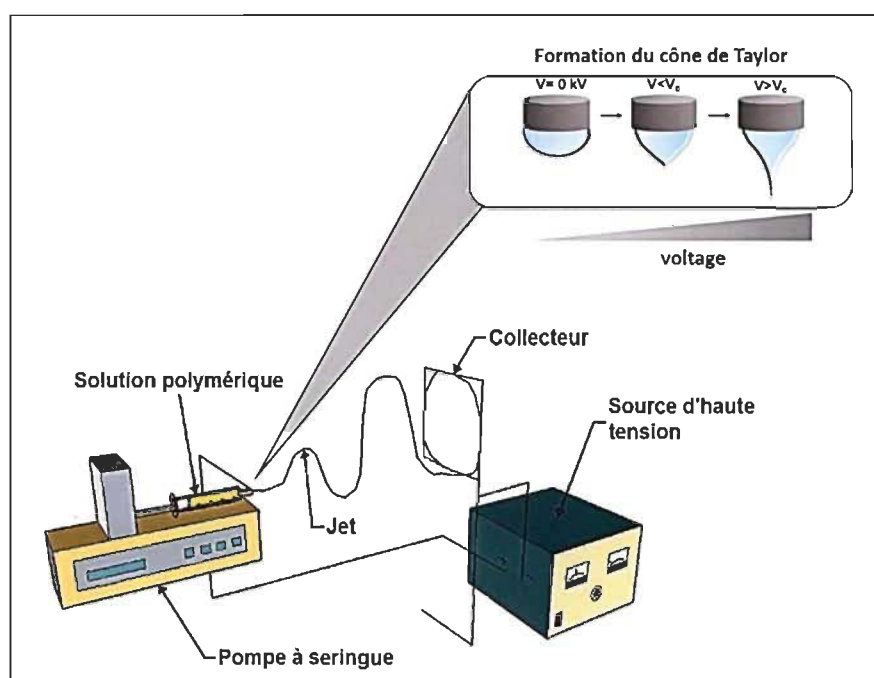


Figure 2.7 Représentation schématique du système d'électrofilage utilisé dans ce travail

Le champ électrique développé charge la surface de la gouttelette de la solution de polymère qui s'y trouve dans l'extrémité de l'aiguille et la déforme sous une forme conique appelée le cône de Taylor. La répulsion entre les charges présentes à la surface, ainsi que leur attraction vers l'électrode opposée, induisent une force qui surmonte la tension superficielle de la solution de polymère. Ainsi, un jet chargé est éjecté de la pointe du cône de Taylor. En raison des forces de répulsion mutuelle des charges électriques dans le jet, le jet de la solution polymérique subit une instabilité en flexion, ce qui entraîne un processus d'allongement et d'amincissement. Pendant ce temps, l'évaporation du solvant

conduit à la formation d'une nanofibre solidifiée de polymère chargée, collectée sous forme d'un réseau nanofibreux sur le collecteur. La « toile » qui en résulte est composée de nanofibres alignées au hasard qui ressemblent à une membrane non tissée [144,148,149].

2.4.1 Influence des divers paramètres sur la morphologie des fibres

Le procédé d'électrofilage est régi par de nombreux paramètres (Tableau 2.6) classés globalement en paramètres de solution, paramètres de procédé, et paramètres environnementaux.

Tableau 2.6 Différents paramètres et leur influence sur le procédé d'électrofilage
[121,149]

Paramètres de solution	Viscosité	Difficulté dans l'éjection du jet
	Conductivité	Favorise le procédé d'électrofilage
	Tension superficielle	Inversement proportionnel à la production du cône de Taylor
	Volatilité du solvant	Directement proportionnel aux diamètres des nanofibres
Paramètres du procédé	Voltage	Favorise le phénomène d'électropulvérisation
	Distance entre l'aiguille et le collecteur	Inversement proportionnel aux diamètres des nanofibres
	Débit d'alimentation	La formation du cône de Taylor dépende de ce paramètre
Paramètres environnementaux	Humidité relative	Favorisation du phénomène d'électropulvérisation quand l'humidité est modifiée à $\pm 10\%$
	Température	Inversement proportionnel aux diamètres des nanofibres

Les paramètres de la solution comprennent la viscosité, la conductivité, le poids moléculaire et la tension superficielle, tandis que les paramètres du procédé comprennent le voltage appliqué, la distance entre la pointe et le collecteur et le débit d'alimentation [32]. Chacun de ces paramètres affecte de manière significative la morphologie des nanofibres obtenues par électrofilage et, par une manipulation adéquate de ces paramètres, nous pouvons obtenir des nanofibres de morphologie et de diamètre désirés [150]. En plus de ces variables, les paramètres environnementaux englobent l'humidité et la température qui jouent un rôle important sur la morphologie et le diamètre des nanofibres électrofilées [151]. L'ensemble de ces paramètres peut également affecter la structure tridimensionnelle de la toile non tissée en altérant considérablement l'agencement des nanofibres et la porosité du matériau.

2.5 Biomatériaux hybrides de chitosane-cellulose par électrofilage

Les matériaux hybrides sont des matériaux fabriqués à partir de deux ou plusieurs matériaux constitutifs ayant des propriétés physiques ou chimiques sensiblement différentes qui, lorsqu'ils sont combinés, produisent un matériau ayant des caractéristiques différentes des composants pris individuellement [140]. La recherche sur les biomatériaux hybrides de chitosane-cellulose s'intensifie au fil du temps grâce aux nombreux avantages que possèdent ces deux composants, comme il a été mentionné précédemment. Le chitosane seul possède d'excellentes propriétés antimicrobiennes et permet l'adsorption de différents composants analytiques tels que les métaux et les colorants. Cependant, le chitosane a de mauvaises propriétés mécaniques et thermiques, ce qui limite son utilisation dans les matériaux fonctionnels. Dans l'industrie, de grands volumes d'eau traversent le média filtrant à un débit constant. Si la membrane de chitosane n'est pas résistante, elle ne supportera pas la force du flux et se brisera. Il a donc été proposé d'incorporer de la cellulose car celle-ci possède d'excellentes propriétés mécaniques [152,153]. Fernandes et ses collaborateurs, 2010 [154] ont montré que les propriétés mécaniques de pellicules de chitosane renforcées avec de la cellulose nanofibrillée (NFC) étaient supérieures à celles des pellicules de chitosane non renforcées. Dans un autre ouvrage, Wu, Farnood, O'Kelly et Chen (2014) [155] ont constaté que l'incorporation de 32% de NFC dans les pellicules de chitosane produite par revêtement par immersion a permis de multiplier par 12 la

résistance à la traction, et par 30 le module d'Young du matériau. Ce renforcement dépend de la manière dont ces deux composées sont mélangées. Il est généralement admis que l'effet de renforcement mécanique est dû aux interactions intermoléculaires entre le chitosane et la cellulose [156,157].

D'autres travaux démontrent que des matériaux hybrides cellulose-chitosane ont une meilleure activité antibactérienne, une augmentation de la capacité d'adsorption d'ions métalliques, une amélioration des propriétés de traitement des odeurs et des caractéristiques mécaniques améliorées, de bonnes propriétés antistatiques et d'absorption d'humidité, une porosité élevée, etc. [158–160].

Les membranes de chitosane/cellulose sont généralement produites par le procédé d'électrofilage, dans le but d'augmenter la surface spécifique du matériau et ainsi obtenir une grande capacité de rétention des contaminants [161–164]. De plus, les fibres électrofilées augmentent les propriétés mécaniques des composites jusqu'à trois fois par rapport à la matrice initiale, ce qui contribuerait aussi au renforcement mécanique du chitosane [165].

Cependant, l'électrofilage d'une solution polymérique de chitosane/cellulose est très difficile à réaliser car, en milieu acide, le chitosane se dissout mais la cellulose précipite, et vice versa. C'est pourquoi, de nombreux chercheurs ont étudié différents solvants capables de dissoudre les deux composés ou leurs dérivés afin qu'ils puissent être électrofilés. Le Tableau 2.7 cite les travaux les plus récents sur ce sujet. On constate qu'un grand nombre de solvants permettent de dissoudre à la fois la cellulose et le chitosane et/ou leurs dérivés mais que ces solvants sont toxiques. À titre d'exemple, la pyridine est cancérigène, le dichlorométhane a un potentiel cancérigène et l'acide trifluoroacétique est très toxique [166–168]. Dans ce travail, nous cherchons à minimiser l'utilisation de solvants toxiques afin de favoriser un processus plus vert pour la fabrication du biomatériau. C'est pourquoi nous n'avons pas tenté de combiner la cellulose et le chitosane dans la même solution polymérique. Nous avons plutôt opté pour une approche basée sur la formation d'un matériau biocomposite en effectuant un dépôt de nanofibres de chitosane par électrofilage sur un substrat central des fibres de cellulose oxydées par TEMPO. Les nanofibres de chitosane électrofilées présentent des groupes amine protonés

(NH₃⁺) qui interagissent avec les groupements carboxyles (COO⁻) des fibres de cellulose oxydées par des interactions électrostatiques. De cette façon, la délamination entre les fibres de chaque composé est limitée. De plus, cette approche permet de former un ensemble structurellement plus résistant. Cette procédure est expliquée plus en détail dans la section suivante.

Tableau 2.7 Biomatériaux existantes de chitosane-cellulose par électrofilage

Matrice polymérique	Solvants	Application	Référence
Monoacétate de cellulose /Chitosane	Acétone/ Glutaraldehyde	Immobilisation de protéases pour les industries de la détergence et du textile	Demirkan et al 2018
Acétate de cellulose/ Chitosane	Acide trifluoroacétique/ Acide acétique	Adsorption de Arsenic (II), Plomb (II) et Cuivre (II) dans des eaux usées	Phan et al 2018
Nanocristaux de cellulose /Chitosane/ Polyvinil alcohol	Acide acétique / Acide thioglycolique / Tetrahydrofurane / Acide sulfurique	Adsorption de Plomb (II) et Cuivre (II) dans des eaux usés	Wang et al 2018
Nanoparticules de chitosane / Ethylcellulose / Sulfate de cellulose	Ethanol / Pyridine	Adhésion et réponse inflammatoire de la platine pour la compatibilité sanguine	Li et al 2018
Acétate de cellulose / Chitosane	Acide trichloroacétique / Dichloromethane	Adsorption de Cadmium (II) dans des eaux usées	Aquino et al 2018
Acétate de cellulose / Chitosane / Gélatine /Eugenol	Acid acétique	Activité antibactérienne pour l'emballage des aliments	Somsap et al 2019
Cellulose phosphorylée/ Chitosane / Poly ethylene oxide	Acide acétique	Adsorption de Cadmium (II), Chrome (VI), Cuivre (II) et Plomb (II) pour traitement de l'eau	Brandes et al 2020
Acétate de cellulose / Chitosane	Acide trifluoroacétique / Dichloromethane / Acide formique	Biocapteurs enzymatiques électroniques	Yezer et Demirkol 2020

Chapitre 3 - Matériels et méthodes

3.1 Matériaux

Des fibres de cellulose oxydées par voie TEMPO (1700 mmol/kg) ont été produites dans nos laboratoires [169]. Le chitosane utilisé est de faible poids moléculaire et son degré de désacétylation est de 75 à 85%. De l'oxyde de polyéthylène (PEO) a été utilisé comme co-agent d'électrofilage. Son poids moléculaire moyen est de $M_v \sim 900\,000$. De l'acide acétique concentré (99,7%) a également été utilisé comme solvant pour préparer les solutions de chitosane. Le sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) a été utilisé comme contaminant modèle pour les tests d'adsorption. Tous ces produits ont été fournis par Sigma-Aldrich (USA) et utilisé sans purification additionnelle. Du carbonate de sodium et bicarbonate de sodium (Na_2CO_3 NaHCO_3 , 99% A.C.S, OMEGA chemical company, USA) a été employé pour la neutralisation des nanofibres. L'éthylène diamine tétraacétique (EDTA) fourni par OMEGA Chemical Company, a été utilisé pour la titration des ions de cuivre en présence d'un indicateur, le Murexide ACS. Les cultures de bactéries *Escherichia coli* (Gram négatif) et *Bacillus subtilis* (Gram positif) ont été fournies par des collaborateurs du Département de Chimie, Biochimie et Physique. Luria Broth et Luria Broth Agar ont été fournis par Bio Basic Company. Du glutaraldéhyde à 5% de Mecalab LTD et le tampon de cacodylate de sodium (0.2 M, pH 7.4) du fournisseur Emsdiasum ont été utilisés pour la fixation des cellules bactériennes. Le kit de test de viabilité bactérienne (ab189818) a été fourni par Abcam (Canada). De l'eau déminéralisée a été utilisée pour préparer chacune des solutions et tous les produits chimiques ont été utilisés sans purification supplémentaire.

3.2 Méthodologie

La méthodologie adoptée dans cette thèse est résumée dans la Figure 3.1. Cependant, elle est détaillée dans les articles scientifiques inclus dans les chapitres 4 à 6.

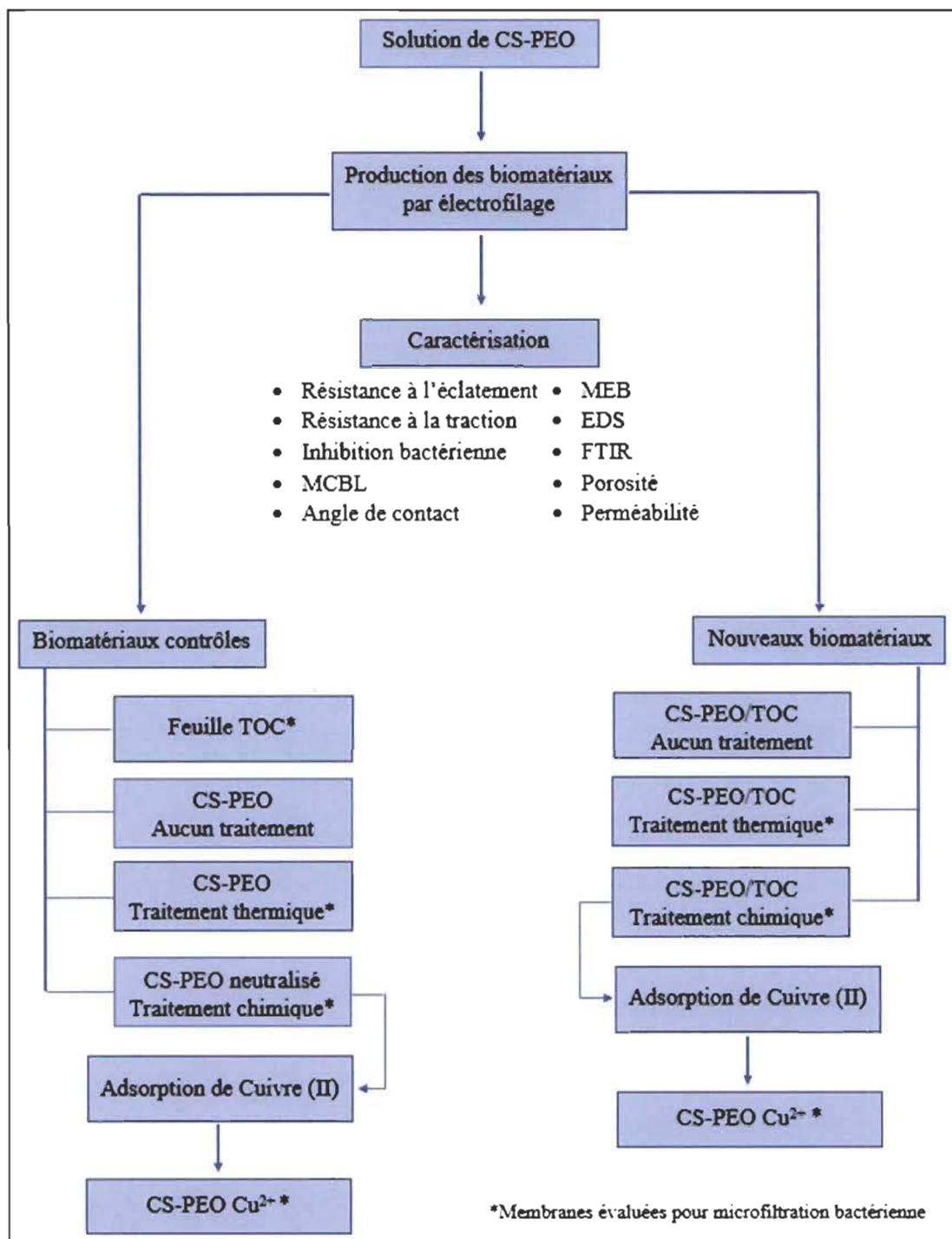


Figure 3.1 Schéma récapitulatif de la méthodologie adoptée dans cette thèse

L'article 1 s'intéresse notamment au cas de la fabrication et la caractérisation des membranes de chitosane contrôlée à l'aide d'un nouveau type de collecteur

d'électrofilage. Ce premier article présente également une étude complète d'adsorption et désorption des ions de cuivre (II) (Cinétique, Isothermes et Thermodynamique). Finalement une optimisation de la réutilisation de la membrane a été aussi présentée.

L'article 2 porte principalement sur l'incorporation des fibres de cellulose oxydée à la matrice nanofibreuse de chitosane afin de la renforcer mécaniquement. Ainsi, ses propriétés mécaniques ont été évaluées et comparées aux membranes contrôles. La porosité, la perméabilité et la capacité d'adsorption du nouveau composite ont été également étudiées.

Enfin, l'article 3 constitue une étude d'anti-bioencrassement et de microfiltration bactérienne du nouveau biocomposite. Une nouvelle approche bifonctionnel a été présentée pour utiliser ce nouveau biomatériau comme matériau adsorbant des métaux lourds tels que le cuivre. Ce matériau est ensuite récupéré pour le revaloriser comme matériau antibactérien et microfiltrant pour la purification d'eau potable.

Chapitre 4 - Article Scientifique 1

4.1 Avant-propos

Le titre du premier article scientifique est: « Chitosan-PEO nanofiber mats for copper removal in aqueous solution using a new versatile electrospinning collector ». Il a été soumis à la revue scientifique « SN Applied Sciences » et a été publié en août 2020.

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

Ilse Ileana Cardenas Bates, Étudiante au Doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques

Institut d'Innovation en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à basse de biomasse, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Boulevard des Forges, CP.500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : ilse.ileana.cardenas.bates@uqtr.ca

Bruno Chabot, Ph.D.

Directeur de thèse et auteur pour la correspondance

Institut d'Innovation en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à basse de biomasse, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel: bruno.Chabot@uqtr.ca

Éric Loranger, Ph.D

Co-Directeur de thèse

Institut d'Innovation en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à basse de biomasse, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : eric.lorangerl@uqtr.ca

Contribution des auteurs: Ilse Ileana Cárdenas Bates est l'auteure principale de cet article. Elle a effectué toutes les expériences scientifiques et les développements associés. M. Chabot est le directeur de recherche et M. Loranger est le co-directeur de cette recherche. Le directeur et le co-directeur ont participé à la révision et à la correction du manuscrit.

4.2 Résumé

Des matrices de nanofibres électrofilées de chitosane et d'oxyde de polyéthylène ont été fabriquées à l'aide d'un nouveau type de collecteur. En plus d'être réutilisable, cette étude permet d'évaluer la morphologie souhaitée de la matrice nanofibreuse de manière plus rapide. Pour tester son efficacité, des membranes nanofibreuses conçues pour des applications de traitement de l'eau ont été préparées dans des conditions jamais rapportées auparavant. Dans ces conditions, des nanofibres continues et sans défaut de 151 ± 36 nm de diamètre ont été obtenues. La capacité d'adsorption des membranes pour les ions de cuivre dans des solutions aqueuses a été étudiée. Les résultats ont montré que l'équilibre de sorption a été atteint en 150 min avec une distribution homogène des ions de cuivre dans les membranes nanofibreuses. Le modèle cinétique de pseudo-second ordre est celui qui correspond le mieux aux données expérimentales obtenues. L'isotherme de Langmuir décrit le mieux le processus de sorption avec une capacité d'adsorption maximale de 124 mg/g pour des températures d'essai allant de 25 à 60 °C. Les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) démontrent que l'adsorption était réalisable, endothermique et spontanée. Le potentiel de désorption et la réutilisabilité de la membrane ont également été étudiés. Les résultats révèlent que les membranes de chitosane électrofilées peuvent être désorbées et réutilisées jusqu'à 5 cycles sans perte significative des performances d'adsorption.

4.3 Abstract

Electrospun Chitosan-Polyethylene oxide nanofiber mats were fabricated using a new collector design. Besides being reusable, it allows to assess the desired morphology of the mat in a quicker way. To test its efficiency, nonwoven mats designed for water treatment applications were prepared using conditions never been reported before. Under these conditions, continuous and flawless nanofibers of 151 ± 36 nm in diameter were achieved. Adsorption capacity of the mats for copper ions in aqueous solutions were investigated. Results showed that sorption equilibrium was achieved within 150 min with a homogenous distribution of copper ions within the nanofibrous mats. The pseudo-second order kinetic model best fitted the experimental data. The Langmuir isotherm best

described the sorption process with a maximum adsorption capacity of 124 mg/g for trial temperatures ranging from 25 to 60 °C. Thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° and ΔS°) demonstrate that the adsorption was feasible, endothermic, and spontaneous. The desorption potential and mat's reusability were also studied. Results reveal that the electrospun chitosan mats can be desorbed and reused up to 5 cycles without significant loss in adsorption performance.

4.4 Introduction

Water contamination, especially by toxic heavy metals, has become a major concern over the last decades around the world [1–3]. This is particularly the case in developing and fast-growing countries where rapid industrialization increases demand for water with clear effects on the supply of safe drinking water and access to adequate sanitation services for the population [4, 5]. In such cases, heavy metal wastewaters are in some way discharged into the environment. This is a serious problem as heavy metals are not biodegradable, very toxic and have a carcinogenic effect in living organisms where they can be accumulated [6–8]. Among them, copper ions are frequently detected in waste streams and natural waters, since it is widely used in electrical, machinery, semiconductor, and many other industries. Extensive studies have demonstrated that copper ions discharged into the water can cause serious detrimental effects to human health of which mainly cirrhosis, vomit and central nervous system-related effects [9, 10].

To limit those negative impacts, industries need to reduce their pollution loads before wastewater discharge into the environment. Therefore, appropriate treatment technologies must be used. Numerous techniques are available from which the adsorption process is among the most effective thanks to its simplicity, easy handling and economic feasibility, providing high efficiency to remove heavy metals from water [7, 11]. Among the current adsorbents, activated carbon is extensively used because of its versatility and high adsorption capacity owing to its wide surface area [10, 12]. However, it suffers from expensive regeneration and it possesses a high affinity toward organic molecules, which leads to plugging of internal pores and, therefore incomplete adsorption towards contaminants [13]. Therefore, the search for low-cost adsorbents has intensified in recent

years. These materials are described as those usually available at free cost and abundant in nature [10].

Chitosan (CS) is the world's third most abundant natural polymer [1]. It is produced from chitin found in the residues of the crabbing industry. Due to the abundance and availability of this waste product, it is potentially a cheaper solution to current adsorbents available on the market. It is also biodegradable, biocompatible, antimicrobial and compostable [14, 15]. The presence of amino and hydroxyl groups in the polymer backbone allows the chelation of metals and their adsorption from the water phase [1, 6, 16]. Among the chitosan-based materials (nanoparticles, gel beads, membranes, mats, sponges, fibers or hollow fibers) [17, 18], chitosan nanofiber mats obtained by electrospinning are an attractive way to remove pollutants from aqueous solutions. This is mostly due to the nanometric diameter size of the resulting fibers providing structural advantages [9, 19]. However, the optimization of the process in this technique is time consuming. At least 10 parameters may have major effects on morphology of the material [20]. One of them is the collector type, as it possesses a strong influence on the productivity and disposition of the nanofibers and the nonwoven structure collected. There are two types of collectors, rotating and static [21]. At laboratory scale, when using these collectors, an aluminum foil is wrapped over the collector which is removed at the end of the process along with the nanofibers [5, 18, 21–26]. However, the nanofibers remain attached to the aluminum foil, making it difficult to recover them. This is time-consuming and can lead to a loss of material, as not all the fibers can be completely recovered. In addition, aluminum waste is generated. For this reason, one of the purposes of this research is to develop an electrospun nanofiber sorbent material using a new time-saving type of collector, which provides several advantages compared to the current ones. Also, new electrospinning conditions were assessed to obtain good nanofibrous mat's structural properties as well as adsorption capacity toward copper ions from aqueous solutions. Desorption trials with various eluents were also carried out to ensure the reusability of the nanofibrous mats and estimate their potential impact for the protection of the environment.

4.5 Experimental

4.5.1 Materials and Methods

The chitosan used at low molecular weight had a deacetylation degree of 75 to 85%. Polyethylene oxide (PEO) was used as a co-spinning agent and its average molecular weight was $M_v \approx 900,000$. Concentrated acetic acid (99.7%) was used to dissolve the chitosan powder. Copper sulfate pentahydrate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) was used as a model contaminant for adsorption testing. All chemicals were supplied by Sigma-Aldrich (USA) without additional purification. Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) powder (99% A.C.S, OMEGA chemical company, USA) was used for the titration of copper ions in the presence of Murexide as the indicator. Sodium carbonate (Na_2CO_3) was also used for nanofiber neutralization. Distilled water was used for preparing each of the solutions.

4.5.2 Preparation of CS-PEO solution

Chitosan, which is commonly dissolved in acetic acid, is known to be difficult to electrospin alone, due to its high viscosity and surface tension. Some publications [25, 27, 28] have reported electrospinning of chitosan alone by dissolving it in Trifluoro acetic acid (TFA) or Dichloromethane (DCM). However, these solvents, beyond being toxic, are carcinogenic; therefore, their use is not recommended. To solve this problem, chitosan is generally blended with PEO which is a synthetic nontoxic polymer and easily electrospinnable [29, 30].

For this reason, a solution of 1.5 w% PEO dissolved in distilled water and a solution of 2.5 w% chitosan dissolved in acetic acid (90% v/v) were prepared individually. Both solutions were kept agitated at 23 °C for 20 h to ensure complete and homogeneous dissolution. Subsequently, these solutions were mixed at a ratio of 4:3 by weight of CS/PEO and the resulting solution was magnetically stirred for 2 h. Then, the mixture was placed in an ultrasonic bath for 15 min to remove air bubbles. Finally, the mixture was kept at rest for 3 h before being used in the electrospinning system.

4.5.3 Nanofibrous mat preparation

The polymeric solution was introduced into a 5 mL syringe fitted with a 20 Gauge (Kimble chase, Gerreshimer) blunt stainless-steel needle. The solution was electrospun using a horizontal electrospinning set-up as shown in Figure 4.1. The system was equipped with a programmable pump (KD scientific, model 100), a high voltage power supply (Gamma High Voltage Research, USA) and a metallic wireframe as a new type of collector.

Electrospun CS/PEO fibers were fabricated using the following conditions:

- Voltage: 12 to 14 kV
- Feed rate: 0.6 mL/h
- Distance between needle and collector: 12 cm
- Needle diameter: 0.6 mm I.D.

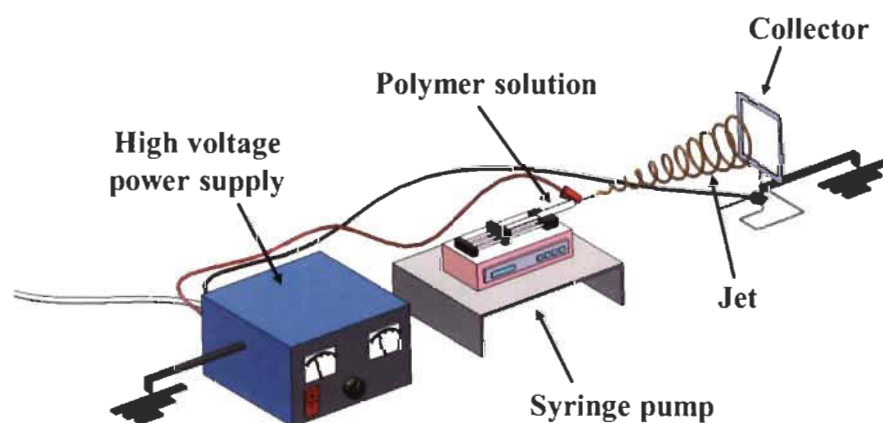


Figure 4.1 Schematic diagram of the electrospinning set-up

At the end of the electrospinning process, the nanofibrous mat was removed from the frame and dried in an oven at 75 °C for 24 h. Then, the nanofibers were neutralized with a solution of Na_2CO_3 0.1M for 3 h in order to hold their morphology in aqueous solution. The mat was then washed with distilled water until the pH of the wash water was 6 and finally dried at room temperature [31].

4.5.4 Characterization of CS-PEO nonwoven mats

To study the morphology of nanofibers, images of the mat at different magnifications were taken using a JEOL-JSM 5500 scanning electron microscope (SEM) at a voltage of 15 kV after gold coating pretreatment. The nanofiber's average diameter was measured using an image processing software [32] from a minimum of 100 nanofibers per sample. The dispersion analysis and the chemical quantification of the elements were carried out by X-ray energy dispersion (EDX) Oxford instrument X-Max 20 mm².

4.5.5 Batch adsorption experiments

Chitosan has a stronger ability to adsorb Cu²⁺ from CuSO₄ compared to other salts [33]. Therefore, copper solutions at predetermined concentrations were prepared by diluting anhydrous copper sulfate in distilled water. Subsequently, batch adsorption tests were performed to study copper adsorption by stirring 25 mg of mat sample into 50 mL of the copper solution at 200 rpm and pH 6.0. The quantity of copper ions adsorbed was calculated according to the following equation:

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad \text{Equation 4.1}$$

where q_e : Copper uptake at equilibrium (mg/g); C_o : Initial copper concentration (mg/L); C_e : Copper concentration at equilibrium (mg/L); V : Volume of solution (L); m : Mass of the sorbent (mg).

After equilibrium, the copper concentration remaining in the aqueous phase was determined by a titration technique [34]. Then, the mat was rinsed with distilled water and dried at room temperature for further analyses. All the experiments were performed in triplicate.

4.5.6 Kinetic analysis

Adsorption kinetic studies were carried out at room temperature with an initial concentration of 100 ppm of copper ions. At intervals of 30 minutes, 2 mL samples were taken from the flask and the concentration of copper was determined by titration. In order

to elucidate the adsorption mechanism involved, non-linear pseudo-first order (Eq. 4-2), non-linear pseudo-second order (Eq. 4-3) and intraparticle diffusion (Eq. 4-4) models were used to fit experimental data as they are the most widely tested models for the sorption of copper ions from wastewater [6, 35, 36]. Such kinetic models are used to analyse the type of mechanism involved during the adsorption process as well as the role of the adsorption surface, the chemical reaction involved, and/or diffusion mechanisms. The pseudo-first order model supposes physical adsorption as the mechanism of prevalence, while the pseudo-second order model assumes chemical adsorption. Intraparticle diffusion model was developed by Weber and Morris in order to explain the intraparticle diffusion by correlating adsorption capacity to effective diffusivity of the adsorbate within the adsorbent material [37].

$$q_t = q_e(1 + \exp^{-k_1 t}) \quad \text{Equation 4.2}$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Equation 4.3}$$

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad \text{Equation 4.4}$$

where q_e : Amount adsorbed (mg/g) at equilibrium; q_t : Amount adsorbed (mg/g) at time t (min); k_1 : Pseudo first order adsorption rate constant (min^{-1}); k_2 : Pseudo second order adsorption rate constant ($\text{g}/(\text{g min})$); k_{id} : Intraparticle diffusion rate constant ($\text{g}/(\text{g min}^{1/2})$); C : thickness of the boundary layer (mg/g).

4.5.7 Equilibrium isotherms

Equilibrium isotherms were carried out at 25 °C, 45 °C and 60 °C for initial copper concentrations ranging from 25 to 150 ppm. After 3 h, 2 samples of 2 mL were taken from the flasks and copper concentrations were determined by titration. Preliminary trials have shown that adsorption equilibrium was achieved after 3 h. In this work, three isotherm models were evaluated: Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) to study the adsorption behavior. The Langmuir isotherm model assumes a monolayer adsorption onto a homogeneous surface where the adsorbed molecules do not interact, and the

binding sites have a uniform affinity and energy. The non-linear expression of this isotherm is represented by Eq. (4-5) [38]:

$$q_e = q_m k_L \frac{C_e}{1 + k_L C_e} \quad \text{Equation 4.5}$$

where q_m : Maximum adsorption capacity (mg/g); k_L : Langmuir constant (L/mg); q_e : Equilibrium copper uptake on the adsorbent (mg/g); C_e : Copper concentration at equilibrium (mg/L).

On the other hand, the Freundlich model assumes a multilayer adsorption on a heterogeneous surface, and the amount adsorbed increases infinitely as the concentration increases. The non-linear model can be described by Eq. (4-6) [39]:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad \text{Equation 4.6}$$

where n : Adsorption intensity constant; k_F : Freundlich constant (mg/g); q_e : Equilibrium copper uptake on the adsorbent (mg/g); C_e : Copper concentration at equilibrium (mg/L).

Finally, the non-linear D-R isotherm model is usually expressed as follows [40]:

$$q_e = q_{D-R} e^{(-\beta \epsilon^2)} \quad \text{Equation 4.7}$$

where q_e : Quantity of solute adsorbed per unit mass of adsorbent (mol/g); q_{D-R} : Maximum adsorption capacity (mol/g); β : Activity coefficient related to free adsorption energy (mol^2/J^2); ϵ : Polanyi's potential (J/mol) ($\epsilon = RT \ln [1 + 1/C_e]$); R : Gas constant ($R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol K})$); T : Absolute temperature (K); C_e : Copper concentration at equilibrium (mol/L).

This isotherm model is normally applied to determine the nature of the adsorption process by calculating the activation energy (E) defined as the minimum energy needed for a particular adsorbate-adsorbent interaction and can be determined accordingly to Eq. (4-8) [41]. This value refers to the energy needed to transfer an adsorbate molecule to the surface of the adsorbent from infinite distance in the solution.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad \text{Equation 4.8}$$

If $E < 8$ kJ/mol, the adsorption is rather considered as physical. Nevertheless, adsorption is presumed as chemical if 8 kJ/mol $< E < 16$ kJ/mol [42].

4.5.8 Thermodynamic analysis

In order to study the spontaneity and feasibility of the process, thermodynamic parameters were determined by calculating the values of Gibbs free energy (ΔG° , J mol⁻¹), entropy change (ΔS° , J mol⁻¹ K⁻¹) and enthalpy change (ΔH° , J mol⁻¹) conforming to the following equations [43, 44]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_c) \quad \text{Equation 4.9}$$

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{Equation 4.10}$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{T} \quad \text{Equation 4.11}$$

ΔG° at various temperatures is determined from Eq. (4-9), where K_c is the constant of equilibrium adsorption. Enthalpy and entropy are obtained from the slope, $\Delta H^\circ/R$ and the intercept $\Delta S^\circ/R$ by plotting $\ln K_c$ versus $1/T$ according to Van't Hoff equation Eq. (4.11).

4.5.9 Reusability study

After sorption, CS-PEO mats were rinsed with deionized water and dried overnight at room temperature. Desorption experiments were performed under batch conditions using various eluents and concentrations as indicated in Table 4.1. After desorption, the mats were rinsed with deionized water and dried at room temperature for subsequent adsorption/desorption cycles.

The effect of eluent pH was then studied using various EDTA-NaOH mixture ratios as shown in Table 4.2. From both series of experiments, percentage recoveries of copper, as well as weight losses of mats were recorded after soaking time.

Table 4.1 Desorption trials with various eluents and conditions

Eluent	Concentration (M)	Ratio (v:v)
NaCl	4.6	---
NaOH	1	---
HCl	0.01	---
H ₂ SO ₄	0.1	---
EDTA	0.00025	---
EDTA-NaOH	0.001/1	1:0.0028
EDTA-HCl	0.001/0.5	1:0.0028

Table 4.2 Experimental conditions used to prepare mixture ratios of EDTA-NaOH to achieve targeted pH

Test	V_{NaOH} (μL)	Ratio (v/v)	pH
1	35	1:0.0007	6.5
2	70	1:0.0015	7
3	105	1:0.0021	7.5
4	140	1:0.0028	8
5	175	1:0.0035	8.5

EDTA conc.: 0.0001M; NaOH conc.: 1M; Volume EDTA: 50 mL

4.6 Results and discussions

4.6.1 Preparation of CS-PEO nonwoven nanofibrous mats

A typical electrospinning set-up contains a syringe, a high voltage power supply, and an aluminum foil as a collector. The syringe is filled with the polymeric solution which is then pushed out using a pump at a controlled rate. In order to create an electric field, the metallic needle of the syringe must be connected to a high voltage power supply along with the grounded collector where the nanofibers will be deposited during the

electrospinning process. When it is a question of manufacturing a new nanofiber membrane or an existent membrane under different conditions, the optimization process of the parameters must be clearly first carried out. During this stage, it is very common to observe the formation of solid particles (caused by electro spraying) or a combination of particles and fibers (electro spraying/electro spinning effect) before achieving continuous and flawless fibers which will further form a nonwoven mat (Figure 4.2). However, these two electrohydrodynamic processes cannot be easily distinguished at naked eye as both lead into a nano-morphological material. Thus, every time a material is produced, the use of the scanning electron microscope is essential to determine the morphology obtained. This is a time-consuming and expensive process. For this reason, we have designed a new collector in the form of a metallic wire-frame that allows to identify in a faster way the morphology of the collected material; particles, fibers or particles/fibers (Figure 4.3). Since the central part of the wire-frame collector is empty, if an electro spraying process occurs, the charged particles will be pulled into the electric field towards the metallic part of the collector and therefore deposited only over the frame as shown in Figure 4.3a. On the contrary, when an electro spinning process takes place, a nanofiber web starts to build up at the corners of the frame due to the larger surface area in there, which leads to the build-up of surface charges (Figure 4.3b). The deposition process will continue until a mesh covers completely the empty space within the frame as a “spider’s web” as shown in Figure 4.3c. Furthermore, this collector also allows to quickly identify if a combination of an electro spraying/electro spinning process is occurring since even if some nanofibers are deposited, the particles can break them, preventing or reducing the formation of the mat. Hence, this new collector system provides several advantages compared to the standard aluminum foil generally used in electro spinning set-up. The most important advantages are its reusability, an easier mat recovery process using a simple cutter, and a faster way to determine the morphology of the collected material.

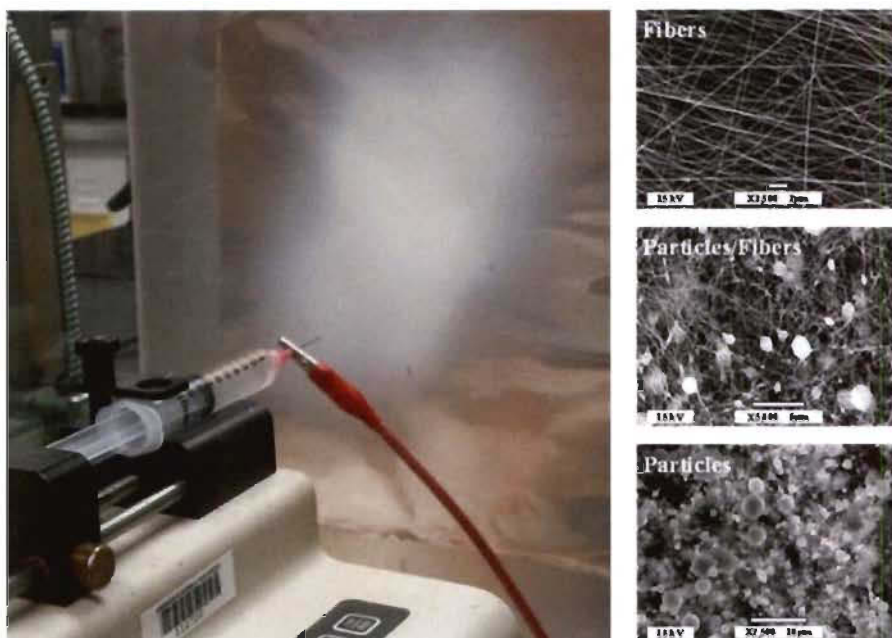


Figure 4.2 Polymeric solution electrodeposited over an aluminum foil with three different morphological possibilities having the same appearance at naked eye

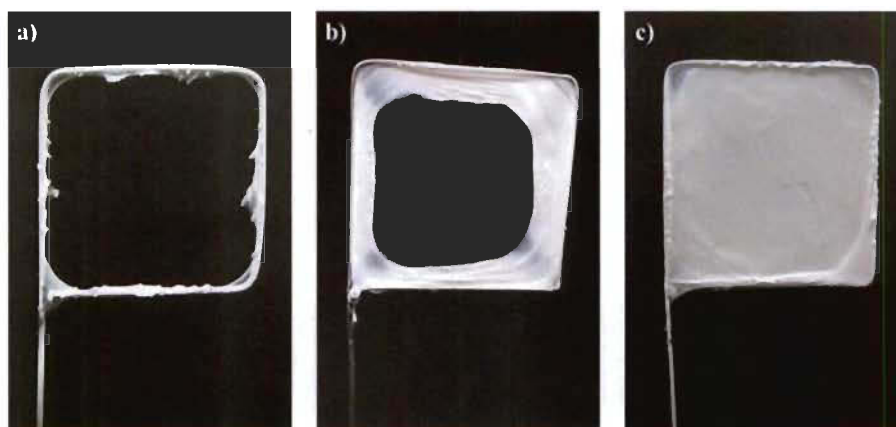


Figure 4.3 Effect of Electrospinning (a) and Electrospinning at the beginning of the process (b) and at the end (c), using the wire-frame collector

4.6.2 Characterization of CS-PEO nonwoven nanofibrous mats

The morphological characteristics of CS/PEO electrospun mat and the nanofiber's diameter size distribution are presented in Figure 4.4a, b, respectively. The SEM image shows uniform and continuous nanofibers with an average diameter of 151 ± 36 nm. This relatively small diameter should provide a high specific surface area, with more NH_2

groups on the surface. If those groups are available for copper ions, a high adsorption capacity is expected.

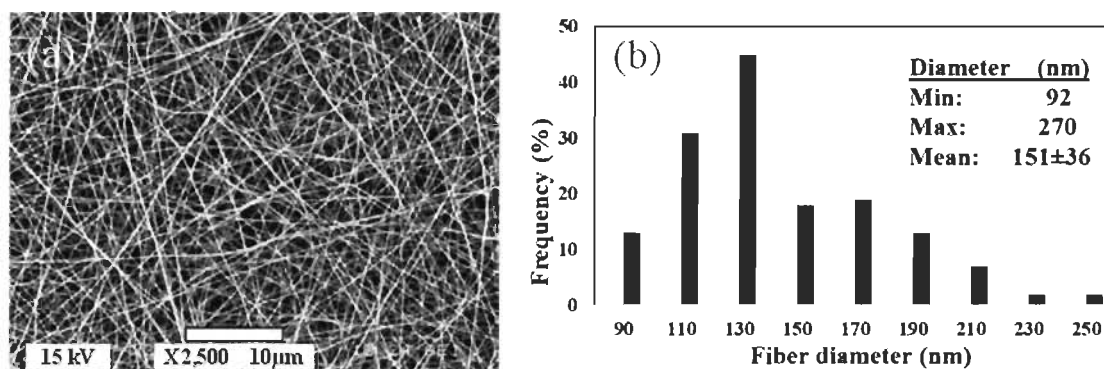


Figure 4.4 a Scanning electron micrograph and b diameter distribution of native CS/PEO electrospun nanofibers (4:3 ratio blends)

Figure 4.5 shows a SEM micrograph of the nonwoven mat after sodium carbonate treatment. Obviously, the surface structural appearance of the mat has changed. The sodium carbonate treatment appears to result in a loss of well-defined nanofiber structure. This behavior has been previously reported by other authors [45, 46]. The change in appearance is believed to be a consequence of a dissolution of the amine salts formed by the chitosan and its solvent ($\text{NH}_3^+\text{CH}_3\text{COO}^-$ in our case) which cause the whole structure collapse.

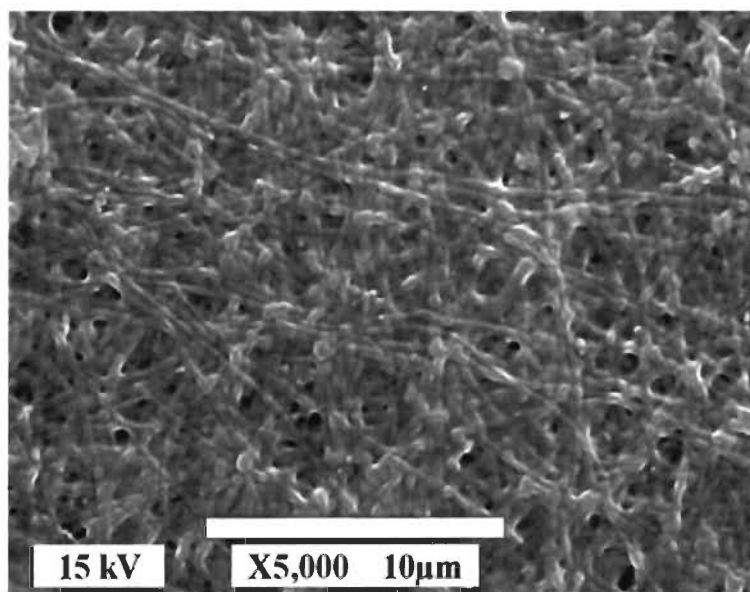


Figure 4.5 SEM image of collapsed nanofibers after washing with Na_2CO_3

Figure 4.6a shows a typical EDX spectrum for a CS/PEO nanofibrous mat sample after copper ions adsorption. A copper peak is observed indicating the existence of copper ions. The sulfur peak appears due to the copper sulfate used to prepare the copper solutions for the adsorption trials. Figure 4.6b also presents a typical EDX mapping of the copper loaded CS-PEO mat that clearly shows the homogenous distribution of sorbed copper.

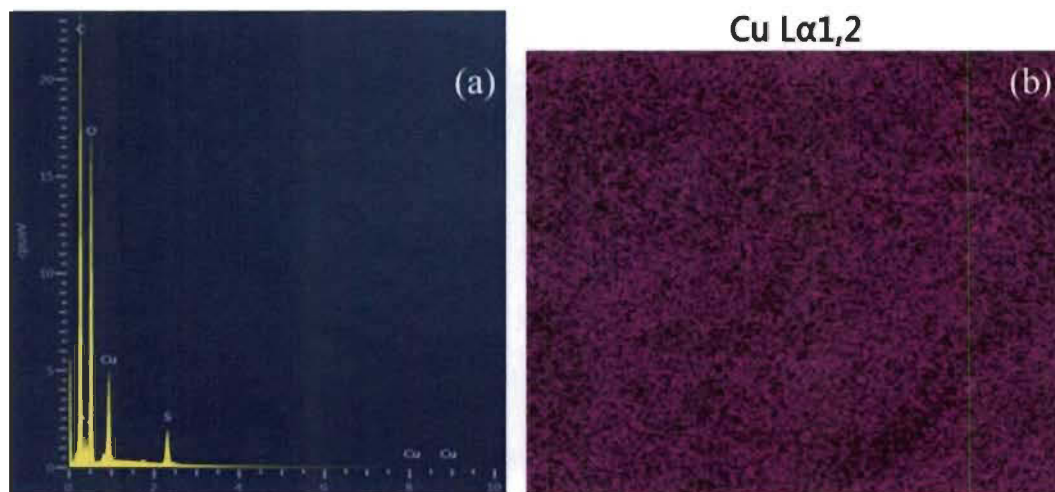


Figure 4.6 A typical energy dispersive a spectrum of Cu (II) ions loaded with CS-PEO; b mapping image showing the distribution of copper signals on the surface

4.6.3 Copper adsorption kinetics

The effect of contact time on Cu^{2+} sorption capacity is presented in Figure 4.7.

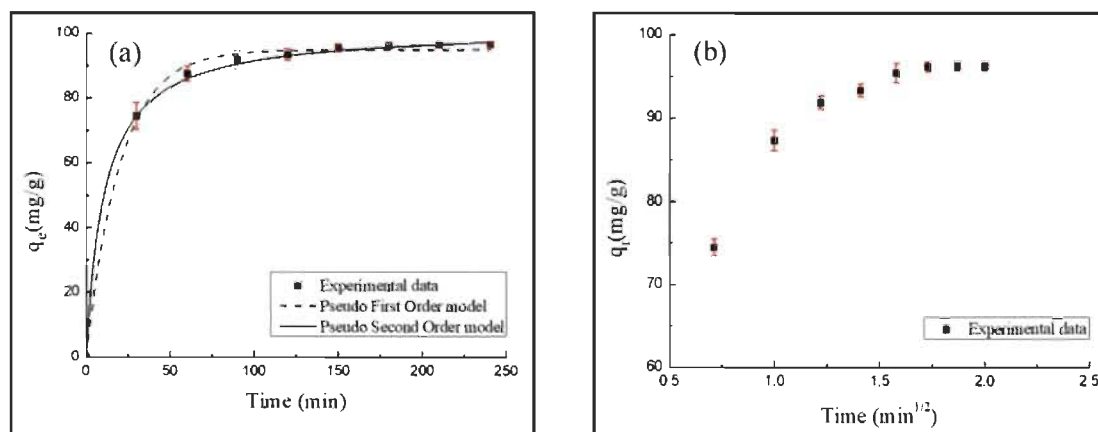


Figure 4.7 a Pseudo-first and Pseudo-second order and b Intraparticle diffusion kinetic models for adsorption of copper ions onto the CS/PEO electrospun mat at room temperature

Results show that the adsorption rate was fast in the initial stages of the process, where most of the adsorption occurs in approximately the first 30 min. The rate gradually decreased later on the way towards equilibrium where the maximum adsorption is achieved within 150 min (96mg/g) and the adsorption capacity does not change anymore with time. This means that all the available sites of adsorbent are saturated. For that reason, for further analysis, 150 min is established as equilibrium time of copper sorption.

Three reaction models were used to interpret experimental data: Pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion models. The kinetic parameters for all models were obtained by using OriginPro 8.5.1 software, and results are presented in Table 4.3. As it can be seen, the intraparticle diffusion model present low R^2 value, demonstrating that this model is poorly involved in the rate of adsorption. On the contrary, both pseudo-first order and pseudo-second order models resulted in high R^2 values. This suggests that the rate-limiting step of Cu^{2+} ions depends on both chemical and physical adsorption. A similar behavior was observed by other authors [13, 31, 46, 47]. However, according to the literature [31, 48], the plots of the first-order equation are only suitable in the first stage (20 to 30 minutes) of interaction and not for the entire range of contact times. Chitosan is actually well known for binding metal ions to the nanofibers surface via a chelation process by exchanging electron pairs with amino groups. Copper adsorption pathways can usually be divided into the “bridge model” [49] and the “pendant model” [50]. Briefly, the bridge model assumes that the metal ion is bound by many nitrogen and oxygen atoms from the same molecular chain or from separate chains. On the contrary, the pendant model assumes that the metal ion is bound by only one nitrogen atom.

Table 4.3 Summary of kinetic models' parameters for the adsorption of copper ions onto CS/PEO nanofibrous mats

Experimental	Pseudo first order model			Pseudo second order model			Intraparticle diffusion model		
	q_{exp} (mg/g)	k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/g min)	q_e (mg/g)	R^2	k_{id}	C
96.19	0.0488	94.85	0.9975	0.0009	101.40	0.9995	42.666	26.507	0.7532

4.6.4 Adsorption isotherms and thermodynamic parameters

Figure 4.8 shows Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms nonlinear model fittings at 25 °C, 45 °C and 60 °C, respectively.

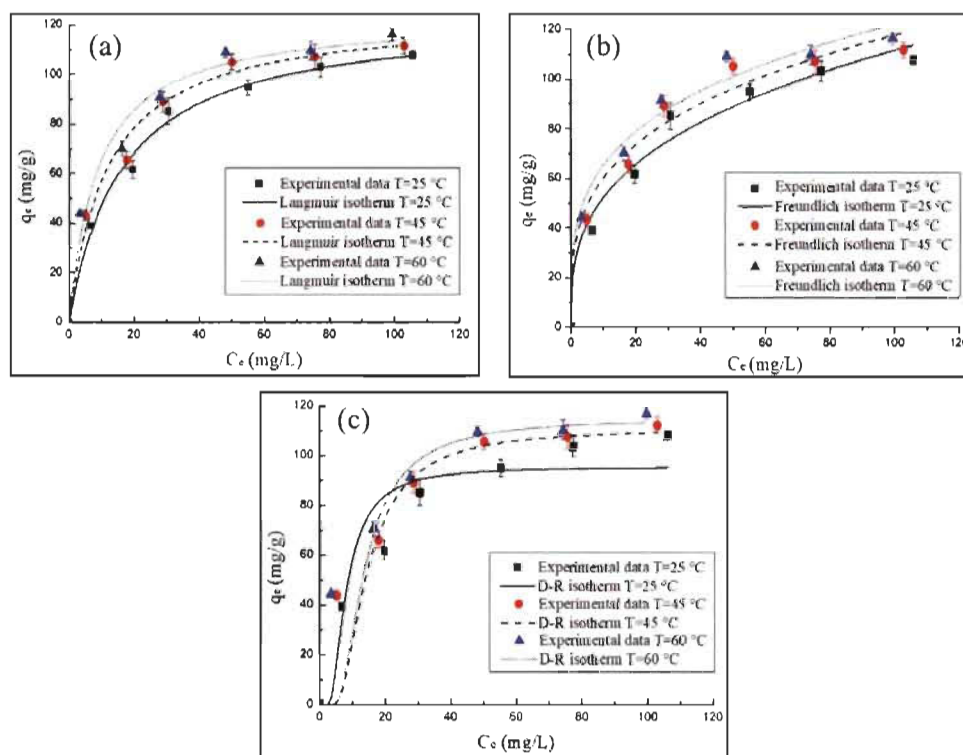


Figure 4.8 Non-linear fitting of experimental data by a Langmuir, b Freundlich, and c D-R isotherm models at 25 °C, 45 °C and 60 °C

Table 4.4 presents the values of corresponding isotherm parameters, including the correlation coefficients (R^2) of each model.

Table 4.4 The three isotherms model parameters for metal adsorption onto CS-PEO adsorbent

T (°C)	Freundlich			Langmuir			D-R			
	K_F (mg/g)	n	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	q_{DR} (mg/g)	β_{DR} (mol ² /J ²)	E (kJ/mol)	R^2
25	24.361	3.032	0.9756	124.01	0.061	0.9914	95.56	8.8E-06	0.238	0.8980
45	30.581	3.424	0.9719	124.41	0.085	0.9823	110.69	2.6E-05	0.138	0.7790
60	34.779	3.680	0.9802	125.16	0.115	0.9802	114.51	2.3E-05	0.145	0.7808

As it can be seen, the curves have an L-shape (Langmuir) type, in which the curves are concave upwards; it considers that the higher the solute concentration, the greater the adsorption capacity until the adsorbent becomes covered [48, 51]. Results show that copper adsorption slightly increases with temperature, which suggest that the rise of temperature favors the adsorption efficiency of copper ions.

The correlation coefficient parameters demonstrate that Langmuir isotherm model is best fitting experimental data with R^2 values ranging from 0.98 to 0.99. Freundlich isotherm is also fitting data correctly with R^2 values slightly lowered than values for Langmuir. Such closed correlation coefficients suggest that both monolayer sorption and heterogeneous surface conditions may coexist under these experimental conditions. D-R isotherm was the least appropriate model to describe experimental data with the lowest R^2 values at every temperature studied. Since Langmuir isotherm is best fitting experimental data; it is then possible to determine the feasibility of the adsorption process using the dimensionless constant separation factor (R_L) which is specified as [52]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Equation 4.12}$$

Where C_0 (mg/L) is the initial copper ions concentration. The value of R_L indicates the type of isotherm that is either unfavorable ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorable to chemisorption ($0 < R_L < 1$) or irreversible ($R_L = 0$). In this study, the value of R_L for copper sorption by CS-PEO mat varied from 0.0805-0.7283. Therefore, this result indicates the favorability of the copper ion sorption on the current adsorbent.

Regarding the D-R model, the calculated free adsorption energy for adsorption (E) was below 8 kJ/mol for all temperature studied as can be seen in Table 4.4. These results indicate that the adsorption mechanism of copper ions by the nanofiber mat is rather physical. However, the D-R model does not fit the data well with the lowest R^2 values compared to Langmuir and Freundlich models.

Thermodynamic parameters such as the Gibbs free energy, enthalpy change, and entropy change are provided in Table 4.5. The negative values of ΔG° for all temperatures indicate as expected a spontaneous process and thermodynamically favorable.

Table 4.5 Parameters acquired from the adsorption data thermodynamic analysis

T (°C)	K_c	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
25	8.11	-5.19		
45	12.07	-6.69	17.66	0.07
60	18.16	-8.03		

Furthermore, the numerical value of ΔG° was more negative when the temperature increment. This indicates that the Cu^{2+} sorption is more spontaneous at higher temperature, suggesting that the quantity adsorbed at equilibrium increased with increasing temperature. The positive value of ΔH° is a proof of the endothermic nature of the sorption process. One possible interpretation of this in terms of enthalpy is that ions such as Cu (II) are completely solvated in water. When these copper ions are about to be adsorbed, a part of their hydration sheath must be lost, which requires energy [23]. This dehydration energy replaces the exothermic degree of the copper ions being tied to the surface. The value of ΔS° comes out as positive, showing that after the adsorption process of Cu^{2+} ions, more randomness is generated at the solid-solution interface during the adsorption. The positive entropy also suggests that the adsorption process is irreversible [53, 54].

4.6.5 Desorption studies

To date, the desorption of heavy metals from chitosan sorbent materials has not been widely investigated. There is thus a need to develop suitable approaches to supply chitosan sorbent materials with reusability feature. At present, solutions of H_2SO_4 , HCl , NaCl , EDTA, HNO_3 and NaOH as eluents have been used for the desorption process of copper from chitosan-based materials. However, so far there are no publications with a complete

or high percentage of desorption at good conditions. For example, Rajurkar and Mahajan (2015) examined the effect of NaOH 0.1 M on Cu^{2+} desorption from chitosan nonwoven mat, and only 84.9% desorption efficiency was achieved after 90 min. In another study [56], two different eluents (EDTA and HNO_3 solutions) were used for desorption of copper from chitosan/PVA beads. The maximum desorption was 87.4% for 0.001 M EDTA and 68.5% for 0.001M HNO_3 . In the work of A. Ghaee et al. (2010), desorption of Cu^{2+} from a chitosan membrane has been performed with EDTA 0.0004 M. Desorption reached 77.4% after 24 h. Many other works [1, 2, 19, 43] reported very high desorption capacities (above 94%). However, information was incomplete regarding the time to achieve the maximum desorption and/or weight loss issues of the nanofiber mat, which are two very important factors at industrial scale. Therefore, in this work, the desorption of copper ions from the CS/PEO electrospun nanofibrous mat was carried out by testing five different eluents using conditions previously optimized trying out different concentrations, agitation speed, contact time and temperature. The results are shown in Figure 4.9. Desorption is not only poor in acidic medium but also the nanofibers are damaged, leading to significant weight losses of the nanofibrous mats. This is because in such medium, the dissolution of chitosan occurs, except in sulfuric acid solutions, where chitosan is insoluble. However, H_2SO_4 treated mat was not capable of adsorbing more than 10%. It is well known that copper ions can be desorbed properly and efficiently by EDTA solutions which is a chelating agent who has the strong ability to form a stable complex with copper. On the other hand, the mat's structural property is affected at high concentrations of EDTA due to the low pH of the solution. However, it can be seen that high desorption without significant weight losses can be achieved using alkaline EDTA 0.001M as the eluent (EDTA-NaOH, pH 8) with only one hour contact time. Based on these results, pH values were adjusted by varying the volume of NaOH 0.01M in the EDTA-NaOH solution in order to optimize the regeneration of the nanofibrous mat (Figure 4.10).

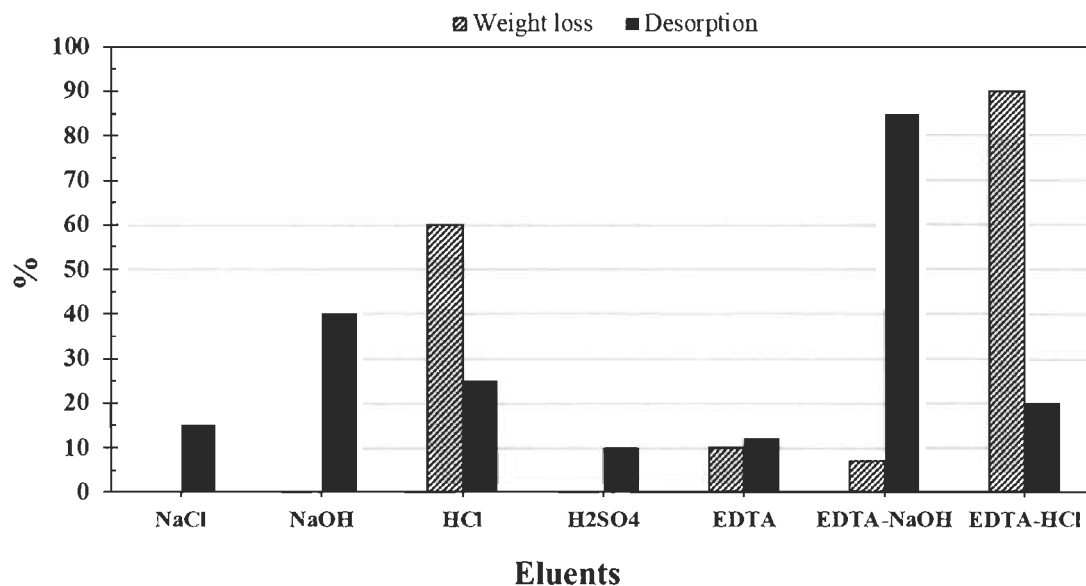


Figure 4.9 Weight losses of the nanofibrous mats and desorption performances of various eluents

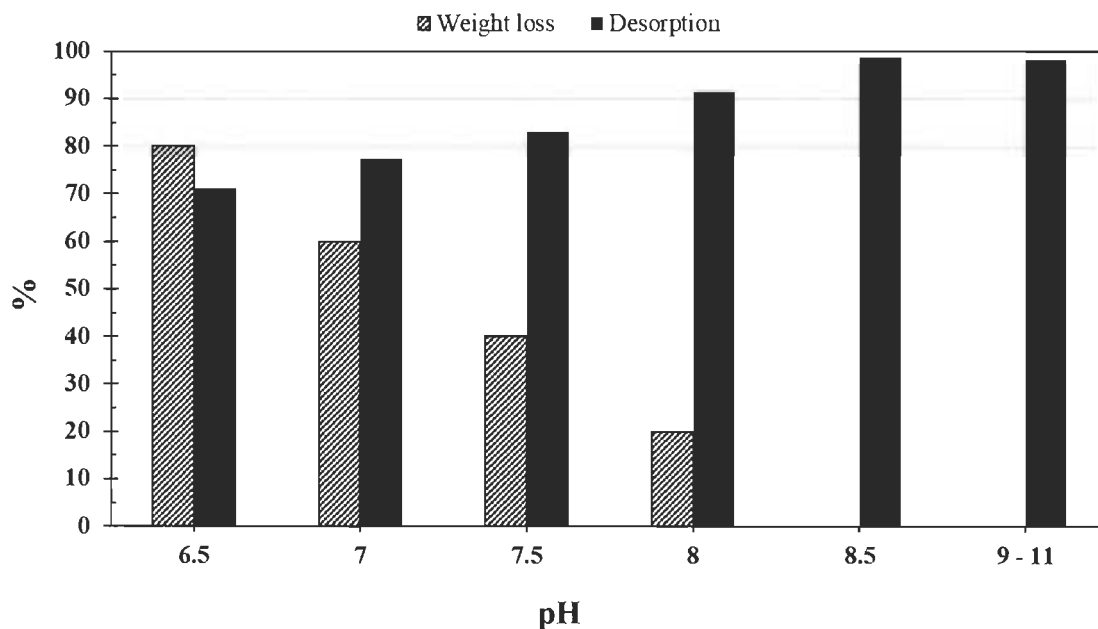


Figure 4.10 Effect of pH on Cu (II) desorption efficiency and weight loss of the CS-PEO mat

Figure 4.10 shows that desorption efficiency increases with pH. This is because under an alkaline environment, the electrostatic interactions between the CS-PEO mat and copper ions are weakened, which improves copper desorption from the mat [23]. When pH was equal to or higher than 8.5, the desorption efficiency remained almost constant at the

highest value of 98.7%. Therefore, a pH of 8.5 was suitable for the desorption of copper ions.

An EDX analysis of the mat was also carried out to determine the elemental composition of the nanofibrous mat after each processing step (Table 4.6).

Table 4.6 Surface composition (% Atm) of CS-PEO nanofibers determined by EDX

Element	Native CS-PEO	Neutralized CS-PEO	Adsorption	Desorption
C	68.41	61.39	52.43	59.83
O	26.40	31.92	36.73	32.70
N	5.19	6.69	6.72	7.38
Cu	---	---	2.29	0.09
S	---	---	1.83	---
Na	---	---	---	---

It is obvious that the adsorption and desorption processes occur as copper and sulfur ions appear and then disappear, respectively. On the other hand, results reveal that washing of the mat after the stabilization treatment was efficient since no sodium peak appears in the EDX spectrum.

4.6.6 Reusability potential of the nanofibrous mats

The regeneration of nanofibrous mat is a critical aspect in the adsorption process, as the reusability capacity is an important issue for economic improvement, especially on an industrial scale. Thus, multiple adsorption/desorption cycles are used to evaluate the performance of the adsorbent's reusability and metal recovery. As can be seen in Figure 4.11, the adsorption capacity of the nanofibrous mat was slightly reduced after five adsorption/desorption cycles. Results demonstrate that the CS/PEO nanofibers can be reused several times without major loss of the adsorption efficiency. This is therefore opening important opportunities for industrial applications.

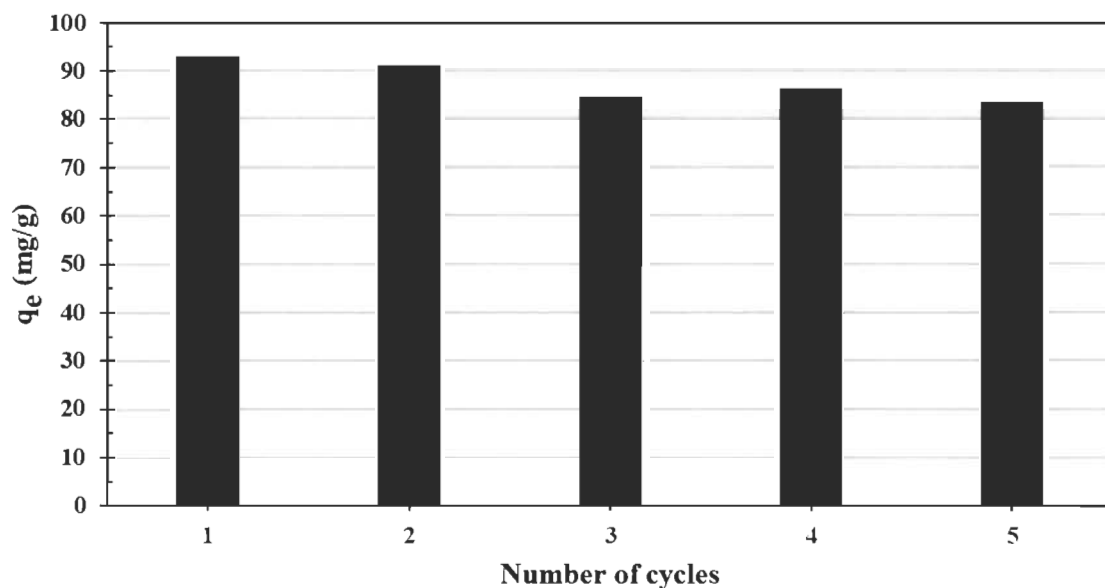


Figure 4.11 Reusability performance of regenerated CS-PEO nanofibrous mats at optimized conditions

4.7 Conclusions

The feasibility of the preparation of CS-PEO nanofibrous mat by using a new electrospinning collector design has been demonstrated in this paper. It has also been shown that the performance characteristics of the nonwoven mat are comparable to those made by using the typical electrospinning set-up mostly used in experimental studies. This device does not only provide time-saving optimization of the parameters, reusability, easy recovery of the membrane and high performance, but is also very simple to make. This combination of advantages reveals the potential of this new design and provides better options for future works. Besides, it could be applied well on an industrial scale. Beyond that, the CS-PEO nonwoven mats obtained showed a high adsorption capacity towards copper ions in aqueous solutions. The metal adsorption on the CS-PEO mat slightly increased as the temperature increased. Three isotherm models were used to interpret the equilibrium data, with the Langmuir model giving the best fit. The mean free energy values determined from the D-R model showed that the mechanism of adsorption was rather physical. However, according to the kinetic results, both physical and chemical mechanisms are involved in the adsorption process. The copper adsorption process onto the CS-PEO composite sorbent was spontaneous ($\Delta G^\circ < 0$) and endothermic ($\Delta H^\circ > 0$).

This eco-friendly material is a promising adsorbent to replace activated carbon due to its adsorption capacity, its low cost and its abundance in the world. One particular advantage of the sorbent material is its remarkable reusability potential showed by successive adsorption-desorption cycles, making it suitable for use in water purification. Based on results obtained, it can be concluded that CS-PEO nanofibrous mats produced using a wire-frame collector can be used efficiently as an adsorbent to remove copper ions from wastewater.

4.8 Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge Natural Science and Engineering Research Council of Canada (Grant No. RGPIN-2016-04844), Mitacs Globalink Program (Grant No. GLF181) and La Fondation UQTR for the financial support.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors have no conflict of interest to declare.

4.9 References

1. Tetala KKR, Stamatialis DF (2013) Mixed matrix membranes for efficient adsorption of copper ions from aqueous solutions. *Sep Purif Technol* 104:214–220. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.11.022>
2. Kampalanonwat P, Supaphol P (2010) Preparation and adsorption behavior of aminated electrospun polyacrylonitrile nanofiber mats for heavy metal ion removal. *ACS Appl Mater Interfaces* 2:3619–3627. <https://doi.org/10.1021/am1008024>
3. Sehaqui H, de Larraya UP, Liu P, et al (2014) Enhancing adsorption of heavy metal ions onto biobased nanofibers from waste pulp residues for application in wastewater treatment. *Cellulose* 21:2831–2844. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10570-014-0310-7>
4. Lakhdhar I, Mangin P, Chabot B (2015) Copper (II) ions adsorption from aqueous solutions using electrospun chitosan/peo nanofibres: Effects of process variables and

- process optimization. *J Water Process Eng* 7:295–305.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.07.004>
5. Aung KT, Hong S, Park S, Lee C (2020) applied sciences Removal of Cu (II) from Aqueous Solutions Using Amine-Doped Polyacrylonitrile Fibers. *Appl Sci* 1738:1–12. <https://doi.org/10.3390/app10051738>
 6. Ghaee A, Shariaty-Niassar M, Barzin J, Matsuura T (2010) Effects of chitosan membrane morphology on copper ion adsorption. *Chem Eng J* 165:46–55. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.051>
 7. Dragan E, Apopei Loghin DF, Cocarta AI (2014) Efficient sorption of Cu²⁺ by composite chelating sorbents based on potato starch- graft -polyamidoxime embedded in chitosan beads. *ACS Appl Mater Interfaces* 6:16577–16592. <https://doi.org/dx.doi.org/10.1021/am504480q>
 8. Yang J, Hou B, Wang J, et al (2019) Nanomaterials for the removal of heavy metals from wastewater. *Nanomaterials* 9:. <https://doi.org/10.3390/nano9030424>
 9. Xiao S, Ma H, Shen M, et al (2011) Excellent copper(II) removal using zero-valent iron nanoparticle-immobilized hybrid electrospun polymer nanofibrous mats. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 381:48–54. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.005>
 10. Wang LK., Wang M-S., Hung Y., et al (2017) Handbook of advanced industrial and hazardous wastes management. CRC Press, Boca Raton
 11. Sahu S, Mallik L, Pahi S, et al (2020) Facile synthesis of poly o-toluidine modified lanthanum phosphate nanocomposite as a superior adsorbent for selective fluoride removal: A mechanistic and kinetic study. *Chemosphere* 252:. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126551>
 12. Schimmel D, Fagnani KC, Dos Santos JBO, et al (2010) Adsorption of turquoise blue qg reactive dye on commercial activated carbon in batch reactor: Kinetic and

- equilibrium studies. *Brazilian J Chem Eng* 27:289–298. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322010000200007>
13. Sahu UK, Sahu S, Mahapatra SS, Patel RK (2017) Cigarette soot activated carbon modified with Fe₃O₄ nanoparticles as an effective adsorbent for As(III) and As(V): Material preparation, characterization and adsorption mechanism study. *J Mol Liq* 243:395–405. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.055>
 14. Ding F, Nie Z, Deng H, et al (2013) Antibacterial hydrogel coating by electrophoretic co-deposition of chitosan/alkynyl chitosan. *Carbohydr Polym* 98:1547–1552. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.042>
 15. Chen J, Zhan Y, Wang Y, et al (2018) Chitosan/silk fibroin modified nanofibrous patches with mesenchymal stem cells prevent heart remodeling post-myocardial infarction in rats. *Acta Biomater* 80:154–168. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.09.013>
 16. Kołodyńska D (2012) Adsorption characteristics of chitosan modified by chelating agents of a new generation. *Chem Eng J* 179:33–43. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.028>
 17. H.P.S AK, Saurabh CK, A.S. A, et al (2016) A review on chitosan-cellulose blends and nanocellulose reinforced chitosan biocomposites: Properties and their applications. *Carbohydr Polym* 150:216–226. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.028>
 18. Muthu Kumar TS, Senthil Kumar K, Rajini N, et al (2019) A comprehensive review of electrospun nanofibers: Food and packaging perspective. *Compos Part B Eng* 175:107074. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107074>
 19. Nthumbi RM, Ngila JC, Kindness A, et al (2011) Method development for flow adsorption and removal of lead and copper in contaminated water using electrospun nanofibers of chitosan blend. *Anal Lett* 44:1937–1955. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/00032719.2010.539737>

20. Haider A, Haider S, Kang I (2015) REVIEW A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. Arab J Chem. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.015>
21. Ding B, Wang X, Yu J (2019) *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*. Matthew Dean, Amsterdam, Netherlands
22. Alghoraibi I, Alomari S (2019) Different Methods for Nanofiber Design and Fabrication. In: A. Barhoum et al. (ed) *Handbook of Nanofibers*, Springer I. Damascus, Syria
23. Zhang Y, Lin S, Qiao J, et al (2018) Malic acid-enhanced chitosan hydrogel beads (mCHBs) for the removal of Cr(VI) and Cu(II) from aqueous solution. *Chem Eng J* 353:225–236. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.143>
24. Wang D, Cheng W, Yue Y, et al (2018) Electrospun cellulose nanocrystals/chitosan/polyvinyl alcohol nanofibrous films and their exploration to metal ions adsorption. *Polymers (Basel)* 10:. <https://doi.org/10.3390/polym10101046>
25. Qasim SB, Najeeb S, Delaine-Smith RM, et al (2017) Potential of electrospun chitosan fibers as a surface layer in functionally graded GTR membrane for periodontal regeneration. *Dent Mater* 33:71–83. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2016.10.003>
26. Arkoun M, Daigle F, Heuzey MC, Ajji A (2017) Antibacterial electrospun chitosan-based nanofibers: A bacterial membrane perforator. *Food Sci Nutr* 5:865–874. <https://doi.org/10.1002/fsn3.468>
27. Haider S, Park SY (2009) Preparation of the electrospun chitosan nanofibers and their applications to the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions from an aqueous solution. *J Memb Sci* 328:90–96. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.11.046>
28. Ohkawa K, Cha D, Kim H, et al (2004) Electrospinning of chitosan. *Macromol Rapid Commun* 25:1600–1605. <https://doi.org/10.1002/marc.200400253>

29. Pakravan M, Heuzey MC, Aji A (2011) A fundamental study of chitosan/PEO electrospinning. *Polymer (Guildf)* 52:4813–4824. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.08.034>
30. Yuan TT, Jenkins PM, Digeorge Foushee AM, et al (2016) Electrospun Chitosan/Polyethylene Oxide Nanofibrous Scaffolds with Potential Antibacterial Wound Dressing Applications. *J Nanomater* 2016:. <https://doi.org/10.1155/2016/6231040>
31. Lakhdhar I, Belosinschi D, Mangin P, Chabot B (2016) Development of a bio-based sorbent media for the removal of nickel ions from aqueous solutions. *J Environ Chem Eng* 4:3159–3169. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.06.026>
32. Abràmoff MD, Magalhães PJ, Ram SJ (2004) Image processing with imageJ. *Biophotonics Int* 11:36–41. <https://doi.org/10.1201/9781420005615.ax4>
33. Guibal E (2004) Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review. *Sep Purif Technol* 38:43–74. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.004>
34. Bermejo-Barrera A, Bermejo-Barrera P, Bermejo Martinez F (1985) Simultaneous determination of copper and cobalt with EDTA using derivative spectrophotometry. *Analyst* 110:1313–1315. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/AN9851001313>
35. Nthumbi RM, Catherine Ngila J, Moodley B, et al (2012) Application of chitosan/polyacrylamide nanofibres for removal of chromate and phosphate in water. *Phys Chem Earth* 50–52:243–251. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pce.2012.07.001>
36. Hamdaoui O (2006) Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *J Hazard Mater* 135:264–273. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.062>
37. Weber WJ, Morris JC (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J theSanitary Eng Div* 89:31–60

38. Langmuir I (1916) The Constitution and fundamental properties of Solids and Liquids. *J Am Chem Soc* 38:2221–2295. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja02268a002>
39. Freundlich H (1906) Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Phys Chemie* 57:385–470. <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
40. M. Dubinin, E.D Zaverina, L.V. Radushkevich M (1947) Sorption and structure of active carbons I. Adsorption of organic vapors. *Zhurnal Fiz Khimii* 21:1351–1362. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF01167331>
41. Sahu UK, Sahu S, Mahapatra SS, Patel RK (2019) Synthesis and characterization of magnetic bio-adsorbent developed from *Aegle marmelos* leaves for removal of As(V) from aqueous solutions. *Environ Sci Pollut Res* 26:946–958. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3643-1>
42. Sahu S, Pahi S, Sahu JK, et al (2020) Kendu (*Diospyros melanoxylon* Roxb) fruit peel activated carbon—an efficient bioadsorbent for methylene blue dye: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *Environ Sci Pollut Res* 27:22579–22592. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08561-2>
43. Lisha KP, Maliyekkal SM, Pradeep T (2010) Manganese dioxide nanowhiskers: A potential adsorbent for the removal of Hg(II) from water. *Chem Eng J* 160:432–439. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.031>
44. Gregg SJ., Sing KSW (1982) Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, New York
45. Salihu G, Goswami P, Russell S (2012) Hybrid electrospun nonwovens from chitosan/cellulose acetate. *Cellulose* 19:739–749. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9666-8>
46. Phan D-N, Lee H, Huang B, et al (2018) Fabrication of electrospun chitosan/cellulose nanofibers having adsorption property with enhanced mechanical property. *Cellulose* 26:1781–1793. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2169-5>

47. Aliabadi M, Irani M, Ismaeili J, et al (2013) Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution. *Chem Eng J* 220:237–243. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.021>
48. Gerente C, Lee VKC, Le Cloirec P, McKay G (2007) Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption - Mechanisms and models review. *Crit Rev Environ Sci Technol* 37:41–127. <https://doi.org/10.1080/10643380600729089>
49. Yaku F., Muraki E., Tsushiya K., et al (1977) Chitosan-metal complexes and their function. *Cellul Chem Technol* 11:
50. Ogawa K, Inukai S (1987) X-Ray diffraction study of sulfuric, nitric, and halogen acid salts of chitosan. *Carbohydr Res* 160:425–433. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(87\)80328-2](https://doi.org/10.1016/0008-6215(87)80328-2)
51. Giles CH, Smith D, Huitson A (1974) A General treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *J Colloid Interface Sci* 47:755–765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
52. Hall KR, Eagleton LC, Acrivos A, Vermeulen T (1966) Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Ind Eng Chem Fundam* 5:212–223. <https://doi.org/10.1021/i160018a011>
53. Karapinar N, Donat R (2009) Adsorption behaviour of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto natural bentonite. *Desalination* 249:123–129. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.12.046>
54. Donat R, Akdogan A, Erdem E, Cetisli H (2005) Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. *J Colloid Interface Sci* 286:43–52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.045>
55. Rajurkar NS, Mahajan D (2015) Removal and Recovery of Copper Ions using Chitosan as an Adsorbent. *J Appl Chem* 4:1206–1217

56. Wan Ngah WS, Kamari A, Koay YJ (2004) Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads. *Int J Biol Macromol* 34:155–161. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2004.03.001>

Chapitre 5 - Article Scientifique 2

5.1 Avant propos

Le titre du deuxième article scientifique est: « Cellulose reinforced electrospun chitosan nanofibers bio-based composite sorbent for water treatment applications ». Il a été soumis à la revue scientifique « Cellulose » et a été publié en mars 2021.

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

Ilse Ileana Cardenas Bates, Étudiante au Doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques

Institut d'Innovation en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à basse de biomasse, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Boulevard des Forges, CP.500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : ilse.ileana.cardenas.bates@uqtr.ca

Bruno Chabot, Ph.D.

Directeur de thèse et auteur pour la correspondance

Institut d'Innovation en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à basse de biomasse, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel: bruno.Chabot@uqtr.ca

Éric Loranger, Ph.D

Co-Directeur de thèse

Institut d'Innovation en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à basse de biomasse, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : eric.lorangerl@uqtr.ca

Aji P. Mathew, Ph.D

Professeure

Université de Stockholm, Département de chimie des matériaux et de l'environnement, Frescativägen 8, SE-10691 Stockholm, Suède

Courriel : aji.mathew@mmk.su.se

Contribution des auteurs: Ilse Ileana Cárdenas Bates est l'auteure principale de cet article. Elle a effectué toutes les expériences scientifiques et les développements associés. Mme. Mathew a contribué à une partie de l'article, notamment à la supervision et l'analyse

des essais de neutralisation et de microscopie électronique à balayage. M. Chabot est le directeur de recherche en plus d'être un co-auteur et M. Loranger est le co-directeur de cette recherche. Le directeur et le co-directeur ont participé à la révision et à la correction du manuscrit.

5.2 Résumé

Un composite biosourcé électrofilé de chitosane-polyéthylène oxyde/TEMPO-cellulose oxydée (CS-PEO/TOC) a été fabriqué pour la première fois pour des applications de traitement d'eau. Ce nouveau concept permet de combiner la cellulose et le chitosane de manière plus simple et efficace, en évitant l'utilisation de solvants nocifs, par rapport aux travaux connexes publiés précédemment. Le matériau "sandwich" est composé d'un noyau central poreux de fibres cellulosiques oxydées (feuille de TOC) et d'une fine couche de nanofibres CS-PEO électrofilées de chaque côté du noyau. Les diamètres moyens du CS-PEO et du TOC étaient respectivement de 159.3 ± 33.7 nm et 21.7 ± 5.1 μ m. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée sur le composite biosourcé. Les résultats suggèrent qu'aucune liaison covalente n'est impliquée mais que des interactions électrostatiques se produisent, ce qui permet la fixation des couches de nanofibres électrofilées sur le noyau TOC et l'absence de délamination. Le temps d'électrofilage du CS-PEO a été modifié pour étudier l'effet du poids de la couche de nanofibres sur la résistance, la perméabilité et la capacité d'adsorption du matériau biosourcé. Les propriétés mécaniques du composite ont été améliorées par rapport au réseau de nanofibres électrofilées. Le CS-PEO fournit une plus grande élasticité (déformation %) et le TOC fournit une plus grande résistance à la traction au matériau. Cependant, l'indice de traction a été réduit de 48% avec le temps d'électrofilage, tandis que l'indice d'éclatement était presque constant. Les meilleures conditions ont été obtenues pour un temps d'électrofilage de 2 h. Dans ces conditions, un matériau hautement perméable (290.13 L/m²hbar) a été développé. La capacité d'adsorption des ions Cu (II) a atteint 27% avec seulement 12 mg de chitosane sur le CS-PEO/TOC (12.42 mg/g). Les données s'adaptent mieux au modèle de pseudo-second ordre, ce qui suggère que la chimisorption est le principal mécanisme impliqué dans l'adsorption du cuivre. Cette étude

ouvre des opportunités potentielles au développement d'un matériau robuste pour des applications dans les eaux usées à une échelle industrielle.

5.3 Abstract

Electrospun chitosan-polyethylene oxide/TEMPO-oxidized cellulose (CS-PEO/TOC) bio-based composite was fabricated for the first time for water treatment applications. This new concept allows cellulose and chitosan to be combined in a simpler and efficient way, avoiding the use of harmful solvents, compared to previously published related work. The “Sandwich-like” material is composed of a porous oxidized cellulosic fibers central core (TOC handsheet) and a thin layer of electrospun CS-PEO nanofibers on both sides of the core. Average diameters for CS-PEO and TOC were 159.3 ± 33.7 nm and 21.7 ± 5.1 μ m, respectively. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was carried out on the bio-based composite. Results suggest that no covalent bonds are involved but rather electrostatic interactions occur which allows bonding of the electrospun nanofiber layers on TOC core and no delamination. CS-PEO electrospinning time was varied to study the effect of nanofiber's coating weight on strength, permeability and adsorption capacity of the bio-based material. Mechanical properties of the composite were improved over the electrospun nanofiber mat. The CS-PEO provides greater elasticity (strain %) and the TOC provides a higher tensile strength to the material. However, tensile index was reduced by 48% with electrospinning time, while burst index was almost constant. The best conditions were achieved for 2 h electrospinning time. Under these conditions, a high permeable material (290.13 L/m²hbar) was developed. The adsorption capacity for Cu (II) ions reached up to 27% with only 12 mg of chitosan onto the CS-PEO/TOC (12.42 mg/g). The data fit better to the pseudo-second order model, suggesting chemisorption as the main mechanism involved for copper adsorption. This study opens-up potential opportunities for the development of a robust material for wastewater applications at an industrial scale.

5.4 Introduction

Rapid industrialization and urbanization growth has led to an alarming pollution problem in the aquatic ecosystem, affecting the quality of life (Diagboya et al. 2014; Ranade and Bhandari 2017). Among the most dangerous pollutants, heavy metals are of great importance due to their high toxicity, non-biodegradability and carcinogenic effect (Amuda et al. 2016; Anastopoulos and Kyzas 2016; Liu et al. 2016a). Their accumulation in the environment is posing a serious threat to living systems. Therefore, the removal of these metals is very important for human health and environmental security. In this study, copper ions have been chosen as the target metal since their exposition to large doses produce weakness, insomnia, gastrointestinal diseases, DNA damages, cessation of menstruation, osteoarthritis and lethargy, etc... (Dragan et al. 2014; Amuda et al. 2016; Teow et al. 2018; Vardhan et al. 2019). Besides, it is a common toxic waste found in major manufacturing industries such as petroleum, mining, pesticides, pulp and paper, fertilizers, dye/textiles, among others (Sehaqui et al. 2014; Liu et al. 2016a; Ranade and Bhandari 2017; Vardhan et al. 2019) and also a common reference material (Chen et al. 2017).

Various chemical and physical techniques such as ion-exchange, chemical precipitation, reverse osmosis, biological treatment, advanced oxidation and electrochemical methods have been applied to remove heavy metals from water (Tian et al. 2011; Abdullah et al. 2019; Vardhan et al. 2019). However, they are either costly or inefficient. Hence, other techniques have been studied to improve efficiency and to reduce costs. Nowadays, adsorption is generally considered as a promising technique due to its low cost, simplicity, possibility to reuse the adsorbent and high efficiency to remove heavy metals from aqueous effluents (Anastopoulos and Kyzas 2016; Sarkar and Adhikari 2018; Wang et al. 2018). In this technique, the choice of the most appropriate adsorbent is critical from both techno-economic feasibility and environmental points of view. In recent years, some efforts have been made toward the study of new bio-based material adsorbents (biosorbents) as they are renewable, unlimited and biodegradable (Paquin et al. 2013; Islam et al. 2014; Jiaping Paul Chen et al. 2016). Besides, these materials can be produced from industrial residues of biomass allowing them to be recycled. More recently, many publications have been reported on using chitosan or cellulose as a biosorbent material for

multiple heavy metals as they are the two most abundant natural polymers in the world, they involve economical chemical reagents and they show great adsorption capacity towards heavy metals (Ahmad et al. 2015; Zhang et al. 2016). During the last few years, many researchers have demonstrated higher sorption capacities of chitosan/cellulose (CS/Ce) blends compared to results obtained with chitosan or cellulose films/membranes taken individually (Du and Hsieh 2009; Morgado et al. 2011; Aquino et al. 2018; Somsap et al. 2019). This is because despite the great adsorption capacity of chitosan, these media present low mechanical properties making them inadequate for industrial scale applications. Thus, addition of cellulose fibers as a reinforcing agent should improve the mechanical strength of the adsorbent material. Besides, in addition to amine (NH_2) and hydroxyl (OH) groups in chitosan, cellulosic fibers also have hydroxyl groups which facilitates the chelation with metal ions (Salihu et al. 2012). Some studies on copper adsorption (Sehaqui et al. 2014; Liu et al. 2016b; Zhu et al. 2017) using cellulosic fibers obtained through 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) mediated oxidation, have shown several advantages versus other types of modified cellulose (Jradi et al. 2012; Bideau et al. 2016). These advantages include the presence of carboxylate (COO^-) groups, which also have a potential to retain metals ions or improve the crosslinking, giving greater potential physical resistance to the composite.

Chitosan and cellulose polymers have been combined into various shapes such as films, sponges, membranes, hydrogel beads, micro/nanospheres, flakes, coated fibers, textile assemblies, hollow fibers and electrospun webs (Salihu et al. 2012; Tetala and Stamatialis 2013). Among all of them, electrospun nonwoven webs have received great consideration, as electrospinning is a simple and unique technique to obtain long nano/microfibers that provides a large surface area per unit mass and small pores. The higher surface area of nanofiber web improves adsorption rate compared to other material shapes (Tian et al. 2011; Devarayan et al. 2013; Wang et al. 2018). Briefly, during the electrospinning process, an electrically charged polymeric solution is ejected from a syringe tip as a continuous jet toward a collector. As the jet travels in air, the solvent evaporates allowing the formation of very thin fibers which are deposited on a metallic collector (Muthu Kumar et al. 2019; Xue et al. 2019). Polymers must previously be dissolved and properly mixed in order to get a homogeneous solution. However, in the case of chitosan and

cellulose, these two biopolymers cannot be dissolved in a common solvent due to the presence of strong hydrogen bond in their molecular chains (H.P.S et al. 2016). To overcome this issue, several researchers (Du and Hsieh 2009; Salihu et al. 2012; Aquino et al. 2018; Li et al. 2018; Somsap et al. 2019) have used cellulose or chitosan derivatives such as Dibutryl chitin and cellulose acetate with co-solvents systems such as Dichloromethane (DCM), Acetone, Acetic acid (AcOH) and Pyridine. Three other studies, (Devarayan et al. 2013; Phan et al. 2018; Wang et al. 2018) on the contrary, succeeded by blending chitosan with cellulose as such using a co-solvent system of Trifluoroacetic acid (TFA)/AcOH or H₂SO₄/AcOH. Therefore, to date, there are very few reports on electrospun Chitosan/Cellulose composites. A list of these related publications is provided in Table 5.1.

Table 5.1 Electrospun Chitosan/Cellulose composites and their applications

Matrix polymers	Solvent system	Mean fiber diameters	Application study	Reference
Cellulose acetate/ Dibutryl chitin	Acetone/Acetic Acid	30 – 350 nm	Unlisted	Du and Hsieh (2009)
Cellulose/Chitosan	1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate/ Dimethyl sulfoxide	~ 200 nm	Antistaphylococcal activity for wound healing	Miao et al. (2011)
Cellulose/Chitosan	1-ethyl-3-methylimidazolium acetate	N/A	Antibacterial activity for wound healing gauzes	Park et al. (2011)
Chitosan/Cellulose acetate	Trifluoroacetic Acid/ Dichloromethane	450-650 nm	Unlisted	Salihu et al. (2012)
Cellulose/Chitosan	Trifluoroacetic Acid/ Acetic Acid	77±33nm (Ce from bamboo) 82±44 nm (Ce from cotton)	Unlisted	Devarayan et al. (2013)
Cellulose monoacetate/ chitosan	Acetone/Glutaraldehyde	1 µm – 2 µm	Immobilization of proteases for detergent and textile industries	Demirkan et al. (2018)

Poly (ethylene oxide)/ chitosan/cellulose nanocrystals	Acetic Acid	88±32 nm (5% CNCs) 71±32 nm (10% CNCs)	Cell assay in cultures 3T3 fibroblasts for applications in tissue engineering	Ridolfi et al. (2017)
*Chitosan/Cellulose acetate	Trifluoroacetic Acid/ Acetic Acid	122±35 nm (4% CS) 349±96 nm (6% CS)	As (V), Pb (II) and Cu (II) adsorption for wastewater purification	Phan et al. (2018)
*Cellulose nanocrystals/ Chitosan/Polyvinyl alcohol	Acid acetic/ Thioglycolic Acid/ Tetrahydrofuran / Sulfuric Acid	30 – 350 nm	Pb (II) and Cu (II) adsorption for wastewater purification	Wang et al. (2018)
Chitosan nanoparticles/ Ethylcellulose/Bacterial cellulose sulfate membrane	Ethanol/Pyridine	150 – 1000 nm	Platet adhesion and inflammatory response for blood compatibility	Li et al. (2018)
*Cellulose acetate/Chitosan	Trichloroacetic acid/dichloromethane	368±157 nm (15% CS) 992±343 nm (5% CS)	Cd (II) adsorption for wastewater purification	Aquino et al. (2018)
Chitosan/Cellulose acetate/ gelatin/eugenol	Acetic Acid	156±17 nm (0.1% eugenol) 288±77 nm (10% eugenol)	Antibacterial activity for food packaging	Somsap et al. (2019)
*Chitosan/Polyethylene oxide/ Phosphorylated nanocellulose	Acetic Acid	217±52 nm	Cd (II) adsorption for wastewater purification	Brandes et al. (2019)
*Chitosan/Phosphorylated cellulose	Acetic Acid	372.3 ± 82.1 nm (CS-PEO) 21.5 ± 3.7 μm (PCF)	Cd (II), Cr (VI), Cu (II) and Pb (II) adsorption for water treatment	Brandes et al. (2020)
Chitosan/Cellulose acetate	Trifluoroacetic Acid/ Dichloromethane/ Formic Acid	88.14 ± 0.27 to 129.00 ± 0.18	Electrochemical enzymatic biosensors	Yezer and Demirkol (2020)

Note: *Application studies in wastewater treatment

Moreover, most of them use toxic solvents, such as pyridine (carcinogenic), DCM (carcinogenic potential) and TFA that are also toxic. Also, as far as we know, only Phan et al. 2018, Brandes et al. 2020 and Wang et al. 2018 have studied the potential of electrospun Chitosan/Cellulose bio-based materials as an adsorbent for copper ions.

Studies involving electrospun nanofiber mats are mostly carried out in the laboratory using batch-type set-up where the sorbent material is exposed to a fluid containing the contaminant for very long residence time to allow equilibrium to be achieved. In this process, the contaminant is mainly exposed to the active sites available on the outer surface of the adsorbent, which limits its overall adsorption capacity due to slow mass transfer through the mat (Li et al. 2016). To improve the adsorption capacity, continuous operation (dynamic adsorption system) is preferred. In this process, the fluid containing the contaminant is filtered through the porous sorbent where most of the adsorption sites can be accessed by the contaminant (Zhang et al. 2019). Although nonwoven electrospun nanofiber mats can be tailor-made with high specific surface area, high porosity and abundant binding sites, they have low basis weight and exhibit low mechanical strength to withstand operating pressure applied during filtration of liquid in dynamic adsorption system (Li et al. 2017b). To provide strength, electrospun nanofiber mats must be supported by a stronger porous layer forming a bilayer composite sorbent. Affinity membranes for pressure-driven filtration applications such as microfiltration (MF) and ultrafiltration (UF) were developed based on this concept (Vo et al. 2020). They are available on different geometries including thin sheet, hollow fiber, spiral wound and membrane stack. They are featuring physical adsorption as well as chemical adsorption where contaminants are bound to specific adsorption sites within the pore openings of the membrane. However, these membranes are prone to fouling even at the relatively low pressure applied. Composite thin electrospun nanofiber mats supported by a highly porous substrate layer is a potential way to provide a strong structural material with high porosity and large surface area, and with a lower fouling potential compared to affinity membranes.

This study presents the development of a new original 3D structural assembly never reported in previous publications combining both chitosan and cellulose into a single

adsorbent media. This assembly consist in fabricating an eco-responsible “Sandwich-like” bio-based composite using a central core of TEMPO-Oxidized cellulose (TOC) fiber, coated on both sides by an ultrathin electrospun CS-PEO nonwoven mat layer. Extensive characterization revealed the unique surface properties of this bio-based composite, such as improved mechanical strength and permeability. Finally, yet importantly, we also found a potential use in this material as an adsorbent for copper ions in aqueous solutions.

5.5 Experimental

5.5.1 Materials

Chitosan powder (CS, deacetylation of 75 to 85%, low molecular weight), Polyethylene oxide used as a co-spinning agent (PEO, $M_v \sim 900,000$), Acetic acid (AcOH, 99.7%), Murexide ACS reagent and Copper (II) sulfate pentahydrate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) were purchased from Sigma-Aldrich Chemical Company USA. TEMPO-oxidized cellulose fibers (TOC, 1700 mmol/kg) were supplied by our laboratory. Sodium bicarbonate powder (NaHCO_3 , 99%) and Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA, 99%) were purchased from Omega Chemical Company USA. All chemicals were used without additional purification.

5.5.2 Bio-based composite fabrication

Standard handsheets at an oven dry (OD) weight of 60 g/m^2 were made with TOC fibers according to TAPPI Standard No. T 205 sp-02. Briefly, 8 L of a pulp fiber suspension at a consistency of 0.3% was prepared from an accurate weight of ovedried TOC fiber sample. From this pulp suspension, the required volume to make a 1.2 g (OD) handsheet was sampled and poured into a NORAM handsheet machine where the sheet is formed by filtration through a 150 mesh (approx. $100 \mu\text{m}$ opening size) wire screen (TAPPI Standard No. T-205 sp-02). Seven handsheets were then made following the same process. Afterwards, the TOC handsheets were pressed as described in the TAPPI standard method. Then, they were placed into special drying rings to prevent sheet shrinkage and dried overnight in a conditioning room at 23°C and 50% of relative humidity (TAPPI Standard No. 402-sp-03). Subsequently, a TOC handsheet was fixed to the metal collector of the

electrospinning unit. Then, a CS-PEO solution was electrospun on both sides of the TOC handsheet to form a “Sandwich-like” composite where the oxidized cellulose fibers are in the middle and the CS-PEO electrospun mats are on the outer surfaces (Figure 5.1).

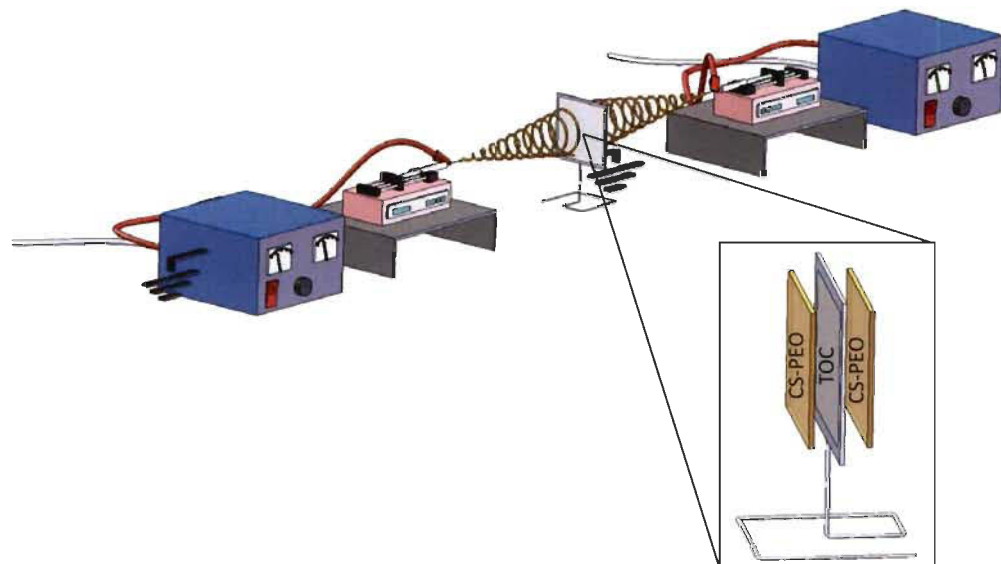


Figure 5.1 Experimental set-up of electrospinning for the preparation of the CS-PEO/TOC bio-based composite

The electrospinning conditions to obtain the CS-PEO nanofibers were described in a previous work (Cardenas Bates et al. 2020). Briefly, the polymers were firstly dissolved in their corresponding solvent; CS in acetic acid 90% and PEO in water. Subsequently, both solutions were mixed at a ratio of 4:3 by weight of CS:PEO and stirred continuously for 2 h. Finally, the blended solutions were kept at rest at room temperature for 3 h before being electrospun over the TOC handsheet.

Different CS-PEO electrospinning time were tested (2, 3 and 4 h) in order to study the effect of the nanofiber coating weight on the physical and chemical properties of the bio-based composite. The samples are named as xCS-PEO/TOC, in which x (h) is the CS-PEO electrospinning time. Thus, three different bio-based composites having different grammages of CS-PEO layers were studied. A summary of the samples is listed in Table 5.2. A nanofibrous mat of single CS-PEO was also electrospun for 4 h and used as the control sample.

Table 5.2 CS-PEO/TOC mass ratio under different electrospinning time of CS-PEO nanofibers

Sample	CS-PEO electrospinning time (h)	CS- PEO:TOC mass ratio	Thickness (mm)	Grammage (g/m ²)	Density (g/cm ³)
CS-PEO	4	N/A	0.010 ± 0.003	3.27 ± 0.19	0.33 ± 0.02
TOC	N/A	N/A	0.075 ± 0.005	61.6 ± 0.9	0.82 ± 0.01
2CS-PEO/TOC	2	9:91 ± 0.037	0.088 ± 0.003	67.7 ± 0.9	0.77 ± 0.01
3CS-PEO/TOC	3	14:86 ± 0.005	0.091 ± 0.007	71.6 ± 0.9	0.79 ± 0.02
4CS-PEO/TOC	4	18:82 ± 0.005	0.102 ± 0.002	75.1 ± 0.9	0.74 ± 0.02

5.5.3 Stabilization of CS-PEO/TOC nanofibrous mats

The CS-PEO/TOC bio-based composite should firstly be neutralized with an alkaline solution in order to convert the protonated amino groups (NH_3^+) to primary amine groups (NH_2). Otherwise, the CS-PEO nanofibers would not be stable in aqueous solutions due to the presence of high level of NH_3^+ functional groups. However, cellulose naturally disperses in such an alkaline medium and this phenomenon is further increased for TOC due to the presence of the oxidized carboxyl groups (COO^-). To solve this problem, several pH values were investigated by adjustment of the concentration of a NaHCO_3 solution in order to find the optimum one to maintain the aqueous stability of the material. Tests at $\text{pH} \leq 6$ were performed using only distilled water as its pH is slightly acidic (~ 5.8). After neutralization treatment, the bio-based composite was rinsed several times with distilled water. Then, it was dried in vacuum oven overnight to remove any residual solvent.

5.5.4 Characterization

All characterizations were made for CS-PEO, TOC and xCS-PEO/TOC biocomposites samples and all measurements were repeated three times to guarantee good average results.

5.5.4.1 Microscopy and spectrometry

The morphology of the fibers was observed by Scanning Electron Microscopy (SEM; SU1510 by HITACHI, Japan). The average fiber diameter was calculated using a software from SEM images (Abràmoff et al. 2004) based on 50 fibers per sample. The biocomposites were also analyzed by Fourier Transform Infrared (FTIR-ATR; Nicolet iS10, Thermo Scientific, USA) spectra for the identification of functional groups and specific bonds present in the material. The spectra were recorded between 4000 and 500 cm^{-1} by the diamond crystal method.

5.5.4.2 Mechanical properties

Mechanical properties of representative bio-based composites samples were determined using standard methods from the pulp and paper industry. Those methods were chosen because the main component of the bio-based composite material is a standard TOC fiber handsheet as described previously. The samples were preconditioned for 24 h at 50% relative humidity prior to measurements according to TAPPI Standard No. T 402 sp-03. The tensile strength measures the maximum tensile force developed in a test specimen before rupture. It was measured using a universal testing instrument; Instron 4201 with a 500 N load cell at a cross-head speed of 10 mm/min according to TAPPI Standard No. T 494-om-01. However, due to the relatively small size of the electrospinning collector used, it was not possible to prepare samples of 50 mm in length as described in the standard method. Samples of 30 mm in length by 15 mm in width were used. The burst strength was also measured for each sample according to TAPPI Standard No. T 403-om-02. This test causes a specimen to deform into an approximately spherical shape until failure occurs by rupture. It was measured using a Mullen burst tester model C. In order to compare samples of sorbent media, tensile index and burst index were calculated by dividing tensile stress and burst strength by the handsheet grammage (g/m^2). Both tests are thus related to the amount of material being loaded.

5.5.4.3 Pore size and water flux

Permeation tests were carried out using a dead-end stainless-steel cell (HP4750 from Sterlitech, USA) with an active membrane area of 14.6 cm². In order to achieve steady water flux and ensure the pores are all open, the CS-PEO/TOC bio-based composites were precompact with distilled water at 5 psi for 10 min before testing. Then, all experiments were carried out at 7 psi and room temperature, with 0.1 L of distilled water. The water flux was calculated using Eq. (5-1):

$$J = \frac{v}{A \times t} \quad \text{Equation 5.1}$$

where J is the water flux (L/m²h), V is the filtrate volume (L), A is the area of the bio-based composite (m²), and t is the filtration time (h).

The permeability of the bio-based composites was calculated from the water flux per unit membrane pressure. The pore size distribution was measured by the bubble point test defined by the American Society for Testing and Materials Standard Organization (ASTM F316-03 2019) also using the dead-end stainless-steel cell. Bio-based composites were soaked in distilled water for 30 min prior experiments. The gas pressure at the start of bubble forming was reported as bubble point. The Young-Laplace equation as follows was used to determine the diameter of the largest pores of the material:

$$d = \frac{4\gamma \cos \theta}{P} \quad \text{Equation 5.2}$$

where P is the bubble-point pressure (MPa), γ the surface tension of the air-liquid interface (N/m), θ the liquid-solid contact angle when a gas bubble permeates a pore of the same radius, which means that the contact angle is 0°, and d the larger pore average diameter (μm).

5.5.5 Batch adsorption of copper ions

Batch adsorption tests were made in order to determine the capacity of the material to capture copper ions in solutions. For this, 100 mg of sorbent material were soaked into 50

mL of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution at 100 ppm copper concentration. Each test was carried out at 200 rpm shaking speed, pH 6 and room temperature. At every 30 min, the concentration of copper solution was determined by titration with EDTA until the copper concentration reached an equilibrium. The maximum adsorption capacity of the bio-based composite (q_e) was calculated based on Eq. (5-3):

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad \text{Equation 5.3}$$

where C_0 and C_e are the initial and equilibrium copper concentration (ppm), respectively, V is the volume of copper solution (L), and m is the mass of the sorbent material (mg).

For the kinetic studies, non-linear pseudo-first order (5-4) and pseudo-second order models (5-5) were evaluated to elucidate the adsorption mechanism involved in the adsorption process.

$$q_t = q_e (1 - \exp^{-k_1 t}) \quad \text{Equation 5.4}$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Equation 5.5}$$

where k_1 (min^{-1}) and k_2 ($\text{g}/(\text{g min})$) are the pseudo first order and pseudo second order adsorption rate constants, respectively, and q_t is the amount of copper adsorbed (mg/g) at time t (min).

5.6 Results and discussion

5.6.1 Morphology study of sorbent materials

CS-PEO, TOC and CS-PEO/TOC bio-based composites samples were carefully prepared under the given conditions. They were examined by SEM to study their structure and morphology. Figure 5.2a, 2b and 2c present the CS-PEO, TOC and 3CS-PEO/TOC samples, respectively. All materials exhibit a well-defined network structure with uniform and continuous fibers. The CS-PEO nanofibrous mat shows bead-free nanofibers with

average diameters of 159.3 ± 33.7 nm. The TOC handsheet presents an average diameter of 21.7 ± 5.1 μm .

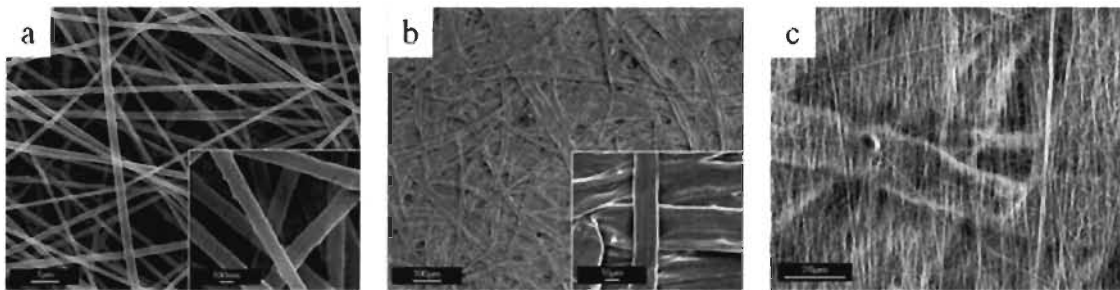


Figure 5.2 SEM micrographs showing morphology of the fibrous materials; a CS-PEO, b TOC, c 3CS-PEO/TOC bio-based composite (surface)

In the case of the CS-PEO/TOC bio-based composite, the SEM micrographs were taken from surface and cross-section (Figure 5.2c and Figure 5.3). As shown in Figure 5.3, the CS-PEO nanofibers coating on the TOC were highly homogeneous. Both CS-PEO and TOC mats kept their fiber structure when assembled with minimal morphological defects such as the presence of very few micro-beads. It can also be seen that a thin CS-PEO electrospun nanofibers mat (Figure 5.2c) is entirely recovering the cellulose fibers (TOC pores), which is believe to decrease the porosity of the CS-PEO/TOC bio-based composite when compared to TOC mat alone. This will be confirmed later in the pore size and water flux section. A similar phenomenon was observed by Goetz et al. 2016 who made electrospun cellulose acetate membranes coated with chitin nanocrystals. Figure 5.3a shows the “sandwich-like” structure of the bio-based composite. In Figure 5.3b, the three layers (CS-PEO/TOC/CS-PEO in that order) can be easily seen, especially in Figure 5.3c where the thin layer of CS-PEO electrospun nanofibers is clearly visible on the surface of the TOC.

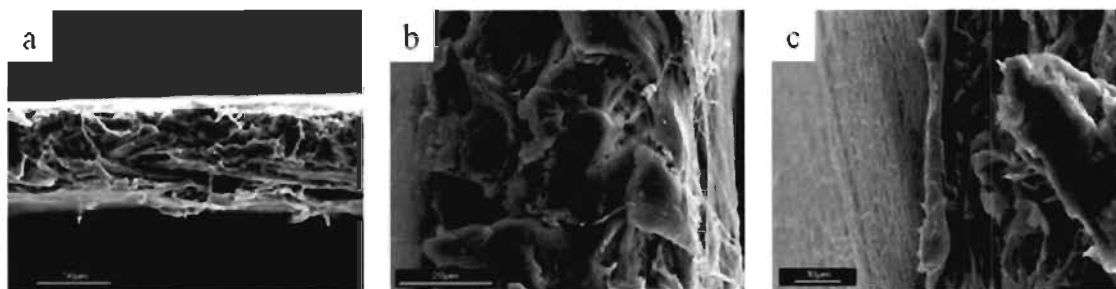


Figure 5.3 Morphology of the 3CS-PEO/TOC bio-based composite (cross section); a horizontal view, b vertical view of the three layers, c vertical view with zoom on one side of the material

5.6.2 Stabilisation of CS-PEO/TOC bio-based composite in aqueous solutions

A neutralization of the chitosan's amino groups (NH_3^+ to NH_2) is needed for the CS-PEO layers in order to prevent its dissolution in aqueous medium. These NH_2 groups are also required to attract copper ions by a chelation mechanism (Mekahlia and Bouzid 2009; Abdullah et al. 2019). Considering that the pKa of chitosan is ~ 6.5 (Phan et al. 2018; Zhang et al. 2018), a pH of around 8.5 is required to provide a complete neutralization. However, at an alkaline pH, the TEMPO cellulosic fibers (pKa ~ 4) (Spaic et al. 2014) is redispersed in water due to the repulsion between the carboxylate (COO^-) groups. Figure 5.4 shows the behavior of the bio-based composite at different pH. The pH adjustment was done with a sodium bicarbonate solution. Results show that the structure of the material is maintained at pH 8. This is due to electrostatic interactions between polysaccharides (Soni et al. 2016; Mao et al. 2019). On the other hand, at a pH higher than 8, repulsion between the COO^- groups of the TOC is important causing a destruction of the fiber network of the TOC handsheet and redispersion of the cellulose fibers in the aqueous solution. Therefore, only the CS-PEO layers are still unaffected and can be recovered. For pH lower than 8, the more acidic the solution was, the higher the loss of mass of the CS-PEO layers was observed because of the chitosan dissolution. Thus, only the TOC handsheet can be recovered. Therefore, pH 8 was selected as optimal, since it provides conditions to maintain the structural integrity of the composite media as well as a high conversion of NH_3^+ groups to NH_2 in the chitosan.

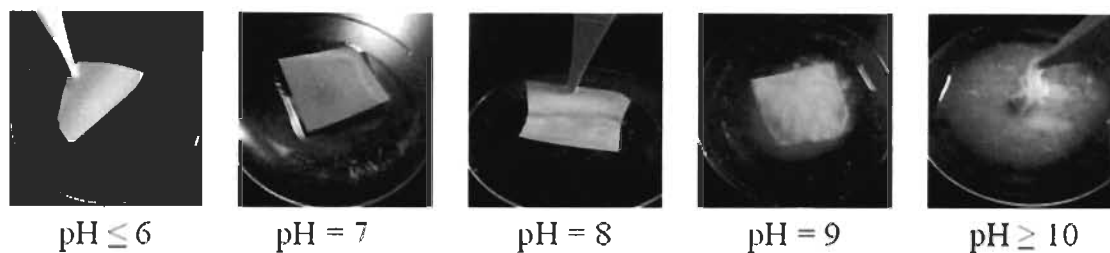


Figure 5.4 Photograph of the CS-PEO/TOC bio-based composite at different pH values

However, even if the visual structure of the material after the stabilisation was maintained, SEM micrographs in Figure 5.5 demonstrate that its initial fibrous microstructure has changed. The morphology of the CS-PEO nanofibers is different and is attributed to the neutralization treatment. Figure 5.5b clearly shows that the nanofibers were partly melted. This suggests that welding of nanofibers at junction points between nanofibers as well as nanofibers and TOC fibers may occur. It is believed that this welding process may have reduced the available active sites of the nanofibers but may have improved the bonding strength (delamination force) between TOC and CS-PEO layers. The mechanical enhancing effect due to the bonding points between the fibers has been previously reported by Li et al. 2017. This assumption will be further confirmed in the mechanical properties section. This change in structure is believed to be due to the dissolution of both PEO during rinsing with water after the neutralization treatment and to the $\text{NH}_3^+\text{CH}_3\text{COO}^-$ salt which is formed during the dissolution of chitosan in acetic acid. This behavior has also been observed by other authors (Salihu et al. 2012; Phan et al. 2018). The former explains that in a heterogeneous blend, one of the components would dissolve on its own leaving the other component in the form of porous or hollow fibers. However, in a homogeneous blend, the attempt to dissolve one of the components causes the breakdown of the overall structure. This is consistent with the EDX results of CS-PEO nanofibers reported in our previous publication (Cardenas Bates et al. 2020) where a homogeneous dispersion of all elements was observed, confirming the homogeneity of the components in the nanofibers.

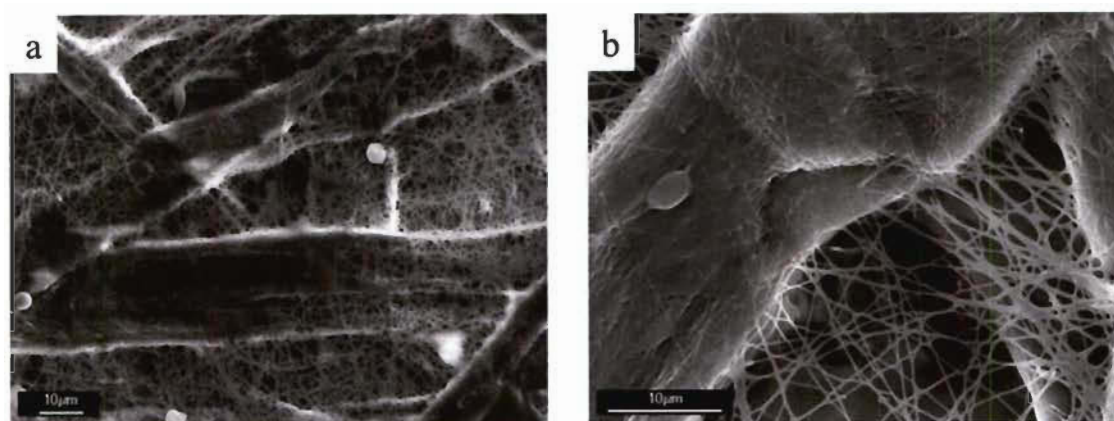


Figure 5.5 Morphology of the 3CS-PEO/TOC bio-based composite after neutralization treatment with NaHCO_3 at a x 1500 and b x 2500 magnifications

5.6.3 Molecular analysis by FTIR spectroscopy

The spectra of CS-PEO nanofibrous mat, TOC handsheet and the CS-PEO/TOC bio-based composite were assessed by FTIR-ATR spectroscopy (Figure 5.6).

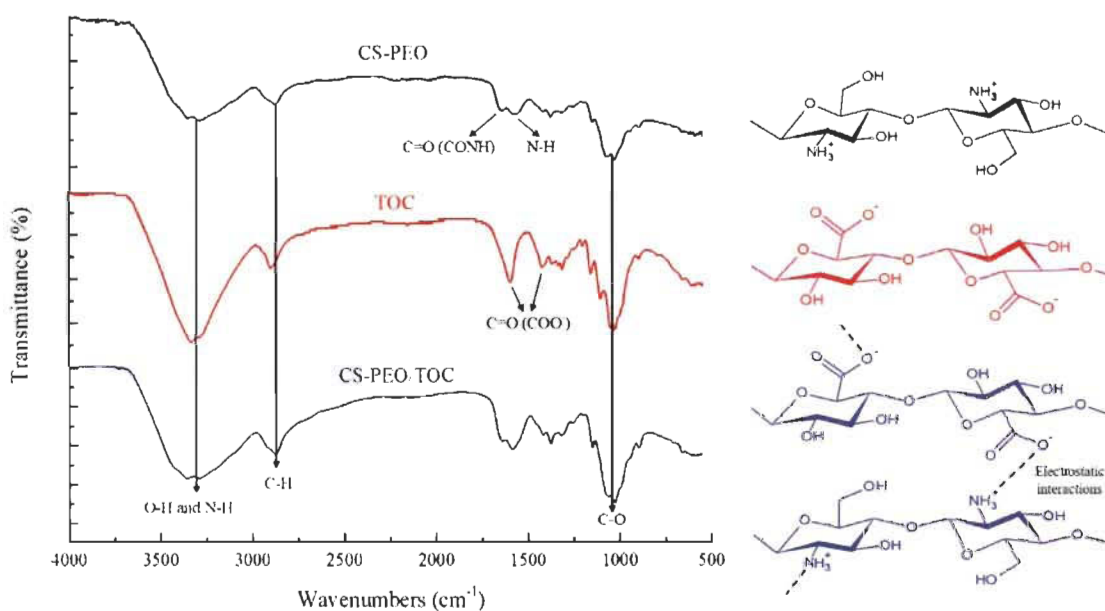


Figure 5.6 FTIR Spectra of a CS-PEO b TOC and c CS-PEO/TOC bio-based composite

The spectra of CS-PEO displays characteristic absorption bands at 1576 and 1654 cm^{-1} . The first band corresponds to the N-H bending vibrations (Aliabadi et al. 2013; Ridolfi et al. 2017) and the second band corresponds to the C=O stretching of the acetyl group from

chitin, since, as we have previously mentioned, chitosan is 75-85% deacetylated, so a few acetyl groups are still present (Ridolfi et al. 2017; Phan et al. 2018). The bands located at 1028 and 1075 cm^{-1} correspond to the C-O-C stretching vibrations (Aliabadi et al. 2013; Ridolfi et al. 2017). The absorption band at 2880 cm^{-1} and the broad band between 3600 and 3100 cm^{-1} in all spectrum, are attributed to the stretching vibration peak of alkane C-H and, to N-H present in chitosan and O-H stretching present in all polymers, respectively. The spectra of TOC handsheet shows characteristic peaks of the TEMPO-oxidized fibers corresponding to the carbonyl stretching vibration at 1597 cm^{-1} (ν_{asCOO^-}) and 1424 cm^{-1} (ν_{sCOO^-}) (Jin et al. 2014; Sehaqui et al. 2014; Onyianta et al. 2017).

Concerning the CS-PEO/TOC bio-based composite, the analysis of the FTIR spectra confirms that the polymers are all present since their characteristic's bands are detected. Also, no new peaks appeared, which means that there is no formation of covalent bonds (e.g., amide bonds) but rather electrostatic interactions. Likewise, there is no evidence of broadening or shifting in the peak position, indicating that no hydrogen bonds are present between CS-PEO and TOC. The values of the absorption bands in all samples were taken from (Sigma Aldrich 2020). They are all in agreement with the literature data presented in similar works (Salihu et al. 2012; Aliabadi et al. 2013; Jin et al. 2014; Sehaqui et al. 2014; Soni et al. 2016; Onyianta et al. 2017; Ridolfi et al. 2017; Phan et al. 2018; Wang et al. 2018; Mao et al. 2019).

5.6.4 Mechanical properties of sorbent materials

To provide a suitable bio-based composite sorbent media for industrial wastewater treatment applications, it is not only necessary to develop a material with specific adsorption capacities, but also to develop a robust material capable of withstanding high-pressure drops during filtration of liquid. It is well known that electrospun nonwoven mats can be tailor-made to provide specific adsorption sites for target contaminants, but their mechanical strength is weak. In this study, it is proposed to improve the mechanical properties of CS-PEO electrospun nonwoven mats by addition of a cellulosic fiber (TOC) handsheet as a reinforcing structure porous core, on which thin chitosan nanofibers mat layers are electrospun on both sides. Figure 5.7 shows representative stress-strain curves of CS-PEO nanofiber mat, TOC, and bio-based composite samples at various

electrospinning time. Table 5.3 also presents elongation at break (strain), Young's modulus, tensile strength and load at break data from Figure 5.7. Stress-strain curves show a typical elastic and plastic nature of the material. Each sample presents an initial flat behavior before tensile stress start to be recorded. This could be attributed to several phenomena including, a slight uncontrolled sample slipping in the jaws at the start of stretch, but also nanofiber straightening out or realignment under uniaxial stretching load application (Szczesny et al. 2017). The latter seems to be more important as the quantity of nanofibers increases with electrospinning time. This behavior is consistent with other works (Li et al. 2015, 2019; Phan et al. 2018; Szymańska-Chargot et al. 2019). Obviously, the CS-PEO electrospun mat has low tensile strength properties compared to TOC (11.86 MPa vs 46.69 MPa). The Young's modulus is approximately 4 times higher for TOC. CS-PEO mat is clearly a weaker material compared to the TOC handsheet. This could be mostly attributed to the lower amount of material (lower grammage), the porous structure of the non-woven mat, and possibly poor nanofiber bonding especially at the joint (Zhou et al. 2011; Li et al. 2017a). On the contrary, TOC handsheet shows higher tensile strength but lower potential for elastic deformation. Biocomposite samples combining TOC and electrospun nanofibers show intermediate patterns ranging between TOC and CS-PEO materials. A synergetic effect is clearly observed as both tensile strength and elongation at break are increased, when compared with CS-PEO mat. However, the increase of CS-PEO electrospinning time over the TOC has rather an adverse impact on the breaking tensile stress, Young's modulus, and elongation at break (see Table 5.3). Addition of electrospun nanofibers follows an inverse relationship relative to electrospinning time. This tendency has also been reported in other publications (Liu and Bai 2005; Goetz et al. 2016; Weng et al. 2017; Yang et al. 2018). This is likely because after approximately 2h of electrospinning, the electrospun chitosan nanofibers that continue to be deposited over the TOC handsheet are no longer in contact with the cellulose fibers, but rather, are in contact with the previously deposited chitosan nanofibers. Therefore, at this point, there are more chitosan intramolecular interactions than intermolecular interactions with cellulose. According to (Yang et al. 2018), this leads to a non-homogeneous interaction in the bio-based composite resulting with weaker interfacial and poorer elastic strength properties.

To study the effect of TOC handsheet reinforcement of the bio-based composite media, specific strength properties were analyzed. Table 5.3 also presents tensile and burst indexes to allow direct comparison of samples irrespective of the amount of material in the sample. The tensile strength is the breaking force per cross-section area with units of MPa. In the paper industry, it is usually expressed as force per specimen width in kN/m. The tensile index in N•m/g is obtained by dividing the strength per width by the grammage (g/m^2). The burst index is the burst value in kPa measured with the instrument divided by the grammage. Both values are thus normalized to the grammage of the sample. The tensile index calculated for each sample follows the trend presented previously and confirms that electrospinning of nanofibers on the TOC handsheet improves the strength properties of a nanofiber web and creates a bio-based composite structure for water treatment applications. However, lower properties are developed with electrospinning time. On the other hand, the tensile index seems to be less sensitive especially at low electrospinning time with values closed to those achieved for TOC sample (51.58 vs 60.60 N•m/g). Analysis of burst index values are much more difficult to interpret. All values, except the one for the CS-PEO mat, are in the same range (see Table 5.3). It is thus difficult to draw conclusions based only on burst index. However, it is clear that electrospinning CS-PEO nanofibers on both sides of a TOC handsheet improves significantly the burst index relative to the nanofiber mat alone (see Table 5.3). This behavior was already expected as some scientific papers have demonstrated that incorporation of cellulose into a chitosan matrix improve the mechanical strength (Liu and Bai 2005; El Miri et al. 2015; H.P.S et al. 2016; Soni et al. 2016; Jalvo et al. 2017; Yadav et al. 2020). This enhancement is attributed to the excellent mechanical properties of cellulose and the interactions between CS-PEO and TOC making polymer chains more stable and rigid than CS-PEO alone (Zhou et al. 2011; Phan et al. 2018).

Based on the results presented, the 2CS-PEO/TOC bio-based composite exhibited the best mechanical properties and therefore, the one to be optimized from now on. The tensile strength and strain values of this bio-based composite were compared to previous related studies listed in Table 5.5. It can be observed that the 2CS-PEO/TOC composite presents good mechanical properties, both in ultimate elongation and tensile strengths, when compared with the other composites. Some authors obtained higher tensile strength

values. However, their ultimate elongation values were considerably lower (Karim et al. 2014; Weng et al. 2017). Overall, the bio-based composite sorbent provides improved mechanical strength as shown by tensile index and burst index. Although lower ultimate strength at break have been achieved, higher elongation capability is developed especially for low electrospinning time. This is an indication that a softer or more ductile material is developed. A compromise between ultimate resistance and elongation should be find to make a robust adsorbent. However, this material must also consider other constraints such as the permeability to liquid and the adsorption capacity of the material.

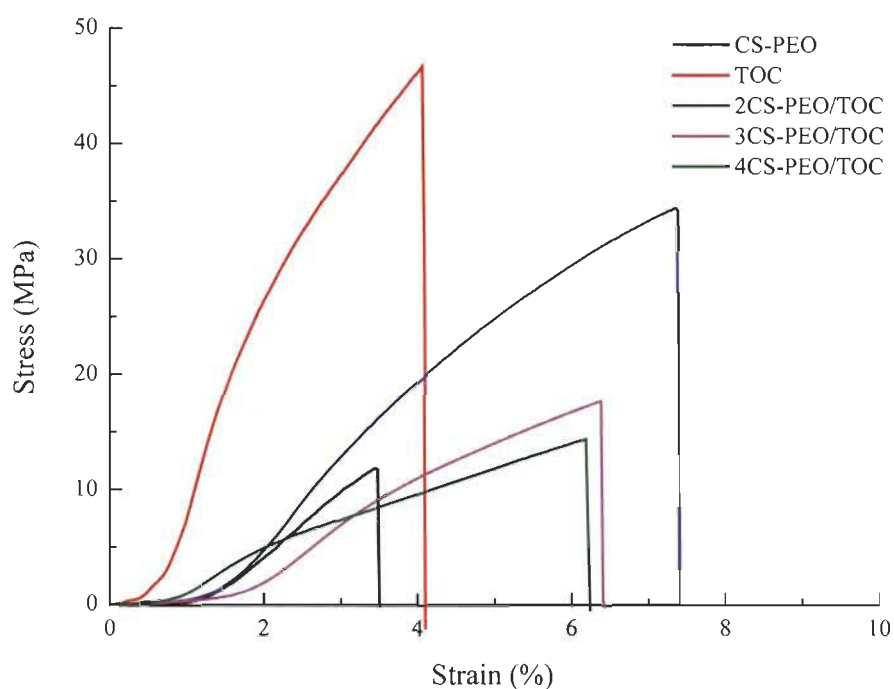


Figure 5.7 Stress-Strain curves for CS-PEO, TOC and xCS-PEO/TOC

Table 5.3 Effect of TOC on mechanical properties of the biocomposites

Material	Strain (%)	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Load at break (N)	Tensile index (N•m/g)	Burst index (kPa•m ² /g)
CS-PEO	3.15	595.36	11.86	1.30	26.50 ± 2.60	< 0.30
TOC	4.10	2 370.09	46.69	56.03	60.60 ± 1.95	1.34 ± 0.18
2CS-PEO/TOC	7.94	841.54	34.42	52.40	51.58 ± 4.01	1.40 ± 0.23
3CS-PEO/TOC	6.41	534.75	17.65	34.42	32.01 ± 1.75	1.52 ± 0.01
4CS-PEO/TOC	6.24	377.33	14.38	30.19	26.78 ± 7.36	1.68 ± 0.02

5.6.5 Pore size and water flux

Table 5.4 clearly shows that the water flux decreases when CS-PEO is electrospun on the bio-based composite.

Table 5.4 Pore size and water permeability of all biocomposites

Material	Pore size (μm)		Water Flux ($\text{Lm}^{-2} \text{h}^{-1}$)
	Largest pore	Mean pore	
CS-PEO	3.97 ± 0.54	3.22 ± 0.17	98.1 ± 9.3
TOC	8.75 ± 0.21	6.59 ± 0.10	1404 ± 426
2CS-PEO/TOC	3.96 ± 0.14	2.82 ± 0.34	140 ± 17
3CS-PEO/TOC	2.77 ± 0.28	1.64 ± 0.22	3.7 ± 0.4
4CS-PEO/TOC	1.85 ± 0.08	0.96 ± 0.03	0.35 ± 0.01

This is attributed to two reasons: First, as mentioned previously, Figure 5.3 displays that CS-PEO nanofibers are deposited homogeneously over a TOC handsheet, thus, partly plugging the pores of the cellulose fibers. Second, the pore size in CS-PEO nanofiber mats ($3.22 \mu\text{m}$) is smaller than the pore size in the TOC handsheets ($6.59 \mu\text{m}$). Those effects could explain the reduction in water flux. A reduction in water flux is also observed when the CS-PEO electrospinning time is increased from $140.02 \text{ Lm}^{-2} \text{h}^{-1}$ for 2CS-PEO/TOC to $0.35 \text{ Lm}^{-2} \text{h}^{-1}$ for 4CS-PEO/TOC. This is because there are more nanofibers recovering the TOC handsheet and thus higher opportunity for pore plugging. This means that the CS-PEO layers are the dominant factor controlling the porosity of the material. In our case, the 2CS-PEO/TOC material provided the most permeable material and once again, the one to be optimized from now on. As mentioned previously, a compromise regarding electrospinning time must be made to develop a suitable bio-based composite for this particular application.

Since the 2CS-PEO/TOC is the one presenting the best porosity and permeability characteristics, its average pore size and water flux values have been compared to previous related studies (Table 5.5). From the highlighted works in Table 5.1 (Electrospun cellulose/chitosan composites for wastewater treatment), only Brandes et al. 2020

evaluated the water flux of their composite materials. However, they did not report the average pore size. Therefore, in order to compare our values with other similar works, chitosan/cellulose based composites produced from other techniques but also for water treatment applications have also been reported in Table 5.5.

Table 5.5 Permeability and mechanical properties of various cellulose/chitosan composites

Matrix polymers	Water flux (L/m ² hMPa)	Average pore size (nm)	Strain (%)	Tensile strength (MPa)	Reference
Cellulose acetate/Chitosan	92.2	72	27.97	26.16	Liu and Bai (2005)
Cellulose acetate/ N,O-Carboxymethyl chitosan	160	Unlisted	23.45	7.4	Boricha and Murthy (2010)
Cellulose nanocrystals/Entities chitosan	64	10-13	0.23 ± 0.5	318 ± 0.4	Karim et al. (2014)
Cellulose acetate/ Poly (ethylene glycol)/ Chitosan	0.77	Unlisted	Unlisted	Unlisted	Waheed et al. (2014)
Cellulose/Chitosan	8.63	0.78	Unlisted	Unlisted	Ghaee et al. (2016)
Cellulose/ Chitosan	27.52	< 1 nm	Unlisted	~ 50	Weng et al. (2017)
Cellulose/ Chitosan	2	< 200	Unlisted	Unlisted	Istirokhatun et al. (2017)
Cellulose acetate/ Chitosan	Unlisted	Unlisted	5.5	17	Phan et al. (2018)
Cellulose nanocrystals/ Chitosan/Polyvinyl alcohol	Unlisted	Unlisted	25	Unlisted	Wang et al. (2018)
Cellulose acetate/Chitosan	Unlisted	Unlisted	0.14167 mm/mm	0.01515	Aquino et al. (2018)
Phosphorylated cellulose/Chitosan	109.6	Unlisted	4.54	21.49	Brandes et al. (2018)
Bamboo cellulose/ Chitosan	31.2	0.7 nm	Unlisted	Unlisted	Weng et al. (2020)
TEMPO-Oxidized cellulose/ (ethylene oxide)/ Chitosan	2,900.75	2.82 μm	7.94	34.42	Present study

It can be seen that our 2CS-PEO/TOC sorbent has significantly higher water flux compared to the previous reported cellulose/chitosan composites. However, it is still less permeable than composites made from other matrices (Ma et al. 2012; Goetz et al. 2016; Jabur et al. 2016; Jalvo et al. 2017). Our bio-based composite also features a macroporous structure (pore size > 50 nm), which is very useful for water treatment sorbents, and rarely achieved by the electrospinning technique alone.

5.6.6 Copper ions adsorption

The adsorption tests were studied using batch experiments at an initial copper ion concentration of 100 mg/L. The adsorption capacity of all biocomposites samples and the effect of contact time are illustrated in Table 5.6 and Figure 5.8, respectively. Copper ions adsorption rose rapidly during the first 15 min, and then slowly stabilized. This initial rise in copper adsorption is attributed to the large presence of active sites that are available on the surface of the material. It is also be shown that although oxidized cellulose fibers are able of adsorbing copper ions (17.8%), CS-PEO nanofibers have a much higher adsorption capacity (91.5%). Therefore, it can be inferred that the higher the amount of CS-PEO, the higher the adsorption of copper ions. However, the xCS-PEO/TOC curves show that despite increasing the amount of chitosan, the adsorption capacity does not increase significantly. This behavior occurs because 3 and 4 h of electrospinning on each side of the TOC handsheet seals the core media resulting with a lower permeability to liquid. Therefore, the fast and easy accessibility of copper ions to active sites are strongly reduced. Composite 2CS-PEO/TOC, while being the best compromise for water permeability and mechanical properties, does not clearly stand out from the others CS-PEO/TOC composites copper adsorption. Still, CS-PEO/TOC composites are better than TOC alone but are way less effective than CS-PEO. The maximum adsorption capacity of this composite was compared to data from the literature obtained with different adsorbents (Table 5.8). Results show that the 4CS-PEO/TOC bio-based composite has lower adsorption capacity towards copper ions than most of the compared adsorbents. Clearly, optimization of the adsorption capacity is required. Therefore, further studies will be carried out on this issue.

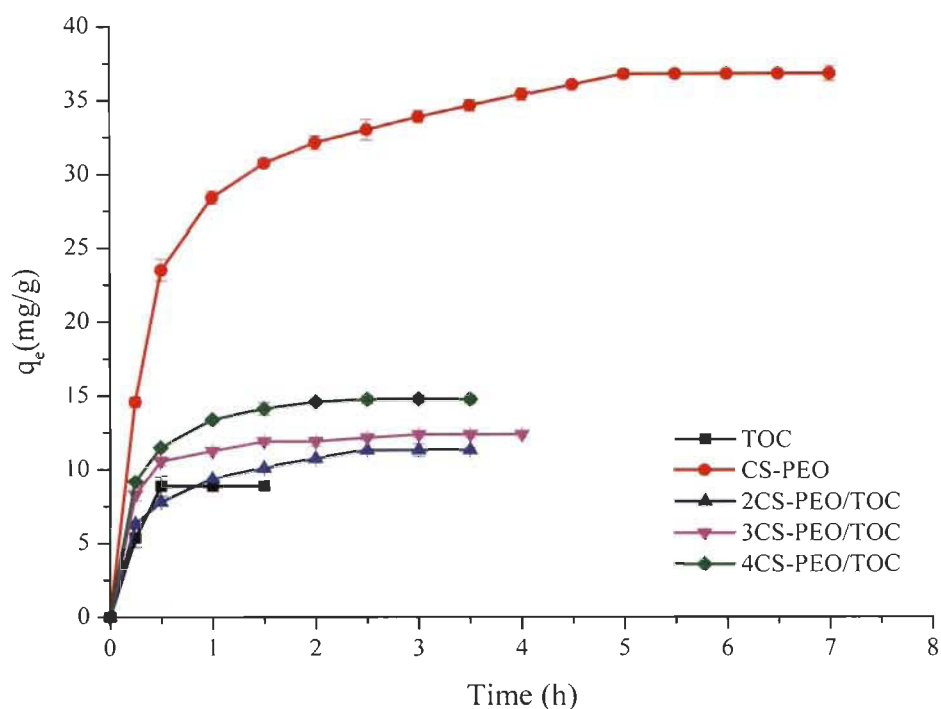


Figure 5.8 Effect of contact time on the adsorption of copper ions onto the five different biocomposites

Table 5.6 Comparison of copper adsorption capacity for all type of material

Material	Copper adsorption capacity	Copper uptake per gram of total material
	(%)	(mg/g)
TOC	17.76	8.32
CS-PEO	91.45	36.76
2CS-PEO/TOC	23.53	11.36
3CS-PEO/TOC	27.12	12.42
4CS-PEO/TOC	29.24	14.76

In order to analyze the nature of the mechanism involved during the adsorption process as well as the role of the material's surface, two adsorption kinetic models were evaluated: Pseudo-first order (PFO) and Pseudo-second order (PSO). The parameters for both non-linear models were obtained using Matlab software, and results are presented in Figure 5.9 and Table 5.7. Both models present high R^2 values, showing that they are both involved in the rate of adsorption. This indicates that a chemical and physical adsorption

coexists during the interaction between the copper ions and the xCS-PEO/TOC. However, Root mean square error (RMSE) values are smaller in the pseudo-second order model than in the pseudo-first order model. This indicates that pseudo-second order model best fitted to the data. Besides, it is reported (Gerente et al. 2007; Lakhdhar et al. 2016) that the plots of the first-order equation are only applicable in the first 30 min of interaction and not for the whole range of contact time. Therefore, it is considered that the adsorption is mostly chemical. A similar behavior was observed by Phan et al. 2018 and Wang et al. 2018 who also obtained high R^2 values for both models but with a slightly better fit with the pseudo-second order model. Table 5.8 also compares the best kinetic fitting model of our bio-based composite to data from different adsorbents. Results show that the pseudo-second order is generally the best fitting model for Chitosan/Cellulose adsorbents.

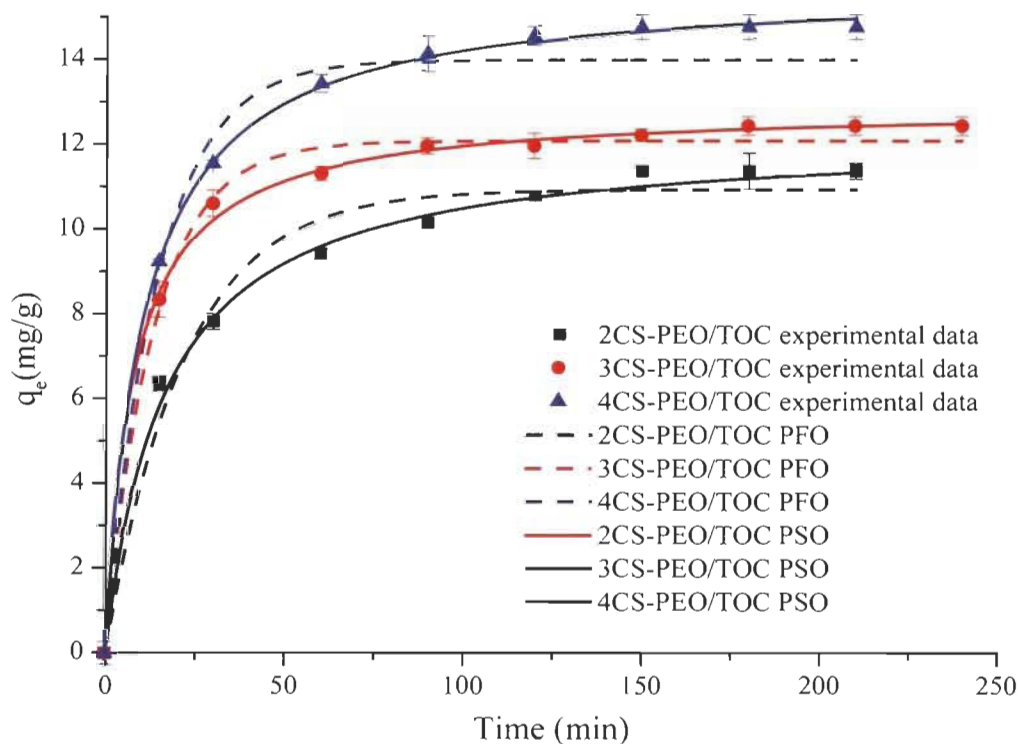


Figure 5.9 Pseudo-first order and Pseudo-second order model of copper ions adsorption onto the xCS-PEO/TOC biocomposite

Table 5.7 Summary of kinetic models parameters for the adsorption of copper ions onto the xCS-PEO/TOC biocomposite

	Pseudo first order model				Pseudo second order model			
	k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	RMSE	k_2 (g/g min)	q_e (mg/g)	R^2	RMSE
2CS-PEO/TOC	0.046	10.93	0.976	0.607	0.005	12.21	0.996	0.249
3CS-PEO/TOC	0.074	12.07	0.994	0.321	0.010	12.88	0.998	0.177
4CS-PEO/TOC	0.059	14.48	0.992	0.454	0.006	15.72	0.999	0.109

Table 5.8 Maximum adsorption capacity of Cu^{2+} of various chitosan/cellulose adsorbents

Adsorbent	Best kinetic fitting model	Maximum adsorption capacity	Reference
Chitosan/Cellulose blend hollow fibers	Unlisted	4.146 mg/g	Liu and Bai (2005)
Chitosan/Cellulose hydrogel beads	Intraparticle diffusion	53.2 mg/g	Li and Bai (2005)
N,O-carboxymethyl chitosan/Cellulose acetate uneven membrane	Unlisted	72.60%	Boricha and Murthy (2010)
Chitosan/Cellulose beads	Pseudo-second order	43.95 mg/g	Thilagan et al. (2013)
Chitosan/Cellulose acetate composite	Unlisted	81.03%	Ghaee et al. (2016)
Electrospun chitosan/cellulose nanofibers	Pseudo-second order	112.6 mg/g	Phan et al. (2018)
Electrospun cellulose nanocrystals/Chitosan/Polyvinyl alcohol nanofibrous films	Pseudo-second order	484.06 mg/g, 90.58%	Wang et al. (2018)
EDTA-Modified chitosan/Carboxymethyl cellulose non porous mat	Pseudo-second order	142.86 mg/g	Manzoor et al. (2019)
Phosphorylated cellulose/electrospun chitosan nanofibers	Unlisted	71.11%	Brandes et al. (2020)
TEMPO-Oxidized cellulose/Electrospun chitosan-Polyethylene oxide nanofibers	Pseudo-second order	15.72 mg/g, 29.24%	This study

To date, the chemical interaction between copper ions and chitosan is not known for sure. However, two models have been proposed: The bridge model and the pendant model. The first one presumes that the metal ion is bound to several nitrogen and oxygen atoms from the same molecular chain or from different chains (Yaku et al. 1977). On the contrary, the pendant model considers that the metal ion is bound by only one nitrogen atom (Ogawa and Inukai 1987).

5.7 Conclusions

In this work, a xCS-PEO/TOC bio-based composite sorbent media was fabricated for the first time with a new environmentally friendly technique without the use of toxic solvents. The composite consists of an electrospun CS-PEO nonwoven layer deposited on both sides of an oxidized cellulose (TOC) handsheet as a central core. The morphology studies showed that the micro/nano fibers have very well-defined structure and a uniform diameter distribution. Results showed that the TOC handsheet behaves as a reinforcing structure to improve the mechanical strength of electrospun nanofiber mats and provide good mechanical properties for the bio-based composite material. The effect of CS-PEO electrospinning time on TOC handsheet revealed that optimum strength and permeability of the materials were achieved after 2 h of electrospinning. Longer electrospinning time reduced significantly both properties. However, while not being at the same adsorption level of a CS-PEO nonwoven mat, the 2CS-PEO/TOC bio-based composite is the best compromise for optimization study. Further analysis will be conducted in order to investigate the biofouling, recycling and regeneration ability of this new sorbent composite media. Optimization of the permeability and adsorption capacity in multi-contaminant environment will also be carried out.

5.8 References

Abdullah N, Yusof N, Lau WJ, et al (2019) Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. *J Ind Eng Chem* 76:17–38. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.029>

Abràmoff MD, Magalhães PJ, Ram SJ (2004) Image processing with imageJ. *Biophotonics Int* 11:36–41. <https://doi.org/10.1201/9781420005615.ax4>

Ahmad M, Ahmed S, Swami BL, Ikram S (2015) Adsorption of heavy metal ions: Role of chitosan and cellulose for water treatment. *Int J Pharmacogn* 2:280–289. [https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.IJP.2\(6\).280-89](https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.IJP.2(6).280-89)

Aliabadi M, Irani M, Ismaeili J, et al (2013) Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution. *Chem Eng J* 220:237–243. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.021>

Amuda SO, Alade OA, Wang LK, Wang MS (2016) Toxicity, Sources, and Control of Copper (Cu), Zinc (Zn), Molybdenum (Mo), Silver (Ag), and Rare Earth Elements in the Environment. In: *Remediation of Heavy Metals in the Environment*. pp 1–26

Anastopoulos I, Kyzas GZ (2016) Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? *J Mol Liq* 218:174–185. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.059>

Aquino RR, Tolentino MS, Amen SCS, et al (2018) Preparation of cellulose acetate blended with chitosan nanostructured membrane via electrospinning for Cd²⁺ adsorption in artificial wastewater. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci* 191:. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/191/1/012137>

ASTM F316-03 (2019) Standard Test Methods for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mean Flow Pore Test. ASTM International, West Conshohocken, PA

Bideau B, Cherpozat L, Loranger E, Daneault C (2016) Conductive nanocomposites based on TEMPO-oxidized cellulose and poly(N-3-aminopropylpyrrole-co-pyrrole). *Ind Crops Prod* 93:136–141. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.06.003>

Boricha AG, Murthy ZVP (2010) Preparation of N,O-carboxymethyl chitosan/cellulose acetate blend nanofiltration membrane and testing its performance in treating industrial wastewater. *Chem Eng J* 157:393–400. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.11.025>

Brandes R, Belosinschi D, Brouillette F, Chabot B (2019) A new electrospun chitosan/phosphorylated nanocellulose biosorbent for the removal of cadmium ions from aqueous solutions. *J Environ Chem Eng* 7:.. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103477>

Brandes R, Brouillette F, Chabot B (2020) Phosphorylated cellulose/electrospun chitosan nanofibers media for removal of heavy metals from aqueous solutions. *J Appl Polym Sci* 1–16. <https://doi.org/10.1002/app.50021>

Cardenas Bates II, Loranger É, Chabot B (2020) Chitosan - PEO nanofiber mats for copper removal in aqueous solution using a new versatile electrospinning collector. *SN Appl Sci*. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03342-5>

Chen PJ, Wang LK, Wang MS, et al (2017) *Remediation of Heavy Metals in the Environment*. New-York

Demirkan E, Avci T, Aykut Y (2018) Protease immobilization on cellulose monoacetate/chitosan-blended nanofibers. *J Ind Text* 47:2092–2111. <https://doi.org/10.1177/1528083717720205>

Devarayan K, Hanaoka H, Hachisu M, et al (2013) Direct electrospinning of cellulose-chitosan composite nanofiber. *Macromol Mater Eng* 298:1059–1064. <https://doi.org/10.1002/mame.201200337>

Diagboya PN, Olu-Owolabi BI, Zhou D, Han B-H (2014) Graphene oxide-tripolyphosphate hybrid used as a potent sorbent for cationic dyes. *Carbon N Y* 79:174–182. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.057>

Dragan E, Apopei Loghin DF, Cocarta AI (2014) Efficient sorption of Cu²⁺ by composite chelating sorbents based on potato starch- graft -polyamidoxime embedded in chitosan beads. *ACS Appl Mater Interfaces* 6:16577–16592. <https://doi.org/dx.doi.org/10.1021/am504480q>

Du J, Hsieh Y Lo (2009) Cellulose/chitosan hybrid nanofibers from electrospinning of their ester derivatives. *Cellulose* 16:247–260. <https://doi.org/10.1007/s10570-008-9266-9>

El Miri N, Abdelouahdi K, Zahouily M, et al (2015) Bio-nanocomposite films based on cellulose nanocrystals filled polyvinyl alcohol/chitosan polymer blend. *J Appl Polym Sci* 132:1–13. <https://doi.org/10.1002/app.42004>

Gerente C, Lee VKC, Le Cloirec P, McKay G (2007) Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption - Mechanisms and models review. *Crit Rev Environ Sci Technol* 37:41–127. <https://doi.org/10.1080/10643380600729089>

Ghaee A, Shariaty-Niassar M, Barzin J, et al (2016) Preparation of chitosan/cellulose acetate composite nanofiltration membrane for wastewater treatment. *Desalin Water Treat* 57:14453–14460. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1068228>

Goetz LA, Jalvo B, Rosal R, Mathew AP (2016) Superhydrophilic anti-fouling electrospun cellulose acetate membranes coated with chitin nanocrystals for water filtration. *J Memb Sci* 510:238–248. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.02.069>

H.P.S AK, Saurabh CK, A.S. A, et al (2016) A review on chitosan-cellulose blends and nanocellulose reinforced chitosan biocomposites: Properties and their applications. *Carbohydr Polym* 150:216–226. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.028>

Islam MT, Alam MM, Patrucco A, et al (2014) Preparation of nanocellulose: A review. *AATCC J Res* 1:17–23. <https://doi.org/10.14504/ajr.1.5.3>

Istirokhatun T, Rokhati N, Nurlaeli D, et al (2017) Characteristics, biofouling properties and filtration performance of cellulose/chitosan membranes. *J Environ Sci Technol* 10:56–67. <https://doi.org/10.3923/jest.2017.56.67>

Jabur AR, Abbas LK, Moosa SA (2016) Fabrication of electrospun chitosan/nylon 6 nanofibrous membrane toward metal ions removal and antibacterial effect. *Adv Mater Sci Eng* 2016:. <https://doi.org/10.1155/2016/5810216>

Jalvo B, Mathew AP, Rosal R (2017) Coaxial poly(lactic acid) electrospun composite membranes incorporating cellulose and chitin nanocrystals. *J Memb Sci* 544:261–271. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.09.033>

Jiaping Paul Chen, Wang LK, Wang M-HS, et al (2016) Removal of Heavy Metals by Low-Cost Adsorption Materials. In: Remediation of Heavy Metals in the Environment. pp 137–170

Jin Y, Edler KJ, Marken F, Scott JL (2014) Voltammetric optimisation of TEMPO-mediated oxidations at cellulose fabric. *Green Chem* 16:3322–3327. <https://doi.org/10.1039/c4gc00306c>

Jradi K, Bideau B, Chabot B, Daneault C (2012) Characterization of conductive composite films based on TEMPO-oxidized cellulose nanofibers and polypyrrole. *J Mater Sci* 47:3752–3762. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6226-9>

Karim Z, Mathew AP, Grahn M, et al (2014) Nanoporous membranes with cellulose nanocrystals as functional entity in chitosan: Removal of dyes from water. *Carbohydr Polym* 112:668–676. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.048>

Lakhdhar I, Belosinschi D, Mangin P, Chabot B (2016) Development of a bio-based sorbent media for the removal of nickel ions from aqueous solutions. *J Environ Chem Eng* 4:3159–3169. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.06.026>

Li H, Zhu C, Xue J, et al (2017a) Enhancing the mechanical properties of electrospun nanofiber mats through controllable welding at the cross points. *Macromol Rapid Commun* 38:1–5. <https://doi.org/10.1002/marc.201600723>

Li L, Li Y, Yang C (2016) Chemical filtration of Cr (VI) with electrospun chitosan nanofiber membranes. *Carbohydr Polym* 140:299–307. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.067>

Li L, Zhang J, Li Y, Yang C (2017b) Removal of Cr (VI) with a spiral wound chitosan nanofiber membrane module via dead-end filtration. *J Memb Sci* 544:333–341. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.09.045>

Li N, Bai R (2005) Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: Behaviors and mechanisms. *Sep Purif Technol* 42:237–247. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.08.002>

Li Q, Wang X, Lou X, et al (2015) Genipin-crosslinked electrospun chitosan nanofibers: Determination of crosslinking conditions and evaluation of cytocompatibility. *Carbohydr Polym* 130:166–174. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.039>

Li Z, Ma J, Li R, et al (2018) Fabrication of a blood compatible composite membrane from chitosan nanoparticles, ethyl cellulose and bacterial cellulose sulfate. *RSC Adv* 8:31322–31330. <https://doi.org/10.1039/c8ra05536j>

Li Z, Mei S, Dong Y, et al (2019) High Efficiency Fabrication of Chitosan Composite Nanofibers with Uniform Morphology via Centrifugal Spinning. *Polymers (Basel)* 11:1550. <https://doi.org/10.3390/polym11101550>

Liu C, Bai R (2005) Preparation of chitosan/cellulose acetate blend hollow fibers for adsorptive performance. *J Memb Sci* 267:68–77. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.06.001>

Liu P, Garrido B, Oksman K, Mathew AP (2016a) Adsorption isotherms and mechanisms of Cu(II) sorption onto TEMPO-mediated oxidized cellulose nanofibers. *RSC Adv* 6:107759–107767. <https://doi.org/10.1039/c6ra22397d>

Liu P, Oksman K, Mathew AP (2016b) Surface adsorption and self-assembly of Cu(II) ions on TEMPO-oxidized cellulose nanofibers in aqueous media. *J Colloid Interface Sci* 464:175–182. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.033>

Ma H, Burger C, Hsiao BS, Chu B (2012) Nanofibrous microfiltration membrane based on cellulose nanowhiskers. *Biomacromolecules* 13:180–186. <https://doi.org/10.1021/bm201421g>

Manzoor K, Ahmad M, Ahmad S, Ikram S (2019) Synthesis, Characterization, Kinetics, and Thermodynamics of EDTA-Modified Chitosan-Carboxymethyl Cellulose as Cu(II) Ion Adsorbent. *ACS Omega* 4:17425–17437. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02214>

Mao H, Wei C, Gong Y, et al (2019) Mechanical and water-resistant properties of eco-friendly chitosan membrane reinforced with cellulose nanocrystals. *Polymers (Basel)* 11:1550. <https://doi.org/10.3390/polym11101550>

Mekahlia S, Bouzid B (2009) Chitosan-Copper (II) complex as antibacterial agent: synthesis, characterization and coordinating bond- activity correlation study. *Phys Procedia* 2:1045–1053. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2009.11.061>

Miao J, Pangule RC, Paskaleva EE, et al (2011) Lysostaphin-functionalized cellulose fibers with antistaphylococcal activity for wound healing applications. *Biomaterials* 32:9557–9567. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.08.080>

Morgado DL, Frollini E, Castellan A, et al (2011) Biobased films prepared from NaOH/thiourea aqueous solution of chitosan and linter cellulose. *Cellulose* 18:699–712. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9516-0>

Muthu Kumar TS, Senthil Kumar K, Rajini N, et al (2019) A comprehensive review of electrospun nanofibers: Food and packaging perspective. *Compos Part B Eng* 175:107074. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107074>

Ogawa K, Inukai S (1987) X-Ray diffraction study of sulfuric, nitric, and halogen acid salts of chitosan. *Carbohydr Res* 160:425–433. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(87\)80328-2](https://doi.org/10.1016/0008-6215(87)80328-2)

Onyianta AJ, Dorris M, Williams RL (2017) Aqueous morpholine pre-treatment in cellulose nanofibril (CNF) production: comparison with carboxymethylation and TEMPO oxidisation pre-treatment methods. *Cellulose* 25:1047–1064. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1631-0>

Paquin M, Loranger É, Hannaux V, et al (2013) The use of Weissler method for scale-up a kraft pulp oxidation by TEMPO-mediated system from a batch mode to a continuous flow-through sonoreactor. *Ultrason Sonochem* 20:103–108. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.08.007>

Park TJ, Jung YJ, Choi SW, et al (2011) Native chitosan/cellulose composite fibers from an ionic liquid via electrospinning. *Macromol Res* 19:213–215. <https://doi.org/10.1007/s13233-011-0315-0>

Phan D-N, Lee H, Huang B, et al (2018) Fabrication of electrospun chitosan/cellulose nanofibers having adsorption property with enhanced mechanical property. *Cellulose* 26:1781–1793. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2169-5>

Ranade V V, Bhandari V (2017) *Industrial Wastewater Treatment Technologies, Recycling, and Reuse*. Elsevier

Ridolfi DM, Lemes AP, de Oliveira S, et al (2017) Electrospun poly(ethylene oxide)/chitosan nanofibers with cellulose nanocrystals as support for cell culture of 3T3 fibroblasts. *Cellulose* 24:3353–3365. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1362-2>

Salihu G, Goswami P, Russell S (2012) Hybrid electrospun nonwovens from chitosan/cellulose acetate. *Cellulose* 19:739–749. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9666-8>

Sarkar S, Adhikari S (2018) Adsorption Technique for Removal of Heavy Metals from Water and Possible Application in Wastewater-Fed Aquaculture. In: Jana B., Mandal, R., Jayasankar P (ed) *Wastewater Management Through Aquaculture*. Springer, Singapur, pp 232–251

Sehaqui H, de Larraya UP, Liu P, et al (2014) Enhancing adsorption of heavy metal ions onto biobased nanofibers from waste pulp residues for application in wastewater treatment. *Cellulose* 21:2831–2844. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10570-014-0310-7>

Sigma Aldrich I (2020) IR Spectrum Table & Chart. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html#ir-table-by-compound>. Accessed 27 Apr 2020

Somsap J, Kanjanapongkul K, Chancharonpong C, et al (2019) Antimicrobial activity of edible electrospun chitosan/cellulose acetate/gelatin hybrid nanofiber mats incorporating eugenol. *Curr Appl Sci Technol* 19:235–247. <https://doi.org/10.14456/cast.2019.20>

Soni B, Hassan EB, Schilling MW, Mahmoud B (2016) Transparent bionanocomposite films based on chitosan and TEMPO-oxidized cellulose nanofibers with enhanced

mechanical and barrier properties. *Carbohydr Polym* 151:779–789. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.022>

Spaic M, Small DP, Cook JR, Wan W (2014) Characterization of anionic and cationic functionalized bacterial cellulose nanofibres for controlled release applications. *Cellulose* 21:1529–1540. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0174-x>

Szczesny SE, Driscoll TP, Tseng HY, et al (2017) Crimped Nanofibrous Biomaterials Mimic Microstructure and Mechanics of Native Tissue and Alter Strain Transfer to Cells. *ACS Biomater Sci Eng* 3:2869–2876. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.6b00646>

Szymańska-Chargot M, Chylińska M, Pertile G, et al (2019) Influence of chitosan addition on the mechanical and antibacterial properties of carrot cellulose nanofibre film. *Cellulose* 26:9613–9629. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02755-9>

Teow YH, Kam LM, Mohammad AW (2018) Synthesis of cellulose hydrogel for copper (II) ions adsorption. *J Environ Chem Eng* 6:4588–4597. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.010>

Tetala KKR, Stamatialis DF (2013) Mixed matrix membranes for efficient adsorption of copper ions from aqueous solutions. *Sep Purif Technol* 104:214–220. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.11.022>

Thilagan J, Gopalakrishnan S, Kannadasan T (2013) A Comparative Study On Adsorption Of Copper (li) Ions In Aqueous Solution By; (A) Chitosan Blended With Cellulose And Cross Linked By Formaldehyde, (B) Chitosan Immobilised On Red Soil, (C) Chitosan Reinforced By Banana Stem Fibre. *Int J Appl Eng Technol* 2:1043–1054

Tian Y, Wu M, Liu R, et al (2011) Electrospun membrane of cellulose acetate for heavy metal ion adsorption in water treatment. *Carbohydr Polym* 83:743–748. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.054>

Vardhan KH, Kumar PS, Panda RC (2019) A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *J Mol Liq* 290:111197. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>

Vo TS, Hossain MM, Jeong HM, Kim K (2020) Heavy metal removal applications using adsorptive membranes. *Nano Converg* 7:. <https://doi.org/10.1186/s40580-020-00245-4>

Waheed S, Ahmad A, Khan SM, et al (2014) Synthesis, characterization, permeation and antibacterial properties of cellulose acetate/polyethylene glycol membranes modified with chitosan. *Desalination* 351:59–69. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.07.019>

Wang D, Cheng W, Yue Y, et al (2018) Electrospun cellulose nanocrystals/chitosan/polyvinyl alcohol nanofibrous films and their exploration to metal ions adsorption. *Polymers (Basel)* 10:. <https://doi.org/10.3390/polym10101046>

Weng R, Chen L, Lin S, et al (2017) Preparation and characterization of antibacterial cellulose/chitosan nanofiltration membranes. *Polymers (Basel)* 9:1–13. <https://doi.org/10.3390/polym9040116>

Weng R, Huang X, Liao D, et al (2020) A novel cellulose/chitosan composite nanofiltration membrane prepared with piperazine and trimesoyl chloride by interfacial polymerization. *RSC Adv* 10:1309–1318. <https://doi.org/10.1039/c9ra09023a>

Xue J, Wu T, Dai Y, Xia Y (2019) Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. *Chem Rev* 119:5298–5415. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>

Yadav M, Behera K, Chang YH, Chiu FC (2020) Cellulose nanocrystal reinforced chitosan based UV barrier composite films for sustainable packaging. *Polymers (Basel)* 12:. <https://doi.org/10.3390/polym12010202>

Yaku F., Muraki E., Tsushiya K., et al (1977) Chitosan-metal complexes and their function. *Cellul Chem Technol* 11:

Yang J, Kwon GJ, Hwang K, Kim DY (2018) Cellulose-chitosan antibacterial composite films prepared from LiBr solution. *Polymers (Basel)* 10:1–7. <https://doi.org/10.3390/polym10101058>

Yezer I, Demirkol DO (2020) Cellulose acetate–chitosan based electrospun nanofibers for bio-functionalized surface design in biosensing. *Cellulose* 27:10183–10197. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03486-y>

Zhang L, Zeng Y, Cheng Z (2016) Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. *J Mol Liq* 214:175–191. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.013>

Zhang S, Shi Q, Christodoulatos C, et al (2019) Adsorptive filtration of lead by electrospun PVA/PAA nanofiber membranes in a fixed-bed column. *Chem Eng J* 370:1262–1273. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.294>

Zhang Y, Lin S, Qiao J, et al (2018) Malic acid-enhanced chitosan hydrogel beads (mCHBs) for the removal of Cr(VI) and Cu(II) from aqueous solution. *Chem Eng J* 353:225–236. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.143>

Zhou C, Chu R, Wu R, Wu Q (2011) Electrospun polyethylene oxide/cellulose nanocrystal composite nanofibrous mats with homogeneous and heterogeneous microstructures. *Biomacromolecules* 12:2617–2625. <https://doi.org/10.1021/bm200401p>

Zhu C, Liu P, Mathew AP (2017) Self-Assembled TEMPO Cellulose Nanofibers: Graphene Oxide-Based Biohybrids for Water Purification. *ACS Appl Mater Interfaces* 9:21048–21058. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06358>

Chapitre 6 - Article Scientifique 3

6.1 Avant-propos

Le titre du troisième article scientifique est: « Antibacterial electrospun chitosan-PEO/TEMPO oxidized cellulose composite for water filtration ». Il a été soumis à la revue scientifique « Process Safety and Environmental Protection » en mai 2021.

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

Ilse Ileana Cardenas Bates, Étudiante au Doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques

Institut d'Innovation en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à basse de biomasse, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Boulevard des Forges, CP.500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : ilse.ileana.cardenas.bates@uqtr.ca

Bruno Chabot, Ph.D.

Directeur de thèse et auteur pour la correspondance

Institut d'Innovation en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à basse de biomasse, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel: bruno.Chabot@uqtr.ca

Éric Loranger, Ph.D

Co-Directeur de thèse

Institut d'Innovation en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à basse de biomasse, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : eric.loranger1@uqtr.ca

Hugo Germain, Ph.D

Professeur

Département de Chimie, Biochimie et Physique, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : hugo.germain@uqtr.ca

Ingrid Berenice Sanchez Carrillo, Étudiante au doctorat en Biologie Cellulaire et Moléculaire

Département de Chimie, Biochimie et Physique, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : ingrid.berenice.sanchez.carrillo@uqtr.ca

Contribution des auteurs: Ilse Ileana Cárdenas Bates est l'auteure principale de cet article. Elle a effectué toutes les expériences scientifiques et les développements associés. M. Germain et Mlle. Sanchez Carrillo ont contribué à la supervision et l'analyse des essais microbiologiques et de microscopie confocale. M. Chabot est le directeur de recherche en plus d'être un co-auteur et M. Loranger est le co-directeur de cette recherche. Tous les auteurs ont participé à la révision et à la correction du manuscrit.

6.2 Résumé

La contamination bactérienne de l'eau potable devient un problème majeur face à la croissance de la population mondiale. Les technologies actuelles de traitement de l'eau basées sur la chloration sont efficaces mais génèrent des sous-produits de désinfection toxiques. Dans cette étude, un composite antibactérien de chitosane-PEO/TEMPO-cellulose oxydée électrofilé a été testé pour la première fois pour la désactivation des bactéries Gram-positives *Bacillus subtilis* et Gram-négatives *Escherichia coli* et leur élimination par filtration à partir d'une solution aqueuse. Les résultats de la méthode de diffusion sur disque, de la microscopie confocale et de la microscopie électronique à balayage montrent que le comportement bactéricide et bactériostatique envers les deux bactéries dépend de la teneur et de la mobilité des groupes amino protonés. Il a également été constaté que ces propriétés sont renforcées lorsque le biocomposite est dopé avec des ions de cuivre. Des tests de filtration dans une cellule « cul-de-sac » en acier inoxydable montrent que les deux bactéries sont complètement éliminées des solutions aqueuses (> 95 % lors de la première filtration et 100 % après les filtrations subséquentes). Enfin, les composites testés peuvent être utilisés jusqu'à trois fois sans perte significative de perméabilité. Toutefois, c'est le composite biosourcé CS-PEO/TOC Cu²⁺ qui a présenté la plus faible réduction de perméabilité (2.20 %) après trois filtrations.

6.3 Abstract

Bacterial contamination of drinking water is becoming a major issue for increasing populations around the world. Current water treatment technologies based on chlorination

are effective but generate toxic disinfection by-products. In this study, antibacterial electrospun chitosan-PEO/TEMPO-oxidized cellulose composite was tested for the first time for the deactivation of Gram-positive *Bacillus subtilis* and Gram-negative *Escherichia coli* bacteria and their removal by filtration from aqueous solution. Results of the disk diffusion method, confocal microscopy and scanning electron microscopy show that both bactericidal and bacteriostatic behavior against both bacteria depend on the content and mobility of protonated amino groups. It was also found that these properties are enhanced when the biocomposite is doped with copper ions. Filtration tests in a dead-end stainless-steel cell show that both bacteria are completely removed from aqueous solutions (> 95 % during the first filtration and 100 % after subsequent filtrations). Finally, the composites tested can be used up to three times without significant loss of permeability. However, it was CS-PEO/TOC Cu²⁺ bio-based composite which displayed the slightest reduction in permeability (2.20%) after three filtrations.

6.4 Introduction

It is recognized that the global water demand will increase significantly over the next decades. This is mostly due to the projected growth of the world's population, urbanization, industrialization and economic development of many emerging countries, implementation of modern food production practices that are aimed at increasing intensive agriculture, and increased demand for energy. Therefore, rising pressures on water resources are likely to come with unpredictable detrimental effects on the environment and pollution, as well as on the supply of fresh and safe drinking water for populations. Consequently, the world could be facing with an unprecedented water quality crisis if no actions are taken soon. The World Health Organization (WHO, 2019) stated that by 2025, half of the global population will live in water stressed areas and reported that in 2017, more than 2 billion people were supplied with polluted drinking water. This trend is expected to continue to grow in the coming years. Access to adequate sanitation services is also a major issue especially in developing countries around the world due to lacking infrastructure, technical capacity, and financing. Such conditions are one of the main sources of waterborne microbial diseases in those countries that can cause numerous infections and health problems to people. As an example, 829 000 people die each year

from diarrhea as a result of contaminated drinking-water, inadequate sanitation, and poor hygiene (World Health Organization (WHO, 2019b). Therefore, research on technologies to improve water quality and its reuse has become necessary. Currently, methods for purifying water from bacteria are mainly based on chemical treatments such as the application of ozone, quaternary ammonium and/or phosphonium salts and chlorination (Alexandrou et al., 2018; Xue et al., 2015; Zazouli and Kalankesh, 2017). However, their use have drawbacks owing to the formation of disinfection byproducts (DBPs) (e.g., oxyhalides, haloacetic acids and haloacetonitriles among others). These compounds are toxic, some are even carcinogenic, and their presence in water represents a risk to humans (Alexandrou et al., 2018; Srivastav and Kaur, 2020). Hence, there has been an interest in replacing these chemical treatments by environmentally safer treatment technologies. Removal of bacterial contaminants by pressure-driven membrane processes such as microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) have been investigated since the past decade. Among them, microfiltration (MF) is the most efficient technology for removal of biological compounds such as bacteria due to their diameters ranging from 0.1 to 10 μm (Tlili and Alkanhal, 2019). MF is also classified as a low intensity energy process. Synthetic polymers are generally used to make membranes but biopolymeric membranes are now developed for such applications. Biopolymeric membranes are an “eco-friendly” alternative to traditional membranes derived from petroleum counterparts since they can be produced from waste residues particularly from the fishing (chitosan) and forest (cellulose) industries.

Biopolymer membranes can be made using various technologies such as track-etching, sintering, phase inversion, interfacial polymerization, and electrospinning (Snowdon and Liang, 2018). Electrospinning is one of the most widely used technology owing to many advantages, such as its relatively low cost and the ability to fabricate nano- and microfibers which leads to a high surface area to volume ratio and high porosity (Fahimirad et al., 2021; Jalvo et al., 2017; Nune et al., 2017). This technique consists of ejecting a polymer solution from a syringe toward a metallic collector in the presence of a high voltage applied between the syringe and the collector. During electrospinning, the polymer solution ejected from the tip of the needle as a jet becomes thinner due to the evaporation of the solvent until it becomes a nanometric fiber that is deposited over the collector as a

randomly structured network (nonwoven mat) (Wendorff et al., 2012). Compared to most of conventional membranes, electrospun nanofiber mats have dual functionalities; adsorption and filtration. The adsorption process is a surface phenomenon where target contaminants are removed from the bulk solution by fixation on specific chemical groups located on the surface of the nanofibers. On the other hand, the filtration process is rather based on a size screening effect of the contaminant by a porous membrane. Both functionalities can be tailor-made for specific treatment requirements.

Chitosan (CS) is a biopolymer that is produced from the deacetylation of chitin. In addition, this compound naturally possesses antibacterial activity against both gram-positive and gram-negative bacteria. A variety of electrospun chitosan nanofibers applications (e.g., self-cleaning surfaces, detergents, food packaging, wound healing) have been therefore studied to exploit this antimicrobial property (Demirkan et al., 2018; Kohsari et al., 2015; Li et al., 2018; Matica et al., 2019; Somsap et al., 2019; Tyagi et al., 2018). Although few studies have investigated its use as an antibacterial filter for water treatment (Adibzadeh et al., 2014; Cooper et al., 2013; Desai et al., 2009; Jabur et al., 2016; Makaremi et al., 2016; Mukherjee and De, 2017; Prama Ekaputra et al., 2015; Taheran et al., 2019), these membranes are still unsuitable for industrial scale applications because of their poor mechanical properties.

Unlike chitosan, cellulose possesses excellent mechanical properties. In addition, it is the most abundant biopolymer in the world. Cellulose is also biodegradable, biocompatible, and non-toxic. As a result, electrospun cellulose/chitosan hybrid biocomposites have been prepared in different ways over the last years (Cardenas Bates et al., 2021; Istirokhatun et al., 2017; Miao et al., 2011; Park et al., 2011; Ridolfi et al., 2017; Somsap et al., 2019; Taheri et al., 2020). However, to the best of our knowledge, up to date, there are no reports about electrospun chitosan/ TEMPO cellulose bio-based composites for water treatment against bacteria.

Recently, we have developed a new eco-friendly Chitosan-Polyethylene oxide / TEMPO-Oxidized cellulose (CS-PEO/TOC) bio-based composite for the adsorption of copper ions in aqueous solutions (Cardenas Bates et al., 2021). It is well known that copper possesses both bactericidal and bacteriostatic properties (Akhtar et al., 2020; Ashrafi et al., 2020;

Gritsch et al., 2018), the action mechanism of copper ions in both Gram-positive and Gram-negative bacteria was fully studied by Meyer et al. 2015. Their results showed a strong correlation between copper surface exposure and increased levels of lipid peroxidation leading to more rapid cell death.

The development of a bio-based composite sorbent/filter media with dual antibacterial features would constitute a major breakthrough for water treatment applications. Therefore, the objective of this study is to evaluate our bio-based composite media for the deactivation and removal of *Bacillus subtilis* and *Escherichia coli* bacteria from aqueous phase. Two different materials were tested: Chitosan-PEO/TOC bio-based composite, and Copper-doped Chitosan-PEO/TOC bio-based composite.

This study opens up an opportunity to develop a full life cycle bio-based composite for water filtration applications and antibacterial activity by testing both materials sequentially. This will add a key environmental feature to the developed media.

6.5 Materials and methods

6.5.1 Materials

Chitosan (75 to 85% deacetylation degree, LMW, 200-300 cps), polyethylene oxide (PEO) used as a co-spinning agent ($M_v \sim 900,000$), concentrated acetic acid (99.7%) and copper sulfate pentahydrate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) were supplied by Sigma-Aldrich (USA). Sodium bicarbonate (NaHCO_3) used to neutralize the CS-PEO nanofibers was purchased from Omega Chemical (USA). The TEMPO-Oxidized cellulose (1700 mmol/kg) was supplied by our laboratory. Glutaraldehyde 5% from Mecalab LTD and Sodium Cacodylate buffer (0.2 M, pH 7.4) from Emsdiasum were used for bacteria cell fixation. Bacterial viability assay kit (ab189818) was purchased from Abcam (Canada). *Escherichia coli* (Gram negative) and *Bacillus subtilis* (Gram positive) bacteria cultures were supplied by the Department of Chemistry, Biochemistry and Physics (University of Quebec in Trois-Rivières, Canada). All chemicals were used without additional purification.

6.5.2 Preparation and stabilization of the bio-based composites

The Chitosan-Polyethylene oxide / TEMPO-Oxidized cellulose fibers composite was prepared as described in (Cardenas Bates et al., 2021). After the electrospinning, the composite was removed from the collector frame, and dried in an oven at 75°C for 24 h to ensure complete evaporation of the residual acetic acid. Then, various treatments were carried out on the composite to improve its stability in aqueous solutions. First, a chemical treatment (CT) (neutralization) was applied to the composite. It was soaked in a solution of NaHCO₃ at pH 8 for 3 h to convert NH₃⁺ groups of chitosan into NH₂. This treatment was used to protect the structural morphology of the composite in aqueous solution. Then, the composite was rinsed with distilled water until the pH of the wash water was ~6. Finally, the material was dried overnight at room temperature. Since the antibacterial activity of chitosan is related to the presence of NH₃⁺ functional groups, a heat treatment (HT) was also carried out to keep the amino groups protonated in order to investigate their effect on antibacterial activity. Therefore, the composite was heated at 135°C for 2 h and cooled down to room temperature prior to experiments (Riwu et al., 2016). The CS-PEO solution was also evaluated to determine the effect of chitosan's molecules motion on antibacterial activity (Istirokhatun et al., 2017). The copper-doped CS-PEO/TOC was previously described (Cardenas Bates et al., 2021). For a better understanding of all bio-based specimens studied, a summary of the samples is listed in Table 6.1 and shown in Figure 6.1.

Table 6.1 Bio-based specimens studied with their functional groups

Sample	Acronym	Functional groups involved
CS-PEO solution	CS-PEO/AcOH	NH ₃ ⁺
*CS-PEO heat treatment	CS-PEO HT	NH ₃ ⁺
*CS-PEO chemical treatment	CS-PEO CT	NH ₂
*TOC handsheet	TOC	COO ⁻
CS-PEO/TOC heat treatment	CS-PEO/TOC HT	NH ₃ ⁺ , COO ⁻
CS-PEO/TOC chemical treatment	CS-PEO/TOC CT	NH ₂ , COO ⁻
CS-PEO/TOC with copper	CS-PEO/TOC Cu ²⁺	NH ₂ , COO ⁻ , Cu ²⁺

*Control bio-based composites

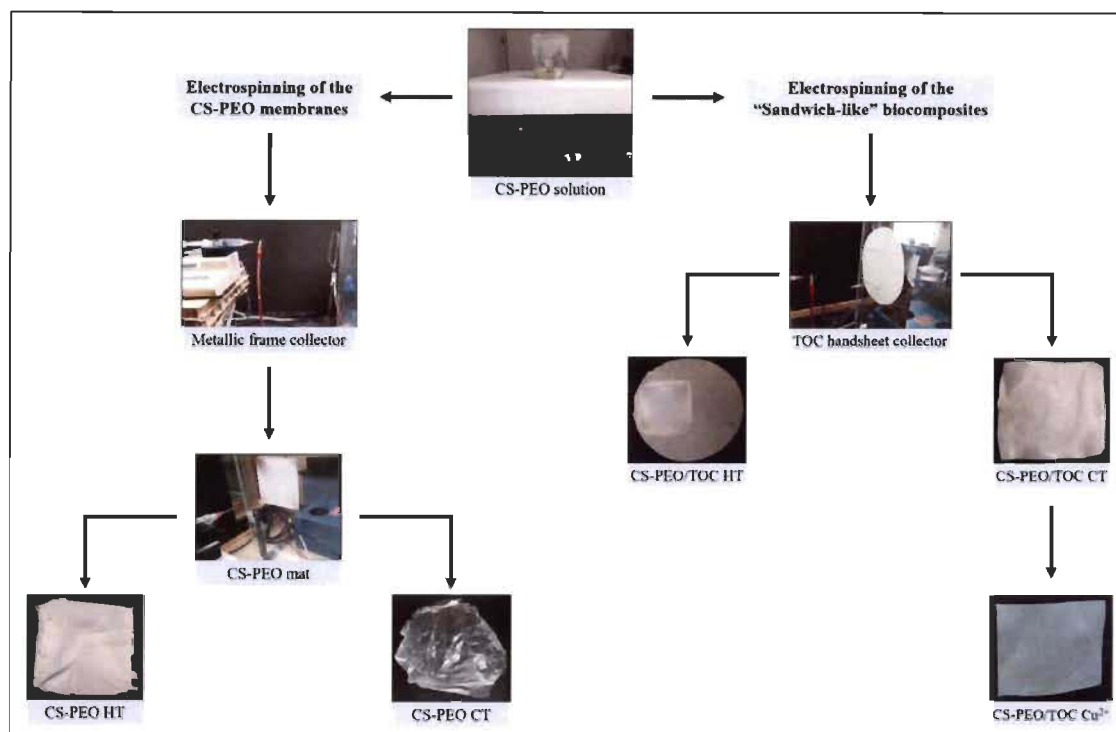


Figure 6.1 Schematic diagram of the manufacturing process and appearance of all specimens studied

6.5.3 Antibacterial performance

Antibacterial tests were carried out with bio-based specimens presented in Table 6.1 for both *E. coli* and *B. subtilis* bacteria. All experiments were repeated at least three times to guarantee good average results.

6.5.4 Inhibition zone test (Disk diffusion method)

The inhibitory activity of bio-based composites was performed via the disk diffusion method under aseptic conditions (CLSI, 2015). Each specimen was cut into small disks (12 mm in diameter) and sterilized in an autoclave (121°C, 1 bar, 15 min). *E. coli* and *B. subtilis* were grown in Luria Bertani (LB) medium (200 rpm, 37°C, 18 h). Solutions at 10^6 cells/mL were then prepared. Afterwards, Petri dishes containing LB agar were evenly spread with 200 μ L of the bacterial suspension before the disks were deposited over the surface of the nutrient agar. Sodium hypochlorite (10 %) and distilled water were used as positive and negative growth inhibition controls, respectively. In the case of the CS-PEO solution, the acetic acid was used as positive control to ensure that the inhibition zone was

attributed only to the chitosan and not to the acetic acid. Each Petri dish was divided into three sections. The positive and negative controls were always located on bottom left and right zones, respectively, while the top zone was used for the specimen sample. The Petri dishes were then incubated (37°C, 18 h) and the plates were analyzed for bacteria growth above and below the composite samples, as well as for the presence or absence of a zone of inhibition (ZOI). The diameters of the ZOI surrounding the composite disks were observed and measured with a ruler. The presence of a clear zone close to the specimens provided evidence of an antibacterial activity.

6.5.5 Microfiltration assays and water flux

Microfiltration performance was assessed with a dead-end stainless-steel filtration unit (HP4750 from Sterlitech, USA) with an active surface area of 14.6 cm². Prior to conducting experiments, the bio-based specimens were sterilized by UV light for 10 min and the filtration unit was autoclaved at 121°C for 15 min. The specimens were wetted and compacted at 69 kPa for 10 min prior to filtration to provide constant water flux and guarantee the pores are all open. Then, 10 mL of bacteria liquid cultures (10⁴ cells/mL) were filtered through the specimens at 69 kPa and room temperature. The reduction in bacterial concentration after each filtration was determined using the pour plate method and calculated using the Log reduction value (LRV, equation 6.1) and the microfiltration efficiency (equation 6.2). The filtration of a new 10⁴ cells/mL bacteria solution was repeated three times in order to evaluate the performance of the specimens when reused, in terms of permeability and bacterial microfiltration efficiency.

$$LRV = \text{Log}A - \text{Log}B \quad \text{Equation 6.1}$$

A 1-log reduction corresponds to the inactivation of 90% of the microorganisms. Therefore, the number of microorganisms is reduced by a factor of 10. In the same way, a 2-log reduction corresponds to a 99% reduction, which means a reduction of microorganisms by a factor of 100, and so on.

$$\text{Microfiltration efficiency} = \frac{A - B}{A} \times 100\% \quad \text{Equation 6.2}$$

Where A and B are the feed and filtrate bacteria concentrations in CFU/mL, respectively.

The water flux was calculated using equation 6.3.

$$J = \frac{V}{A \times t} \quad \text{Equation 6.3}$$

Where J is the water flux (L/m²h), V is the filtrate volume (L), A is the area of the specimen (m²), and t is the filtration time (h). The permeability was determined from the pure water flux per unit pressure.

6.5.6 Pore size

The maximum pore size of all bio-based specimens was estimated by the bubble point test (ASTM F316-03, 2019) using the dead-end stainless-steel cell. They were pre-conditioned by immersion in distilled water for 30 min prior to experiments. Then, they were placed into the dead-end cell and compressed air was applied, with the tubing placed in contact with liquid. The air pressure at the start of the bubble formation was reported as the bubble point. This is the pressure at which the capillary action of the liquid within the largest pore is overcome. The Young-Laplace equation was used to determine the diameter of the largest pores of the material:

$$d = \frac{4\gamma \cos \theta}{P} \quad \text{Equation 6.4}$$

Where P is the bubble-point pressure (MPa), γ the surface tension of the air-liquid interface (N/m), θ the liquid-solid contact angle when a gas bubble permeates a pore of the same radius, which means that the contact angle is 0°, and d the average pore diameter (μm).

6.5.7 Biofouling tests

After removal of the bacteria by size-exclusion, trapped bacteria can produce a biofilm and thus, induce biofouling of the specimen during filtration. This could result in an increase of the transmembrane pressure, the reduction of water flux and the lifetime of the

bio-based material. Therefore, to determine bacterial adhesion and biofilm formation onto the specimen, 1 mL of bacteria culture (10^6 cells/mL) was deposited on the surface of the samples in a 24-well polystyrene culture plate. The plate was incubated at 37°C for 18 h without stirring. Afterwards, the bacteria culture was removed, and the samples were rinsed three times with distilled water to remove not attached cells. Samples were then imaged by Scanning Electron Microscopy (SEM) and, live and dead bacteria were tracked by Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM).

For SEM analysis, the cells were immobilized at first into the specimens with glutaraldehyde 5% (v/v) in 0.2 M sodium cacodylate buffer pH 7.4 for 1h at room temperature. Then, they were washed two times with sodium cacodylate buffer and then dehydrated by sequential treatments with ethanol 25, 50, 70, 90, and 100 %. Finally, the samples were sputter-coated with gold film and imaged with a HITACHI SU1510 scanning electron microscope at an accelerating voltage of 10 kV. The average bacteria cell size in width and length was calculated from SEM images using an image processing software (Abràmoff et al., 2004) based on 100 cells.

For CLSM analysis, 200 μ L of 1:1 SYTO 9: Propidium Iodide (PI) dyes in 3 mL of PBS was evenly spread over the surface of each sample. The incubation was performed in the dark for 15-30 min at room temperature. For green fluorescence (SYTO 9, all cells) excitation was performed at 488 nm and emission at 575nm. For red fluorescence (PI, dead cells) the excitation was performed at 552 nm and emission at 620 nm.

6.5.8 Surface wetting properties

The wetting properties of surfaces are generally determined by water contact angle measurements. The degree of sample hydrophilicity was calculated using the sessile drop method (Nuraje et al., 2013). A 3 μ L droplet of distilled water was deposited on the surface of the sample with the subsequent acquisition of an image of the drop (FTA4000). The procedure was repeated at six different locations of each specimen to ensure good average results. A hydrophilic surface is characterized by a low contact angle (below 90 degrees) whereas a surface with a high contact angle (over 90 degrees) is referred as a hydrophobic surface.

6.6 Results and discussion

6.6.1 Inhibition activity

We used the method of the disk diffusion assay to assess the capacity of the material to inhibit bacterial growth. This method assesses the capacity of diffusible molecules, released by the disk, to penetrate the media and impede bacterial growth. Figure 6.2 shows that only CS-PEO solution and CS-PEO/TOC Cu²⁺ clearly exhibit inhibition zone for both *E. coli* and *B. subtilis* bacteria. Although chitosan is well known to provide excellent antibacterial properties, CS-PEO mats did not exhibit any inhibition zone, suggesting a lack of diffusible antibacterial activity. This behavior has been recently reported in other similar works (Yu et al., 2021). To date, its deactivation mechanism towards bacteria is not well understood. Various models have been proposed, of which three are the most plausible: the first one assumes an interaction between the protonated amino groups of chitosan and the negative charges of the bacterial cell wall through electrostatic forces (Chung et al., 2004; Goy et al., 2009; Matica et al., 2019). The second model suggests that chitosan molecules get into the bacterial cell wall and bind to the nucleic acids, affecting DNA, and thus allowing the deactivation of the bacterium (Goy et al., 2009; Matica et al., 2019; Xing et al., 2015). The third model is based on the fact that chitosan molecules can chelate metal ions. When this chelation occurs, a collapse of the outer cell membrane may occur due to the release of lipopolysaccharides (Goy et al., 2009; Gritsch et al., 2018; Jana and Jana, 2019; Matica et al., 2019). Chitosan's antibacterial performance depends on several factors, such as molecular weight, natural nutrient constituency, degree of polymerization, concentration, amino groups form and physicochemical properties. Istirokhatun et al. 2017 and Tripathi et al. 2009 found that the mobility of chitosan has a positive effect on antibacterial activity and therefore, the chitosan in liquid form presents a higher antibacterial activity than in solid form. This is consistent with results presented in Figure 6.2a and b where a halo of inhibition is clearly much larger (>2.5 mm) for CS-PEO solution (before electrospinning) than for CS-PEO HT mat (heat treatment after electrospinning) where poor inhibition (<0.8 mm) or no inhibition was observed. Because the CS-PEO solution was prepared in acetic acid, we included an additional control; in plate 1 the bottom right quadrant is a drop of acetic acid, this control enables us to

discriminate between the bacterial inhibition cause by the acetic acid and the contribution of chitosan to bacterial inhibition. Figure 6.2a demonstrates that the bacterial growth inhibition was greater in the presence of chitosan.

The material's surface charge also plays a key role in the killing of bacteria and the subsequent formation of an inhibition zone. In Figure 6.2a, CS-PEO HT mat (presence of NH_3^+ groups) shows a slight halo area. On the contrary, the CS-PEO CT mat (presence of NH_2 groups) not only shows a lack of inhibition but it can even be observed how easily the bacteria grew underneath the mat. This is attributed to the fact that the protonated amino groups are responsible for the antibacterial activity (Korica et al., 2019; Raafat and Sahl, 2009). This suggests that a higher chitosan content in CS-PEO HT mat could increase the bacteria inhibition zone and therefore, enhance the antibacterial properties of the mat.

In the case of CS-PEO/TOC Cu^{2+} , the halos of inhibition are clearly observed for both bacteria demonstrating the antibacterial activity of copper ions. These results are in accordance with many other studies (Gritsch et al., 2018; Jana and Jana, 2019; Usman et al., 2013). These studies showed that copper ions exhibit antibacterial activity on the bacterial cell through various mechanisms. One of them is the adhesion of copper ions to the bacteria cell wall. This produces harmful effects on the structure of proteins within the cell membrane and consequently the denaturation of proteins in the cell (Fahimirad et al., 2021). Qi et al. 2004 proposed that the intracellular Cu^{2+} is possibly reduced to Cu^+ by cellular oxidization after penetration of the complex (CS-PEO/TOC Cu^{2+} in this case) into the cell. As a redox core, the $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ pair is involved. The reactive oxygen species O_2^- and H_2O_2 produced by these redox reactions induce cytotoxic reactions by inhibition of DNA synthesis and destruction of cell viability (Ezraty et al., 2017; Fowler et al., 2019).

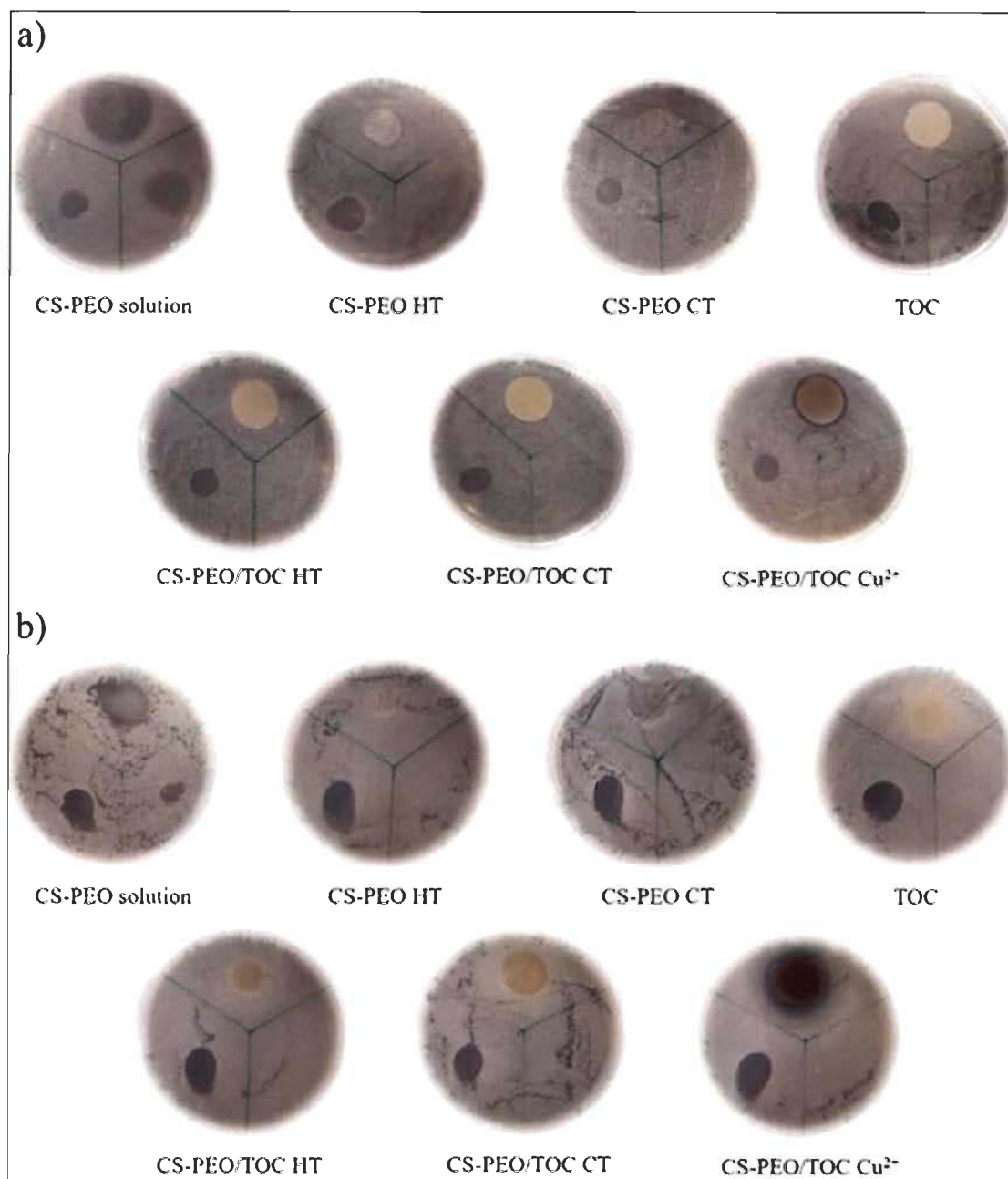


Figure 6.2 Photographs of the agar disk diffusion assay of all bio-based composites against a) *Escherichia coli* and b) *Bacillus subtilis* bacteria. Bottom left and right zones represent positive (NaOCl) and negative control (H₂O) respectively

Table 6.2 presents the Inhibition zone diameters of specimens against *E. coli* and *B. subtilis*. Results suggest that the chitosan provided more antibacterial activity against Gram negative (*E. coli*) than Gram positive (*B. subtilis*) bacteria. This trend was also observed in other studies (Al-manhel et al., 2018; Son et al., 2009). This can be attributed

to the easier access of chitosan molecules into the cell wall of Gram-negative bacteria, which consists of a unique outer membrane layer and a single peptidoglycan layer, as compared to the cell wall of Gram-positive bacteria having several peptidoglycan layers. Thus, the cell wall is much more likely exposed to nanoparticles through the outer bacterial membrane (Usman et al., 2013). In addition, the cell wall of Gram-negative bacteria contains a higher lipid content than cell wall of Gram-positive bacteria. This allowed a greater interaction between the chitosan amino groups and phosphoryl phospholipids located in the cell wall of the bacteria (Son et al., 2009; Xing et al., 2015). On the contrary, copper ions showed higher bacteriostatic activity on Gram-positive bacteria.

Table 6.2 Inhibition zone diameters (mm) of specimens against *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* determined by the disk agar diffusion method

	CS-PEO solution	CS-PEO HT	CS-PEO CT	TOC	CS-PEO/TOC HT	CS-PEO/TOC CT	CS-PEO/TOC Cu ²⁺
<i>E. coli</i>	8.5 ± 0.2	~ 0.8	---	---	---	---	2.9 ± 0.9
<i>B. subtilis</i>	2.5 ± 0.1	---	---	---	---	---	1 st : 2.3 ± 1.4 2 nd : 6.5 ± 2.1

6.6.2 Microfiltration performance

Table 6.3 shows the efficiency of the bio-based specimens studied for the removal of both *E. coli* and *B. subtilis* cells. All of them, except TOC and CS-PEO CT, retained >95% of the cells corresponding to a 1-log reduction value after the first filtration cycle. Since the microfiltration process is based on a size exclusion mechanism, there was a clear relationship between the maximum pore diameter of the specimens and the microfiltration efficiency. The materials with the smallest pores provided the highest retention rate. Thus,

it was not surprising that the TOC handsheet alone displayed the lowest retention rate, since its average maximum pore diameter was the largest (6,59 μm), compared to the other specimens studied (all smaller than 3.37 μm). These results were also in good agreement with the bacterial cells sizes as determined by SEM (see Figure 6.3). The average bacterial cells sizes were $0.63 \pm 0.07 \mu\text{m}$ in width by 2.68 ± 0.49 in length for *E. coli* and $0.71 \pm 0.05 \mu\text{m}$ in width by $3.43 \pm 0.24 \mu\text{m}$ in length for *B. subtilis*, respectively. These values are consistent with those reported in the literature (Milo et al., 2010; Weart et al., 2007; Young, 2006). The larger size of *B. subtilis* cells compared to *E. coli* cells explained its higher retention observed for the TOC handsheet.

Table 6.3 Effect of maximum pore diameter of specimens on microfiltration efficiency

	LRV		Microfiltration efficiency (%)		Maximum pore average diameter (μm)
	<i>E. coli</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>E. coli</i>	<i>B. subtilis</i>	
	CS-PEO HT	2.40 ± 0.27	1.38 ± 0.25	99.70 ± 0.46	95.38 ± 2.42
CS-PEO CT	0.44 ± 0.12	0.33 ± 0.07	63.50 ± 9.49	52.47 ± 7.66	$3.22 \pm 0.17^*$
TOC	0.04 ± 0.04	0.93 ± 0.12	8.99 ± 3.36	88.00 ± 3.58	$6.59 \pm 0.10^*$
CS-PEO/TOC HT	2.86 ± 0.28	2.40 ± 0.86	100.00 ± 0.00	99.03 ± 1.67	2.97 ± 0.25
CS-PEO/TOC CT	2.25 ± 1.60	2.30 ± 0.61	96.30 ± 4.13	99.22 ± 0.81	$2.82 \pm 0.34^*$
CS-PEO/TOC Cu^{2+}	3.47 ± 0.05	3.41 ± 0.03	100.00 ± 0.00	100.00 ± 0.00	2.56 ± 0.09

*These values have been calculated in our previous work (Cardenas Bates et al., 2021)

However, the size of pores and bacteria is not the sole factor responsible for the LRV and microfiltration efficiency results reported in Table 6.3. The bubble point test used to estimate the maximum pore diameter of the bio-based specimens assumes that the pores are capillary cylindrical tubes. In fact, this is not the case for electrospun nonwoven materials where pores within each composite layer are interconnected as a bundle of tortuous tubes. This creates a resistance to flow of liquid, which hinders bacteria infiltration through the porous structure. Another contributing factor is the shape and arrangement of the bacteria. The SEM images show that both *E. coli* and *B. subtilis* are typical rod-shaped bacteria. Figure 6.3a also shows the presence of filamentous *E. coli* and Figure 6.3b shows the formation of diplo and streptobacilli. These rod-shaped bacteria were clearly larger than the opening of the pores and this increased their retention during filtration. It is worth mentioning that filamentous *E. coli* and diplo/streptobacilli were not considered in the measurements of bacterial cells diameter. Finally, the speciation of the involved functional groups also played an important role in these results. As mentioned previously, protonated amino groups and copper ions are responsible for inactivation of the cells. Since the method used to quantify the filtered cells only indicates the number of those that remained alive, those that were deactivated were not included in the filtration values. This explains the higher microfiltration efficiency of the non-neutralized bio-based composites (protonated amino groups) media compared to the neutralized ones (non-protonated amino groups), despite having a similar pore size. This is in good agreement with the inhibition results presented in the agar disk diffusion assay.

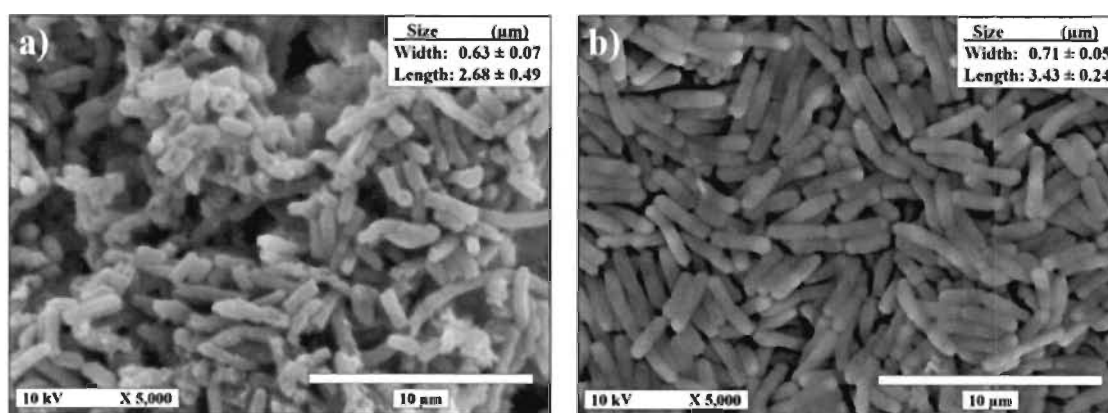


Figure 6.3 Scanning electron micrograph of a) *Escherichia coli* and b) *Bacillus subtilis*, after 18 h of incubation

Table 6.4 compares the microfiltration efficiency of various chitosan/cellulose adsorbent matrices from the literature to our bio-based specimens for water treatment against bacteria.

Table 6.4 Different chitosan and cellulose electrospun composites and their microfiltration efficiency against bacteria

Matrix polymers	Tested microorganism	Microfiltration efficiency	Reference
Chitosan/PEO	<i>Escherichia coli</i> , 10 ⁴ CFU/mL	0.34 LRV	(Desai et al., 2009)
Chitosan/PVA	<i>Escherichia coli</i> , 10 ⁵ CFU/mL	0.25 LRV	(Adibzadeh et al., 2014)
Chitosan/PVA/ AgNO ₃		1.25 LRV	
Chitosan/Nylon 6	<i>Escherichia coli</i> , 10 ⁸ CFU/mL	96 ± 1.98 %	(Jabur et al., 2016)
Chitosan/PAN	<i>Escherichia coli</i> and	<i>E. coli</i> : 6.6 LRV	(Makaremi et al., 2016)
Chitosan/PAN/ZnO	<i>Enterococcus faecalis</i> , 10 ⁷ CFU/mL	<i>E. faecalis</i> : 6.2 LRV <i>E. coli</i> : 5.7 LRV <i>E. faecalis</i> : 5.9 LRV	
Chitosan/PVA-co-PE	<i>Escherichia coli</i> and <i>Staphylococcus aureus</i> , 10 ⁶ CFU/mL	<i>E. coli</i> : 100% <i>S. aureus</i> : 100%	(Liu et al., 2017)
Chitin/PAN/NC/PLA	<i>Escherichia coli</i> and	<i>E. coli</i> : 96 %	(Jalvo et al., 2017)
PAN/CNC _{H2SO4} /PLA	<i>Aspergillus niger</i> , 10 ⁸ CFU/mL	<i>A. niger</i> : 100%	
PAN/CNC _{BE} /PLA		<i>E. coli</i> : 94 % <i>A. Niger</i> : 100% <i>E. coli</i> : 92% <i>A. niger</i> : 100%	
Chitosan/PEO/ HT	<i>Escherichia coli</i> and <i>Bacillus subtilis</i> , 10 ⁴ CFU/mL	<i>E. coli</i> : 99.7 %, 2.40 LRV	Present study
Chitosan/PEO/TEMPO-oxidized cellulose HT		<i>B. subtilis</i> : 99.5 %, 1.38 LRV	
Chitosan/PEO/TEMPO-oxidized cellulose/Cu ²⁺		<i>E. coli</i> : 100 %, 2.25 LRV	
		<i>B. subtilis</i> : 99.03 %, 2.17 LRV	
		<i>E. coli</i> : 100 %, 3.50 LRV <i>B. subtilis</i> : 100 %, 3.41 LRV	

6.6.3 Reusability potential of the bio-based substrates

After the first filtration cycle, some bacteria can plug the pores of the bio-based specimens, which increased their retention level and a thicker cake layer. This combined effect resulted in a partial reduction of their permeability to liquid. This explained the higher filtration efficiencies achieved for the second cycle (Figure 6.4) since there was fewer pores available to let bacterial cells pass through the specimens. Only the TOC handsheet was not able to retain 100% of both types of bacteria after three recycling stages. This lack of retention capacity was much higher for *E. coli* cells, due to their slightly smaller size compared to *B. subtilis*. Figure 6.4c and d confirm the effect of bacteria accumulation on the specimen's surface after each filtration cycle as shown by the decrease in water permeability. However, no significant reduction was observed except for TOC and CS-PEO/TOC HT with *B. Subtilis* bacteria. This indicates that these specimens can be reused without a significant loss of permeability and even under strong bacterial growth conditions. Makaremi et al. 2016 has also studied the permeability of electrospun chitosan composites (see Table 6.4) when filtering bacteria. They obtained 730 and 3,600 L/m²hMPa values for CS/PAN and CS/PAN/ZnO, respectively. These values are much lower than those obtained in our work. However, the authors used a concentration of bacteria 1000 times higher. This, once again, demonstrate the strong detrimental impact of bacterial concentration on the permeability of the specimens.

Among all samples tested, CS-PEO/TOC Cu²⁺ displayed the lowest reduction in permeability. This may be related to the inhibition activity presented in the disk diffusion agar method. As the bacteria do not stick to the CS nanofibers, this porous bio-based composite is less prone to pore plugging which allows maintaining a constant permeability. This hypothesis will be tested later.

Figure 6.4 indicates that the heat-treated bio-based specimens (HT) presented higher permeability compared to those subjected to a chemical treatment with sodium carbonate (CT). This could be explained as follows: after electrospinning, the nanofibers in HT samples should provide some repulsion between them due to the presence of protonated amino groups (NH₃⁺) (Jana and Jana, 2019). This may have contributed to the slightly larger pore sizes compared to those obtained for CT samples in which this repulsion was

prevented due to conversion of NH_3^+ groups to NH_2 . Also, the formation of the $\text{NH}_3^+\text{CH}_3\text{COO}^-$ salt during the dissolution of chitosan in acetic acid and the dissolution of PEO during rinsing with water after the neutralization treatment, caused a breakdown of the overall structure and thus, a reduction in porosity (Cardenas Bates et al., 2020; Phan et al., 2018; Salihu et al., 2012).

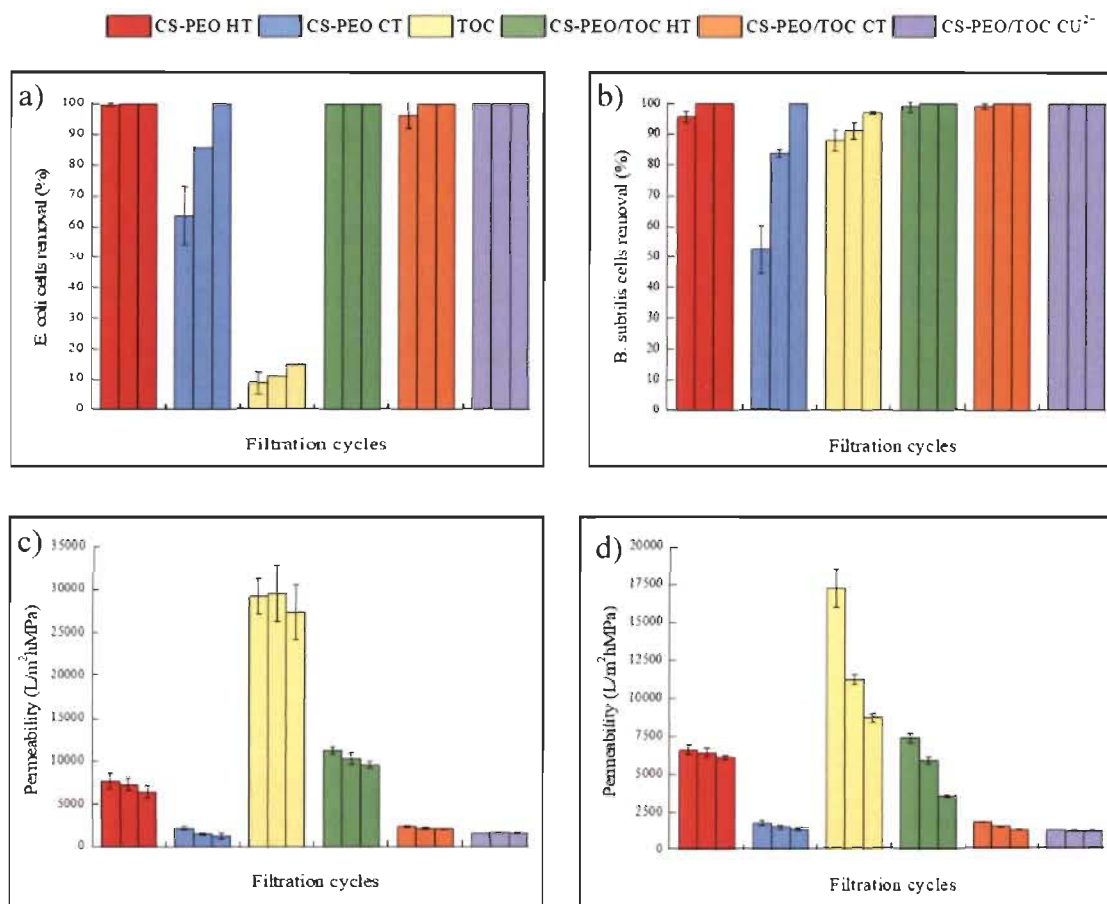


Figure 6.4 Microfiltration efficiency for the removal of a) *E. coli* and b) *B. subtilis*. Permeability of all bio-based composites during the first three microfiltration cycles for c) *E. coli* and d) *B. subtilis*

It is well known that electrospun nanofibers bearing NH_2 groups present high adsorption capacity for heavy metals such as copper (II) or silver (I) (Petrova et al., 2015). Based on this and results presented for microfiltration efficiency and bacterial inhibition properties, there is an opportunity to combine adsorption of heavy metals and filtration processes for antimicrobial applications in water treatment. From a technical standpoint, both processes could be applied sequentially. Our bio-based composites could first adsorb heavy metals

from aqueous solutions up to their saturation and exhaustion points. Then, they could be used for filtration and deactivation of bacteria in water. Globally, this combined application would contribute to extend their life cycle.

6.6.4 Hydrophilic/hydrophobic nature of the bio-based substrates

Along with porosity, hydrophilicity/hydrophobicity plays a significant role in the permeability of a material. Figure 6.5a shows the contact angle of all specimens over the first 5 seconds of contact between the liquid and the material. All of them, except the CS-PEO/TOC Cu^{2+} exhibited hydrophilic behavior (contact angle $< 90^\circ$). Hydrophilic surfaces are high surface energy specimens that attract water molecules and allow their wetting. The hydrophilic character is related to the polarity of the molecules that are present in the material. Unlike non-polar molecules, polar ones are able to form hydrogen bonds with water molecules. Therefore, as the liquid is wetting a hydrophilic porous surface, it can more easily flow through the channels when pressure is applied. This is in complete agreement with the contact angle values obtained in Figure 6.5a. Both chitosan and oxidized cellulose are polar in nature due to the presence of a large number of amino, carboxyl and hydroxyl groups. For the CS-PEO/TOC Cu^{2+} media, the copper ions have been bound to these groups by a chelation mechanism, making them no longer available for hydrogen bonding with water molecules. This explains its slight hydrophobic character. It is also generally observed that although thermally stabilized (HT) specimens are less polar, due to the lack of ability of NH_3^+ groups to form hydrogen bonds, they have a lower contact angle value and are more easily wetted by water than chemically stabilized (CT) materials. As mentioned previously, contrary to HT samples, PEO contained in CT samples are dissolved and removed when they are washed away with distilled water. Since PEO contains a large amount of hydroxyl groups (OH^-) in its structure that are able to form hydrogen bonds with water molecules, CT samples get less hydrophilic. This could explain the reduced hydrophilic behavior of CS-PEO/TOC CT.

In addition, contact angle values can be influenced by various factors, such as material surface roughness, surface heterogeneity, presence of contaminants, vapor environment, pressure and temperature, among others (Chau et al., 2009; Wang et al., 2020; Yekta-Fard and Ponter, 1992).

Figure 6.5b shows the permeability and contact angle of studied materials. In general, the contact angle was inversely proportional to the permeability. This is in perfect agreement with the fact that the lower the contact angle, the higher the hydrophilic behavior and therefore the higher the permeability at the same applied differential pressure.

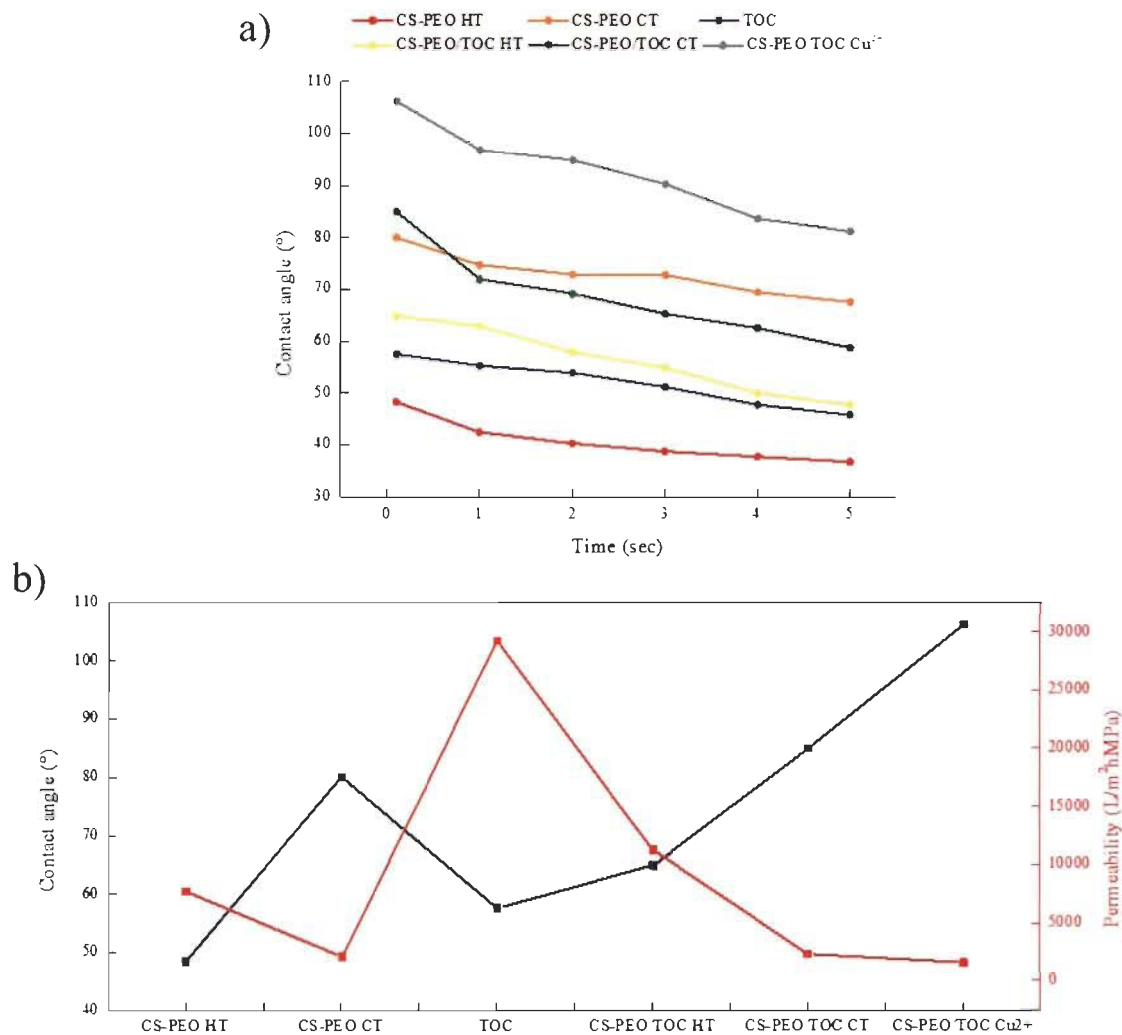


Figure 6.5 Contact angle over five seconds a) and comparison with permeability b) of all bio-based composites

The hydrophilic/hydrophobic behavior of a material also has a great influence on its antifouling properties (cell adhesion). As the hydrophobicity of a material's surface increases, hydrophobic organic molecules, such as bacteria, are attracted to the surface, increasing surface contamination. Therefore, a good hydrophilic material is expected to have higher antifouling properties (Gritsch et al., 2018; Jabur et al., 2016; Mukherjee and

De, 2017). Among the molecules that have been confirmed to have a high contribution to hydrophobicity in a bacterial cell are surface-associated proteins, such as fimbriae in Gram-negatives, and in Gram-positives, the phosphate groups of teichoic acids and carboxylates of the peptidoglycan layer (Gafri et al., 2018). Based on this, CS-PEO HT and TOC should have the highest antifouling properties. This will be further discussed in the next section.

6.6.5 Antibiofilm performance

In order to visualize the situation at the bacterial-membrane interface we used scanning electron microscopy (SEM) and confocal laser-scanning microscopy (CLSM) which enables us to see the bacteria and discriminate between live and dead bacteria respectively. Figure 6.6 presents the SEM and CLSM micrographs of all bio-based specimens after being in contact with bacteria cultures for 18 h. SEM images display the morphology of the bio-based specimen and trapped bacteria. Confocal images show the live/dead ratio of bacteria with living cells in green and dead cells in red. It can be seen in Figure 6.6a that CS-PEO HT presented an important development of the extracellular matrix indicating high biofilm formation upon contact with *E. coli* culture. In the case of *B. subtilis*, Figure 6.7a, b and c show that both the chitosan media (CS-PEO HT and CS-PEO CT) and the TEMPO oxidized cellulose sheet (TOC) displayed the presence of extracellular matrix. However, results showed that biofilm formation is not homogeneous, taking place in different areas of the biocomposite, as shown in Figure 6.8. This explains the high standard deviations obtained in the estimation of the number of cells per m^2 (Table 6.4).

The biofilm formation on TOC handsheets was unexpected since one of the characteristics that prevents bacterial adhesion is the negative surface charge of a material. Therefore, it was presumed that the COO^- groups on the oxidized cellulose fibers would repulse the surface charge of bacterial outer membrane, since the Z potential of *E. coli* and *B. subtilis* is ~ -20 mV and -41 mV, respectively (Liu et al., 2021; Pajerski et al., 2019). However, the behavior presented in this work has been previously reported by other authors (Jalvo et al., 2017) and is possibly due to the fact that negatively charged surfaces can interact with cells if they bind to cationic sites on the cell surface, forming clusters that are encouraged by repulsive interactions with negatively charged components (Dasari et al.,

2012). Also, this binding causes more neutral surfaces, losing any further potential repulsion.

Conversely, CS-PEO/TOC HT, CS-PEO/TOC CT and CS-PEO/TOC Cu²⁺ (Figure 6.6 and 7 d, e and f) did not show any susceptibility to bacteria colonization indicating that the synergy between chitosan and cellulose favors the antibacterial properties. A relationship between the thickness of bio-based composites and their susceptibility to bacterial cell adhesion was observed.

In the environment, microorganisms rarely live as single cells and prefer growing as aggregates. Therefore, it is believed that in very thin materials, such as chitosan membranes (10 µm in thickness, Cardenas Bates et al. 2021), bacteria that are attached to each side of the material are able to communicate with each other, as they are not far away from each other. As the thickness increases (88 µm in thickness for CS-PEO/TOC bio-based composites, Cardenas Bates et al. 2021), the bacteria attached to each side of the material are no longer close enough to each other to communicate and feed, and therefore they die over time.

In contrast, no relationship was found between the contact angle of the bio-based composites studied and the susceptibility of bacteria to develop biofilm. Although a large number of authors reported that hydrophobic surfaces are the most susceptible environment for cell adhesion (Gafri et al., 2018; Mukherjee and De, 2017; Rana and Matsuura, 2010), several other works have shown higher cell adhesions on hydrophilic surfaces (Goetz et al., 2016; Jalvo et al., 2017). It is known that bacteria may shift from hydrophobic to hydrophilic phenotypes and vice versa according to environmental conditions such as temperature, nutrient composition, and also in response to changes in growth phases (Krasowska and Sigler, 2014). Therefore, the hydrophilic/hydrophobic behavior of a material may not always be related to its antifouling properties. Furthermore, the attachment of microbial cells to surfaces depends on many factors including, e.g., Brownian movement, van der Waals attraction, gravitational forces, the presence of extracellular polymers and surface electrostatic charges (Goetz et al., 2016; Krasowska and Sigler, 2014).

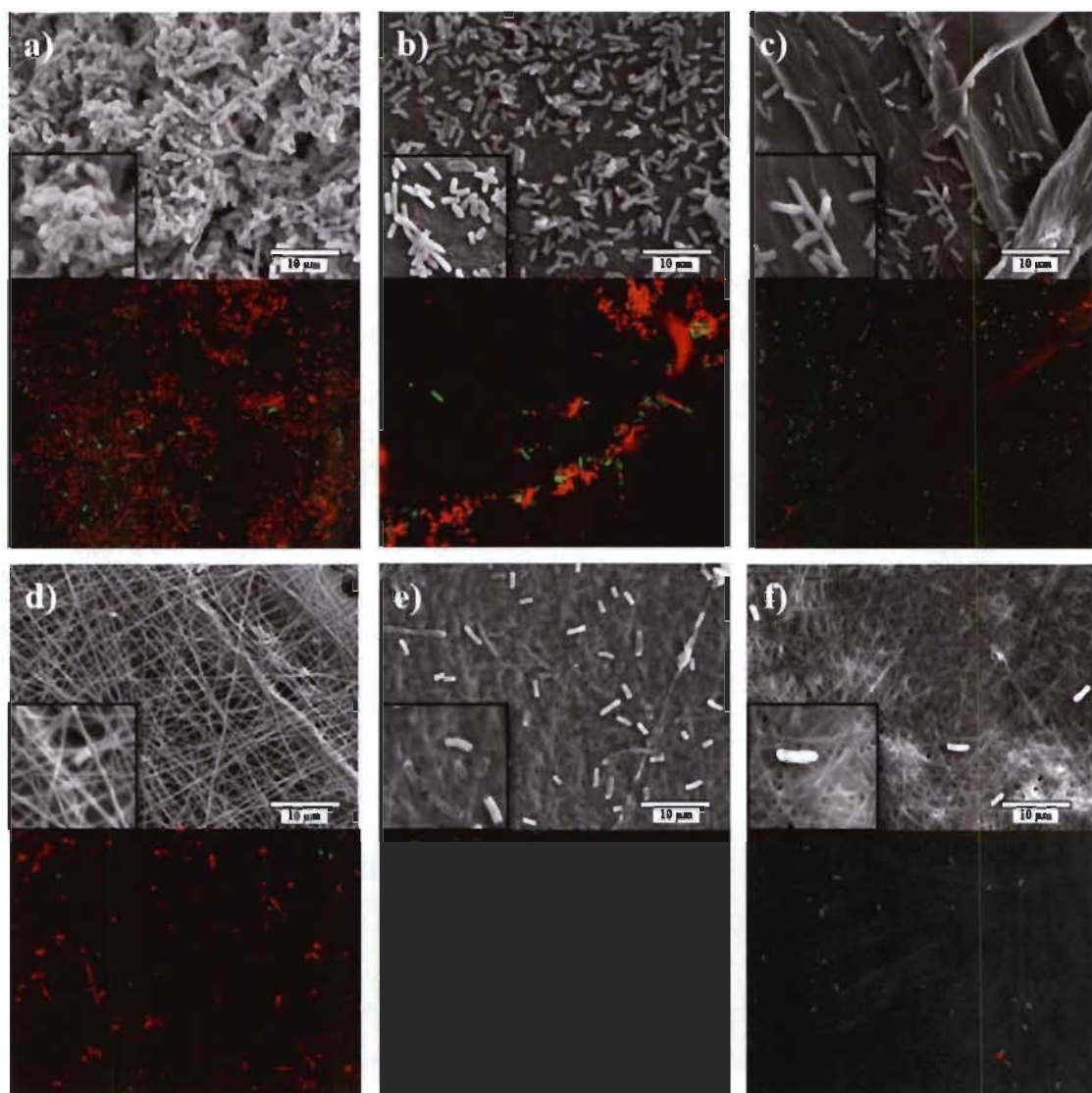


Figure 6.6 SEM and CLSM images of a) CS-PEO HT, b) CS-PEO CT, c) TOC, d) CS-PEO/TOC HT, e) CS-PEO/TOC CT, and f) CS-PEO/TOC Cu²⁺ after being in contact with *E. coli* cells

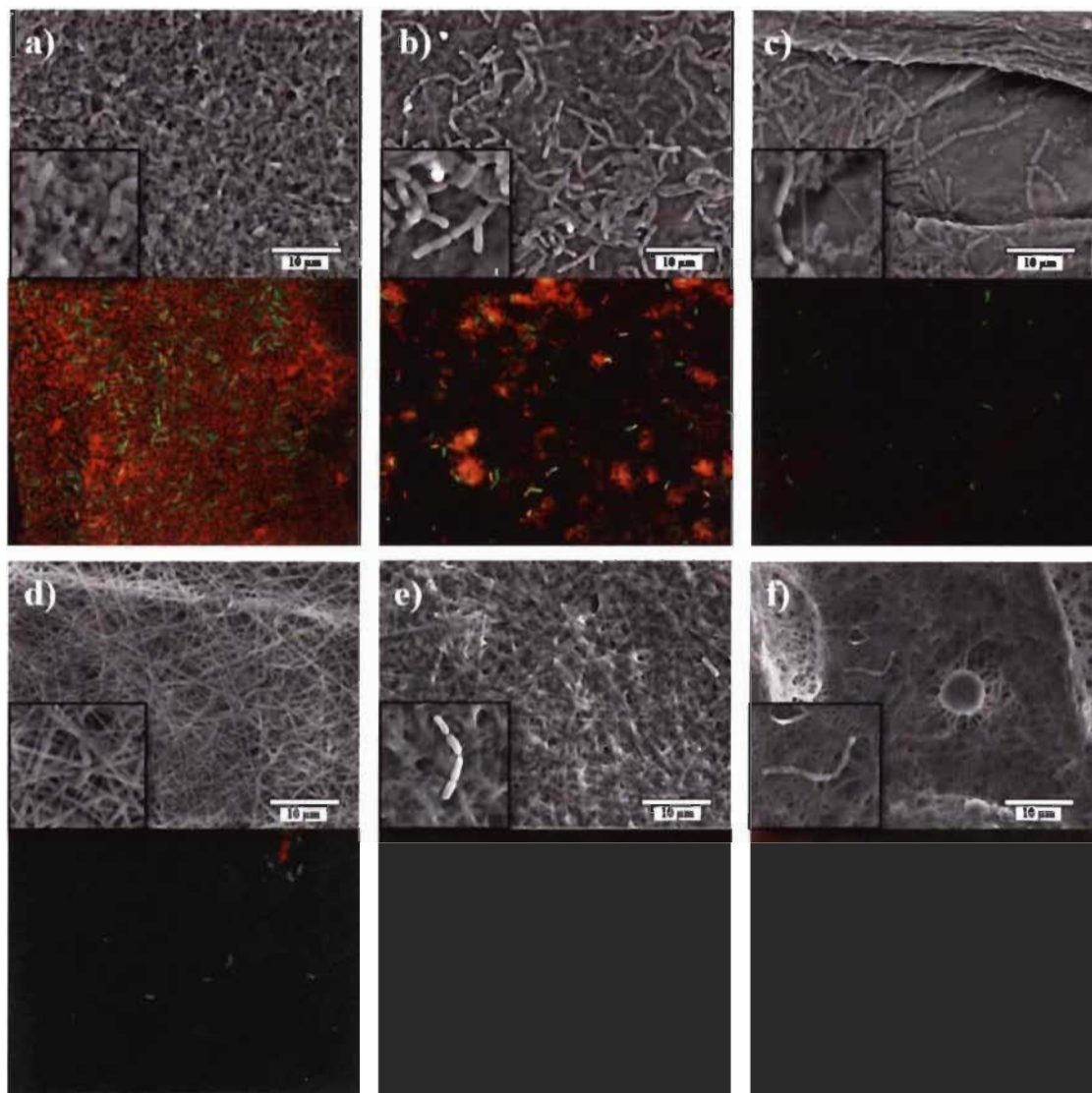


Figure 6.7 SEM and CLSM images of a) CS-PEO HT, b) CS-PEO CT, c) TOC, d) CS-PEO/TOC HT, e) CS-PEO/TOC CT, and f) CS-PEO/TOC Cu²⁺ after being in contact with *B. subtilis* cells

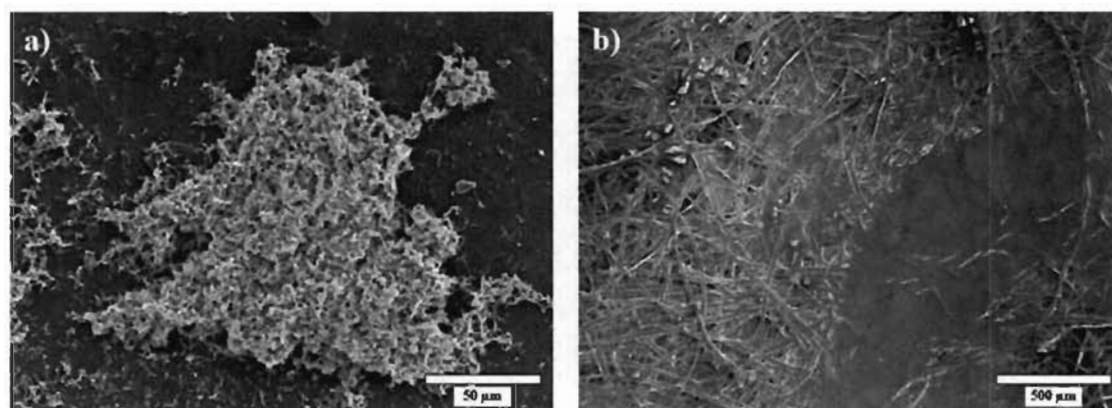


Figure 6.8 Biofilm formation areas from a) *E. coli* and b) *B. subtilis* cultures

From Table 6.5 it can be seen that *E. coli* showed less viability than *B. subtilis* (10 to 15 lower) in most compounds. Even in CS-PEO/TOC Cu²⁺ *B. subtilis* cells showed only 25% of viability. However, it showed a higher inhibition behavior towards these cells (576 ± 373 cells per m²) than towards *E. coli* cells (3978 ± 5717 cells per m²). This is in perfect agreement with the inhibition values obtained from the disc diffusion agar test, where this bio-based specimen showed a much larger inhibition halo towards *B. subtilis* cells than *E. coli* cells.

The results show that, similar to the thermally stabilized membranes, the chemically stabilized membranes also presented low viability, despite being a neutralization process in which the amino groups are no more active, going from NH₃⁺ to NH₂. However, during this treatment a complete conversion of protonated amino groups to NH₂ was not achieved since it was carried out at pH 8.

To ensure a complete neutralization of the amino groups, the NaHCO₃ solution should be used at a minimum pH value of 8.5 (pKa of chitosan ~ 6.5). However, in our previous work (Cardenas Bates et al., 2021) it has been demonstrated that bio-based CS-PEO/TOC composites cannot be treated at a pH higher than 8, due to the very strong repulsion between cellulosic fibers causing the rupture of the whole material. Therefore, in order to compare both types of materials under the same conditions, the CS-PEO CT membranes were also neutralized at pH 8. This means that approximately 25% of amino groups remained protonated and that they are the ones responsible for bacterial cell death.

On the other hand, the viability percentage is highly increased when cellulose has been incorporated to the chitosan matrix (CS-PEO/TOC CT). This is because 25% of the protonated amino groups remaining on the chitosan membrane form electrostatic interactions with the carboxyl groups (COO^-) of the oxidized cellulose. Therefore, they are no longer available to deactivate the bacterial cells.

Finally, the heat-treated bio-based composites (CS-PEO HT and CS-PEO/TOC HT) lead to a lower viability of *E. coli* than of *B. subtilis*. This agrees with the results observed during the microfiltration tests. It should be remembered that during the microfiltration by size exclusion assays, we have used the pour plate method which only quantifies the live filtered cells. The results showed that these two bio-based specimens presented a higher filtration of *E. coli* cells despite being smaller than *B. subtilis* cells. Therefore, it can be inferred that there was a greater deactivation of the former cells, thus, showing higher retention values of *E. coli* cells.

Table 6.5 Bacterial colonization susceptibility and viability percentage in all bio-based composites studied

	Bacteria per m ²		Viability (%)	
	<i>E. coli</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>E. coli</i>	<i>B. subtilis</i>
CS-PEO HT	52264 ± 55615	146565 ± 37341	1.80 ± 1.38	31.33±8.05
CS-PEO CT	9285 ± 5570	34978 ± 24138	24.43 ± 15.06	30.19 ± 13.50
TOC	6325 ± 3672	2614 ± 1798	84.37 ± 8.56	72.60 ± 7.93
CS-PEO/TOC HT	8353 ± 1486	8567 ± 596	7.92 ± 3.20	68.00 ± 12.31
CS-PEO/TOC CT	4081 ± 4484	577 ± 373	79.51 ± 6.37	84.50 ± 13.64
CS-PEO/TOC Cu ²⁺	3979 ± 5717	2054 ± 1606	1.98 ± 2.35	25.57 ± 14.39

6.7 Conclusions

In this study, a Chitosan-Polyethylene oxide solution was electrospun to create the outer layers of a TEMPO-oxidized cellulose core-shell. Best results concerning antibacterial properties for both analyzed bacteria (*E. coli* and *B. subtilis*) were obtained with CS-PEO HT, CS-PEO/TOC HT and CS-PEO/TOC Cu²⁺.

The CS-PEO HT control membrane showed high antibacterial activity values for both studied bacteria (99.7% and 95.38 % microfiltration efficiency and, 1.80% and 31.33% viability for *E. coli* and *B. subtilis*, respectively). However, these chitosan membranes exhibited poor mechanical properties, which makes them unsuitable for industrial scale applications.

The former did not exhibit bacteriostatic properties. However, it presented excellent microfiltration capacity (100% and 99.03% for *E. coli* and *B. subtilis*, respectively) and high bactericidal properties towards *E. coli* (7.92% viability). This allows it to filter bacteria without a possible formation of biofilm. On the contrary, the results showed that there is a high probability of biofilm formation caused by *B. subtilis* after microfiltration (68% viability). Nevertheless, this percentage of viability could be reduced by increasing the concentration of chitosan contained in the biocomposite, since results demonstrated that the protonated amino groups are responsible for bacterial inhibition.

As for CS-PEO/TOC Cu²⁺, this bio-based composite, not only presented good bactericidal properties (1.98% and 25.57% viability for *E. coli* and *B. subtilis*, respectively) and an excellent microfiltration efficiency (100% for both bacteria), but also bacteriostatic properties (2.9 mm and 6.5 mm inhibition zone diameter for *E. coli* and *B. subtilis*, respectively) in conditions strongly favoring microbial growth, which makes it a promising material for water treatment against bacteria. On the other hand, even though this material proved to be the least permeable (~1600 L/m²hMPa, 7 times less permeable than CS-PEO/TOC HT), it was the one that showed the lowest reduction in permeability (~2%).

Finally, the results indicated that copper ions are responsible for these antibacterial properties. Therefore, this material could be used as a bio-adsorbent for heavy metals in industrial wastewater treatment and afterward use it as biofilter against bacteria for water purification to replace chlorination treatment and avoid the production of DBPs.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

6.8 Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge Natural Science and Engineering Research Council of Canada grant to Chabot, Loranger and Germain, Mitacs Globalink Program and La Fondation UQTR for the financial support. Thanks to Maribel Díaz for her technical support in the microbiology laboratory.

6.9 References

Abràmoff, M.D., Magalhães, P.J., Ram, S.J., 2004. Image processing with imageJ. *Biophotonics Int* 11, 36–41. <https://doi.org/10.1201/9781420005615.ax4>

Adibzadeh, S., Bazgir, S., Katbab, A.A., 2014. Fabrication and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) electrospun nanofibrous membranes containing silver nanoparticles for antibacterial water filtration. *Iran Polym J* 23, 645–654. <https://doi.org/10.1007/s13726-014-0258-3>

Akhtar, M.A., Ilyas, K., Dlouhý, I., Siska, F., Boccaccini, A.R., 2020. Electrophoretic deposition of copper(II)-chitosan complexes for antibacterial coatings. *Int J Mol Sci* 21. <https://doi.org/10.3390/ijms21072637>

Al-manhel, A.J., Al-hilphy, A.R.S., Niamah, A.K., 2018. Extraction of chitosan , characterisation and its use for water purification. *J Saudi Soc Agric Sci* 17, 186–190. <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2016.04.001>

Alexandrou, L., Meehan, B.J., Jones, O.A.H., 2018. Regulated and emerging disinfection by-products in recycled waters. *Sci Total Environ* 637–638, 1607–1616. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.391>

Ashrafi, M., Bayat, M., Mortazavi, P., Hashemi, S.J., Meimandipour, A., 2020. Antimicrobial effect of chitosan–silver–copper nanocomposite on *Candida albicans*. *J Nanostructure Chem* 10, 87–95. <https://doi.org/10.1007/s40097-020-00331-3>

ASTM F316-03, 2019. Standard Test Methods for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mean Flow Pore Test. ASTM International, West Conshohocken, PA. <https://doi.org/10.1520/F0316-03R19>

Cardenas Bates, I.I., Loranger, É., Chabot, B., 2020. Chitosan - PEO nanofiber mats for copper removal in aqueous solution using a new versatile electrospinning collector. *SN Appl Sci* 2. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03342-5>

Cardenas Bates, I.I., Loranger, É., Mathew, A.P., Chabot, B., 2021. Cellulose reinforced electrospun chitosan nanofibers bio- based composite sorbent for water treatment applications. *Cellulose* 28, 4865–4885. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03828-4>

Chau, T.T., Bruckard, W.J., Koh, P.T.L., Nguyen, A. V., 2009. A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. *Adv Colloid Interface Sci* 150, 106–115. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.003>

Chung, Y.C., Su, Y.P., Chen, C.C., Jia, G., Wang, H.L., Wu, J.C.G., Lin, J.G., 2004. Relationship between antibacterial activity of chitosan and surface characteristics of cell wall. *Acta Pharmacol Sin* 25, 932–936.

CLSI, 2015. M02-A12: Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests; Approved Standard—Twelfth Edition, Clinical and Laboratory Standard Institute.

Cooper, A., Oldinski, R., Ma, H., Bryers, J.D., Zhang, M., 2013. Chitosan-based nanofibrous membranes for antibacterial filter applications. *Carbohydr Polym* 92, 254–259. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.114>

- Dasari, A., Quirós, J., Herrero, B., Boltes, K., García-Calvo, E., Rosal, R., 2012. Antifouling membranes prepared by electrospinning polylactic acid containing biocidal nanoparticles. *J Memb Sci* 405–406, 134–140. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.02.060>
- Demirkan, E., Avci, T., Aykut, Y., 2018. Protease immobilization on cellulose monoacetate/chitosan-blended nanofibers. *J Ind Text* 47, 2092–2111. <https://doi.org/10.1177/1528083717720205>
- Desai, K., Kit, K., Li, J., Michael Davidson, P., Zivanovic, S., Meyer, H., 2009. Nanofibrous chitosan non-wovens for filtration applications. *Polymer (Guildf)* 50, 3661–3669. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.05.058>
- Ezraty, B., Gennaris, A., Barras, F., Collet, J., 2017. Oxidative stress, protein damage and repair in bacteria. *Nat Rev Microbiol* 15, 385–396. <https://doi.org/10.1038/nrmicro.2017.26>
- Fahimirad, S., Fahimirad, Z., Sillanpää, M., 2021. Efficient removal of water bacteria and viruses using electrospun nanofibers. *Sci Total Environ* 751. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141673>
- Fowler, L., Engqvist, H., Öhman-Mägi, C., 2019. Effect of Copper Ion Concentration on Bacteria and Cells. *Materials (Basel)* 12.
- Gafri, H.F.S., Mohamed Zuki, F., Aroua, M.K., Hashim, N.A., 2018. Mechanism of bacterial adhesion on ultrafiltration membrane modified by natural antimicrobial polymers (chitosan) and combination with activated carbon (PAC). *Rev Chem Eng* 35, 421–443. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0006>
- Goetz, L.A., Jalvo, B., Rosal, R., Mathew, A.P., 2016. Superhydrophilic anti-fouling electrospun cellulose acetate membranes coated with chitin nanocrystals for water filtration. *J Memb Sci* 510, 238–248. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.02.069>

Goy, R.C., De Britto, D., Assis, O.B.G., 2009. A review of the antimicrobial activity of chitosan. *Polímeros Ciência e Tecnol* 19, 241–247. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282009000300013>

Gritsch, L., Lovell, C., Goldmann, W.H., Boccaccini, A.R., 2018. Fabrication and characterization of copper(II)-chitosan complexes as antibiotic-free antibacterial biomaterial. *Carbohydr Polym* 179, 370–378. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.095>

Istirokhatun, T., Rokhati, N., Nurlaeli, D., Arifianingsih, N.N., Sudarno, Syafrudin, Susanto, H., 2017. Characteristics, biofouling properties and filtration performance of cellulose/chitosan membranes. *J Environ Sci Technol* 10, 56–67. <https://doi.org/10.3923/jest.2017.56.67>

Jabur, A.R., Abbas, L.K., Moosa, S.A., 2016. Fabrication of electrospun chitosan/nylon 6 nanofibrous membrane toward metal ions removal and antibacterial effect. *Adv Mater Sci Eng*. <https://doi.org/10.1155/2016/5810216>

Jalvo, B., Mathew, A.P., Rosal, R., 2017. Coaxial poly(lactic acid) electrospun composite membranes incorporating cellulose and chitin nanocrystals. *J Memb Sci* 544, 261–271. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.09.033>

Jana, Sougata, Jana, Subrata, 2019. Functional Chitosan: Drug Delivery and Biomedical Applications, *Functional Chitosan: Drug Delivery and Biomedical Applications*. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-15-0263-7_6

Kohsari, I., Shariatnia, Z., Pourmortazavi, S.M., 2015. Antibacterial electrospun chitosan-polyethylene oxide nanocomposite mats containing bioactive silver nanoparticles. *Carbohydr Polym* 140, 287–298. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.075>

Korica, M., Peršin, Z., Trifunovic, S., Mihajlovski, K., Nikolic, T., Maletic, S., Zemljic, L.F., Kostic, M.M., 2019. Influence of different pretreatments on the antibacterial properties of chitosan functionalized viscose fabric: TEMPO oxidation and coating with

TEMPO oxidized cellulose nanofibrils. *Materials* (Basel) 12. <https://doi.org/10.3390/ma12193144>

Krasowska, A., Sigler, K., 2014. How microorganisms use hydrophobicity and what does this mean for human needs? *Front Cell Infect Microbiol* 4, 1–7. <https://doi.org/10.3389/fcimb.2014.00112>

Li, Z., Ma, J., Li, R., Yin, X., Dong, W., Pan, C., 2018. Fabrication of a blood compatible composite membrane from chitosan nanoparticles, ethyl cellulose and bacterial cellulose sulfate. *RSC Adv* 8, 31322–31330. <https://doi.org/10.1039/c8ra05536j>

Liu, K., Cheng, P., Wang, Y., Zhong, W., Lu, Z., Li, M., Liu, Q., Wang, W., Zhu, Q., Wang, D., 2017. Concurrent filtration and inactivation of bacteria using poly(vinyl alcohol-co-ethylene) nanofibrous membrane facilely modified using chitosan and graphene oxide. *Environ Sci Nano* 4, 385–395. <https://doi.org/10.1039/c6en00364h>

Liu, T., Wei, J., Fu, G., Zhang, P., Zhang, Z., Guo, D.-S., Yang, X., 2021. Surface charge switchable nanoparticles capable of controlled nitric oxide release for the treatment of acidity-associated bacterial infections. *Polym Chem* 12, 1023–1029. <https://doi.org/10.1039/d0py01460e>

Makaremi, M., Lim, C.X., Pasbakhsh, P., Lee, S.M., Goh, K.L., Chang, H., Chan, E.S., 2016. Electrospun functionalized polyacrylonitrile-chitosan Bi-layer membranes for water filtration applications. *RSC Adv* 6, 53882–53893. <https://doi.org/10.1039/c6ra05942b>

Matica, M.A., Aachmann, F.L., Tøndervik, A., Sletta, H., Ostafe, V., 2019. Chitosan as a wound dressing starting material: Antimicrobial properties and mode of action. *Int J Mol Sci* 20, 1–34. <https://doi.org/10.3390/ijms20235889>

Meyer, T., Ramlall, J., Thu, P., Gadura, N., 2015. Antimicrobial Properties of Copper in Gram-Negative and Gram-Positive Bacteria. *Int J Pharmacol Pharm Sci* 9, 274–278. <https://doi.org/doi.org/10.5281/zenodo.1099692>

Miao, J., Pangule, R.C., Paskaleva, E.E., Hwang, E.E., Kane, R.S., Linhardt, R.J., Dordick, J.S., 2011. Lysostaphin-functionalized cellulose fibers with antistaphylococcal activity for wound healing applications. *Biomaterials* 32, 9557–9567. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.08.080>

Milo, R., Jorgensen, P., Springer, M., 2010. BioNumbers. The data base of useful biological numbers [WWW Document]. URL <https://bionumbers.hms.harvard.edu/search.aspx> (accessed 1.18.21).

Mukherjee, M., De, S., 2017. Investigation of antifouling and disinfection potential of chitosan coated iron oxide-PAN hollow fiber membrane using Gram-positive and Gram-negative bacteria. *Mater Sci Eng C* 75, 133–148. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.02.039>

Nune, S.K., Rama, K.S., Dirisala, V.R., Chavali, M.Y., 2017. Electrospinning of collagen nanofiber scaffolds for tissue repair and regeneration, in: Fikai, D., Grumezescu, A.M. (Eds.), *Nanostructures for Novel Therapy: Synthesis, Characterization and Applications*. Elsevier, pp. 281–311. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46142-9.00011-6>

Nuraje, N., Khan, W.S., Lei, Y., Ceylan, M., Asmatulu, R., 2013. Superhydrophobic electrospun nanofibers. *J Mater Chem A* 1, 1929–1946. <https://doi.org/10.1039/c2ta00189f>

Pajerski, W., Ochonska, D., Brzychczy-Wloch, M., Indyka, P., Jarosz, M., Golda-Cepa, M., Sojka, Z., Kotarba, A., 2019. Attachment efficiency of gold nanoparticles by Gram-positive and Gram-negative bacterial strains governed by surface charges. *J Nanoparticle Res* 21. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4617-z>

Park, T.J., Jung, Y.J., Choi, S.W., Park, H., Kim, H., Kim, E., Lee, S.H., Kim, J.H., 2011. Native chitosan/cellulose composite fibers from an ionic liquid via electrospinning. *Macromol Res* 19, 213–215. <https://doi.org/10.1007/s13233-011-0315-0>

- Petrova, Y.S., Pestov, A. V., Usoltseva, M.K., Neudachina, L.K., 2015. Selective adsorption of silver(I) ions over copper(II) ions on a sulfoethyl derivative of chitosan. *J Hazard Mater* 299, 696–701. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.001>
- Phan, D.-N., Lee, H., Huang, B., Mukai, Y., Kim, I.-S., 2018. Fabrication of electrospun chitosan/cellulose nanofibers having adsorption property with enhanced mechanical property. *Cellulose* 26, 1781–1793. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2169-5>
- Prama Ekaputra, M., Munir, M.M., Rajak, A., Rahma, A., Nuryantini, A.Y., Khairurrijal, 2015. Synthesis of Antibacterial Nanofibrous Membrane Based on Polyacrylonitrile (PAN)/Chitosan by Electrospinning Technique for Water Purification Application. *Adv Mater Res* 1112, 76–79. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1112.76>
- Qi, L., Xu, Z., Jiang, X., Hu, C., Zou, X., 2004. Preparation and antibacterial activity of chitosan nanoparticles. *Carbohydr Res* 339, 2693–2700. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2004.09.007>
- Raafat, D., Sahl, H.G., 2009. Chitosan and its antimicrobial potential - A critical literature survey. *Microb Biotechnol* 2, 186–201. <https://doi.org/10.1111/j.1751-7915.2008.00080.x>
- Rana, D., Matsuura, T., 2010. Surface modifications for antifouling membranes. *Chem Rev* 110, 2448–2471. <https://doi.org/10.1021/cr800208y>
- Ridolfi, D.M., Lemes, A.P., de Oliveira, S., Justo, G.Z., Palladino, M. V., Durán, N., 2017. Electrospun poly(ethylene oxide)/chitosan nanofibers with cellulose nanocrystals as support for cell culture of 3T3 fibroblasts. *Cellulose* 24, 3353–3365. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1362-2>
- Riwu, Y.F., Loi, F.H.P., Kusumaatmaja, A., Roto, Triyana, K., 2016. Effect of Chitosan concentration and heat treatment on electrospun PVA/Chitosan nanofibers. *AIP Conf Proc* 1755. <https://doi.org/10.1063/1.4958585>

Salihu, G., Goswami, P., Russell, S., 2012. Hybrid electrospun nonwovens from chitosan/cellulose acetate. *Cellulose* 19, 739–749. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9666-8>

Snowdon, M.R., Liang, R., 2018. Electrospun polymeric nanofibrous membranes for Water Treatment. *enrXiv* 1–32. <https://doi.org/10.31224/osf.io/gmp2h>.

Somsap, J., Kanjanapongkul, K., Chancharonpong, C., Supapvanich, S., Tepsorn, R., 2019. Antimicrobial activity of edible electrospun chitosan/cellulose acetate/gelatin hybrid nanofiber mats incorporating eugenol. *Curr Appl Sci Technol* 19, 235–247. <https://doi.org/10.14456/cast.2019.20>

Son, B., Yeom, B.-Y., Song, S.H., Lee, C.-S., Hwang, T.S., 2009. Antibacterial Electrospun Chitosan/Poly(vinyl alcohol) Nanofibers Containing Silver Nitrate and Titanium Dioxide. *J Appl Polym Sci* 111, 2892–2899. <https://doi.org/10.1002/app.29233>

Srivastav, A.L., Kaur, T., 2020. Factors affecting the formation of disinfection by-products in drinking water: human health risk, *Disinfection By-products in Drinking Water*. LTD. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102977-0.00019-6>

Taheran, M., Kumar, P., Naghdi, M., Brar, S.K., Knystautas, E.J., Verma, M., Surampalli, R.Y., 2019. Development of an advanced multifunctional portable water purifier. *Nanotechnol Environ Eng* 4, 1–6. <https://doi.org/10.1007/s41204-019-0054-6>

Taheri, P., Jahanmardi, R., Koosha, M., Abdi, S., 2020. Physical, mechanical and wound healing properties of chitosan/gelatin blend films containing tannic acid and/or bacterial nanocellulose. *Int J Biol Macromol* 154, 421–432. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.114>

Tlili, I., Alkanhal, T.A., 2019. Nanotechnology for water purification: Electrospun nanofibrous membrane in water and wastewater treatment. *J Water Reuse Desalin* 9, 232–247. <https://doi.org/10.2166/wrd.2019.057>

- Tripathi, S., Mehrotra, G.K., Dutta, P.K., 2009. Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan-PVA film for food packaging applications. *Int J Biol Macromol* 45, 372–376. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2009.07.006>
- Tyagi, P., Mathew, R., Opperman, C., Jameel, H., Gonzalez, R., Lucia, L., Hubbe, M., Pal, L., 2018. High-Strength Antibacterial Chitosan-Cellulose Nanocrystal Composite Tissue Paper. *Langmuir* 35, 104–112. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02655>
- Usman, M.S., El Zowalaty, M.E., Shameli, K., Zainuddin, N., Salama, M., Ibrahim, N.A., 2013. Synthesis, characterization, and antimicrobial properties of copper nanoparticles. *Int J Nanomedicine* 8, 4467–4479. <https://doi.org/10.2147/IJN.S50837>
- Wang, J., Wu, Y., Cao, Y., Li, G., Liao, Y., 2020. Influence of surface roughness on contact angle hysteresis and spreading work. *Colloid Polym Sci* 298, 1107–1112. <https://doi.org/10.1007/s00396-020-04680-x>
- Weart, R.B., Lee, A.H., Chien, A.C., Haeusser, D.P., Hill, N.S., Levin, P.A., 2007. A Metabolic Sensor Governing Cell Size in Bacteria. *Cell* 130, 335–347. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2007.05.043>
- Wendorff, J.H., Agarwal, S., Greiner, A., 2012. *Electrospinning: Materials, Processing, and Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim.
- World Health Organization (WHO), 2019a. Drinking-water [WWW Document]. URL [https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water#:~:text=In 2017%2C 71%25 of the,at least a basic service](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water#:~:text=In%202017%2C71%25%20of%20the,at%20least%20a%20basic%20service.).
- World Health Organization (WHO), 2019b. *Water, sanitation, hygiene and health A PRIMER FOR HEALTH PROFESSIONALS* 31.
- Xing, K., Zhu, X., Peng, X., Qin, S., 2015. Chitosan antimicrobial and eliciting properties for pest control in agriculture: a review. *Agron Sustain Dev* 35, 569–588. <https://doi.org/10.1007/s13593-014-0252-3>

Xue, Y., Xiao, H., Zhang, Y., 2015. Antimicrobial polymeric materials with quaternary ammonium and phosphonium salts. *Int J Mol Sci* 16, 3626–3655. <https://doi.org/10.3390/ijms16023626>

Yekta-Fard, M., Ponter, A., 1992. Factors affecting the wettability of polymer surfaces. *J Adhes Sci Technol* 6, 253–277.

Young, K.D., 2006. The Selective Value of Bacterial Shape. *Microbiol Mol Biol Rev* 70, 660–703. <https://doi.org/10.1128/mnbr.00001-06>

Yu, L., Dou, S., Ma, J., Gong, Q., Zhang, M., Zhang, X., Li, M., Zhang, W., 2021. An Antimicrobial Peptide-Loaded Chitosan/Polyethylene Oxide Nanofibrous Membrane Fabricated by Electrospinning Technology. *Front Mater* 8, 1–12. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.650223>

Zazouli, M.A., Kalankesh, L.R., 2017. Removal of precursors and disinfection byproducts (DBPs) by membrane filtration from water; a review. *J Environ Heal Sci Eng* 15, 1–10. <https://doi.org/10.1186/s40201-017-0285-z>

Chapitre 7 - Conclusions

Conclusions générales

Cette thèse portait sur le développement d'un biomatériau à faible coût, simple et efficace pour l'élimination des métaux lourds et des bactéries dans l'eau dans le but de diminuer davantage sa charge polluante. Ce biomatériau a été fabriqué à partir de fibres de cellulose oxydée par TEMPO et de nanofibres de chitosane/polyéthylène oxyde. Il pourra être utilisé dans un premier temps comme adsorbant des métaux lourds tels que le cuivre dans le système de traitement tertiaire des eaux usées industrielles afin de recirculer une partie de l'eau traitée et réduire la demande en eau fraîche requise pour les industries. Ensuite, à la fin de son cycle de vie, il pourra servir comme biofiltre pour des systèmes de purification d'eau potable grâce à ses excellentes propriétés antibactériennes et de microfiltration.

Les objectifs principaux de cette thèse consistaient à fabriquer tout d'abord un adsorbant/filtrant adéquat pour l'élimination de ces contaminants, et ensuite à évaluer et optimiser sa capacité d'adsorption et de microfiltration. D'une manière générale, les critères essentiels pour évaluer les performances de ce nouveau biomatériau se sont révélés être :

- Sa cinétique d'adsorption des métaux
- Sa capacité d'adsorption à l'équilibre
- Sa possibilité de régénération
- Sa performance de réutilisation
- Ses propriétés d'anti-bioencrassement et,
- Sa capacité à filtrer des bactéries

Dans ce travail, nous avons réussi, en premier lieu, à produire des membranes nanofibreuses à base de « chitosane » par une technique d'électrofilage. Ces membranes ont servi de biomatériau de référence. Par la suite, un nouveau matériau hybride de type « Sandwich » a été fabriqué : il est constitué d'un noyau central de fibres cellulosiques oxydées recouvertes par une mince couche des nanofibres électrofilées de chitosane. En

deuxième lieu, nous avons examiné les différentes propriétés physicochimiques et les propriétés de surface de la membrane contrôle et du nouveau biomatériau à l'aide des techniques de caractérisation telles que MEB, EDS, FTIR, MCBL, angle de contact, résistance à l'éclatement, résistance à la traction, porosité, perméabilité et inhibition bactérienne par la méthode de diffusion sur disque. Dans une troisième étape, nous avons évalué les performances d'adsorption des biomatériaux envers des ions de cuivre. Dans cette étape, nous avons mené une étude de la cinétique, d'équilibre et de la thermodynamique d'adsorption. De même, la désorption, régénération et réutilisation des nanofibres adsorbants ont été examinées. Finalement, nous avons évalué la capacité de filtration des biomatériaux de deux types de bactéries : *Escherichia coli* et *Bacillus subtilis*. La perméabilité au liquide et les propriétés antibactériennes des biomatériaux ont également été étudiées pendant les cycles de microfiltration.

Les différentes analyses et interprétations des résultats nous ont permis d'établir les conclusions suivantes :

1. Les résultats de MEB ont montré que le nouveau collecteur d'électrofilage conçu dans ce travail a permis d'obtenir des nanofibres de CS-PEO continues, uniformes et sans défauts. De plus, il permet non seulement d'optimiser les paramètres plus rapidement par rapport aux collecteurs conventionnels mais il est également réutilisable, très simple à fabriquer et adapté à l'échelle industrielle.
2. Les tests de résistance à la traction et à l'éclatement ont montré des valeurs plus élevées lorsque le chitosane et la cellulose étaient combinés (51.58 N·m/g et 1.40 kPa·m²/g pour l'indice de traction et de rupture, respectivement), par rapport aux deux composites séparés, surtout pour le chitosane (26.50 N·m/g et <0.30 kPa·m²/g pour l'indice de traction et de rupture, respectivement). Les images MEB ont montré qu'après le traitement de neutralisation, il y a ce un effet de soudure aux points de jonction entre les nanofibres CS-PEO et les fibres TOC. On pense que ce phénomène de soudage a contribué à l'augmentation des propriétés mécaniques. Différentes épaisseurs de la membrane de chitosane sur la feuille de cellulose ont été étudiées, en faisant varier le temps d'électrofilage (2h, 3h et 4h). Il a été observé qu'en augmentant le temps d'électrofilage et donc l'épaisseur de la membrane, il y avait une diminution

de la résistance à la traction mais une augmentation de la résistance à l'éclatement et de la flexibilité du matériau.

3. L'étude de la cinétique d'adsorption effectuée avec des ions de cuivre en solution aqueuse a confirmé le potentiel adsorbant de nos nanofibres de CS-PEO. La quantité maximale adsorbée avec la membrane contrôle de CS-PEO est de 96.19 mg / g, tandis qu'avec le biomatériau hybride 4CS-PEO/TOC est de 14 mg/g, après 180 min de contact dans des conditions ambiantes. Cela montre que l'intégration de la cellulose au chitosane entraîne une réduction de la capacité d'adsorption des nanofibres CS-PEO. Les résultats de l'équilibre ont révélé que l'adsorption des ions de cuivre sur la surface des nanofibres est plutôt de type monocouche (modèle de Langmuir). Finalement, les résultats de la thermodynamique ont confirmé la nature spontanée ($\Delta G^\circ < 0$) et endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) de l'adsorption.
4. Les biocomposites ont montré une activité antibactérienne plus élevée lorsqu'elles sont traitées thermiquement (92% et 32 % pour *E. coli* et *B. subtilis* respectivement pour CS-PEO/TOC HT), que lorsqu'elles sont traitées chimiquement (20% et 15 % pour *E. coli* et *B. subtilis* respectivement pour CS-PEO/CT) par le processus de neutralisation. Cela indique que les groupes amine protonés sont responsables de la désactivation des bactéries. Cet effet d'inhibition a été amélioré lorsque le cuivre se trouve présent dans le composite (98.02 et 74.43 % pour *E. coli* et *B. subtilis*, respectivement). De plus, les biomatériaux hybrides ont également démontré avoir montré une excellente efficacité de microfiltration en retenant environ 10 000 bactéries, que ce soit *E. coli* ou *B. subtilis*.
5. Les membranes de CS-PEO ont clairement démontré un potentiel de réutilisation, ce qui est un facteur essentiel pour minimiser la production des résidus. Dans un premier temps, il a été constaté qu'une désorption complète des ions de cuivre peut être obtenue avec une solution EDTA-NaOH à pH 8.5. Dans un deuxième temps, les nanofibres de CS-PEO électrofilées ont démontré une bonne performance de réutilisation après 5 cycles d'adsorption-désorption, sans perte significative de leur efficacité d'adsorption (10%). Finalement, aucune perte de poids n'a été observée pendant le processus de désorption ou de réutilisation.

Contributions au domaine

Les contributions au domaine de cette thèse résident donc dans :

1. La fabrication d'un nouveau collecteur d'électrofilage qui est non seulement réutilisable mais qui permet également d'évaluer plus rapidement la morphologie souhaitée de la matrice nanofibreuse.
2. La fabrication d'un composite biosourcé électrofilé de chitosane-polyéthylène oxyde/TEMPO-cellulose oxydée (CS-PEO/TOC) sous la forme d'un matériau de type sandwich. Ce nouveau concept permet de combiner la cellulose et le chitosane d'une manière plus simple et plus efficace, en évitant l'utilisation de solvants nocifs, par rapport aux travaux connexes publiés précédemment.
3. La mise au point d'un composite biosourcé adsorbant/filtrant qui constitue une percée pour les applications de traitement de l'eau, car ce matériau a la capacité d'adsorber des métaux lourds et de filtrer et désactiver des bactéries.

Travaux futurs

Les résultats de cette thèse serviront, dans une prochaine étape, à établir les paramètres importants pour la conception et l'élaboration des équipements de traitement tertiaire à l'échelle industrielle. Afin de contribuer à la réalisation de cet objectif à long terme, les recommandations suivantes peuvent être considérées pour les travaux futurs :

1. Explorer l'efficacité d'adsorption de ces composites vis-à-vis d'autres types de contaminants (colorants, médicaments, entre autres).
2. Étudier la possibilité d'améliorer davantage les performances d'adsorption et de perméabilité de nos composites, par modification physique (d'autre type d'assemblage des deux composants) ou par modification chimique (greffage des groupements adsorbants).
3. Tester et évaluer l'efficacité d'adsorption et de microfiltration de nos composites sur des effluents réels générés par les industries.

À long terme, ces résultats pourraient influencer les responsables politiques chargés de l'élaboration de normes et des lois spécifiques sur la gestion de l'eau et la protection des

ressources en eau. La mise en œuvre de ces technologies dans les milieux industriels aura un impact majeur sur la manière dont l'eau sera gérée dans les usines. Elle contribuera aux efforts nécessaires pour réduire la consommation d'eau en milieu industriel, et ses impacts environnementaux.

Chapitre 8 - Bibliographie

1. Ranade V V, Bhandari V. Industrial Wastewater Treatment Technologies, Recycling, and Reuse. 1st ed. Environmental Management. Elsevier; 2017. 562 p.
2. Zhang C, Qiao Q, Piper JDA, Huang B. Assessment of heavy metal pollution from a Fe-smelting plant in urban river sediments using environmental magnetic and geochemical methods. Environ Pollut. 2011;159(10):3057–70.
3. Nations U. Water Quality and Wastewater [Internet]. [cited 2021 May 4]. Available from: <https://www.unwater.org/water-facts/quality-and-wastewater-2/>
4. Chowdhary P, Bharagava RN, Mishra S, Khan N. Role of Industries in Water Scarcity and Its Adverse Effects on Environment and Human Health. In: Shukla V, Kumar N, editors. Environmental Concerns and Sustainable Development. Singapore: Springer Nature; 2020. p. 235–56.
5. Gleick P. The World's Water: The Biennial Report on Freshwater Resources. Pacific Institute for Studies in Development, Environment and S, editor. Vol. 8. Washington: Island Press; 2014. 430 p.
6. Rosen C. World Resources 2000-2001: People and Ecosystems, the fraying web of life. 1st ed. Washington: Elsevier Science; 2000. 389 p.
7. Danielsson M, Spuhler D. Reduce Water Consumption in Industry [Internet]. [cited 2021 May 4]. Available from: <https://sswm.info/water-nutrient-cycle/water-use/hardwares/optimisation-water-use-industries/reduce-water-consumption-in-industry>
8. World Water Assessment Programme. Water in a changing world: The United Nations world water development report 3. 2009.
9. Freitas A, Zhang G, Mathews R. Water Footprint Assessment of polyester and viscose and comparison to cotton. Water footprint network. Netherlands; 2017.

10. Bosman R. Water footprint of widely used construction materials – steel, cement and glass. University of Twente; 2016.
11. Van Oel PR, Hoekstra AY. The green and blue water footprint of paper products: Methodological considerations and quantification. 2010.
12. Mekonnen MM, Hoekstra AY. The green, blue and grey water footprint of crops and derived crop products. *Hydrol Earth Syst Sci.* 2011;15(1):1577–600.
13. Mohamed T. Conception d'une matrice de nanofibres par électrofilage et étude de son pouvoir adsorbant. Université du Québec à Trois-Rivières; 2014.
14. Grobicki A. The Future of Water Use in Industry. Global Ministerial Forum on Research for Health. 2008.
15. Bharagava RN. Emerging Eco-friendly Green Technologies for Wastewater Treatment. India: Springer Nature; 2020. 245–266 p.
16. Zinicovscaia I. Conventional Methods of Wastewater Treatment. In: *Cyanobacteria for Bioremediation of Wastewaters*. Russia: Springer International Publishing; 2016. p. 17–25.
17. Dhodapkar RS., Gandhi KN. Pharmaceuticals and personal care products in aquatic environment: chemicals of emerging concern? In: Vara Prasad MN, Kapley A, Vithanage M, editors. *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*. Elsevier; 2019. p. 63–85.
18. Weber WJ, Morris JC. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J theSanitary Eng Div.* 1963;89(2):31–60.
19. Alloway BJ. Heavy metals in soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. 3rd ed. Alloway BJ, Trevors JT, editors. *Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering*. London: Springer Science; 2012. 615 p.
20. Singh K, Renu B, Agarwal M. Methodologies for removal of heavy metal ions from wastewater: an overview. *Interdiscip Environ Rev.* 2017;18(2):124.

21. Na Y, Lee J, Lee SH, Kumar P, Kim JH, Patel R. Removal of heavy metals by polysaccharide: A review. *Polym Technol Mater.* 2020;59(16):1770–90.
22. Tahoon MA, Siddeeg SM, Alsaiari NS, Mnif W, Ben Rebah F. Effective heavy metals removal from water using nanomaterials: A review. *Processes.* 2020;8(6):1–24.
23. Thanki A, Thanki A, Singh R, Singh Sohal K. The Application of Low-Cost Natural Bio-Adsorbents for the Removal of Heavy Metals: A review. In: Singh H, Cheema PPS, Garg P, editors. *Sustainable Development Through Engineering Innovations.* Springer Singapore; 2021. p. 355–71.
24. Jalvo B, Mathew AP, Rosal R. Coaxial poly(lactic acid) electrospun composite membranes incorporating cellulose and chitin nanocrystals. *J Memb Sci.* 2017;544:261–71.
25. Fahimirad S, Fahimirad Z, Sillanpää M. Efficient removal of water bacteria and viruses using electrospun nanofibers. *Sci Total Environ.* 2021;751:1–18.
26. Barrios-Hernández ML, Pronk M, Garcia H, Boersma A, Brdjanovic D, van Loosdrecht MCM, et al. Removal of bacterial and viral indicator organisms in full-scale aerobic granular sludge and conventional activated sludge systems. *Water Res X.* 2020;6:1–10.
27. Srivastav AL, Kaur T. Factors affecting the formation of disinfection by-products in drinking water: human health risk. In: Prasad MNV, editor. *Disinfection By-products in Drinking Water.* 1st ed. Hyderabad, India: Elsevier; 2020. p. 433–50.
28. Helmer R, Hespanhol I. *Water Pollution Control - A Guide to the Use of Water Quality Management Principles.* World Health Organization. 1997.
29. Kaffashaie E, Yousefi H, Nishino T, Matsumoto T, Mashkour M, Madhoushi M, et al. Direct conversion of raw wood to TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Carbohydr Polym.* 2021;262:1–9.

30. Upadhyay U, Sreedhar I, Singh SA, Patel CM, Anitha KL. Recent advances in heavy metal removal by chitosan based adsorbents. *Carbohydr Polym.* 2021;251:1–29.
31. Feiz E, Mahyari M, Ghaieni HR, Tavangar S. Copper on chitosan-modified cellulose filter paper as an efficient dip catalyst for ATRP of MMA. *Sci Rep.* 2021;11(1):1–11.
32. Bhardwaj N, Kundu SC. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol Adv.* 2010;28(3):325–47.
33. Chen DH. Remediation of Heavy Metals in the Environment. Chen PJ, Wang LK, Wang MS, Hung Y-T, Shammass N, editors. Vol. 16, CRC Press Taylor and Francis Group. Madison, USA; 2017. 528 p.
34. Environmental Protection Agency E. National Primary Drinking Water Regulations [Internet]. Ground water and drinking water. 2021 [cited 2021 Sep 6]. Available from: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>
35. Chen Y, Cui J, Liang Y, Chen X, Li Y. Synthesis of magnetic carboxymethyl cellulose/graphene oxide nanocomposites for adsorption of copper from aqueous solution. *Int J Energy Res.* 2021;45(3):3988–98.
36. Harsha Vardhan K, Kumar PS, Panda RC. Adsorption of copper ions from polluted water using biochar derived from waste renewable resources: static and dynamic analysis. *Int J Environ Anal Chem.* 2020;1–22.
37. Jellali S, Azzaz AA, Jeguirim M, Hamdi H, Mlayah A. Use of lignite as a low-cost material for cadmium and copper removal from aqueous solutions: Assessment of adsorption characteristics and exploration of involved mechanisms. *Water.* 2021;13(2):1–19.
38. Amuda SO, Alade OA, Wang LK, Wang MS. Toxicity, Sources, and Control of Copper (Cu), Zinc (Zn), Molybdenum (Mo), Silver (Ag), and Rare Earth Elements

- in the Environment. In: Remediation of Heavy Metals in the Environment. 2016. p. 1–26.
39. Rajurkar NS, Mahajan D. Removal and Recovery of Copper Ions using Chitosan as an Adsorbent. *J Appl Chem*. 2015;4(4):1206–17.
 40. Liu Z, Li X, Zhan P, Hu F, Ye X. Removal of cadmium and copper from water by a magnetic adsorbent of PFM: Adsorption performance and micro-structural morphology. *Sep Purif Technol*. 2018;206:199–207.
 41. Tamjidi S, Esmaeili H, Kamyab Moghadas B. Application of magnetic adsorbents for removal of heavy metals from wastewater: A review study. *Mater Res Express*. 2019;6(10):1–16.
 42. Agarwal A, Upadhyay U, Sreedhar I, Singh SA, Patel CM. A review on valorization of biomass in heavy metal removal from wastewater. *J Water Process Eng*. 2020;38(4):1–25.
 43. Barakat MA. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arab J Chem*. 2011;4(4):361–77.
 44. Beszedits S. Chromium Removal from Industrial Wastewaters. In: Nriagu JO, Nieboer E, editors. *Chromium in the Natural and Human Environments*. New York: John Wiley; 1988. p. 232–63.
 45. Jiaping Paul Chen, Wang LK, Wang M-HS, Hung Y-T, Shammass NK. Removal of Heavy Metals by Low-Cost Adsorption Materials. In: Remediation of Heavy Metals in the Environment. 2016. p. 137–70.
 46. Hung H-I. Current Methods For Removing Heavy Metals From Industrial Wastewater [Internet]. 2016 [cited 2021 Jun 16]. Available from: <https://www.manufacturing.net/operations/blog/13126178/current-methods-for-removing-heavy-metals-from-industrial-wastewater#:~:text=Chemical precipitation involves adding a,removed by filtration or sedimentation>

47. Dufresne S. Traitement des lixiviats concentrés en métaux lourds suite à la décontamination d'un sol par un procédé biologique et chimique. Université du Québec INRS-Eau; 1988.
48. Maturana HA, Perič IM, Rivas BL, Amalia Pooley S. Interaction of heavy metal ions with an ion exchange resin obtained from a natural polyelectrolyte. *Polym Bull.* 2011;67(4):669–76.
49. Gunatilake SK. Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *J Multidiscip Eng Sci Stud.* 2015;1(1):12–8.
50. Speed DE. Environmental aspects of planarization processes. In: *Advances in Chemical Mechanical Planarization (CMP)*. New York, USA: Elsevier; 2016. p. 229–69.
51. Mungray AA, Kulkarni S V., Mungray AK. Removal of heavy metals from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration technique: A review. *Cent Eur J Chem.* 2012;10(1):27–46.
52. Hernandez-Ramirez O, Holmes SM. Novel and modified materials for wastewater treatment applications. *J Mater Chem.* 2008;18(24):2751–61.
53. Irani M, Amjadi M, Mousavian MA. Comparative study of lead sorption onto natural perlite, dolomite and diatomite. *Chem Eng J.* 2011;178:317–23.
54. Salim M, Munekage Y. Removal of arsenic from aqueous solution using silica ceramic: Adsorption kinetics and equilibrium studies. *Int J Environ Res.* 2009;3(1):13–22.
55. Ghaee A, Shariaty-Niassar M, Barzin J, Matsuura T. Effects of chitosan membrane morphology on copper ion adsorption. *Chem Eng J.* 2010;165(1):46–55.
56. Rao M, Parwate A V., Bhole AG. Removal of Cr 6+ and Ni 2+ from aqueous solution using bagasse and fly ash. *Waste Manag.* 2002;22(7):821–30.
57. Anjaneyulu Y, Sreedhara Chary N, Samuel Suman Raj D. Decolourization of

- industrial effluents - Available methods and emerging technologies - A review. *Rev Environ Sci Biotechnol.* 2005;4(4):245–73.
58. Ahmaruzzaman M, Gayatri SL. Activated neem leaf: A novel adsorbent for the removal of phenol, 4-nitrophenol, and 4-chlorophenol from aqueous solutions. *J Chem Eng Data.* 2011;56(7):3004–16.
59. Mane JD, Modi S, Nagawade S, Phadnis SP, Bhandari VM. Treatment of spentwash using chemically modified bagasse and colour removal studies. *Bioresour Technol.* 2006;97(14):1752–5.
60. Worch E. *Adsorption Technology in Water Treatment.* Dresden, Germany: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG; 2012.
61. Schimmel D, Fagnani KC, Dos Santos JBO, Barros MASD, Da Silva EA. Adsorption of turquoise blue reactive dye on commercial activated carbon in batch reactor: Kinetic and equilibrium studies. *Brazilian J Chem Eng.* 2010;27(2):289–98.
62. Xiao Y, Azaiez J, Hill JM. Erroneous Application of Pseudo-Second-Order Adsorption Kinetics Model: Ignored Assumptions and Spurious Correlations. *Ind Eng Chem Res.* 2018;57(7):2705–9.
63. Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar.* 1898;24(4):1–39.
64. Lakhdhar I, Belosinschi D, Mangin P, Chabot B. Development of a bio-based sorbent media for the removal of nickel ions from aqueous solutions. *J Environ Chem Eng.* 2016;4(3):3159–69.
65. Gerente C, Lee VKC, Le Cloirec P, McKay G. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption - Mechanisms and models review. *Crit Rev Environ Sci Technol.* 2007;37(1):41–127.
66. Boparai HK, Joseph M, O'Carroll DM. Kinetics and thermodynamics of cadmium

- ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *J Hazard Mater.* 2011;186(1):458–65.
67. Guo X, Wang J. A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling. *J Mol Liq.* 2019;288:1–8.
 68. Kampalanonwat P, Supaphol P. Preparation and adsorption behavior of aminated electrospun polyacrylonitrile nanofiber mats for heavy metal ion removal. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2010;2(12):3619–27.
 69. Ho YS. Review of second-order models for adsorption systems. *J Hazard Mater.* 2006;136(3):681–9.
 70. Wan Ngah WS, Kamari A, Koay YJ. Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads. *Int J Biol Macromol.* 2004;34(3):155–61.
 71. Crini G, Badot PM. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog Polym Sci.* 2008;33(4):399–447.
 72. Crini G, Badot P-M. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées - Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Besançon, editor. Nancy, France: Presses universitaires de Franche-Comté; 2007. 352 p.
 73. Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review. *Sep Purif Technol.* 2004;38(1):43–74.
 74. Villarante NR, Bautista APR, Sumalapao DEP. Batch adsorption study and kinetic profile of Cr(VI) using lumbang (*Aleurites moluccana*)-derived activated carbon-chitosan composite crosslinked with epichlorohydrin. *Orient J Chem.* 2017;33(3):1111–9.
 75. Qiao S, Hu Q, Haghseresht F, Hu X, Lu GQ (Max). An investigation on the adsorption of acid dyes on bentonite based composite adsorbent. *Sep Purif Technol.*

- 2009;67(2):218–25.
76. Gautam RK, Chattopadhyaya MC. Kinetics and Equilibrium Isotherm Modeling: Graphene-Based Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals From Water. In: *Nanomaterials for Wastewater Remediation*. Elsevier Inc.; 2016. p. 79–109.
 77. Aliabadi M, Irani M, Ismaeili J, Piri H, Parnian MJ. Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution. *Chem Eng J*. 2013;220:237–43.
 78. Langmuir I. The Constitution and fundamental properties of Solids and Liquids. *J Am Chem Soc*. 1916;38(11):2221–2295.
 79. Dotto GL, Moura JM, Cadaval TRS, Pinto LAA. Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption. *Chem Eng J*. 2013;214:8–16.
 80. Freundlich H. Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Phys Chemie*. 1906;57(1):385–470.
 81. Bénard P, Chahine R. Carbon nanostructures for hydrogen storage. *Solid-State Hydrog Storage Mater Chem*. 2008;261–87.
 82. Singh AK. Nanoparticle Ecotoxicology. In: *Engineered Nanoparticles*. Elsevier Inc.; 2016. p. 343–450.
 83. M. Dubinin, E.D Zaverina, L.V. Radushkevich M. Sorption and structure of active carbons I. Adsorption of organic vapors. *Zhurnal Fiz Khimii*. 1947;21:1351–62.
 84. Dragan E, Apopei Loghin DF, Cocarta AI. Efficient sorption of Cu²⁺ by composite chelating sorbents based on potato starch- graft -polyamidoxime embedded in chitosan beads. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2014;6(19):16577–92.
 85. Clean Air Technology Center C. Choosing an Adsorption System for VOC: Carbon, Zeolite or Polymers? Environmental Protection Agency. North Carolina, USA; 1999.

86. Gupta S, Babu B. Economic Feasibility Analysis of Low cost Adsorbents for the Removal of Cr (VI) from Wastewater. *Int Conv Water Resour Dev Manag.* 2008;1–7.
87. Ackley MW, Rege SU, Saxena H. Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous Mesoporous Mater.* 2003;61:25–42.
88. Clean Air Technology Center C. Zeolite a versatile air pollutant adsorber. Environmental Protection Agency. North Carolina, USA; 1998.
89. Lakhdhar I, Mangin P, Chabot B. Copper (II) ions adsorption from aqueous solutions using electrospun chitosan/peo nanofibres: Effects of process variables and process optimization. *J Water Process Eng.* 2015;7:295–305.
90. United Nations O. Growing at a slower pace, world population is expected to reach 9.7 billion in 2050 and could peak at nearly 11 billion around 2100 [Internet]. Department of Economic and Social Affairs. 2019 [cited 2021 Apr 29]. Available from: <https://www.un.org/development/desa/en/news/population/world-population-prospects-2019.html>
91. World Health Organization (WHO). Drinking-water [Internet]. 2019 [cited 2021 Mar 10]. Available from: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water#:~:text=In 2017%2C 71%25 of the,at least a basic service.>
92. Liu T, Wei J, Fu G, Zhang P, Zhang Z, Guo D-S, et al. Surface charge switchable nanoparticles capable of controlled nitric oxide release for the treatment of acidity-associated bacterial infections. *Polym Chem.* 2021;12(2):1023–9.
93. Zazouli MA, Kalankesh LR. Removal of precursors and disinfection byproducts (DBPs) by membrane filtration from water; a review. *J Environ Heal Sci Eng.* 2017;15(1):1–10.
94. Alexandrou L, Meehan BJ, Jones OAH. Regulated and emerging disinfection by-products in recycled waters. *Sci Total Environ.* 2018;637–638:1607–16.

95. World Health Organization (WHO). Guidelines for Drinking-water Quality. 4th ed. World Health Organization 2017; 2017. 631 p.
96. Wang H, Ma D, Shi W, Yang Z, Cai Y, Gao B. Formation of disinfection by-products during sodium hypochlorite cleaning of fouled membranes from membrane bioreactors. *Front Environ Sci Eng.* 2021;15(5):1–11.
97. Centers for Disease Control and Prevention C. Disinfection By-Products [Internet]. Disinfection By-Products. 2016 [cited 2021 May 6]. Available from: <https://www.cdc.gov/safewater/chlorination-byproducts.html>
98. Nguyen T, Roddick FA, Fan L. Biofouling of water treatment membranes: A review of the underlying causes, monitoring techniques and control measures. *Membranes (Basel).* 2012;2(4):804–40.
99. Bixler GD, Bhushan B. Review article: Biofouling: Lessons from nature. *Philos Trans R Soc A Math Phys Eng Sci.* 2012;370:2381–417.
100. Rangabhashiyam S, Suganya E, Selvaraju N, Varghese LA. Significance of exploiting non-living biomaterials for the biosorption of wastewater pollutants. *World J Microbiol Biotechnol.* 2014;30(6):1669–89.
101. Crini G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog Polym Sci.* 2005;30(1):38–70.
102. Mi X, Vijayaragavan KS, Heldt CL. Virus adsorption of water-stable quaternized chitosan nanofibers. *Carbohydr Res.* 2014;387(1):24–9.
103. Jana S, Jana S. *Functional Chitosan: Drug Delivery and Biomedical Applications.* Springer Singapore; 2019.
104. Milewska A, Chi Y, Szczepanski A, Barreto-Duran E, Dabrowska A, Botwina P, et al. HTCC as a Polymeric Inhibitor of SARS-CoV-2 and MERS-CoV. *J Virol.* 2020;95(4):1–21.
105. Hu X, Du Y, Tang Y, Wang Q, Feng T, Yang J, et al. Solubility and property of

- chitin in NaOH/urea aqueous solution. *Carbohydr Polym.* 2007;70(4):451–8.
106. Dutta PK, Ravikumar MNV, Dutta J. Chitin and chitosan for versatile applications. *J Macromol Sci - Polym Rev.* 2002;42(3):307–54.
 107. Zargar V, Asghari M, Dashti A. A Review on Chitin and Chitosan Polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivatives, and Applications. *ChemBioEng Rev.* 2015;2(3):204–26.
 108. Zia Z, Hartland A, Mucalo MR. Use of low-cost biopolymers and biopolymeric composite systems for heavy metal removal from water. *Int J Environ Sci Technol.* 2020;17(10):4389–406.
 109. Hudson SM, Smith C. Polysaccharides: Chitin and Chitosan: Chemistry and Technology of Their Use As Structural Materials. In: *Biopolymers from Renewable Resources - Materials Approach*. Heidelberg, Germany: Springer Berlin; 1998. p. 96–118.
 110. Gafri HFS, Mohamed Zuki F, Aroua MK, Hashim NA. Mechanism of bacterial adhesion on ultrafiltration membrane modified by natural antimicrobial polymers (chitosan) and combination with activated carbon (PAC). *Rev Chem Eng.* 2018;35(3):421–43.
 111. Benavente M. Adsorption of Metallic Ions onto Chitosan: Equilibrium and Kinetic Studies. Royal Institute of Technology; 2008.
 112. Dutta PK, Dutta J, Tripathi VS. Chitin and Chitosan: Chemistry, properties and applications. *J Sci Ind Res (India).* 2004;63(1):20–31.
 113. Sudha PN. Chitin/chitosan and derivatives for wastewater treatment. *Chitin, Chitosan, Oligosaccharides Their Deriv Biol Act Appl.* 2010;561–85.
 114. Ali A, Ahmed S. A review on chitosan and its nanocomposites in drug delivery. *Int J Biol Macromol.* 2018;109:273–86.
 115. Nthumbi RM, Ngila JC, Kindness A, Moodley B, Petrik L. Method development

for flow adsorption and removal of lead and copper in contaminated water using electrospun nanofibers of chitosan blend. *Anal Lett.* 2011;44(11):1937–55.

116. Salihu G, Goswami P, Russell S. Hybrid electrospun nonwovens from chitosan/cellulose acetate. *Cellulose.* 2012;19(3):739–49.
117. Pestov A, Bratskaya S. Chitosan and its derivatives as highly efficient polymer ligands. *Molecules.* 2016;21(3):1–35.
118. Gritsch L, Lovell C, Goldmann WH, Boccaccini AR. Fabrication and characterization of copper(II)-chitosan complexes as antibiotic-free antibacterial biomaterial. *Carbohydr Polym.* 2018;179:370–8.
119. Ogawa K, Inukai S. X-Ray diffraction study of sulfuric, nitric, and halogen acid salts of chitosan. *Carbohydr Res.* 1987;160:425–33.
120. Cai Y, Zheng L, Fang Z. Selective adsorption of Cu(II) from an aqueous solution by ion imprinted magnetic chitosan microspheres prepared from steel pickling waste liquor. *RSC Adv.* 2015;5(118):97435–45.
121. Schlick S. Binding of Cu²⁺ in polyacrylamide gels. An electron spin resonance study. *Macromolecules.* 1986;19(1):192–5.
122. Rhazi M, Desbrières J, Tolaimate A, Rinaudo M, Vottero P, Alagui A, et al. Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan. Application to the treatment of liquid waste. *Eur Polym J.* 2002;38(8):1523–30.
123. Mohanty S, Nayak S, Kaith BS, Kalia S. *Polymer Nanocomposites Based on Inorganic and Organic Nanomaterials.* 1st ed. John Wiley & Sons; 2015. 824 p.
124. Riaz Rajoka MS, Mehwish HM, Wu Y, Zhao L, Arfat Y, Majeed K, et al. Chitin/chitosan derivatives and their interactions with microorganisms: a comprehensive review and future perspectives. *Crit Rev Biotechnol.* 2020;40(3):365–79.
125. Matica MA, Aachmann FL, Tøndervik A, Sletta H, Ostafe V. Chitosan as a wound

- dressing starting material: Antimicrobial properties and mode of action. *Int J Mol Sci.* 2019;20(23):1–34.
126. Goy RC, De Britto D, Assis OBG. A review of the antimicrobial activity of chitosan. *Polímeros Ciência e Tecnol.* 2009;19(3):241–7.
 127. Habibi Y, Lucia LA, Rojas OJ. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chem Rev.* 2010;110:3479–500.
 128. Jedvert K, Heinze T. Cellulose modification and shaping - A review. *J Polym Eng.* 2017;37(9):845–60.
 129. Douglass EF, Avci H, Boy R, Rojas OJ, Kotek R. A Review of Cellulose and Cellulose Blends for Preparation of Bio-derived and Conventional Membranes, Nanostructured Thin Films, and Composites. *Polym Rev.* 2018;58(1):102–63.
 130. Kalia S, Dufresne A, Cherian BM, Kaith BS, Avérous L, Njuguna J, et al. Cellulose-based bio- and nanocomposites: A review. *Int J Polym Sci.* 2011;2011:35.
 131. Moon RJ, Martini A, Nairn J, Simonsen J, Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. *Chem Soc Rev.* 2011;40(7):3941–94.
 132. Dufresne A. Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial. *Mater Today.* 2013;16(6):220–7.
 133. Terech P, Chazeau L, Cavaille JY. Small-angle scattering study of cellulose whiskers in aqueous suspensions. *Macromolecules.* 1999;32(6):1872–5.
 134. Ummartyotin S, Manuspiya H. A critical review on cellulose: From fundamental to an approach on sensor technology. *Renew Sustain Energy Rev.* 2015;41:402–12.
 135. Nakagaito AN, Iwamoto S, Yano H. Bacterial cellulose: The ultimate nano-scalar cellulose morphology for the production of high-strength composites. *Appl Phys A*

Mater Sci Process. 2005;80(1):93–7.

136. Wan WK, Hutter JL, Milion L, Guhados G. Bacterial cellulose and its nanocomposites for biomedical applications. In: Cellulose Nanocomposites. Ontario, Canada: American Chemical Society; 2006. p. 221–41.
137. Gardner DJ, Oporto GS, Mills R, Samir MASA. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. *J Adhes Sci Technol*. 2008;22:545–67.
138. Yeasmin S, Yeum JH, Ji BC, Choi JH, Yang SB. Electrically conducting pullulan-based nanobiocomposites using carbon nanotubes and tempo cellulose nanofibril. *Nanomaterials*. 2021;11(3):1–14.
139. Isogai A, Saito T, Fukuzumi H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*. 2011;3(1):71–85.
140. Szczesna-Antczak M, Kazimierczak J, Antczak T. Nanotechnology - methods of manufacturing cellulose nanofibres. *Fibres Text East Eur*. 2012;91(2):8–12.
141. Teo WE, Ramakrishna S. Electrospun nanofibers as a platform for multifunctional, hierarchically organized nanocomposite. *Compos Sci Technol*. 2009;69:1804–17.
142. Burger C, Hsiao BS, Chu B. Nanofibrous materials and their applications. *Annu Rev Mater Res*. 2006;36(1):333–68.
143. Jose Varghese R, Sakho EHM, Parani S, Thomas S, Oluwafemi OS, Wu J. Introduction to nanomaterials: Synthesis and applications. In: *Nanomaterials for Solar Cell Applications*. Elsevier Inc.; 2019. p. 75–95.
144. Hoque ME, Nuge T, Yeow TK, Nordin N. Electrospun Matrices from Natural Polymers for Skin Regeneration. *Nanostructured Polymer Composites for Biomedical Applications*. Elsevier Inc.; 2019. 87–104 p.
145. Sawicka KM, Gouma P. Electrospun composite nanofibers for functional applications. *J Nanoparticle Res*. 2006;8(6):769–81.

146. Ramakrishna S, Fujihara K, Teo W-E, Ling T-C, Ma Z. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. World Scientific Publishing Co.Ptc. Ltd; 2005. 130 p.
147. Park BK, Um IC. Effect of relative humidity on the electrospinning performance of regenerated silk solution. *Polymers (Basel)*. 2021;13(15):1–12.
148. Homaeigohar S, Elbahri M. Nanocomposite electrospun nanofiber membranes for environmental remediation. *MDPI*. 2014;7(2):1017–45.
149. Ding B, Wang X, Yu J. *Electrospinning: Nanofabrication and applications*. 1st ed. United Kingdom: Elsevier; 2018. 832 p.
150. Chong EJ, Phan TT, Lim IJ, Zhang YZ, Bay BH, Ramakrishna S, et al. Evaluation of electrospun PCL/gelatin nanofibrous scaffold for wound healing and layered dermal reconstitution. *Acta Biomater*. 2007;3:321–30.
151. Li D, Xia Y. Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel? *Adv Mater*. 2004;16(14):1151–70.
152. H.P.S AK, Saurabh CK, A.S. A, Fazita MRN, Syakir MI, Davoudpour Y, et al. A review on chitosan-cellulose blends and nanocellulose reinforced chitosan biocomposites: Properties and their applications. *Carbohydr Polym*. 2016;150:216–26.
153. Liu C, Bai R. Adsorptive removal of copper ions with highly porous chitosan/cellulose acetate blend hollow fiber membranes. *J Memb Sci*. 2006;284:313–22.
154. Fernandes SCM, Freire CSR, Silvestre AJD, Pascoal Neto C, Gandini A, Berglund LA, et al. Transparent chitosan films reinforced with a high content of nanofibrillated cellulose. *Carbohydr Polym*. 2010;81(2):394–401.
155. Wu T, Farnood R, O’Kelly K, Chen B. Mechanical behavior of transparent nanofibrillar cellulose-chitosan nanocomposite films in dry and wet conditions. *J*

- Mech Behav Biomed Mater. 2014;32:279–86.
156. Balani K, Verma V, Agarwal A, Narayan R. Physical, Thermal, and Mechanical Properties of Polymers. In: Biosurfaces: A materials science and Engineering Perspective. 1st ed. John Wiley & Sons; 2015. p. 329–44.
 157. Wahba MI. Enhancement of the mechanical properties of chitosan. *J Biomater Sci Polym Ed.* 2019;31(3):350–75.
 158. Liu Z, Wang H, Liu C, Jiang Y, Yu G, Mu X, et al. Magnetic cellulose-chitosan hydrogels prepared from ionic liquids as reusable adsorbent for removal of heavy metal ions. *Chem Commun.* 2012;48(59):7350–2.
 159. Lv F, Wang C, Zhu P, Zhang C. Characterization of chitosan microparticles reinforced cellulose biocomposite sponges regenerated from ionic liquid. *Cellulose.* 2014;21(6):4405–18.
 160. Duan J, Han C, Liu L, Jiang J, Li J, Li Y, et al. Binding cellulose and chitosan via intermolecular inclusion interaction: Synthesis and characterisation of gel. *J Spectrosc.* 2015;2015:1–6.
 161. Phan D-N, Lee H, Huang B, Mukai Y, Kim I-S. Fabrication of electrospun chitosan/cellulose nanofibers having adsorption property with enhanced mechanical property. *Cellulose.* 2018;26(3):1781–93.
 162. Aquino RR, Tolentino MS, Amen SCS, Arceo MAV, Dolojan MES, Basilia BA. Preparation of cellulose acetate blended with chitosan nanostructured membrane via electrospinning for Cd²⁺ adsorption in artificial wastewater. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci.* 2018;191:1–7.
 163. Devarayan K, Hanaoka H, Hachisu M, Araki J, Ohguchi M, Behera BK, et al. Direct electrospinning of cellulose-chitosan composite nanofiber. *Macromol Mater Eng.* 2013;298(10):1059–64.
 164. Somsap J, Kanjanapongkul K, Chancharoonpong C, Supapvanich S, Tepsorn R.

- Antimicrobial activity of edible electrospun chitosan/cellulose acetate/gelatin hybrid nanofiber mats incorporating eugenol. *Curr Appl Sci Technol.* 2019;19(3):235–47.
165. Ganster J, Fink HP. Novel cellulose fibre reinforced thermoplastic materials. *Cellulose.* 2006;13(3):271–80.
166. Supelco MS. Safety data sheet for pyridine. 2019.
167. Supelco MS. Safety Data Sheet for Dichloromethane. 2021.
168. ThermoFisher S. Safety Data Sheet for Trifluoroacetic acid. 2009.
169. Bideau B, Cherpozat L, Loranger E, Daneault C. Conductive nanocomposites based on TEMPO-oxidized cellulose and poly(N-3-aminopropylpyrrole-co-pyrrole). *Ind Crops Prod.* 2016;93:136–41.