



# NOTE DE RECHERCHE

MARS 2014 • N<sup>o</sup>3.

## FABRICATION DE NANOFIBRES DE CHITOSANE PAR ÉLECTROFILAGE ET ÉTUDE DU POUVOIR ADSORBANT

Afin d'éliminer le cuivre dans les effluents d'usines de pâtes et papiers, une membrane de nanofibres fabriquée à partir de chitosane et d'alcool polyvinylique (CS/PVA) a été produite par le procédé d'électrofilage. Une optimisation des paramètres de fabrication a d'abord été effectuée. La capacité adsorbante du cuivre par cette membrane a ensuite été déterminée puis comparée à un adsorbant témoin (résine échangeuse d'ions) et à une membrane fabriquée d'un mélange d'acide polyacrylique et d'alcool polyvinylique (PAA/PVA). Malgré le fait que la membrane de CS/PVA ait une capacité d'adsorption supérieure à la membrane PAA/PVA, sa capacité d'adsorption est inférieure à l'adsorbant témoin (résine). Une nouvelle approche consistant à recouvrir la membrane de nanofibres PAA/PVA par du chitosane a toutefois permis d'augmenter significativement la capacité d'adsorption du cuivre (140 mg/g comparé à 80 mg/g pour l'adsorbant modèle) de cette dernière.

### INTRODUCTION

La présence de contaminants tels que le cuivre dans les effluents d'usines papetières peut être problématique lorsque l'on désire recycler les effluents dans le but de réduire les volumes d'eau fraîche prélevés. Il a été constaté qu'une augmentation du débit d'eau recirculé provoque une forte hausse de la concentration de contaminants dans ces eaux qui résulte en des effets néfastes sur les opérations des équipements et sur la qualité du papier produit<sup>1</sup>. Pour remédier à ce problème, un traitement tertiaire permettant une décontamination plus poussée est nécessaire. La filtration/adsorption par une membrane de nanofibres électrofilées est proposée dans cette étude. L'électrofilage est une technologie peu coûteuse permettant de produire des fibres de taille nanométrique possédant une grande surface spécifique ainsi qu'une porosité élevée<sup>2</sup>. De plus, l'utilisation du chitosane a été préconisée à cause de ses différentes propriétés, dont sa capacité de chélation des métaux<sup>3</sup>. La combinaison des caractéristiques propres aux nanofibres (porosité, surface spécifique) alliées à celles du chitosane constituent une avenue novatrice dans le domaine.

### I. MATÉRIEL ET MÉTHODE

- Le banc d'électrofilage comporte une seringue contenant le mélange de polymères, une pompe permettant de contrôler le débit injecté par la seringue, une source électrique reliée à l'aiguille de la seringue et à un collecteur (plaque d'aluminium). L'application d'un voltage approprié génère des charges à la surface

de la goutte de polymère sortant de la pointe de l'aiguille, la rupture de la tension de surface et la formation d'un filament solide qui se dépose sur le collecteur pour former une membrane<sup>2</sup>. À la fin de la manipulation, cette dernière est récoltée et séchée sous vide. La figure 1 illustre le principe de l'électrofilage.

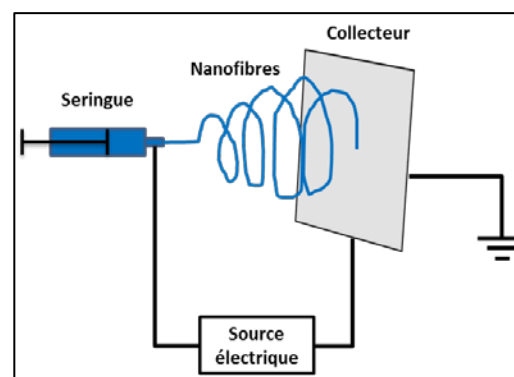


Figure 1. Principe de l'électrofilage.

- Pour ce projet, deux mélanges de polymères ont été évalués: le chitosane/alcool polyvinylique (CS/PVA) et l'acide polyacrylique/alcool polyvinylique (PAA/PVA). La combinaison optimale des paramètres pour le mélange CS/PVA fut : ratio 4/6 ; CS 7%wt, PVA 6%wt, 50% acide acétique (AA) comme solvant, 25kV, 15 cm, 0,5mL/h. Les conditions pour le mélange PVA/PAA furent : ratio 1/1, 10%wt, 20kV, 5mL/h avec pour solvant, l'eau.

- Les nanofibres de CS/PVA, étant soluble en milieu aqueux (Figure 2c), furent traitées afin de les rendre stable dans les conditions d'adsorption. Ce traitement de stabilisation comporte le chauffage de la membrane à 190°C pendant 10 minutes puis la neutralisation de l'acidité résiduelle avec du carbonate de sodium (5M) et ramenée à un pH neutre avec de l'eau distillée. Quant aux membranes de PAA/PVA, elles ont été stabilisées

<sup>1</sup> Geller A., Gottsching L. 1982. Closing Water Systems Completely in the Federal Republic of Germany. *Tappi J.*, 65(9) : 97-101.

<sup>2</sup> Greiner, A., Wendorff, J.H. 2007. Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angewandte Chemie - International Edition*. 46(30): 5670-5703.

<sup>3</sup> Rinaudo, M. 2006. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 31(7): 603-632.

par un traitement thermique (150°C, 30 minutes). Pour les essais de recouvrement par du chitosane, des membranes de PAA/PVA ont été baignées dans une solution de chitosane à 1% (dans de l'acide acétique 1%) pendant 1 heure à 30°C. Ces dernières ont ensuite été neutralisées à la soude (1M) puis ramenée à pH neutre avec de l'eau distillée.

- La caractérisation des membranes de nanofibres a été effectuée par la mesure du diamètre moyen des nanofibres et par la détermination de la surface spécifique et de la porosité à l'aide d'un analyseur par adsorption de gaz BET. Afin de mesurer le pouvoir d'adsorption des différentes membranes de nanofibres et de l'adsorbant témoin (résine), 1g/L d'adsorbant (nanofibres ou résine) fut introduit dans une solution de cuivre dont la concentration fut variée entre 50 et 400ppm, pendant 24 h, à température ambiante. La concentration résiduelle du cuivre en solution a ensuite été déterminée par adsorption atomique.

## II. RÉSULTATS ET DISCUSSION

- Pour la membrane de CS/PVA avant le traitement de stabilisation, on peut observer sur la figure 2a que la meilleure combinaison de paramètres génère une structure fibreuse de très bonne qualité avec un diamètre moyen de 231nm. Cependant bien que le traitement de stabilisation permet de maintenir la structure fibreuse en milieu aqueux, le diamètre des nanofibres a fortement augmenté (231nm à 546nm) (figure 2b). Néanmoins, grâce à la stabilisation, une augmentation de la surface spécifique des nanofibres est observée. En effet, la porosité est passée d'une valeur non détectable à 34m<sup>2</sup>/g. La membrane de PAA/PVA avait des nanofibres d'un diamètre moyen de 380nm avant le recouvrement (figure 2d) et une surface spécifique non quantifiable. Après recouvrement, on a obtenu une hausse du diamètre moyen des nanofibres (650nm) et de la surface spécifique (28m<sup>2</sup>/g) (Figure 2e).

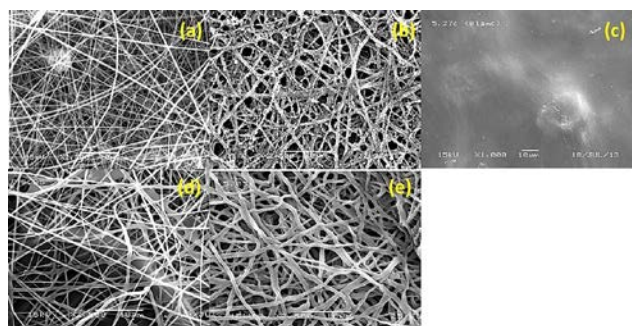


Figure 2. MEB de différentes membranes : a) CS7wt/PVA6wt, b) CS7wt/PVA6wt post stabilisation c) CS7wt/PVA6wt en milieu aqueux sans stabilisation, d) PAA/PVA10wt e) PAA/PVA recouvert de chitosane.

- Les essais d'adsorption du cuivre par les différentes membranes sont illustrés à la figure 3. Les résultats indiquent que la membrane de CS7wt/PVA6wt est supérieure à la membrane PAA/PVA 10wt. Néanmoins la capacité d'adsorption de ces deux membranes est bien inférieure à celle de la résine échangeuse d'ions (adsorbant témoin). Le résultat le plus intéressant provient de la membrane PAA/PVA recouverte de chitosane. En effet, non seulement la capacité d'adsorption fut supérieure à celle des deux autres membranes, mais elle dépasse également la capacité adsorbante de la résine témoin (140mg/g contre 80mg/g). On remarque que malgré l'augmentation du diamètre des nanofibres dans la membrane recouverte de chitosane, son pouvoir adsorbant est supérieur et est attribuable à un nombre de sites actifs de chitosane plus élevé.

## III. CONCLUSIONS

- La membrane PAA/PVA recouverte de chitosane montre une adsorption supérieure à celles obtenues par des membranes de CS/PVA ou de PAA/PVA, et cela malgré une augmentation du diamètre moyen des nanofibres. L'adsorption de cette membrane est même supérieure à celle de la résine échangeuse d'ion utilisée comme adsorbant modèle.

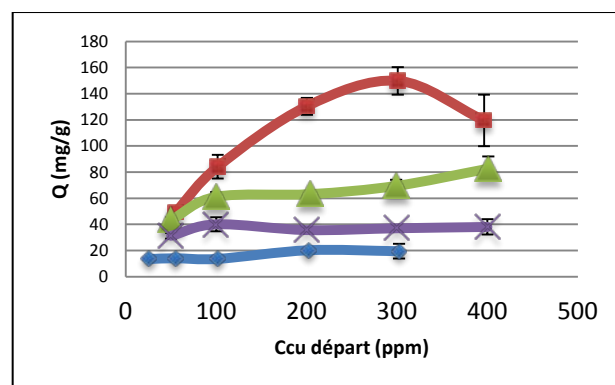


Figure 3 Adsorption des différents adsorbants : PAA/PVA 10%wt (Bleu), CS7wt/PVA6wt (violet), Résine (vert), PAA/PVA 10%wt recouvert de chitosane 1%wt (rouge).

Auteurs: Mohamed Traoré, Claude Daneault Ph.D. et Bruno Chabot Ph.D.

Pour plus d'informations: Bruno Chabot, professeur titulaire  
[Bruno.Chabot@uqtr.ca](mailto: Bruno.Chabot@uqtr.ca); (819) 376-5011 poste 4510

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques  
 Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 boul. des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Qc, Canada  
 G9A 5H7  
[www.uqtr.ca](http://www.uqtr.ca)