

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

DÉVELOPPEMENT DE NANOFIBRES ÉLECTROFILÉES À BASE DE LIGNINE
POUR LA RÉTENTION DE RÉSIDUS PHARMACEUTIQUES ET
DE DROGUES ILLICITES

MÉMOIRE PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE EXTENSIONNÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

PAR
ALEXANDRE CAMIRÉ

AVRIL 2020

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.

REMERCIEMENTS

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements aux personnes m'ayant appuyé lors de mon travail de recherche et de maîtrise.

Pour commencer, je voudrais remercier mon directeur de recherche, Dr André Lajeunesse, pour ses conseils, son travail de mentor, son implication et surtout pour m'avoir à maintes reprises initié aux facettes de la recherche. Je remercie également mon codirecteur, Dr Bruno Chabot, pour ses conseils, sa disponibilité et son expertise dans un domaine qui m'était peu familier.

Merci infiniment à Agnès Lejeune pour toutes les photos MEB prises pour ce projet et à Isabelle Boulan pour son aide avec le matériel. Je remercie également mes collègues de travail de m'avoir encouragé, conseillé, orienté et donné des pistes pour m'aider à résoudre diverses embuches lors de ma maîtrise. Plus spécialement, Laurence Paradis-Tanguay de m'avoir enseigné les rudiments de l'électrofilage, de l'adsorption et les méthodes analytiques, mais aussi pour sa présence et ses conseils à mes débuts. Des remerciements spéciaux sont également adressés aux techniciens de laboratoire du Département de Chimie, Biochimie et Physique (Jocelyn, Jean-Philippe, Vickie, Amy et Francis) pour leur disponibilité, leurs conseils et astuces et leur assistance lors de pépins. Je remercie également mes stagiaires Lucie Mortellier, Julie Espinasse, Charlotte Saunier et Camille La Verde d'avoir participé activement dans mon projet lors de leurs stages respectifs.

Finalement, merci au Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) et au Fond de recherche du Québec-Nature et technologie (FRQNT) et à la Fondation UQTR pour le soutien financier apporté à ce projet.

TABLES DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	ix
LISTE DES ÉQUATIONS	xi
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES	xiii
LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS	xvi
RÉSUMÉ	xviii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I CADRE THÉORIQUE	3
1.1 Distribution et utilisation de l'eau	3
1.2 Contamination de l'eau et contaminants émergents	4
1.2.1 Produits pharmaceutiques et de soins personnels	8
1.2.2 Fluoxétine.....	10
1.2.3 Venlafaxine	13
1.2.4 Carbamazépine.....	15
1.2.5 Ibuprofène	17
1.3 Traitement des eaux usées	19
1.3.1 Traitements primaires.....	19
1.3.2 Traitements secondaires	20
1.3.3 Traitements tertiaires.....	21
1.4 Électrofilage.....	23
1.4.1 Principe théorique derrière l'électrofilage	24
1.4.2 Composants et paramètres d'électrofilage	26

1.5	Lignine	31
1.5.1	Extraction de la lignine	33
1.5.2	Propriétés de la lignine	35
1.5.3	Électrofilage de la lignine	36
1.6	Chromatographie liquide à haute performance.....	37
1.7	Adsorption et désorption	39
1.7.1	Cinétique d'adsorption	39
1.7.2	Isothermes d'adsorption	45
1.7.3	Thermodynamique	49
1.7.4	Désorption	50
1.8	Objectifs du projet	51
CHAPITRE II MÉTHODOLOGIE		55
2.1	Matériaux	55
2.2	Matériel	56
2.3	Méthodes	57
2.3.1	Électrofilage et optimisation	57
2.3.2	Stabilisation et optimisation	60
2.3.3	Caractérisation	62
2.3.4	Chromatographie liquide à haute performance	63
2.3.5	Adsorption	65
2.3.6	Désorption	67
CHAPITRE III RÉSULTATS ET DISCUSSION		69
3.1	Électrofilage	69
3.1.1	Optimisation de la méthode d'électrofilage	72
3.2	Stabilisation des nanofibres	76
3.2.1	Optimisation de la méthode de stabilisation des nanofibres	80
3.3	Caractérisation des nanofibres	84
3.3.1	Microscopie optique	84
3.3.2	Microscopie électronique à balayage	85
3.3.3	Rhéologie	89
3.3.4	Spectroscopie infrarouge	91
3.4	Chromatographie liquide à haute performance	96

3.5	Adsorption	98
3.5.1	Cinétique d'adsorption	103
3.5.2	Isotherme et thermodynamique d'adsorption.....	109
3.6	Désorption	113
3.7	Adsorption de drogues illicites	116
CONCLUSION		121
Conclusions du projet.....		121
Perspectives d'avenir		123
ANNEXE A SPECTRES FT-IR		125
RÉFÉRENCES.....		132

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1 Structure chimique de la fluoxétine et ses principaux métabolites	12
1.2 Structure chimique de la venlafaxine et ses métabolites principaux	14
1.3 Structure chimique de la carbamazépine et son principal métabolite.....	16
1.4 Structure chimique de l'ibuprofène et ses principaux métabolites	18
1.5 Représentation des forces impliquées dans la formation d'un cône de Taylor	25
1.6 Image du stade initial de l'électrofilage montrant l'instabilité de Rayleigh	26
1.7 Schéma du montage d'électrofilage utilisé	27
1.8 Structure chimique des principaux monomères de lignine	32
1.9 Structure chimique proposée pour la lignine	33
3.1 Membrane avant la stabilisation thermique (a) et après la stabilisation thermique (b)	78
3.2 Membrane après la stabilisation chimique	79
3.3 Membrane stabilisée thermiquement et chimiquement	82

3.4	Images en microscopie optique à un grossissement de 400 X de nanofibres électrofilées sans défauts (a) et avec défauts (b)	85
3.5	Image en MEB à 2500 X d'une membrane électrofilée AL : PVA 5 : 5 non stabilisée	86
3.6	Image en MEB à 2500 X d'une membrane électrofilée AL : PVA 5 : 5 traitée thermiquement	87
3.7	Image en MEB à 2500 X d'une membrane électrofilée AL : PVA 5 : 5 traitée chimiquement	88
3.8	Image en MEB à 2500 X d'une membrane électrofilée AL : PVA 5 : 5 traitée thermiquement et chimiquement	89
3.9	Viscosité des solutions d'électrofilage en fonction de la quantité de lignine et de PVA.....	90
3.10	Cinétique d'adsorption de la fluoxétine de nanofibres AL : PVA avec différents ratios	104
3.11	Cinétique d'adsorption de la FLX sur des nanofibres AL : PVA stabilisées totalement	106
3.12	Cinétique d'adsorption de FLX, VEN, CAR et IBU sur des nanofibres AL : PVA stabilisées totalement	109
3.13	Figure 3.13 : Cycles d'adsorption et de désorption de la FLX en utilisant une solution de NaCl 1 M à 60 °C (n=3)	116
3.14	Cinétique d'adsorption de la cocaïne sur des nanofibres AL : PVA	118
3.15	Cinétique d'adsorption de la méthamphétamine sur des nanofibres AL : PVA	119

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
3.1 Paramètres d'électrofilage obtenus en fonction du ratio	70
3.2 Évaluation des paramètres d'électrofilage optimaux pour le ratio AL : PVA 3 : 7	74
3.3 Évaluation des paramètres d'électrofilage optimaux pour le ratio AL : PVA 4 : 6	75
3.4 Évaluation des paramètres d'électrofilage optimaux pour le ratio AL : PVA 5 : 5	76
3.5 Capacité d'adsorption de nanofibres stabilisées en fonction de l'acide utilisé, sa concentration et le temps d'exposition (n=3)	81
3.6 Pics observés lors de l'analyse FT-IR de lignine pure	92
3.7 Pics observés lors de l'analyse FT-IR de PVA pur	92
3.8 Pics observés lors de l'analyse FT-IR de nanofibres AL : PVA non stabilisées	93
3.9 Pics observés lors de l'analyse FT-IR de nanofibres AL : PVA stabilisées thermiquement	94
3.10 Pics observés lors de l'analyse FT-IR de nanofibres AL : PVA stabilisées chimiquement	95

3.11	Pics observés lors de l'analyse FT-IR de nanofibres AL : PVA stabilisées thermiquement et chimiquement	96
3.12	Comparaison de la capacité d'adsorption de membranes AL : PVA à celle d'adsorbants commerciaux (n = 3)	100
3.13	Capacité d'adsorption de nanofibres AL : PVA pour différents contaminants pharmaceutiques (n = 3).....	102
3.14	Paramètres cinétiques pour l'adsorption de FLX sur des nanofibres AL : PVA stabilisées entièrement	107
3.15	Paramètres d'isothermes pour divers modèles d'isotherme à 25, 40 et 60 °C.....	111
3.16	Impact de diverses solutions de désorption sur la désorption de FLX sur des nanofibres AL : PVA (n=3).....	114
3.17	Capacité d'adsorption de nanofibres AL : PVA pour la cocaïne et la méthamphétamine (n=3)	117
3.18	Paramètre des modèles cinétiques de l'adsorption de la cocaïne et de la méthamphétamine	120

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation		Page
1	$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V$	40
2	$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q)$	41
3	$Q_t = Q_e(1 - e^{-kt})$	42
4	$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Q)^2$	42
5	$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t}$	42
6	$\frac{dQ}{dt} = \alpha e^{-\beta Q}$	43
7	$Q_t = \frac{\ln(1 + \alpha\beta t)}{\beta}$	43
8	$Q_t = k_{wb}\sqrt{t} + b_{wb}$	43
9	$\frac{dC}{dt} = -k_{film}(C - C_S)$	44
10	$C = C_0 e^{-k_{film}t}$	44

$$11 \quad Q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + (K_L C_e)} \quad 45$$

$$12 \quad Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad 46$$

$$13 \quad Q_e = Q_{sat} \exp \left(-B_{DR} \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \right) \quad 47$$

$$14 \quad E = \frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \quad 47$$

$$15 \quad Q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^{b_{RP}}} \quad 48$$

$$16 \quad Q_e = \frac{Q_{max} (K_S C_e)^{\beta_S}}{1 + (K_S C_e)^{\beta_S}} \quad 48$$

$$17 \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad 49$$

$$18 \quad \ln \frac{Q_e}{C_e} \quad 1000 \text{ g/L} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad 49$$

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

ACN	Acétonitrile
AL	Lignine alcali
CE	Contaminant émergent
CRSNG	Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada
DR	Dubinin-Radushkevich
É-U	États-Unis d'Amérique
FLX	Fluoxétine
FRQNT	Fond de recherche du Québec- Nature et technologie
FT-IR	Infrarouge à transformée de Fourier
G	Guïacyle
H	p-hydroxyphényle
H ₃ PO ₄	Acide phosphorique
HCl	Acide chlorhydrique
HPLC	Chromatographie liquide haute performance

HPLC-UV-DAD	Chromatographie liquide haute performance couplée à la détection avec barrette de diodes
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
MEB	Microscopie électronique à balayage
MeOH	Méthanol
Na ₂ S	Sulfure de sodium
NaCl	Chlorure de sodium
NaOH	Hydroxide de sodium
O ₃	Ozone
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
ONU	Organisation des Nations Unies
PEO	Poly (oxyéthylène)
pH	Potentiel d'hydrogène
pKa	Potentiel de constante d'acidité
PPCPs	Produits pharmaceutiques et de soins personnels
PVA	Alcool polyvinylique
RMSE	Root Mean Square Error ou la racine carrée de l'erreur moyenne

S	Syringyles
SNC	Système nerveux central
UV	Ultraviolet

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

% m/m	% Masse sur masse soit le rapport entre la masse d'un constituant sur la masse globale
% v/v	% volume sur volume soit le rapport entre le volume d'un soluté sur le volume total
©	Copyright ou Droits protégés
®	Registered ou Marque enregistrée
°C	Degré Celsius
µg/L	Microgramme par litre
µL	Microlitre
cm	Centimètre
cP	Centipoise
Da	Dalton
g	Gramme
h	Heure
J/mol	Joule par mole
J/mol K	Joule par mole par Kelvin

kg	kilogrammes
kV	Kilovolts
L	Litres
M	Molaire ou moles par litre
mg/g	milligrammes par gramme
mg/L	Milligrammes par litre
min	Minutes
mL	Millilitres
mL/h	Millilitres par heure
ng/L	Nanogrammes par litre
nm	Nanomètres
ppm	Parties par million correspond à mg/L ou mg/kg
psi	Pounds per square inch ou Livres par pouce carré
t	Temps

RÉSUMÉ

À une ère où le souci de la préservation de l'environnement est bien inscrit, beaucoup de travail reste à accomplir pour éviter que les actions humaines n'affectent les écosystèmes. Un secteur où la pollution est bien présente est la gestion de l'eau. Dans les pays développés, où l'industrie occupe une grande place, bon nombre de polluants sont constamment rejetés dans les cours d'eau. Ces eaux ne sont toutefois pas directement jetées dans les lacs et les rivières. Les rejets des industries et des villes doivent d'abord passer par un traitement des eaux usées. Là où les contaminants normalement devraient être éliminés, les procédés traditionnels implantés ne suffisent pas à les retirer. Parmi les polluants persistants, on retrouve les produits pharmaceutiques et de soins corporels. Bien que souvent essentiels pour les humains, les résidus de ces produits ont des effets néfastes qui menacent la survie des écosystèmes aquatiques.

La solution proposée dans ce projet est de développer un nanomatériau écologique capable de capter des contaminants pharmaceutiques dans l'eau. Pour ce faire, des nanofibres à base de lignine et d'alcool polyvinylique ont été produites, optimisées, caractérisées et testées sur des résidus pharmaceutiques. Les médicaments ciblés par cette étude sont la fluoxétine (Prozac^{MD}), la venlafaxine (Effexor^{MD}), l'ibuprofène (Advil^{MD}) et la carbamazépine. Les tests ont démontré que les nanofibres ont une capacité d'adsorption non négligeable pour la fluoxétine et la venlafaxine qui ont été adsorbées à 80 et 50 % respectivement. L'étude de la désorption a permis de développer une méthode efficace et sécuritaire de récupération des contaminants, récupérant plus de 90 % de la fluoxétine adsorbée, et de réutilisation des membranes pour un minimum de trois cycles.

Cette étude promeut une nouvelle technique permettant la capture de dangereux polluants de l'eau. Ses applications ne s'arrêtent toutefois pas aux eaux usées. Son potentiel en criminalistique pourrait également permettre la mise au point d'un outil supplémentaire sous forme de capteurs pour résoudre plus rapidement des enquêtes policières.

Mots clés : lignine, électrofilage, résidus pharmaceutiques, eaux usées, adsorption, nanofibres, contaminants émergents

INTRODUCTION

Les avancées de la science sont un atout majeur pour les hommes ; elles permettent de combler des faiblesses, prévenir des dangers et améliorer la qualité de vie. Elles permettent aussi de rendre possible la détection de ce qui était autrefois impossible de percevoir. Un bon exemple est les contaminants émergents. Il s'agit en fait de polluants en général retrouvés dans l'eau en de très faibles quantités. Parmi cette catégorie, on retrouve les produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPCPs). Provenant principalement de la consommation humaine et animale, ces substances ont des effets graves sur l'environnement et la santé de ce qui entre en contact avec une eau contaminée lorsqu'ils sont introduits par les effluents municipaux. Bien que les traitements d'eaux usées ne soient pas nouveaux, les techniques actuellement utilisées ne permettent pas l'élimination efficace et sécuritaire des risques associés à ces molécules. L'idée ici est donc de développer un matériau pouvant permettre de combler cette lacune en adsorbant ces résidus de médicaments avant leur rejet dans l'environnement. Pour que cela soit possible, il faut que ce matériau soit composé d'une matière adsorbante et résistante à l'eau. Il est également nécessaire qu'il ne pose pas de dangers pour l'environnement lors de son utilisation. La technique développée devra également rivaliser avec celles actuellement utilisées pour la remédiation. De préférence, une matière renouvelable permettra d'avoir un produit moins cher et plus vert. À ces fins, la lignine sera le polymère de départ. Pour comprendre les multiples facettes du projet et ce qui va mener au développement de ce matériau, une revue de la littérature existante et des concepts théoriques associés à la méthode employée seront exposés. Les méthodes permettant la préparation, la caractérisation et l'évaluation de

ce nouveau matériau seront exposées. Suivront les résultats de cette recherche qui seront présentés, expliqués et discutés en détail. Ce mémoire se terminera par une conclusion qui se veut être une critique constructive de ce qui a été fait et montrera des avenues possibles pour le futur du projet.

CHAPITRE I

CADRE THÉORIQUE

1.1 Distribution et utilisation de l'eau

L'eau est une ressource essentielle à toute forme de vie sur Terre autant pour les formes de vies animales que végétales. Fort heureusement, notre planète en possède une quantité phénoménale à sa surface pouvant permettre la croissance de la vie. De ces eaux, la majorité ne peut toutefois pas être consommée étant donné son caractère salé. En fait, il n'existe qu'une très faible quantité d'eau considérée potable (Gouvernement du Canada, 2013). De plus, de cette quantité minime, il faut prendre en considération l'accessibilité de ces eaux et la possibilité de la distribuer aux populations en ayant besoin. Selon l'Organisation mondiale de la santé, 2,1 milliards de personnes n'ont pas accès à de l'eau potable et souffrent de pénuries (Organisation Mondiale de la Santé, 2017). Avec la population mondiale sans cesse grandissante, cette carence va s'accroître d'année en année (selon l'Organisation des Nations Unies, la population mondiale atteindra les 9,7 milliards en 2050) (Division de la population, 2019). Malheureusement, le problème ne s'arrête pas là. Parmi les pays possédant le plus d'eau potable, la majorité sont des pays développés. Toutefois, ces pays, du fait de leur grande industrialisation, sont également de grands consommateurs et pollueurs d'eau potable.

Le Canada, possédant 20 % de l'eau potable du monde, ne fait pas exception à cette règle (Statistique Canada, 2018). Actuellement dans le monde, l'eau potable est distribuée parmi les eaux de surfaces (0,4 %), les eaux souterraines (30,9 %) et la neige et la glace (68,7 %) (Gouvernement du Canada, 2013). De ces eaux, seules les eaux de surfaces et souterraines sont réellement disponibles pour la consommation. D'ailleurs, 88 % de l'eau consommée au Canada provient directement des eaux de surfaces telles que les lacs, les rivières et les eaux souterraines (Statistique Canada, 2017).

Au total, 38,3 milliards de mètres cubes d'eau ont été consommés au Canada en 2013 (Gouvernement du Canada, 2017). De ce nombre, 8,6 % ont été consommés par les ménages pour leurs besoins quotidiens. Ainsi, près de 36 milliards de m³ ont été utilisés par les diverses industries au Canada. Parmi les industries les plus gourmandes, on retrouve les centrales thermiques d'énergie électrique (25 milliards de mètres cubes d'eau), l'industrie manufacturière (4 milliards de mètres cubes d'eau) et les institutions commerciales (2 milliards de mètres cubes d'eau). Dans tous les cas, mis à part l'agriculture et l'industrie pétrolière, l'eau consommée est retournée à sa source (les cours d'eau principalement) (Gouvernement du Canada, 2017).

1.2 Contamination de l'eau et contaminants émergents

La qualité de l'eau au Canada, bien que reconnue d'assez bonne qualité, varie grandement en fonction des activités pratiquées à proximité. Cela affecte également le type de polluants détectés dans les eaux. Diverses classes de polluants existent et sont détectées dans les eaux de rivières soit les polluants physiques, radiologiques, biologiques et chimiques (Schwarzenbach *et al.*, 2010).

Les déchets physiques comprennent la matière en suspension, soit les matières solides insolubles (décantables ou non) présentent dans l'eau, et les augmentations de la

température (causées par des rejets plus chauds que les eaux réceptrices). L'ajout d'eaux chaudes dans les eaux de rivières fait augmenter la température générale de l'eau nuisant à la survie des espèces, augmentant la vitesse de décomposition des matières organiques et favorisant la prolifération de bactéries (Dorcey et Freedman, 2015). Les matières en suspension, notamment les plastiques et les emballages, ont des effets directs sur la vie des espèces aquatiques pouvant nuire à leur amplitude de mouvement, les empêcher de se nourrir ou de se défendre ou encore causer des blessures graves et permanentes (Parc Canada, 2019a). Les matières en suspension, telles que les matières fécales, peuvent également transporter d'autres types de déchets tels que des déchets biologiques ou chimiques (médicaments par exemple).

Comme leur nom l'indique, les polluants radiologiques sont des déchets comportant des éléments radioactifs qu'ils soient d'utilisation commune (détecteurs de fumée ou appareils médicaux par exemple) ou d'utilisation plus industrielle (résidus radioactifs présents autour des centrales nucléaires par exemple). Ceux-ci vont produire les effets typiques d'une exposition à des éléments radioactifs principalement par des maladies chroniques telles que le cancer ou encore des malformations congénitales (Commission canadienne de sûreté nucléaire, 2019).

Les déchets biologiques quant à eux sont une catégorie de polluants incluant les bactéries et les microorganismes vivant dans l'eau. Ces contaminations biologiques sont généralement associées aux maladies dans les pays moins développés où le traitement des eaux potables n'est pas courant ou accessible à tous. Des maladies comme le choléra, l'hépatite ou le paludisme font partie de ces maladies associées à des eaux de mauvaise qualité (Organisation Mondiale de la Santé, 2019). Les matières fécales humaines et animales contribuent à ces déchets biologiques.

La dernière classe correspond aux déchets chimiques tant organiques qu'inorganiques. Les déchets inorganiques englobent les métaux lourds (plomb, cadmium, cuivre, nickel, zinc, mercure, etc.), les nitrites/nitrates et phosphates (détectables sous forme de NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^{2-} et PO_4^{3-}) et des quantités excessives de sels (Schwarzenbach *et al.*, 2010). Parmi les molécules inorganiques, plusieurs peuvent altérer le pH de l'eau (les sulfates par exemple) rendant le milieu invivable (Dorcey et Freedman, 2015). De ces contaminants, les métaux lourds sont ceux ayant le plus grand potentiel nuisible à la vie produisant des effets chroniques autant pour les écosystèmes aquatiques que pour les humains. Ils ont également le potentiel de se bioaccumuler, augmentant les risques (Berrima *et al.*, 2016). Pour ce qui est des produits azotés et phosphorés, ces derniers provoquent une augmentation des nutriments dans l'eau favorisant la croissance des algues et plantes et diminuant la quantité d'oxygène disponible dans l'eau (Muralikrishna et Manickam, 2017).

Les déchets organiques comprennent un grand nombre de molécules variées ayant des effets tout aussi variés. Les contaminants émergents (CE) couvrent une grande partie de ces contaminants organiques retrouvés. Les CE ont la particularité d'être soit nouvellement détectés dans les plans d'eau soit d'être peu reconnus comme des polluants. Ces molécules d'usage souvent assez courant suscitent beaucoup l'intérêt à cause du peu d'information entourant leurs effets toxiques sur l'environnement (Rosenfeld et Feng, 2011). De plus, elles ont, pour la plupart, une résistance et une persistance dans l'eau même après un traitement des eaux (Sousa *et al.*, 2018). Leur présence est donc détectable dans bon nombre de plans d'eaux de surfaces ou souterraines et même dans certaines réserves d'eau potable. Les concentrations détectées de ces molécules exogènes sont toutefois faibles (microtraces) à un point tel qu'elles sont longtemps passées sous le radar des laboratoires. C'est avec les avancées de la spectrométrie de masse qu'il est maintenant possible de les quantifier (Aguera *et al.*, 2013). En plus, ces molécules, par leur grande diversité, sont particulièrement

difficiles à regrouper ou classer. Par exemple, les CE sont parfois séparés en trois catégories définissant le terme émergent (c.-à-d. contaminants nouvellement introduits, contaminants nouvellement détectés et contaminants de toxicité nouvellement reconnue) (Rosenfeld et Feng, 2011). Une autre façon intéressante de classer les polluants émergents est selon leur toxicité, effets ou propriétés (Stefanakis, A. I. et Becker, 2016).

De multiples secteurs sont à l'origine de ces résidus nocifs. Une grande part des CE proviennent de diverses industries telles que le textile (métaux lourds, retardateurs de flammes, plastifiants), les mines (métaux lourds et traces d'explosifs principalement), l'industrie pharmaceutique (médicaments et produits de soins corporels) ou encore l'agriculture (pesticides et pharmaceutiques vétérinaires). Ainsi, la variété des CE présents dans l'environnement va dépendre de la proximité de ces industries de cours d'eau et des traitements effectués par ces industries pour limiter les risques environnementaux (Stefanakis, A. I. et Becker, 2016).

Les retardateurs de flammes maintes fois reconnus comme toxiques tant pour l'environnement que pour les usagers sont présents dans bon nombre de textiles et sont même exigés par les agences gouvernementales pour la prévention de feux domestiques (Auteur Inconnu, 2019). En plus de leur utilisation dans l'industrie textile, ils peuvent également servir, sous forme de mousse ignifuge, de moyen d'extinction d'incendies par les pompiers qui y sont donc hautement exposés. Après un incendie, ces contaminants sont détectables et persistants dans les sols et les cours d'eau environnants (par ruissellement) (Parc Canada, 2019b).

Les métaux lourds (cuivre, cadmium, plomb, arsenic, etc.), bien qu'existants depuis des millénaires dans l'environnement, apparaissent maintenant dans les eaux à partir d'industries à cause du potentiel catalytique soutiré de certains métaux (le palladium

dans les catalyseurs de voiture par exemple) ou encore pour assurer le bon fonctionnement de machineries jugées aujourd'hui archaïques (Berrima *et al.*, 2016).

Les pesticides ont fait couler beaucoup d'encre depuis les dernières décennies. D'une part, ils sont utilisés en masse par les cultivateurs pour maximiser leur production et ont donc une forme de nécessité. D'autre part, ils ont des effets graves sur les insectes pollinisateurs et causent des problèmes de santé pour les gens exposés sur une base régulière (Baron *et al.*, 2014). Ils sont notamment associés en partie au syndrome d'effondrement des colonies d'abeilles (United States Department of Agriculture, 2012).

Concernés par nos travaux, les produits pharmaceutiques et de soins corporels (PPCPs) sont les molécules issues des industries pharmaceutiques ayant des effets variés sur les organismes vivants. Ces molécules peuvent avoir des origines naturelles ou être synthétisées en laboratoire. Leur utilisation est répandue dans tous les pays du monde que ce soit pour les hommes ou pour les bêtes. Du coup, ces CE ont des formes extrêmement différentes et une répartition mondiale très grande. C'est pour ces raisons que cette catégorie de contaminant fait l'objet de la présente étude.

1.2.1 Produits pharmaceutiques et de soins personnels

Comme il a été mentionné dans la précédente section, les PPCPs sont des CE complexes nécessitant plus d'approfondissement. Le défi avec cette catégorie de contaminants est la nécessité de ces produits et la difficulté de les remplacer. En effet, les produits pharmaceutiques sont pour la plupart spécifiques à des traitements et difficilement remplaçables sans perte d'efficacité (la vie humaine étant privilégiée). Même, selon l'OMS, plusieurs médicaments sont classés essentiels pour la survie de l'homme (Organisation Mondiale de la Santé, 2011). Ainsi, des molécules

pharmaceutiques telles que l'ibuprofène, la carbamazépine, la venlafaxine, l'acétaminophène ou la fluoxétine sont classées essentielles.

Les PPCPs peuvent être séparés en trois catégories soit les pharmaceutiques vétérinaires, les pharmaceutiques humains et les produits de soins personnels. Pour les pharmaceutiques humains, une multitude de classes permettent de les distinguer en fonction de leurs effets soit les décongestionnants, les antidiabétiques, les antiépileptiques, les bêta bloquants, les antibiotiques, les anti-inflammatoires, les antihistaminiques, les psychotropes, les antagonistes du calcium, les relaxants musculaires, les diurétiques et les médicaments contre la goutte (Marsalek, 2008). L'équivalent vétérinaire de ces médicaments peut également se retrouver dans l'environnement et entre dans la catégorie des PPCPs. En revanche, la proportion des différentes classes sera différente (les antibiotiques sont plus consommés par exemple) (Rousham *et al.*, 2018). Ensuite, les produits de soins corporels comprennent les diverses molécules de nos produits d'entretien ménager du quotidien servant par exemple à laver diverses surfaces ou le corps ou simplement à procurer une odeur plaisante (fragrances synthétiques présentes dans les savons, détergents, shampooings, etc.) (Marsalek, 2008).

En fonction de leur utilisation, ces PPCPs peuvent entrer dans l'environnement par divers moyens. Dans le cas des pharmaceutiques vétérinaires, ces derniers sont utilisés dans l'élevage, la pisciculture et la médecine vétérinaires et entrent dans l'environnement suite à l'excrétion du médicament et ses métabolites dans l'urine et les excréments. Ici, la gestion de la matière fécale des animaux et le niveau de liberté de l'animal feront varier l'entrée des résidus pharmaceutiques dans l'environnement. Par exemple, des médicaments peuvent se retrouver dans les fossés entourant les enclos des animaux par ruissellement. Ces fossés se déverseront ensuite dans de plus grands cours d'eau (Ebele *et al.*, 2017; Yin *et al.*, 2017). Dans le cas des pharmaceutiques

humains, un processus similaire va se produire où le médicament consommé sera excrété dans l'urine et la matière fécale. Toutefois, la gestion des eaux usées étant différente, les résidus pharmaceutiques vont passer par le réseau d'égouts et donc par les usines de traitement des eaux usées où ils seront partiellement dégradés ou retirés avant de poursuivre leur chemin vers les cours d'eau. Finalement, les produits de soins corporels vont suivre un chemin final similaire, mais ne seront pas excrétés par le corps. À la place, ces contaminants vont simplement être lavés du corps, des vêtements ou des surfaces et terminer dans les effluents domestiques (Lajeunesse *et al.*, 2012; Marsalek, 2008; Oulton *et al.*, 2010).

La présence de ces médicaments varie en fonction de la consommation, de leur disponibilité et de la population (Ebele *et al.*, 2017). Si une population est vieillissante, il y aura un plus grand nombre de médicaments consommés et donc retrouvés dans les eaux à traiter (moyenne québécoise de 189 ordonnances consommées par an par les 85 ans contre environ 19 pour les 40-49 ans (Ministère de la santé et des services sociaux du Québec, 2018)). Le type peut également en être affecté. Par exemple, les 6 à 24 ans consomment principalement des médicaments pour gérer l'asthme, le déficit d'attention, la dépression ou comme moyen de contraception. Chez les 25 à 79 ans, on parle de médicaments contre les ulcères, les analgésiques, les antidépresseurs, les médicaments pour la thyroïde, les hypolipémiants (contre le cholestérol), etc. (Statistique Canada, 2015). Dans cette étude, une attention particulière a été portée à quatre contaminants retrouvés dans les eaux : la fluoxétine, la venlafaxine, la carbamazépine et l'ibuprofène.

1.2.2 Fluoxétine

La fluoxétine (FLX), de son nom commercial Prozac^{MD} (voir figure 1.1), est un antidépresseur jouant sur l'inhibition sélective de la recapture de sérotonine (Mandrioli *et al.*, 2006). En fait, la fluoxétine, lorsqu'elle atteint le système nerveux central (SNC),

va se lier aux récepteurs 5-HT_{1A} causant la diminution de la recapture de la sérotonine par les récepteurs 5-HT (Hiemke et Hartter, 2000). Elle peut également être employée pour soigner la boulimie, l'anxiété, les attaques de panique et les troubles obsessionnels compulsifs (Mandrioli *et al.*, 2006; Ribeiro *et al.*, 2014). Typiquement, la fluoxétine est vendue sous sa forme de sel hydrochloré dans des comprimés contenant 20 mg d'un mélange racémique de FLX. La posologie normale pour ce type de médicament est d'un comprimé par jour (Mandrioli *et al.*, 2006). Il est intéressant de noter que les deux énantiomères de la FLX ont les mêmes effets sur le cerveau (Ribeiro *et al.*, 2014).

Lors de la consommation de fluoxétine, par voie orale généralement, ce médicament suivra le processus naturel d'absorption, distribution, métabolisme et excrétion du corps. Lors de l'étape du métabolisme (principalement par le foie et les enzymes du cytochrome P450), la fluoxétine subira des modifications pour la rendre plus polaire et donc plus facile à excréter. Ces modifications engendreront surtout la production de norfluoxétine (N-déméthylation) et de p-trifluorométhylphénol (O-désalkylation oxydative) (Mandrioli *et al.*, 2006). Tant la FLX que ses métabolites ont des temps de demi-vie assez longs de quelques jours (1 à 3 jours dans le cas de la fluoxétine) (Mandrioli *et al.*, 2006). Lors de l'excrétion, moins de 10 % de la fluoxétine native est retrouvée dans l'urine, le reste étant sous la forme de ses deux métabolites présentés (Hiemke et Hartter, 2000).

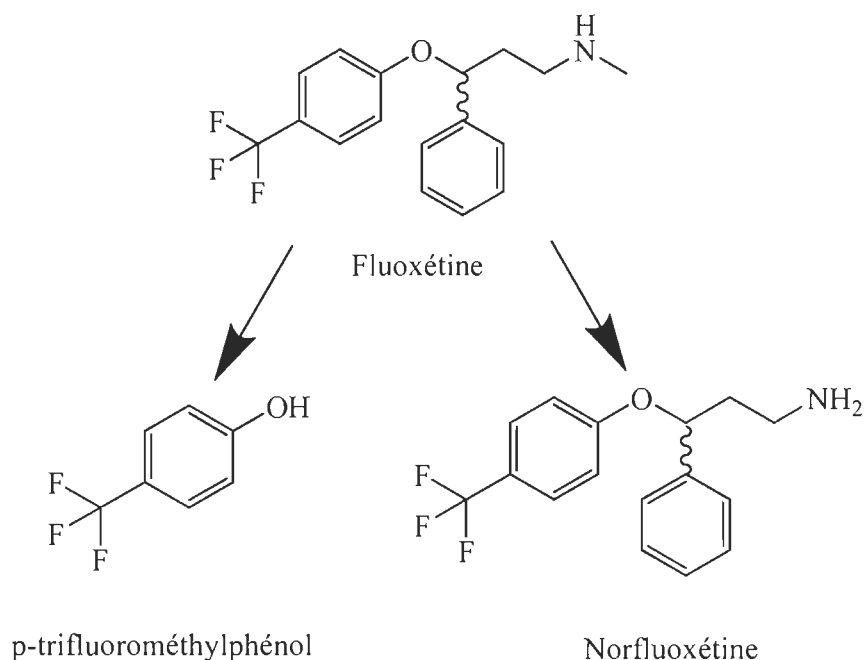


Figure 1.1 : Structure chimique de la fluoxétine et ses principaux métabolites (Mandrioli *et al.*, 2006)

Lors de leur entrée dans l'environnement, la FLX et ses métabolites ont divers effets néfastes principalement sur la faune aquatique en causant des bouleversements comportementaux. Il est reconnu qu'une concentration aussi faible que 1 µg/L peut avoir des effets tels que l'augmentation de l'agressivité, une réponse réduite à un agresseur ou une difficulté à se nourrir (Weinberger et Klaper, 2014). En plus, il est intéressant de noter que le principal métabolite de la FLX, la norfluoxétine, cause des effets tout aussi graves sur les organismes aquatiques, voire plus graves. La norfluoxétine a aussi l'inconvénient d'avoir une toxicité variant en fonction de ses énantiomères (la forme S étant la plus toxique) (Andres-Costa *et al.*, 2017).

D'un point de vue plus chimique, la fluoxétine porte aussi le nom IUPAC (3RS)-N-méthyle-3-phényle-3-(4-(trifluorométhyle)phénoxy)propan-1-amine (Mandrioli *et al.*,

2006). La FLX a un pKa de 9,5 à 25 °C et est donc ionisée à pH neutre causant une bonne solubilité de ce médicament dans l'eau (solubilité dans l'eau de 50 g/L) (Cai *et al.*, 2018; Jaria *et al.*, 2015). Il s'agit également d'une molécule ayant une bonne polarité étant donné son absence de plan de symétrie et la présence d'un éther, d'une amine et de trois fluors (Román *et al.*, 2012). Ce médicament a été choisi comme contaminant modèle à cause de son utilisation répandue au Canada et dans le monde, mais également à cause de ses fonctionnalités chimiques augmentant ses chances d'être adsorbées. Notamment, des ponts H (liaisons faibles avec l'azote, l'oxygène ou les fluors de la molécule), des interactions par empilements π (empilement des liaisons π des aromatiques de la molécule avec les liaisons doubles de molécules adsorbantes) ou des interactions électrostatiques entre une FLX chargée positivement et un adsorbant chargé négativement par exemple (Román *et al.*, 2012).

1.2.3 Venlafaxine

La venlafaxine (VEN), de nom IUPAC 1-(2-[diméthylamino]-1-[4-méthoxyphényl]éthyle)cyclohexan-1-ol, est un médicament sous ordonnance vendu sous le nom d'Effexor^{MD} (Dubey *et al.*, 2013). Tout comme pour la fluoxétine, la venlafaxine est un antidépresseur inhibant sélectivement la recapture de sérotonine et de norépinéphrine. Ce dernier fait son action en bloquant les transporteurs de sérotonine et de norépinéphrine causant une augmentation de ces neurotransmetteurs dans les espaces synaptiques (Dubey *et al.*, 2013). Typiquement, elle est employée pour le traitement de troubles psychologiques tels que la dépression, l'anxiété ou les crises de panique (Pfizer Canada inc., 2018). Les doses quotidiennes en comprimés pour ce médicament peuvent varier entre 37,5 à 150 mg (Pfizer Canada inc., 2018). Les comprimés vendus contiennent généralement un mélange racémique de la VEN.

Suite à l'ingestion et l'absorption du médicament, la VEN sera métabolisée par les enzymes du foie pour principalement former trois métabolites soit O-

desméthylvenlafaxine (majoritairement), N-desméthylvenlafaxine et la N,O-desméthylvenlafaxine (voir figure 1.2) (Dubey *et al.*, 2013). De ces trois métabolites, le premier est le plus réactif et possède des effets similaires à la VEN. Les temps de demi-vie de la VEN et son métabolite majoritaire sont respectivement de 4 et 10 heures (Holliday et Benfield, 1995). L'excrétion de la VEN et ses métabolites se fait par les reins qui éliminent les molécules exogènes via l'urine. Typiquement, environ 5 % de la VEN initiale est retrouvée dans l'urine, le reste étant représenté par ses métabolites (Holliday et Benfield, 1995).

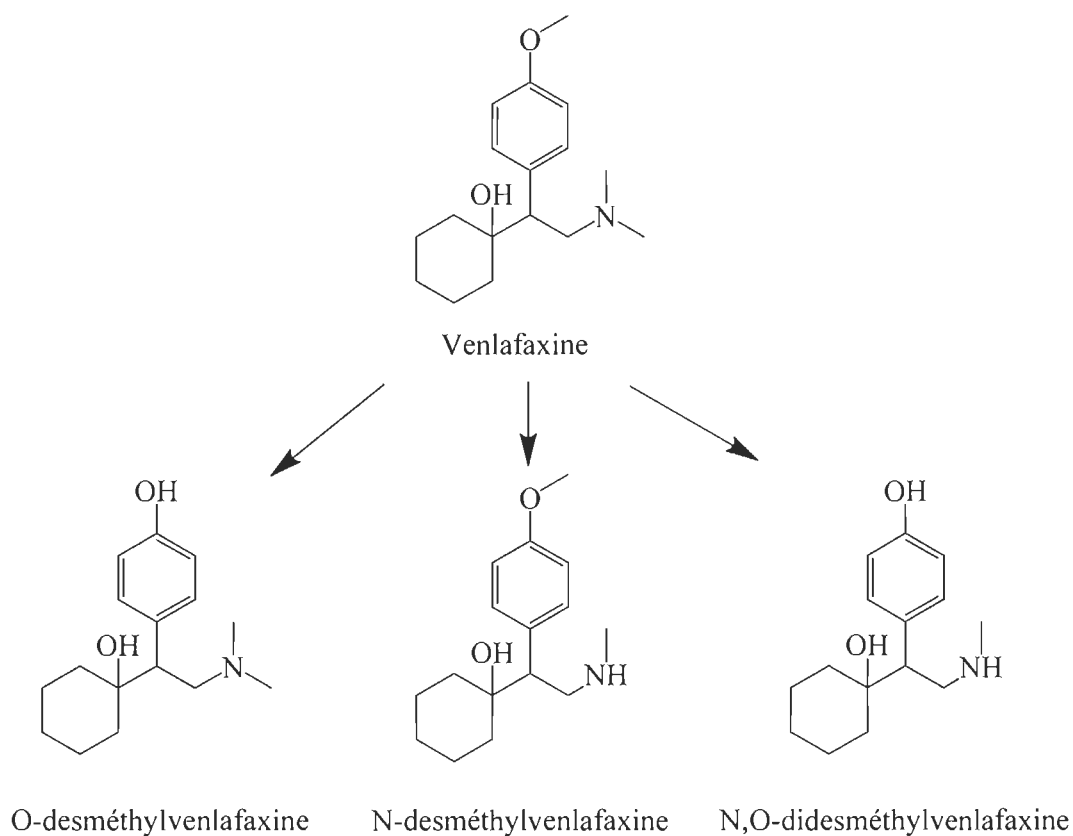


Figure 1.2 : Structure chimique de la venlafaxine et ses métabolites principaux (Dubey *et al.*, 2013)

La VEN est retrouvée dans l'environnement dans des concentrations de l'ordre de 196 ng/L (Lajeunesse *et al.*, 2012). Cette valeur s'explique bien par la solubilité de 572 g/L de la VEN (Calisto *et al.*, 2015). Cette dernière provoque chez la faune aquatique des dysfonctionnements hormonaux et comportementaux tels qu'un trouble du développement neuronal ou une difficulté à se camoufler (Bidel *et al.*, 2016). Cette molécule offre un potentiel d'adsorption intéressant compte tenu de son pKa de 8,9 (permettant d'éventuelles liaisons ioniques), de ses deux noyaux aromatiques (empilements π), ses 3 groupements accepteurs de ponts hydrogènes et sa bonne polarité (Calisto *et al.*, 2015). Le but de l'expérimentation avec la VEN est de vérifier la capacité d'adsorption d'un autre pharmaceutique alcalin de façon simultanée ou séparément et ainsi observer l'affinité et/ou compétitivité pour l'adsorbant.

1.2.4 Carbamazépine

La carbamazépine (CAR), de nom IUPAC 5-carbamoyl-5H-dibenzo(b,f)azépine, est un médicament vendu sous le même nom par la compagnie Sandoz^{MD} (Marino *et al.*, 2012). Il est utilisé comme antiépileptique vendu sous ordonnance dans les pharmacies. Il a également le potentiel de soigner d'autres maladies telles que les troubles bipolaires et la névralgie trigéminal (Marino *et al.*, 2012). La posologie habituelle pour la CAR est d'au moins 2 comprimés par jour (Bertilsson, 1978). Ingérée par voie orale uniquement, elle passe donc par l'ensemble du système digestif avant d'être absorbée. Son métabolite principal, ayant des effets similaires à la molécule parent, est la 10,11-époxy-carbamazépine (obtenue par oxydation de l'alcène de son cycloalcane) (voir figure 1.3) (Lajeunesse *et al.*, 2013). Sa transformation s'exécute principalement par les cytochromes du foie P3A4 et P3A5 (Marino *et al.*, 2012). Toutefois, moins de 5 % de ce qui est retrouvé dans l'urine est sous la forme initiale (Bertilsson, 1978). La demi-vie de la carbamazépine se situe entre 12 et 29 heures pour un adulte moyen après de multiples doses (Bertilsson, 1978; Marino *et al.*, 2012). Il est intéressant de noter que

ce médicament est reconnu pour interagir avec d'autres molécules pharmaceutiques (Marino *et al.*, 2012).

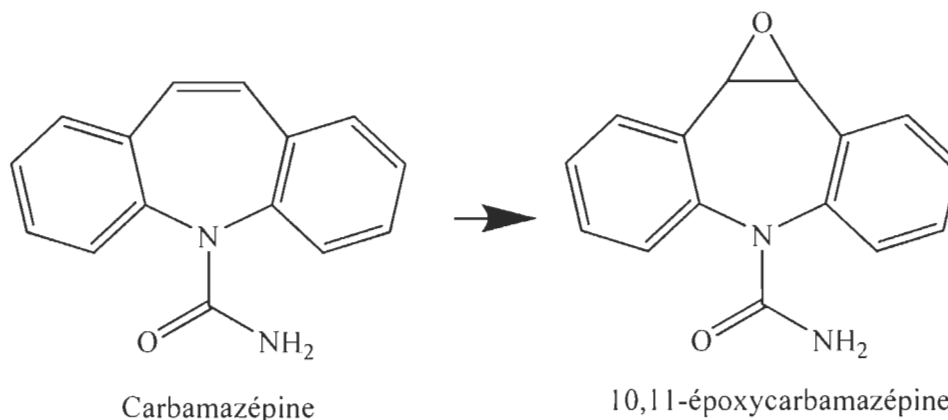


Figure 1.3 : Structure chimique de la carbamazépine et son principal métabolite (Bertilsson, 1978; Capodaglio *et al.*, 2018; Kosjek et Heath, 2008)

La carbamazépine est typiquement retrouvée dans les cours d'eau dans des concentrations de l'ordre de 187 ng/L (Gavrilescu *et al.*, 2015). Sa présence dans l'eau déclenche des bouleversements au sein des animaux aquatiques tels que des réponses enzymatiques réduites chez certaines espèces (Stancova *et al.*, 2017). Par sa neutralité (pKa de 13,9) et sa valeur de solubilité dans l'eau (18 mg/L), la CAR n'est pas très soluble en milieu aqueux (Cai *et al.*, 2018; Calisto *et al.*, 2015). Cette molécule stable se veut toutefois intéressante pour l'adsorption puisqu'elle est plus neutre que les deux précédentes molécules, mais comporte tout de même des cycles aromatiques et des azotes et oxygènes pour former des empilements π et des ponts H. Sa neutralité aura principalement un impact sur la possibilité de former des interactions électrostatiques.

1.2.5 Ibuprofène

L'ibuprofène (IBU), de nom IUPAC acide (RS)-2-(4-[2-méthylpropyl] phényl) propanoïque, est un anti-inflammatoire non stéroïdien vendu sans ordonnance dans les pharmacies sous le nom de Motrin^{MD} ou Advil^{MD}. Il est employé pour traiter la fièvre, les douleurs musculaires, diverses formes d'arthrite et la dysménorrhée (Davies, 1998; Jamali et Brocks, 2015). L'IBU est vendue en comprimés contenant un mélange racémique de la molécule. La posologie habituelle est d'au plus 1,8 g par jour divisé en plusieurs doses pour un adulte moyen (Jamali et Brocks, 2015). Il est à noter que l'énantiomère S est plus réactif que le R et qu'une inversion de l'énantiomère R en S est souvent observé après une ingestion orale (Rainsford, 2015). Elle provoque son effet en inhibant la production de prostaglandine, l'hydrolyse de l'anandamine et l'activité des globules blancs causant l'inflammation (Rainsford, 2015).

Lors de l'étape de distribution, l'IBU va hautement se lier aux protéines plasmatiques causant un faible taux de distribution dans les tissus. Le principal mécanisme de transformation de l'IBU est l'oxydation formant les acides 2-[4-(2-carboxypropyl) phényl] propanoïque et 2-[4-(2-hydroxy-2-méthylpropyl) phényl] propanoïque (voir figure 1.4) (Rainsford, 2015).

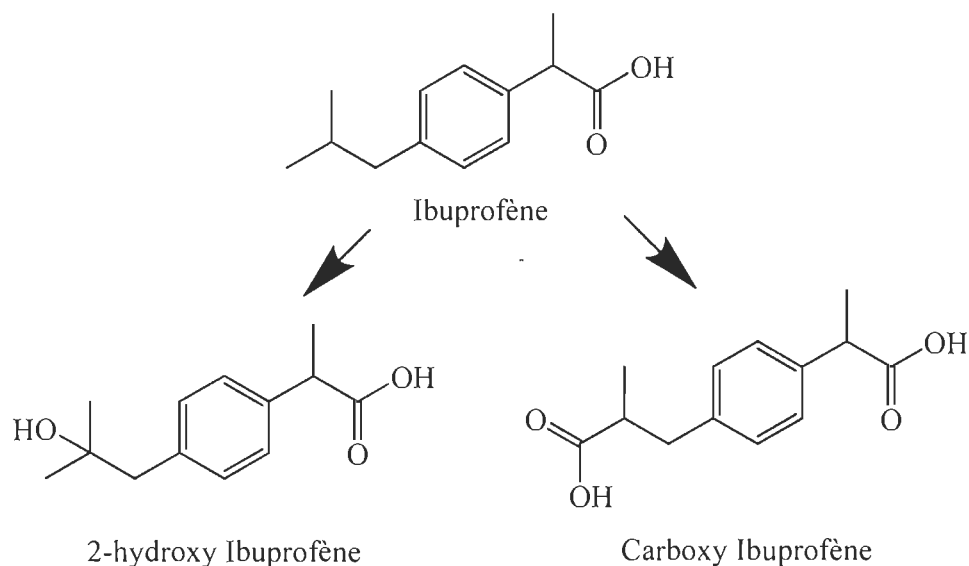


Figure 1.4 : Structure chimique de l'ibuprofène et ses principaux métabolites (Rainsford, 2015)

Ses métabolites vont ensuite se lier à l'acide glucuronique. Ces deux métabolites vont composer près de 70 % de ce qui est retrouvé dans l'urine en plus des 10 à 13 % provenant de l'IBU conjuguée à l'acide glucuronique (Jamali et Brocks, 2015). Seulement une quantité négligeable de l'IBU native est retrouvée dans l'urine. Le temps de demi-vie pour l'IBU et ses métabolites est d'environ 2 heures (Jamali et Brocks, 2015).

Lors de son entrée dans les milieux aquatiques, l'IBU aura des effets tels que l'inhibition de la croissance d'algues ou encore l'augmentation de maladies chez la faune marine (Carvalho *et al.*, 2013; Rubasinghege *et al.*, 2018; Stancova *et al.*, 2017). Typiquement, des concentrations de l'ordre de 3,48 µg/L sont retrouvées dans les effluents municipaux (Gavrilescu *et al.*, 2015). Avec son pKa de 4,9, l'IBU est donc ionisée à pH neutre favorisant sa solubilité dans l'eau (solubilité faible de 21 mg/L) (Cai *et al.*, 2018; Gil *et al.*, 2018). Sa bonne polarité facilite également sa solubilisation.

L'IBU, contrairement aux précédentes molécules, est acide et donc anionique. Ainsi, les tests effectués sur ce médicament visent à tester la possibilité de l'adsorber malgré la grande différence avec les autres contaminants. En dépit de son caractère acide, des forces intermoléculaires sont envisageables telles que des interactions par empilements π , des ponts H, des forces de Van der Waals et des interactions électrostatiques avec un adsorbant cationique.

1.3 Traitement des eaux usées

Cette section vise à montrer les différentes techniques existantes et couramment utilisées par les municipalités pour épurer, clarifier et désinfecter leurs eaux usées avant leur rejet dans la nature. Comme vu précédemment, beaucoup de contaminants sont ajoutés à l'eau après sa consommation par les industries ou les particuliers. Bien entendu, les traitements qui seront présentés peuvent varier en fonction de l'emplacement de la station d'épuration, la population de la ville, la présence d'industries particulières, la taille de la ville et le budget alloué par celle-ci (Dhote *et al.*, 2012). Les principaux traitements effectués peuvent être séparés en trois catégories soit les traitements primaires, secondaires et tertiaires. De façon générale, des prétraitements sont également utilisés servant à la filtration grossière des matières insolubles (Stefanakis, A. *et al.*, 2014). Les traitements des eaux usées se distinguent principalement de ceux pour les eaux potables à cause des critères plus stricts de ces derniers. Pour chaque catégorie, leur efficacité à retirer les PPCPs sera évaluée.

1.3.1 Traitements primaires

Les procédés primaires sont des techniques d'enlèvement de la matière solide exploitant leurs propriétés physico-chimiques. Ils comprennent la floculation, la coagulation et la sédimentation (Oulton *et al.*, 2010). De manière générale, ces trois techniques visent à faciliter la récupération de la matière solide, soit les sables et les

boues, par filtration et sédimentation. À cette étape, il est généralement accepté que l'élimination des PPCPs est négligeable et est d'ailleurs très peu étudiée (Oulton *et al.*, 2010). Cette idée vient du fait que ces traitements visent à retirer la matière solide et que bon nombre des PPCPs sont solubles dans l'eau (Román *et al.*, 2012). Suivant cette idée, seuls les produits hautement hydrophobes tels que le musc entrant dans la préparation des parfums ou ceux sorbés à la surface de particules pourraient être retirés (Oulton *et al.*, 2010).

1.3.2 Traitements secondaires

Les traitements secondaires, quant à eux, regroupent les procédés biologiques ayant pour but la dégradation de la matière organique et la diminution de la demande biochimique en oxygène (Oulton *et al.*, 2010). Ces techniques emploient des boues actives, des bioréacteurs membranaires et des lits bactériens pour épurer les eaux. De ces trois techniques, les boues actives sont les plus exploitées. Ce procédé utilise la dégradation des molécules organiques par les bactéries puis l'adsorption des produits de dégradation par les boues. Des contaminants peuvent également directement s'adsorber sur les boues s'ils ont de l'affinité (Schwarzenbach *et al.*, 2010). Ces techniques comportent deux principaux désavantages. Le premier désavantage réside dans la formation de produits de dégradation. Si l'identité et la toxicité des produits de dégradation sont inconnues, le danger pour l'environnement persiste. Le deuxième est l'efficacité très variable des traitements biologiques pour les PPCPs. En fait, selon une étude compilant plusieurs données de sources publiées, seulement 25 % des cas montrent une efficacité dépassant les 90 % soit le minimum exigé par les standards américains en termes de réduction de demande biochimique en oxygène (Oulton *et al.*, 2010). Cela implique que, sans traitements supplémentaires, les eaux contaminées par des PPCPs ne respectent pas les standards américains dans la majorité des cas. De plus, le seuil de toxicité des 10 % restants demeure inconnu.

1.3.3 Traitements tertiaires

Une multitude de techniques peuvent être incluses dans les traitements tertiaires. Ce qui les regroupe, c'est le caractère avancé de ces techniques et leur utilisation moins répandue que les traitements primaires et secondaires (traditionnels). Les restrictions associées à ces méthodes sont généralement dues aux coûts opérationnels ou matériels (Cai *et al.*, 2018).

La méthode engendrant le plus d'intérêt pour le traitement des PPCPs est l'oxydation des molécules organiques en molécules moins actives à l'aide d'oxydants forts principalement par le chlore, l'ozone (O_3) et les groupements hydroxyles radicalaires ($\cdot OH$) (Cai *et al.*, 2018; Oulton *et al.*, 2010). Le chlore, bien qu'assez répandu, est un oxydant offrant des désavantages évidents quant à la toxicité de ses produits de dégradation. En effet, l'utilisation de chlore engendre la formation de molécules chlorées toxiques (Stefanakis, A. I. et Becker, 2016). Pour pallier ce problème, la chloration est généralement remplacée par l'ozonation. L'ozone est un oxydant fort spécifique qui va cibler les liaisons π , les amines et les sulfates. Il s'agit d'un oxydant électrophile qui va donc s'attaquer aux groupements riches en électrons (Lajeunesse *et al.*, 2013; Oulton *et al.*, 2010). Les radicaux libres quant à eux sont formés par réaction entre l'ozone et l'eau. À l'opposé de l'ozone, ce type d'oxydant est non-spécifique, oxydant donc une plus grande gamme de PPCPs. Bien que leur efficacité soit supérieure au chlore, la toxicité de leurs produits de dégradation reste encore incertaine (Yin *et al.*, 2017). Le coût de l'utilisation de l'ozone est également élevé à cause de sa dégradation rapide par des constituants naturels de l'eau (composés azotés par exemple) (Oulton *et al.*, 2010).

Lors des processus de désinfection aux rayons UV, il a été remarqué que certains PPCPs pouvaient être dégradés par photocatalyse. Ainsi, en plus de l'élimination de bactéries, cette technique permet la dégradation des PPCPs capables de capter la

lumière. Cette méthode n'est toutefois que très peu utilisée pour le traitement des PPCPs à cause du coût associé aux UV, de la spécificité de la photocatalyse et l'efficacité plus faible (moins de 20 %) (Oulton *et al.*, 2010).

Les procédés d'oxydation avancés, tout comme l'oxydation classique, visent à dégrader la matière organique par oxydation. La différence repose toutefois dans la production de radicaux principalement en combinaison avec du peroxyde ou des UV (Cai *et al.*, 2018). Bien que le but de cette technique soit d'augmenter le taux d'oxydation et donc améliorer la dégradation des PPCPs, les bienfaits de cette technique restent critiqués étant donné une augmentation de l'efficacité qui n'est pas toujours significative (Oulton *et al.*, 2010). De plus, le problème des produits de dégradation dangereux persiste (Alves *et al.*, 2018).

Des techniques de filtration avancées sont également possibles pour l'épuration des eaux. Elles comprennent l'ultrafiltration, la nanofiltration, la microfiltration et l'osmose inverse. Pour réussir à retirer les contaminants, ces méthodes se basent sur un principe d'exclusion de tailles en fonction de la taille de leurs pores ou sur la répulsion électrostatique (Andrews, 2015). De façon générale, ces filtres sont employés en série pour « tamiser » les micropolluants. Parmi ces techniques, seules la nanofiltration et l'osmose inverse peuvent permettre de retirer des contaminants pharmaceutiques sans intervention de répulsion électrostatique. D'ailleurs, les molécules généralement exclues par leur taille sont principalement les hormones qui sont plus grosses que bon nombre de molécules pharmaceutiques (Andrews, 2015). Toutefois, la réduction de la taille des pores augmente les risques de colmatage et augmente la perte de charge nécessaire (Oulton *et al.*, 2010). Les méthodes de filtration peuvent également être associées à une méthode de rétention telle que l'adsorption qui sera présentée prochainement. Lors de leur association, des rendements très élevés peuvent être obtenus pour la rétention de PPCPs (Oulton *et al.*, 2010).

Finalement, il reste les procédés basés sur l'adsorption. Ces procédés misent sur l'affinité qu'un matériau possède pour les contaminants et sur les forces intermoléculaires entre les deux. L'adsorbant le plus répandu est le charbon activé sous ses diverses formes (poudre, grains, structure nanométrique, etc.) (Cai *et al.*, 2018). Cet adsorbant se démarque des autres par sa surface de contact énorme due à sa grande porosité (Gil *et al.*, 2018). Bien que très exploitée pour l'eau potable, son utilisation pour les eaux usées est plus limitée à cause de la compétition pour les sites et le manque de spécificité du charbon activé (Cai *et al.*, 2018; Oulton *et al.*, 2010). De plus, selon certaines sources, le charbon activé a une efficacité limitée pour certains résidus pharmaceutiques, impose un coût opérationnel élevé, nécessite un équipement spécifique et a de la difficulté à être réutilisé (Oulton *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2017).

Le projet actuel vise à exploiter un mélange entre la filtration avancée (un matériau avec des pores de petite taille) et l'adsorption sur un matériau adsorbant qui vous sera présenté.

1.4 Électrofilage

Bien que l'adsorption soit une solution intéressante pour remédier au problème des produits pharmaceutiques, il reste qu'il faut un matériau avec une surface spécifique élevée pour espérer atteindre le niveau du charbon activé. Un des moyens est de réduire la taille du matériau au niveau nanométrique pour maximiser la surface. Toutefois, il peut s'avérer difficile d'obtenir de telles fibres sans passer par l'électrofilage. En fait, l'électrofilage est une des seules techniques capables de produire des nanofibres à base de polymères (Kaur *et al.*, 2014). Le matériau ainsi créé par cette technique sera composé de nanofibres ayant des propriétés adsorbantes. Les nanofibres déposées aléatoirement formeront ensemble une membrane poreuse tridimensionnelle de très grande surface de contact.

Les débuts de l'électrofilage passent toutefois par une autre technique appelée l'électronébulisation ou « electrospray ». Les deux techniques utilisant les mêmes principes, l'électrofilage naît lorsque des chercheurs, dans les années 30, tentent de nébuliser un polymère (Greiner et Wendorff, 2007). Même si elle existe depuis près de 100 ans, c'est beaucoup plus tard que de nombreuses applications se sont développées à partir de cette technique. De nos jours, on retrouve des nanofibres électrofilées dans des domaines aussi variés que la médecine (pansements, peaux artificielles, relargage de médicaments, etc.), l'ingénierie, la filtration (de l'eau et de l'air), l'électronique (semi-conducteurs), etc. (Balamurugan *et al.*, 2011; Greiner et Wendorff, 2007; Schiffman et Schauer, 2008).

Les prochaines sections présenteront le principe derrière cette technique, ses composants et ses paramètres.

1.4.1 Principe théorique derrière l'électrofilage

L'électrofilage exploite l'étirement de polymères en solution lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique puissant (Schreiber *et al.*, 2012). Plus précisément, une goutte de polymère liquide (ou dissous en solution) possède une certaine tension de surface principalement due à ses forces de cohésion. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée à cette goutte, il se produit un combat entre la tension de surface et la tension électrique (Aslanzadeh *et al.*, 2016; Nasreen *et al.*, 2013). Dans ce combat, la tension électrique cherche à se stabiliser en se reliant à la contre-électrode et la tension de surface cherche à diminuer la surface de contact avec l'air. C'est uniquement lorsque la tension électrique devient suffisante que la goutte sera déformée et formera un cône de Taylor (voir figure 1.5) (Aslanzadeh *et al.*, 2016). Il faut toutefois prendre en considération que la viscosité aura un impact important sur la formation de nanofibres ou de gouttelettes (Nezarati *et al.*, 2013). Son impact sera discuté en de plus amples détails plus tard. Une fois la goutte étirée, le jet aura une courte période de stabilité puis

une période d'instabilité (instabilité de Rayleigh) où le jet suivra une trajectoire en forme de spirale causant un dépôt aléatoire de fibres sur la contre-électrode (voir figure 1.6) (Nezarati *et al.*, 2013). En s'étirant, le solvant du polymère va s'évaporer et laisser place à la formation de fibres solides de taille nanométrique (FangYangYuan, *et al.*, 2017).

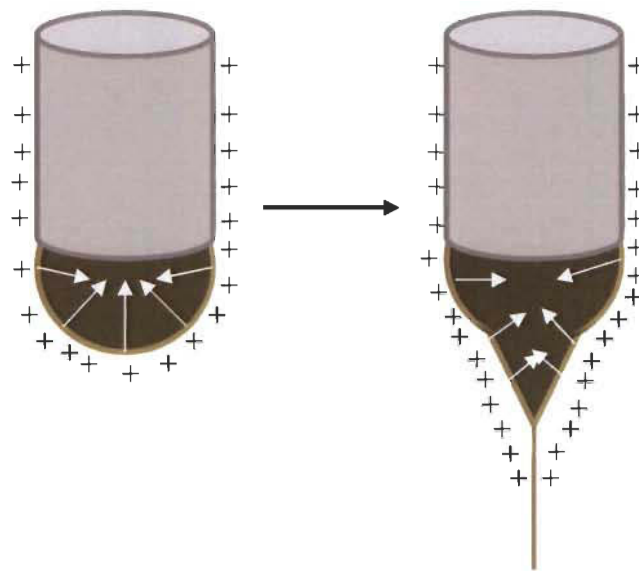


Figure 1.5 : Représentation des forces impliquées dans la formation d'un cône de Taylor (Haider *et al.*, 2018)



Figure 1.6 : Image du stade initial de l'électrofilage montrant l'instabilité de Rayleigh

1.4.2 Composants et paramètres d'électrofilage

Une multitude de variantes d'un montage d'électrofilage sont possibles. Malgré cela, tous les montages ont en commun trois composants soit (Haider *et al.*, 2018) :

1. Un récipient muni d'une pointe conductrice (souvent une aiguille) contenant la solution d'électrofilage relié à l'électrode positive ;
2. Un collecteur accueillant les nanofibres et stabilisant leurs charges ;
3. Une source d'alimentation procurant la différence de potentiel nécessaire.

Le montage qui sera utilisé comporte en plus un pousse-seringue permettant d'avoir un débit constant de solution (voir figure 1.7).

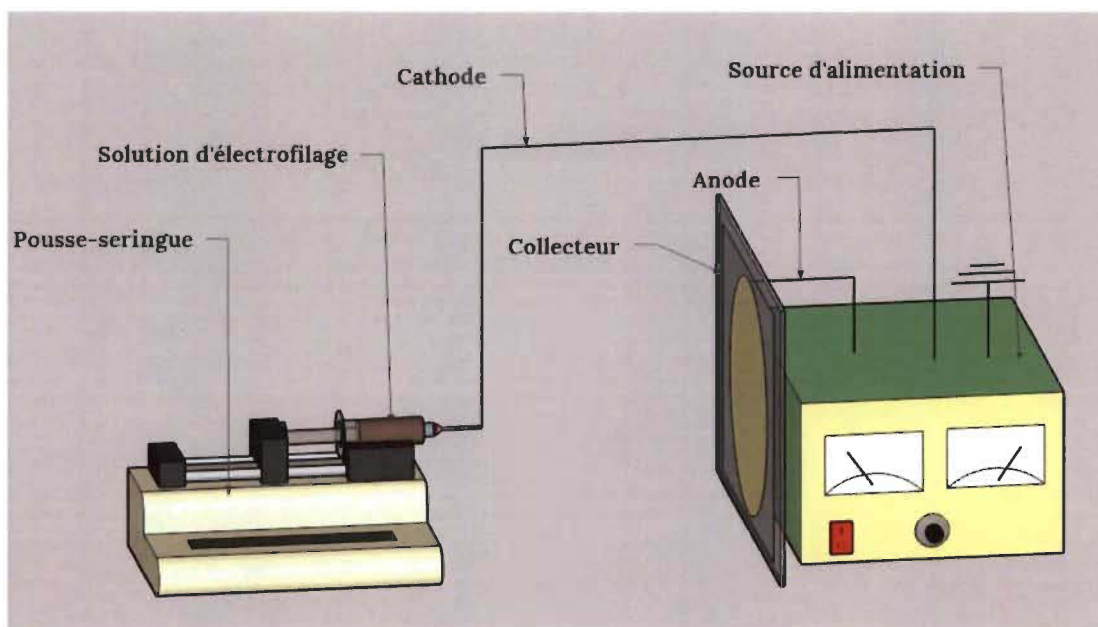


Figure 1.7 : Schéma du montage d'électrofilage utilisé

Très peu de composants sont nécessaires pour procéder à l'électrofilage. Toutefois, il est essentiel de contrôler un grand nombre de paramètres afin de réussir à électrofiler avec succès. Ces paramètres peuvent être divisés en trois catégories soit les paramètres associés à la solution d'électrofilage, les paramètres associés au montage d'électrofilage et les paramètres associés à l'environnement d'électrofilage.

Une solution d'électrofilage typique est composée d'un ou plusieurs polymères et d'un solvant permettant de tout dissoudre. Le premier paramètre ici est donc le contrôle du type de polymère et de solvant utilisé. Ce choix doit tenir compte du poids moléculaire des polymères et de la volatilité du solvant ayant respectivement un impact direct sur les défauts des fibres et le séchage de ces dernières (Nezarati *et al.*, 2013). Bien entendu, le choix des polymères aura également un impact sur le comportement de l'électrofilage. En fait, certains polymères ne peuvent être électrofilés et nécessitent l'ajout d'un copolymère (Schiffman et Schauer, 2008). Ce copolymère ayant la

capacité d'être électrofilé servira de structure dans laquelle le biopolymère sera mélangé. En plus de permettre l'électrofilage, ce copolymère facilitera également le contrôle des paramètres de la solution. Une fois cela choisi, les proportions doivent être déterminées en ajustant les concentrations du ou des polymères et du solvant au besoin. Typiquement, l'augmentation de la concentration en polymères augmentera la taille des fibres et réduira la présence de défauts (Nezarati *et al.*, 2013). La concentration du solvant affectera également sa volatilité et son évaporation (Ago *et al.*, 2012). Si plusieurs polymères sont présents, le ratio des polymères sera à contrôler également. Ensuite, en jouant sur les paramètres mentionnés plus tôt, il est possible de contrôler la viscosité et la conductivité de la solution. Ces derniers affectent la capacité à former des fibres, leurs tailles et la quantité de défauts (Nezarati *et al.*, 2013). Dans le cas où il serait trop difficile de les contrôler seulement avec la concentration des polymères, il est également possible d'ajouter des sels ou des surfactants. La méthode de préparation peut avoir un impact sur l'électrofilage. Par exemple, un polymère mal dissous ou une répartition est inégale causera un électrofilage variable et une possible interruption de la production. Encore, le temps de repos après l'agitation est souvent considéré comme crucial (Haider *et al.*, 2018).

Ensuite, les paramètres associés au montage. Une des premières choses à considérer est l'orientation du montage d'électrofilage. Bien que l'électrofilage soit de façon générale dirigée vers le collecteur, il est possible de placer le montage à la verticale ou à l'horizontale sans difficulté. Même, électrofiler vers le bas permettra d'utiliser la gravité au lieu d'un pousse-seringue (Supaphol et Chuangchote, 2008). Le type et la forme du collecteur sont à déterminer par la suite. Ce paramètre affectera la capacité à électrofiler (principalement en fonction de sa conductivité), sa capacité à être réutilisée et la facilité avec laquelle il est possible de récolter les nanofibres. Le collecteur le plus simple reste une feuille d'aluminium puisqu'elle conduit bien l'électricité et est peu onéreuse. Pour plus de durabilité, une plaque métallique est également utilisée (Alfaro

De Prá *et al.*, 2017; Haider *et al.*, 2018). La distance à laquelle se situe le collecteur de l'électrode positive (l'aiguille généralement) doit être contrôlée. Une plus grande distance permettra d'étirer les fibres plus longtemps et d'avoir des fibres plus minces. Toutefois, une distance trop grande causera le bris du filament en cours d'électrofilage (Chang *et al.*, 2016; Haider *et al.*, 2018). Le contrôle du débit est la prochaine étape. Le débit, ayant un impact direct sur la quantité de solutions à électrofiler à un moment précis, doit être de préférence fixe tout au long de l'électrofilage pour éviter les défauts dans les fibres et les fluctuations dans la formation des fibres. C'est pour cette raison qu'un pousse-seringue est régulièrement utilisé. Si le débit est trop élevé, il y aura projection de gouttelettes au lieu d'électrofilage. Si le débit est trop faible, la goutte sera consommée avant l'apparition d'une deuxième goutte ce qui provoquera l'interruption du jet d'électrofilage. Le débit affectera également le temps nécessaire pour avoir la masse désirée de fibres. Typiquement, l'augmentation du débit engendrera une augmentation du nombre de défauts (Camire *et al.*, 2018; Nezarati *et al.*, 2013). Le diamètre de l'aiguille utilisé aura un impact similaire au débit en faisant varier la taille de la goutte et donc la quantité de solutions à électrofiler pour éviter d'avoir des gouttelettes (Chang *et al.*, 2016). Finalement, la différence de potentiel appliqué entre la seringue d'alimentation du polymère et le collecteur de nanofibres devra être ajustée en fonction des paramètres précédents. Pour qu'il y ait formation de fibres, il faut d'abord avoir un voltage suffisant (un voltage minimum de 5 kV habituellement) (Chang *et al.*, 2016). Après, selon la distance, la viscosité et le débit, la différence de potentiel entre la borne positive et la borne négative doit être ajustée pour obtenir un jet constant, l'augmentation du voltage causant l'augmentation du nombre de défauts et une diminution du diamètre des fibres (Chang *et al.*, 2016; Haider *et al.*, 2018; Nezarati *et al.*, 2013). À cette étape, le jet peut avoir plusieurs comportements indésirables tels qu'un jet oscillant ou un jet double (Leach *et al.*, 2011). Le cas échéant, un ajustement des paramètres est nécessaire.

Finalement, les paramètres environnementaux font partie des paramètres les plus difficiles à contrôler sans l'utilisation d'un milieu fermé tel qu'une enceinte. La température est la première condition à contrôler. Cette dernière a un impact sur la viscosité et l'évaporation de la solution d'électrofilage lors de la formation des fibres (Abd Razak *et al.*, 2015). Vient ensuite l'humidité du milieu qui a également un effet sur l'électrofilage. Un taux d'humidité plus élevé nuira à l'évaporation du solvant et au séchage des fibres et diminuera la quantité de charges à la surface du collecteur (Nezarati *et al.*, 2013). Elle peut toutefois permettre de faciliter la récupération des fibres. En toute logique et d'une manière similaire aux deux conditions précédentes, la pression atmosphérique devrait avoir un impact sur l'évaporation du solvant (Schiffman et Schauer, 2008). L'électrofilage est également sujet aux perturbations causées par le champ électromagnétique environnant (Xie et Zeng, 2012). Étant donné qu'il s'agit d'un procédé se basant sur la différence de potentiel entre deux bornes, les appareils électriques à proximité, les lumières et les composants d'électrofilage peuvent faire varier le champ électrique généré ou causer l'attraction des fibres. Même, un objet trop près peut interrompre le champ et déformer le jet par sa statique. Ainsi, avoir un montage épuré et maintenir l'isolation des composants du montage est important (Yang *et al.*, 2008). De plus, l'aération peut affecter la formation de fibres. Sans aération, les vapeurs de solvants vont s'accumuler dans l'enceinte d'électrofilage et nuire à son évaporation si l'électrofilage s'effectue dans un milieu fermé. Une aération trop forte causera toutefois une déformation et/ou un bris du jet. De plus, une bonne aération permet d'éviter les risques associés à l'évaporation d'un solvant nocif (Lauricella *et al.*, 2016).

En contrôlant tous ces paramètres, le résultat final devrait permettre de récupérer un matériau composé de nanofibres déposées aléatoirement sur le collecteur. Ces nanofibres forment ensemble une mince structure tridimensionnelle poreuse et perméable offrant une grande surface de contact entre les fibres, le milieu (l'eau dans

le cas présent) et les substances dissoutes. L'augmentation de la surface de contact favorise, dans le cas d'un matériau adsorbant, le contact entre les nombreux sites actifs et les molécules à adsorber. Cette structure permet également d'éviter l'utilisation de fines particules plus difficiles à manipuler et récupérer. À ces propriétés pourront s'ajouter aussi celles du ou des polymères choisis. Ces concepts sont la pierre angulaire permettant de créer un matériau rivalisant tant avec les techniques de filtration que le charbon activé.

1.5 Lignine

La lignine est un biopolymère issu des plantes, composant avec la cellulose et les hémicelluloses les parois des cellules végétales (Naseem *et al.*, 2016). Étant donné le fait qu'elle compose de 10 à 30 % les plantes, elle est souvent considérée comme le deuxième polymère le plus abondant au monde et le polymère phénolique le plus abondant (Naseem *et al.*, 2016; Norgren et Edlund, 2014). Chez la plante, elle assure la rigidité et l'imperméabilité des parois cellulaires en plus d'une résistance aux bactéries (Naseem *et al.*, 2016).

La lignine est un polymère complexe à cause de sa structure hautement variable. Elle est composée principalement de trois monomères s'agencant selon de multiples mécanismes (Wertz *et al.*, 2015). Ses trois monolignols sont l'alcool p-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool synapylique (Figueiredo *et al.*, 2018). En se polymérisant, ces phénylpropanes forment les unités p-hydroxyphényles (H), guïacyles (G) et syringyles (S) (voir figure 1.8). Il est reconnu que la proportion des unités H, G et S change en fonction du type de plante. Par exemple, les gymnospermes possèdent surtout des unités G, tandis que les angiospermes possèdent une plus grande proportion de S et de H. Bien que sa structure exacte ne puisse être déterminée, plusieurs structures

sont tout de même proposées dans la littérature (voir figure 1.9) (FangYangWang, *et al.*, 2017; Figueiredo *et al.*, 2018; Sun *et al.*, 2017; Wertz *et al.*, 2015).

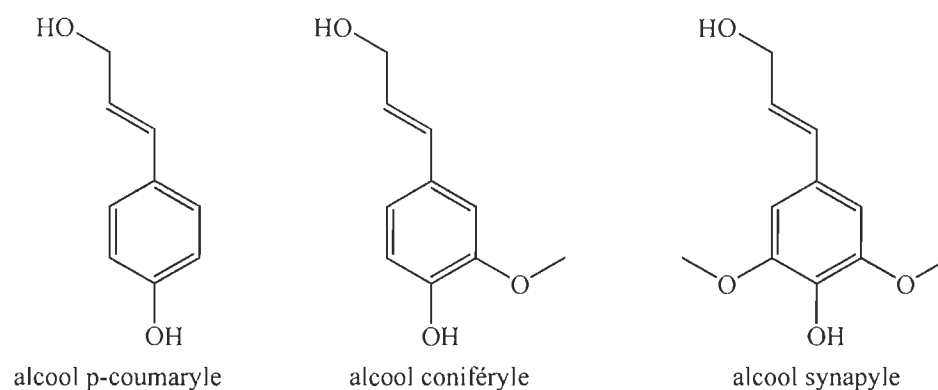


Figure 1.8 : Structure chimique des principaux monomères de lignine (Wertz *et al.*, 2015)

Il est également à noter que le mécanisme de polymérisation va également changer d'un type de plante à un autre principalement en fonction des monomères disponibles (Figueiredo *et al.*, 2018). La polymérisation de la lignine se produit à l'aide des enzymes peroxydases et laccases conduisant à la formation d'un phényle radicalaire. Le lien entre la liaison double de l'alcène d'un monomère et le phénol d'un second et le plus commun (FangYangWang, *et al.*, 2017; Wertz *et al.*, 2015). Des liaisons entre les alcènes sont également possibles (Figueiredo *et al.*, 2018).

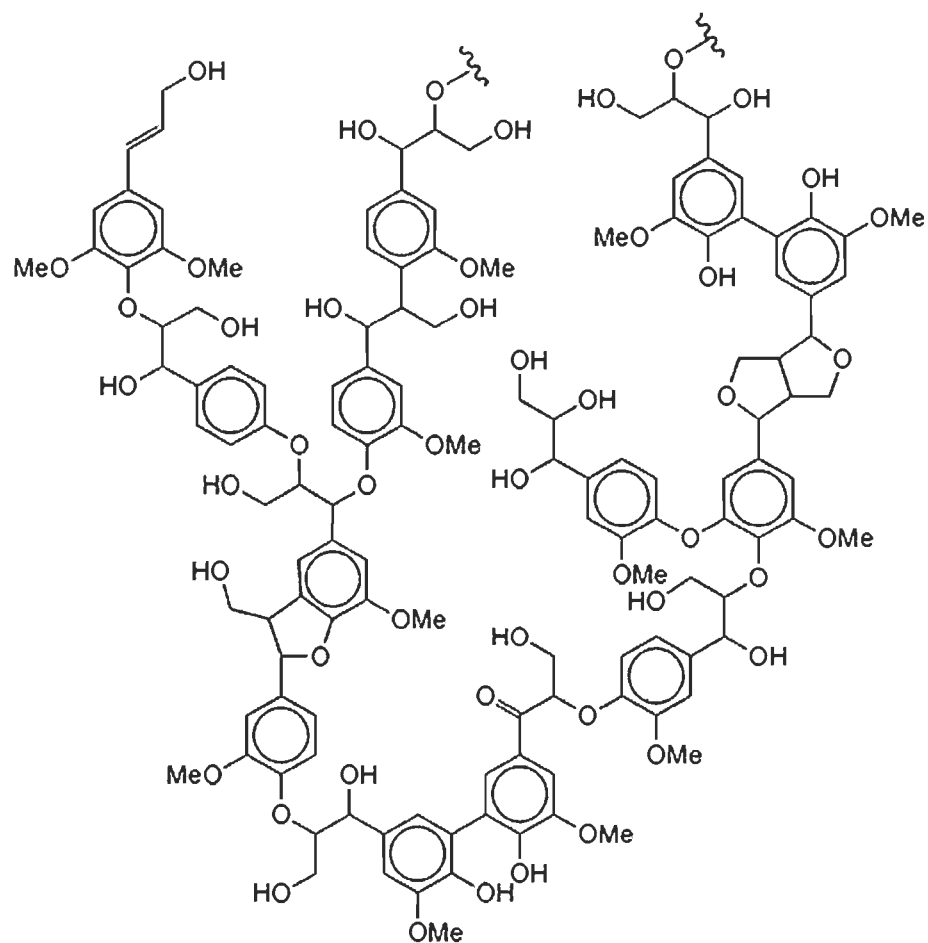


Figure 1.9 : Structure chimique proposée pour la lignine (American Chemical Society, 2012)

1.5.1 Extraction de la lignine

De nos jours, la principale source de lignine provient de l'industrie papetière qui l'extraie du bois pour conserver la cellulose. Il est estimé que plus de 100 millions de tonnes de lignines sont produites chaque année dans le monde (Norgren et Edlund, 2014). Malgré cela, la majorité de ce qui est extrait est brûlée pour générer l'énergie

nécessaire au bon fonctionnement des usines et la régénération des produits chimiques (Norgren et Edlund, 2014).

Ici seront exposées les principales techniques d'extraction de la lignine. Il est important de s'y pencher puisque la méthode d'extraction cause des changements dans la structure chimique de la lignine (Heitner *et al.*, 2010). Les principales méthodes d'extraction sont (Vishtal et Kraslawski, 2011) :

- Le procédé Kraft ;
- Le procédé bisulfite ;
- Le procédé soda ;
- Le procédé aux solvants organiques (Organosolv) ;

Le procédé Kraft est un des procédés les plus répandus, produisant environ 70 millions de tonnes de lignine annuellement (Duval et Lawoko, 2014). Ce procédé utilise le NaOH et le Na₂S pour solubiliser la lignine et les hémicelluloses. La liqueur obtenue est appelée liqueur noire. Dans les procédés traditionnels, cette liqueur est concentrée puis aspergée sur les parois d'un brûleur où la lignine est brûlée (Duval et Lawoko, 2014). La précipitation de la lignine peut toutefois se faire en ajoutant un acide à la liqueur (Duval et Lawoko, 2014). L'utilisation de Na₂S provoque l'ajout de soufre en faible quantité dans la lignine sous la forme de thiols (Duval et Lawoko, 2014).

Lors du procédé bisulfite, des groupements sulfates sont ajoutés à l'anneau aromatique de la lignine (sur les alcools). Cela a pour effet de briser les éthers formés lors de la polymérisation et rendre la lignine hautement soluble dans l'eau. Ce gain de solubilité permet de la séparer de la cellulose (FangYangWang, *et al.*, 2017). Ce procédé est initié par l'ajout de dioxyde de soufre et de bisulfite. Du calcium, du magnésium ou du sodium est ajouté comme contre ion. Le tout est chauffé entre 120 et 180 °C pour la

cuisson (Figueiredo *et al.*, 2018). En plus de son caractère anionique plus important, cette lignine possède un poids moléculaire plus élevé que la lignine kraft (Duval et Lawoko, 2014).

De manière similaire aux deux autres procédés, le procédé soda vise à solubiliser la lignine pour l'extraire. Avec cette méthode, du NaOH et de l'anthraquinone sont utilisés à des températures de 140 à 170 °C pour dissoudre la lignine sans affecter la cellulose et les hémicelluloses (FangYangWang, *et al.*, 2017). Ce procédé peut toutefois ajouter des groupements acides carboxyliques par oxydation des alcools aliphatiques, la rendant plus difficile à récupérer (Duval et Lawoko, 2014). Cette technique est principalement utilisée sur la biomasse autre que le bois pour obtenir la cellulose (Duval et Lawoko, 2014).

Finalement, le procédé Organosolv utilise des solvants organiques (éthanol, méthanol, acide acétique et acide formique) à des températures de 170 à 190 °C pour dissoudre la lignine et les hémicelluloses (FangYangWang, *et al.*, 2017). Contrairement aux autres méthodes, le procédé Organosolv affecte moins les éthers formés lors de la polymérisation permettant d'avoir une lignine plus « pure », sans soufre et moins d'impuretés (FangYangWang, *et al.*, 2017). Ses principaux désavantages proviennent de la corrosion engendrée par les solvants et de la mauvaise qualité de la cellulose extraite (Duval et Lawoko, 2014).

1.5.2 Propriétés de la lignine

Selon le type de lignine en présence, les propriétés de celle-ci vont varier. Une chose est certaine ; la lignine est une bonne source de groupements éthers, d'alcools aromatiques et aliphatiques et d'anneaux aromatiques (Sahoo *et al.*, 2011). Selon le procédé d'extraction vu plus haut, il est également possible d'ajouter des sulfates ou des acides carboxyliques à cette liste (Nistor *et al.*, 2014). Ainsi, la lignine possède un

certain caractère anionique selon sa forme qui pourrait être exploité dans des techniques telles que l'adsorption. Beaucoup considèrent également la lignine comme un bon polymère précurseur de charbon activé ou de fibres de carbone à cause de son grand nombre de carbones (Beck *et al.*, 2017; Cho *et al.*, 2017; FangYangWang, *et al.*, 2017). La lignine, en fonction de ses groupements et sa méthode d'extraction, peut avoir plusieurs pKa. Celui sur lequel se porte l'attention de ce projet est son groupement phénol (pKa d'environ 10) qui peut capter par échange d'ions des métaux lourds et des molécules cationiques (Inwood, 2014; Kalliola, 2015).

D'un point de vue différent, l'utilisation de la lignine offre divers avantages sur le plan environnemental. Son caractère renouvelable en est un premier. En fait, la lignine est essentielle aux plantes et sera présente tant et aussi longtemps que des arbres pousseront. Elle possède également l'avantage d'être non toxique, lui permettant d'accéder à des applications médicales ou alimentaires. Son utilisation pourrait aussi réduire la quantité de combustibles fossiles consommés et produisant des produits chimiques à base de lignine ou encore des huiles (Heitner *et al.*, 2010). En fin de vie, contrairement à des matériaux à base de produits pétroliers, la lignine pourrait être dégradée par des processus naturels ou encore retournée dans les usines papetières pour remplir sa fonction la plus répandue (Naseem *et al.*, 2016).

1.5.3 Électrofilage de la lignine

Afin d'atteindre les capacités du charbon activé, il est intéressant de se pencher sur la capacité de la lignine à être électrofilée. Comme bien d'autres biopolymères, il est très difficile de l'électrofiler (Schreiber *et al.*, 2014; Schreiber *et al.*, 2012). La méthode la plus simple reste l'utilisation d'un copolymère facilement électrofilable. Ce genre de méthode est déjà employée pour des biopolymères tels que le chitosan, la chitine ou la cellulose (Schiffman et Schauer, 2008). La lignine ne fait pas exception. En fait, plusieurs auteurs relatent leurs expériences de l'électrofilage de la lignine à l'aide de

multiples copolymères (Aslanzadeh *et al.*, 2016; Beck *et al.*, 2017; Cho *et al.*, 2017; FangYangYuan, *et al.*, 2017; Poursorkhabi *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2016). Par exemple, Chang et Chang ont électrofilé la lignine à l'aide de poly(oxyéthylène) (PEO) afin de créer un matériau capable de filtrer (Chang *et al.*, 2016). Encore, Schreiber et al (2014) ont mélangé de la lignine, du chitosan et du PEO afin de créer un complexe polyélectrolyte (Schreiber *et al.*, 2014). L'usage le plus courant de nanofibres de lignine est sa transformation en fibres de carbone (Duval et Lawoko, 2014; FangYangWang, *et al.*, 2017; Hu et Hsieh, 2013; Poursorkhabi *et al.*, 2016). Une autre solution est l'utilisation d'éthanol en co-électrofilage, c'est-à-dire comme couche externe contrôlant en partie le cône de Taylor (Lallave *et al.*, 2007).

Un point important dont il faut tenir compte est la concentration de lignine dans la solution d'électrofilage. Il a été remarqué qu'une concentration élevée de lignine cause la formation de fibres « flottantes » entre l'aiguille et le collecteur (Schreiber *et al.*, 2012). Cela serait dû à une trop forte proportion de charges négatives (lignine déprotonnée) dans les fibres faisant en sorte qu'elles sont repoussées par le collecteur chargé négativement (Schreiber *et al.*, 2012). Ces dernières ne vont donc pas se déposer sur le collecteur et ne pourront former de membrane. Lors de ce phénomène, la densité de charge nette (charges positives apportées par la borne positive plus les charges négatives de la lignine) devient négative et suffisamment élevée pour repousser les fibres entre elles et les éloigner de la borne négative (Schreiber *et al.*, 2012).

1.6 Chromatographie liquide à haute performance

Il existe de multiples techniques pour détecter et quantifier des résidus pharmaceutiques dans les eaux usées malgré la complexité de la matrice. Les analyses commencent par une extraction ou une purification des composés ciblés à l'aide d'extractions liquide-liquide, de filtration ou encore d'extraction sur phase solide

(Aguera *et al.*, 2013). Pour l'analyse de ces contaminants, l'appareil le plus souvent utilisé est un chromatographe en phase liquide à haute performance (HPLC). Un chromatographe, peu importe l'état physique choisi, est une technique de séparation reposant sur le partage et l'affinité des molécules pour la phase mobile et la phase stationnaire (Coskun, 2016). Cette séparation peut reposer sur la polarité, la charge, la capacité à être adsorbée, la stéréoisomérisation ou la taille des molécules à séparer et le type de phase stationnaire choisi (Coskun, 2016). Les phases stationnaires normales (polaires) ou inverses (apolaires) sont couramment utilisées puisqu'elles peuvent faciliter la séparation d'analytes variés et sont polyvalentes (Coskun, 2016). Les colonnes chromatographiques basées sur l'échange d'ions peuvent aussi être intéressantes pour séparer les analytes en fonction de leur charge (Coskun, 2016). Dans le cas des médicaments, une phase chirale peut devenir un avantage étant donné les effets pharmacologiques variables d'énantiomères (Andres-Costa *et al.*, 2017). En présence de grosses molécules, l'exclusion se basant sur la taille (les plus petites molécules ont un parcours plus long) peut aussi offrir un avantage (Coskun, 2016). Dans le cas présent, une colonne en phase inverse (C-18) est utilisée avec un solvant polaire tel que l'acétonitrile.

À lui seul, un chromatographe ne permet pas de révéler les molécules. Les détecteurs en bout de colonne sont donc nécessaires. Pour la chromatographie liquide, il existe principalement 4 types de détecteurs ; le détecteur UV-Visible, le fluorimètre, le détecteur électrochimique et le spectromètre de masse (Swartz, 2010). De ces détecteurs, le spectromètre de masse est le seul à pouvoir permettre la caractérisation et la quantification simultanément. Beaucoup de publications l'utilisent d'ailleurs tant pour ces qualités que pour sa sensibilité élevée (Aguera *et al.*, 2013). Les trois autres permettent la quantification en utilisant respectivement l'absorbance à certaines longueurs d'onde, l'émission de lumière suite à une excitation et le changement d'un courant électrique suite à une oxydation ou une réduction (Swartz, 2010). Pour cette

étude, un HPLC avec un détecteur UV à barrette de diodes (DAD) a été sélectionné puisqu'il permet la séparation et la quantification rapide de molécules connues dans des matrices plus simples. L'avantage sur un détecteur UV-visible d'un DAD provient du fait que toute une gamme de longueurs d'onde peut être analysée simultanément et ainsi éviter de devoir trouver la longueur d'onde d'absorbance maximale par balayage. Avec ce genre de système, la quantification nécessite d'établir une courbe d'étalonnage pouvant associer l'aire sous la courbe d'un pic chromatographique à la concentration. Cette courbe d'étalonnage pourra également aider à identifier les pics observés à l'aide d'un temps de rétention correspondant sous conditions instrumentales optimisées.

1.7 Adsorption et désorption

L'adsorption se décrit comme étant un processus par lequel une molécule passe d'une phase fluide (liquide ou gazeuse) et adhère à la surface d'un adsorbant solide par diverses forces physiques ou chimiques (Worch, 2012). Lorsque cette adsorption se produit grâce à des forces intermoléculaires (forces de Van der Waals, pont H, interactions π - π , attraction par polarité, attraction par hydrophobicité, etc.), l'adsorption est physique et s'appelle de la physisorption (Cai *et al.*, 2018; Mansour *et al.*, 2017). À l'inverse, si l'adsorption se réalise par la formation de liens chimiques (liaisons ioniques, liaisons covalentes, chélation, etc.), elle s'appellera de la chimisorption (Tan et Hameed, 2017). Cette distinction est importante puisqu'elle permettra de déterminer les forces d'interaction et ainsi donner des pistes pour l'élucidation du procédé. Trois tests peuvent être effectués afin de donner ces informations et plus encore soit les cinétiques, les isothermes et la thermodynamique.

1.7.1 Cinétique d'adsorption

La cinétique est une technique utilisée pour étudier l'évolution de l'adsorption en fonction du temps (Largitte et Pasquier, 2016). Ici, plusieurs valeurs peuvent être

mesurées ; la concentration résiduelle, le pourcentage d'adsorption, la capacité d'adsorption (quantité adsorbée sur la quantité d'adsorbant), etc. Par souci de comparaison avec des valeurs théoriques, la capacité d'adsorption est souvent privilégiée et sera exploitée ici. La capacité d'adsorption au temps t se définit comme suit (Paradis-Tanguay *et al.*, 2019; Tan et Hameed, 2017) :

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad \text{Équation 1}$$

Où

Q_t : capacité d'adsorption au temps t en minutes (mg/g)

C_0 : concentration initiale du contaminant (ppm ou mg/L)

C_t : concentration du contaminant au temps t en minutes (ppm ou mg/L)

m : masse d'adsorbant utilisée (g)

V : volume de la solution d'adsorption (L)

Une précaution est nécessaire en utilisant l'équation 1 puisqu'elle ne prend pas en considération le volume prélevé pour mesurer la concentration. L'allure d'une courbe de capacité d'adsorption en fonction du temps peut ensuite être comparée à des modèles théoriques de cinétique pour renseigner sur les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, mais aussi sur les étapes limitantes associées à l'adsorption (Largitte et Pasquier, 2016; Tan et Hameed, 2017). Selon la littérature, l'adsorption se déroule en quatre étapes, soit la diffusion de l'adsorbat dans le milieu jusqu'à la surface de la couche hydrodynamique de l'adsorbant, la diffusion externe (traversée de la couche hydrodynamique), la diffusion à l'intérieur de l'adsorbant (si l'adsorbant est poreux) et

finallement l'interaction entre l'adsorbat et le site d'adsorption (Worch, 2012). Les modèles les plus couramment comparés sont ceux de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre, celui d'Elovich, de diffusion intraparticulaire (Weber-Moris) et de diffusion linéaire au travers d'un film (Foo et Hameed, 2010; Mansour *et al.*, 2017; Tan et Hameed, 2017). Bien que d'autres modèles existent, ces modèles permettent de comparer les diverses étapes de l'adsorption et donc de déterminer l'étape limitante de l'adsorption évaluée. Des modèles mentionnés précédemment, les trois premiers décrivent une adsorption limitée par la réaction, et les deux autres décrivent respectivement une adsorption limitée par la diffusion interne et la diffusion externe (Tan et Hameed, 2017).

Le modèle de pseudo-premier ordre décrit une adsorption suivant 5 hypothèses (Largitte et Pasquier, 2016) :

1. Les interactions se produisent uniquement entre les sites actifs et les molécules à adsorber (aucune interaction entre elles).
2. L'énergie d'adsorption ne dépend pas de la répartition à la surface.
3. À saturation, une monocouche d'adsorbat se formera à la surface de l'adsorbant.
4. La concentration en adsorbant est considérée constante.
5. L'adsorption suit une équation de premier ordre.

Le modèle proposé est représenté par l'équation suivante (Tan et Hameed, 2017):

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q) \quad \text{Équation 2}$$

Qui peut être intégrée pour former l'équation suivante (Tan et Hameed, 2017) :

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-kt}) \quad \text{Équation 3}$$

Où

Q_t : capacité d'adsorption au temps t (mg/g)

t : temps (min)

Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

k_1 : constante de pseudo-premier ordre (min^{-1})

Le modèle de pseudo-second ordre suit les mêmes hypothèses à l'instar de la 5^e où l'équation est du deuxième ordre (Largitte et Pasquier, 2016). L'équation est la suivante (Tan et Hameed, 2017):

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Q)^2 \quad \text{Équation 4}$$

Qui peut également être intégrée pour former l'équation suivante (Tan et Hameed, 2017):

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad \text{Équation 5}$$

Où

k_2 : Constante de pseudo-second ordre (g/mg min)

Le modèle d'Elovich diffère un peu plus de ses prédécesseurs en prenant en considération qu'il y a une interaction entre les adsorbats, que l'énergie augmente avec

l'adsorption et que l'équation suit un ordre de zéro (Largitte et Pasquier, 2016).
L'équation d'Elovich est la suivante (Tan et Hameed, 2017):

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha e^{-\beta Q} \quad \text{Équation 6}$$

Où

α : taux d'adsorption initial (mg/g*min)

β : constante de désorption (g/mg)

Son intégration donne l'équation suivante (Largitte et Pasquier, 2016) :

$$Q_t = \frac{\ln(1+\alpha\beta t)}{\beta} \quad \text{Équation 7}$$

Un des inconvénients de ce modèle est qu'il est mieux adapté à des systèmes qui n'ont pas encore atteint l'équilibre (Tan et Hameed, 2017).

Viennent ensuite les modèles de diffusion. Le modèle de diffusion interne de Weber-Moris est représenté par l'équation suivante (Largitte et Pasquier, 2016):

$$Q_t = k_{wb}\sqrt{t} + b_{wb} \quad \text{Équation 8}$$

Où

k_{wb} : constante du taux de diffusion interne (mg/g min^{1/2})

b_{wb} : constante d'adsorption initiale (mg/g)

Dans ce modèle, c'est la diffusion interne qui joue le facteur limitant l'adsorption. Il est à noter que ce modèle a souvent plusieurs segments de linéarité. Dans le cas de linéarités multiples, plusieurs mécanismes peuvent entrer en jeu (Tan et Hameed, 2017).

Finalement, il est également possible que l'adsorption soit limitée par le passage au travers de la couche hydrodynamique causant de la résistance à l'entrée. Dans ce cas, le modèle de diffusion externe (diffusion linéaire au travers d'un film) peut s'appliquer. Ce modèle est représenté par l'équation qui suit (Tan et Hameed, 2017):

$$\frac{dC}{dt} = -k_{film}(C - C_s) \quad \text{Équation 9}$$

Où

C : concentration en adsorbat au temps t en minutes (mg/L ou ppm)

t : temps (min)

k_{film} : coefficient de diffusion au travers du film (min^{-1})

C_s : concentration à la surface du film (mg/L ou ppm)

En intégrant, cette équation devient (Tan et Hameed, 2017):

$$C = C_0 e^{-k_{film}t} \quad \text{Équation 10}$$

Où

C_0 : concentration initiale en solution (ppm ou mg/L)

La comparaison des modèles et la détermination des constantes sont déterminées à l'aide d'un logiciel pouvant résoudre l'équation en fonction des données offertes tel que Matlab® ou encore Excel®.

1.7.2 Isothermes d'adsorption

Produire des isothermes d'adsorption est un autre moyen d'obtenir de l'information sur les mécanismes régissant l'adsorption. Lors d'une isotherme, la capacité d'adsorption et la concentration résiduelle à l'équilibre sont comparées lorsqu'un autre facteur est modifié, le tout effectué à température constante. De manière générale, le facteur varié est soit la masse d'adsorbant soit la concentration initiale en contaminant (Foo et Hameed, 2010). Le but ici est de produire des conditions initiales différentes et d'observer le comportement de l'équilibre atteint. Pour obtenir de l'information, les données obtenues sont tracées puis comparées à des modèles d'isothermes. Ces informations concernent plus précisément le comportement des adsorbats une fois rendus aux sites actifs. Les modèles étudiés ici sont les modèles de Langmuir, de Freundlich, de Dubinin-Radushkevich, de Redlich-Peterson et de Langmuir-Freundlich (également appelé Sips). Ces modèles ont été sélectionnés puisqu'ils sont les modèles les plus couramment étudiés et sont ceux s'appliquant le mieux à la situation actuelle.

Le modèle de Langmuir se base sur le fait que l'adsorption forme une monocouche de molécules à la surface de sites localisés et équivalents. Selon ce modèle, le nombre de sites est également fini et aucune interaction (entre les sites ou entre les molécules à adsorber) ne vient nuire à l'adsorption (Foo et Hameed, 2010; Worch, 2012). L'adsorption à saturation est ainsi homogène dans le matériau. L'équation de Langmuir est la suivante (Anastopoulos et Kyzas, 2016) :

$$Q_e = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1 + (K_L C_e)} \quad \text{Équation 11}$$

Où

Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

Q_{\max} : capacité d'adsorption maximale (mg/g)

K_L : constante de Langmuir (L/mg)

C_e : concentration restante à l'équilibre (mg/L ou ppm)

Le modèle de Freundlich s'avère être un modèle beaucoup moins idéaliste que le précédent. Dans ce modèle, l'adsorption se produit de façon hétérogène, sur potentiellement plusieurs couches et de multiples forces variables entre les sites peuvent permettre l'adsorption (Foo et Hameed, 2010). Puisque les sites n'ont pas tous la même énergie, ceux de plus haute énergie seront comblés en premier puis les moindres (Foo et Hameed, 2010). Son équation est la suivante (Anastopoulos et Kyzas, 2016) :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Équation 12}$$

Où

K_F : constante de Freundlich reliée à la capacité maximale d'adsorption (mg/g [L/mg]^{1/n})

n : constante de Freundlich reliée à l'hétérogénéité de surface

Tout comme le modèle de Freundlich, le modèle de Dubinin-Radushkevich décrit une adsorption sur des sites hétérogènes, mais cette fois ayant une distribution gaussienne

d'énergie. À partir de cette équation, il est donc possible de calculer l'énergie moyenne des sites et de déterminer si l'adsorption est de type physique ou chimique (Foo et Hameed, 2010). L'équation de Dubinin-Raduskevich va comme suit (Anastopoulos et Kyzas, 2016; Foo et Hameed, 2010) :

$$Q_e = Q_{sat} \exp \left(-B_{DR} \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \right]^2 \right) \quad \text{Équation 13}$$

Où

Q_{sat} : capacité d'adsorption à saturation (mg/g)

B_{DR} : constante de Dubinin-Radushkevich (mol^2/kJ^2)

R : constante des gaz parfaits soit $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ou $8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T : température de l'expérience (K)

La constante de Dubinin-Radushkevich peut être utilisée pour obtenir l'énergie libre moyenne à l'aide de l'équation suivante (Foo et Hameed, 2010):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \quad \text{Équation 14}$$

Où

E : Énergie libre moyenne (kJ/mol)

Ensuite, les deux prochains modèles s'avèrent être des mélanges de Langmuir et de Freundlich. Le modèle de Redlich-Peterson combine ces deux modèles pour offrir un modèle qui correspondra autant aux adsorptions homogènes qu'hétérogènes. Avec ce

modèle, le résultat sera similaire à Freundlich à haute concentration et similaire à Langmuir à basse concentration (Foo et Hameed, 2010). L'équation de ce modèle est la suivante (Anastopoulos et Kyzas, 2016):

$$Q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^{b_{RP}}} \quad \text{Équation 15}$$

Où

K_{RP} : constante de Redlich-Peterson (L/g)

a_{RP} : constante de Redlich-Peterson ((mg⁻¹)^{b_{RP}})

b_{RP} : exposant de Redlich-Peterson

Finalement, le modèle de Sips vise à combiner les modèles de Freundlich et Langmuir pour les systèmes hétérogènes. Ce modèle a l'avantage d'être plus juste pour les systèmes qui s'éloignent de Freundlich à haute concentration (Foo et Hameed, 2010). Ainsi, le modèle peut être réduit à un modèle de Freundlich à faible concentration et à un modèle de Langmuir à haute concentration (Foo et Hameed, 2010). Son équation est la suivante (Mansour *et al.*, 2017; Worch, 2012):

$$Q_e = \frac{Q_{max}(K_S C_e)^{\beta_S}}{1 + (K_S C_e)^{\beta_S}} \quad \text{Équation 16}$$

Où

K_S : constante de Sips ([L/mg]^{β_S})

β_S : exposant du modèle de Sips

Tout comme pour les cinétiques, les paramètres ainsi que les calculs statistiques (moyennes, écart-types, coefficients de corrélation, etc.) permettant de déterminer la meilleure correspondance pourront être déterminés à l'aide du logiciel approprié.

1.7.3 Thermodynamique

Les dernières informations intéressantes à obtenir concernent les paramètres thermodynamiques de l'adsorption. L'étude thermodynamique renseignera sur les mouvements d'énergies qui ont lieu lors de l'adsorption. Typiquement, trois paramètres sont recherchés soit l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre de Gibbs. Une équation essentielle mettant en relation ces trois valeurs est la deuxième loi de la thermodynamique soit (Anastopoulos et Kyzas, 2016):

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad \text{Équation 17}$$

Où

ΔG° : énergie libre standard de Gibbs (J/mol)

ΔH° : enthalpie standard (J/mol)

ΔS° : entropie standard (J mol⁻¹ K⁻¹)

Afin de pouvoir relier les données expérimentales des isothermes à cette équation, l'équation de Van't Hoff est utilisée pour calculer l'enthalpie et l'entropie. Son équation va comme suit (Anastopoulos et Kyzas, 2016):

$$\ln \frac{Q_e}{C_e} - \frac{1000}{T} = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad \text{Équation 18}$$

Des informations intéressantes sur la réaction d'adsorption peuvent être déduites de ces constantes. Évidemment, les informations traditionnelles en fonction du caractère positif des paramètres sont déductibles. Ainsi, une enthalpie positive indiquera une réaction endothermique, un gain d'entropie sera favorable et une énergie libre de Gibbs négative sera signe de spontanéité dans la réaction (Chowdhury *et al.*, 2011). Davantage d'informations peuvent être obtenues en observant attentivement les valeurs. Par exemple, la valeur de l'enthalpie peut renseigner sur le type de liaison ayant lieu entre le site actif et les molécules. Le même genre de conclusion peut être fait à partir de l'énergie libre de Gibbs où une valeur proche de -20 kJ indique de la physisorption et une valeur de l'ordre de -80 à -200 kJ indique plus de la chimisorption (Anastopoulos et Kyzas, 2016).

1.7.4 Désorption

La désorption est par définition la réaction inverse de l'adsorption. Bien que de la désorption se produise naturellement lors de l'adsorption, il peut être difficile de récupérer une molécule adsorbée, surtout si la réaction d'adsorption est favorable. Dans ce cas, l'idée est de modifier le milieu d'adsorption pour rendre la réaction d'adsorption défavorable ou encore briser l'équilibre formé. Toutefois, il n'existe pas de solution appropriée pour toutes les situations et il devient rapidement difficile de développer une méthode efficace (Wang *et al.*, 2017). Des méthodes simples utilisées pour la désorption en phase liquide comptent la variation du pH, de la température, de la concentration en molécules dans l'eau et l'utilisation d'un solvant dans lequel la molécule adsorbée est plus soluble (Elwakeel *et al.*, 2018; Worch, 2012). L'utilisation d'ultrasons est également parfois mentionnée (Wang *et al.*, 2017). Ces techniques ont des avantages et des désavantages. Par exemple, l'utilisation d'un solvant est intéressante surtout s'il est volatil et facilement récupérable. Toutefois, certains solvants sont toxiques et les coûts associés à de telles techniques risquent d'être supérieurs (Worch, 2012). Il en va de même pour les techniques pouvant consommer

beaucoup d'énergie telle que la température ou les ultrasons. Des couplages de techniques sont également à envisager puisque cela pourrait permettre de réduire les coûts énergétiques par exemple en accélérant la désorption (Wang *et al.*, 2017).

La désorption est une étape qui n'est pas toujours abordée dans le cas d'adsorbants à faibles coûts. En fait, la question de la réutilisation ou non du matériau d'un point de vue économique est souvent critiquée. Si la désorption et régénération du matériau est plus coûteuse que le matériau, la réutilisation est moins fréquente (Worch, 2012). Toutefois, au niveau écologique, il est intéressant de pouvoir réutiliser le matériau, évitant ainsi un déchet supplémentaire, et pouvoir récupérer sécuritairement les contaminants adsorbés.

1.8 Objectifs du projet

L'objectif principal de ce projet est de développer un matériau capable de capter et de retenir des contaminants pharmaceutiques présents dans les eaux usées. Dans le but de maximiser les probabilités d'adsorber efficacement ces résidus, le matériau développé vise à être composé de nanofibres aux propriétés adsorbantes. Ainsi des nanofibres d'un biopolymère, la lignine, devront être produites par électrofilage afin d'obtenir la taille nanométrique désirée. Une méthode d'électrofilage optimisée devra être déterminée en ajustant la solution d'électrofilage et les paramètres d'électrofilage afin d'obtenir des membranes les plus reproductibles possible. Pour permettre son électrofilage, le matériau sera donc composé d'une lignine et d'alcool polyvinylique afin d'obtenir ces nanofibres. Ce matériau étant d'origine principalement naturelle, permettra d'ajouter une méthode écologique pour la remédiation de l'eau. Pour qu'il soit viable pour l'adsorption, une méthode de stabilisation des fibres sera à envisager pour permettre aux fibres de résister à l'eau et au milieu ciblé. Dans le cas où une méthode de stabilisation est nécessaire, celle-ci devra être déterminée et optimisée (sur

la base de la capacité d'adsorption et la stabilité) afin de satisfaire ces conditions. La solution d'électrofilage et le matériau produit seront également caractérisés par différentes techniques telles que la microscopie électronique à balayage, la microscopie optique, la rhéologie et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Avant de pouvoir procéder aux tests d'adsorption, une méthode de quantification des contaminants présents dans l'eau testée devra être développée. L'appareil utilisé sera un HPLC-DAD permettant l'analyse de l'absorbance des molécules sur plusieurs longueurs d'onde. Une méthode sera d'abord fixée pour un contaminant puis une seconde méthode sera produite afin d'analyser de multiples contaminants simultanément. Les tests d'adsorption sur des membranes nanofibreuses stabilisées seront conduits en cuvette soit dans un système statique où une membrane est ajoutée à une solution agitée de contaminants. La capacité du matériau à adsorber sera évaluée en mesurant la concentration en contaminant de la solution à des moments ciblés. Pour caractériser l'adsorption obtenue, des cinétiques et des isothermes d'adsorption seront générées puis comparées à différents modèles. Les modèles cinétiques étudiés seront les modèles de pseudo-premier et second ordre, le modèle d'Elovich, le modèle de Weber-Morris et le modèle de diffusion externe. Les modèles d'isothermes comparés seront les modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson et Sips. Une étude thermodynamique sera également réalisée à partir des données des isothermes. Notamment, l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre de Gibbs pour la réaction d'adsorption seront calculées.

Dans un but d'obtenir un matériau réutilisable, la désorption des contaminants adsorbés sur la membrane sera évaluée. Différentes matrices seront testées afin d'avoir une désorption efficace causant le moins de dommages possible aux nanofibres produites. L'évaluation de la dégradation sera observée par l'entremise de la masse sèche des membranes et l'observation en HPLC-DAD de bandes d'absorption de la lignine. Si

une méthode efficace est trouvée, des cycles d'adsorption et de désorption seront testés afin de voir si la désorption répétée affecte sa capacité à adsorber des contaminants.

Également, dans un but de tester les membranes dans un milieu plus réaliste, de multiples contaminants seront adsorbés simultanément. Les contaminants utilisés, soit ceux mentionnés plus tôt, sont de types variés ce qui permettra de distinguer les affinités de la membrane pour ces substances. Ainsi, deux molécules alcalines, une molécule neutre et une molécule acide seront testées sur les membranes de lignine et d'alcool polyvinylique. Leur affinité pour la membrane sera évaluée individuellement et simultanément pour percevoir d'éventuelles interactions entre elles.

Finalement, l'efficacité du matériau adsorbant développé sera comparée à celle d'adsorbants commerciaux. Pour les adsorbants disponibles, ces derniers seront testés dans les mêmes conditions que les membranes afin d'éviter les biais provoqués par les changements de paramètres tels que la concentration ou la masse d'adsorbant. Une comparaison sera également effectuée par rapport aux résultats obtenus dans la littérature pour d'autres adsorbants indisponibles ou encore à l'étude.

Deux principales applications sont visées par cette étude. D'une part, les membranes pourront être employées dans la remédiation d'effluents municipaux. Pour une telle application, de multiples solutions s'offrent aux municipalités. La première serait l'emploi de ces membranes adsorbantes à la source de la contamination soit dans les hôpitaux ou centres médicaux. Ces établissements, hautement producteurs de rejets pharmaceutiques, pourraient avoir un système d'épuration simple permettant de réduire la charge de contaminants pharmaceutiques à traiter dans les usines de traitement des eaux usées (Ahmed et Hameed, 2018; Capodaglio *et al.*, 2018). La deuxième serait l'emploi dans les usines d'épuration des eaux usées sous la forme d'un traitement « avancé » additionnel en bout de procédé. Ainsi, les contaminants ne pourraient pas

poursuivre leur chemin vers les cours d'eau. L'eau rejetée serait plus propre et il serait possible de réduire l'impact environnemental de ces rejets dangereux.

D'autre part, une intéressante application en criminalistique est également envisagée. Dans ce genre de contexte, la membrane deviendrait un moyen de faciliter des enquêtes en captant des résidus pharmaceutiques ou des drogues illicites dans l'eau. Ce « capteur » forensique pourrait notamment faciliter le dépistage de drogue dans des matrices complexes. Répartir ces membranes sur des secteurs ciblés permettrait sûrement de cibler les zones d'un quartier où la concentration est plus élevée et orienter des enquêtes policières pour d'éventuelles saisies. Elles pourraient également servir comme élément de preuve dans le cas d'industries contrevenantes qui rejetteraient des résidus nocifs pour l'environnement.

CHAPITRE II

MÉTHODOLOGIE

2.1 Matériaux

La lignine alcali (AL) utilisée pour l'électrofilage et les tests d'adsorption provient de Sigma-Aldrich (St-Louis, Missouri, É.-U.). Il s'agit d'une lignine ayant un faible taux de soufre et un poids moléculaire de 28 000 Da (dispersité de 5,6). Le polymère utilisé pour faciliter son électrofilage sera l'alcool polyvinylique (PVA) provenant également de Sigma-Aldrich. Son taux d'hydrolyse est de 98-99 % et son poids moléculaire se situe entre 31 000 et 50 000 Da. Un deuxième PVA de poids moléculaire plus élevé (146 000 à 186 000 Da) a également été testé. Son taux d'hydrolyse était de plus de 99 % et son origine était la même. Les pastilles d'hydroxyde de sodium (NaOH) utilisées pour dissoudre l'AL possèdent une pureté de 98 % et ont été achetées chez Alfa Aesar (Ward Hill, Massachusetts, É.-U.).

L'acide chlorhydrique (HCl) et le citrate de sodium dihydraté utilisés pour les tests de stabilisation des nanofibres proviennent de Fisher Scientific (Fair Lawn, New Jersey, É.-U.). L'acide citrique anhydre utilisé provenait quant à lui de Jungbunzlauer (Bale, Suisse).

L'acétonitrile grade HPLC (ACN) et l'acide o-phosphorique 85 % v/v grade HPLC nécessaires à la préparation de la phase mobile en HPLC proviennent de Fisher

Scientific. Le méthanol (MeOH) grade HPLC utilisé pour dissoudre les produits pharmaceutiques provient de la même source. La fluoxétine HCl, la venlafaxine HCl, la carbamazépine et l'ibuprofène ont été achetés chez Sigma-Aldrich (Oakville, Ontario, Canada). L'hydrochlorure de cocaïne et la méthamphétamine ont tous les deux été achetés chez Sigma-Aldrich (Oakville, Ontario, Canada).

Les adsorbants commerciaux utilisés pour la comparaison avec les membranes électrofilées ont été achetés de sources variées. L'Amberlyst® 15, le Dowex Marathon® C, la silice SiliaFlash® F60 avec des particules de 40-60 µm, la silice fumée et la zéolite d'aluminosilicate de sodium Valfor® 100 ont été achetés respectivement chez Alfa Aesar, Sigma-Aldrich (St-Louis), Silicycle (Québec, Québec, Canada), Sigma-Aldrich et The PQ Corporation (Valley Forge, Pennsylvanie, É.-U.).

2.2 Matériel

Le montage d'électrofilage était composé d'un pousse-seringue de marque Kd Scientific et d'une source de tension de marque Gamma High Voltage Research. Des feuilles d'aluminium, un cadre métallique ainsi qu'une plaque de cuisson antiadhésive ont été utilisés comme collecteurs. Deux fours ont été utilisés pour la conservation et la stabilisation des nanofibres soit une étuve de marque Fisher Scientific Isotemp et un four ThermoScientific HERATharm. Deux agitateurs oscillants ont été utilisés pour les tests d'adsorption soit un agitateur Lab Line modèle 3520 et un agitateur avec incubateur Lab Line modèle 3528.

Les nanofibres ont été caractérisées en utilisant un microscope composé Nikon Ellipse 3200, un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) Agilent Cary 630, un microscope électronique à balayage Hitachi SUI510 et un

rhéomètre StressTech HR (Cannon Instrument Company, PA, USA). Le pH de la solution d'adsorption était mesuré à l'aide d'un pH-mètre Metler Toledo SevenGo Duo.

Un chromatographe liquide à haute performance de marque Shimadzu Prominence série i couplé à un détecteur à barrette de diodes a été utilisé pour analyser les échantillons. Ceux-ci étaient séparés à l'aide d'une colonne chromatographique de marque Phenomenex. Il s'agissait d'une colonne Kinetex® XB-C18, 100 Å, 150 x 3 mm avec des particules de 2,6 µm.

2.3 Méthodes

La section suivante regroupe les diverses méthodes utilisées lors de ce projet de recherche ainsi que les techniques employées pour développer ces méthodes.

2.3.1 Electrofilage et optimisation

Les étapes initiales de l'électrofilage commencent par la préparation de la solution d'électrofilage. À cette étape, il est nécessaire de déterminer la concentration en polymère, la concentration et le type de solvant, ainsi que le ratio des polymères. Pour la concentration et le type de solvant, ils étaient basés sur les propriétés des polymères utilisés. Par exemple, la lignine alcali peut se dissoudre facilement dans une solution alcaline ayant un pH supérieur à 10. Encore, l'alcool polyvinylique est facilement dissous dans de l'eau chauffée à plus de 60 °C. Après plusieurs tests, il a été déterminé qu'une solution de NaOH 1 M serait suffisante pour la dissolution de la lignine. Avec un tel solvant, la concentration maximale permettant une dissolution rapide et entière de la lignine était de 15 % m/m. De manière similaire, une concentration de 15 % m/m en PVA était idéale pour les expériences. Ces concentrations ont été choisies d'une part pour maximiser la quantité de lignine dans les fibres et d'autre part permettre d'augmenter la viscosité du mélange. En fait, la solution de lignine étant très peu

visqueuse, la viscosité devait être principalement ajustée par la solution de PVA. Une solution plus visqueuse a facilité l'ajustement. En ayant deux solutions à 15 %, la concentration en polymère fut donc logiquement 15 % également lors de leur mélange. Pour le ratio, les deux solutions ont été mélangées selon des ratios prédéterminés puis testées pour l'électrofilage. Les ratios offrant les meilleurs électrofilages ont été testés pour l'adsorption.

La préparation des solutions va donc comme suit : Une solution à 15 % m/m de chaque polymère est tout d'abord préparée en dissolvant la lignine dans une solution de NaOH 1 M et le PVA dans l'eau. Les deux solutions sont ensuite agitées pendant une heure pour permettre la dissolution complète. Pour le PVA, la solution est chauffée à une température supérieure à 60 °C pour faciliter sa dissolution. Lorsqu'une dissolution complète du PVA est observée, la solution est graduellement refroidie à température pièce sous agitation. Une fois refroidies, les deux solutions sont mélangées selon le ratio massique voulu puis remises pour agitation pendant une heure supplémentaire. Une période de repos d'une heure est ensuite nécessaire pour favoriser l'enchevêtrement des polymères.

Des tests pour la conservation de la solution d'électrofilage ont été effectués. Premièrement, la solution ne conserve pas la même viscosité au fil des jours si elle est laissée à température pièce. En fait, l'évaporation du solvant augmente sa viscosité et la solution devient plus difficile à exploiter après deux jours. Une alternative pour sa conservation est la réfrigération. En la plaçant à 4 °C, la solution fige complètement et l'évaporation est évitée. La solution peut ensuite être réchauffée à l'aide d'un bain d'eau chaude pendant une heure pour retrouver sa viscosité d'origine et conserver la même capacité d'électrofilage.

Pour l'électrofilage, la solution préparée est aspirée dans une seringue de 5 mL munie d'une aiguille de 20 gauges. Cette dernière est ajustée sur un pousse-seringue qui permet de contrôler le débit de solution. Afin d'éviter les interférences dues au champ électrique du pousse-seringue, l'aiguille et le bout de la seringue sont passés au travers d'une feuille de carton. La hauteur de l'aiguille et du pousse-seringue est alignée avec le collecteur à une distance déterminée. Le collecteur et l'aiguille sont tous deux reliés à une source de courant électrique où l'électrode positive se situe à l'aiguille et l'électrode négative au collecteur. Plusieurs collecteurs sont testés pour en tirer le plus d'avantages. Le premier collecteur et celui utilisé pour la détermination du meilleur ratio est une feuille d'aluminium. Les feuilles d'aluminium représentent le collecteur le plus simple pouvant être utilisé. Celles-ci possèdent une bonne conductivité, mais leur capacité à être réutilisée est plus faible. Le deuxième collecteur est un cadre métallique. Ce type de collecteur permet à la fois une récupération facile des fibres et une bonne réutilisation. Toutefois, l'électrofilage n'est pas possible pour tous les polymères avec ce type de collecteur puisqu'il nécessite des forces de répulsion suffisantes entre les fibres, mais une attraction suffisante pour le collecteur. Ce genre de collecteur a déjà été utilisé lors de projets ultérieurs pour le chitosan (Paradis-Tanguay *et al.*, 2019). Finalement, une plaque de cuisson en carbone avec un revêtement antiadhésif sera testée. Cette dernière est plus réutilisable et permet une récupération facile des fibres. Toutefois, sa conductivité est moins élevée qu'une feuille d'aluminium étant donné son épaisseur. Pour les feuilles d'aluminium et la plaque de cuisson, les fibres sont récupérées à l'aide d'une lame de rasoir. Quant au cadre, les fibres sont récupérées en les découpant sur la bordure du cadre. Ensuite, le tout est placé dans une enceinte de plastique transparent pour permettre le contrôle de la température et de l'humidité. Ces deux paramètres sont conservés le plus constants possible lors de l'électrofilage. Pour l'humidité, cette dernière doit se trouver entre 10 et 40 % pour qu'un électrofilage efficace soit possible. La température quant à elle est réglée à environ 23 °C.

L'optimisation de la méthode commence par la détermination du meilleur ratio à utiliser pour l'électrofilage. Des ratios de lignine allant de 0 : 100 à 90 : 10 lignine / PVA ont été testés sur des feuilles d'aluminium. Par cette méthode, le ratio électrofilable ayant le plus de lignine sera déterminé. Ce ratio servira aux tests visant à sélectionner le meilleur collecteur. Par la suite, les trois meilleurs ratios seront comparés pour l'optimisation de l'électrofilage. Ainsi, pour chaque cas, la distance, le débit et le voltage seront variés afin d'obtenir les meilleures conditions. Le voltage correspondra à celui offrant les meilleurs résultats pour chaque combinaison distance / débit / ratio. Les meilleures conditions sont celles produisant un jet le plus continu possible de fibres sans défauts. Dans l'éventualité de formation de gouttes, les conditions produisant des gouttes n'atteignant pas le collecteur seront privilégiées. La présence de défauts sera évaluée par microscopie optique pour chaque condition. Les meilleures conditions de chaque ratio seront comparées sur la base de leur capacité d'adsorption afin de déterminer le ratio à utiliser.

2.3.2 Stabilisation et optimisation

Étant donné la solubilité des fibres électrofilées dans l'eau, une étape de stabilisation devient nécessaire. Cela est principalement dû à la solubilité naturelle du PVA dans l'eau et à la présence de lignine ionisée dans les fibres. Des traces du solvant utilisé pour la préparation de la solution d'électrofilage sont encore présentes. Pour réduire ces traces, les membranes sont séchées pendant la nuit dans une étuve à 80 °C.

Pour rendre les fibres insolubles, deux possibilités sont proposées dans la littérature. La première consiste en une stabilisation physique par processus thermique. De multiples sources montrent la possibilité de rendre des nanofibres de PVA insolubles dans l'eau en les exposant à une température supérieure à sa température de transition vitreuse (80 °C) (Ago *et al.*, 2012; Beck *et al.*, 2017; Miraftab *et al.*, 2015; Ortiz C. et Chabot, 2016; Schindler et Hauser, 2004). Par cette technique, le taux de réticulation

des fibres augmente ainsi que leur cristallinité. La deuxième est une stabilisation chimique utilisant la réticulation des fibres entre elles. Ce genre de technique est déjà utilisé dans plusieurs articles notamment pour la stabilisation de fibres de chitosan (Lakhdhar *et al.*, 2015; Ortiz C. et Chabot, 2016; Paradis-Tanguay *et al.*, 2019). Les techniques souvent observées utilisent des solvants organiques pour provoquer la réticulation. Toutefois, ici, l'usage d'un bain d'acide non toxique sera préconisé dans le but d'avoir une méthode plus sécuritaire pour l'environnement. Par cette méthode, la stabilisation des fibres se fera par la protonation de la lignine ionique (principalement les groupements phénolates).

Des tests de stabilité ont été d'abord effectués pour confirmer les soupçons concernant la solubilité des nanofibres. Pour ce faire, des morceaux de membranes électrofilées ont été immergés dans un bain d'eau pendant 24 heures. Une comparaison a pu être effectuée après la stabilisation. Les tests de stabilisation ont débuté par la méthode thermique. À cette fin, plusieurs temps et températures ont été considérés. Les températures testées variaient entre 120 et 200 °C, soit la plage de températures de transition vitreuse de la lignine. De plus, en se basant sur les résultats de Mirafteb et al (2015), une température de 180 °C devait permettre la stabilisation des nanofibres dans l'eau (Mirafteb *et al.*, 2015). La possibilité d'utiliser une méthode chimique a également été étudiée. Deux types d'acides, l'acide chlorhydrique et l'acide citrique, ont servi aux tests de stabilisation chimique. Des concentrations de 0,5 M et 2 M et des temps d'exposition entre 5 et 120 minutes ont été évalués. De plus, afin de déterminer l'impact du pH sur la stabilisation, un tampon citrate de sodium ajusté à un pH de 4,5 a été exploité pour la stabilisation. Ce tampon citrate 0,5 M était préparé en mélangeant en parts égales de l'acide citrique 0,5 M et du citrate de sodium 0,5 M et en ajustant le pH avec de l'acide chlorhydrique. Un pH de 4,5 fut jugé idéal pour imiter un acide faible. Dans tous les cas, les membranes immergées dans l'acide ont été rincées à l'eau purifiée, retirant ainsi les sels de neutralisation et l'acide excédentaire. Elles ont été par

la suite séchées à l'air libre puis au four. L'éventualité d'utiliser les deux méthodes de stabilisation en séquence fut également vérifiée. Pour toutes les membranes stabilisées, des tests d'adsorption ont été conduits sur la FLX pour comparer les capacités d'adsorption et déterminer la meilleure méthode.

2.3.3 Caractérisation

La première méthode de caractérisation exploitée est la rhéologie. Cette dernière permet de déterminer la viscosité d'une solution en imposant un taux de cisaillement et en observant la résistance à ce cisaillement (Murata, 2012). Pour les expériences, une tête plane de 40 mm a été montée sur le rhéomètre pour l'analyse. La contrainte de cisaillement est ensuite observée entre des taux de cisaillement de 18 et 20 s^{-1} soit la région plane de la courbe de réponse. Cette région était mesurée à deux reprises. La viscosité pour chaque point était calculée en divisant la contrainte de cisaillement par le taux de cisaillement. La viscosité était ensuite normalisée en divisant encore une fois par le taux de cisaillement et en moyennant ces valeurs (20 au total). En multipliant cette moyenne par une valeur prédéterminée (ici 18 s^{-1}), une viscosité moyenne était calculée. La valeur était finalement convertie en centipoises (cP) en multipliant par 1000. Toutes les expériences furent conduites à la même température soit la température pièce.

Lors de l'électrofilage, des fibres étaient prélevées en plaçant une lame de verre devant le collecteur. Cette lame de microscope sera ensuite observée en microscopie optique afin d'observer grossièrement la morphologie des fibres et également avoir une idée de leur diamètre (plus petit que le micron par exemple). Les caractéristiques d'une nanofibre ayant la bonne morphologie sont des nanofibres cylindriques sans « perles » (aussi appelées *beads*) et déposées de façon aléatoire. Cette technique est particulièrement utile pour déterminer si l'électrofilage se déroule comme prévu. C'est

pour cette raison qu'elle sera employée comme technique complémentaire pour l'étape d'optimisation de l'électrofilage.

Bien que la microscopie optique ait plusieurs avantages dont sa rapidité et sa commodité, elle ne permet pas l'observation précise des fibres. Pour cette raison, il est nécessaire d'observer les fibres obtenues en microscopie électronique à balayage. Par cette technique, la morphologie exacte des nanofibres peut être investiguée en plus de la taille précise des fibres. À cette fin, trois images différentes par segment de membranes observées étaient analysées en utilisant le logiciel Image J. Ce logiciel permet notamment de mesurer la taille des fibres en pixel et le comparer à une échelle de taille connue. Sur chaque image, 25 fibres sont mesurées et le diamètre mesuré moyen peut être déterminé.

Pour confirmer la présence des polymères de départ ainsi que les groupements fonctionnels désirés, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est un choix judicieux. Cette technique permet notamment d'observer des spectres d'absorbance dans l'IR pour les polymères de départ et les membranes électrofilées. La mesure entre les étapes de stabilisation permet également l'observation des changements apportés par la stabilisation.

La dernière méthode utilisée pour la caractérisation est la mesure du pH. Ici, la solution dont la mesure est pertinente est la solution d'adsorption. En fait, l'ajout d'un contaminant fait varier le pH de l'eau. Ainsi, lors de l'adsorption, le pH doit retourner à sa valeur normale puisque l'espèce acide ou basique n'est plus en solution.

2.3.4 Chromatographie liquide à haute performance

Les échantillons d'eaux contaminés prélevés lors des tests d'adsorption sont injectés dans un HPLC muni d'un détecteur à barrettes de diodes. Ce type d'appareil permet la

séparation et la quantification des molécules d'intérêt. Toutefois, une méthode d'élution doit être développée afin de séparer ces molécules et obtenir des signaux adéquats. Il est également nécessaire d'ajuster la longueur d'onde d'observation à la longueur d'onde maximale d'absorption des analytes. Du coup, la composition de la phase mobile doit être ajustée pour atteindre cet objectif. La phase mobile utilisée pour les tests est composée d'un mélange d'acétonitrile et d'acide phosphorique 0,1 %. Une phase mobile acide permet de protoner les analytes basiques qui sont élués plus rapidement. La variation du ratio entre ces deux solvants permet la séparation. Le débit d'élution peut également être ajusté pour maximiser les signaux. Par exemple, un débit plus faible permet une séparation plus évidente des pics, mais engendre un temps d'élution plus élevé. L'augmentation du débit augmente aussi la pression du système qui ne doit pas dépasser 5000 psi pour des risques de fuites. La méthode en question a été déterminée en utilisant des échantillons standards préparés à partir d'une solution mère de chaque contaminant. Pour les contaminants pharmaceutiques, ceux-ci étant disponibles en poudre, des solutions mères à 2500 ppm de chaque contaminant (FLX, VEN, IBU et CAR) ont été préparées en dissolvant la quantité désirée dans du méthanol. Des courbes d'étalonnages ont par la suite été établies à partir de dilutions de cette solution mère. Pour ces contaminants, la courbe d'étalonnage était composée de 10 points entre 0,5 et 100 ppm. Pour les drogues illicites, celles-ci étaient vendues sous forme d'ampoules standards contenant 1 mL de contaminant à 1000 ppm dissous dans du méthanol. Les solutions mères ont été préparées en diluant ces ampoules dans le même solvant pour atteindre un volume de 10 mL. Comme pour les contaminants pharmaceutiques, des courbes d'étalonnage ont été établies, mais cette fois avec 8 points entre 0,1 et 10 ppm étant donné la concentration moindre des solutions mères. Pour toutes les courbes, un coefficient de corrélation supérieur à 0,99 est attendu.

Dans tous les cas, les échantillons étaient dilués en deux avec la phase mobile pour les conditionner. Ces derniers étaient ensuite agités au vortex pour bien les mélanger. La

dilution avec la phase mobile permettait d'éviter un changement de pression trop important lors de l'injection des échantillons et diminue l'effet de la matrice sur l'absorbance.

2.3.5 Adsorption

Tout test d'adsorption commence par la préparation d'une eau contaminée. Dans ce cas-ci, afin de simplifier les expériences et maximiser les chances d'adsorber les contaminants, l'eau utilisée est une eau purifiée. La solution préparée est composée de 50 mL d'eau purifiée contenant 5 % v/v de méthanol et la concentration désirée de contaminant. L'ajout de méthanol a pour fonction de s'assurer de la bonne solubilité du contaminant dans la solution et également normaliser la quantité de solvant organique dans l'eau. Puisque la solution mère de contaminant est déjà dans le méthanol, modifier la concentration en contaminant ferait varier la concentration en méthanol. En fixant sa concentration, seule la concentration en médicament peut varier. Les tests d'adsorption débutaient lors de l'ajout des nanofibres à la solution. Une masse précise entre 5 et 35 mg était ajoutée selon les tests. Des prélèvements d'eau avant, pendant et à la fin de l'adsorption étaient récoltés pour en quantifier la concentration résiduelle de contaminant. Pour les tests visant l'optimisation de la méthode de stabilisation, une membrane électrofilée était séparée en plusieurs morceaux puis chaque morceau était traité d'une manière différente. Une quantité de 5 mg de chaque morceau traité ont été utilisés pour les tests d'adsorption et pour la comparaison des traitements. Pour tous les autres tests, 25 mg de nanofibres électrofilées ont été ajoutés aux solutions.

Pour compléter les cinétiques, plusieurs prélèvements pendant l'adsorption furent pipetés. Un volume précis de 500 μ L de solution a été pipeté aux temps 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 120 et 150 minutes après l'ajout de la membrane. Une cinétique a pu ensuite être tracée en calculant la capacité d'adsorption pour chaque

temps. Les cinétiques ont été produites en triplicatas et une courbe moyenne a été tracée. Cette courbe a pu ensuite être comparée aux modèles cinétiques présentés précédemment. La corrélation avec les modèles était déterminée à l'aide du coefficient de corrélation (R^2) et le calcul de la racine du carré de l'erreur moyenne ou RMSE. Dans le premier cas, une valeur près de 1 indique une meilleure corrélation avec le modèle alors que dans le deuxième, une valeur près de zéro indique peu de déviation entre les données et celles prédites par le modèle. Ce deuxième test sert à confirmer les résultats du premier. Ces valeurs étaient obtenues en utilisant l'outil « Curve fitting » du logiciel Matlab® qui permet d'effectuer directement des régressions non linéaires des données expérimentales.

Pour les isothermes, ces tests étaient conduits de la même manière que les tests d'adsorption typiques à deux exceptions près. Premièrement, pour faire varier la capacité d'adsorption, la masse d'adsorbant ajouté était variée. Ainsi, des masses de 5, 10, 15, 20, 25, 30 et 35 mg ont été ajoutées à la solution pour l'adsorption. Deuxièmement, les tests ont été conduits à 25, 40 et 60 °C pour comparer l'effet de la température sur l'adsorption et le mécanisme de la réaction. De manière similaire aux cinétiques, les courbes évaluant la capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre ont été comparées aux modèles d'isothermes mentionnés précédemment. La corrélation fut établie sur les mêmes critères que les cinétiques.

Les tests d'adsorption à l'aide d'adsorbants commerciaux ont différé des tests précédents. Ceux-ci ont été conduits dans un volume plus petit de solution et avec une plus grande concentration de contaminant. Ce changement était nécessaire puisque les adsorbants commerciaux, pour la même masse (25 mg), occupaient un espace beaucoup plus petit que les membranes électrofilées. De ce fait, l'ajout de ces adsorbants dans un volume de 50 mL risquait de causer un biais si l'entièreté de l'eau n'entrait pas en contact avec l'adsorbant. Du coup, le volume a été réduit à 10 mL et la

concentration augmentée à 250 ppm. Ce changement n'affectait toutefois pas la capacité d'adsorption d'un point de vue mathématique puisque la capacité d'adsorption maximale était de 100 mg/g dans les deux cas.

Ensuite, l'adsorption avec de multiples contaminants a été étudiée. Lors de ces tests, 12,5 ppm de FLX, VEN, IBU et CAR ont été ajoutées à de l'eau purifiée. Par cette expérience, l'efficacité de l'adsorption en présence de multiples contaminants différents a été évaluée. Cette expérience permettait d'observer d'éventuelles compétitions entre les molécules et déterminait quel type de contaminant avait le plus d'affinité pour les nanofibres de lignine.

Pour tous les tests d'optimisation (électrofilage et stabilisation), la FLX a été utilisée comme contaminant modèle. Les cinétiques, les isothermes et les tests sur des adsorbants commerciaux ont également été conduits avec la fluoxétine. Pour les autres contaminants, seuls des tests généraux et des cinétiques ont été effectués.

Pour les tests d'adsorption avec des drogues illicites, la cocaïne et la méthamphétamine ont premièrement été adsorbées séparément. Compte tenu de la concentration inférieure de la solution mère, des solutions de 2,5 ppm de drogue étaient utilisées pour les tests. Comme pour les médicaments, 25 mg de membrane étaient ajoutés pour commencer l'adsorption et des prélèvements étaient faits suivant le même principe. Les deux drogues étaient ensuite mélangées dans une solution contenant 2,5 ppm de chaque contaminant. Pour compléter l'adsorption, une étude cinétique a été effectuée pour les deux drogues.

2.3.6 Désorption

L'avantage particulier de certains adsorbants à pouvoir désorber leurs contaminants au moment désiré est une caractéristique intéressante d'un point de vue économique et

écologique. Pour qu'un contaminant puisse quitter un adsorbant, il faut que le milieu soit propice à sa désorption. Cela peut se faire en utilisant un solvant dans lequel il est plus soluble que l'eau, en causant une forte compétition pour les sites ou en offrant une énergie suffisante pour briser l'interaction entre l'adsorbant et le contaminant. Ces conditions furent simulées par différents moyens. Une première étape était de vérifier si l'eau exempte de contaminants pouvait causer un nouvel équilibre et provoquer la désorption. Ensuite, du méthanol et un mélange de méthanol et d'eau ont été testés pour créer un milieu favorable à la dissolution du contaminant. Pour vérifier un effet de compétition, du chlorure de sodium a été utilisé pour remplacer les contaminants dans la membrane. Plusieurs concentrations de sel ont été testées pour obtenir les meilleurs résultats. Finalement, l'exposition à une solution à une température de 60 °C a été envisagée pour rompre les liaisons. La solution pouvait être de l'eau ou une solution saline.

Pour ces tests, les membranes ont subi une première adsorption générale de FLX comme présenté plus haut. Ainsi, la masse de membranes et la quantité présente sur la membrane étaient connues. Les membranes étaient par la suite séchées et pesées de nouveau avant d'être ajoutées à 50 mL d'une solution de désorption pendant 4 heures. Ce temps élevé visait à maximiser les chances d'atteindre un nouvel équilibre. Un échantillon initial et final a été prélevé pour l'adsorption et pour la désorption. Les membranes exposées au sel ont été rincées 3 fois à l'eau purifiée après la désorption pour retirer les sels. Toutes les membranes ont été par la suite séchées et pesées à nouveau pour vérifier la perte de masse. La méthode de désorption offrant la meilleure efficacité et le moins de perte de masse fut testée sur plusieurs cycles d'adsorption et de désorption consécutifs pour évaluer la capacité des membranes à être réutilisées. Cette méthode a aussi été utilisée pour la désorption de cocaïne, permettant d'évaluer le potentiel des membranes en criminalistique.

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre seront présentés les résultats obtenus suite aux expériences mentionnées dans les précédentes sections. Ce chapitre permettra notamment de montrer la méthode d'électrofilage optimisée développée, la méthode optimisée de stabilisation des nanofibres, leur caractérisation, ainsi que les résultats obtenus lors des tests d'adsorption et de désorption.

3.1 Electrofilage

Afin de déterminer les meilleurs ratios AL et PVA permettant l'électrofilage, des mélanges ayant des ratios entre 0 et 90 % de lignine ont été préparés. Une solution avec uniquement de la lignine a été également préparée pour les tests de rhéologie (section 3.3.3). Elle n'a toutefois pas été électrofilée puisqu'il est reconnu que la lignine est difficilement électrofilable seule (Lallave *et al.*, 2007). Par conséquent, la première solution testée est celle ne contenant pas de lignine. Ainsi, un électrofilage de référence pouvait être établi. Le tableau 3.1 regroupe les paramètres utilisés pour l'électrofilage en fonction des différents ratios. Lors de cet électrofilage, un tapis de fibres blanches était rapidement visible sur la feuille d'aluminium démontrant l'électrofilage. L'ajout de lignine change bien évidemment l'apparence de la solution qui devient presque totalement noire. Cette solution est tout de même électrofilable avec les mêmes

paramètres que pour le PVA seul. La seule différence est la couleur des fibres qui ont maintenant une teinte jaunâtre. Au fil de l'ajout de la lignine, plus de différences sont observables. D'une part, les fibres deviennent de plus en plus brunes atteignant une teinte beige à un ratio de 5 : 5. D'autre part, l'augmentation du ratio de lignine a causé une perte de viscosité notable de la solution d'électrofilage (voir section 3.3.3). Il était donc nécessaire de diminuer le débit pour éviter la projection de gouttelettes. De plus, la surface du cercle de fibres récolté sur le collecteur était moins importante au fil de l'augmentation du ratio de lignine. Cela peut être dû à une diminution de la taille du cône de fibres formé lors de la phase d'instabilité. Cette diminution peut s'expliquer par la variation des paramètres (modifiant le champ électrique entre le collecteur et la seringue) à cause de la perte de viscosité (Tijing *et al.*, 2017). À partir d'un ratio de 6 : 4, l'électrofilage devenait difficile.

Tableau 3.1

Paramètres d'électrofilage obtenus en fonction du ratio

Ratio AL : PVA	Présence de fibres	Distance (cm)	Voltage (kV)	Débit (mL/h)
0 : 10	Oui	15	20	0,3
1 : 9	Oui	15	20	0,3
2 : 8	Oui	15	19-20	0,2-0,25
3 : 7	Oui	15	21	0,28
4 : 6	Oui	15	18-19	0,2
5 : 5	Oui	15	18	0,25
6 : 4	Oui/Non	15	19	0,25
7 : 3	Non	-	-	-
8 : 2	Non	-	-	-
9 : 1	-	-	-	-

À ce ratio, des fibres pouvaient être formées, mais beaucoup de gouttelettes se formaient à cause de la viscosité trop faible. Les ratios 7 : 3 et 8 : 2 ont tout de même été testés et il en a été conclu qu'il n'était pas possible d'électrofiler à ces ratios ou à des ratios supérieurs. C'est pourquoi le ratio 9 : 1 n'a pas été électrofilée. À ces ratios, la viscosité de la solution d'électrofilage était similaire à celle de la solution de lignine (voir section 3.3.3). À la suite de cette expérience, il a été déterminé que les ratios 3 : 7, 4 : 6 et 5 : 5 seraient utilisés pour l'optimisation de l'électrofilage. Le ratio 6 : 4 n'a pas été choisi à cause de sa plus grande difficulté à être électrofilé.

Ensuite, de multiples collecteurs pouvaient être utilisés. Comme montré précédemment, il a été possible d'électrofiler efficacement sur une feuille d'aluminium. Toutefois, à des fins pratiques et de réutilisation, il peut être plus intéressant d'utiliser un cadre métallique ou une plaque rigide qui permettent la récupération plus aisée des fibres. Pour ces tests, la solution d'électrofilage avec un ratio de 4 : 6 a été utilisée puisque son électrofilage était plus facile et efficace. Le cadre métallique a été testé en premier. Avec ce collecteur, les paramètres d'électrofilage utilisés pour la feuille d'aluminium pouvaient être conservés. Toutefois, les fibres ne se déposaient pas de façon à former une toile à l'intérieur du cadre. À la place, les fibres enrobaient le cadre métallique et ne pouvaient être récupérées. Cela pourrait s'expliquer par un manque de répulsion des fibres due habituellement aux charges des polymères des nanofibres. Pour pouvoir électrofiler avec un tel collecteur, il aurait fallu peut-être un ratio de lignine plus élevé et donc un autre copolymère pour compenser la perte de viscosité. Pour la plaque rigide, une plaque de cuisson découpée a été évaluée pour récolter les fibres. Lors de l'électrofilage, les paramètres pouvaient être conservés à l'exception du voltage appliqué qui devait être légèrement plus élevé. Cette différence pourrait être due à la conductivité moindre de ce collecteur et à sa plus grande épaisseur. Comme pour les feuilles d'aluminium, les fibres étaient récoltées en les décollant de la surface à l'aide d'une lame de rasoir. Le principal désavantage de ce collecteur réside dans la plus

faible dispersion des fibres sur sa surface encore une fois due à la conductivité du matériau. Compte tenu de ces informations, ce collecteur a été choisi pour les étapes d'optimisation.

3.1.1 Optimisation de la méthode d'électrofilage

Pour la détermination de la méthode optimisée d'électrofilage, les trois ratios électrofilables les plus élevés (3 : 7, 4 : 6 et 5 : 5) ont été électrofilés en variant leurs paramètres d'électrofilage. Ces paramètres touchaient la distance entre l'aiguille et le collecteur, le débit et le voltage. Pour les tests, la distance était ajustée à 10, 15 ou 20 cm puis le débit était ajusté entre 0,05 et 0,5 mL/h. Pour chaque couple distance / débit, le voltage était ajusté pour obtenir les meilleures conditions d'électrofilage. Les meilleures conditions d'électrofilage correspondaient à celles produisant un jet stable et le moins de gouttes possibles. Dans le cas d'un jet toujours instable, les conditions de voltage optimal correspondaient au voltage où les instabilités et les gouttes étaient moins fréquentes ou lorsque les gouttes produites avaient une moins grande portée (n'atteignant pas le collecteur). Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 3.2 à 3.4.

À partir de ces tableaux, trois séries de paramètres optimaux ont été sélectionnées. Pour le ratio 3 : 7, un débit de 0,2 mL/h, un voltage de 22 kV et une distance de 20 cm donnaient les meilleurs résultats. Pour le ratio 4 : 6, un débit de 0,2 mL/h, un voltage de 23 kV et une distance de 15 cm étaient les conditions optimales. Pour le ratio 5 : 5, les meilleurs résultats furent obtenus avec un débit de 0,05 mL/h, 16,5 kV et 20 cm.

De cette expérience ont découlées plusieurs conclusions. En premier lieu, la distance entre l'aiguille et le collecteur affecte grandement la dispersion des nanofibres sur le collecteur et donc l'épaisseur de nanofibre recouvrant le collecteur. Une manière de concentrer le cône de nanofibre pourrait permettre de réduire la dispersion et augmenter

la densité de nanofibre. Il serait également possible de diminuer la dispersion en diminuant la taille du collecteur ou en recouvrant une partie du collecteur avec un matériau non conducteur, forçant donc les nanofibres à se diriger plus au même endroit. Avoir une membrane plus épaisse permet de faciliter sa manipulation et peut donner plus de rigidité en plus d'avoir une structure 3D plus étoffée (plus de fibres et de sites actifs pour un même diamètre de membrane). L'augmentation de la rigidité et de la structure 3D risque cependant de diminuer la perméabilité de la membrane en forçant l'eau à passer au travers de plus de matériau pour se rendre aux sites actifs. Ensuite, lorsque la viscosité de la solution d'électrofilage est faible, une trop forte augmentation du voltage provoque la projection de gouttelettes atteignant le collecteur et la déstabilisation du jet. Même si les gouttelettes ne sont pas évitables dans certains cas, la diminution du voltage permet d'éviter que ces gouttes atteignent le collecteur. La diminution de la viscosité due à l'augmentation de la quantité de lignine dans la solution doit être contrebalancée en réduisant le débit. Cela engendre une augmentation du temps nécessaire à l'électrofilage pour avoir la même quantité de nanofibres.

Comme il est possible de l'observer dans les tableaux 3.2 à 3.4, même en présence de solutions d'électrofilage peu visqueuses, la majorité des tests ont permis la production de fibres observables au microscope optique. Cela montre que l'ajout d'un copolymère et d'un solvant ayant une tension de surface assez élevée joue un rôle crucial dans l'obtention de fibres (Nezarati *et al.*, 2013). Il est toutefois à noter qu'une bonne partie des conditions ont amené à la projection de gouttelettes vers le collecteur. La diminution du débit et l'augmentation de la viscosité aideraient à ce sujet. Toutefois, dans le cas présent, 0,05 mL/h était la limite inférieure du pousse-seringue en termes de débit. Finalement, il est possible de remarquer que le voltage devait être augmenté pour compenser l'augmentation de la distance. Cela est logique étant donné la diminution de la charge par centimètre et donc l'intensité du champ électrique.

Tableau 3.2

Évaluation des paramètres d'électrofilage optimaux pour le ratio AL : PVA 3 : 7

Ratio (% (m/m))	Distance (cm)	Débit (mL/h)	Voltage optimal (kV)	Jet stable	Production de fibres	Production de gouttes	<i>Beads</i>
3:7	10	0,1	10	+	+	±	-
		0,2	17	-	+	++	++
		0,3	17	-	+	++	±
		0,4	14	-	+	++	±
		0,5	17	±	+	+	+
	15	0,1	15	-	+	+	++
		0,2	21,5	-	+	++	+
		0,3	25	-	+	++	+
		0,4	22	-	+	++	+
		0,5	17	-	-	++	±
	20	0,1	22	+	+	±	++
		0,2	22	+	+	±	-
		0,3	22	±	+	+	+
		0,4	22	-	+	++	±
		0,5	23	-	+	++	+

Légende: + résultat positif ou présence, - résultat négatif ou absence, ± résultat intermédiaire

Pour l'optimisation, l'humidité n'a pas été prise en compte puisqu'elle était constante pour tous les tests à un taux de 10 %. Il est toutefois important de noter que l'humidité joue un rôle important dans la capacité d'électrofiler. Si le taux d'humidité est trop élevé, il peut y avoir une augmentation du nombre de gouttes projetées sur le collecteur. Cependant, un taux trop faible risque de favoriser le séchage de la goutte au bout de l'aiguille avant l'électrofilage. Également, un taux plus élevé permet une récupération des fibres plus facile puisqu'elles sont moins sèches et donc moins collées au collecteur.

Tableau 3.3

Évaluation des paramètres d'électrofilage optimaux pour le ratio AL : PVA 4 : 6

Ratio (% (m/m))	Distance (cm)	Débit (mL/h)	Voltage optimal (kV)	Jet stable	Production de fibres	Production de gouttes	<i>Beads</i>
4:6	10	0,1	16	-	+	-	-
		0,2	16	±	+	±	-
		0,3	16	+	+	++	+
		0,4	16	-	+	++	±
		0,5	19	±	+	+	++
	15	0,1	16	+	+	+	±
		0,2	23	+	+	±	-
		0,3	23	+	+	+	-
		0,4	23	-	+	+	+
		0,5	21	-	+	++	++
	20	0,1	16	-	-	++	+
		0,2	23	+	+	+	-
		0,3	20	+	+	-	-
		0,4	23	±	+	+	+
		0,5	25	-	+	++	++

Légende: + résultat positif ou présence, - résultat négatif ou absence, ± résultat intermédiaire

Les trois séries de paramètres d'électrofilage ont été comparées lors de tests d'adsorption afin de déterminer lesquels permettent la meilleure adsorption. Ces tests ont permis de conclure que le ratio 5 : 5 offrait une adsorption supérieure et plus de latitude en termes d'amélioration puisqu'il contient plus de lignine. Les résultats détaillés de cette expérience seront présentés dans la section 3.5.1.

Tableau 3.4

Évaluation des paramètres d'électrofilage optimaux pour le ratio AL : PVA 5 : 5

Ratio (% (m/m))	Distance (cm)	Débit (mL/h)	Voltage optimal (kV)	Jet stable	Production de fibres	Production de gouttes	<i>Beads</i>
5:5	10	0,05	15	-	+	-	+
		0,1	15	+	+	++	+
		0,2	15	+	+	+	±
		0,3	15	±	+	++	-
		0,4	13	+	+	++	-
	15	0,05	19	-	-	++	++
		0,1	19	-	+	+	+
		0,2	22	±	+	+	+
		0,3	22	±	+	++	+
		0,4	22	+	+	++	+
	20	0,05	16,5	+	+	-	±
		0,1	20	+	+	±	±
		0,2	21	±	+	+	-
		0,3	22	±	+	+	+
		0,4	22	±	+	++	+

Légende: + résultat positif ou présence, - résultat négatif ou absence, ± résultat intermédiaire

3.2 Stabilisation des nanofibres

La stabilité des nanofibres a d'abord été vérifiée en plongeant les membranes dans l'eau. Ce test servait à prouver la nécessité d'une technique de stabilisation. Du fait, toutes les membranes, incluant celle contenant uniquement du PVA, se sont dissoute instantanément une fois dans l'eau. L'eau prenait ainsi une coloration jaune-brun dès qu'il y avait une légère dissolution, signe d'une perte de lignine. Ici, seule la perte de lignine sera considérée puisqu'il est supposé que ce soit elle qui procure l'adsorption.

Deux techniques de stabilisation ont été testées pour stabiliser les nanofibres de AL : PVA. La première technique proposée était une stabilisation thermique à l'aide d'un

four de laboratoire. Ce procédé est inspiré des travaux de Miraftab et al. (2015) qui avaient étudié la stabilité de nanofibres de PVA dans le méthanol (Miraftab *et al.*, 2015). Dans leur étude, une exposition à une température de 180 °C pour des périodes de 30 minutes à 8 heures rendait les nanofibres insolubles dans le méthanol et l'eau. La même expérience a donc été étudiée sur les nanofibres AL : PVA. Après une période de 4 heures à cette température, les nanofibres avaient gagné en stabilité dans l'eau et ne se dissolvaient plus instantanément. Même, elles pouvaient être immergées pour de longues périodes de temps sans se dissoudre. Les membranes résultantes devenaient plus foncées et plus rigides (voir figure 3.1). Elles étaient toutefois plus fragiles à cause de la rigidité plus élevée des nanofibres, se brisant parfois en morceaux en les récupérant. Après 24 heures dans l'eau, l'observation de l'eau devant une feuille blanche permettait de confirmer qu'il n'y avait pas de perte de lignine (l'eau demeurant incolore). La stabilité de ces nanofibres dans la solution servant aux tests d'adsorption a ensuite été testée pour vérifier leur potentiel d'utilisation. Ainsi, des membranes ont été immergées pendant 24 heures dans un bain de méthanol et dans un bain d'eau contaminée contenant 5 % de méthanol et 50 ppm de FLX. Ces tests ont montré que les membranes sont résistantes au méthanol (une très faible coloration jaune apparaît après 24 heures), mais sont plus susceptibles à l'eau contaminée. En fait, les membranes perdent rapidement de la lignine causant l'apparition d'une coloration jaune puis brunâtre après 24 heures dans l'eau contaminée. La membrane reste toutefois entière. La membrane étant résistante à l'eau et au méthanol, la cause de cette dissolution n'était pas celle soupçonnée. Une cause probable de cette soudaine dissolution plus élevée pourrait être due à l'augmentation du pH causé par l'ajout d'un contaminant alcalin. En fait, l'ajout de FLX dans le milieu fait grimper le pH à une valeur de 7,5. Cette augmentation, bien que légère, est suffisante pour favoriser la dissolution de lignine dans le milieu. L'utilisation de la stabilisation thermique ne permet donc pas d'obtenir la stabilité nécessaire pour une utilisation lors de tests d'adsorption.

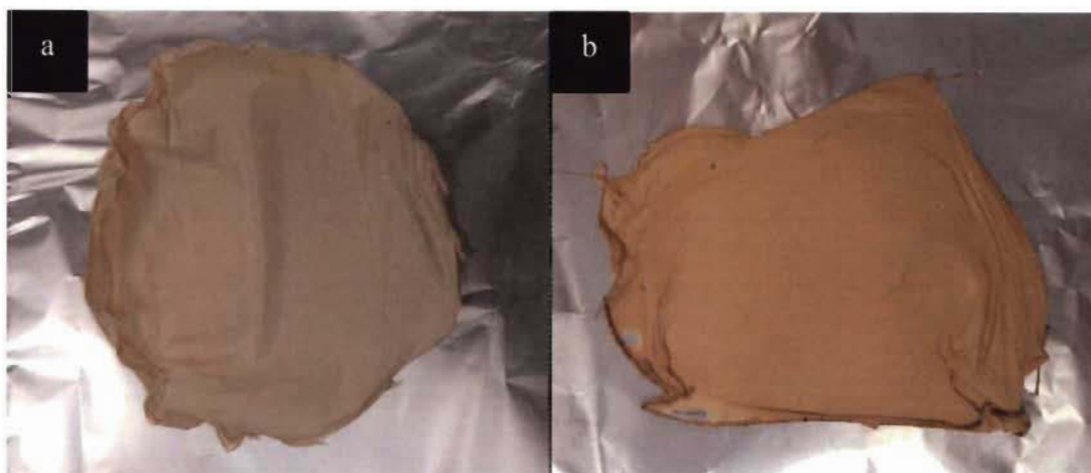


Figure 3.1 : Membrane avant la stabilisation thermique (a) et après la stabilisation thermique (b)

L'autre option abordée pour stabiliser les membranes est de provoquer la réticulation des nanofibres à l'aide d'un acide. En fait, après sa dissolution dans le NaOH, la lignine est déprotonée. Le processus d'électrofilage ne fournissant pas de protons, la lignine des nanofibres produites est donc toujours déprotonée. Ce type de stabilisation chimique vise notamment à protoner les alcools déprotonés de la lignine et la rendre insoluble. De plus, la lignine étant majoritairement insoluble dans les acides, il n'y a pas de risques pour les membranes. Les premiers tests ont été conduits à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique 0,5 M. Lors de l'immersion, les membranes rétrécissent et deviennent brun foncé (voir figure 3.2).



Figure 3.2 : Membrane après la stabilisation chimique

La couleur brune provenant de la lignine, il serait logique de penser que la lignine est toujours dans les nanofibres et qu'une partie du PVA a dû être dissous par la solution (composée majoritairement d'eau). Les nanofibres seraient donc plus concentrées en lignine. Les membranes sont restées immergées pour une période de 30 minutes. Elles ont ensuite été rincées à plusieurs reprises pour retirer l'acide et finalement séchées à l'air libre puis au four à 80 °C. Après le séchage, les membranes sont très fragiles et ont l'apparence d'une matière plastique. Elles sont également minces au point d'être translucides. Ces changements peuvent être dus à une fusion des nanofibres de PVA prenant l'apparence d'un film. L'étude de la perte de masse des membranes après le lavage montre que les membranes perdent en moyenne 48 % de leur masse lors de ce traitement. Considérant que le PVA constitue la majeure partie des nanofibres et que très peu de lignine est retrouvée dans l'acide, ce résultat confirme l'hypothèse que du PVA s'est dissous lors du lavage. Ces membranes, lorsqu'exposées à une solution d'eau contaminée, ne se dégradent pas et aucune coloration n'apparaît. Cette technique est donc efficace pour stabiliser les membranes de nanofibres de lignine.

3.2.1 Optimisation de la méthode de stabilisation des nanofibres

Pour l'optimisation de la stabilisation des nanofibres, plusieurs temps et solutions de stabilisation ont été testés. Puisque la stabilisation à l'acide chlorhydrique 0,5 M a efficacement stabilisé les nanofibres, de multiples temps d'exposition (5, 60 et 120 minutes) ont été testés pour évaluer l'impact du temps sur cette propriété. Les mêmes essais de stabilité dans l'eau ont été réalisés sur les membranes résultantes. Même avec uniquement 5 minutes d'exposition, les membranes ont montré une bonne résistance à l'eau et une stabilité dans les solutions d'adsorption. Ensuite, l'impact d'une concentration plus élevée a été évalué, notamment sur la capacité d'adsorption et le temps nécessaire à la stabilisation. Ainsi, de l'acide chlorhydrique 2 M a été testée et a donné des résultats similaires à ceux avec une plus faible concentration. L'effet du pH sur la stabilisation a également été évalué en utilisant un acide plus faible, l'acide citrique (pK_a 3,1, 4,7 et 6,4 (Papagianni, 2007)), et une solution tampon de citrate de sodium ajusté à un pH de 4,5. L'acide citrique a l'avantage d'être non toxique et polyacide. Dans l'industrie alimentaire, il est notamment utilisé comme acide naturel. Lors de l'immersion, toutes les membranes avaient le même comportement, soit un rétrécissement et un gain de couleur brune. Comme mentionné plus haut, ces changements morphologiques sont dus à la dissolution d'une partie du PVA ce qui concentre la lignine et augmente logiquement son impact sur la couleur finale de la membrane. Il est à noter que sur la base de l'observation de la morphologie et la stabilité des membranes (étant toutes stables dans l'eau, le méthanol et l'eau contaminée), il est impossible de dire quelle méthode offre la meilleure stabilisation. Pour cette raison, des tests d'adsorption ont été conduits à l'aide de 5 mg de membrane stabilisée dans des solutions contenant 50 ppm de FLX. Les résultats de cette expérience sont présentés dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5

Capacité d'adsorption de nanofibres stabilisées en fonction de l'acide utilisé, sa concentration et le temps d'exposition (n=3)

Type d'acide	Concentration (M)	Temps d'exposition (min)	Capacité d'adsorption (mg/g)
Acide chlorhydrique	0.5	5	67 ± 3
		60	65 ± 1
		120	80 ± 1
	2	5	48 ± 4
		60	53 ± 2
		120	58 ± 4
Acide citrique	0.5	5	56 ± 3
		60	51 ± 2
		120	60 ± 3
Tampon citrate pH 4,5	0.5	5	80 ± 3
		60	76 ± 3
		120	83 ± 3

Par cette expérience, il a été plus aisé de déterminer quel traitement offre la meilleure stabilisation. Ainsi, le résultat optimal obtenu fut celui du tampon citrate de sodium pendant 120 minutes avec une capacité d'adsorption de 83 ± 3 mg/g. Il est intéressant de noter que la solution tampon procure de façon générale une meilleure stabilisation que les autres techniques d'environ 10 mg/g. Ce test a également pu révéler que l'augmentation de la concentration requiert des temps de stabilisation plus longs pour la même capacité d'adsorption. D'ailleurs, la capacité d'adsorption est augmentée avec des temps d'exposition plus longs. Cet effet est bien visible avec le HCl 2 M où l'adsorption est passée de 35 mg/g à 60 mg/g en augmentant le temps de 5 à 120 minutes.

Finalement, la stabilisation des nanofibres par un traitement thermique et chimique en séquence a été tentée. Par cette méthode, les nanofibres ont été exposées à une température de 180 °C pendant 4 heures puis séchées à 80 °C et enfin, stabilisées dans un tampon citrate de sodium pH 4,5 pendant 120 minutes. Une différence immédiate fut observée sur la morphologie des membranes qui ne subissaient plus de rétrécissement (voir figure 3.3). Les nanofibres étaient également plus malléables et étaient plus faciles à manipuler. Les membranes devaient ensuite être séchées sur une plaque de métal puis récupérées à l'aide d'une lame de rasoir pour éviter qu'elles ne se déchirent en séchant. À cette étape, le taux d'humidité ambiant avait un impact bénéfique sur la récupération, faisant en sorte que les nanofibres collent moins à la surface. Un effet bénéfique de ce traitement fut observable lors des tests d'adsorption. Pour la même masse de membranes (5 mg), la capacité d'adsorption augmentait à une moyenne de 185 ± 8 mg/g. Cette adsorption correspondait à environ 20 ppm de FLX (sur 50 ppm) en 150 minutes d'adsorption ou environ 35 % d'adsorption. Ce résultat était 123 % plus élevé que le traitement au tampon citrate seul.



Figure 3.3 : Membrane stabilisée thermiquement et chimiquement

Pour s'assurer que les paramètres obtenus sont les meilleurs possible (une bonne stabilité, en consommant moins d'énergie), d'autres tests de stabilité ont été effectués en variant les conditions du traitement thermique et le temps d'exposition au tampon citrate. Pour ce faire, des membranes ont d'abord été traitées au four à 180 °C pendant 2 heures. Elles ont par la suite été traitées chimiquement pendant des périodes de 1 à 4 heures. Leur stabilité a été évaluée en les plongeant dans une solution de FLX 5 ppm pendant 24 heures sous agitation. Il s'est avéré qu'en diminuant le temps de traitement thermique à 180 °C, un effet néfaste sur la stabilité a pu être observé. En fait, en diminuant le temps, il a fallu faire un traitement chimique de plus de 3 heures pour éviter la dissolution. Pour éviter cet effet, les prochains tests ont été conduits avec un temps minimum de stabilisation chimique de 3 heures. Les membranes stabilisées au four à 180 °C ayant tendance à être plus cassantes, un traitement plus doux à 160 °C a été envisagé. À cette température, les nanofibres seraient exposées à une température plus proche de la température de transition vitreuse du PVA (85 °C (Es-saheb et Elzatahry, 2014)) et dans un état moins cristallin. Des expositions au four entre 1 et 4 heures et des temps de stabilisation chimique de 3 et 4 heures ont été testés. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un temps au four de 3 heures et un bain de 3 ou 4 heures. Dans ces deux cas, une quantité négligeable de lignine était visible dans l'eau après 24 heures. Par un souci d'économie de temps, le traitement final choisi fut donc un traitement thermique au four de 3 heures à 160 °C et un bain de 3 heures également dans un tampon citrate de sodium 0,5 M ajusté à un pH de 4,5. Le procédé permet donc la production et la stabilisation d'une membrane à partir d'une solution d'électrofilage préparée en un ou deux jours (en considérant les temps de séchage et de refroidissement).

3.3 Caractérisation des nanofibres

3.3.1 Microscopie optique

La microscopie optique est une technique utile pour l'observation de nanofibres électrofilées. Cette technique a été utilisée comme technique complémentaire lors de la détermination des meilleurs paramètres d'électrofilage. Pour chaque paramètre, des fibres ont été recueillies sur des lames de verre puis observées en microscopie optique avec un grossissement de 400 X. À ce grossissement, il a été impossible de mesurer le diamètre des fibres, mais il fut possible d'estimer qualitativement leur taille en utilisant une lentille micromètre. Ainsi, il a été possible de dire si les fibres étaient plus petites que le micromètre. En plus, une des caractéristiques à observer reste la morphologie des fibres. La figure 3.4 montre deux images de fibres à un tel grossissement. Sur la figure 3.4a, des fibres de faible diamètre sont observables avec peu de défauts tels que des « beads » ou élargissements. Sur la figure 3.4b, c'est tout l'inverse. De nombreux défauts y sont visibles dont des « beads » ayant l'apparence de points sur les fibres. Cette technique a été utilisée pour générer les colonnes « Production de fibres » et « Beads » des tableaux 3.2 à 3.4.

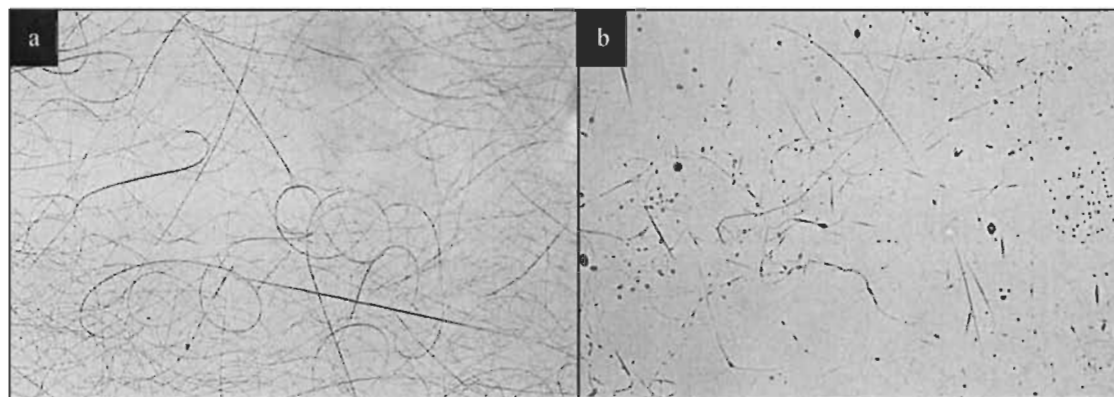


Figure 3.4 : Images en microscopie optique à un grossissement de 400 X de nanofibres électrofilées sans défauts (a) et avec défauts (b)

3.3.2 Microscopie électronique à balayage

Bien que la microscopie optique permette une évaluation qualitative de la morphologie des fibres et de leur taille, elle ne permet pas la mesure précise du diamètre des fibres. Sans cette valeur, il est impossible d'affirmer qu'il s'agit bel et bien de nanofibres. De plus, puisque la lumière doit passer au travers du spécimen, la microscopie optique ne permet pas d'observer les nanofibres sur une membrane après l'électrofilage. À l'instar de la précédente technique, la microscopie électronique à balayage ou MEB produit une image en réflexion à l'aide d'un faisceau d'électrons (dont la plus petite longueur d'onde permet une meilleure résolution que la lumière). Cette dernière permet donc l'observation d'objets nanométriques. Pour chaque membrane observée, trois images à un grossissement de 10 000 X sont prises et le diamètre de 25 nanofibres par image est mesuré à l'aide du logiciel ImageJ. Une moyenne peut ensuite être calculée. Cette méthode a été employée pour comparer les nanofibres obtenues après l'électrofilage et après les méthodes de stabilisation.

La première membrane analysée fut une membrane AL : PVA 5 : 5 électrofilée, mais sans stabilisation. La figure 3.5 montre une image en MEB de cette membrane à 2 500 X. L'observation à un grossissement plus élevé a permis de mesurer et calculer un diamètre moyen des nanofibres de 185 ± 5 nm. Sur cette image, des nanofibres rectilignes sont disposées de façon aléatoire dans la membrane. Très peu de défauts y sont visibles.

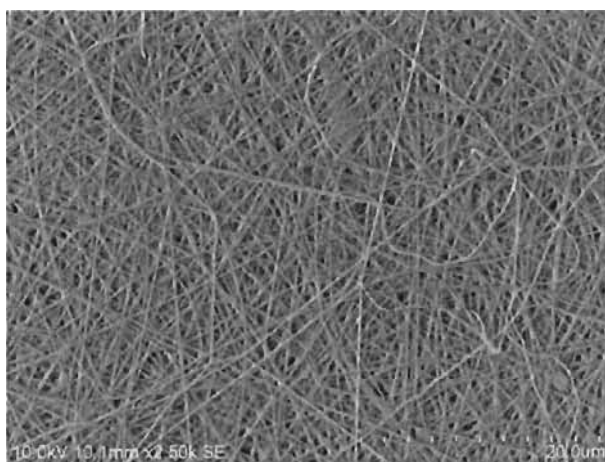


Figure 3.5 : Image en MEB à 2500 X d'une membrane électrofilée AL : PVA 5 : 5 non stabilisée

Par la suite, des images d'une membrane après un passage au four ont été capturées. La figure 3.6 montre ses nanofibres à un grossissement de 2 500 X. La mesure du diamètre a permis de déterminer une valeur moyenne de 156 ± 5 nm. Selon le cliché, le traitement thermique cause un séchage plus intense ce qui réduit la taille des nanofibres.

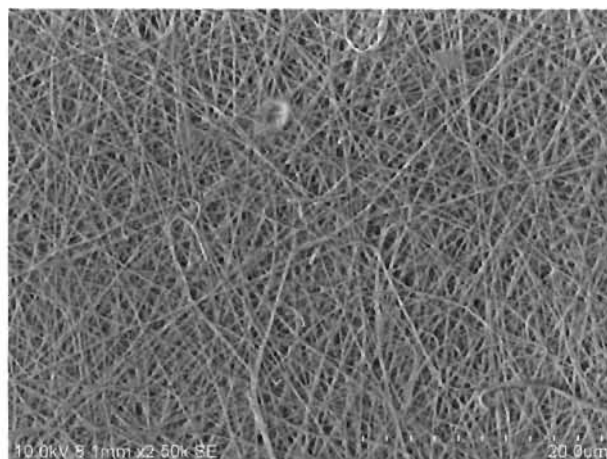


Figure 3.6 : Image en MEB à 2500 X d'une membrane électrofilée AL : PVA 5 : 5 traitée thermiquement

Dans le but de comparer les techniques de stabilisation et leurs effets sur les fibres, une membrane stabilisée chimiquement a également été observée en MEB. La figure 3.7 la montre à un grossissement de 2 500 X. Comme il est possible de le voir, la structure fibreuse des membranes change drastiquement. La membrane perd beaucoup de sa porosité parce que ses fibres fusionnent presque entièrement. Son apparence se rapproche de celle d'un film. Cela explique d'ailleurs pourquoi leur capacité d'adsorption est nettement inférieure. Étant donné leur morphologie actuelle, le diamètre de ces fibres ne peut être mesuré.

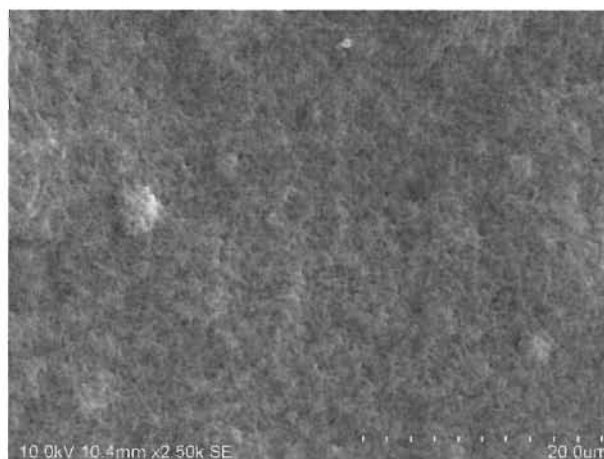


Figure 3.7 : Image en MEB à 2500 X d'une membrane électrofilée AL : PVA 5 : 5 traitée chimiquement

Finalement, une membrane ayant subi le processus complet de stabilisation tel qu'expliqué précédemment a été observée en MEB. Une des images prises à 2500 X est représentée à la figure 3.8. Sur cette image, des nanofibres d'un diamètre moyen de 188 ± 10 nm peuvent être observées. Contrairement au traitement chimique, cette technique permet de conserver plus de porosité du matériau ce qui explique la nette augmentation de capacité d'adsorption. Les nanofibres sont tout de même fusionnées ce qui augmente leur diamètre, mais leur confère plus de résistance.

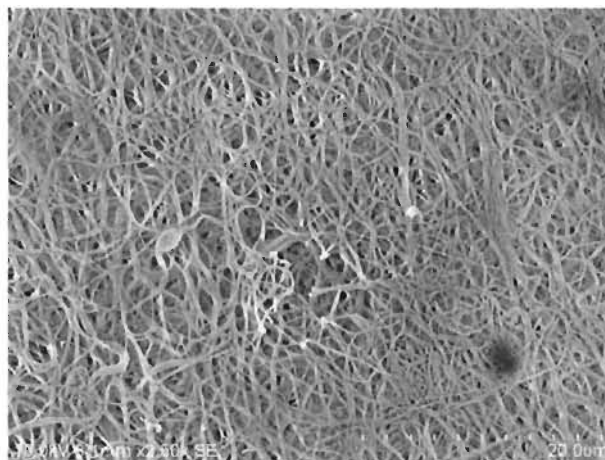


Figure 3.8 : Image en MEB à 2500 X d'une membrane électrofilée AL : PVA 5 : 5 traitée thermiquement et chimiquement

3.3.3 Rhéologie

La rhéologie est une méthode utile pour la caractérisation de la solution d'électrofilage. La principale caractéristique mesurée par cet exercice est la viscosité de la solution. Pour ce faire, 11 solutions d'électrofilage ont été préparées dont 10 auront servi à la détermination du ratio optimal. Le but est de déterminer la gamme de viscosités permettant l'électrofilage et vérifier la possibilité de modifier la solution d'électrofilage pour maximiser la quantité de lignine dans les nanofibres. Par la méthode présentée précédemment, ces solutions ont été analysées. Les résultats de cette expérience sont présentés dans la figure 3.9.

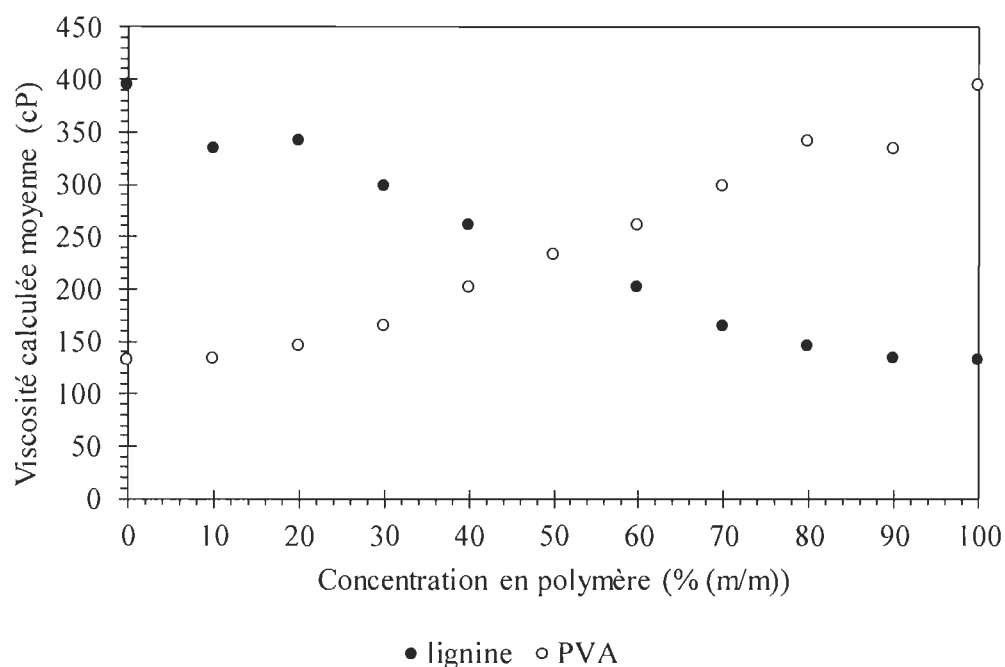


Figure 3.9 Viscosité des solutions d'électrofilage en fonction de la quantité de lignine et de PVA

À partir des tests d'électrofilage effectués et les résultats de la figure 3.9, la viscosité minimale nécessaire pour l'électrofilage a été déterminée. Ainsi une valeur de 201 ± 1 cP semble être la limite inférieure de viscosité. Sachant cela, des tests ont été effectués en utilisant un copolymère de poids moléculaire plus élevé, soit de l'alcool polyvinylique d'un poids moléculaire de 146 000 à 186 000 Da. Avec ce type de polymère, la concentration utilisée est de 7,5 % étant donné sa solubilité plus faible que celui de faible poids moléculaire. À cette concentration, une viscosité calculée moyenne de 1215 ± 6 cP a pu être observée. Grâce à cette viscosité plus élevée (par rapport à 394 ± 2 cP), un ratio allant jusqu'à 80 % de lignine pouvait permettre de maintenir une viscosité supérieure à 200 cP. Avec ce ratio, une viscosité moyenne de 217 ± 1 cP était mesurée. L'électrofilage a montré qu'avec ce type de PVA, il est

effectivement possible d'électrofiler une concentration plus élevée de lignine. Toutefois, plusieurs inconvénients surviennent lors de l'électrofilage d'une concentration élevée de lignine. La première est due à une caractéristique de l'électrofilage. En fait, l'électrofilage de polymères de plus haut poids moléculaire provoque une augmentation notable du diamètre des nanofibres. Avec les paramètres utilisés, les fibres devenaient beaucoup plus larges au point d'être quasi mesurable en microscopie optique (diamètre estimé à environ 1-2 μm). Le deuxième inconvénient est relié à la lignine. Comme a pu l'observer Schreiber et al (2012), une concentration élevée d'un polymère anionique tel que la lignine provoque l'apparition de fibres flottantes attirées par l'aiguille de la seringue (Schreiber *et al.*, 2012). Cela est dû à l'augmentation de la charge négative des fibres qui ne sont alors plus attirées par le collecteur chargé négativement, mais plutôt par la borne positive. Il est donc impossible d'exploiter ces fibres de la même manière que précédemment. Finalement, le troisième inconvénient est lié aux fibres en soi. Même s'il est possible de récolter les fibres flottantes au moyen d'un cadre rotatif (à la manière de la collecte de soie d'araignée), les fibres produites ont moins de cohésion que des fibres sur un collecteur et il n'est pas possible de les stabiliser de la même manière que les autres membranes. Pour ces raisons et pour une raison de temps, les membranes produites avec un PVA de poids moléculaire élevé ont été abandonnées.

3.3.4 Spectroscopie infrarouge

La dernière technique employée pour la caractérisation du matériau est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Cette technique permet l'observation des groupements fonctionnels des molécules analysées. Elle permettra de comparer les nanofibres formées aux matériaux de départ, mais également de voir l'impact des traitements sur les groupements des nanofibres. Connaître les groupements fonctionnels présents pourra aussi faciliter la déduction des liaisons possibles entre le matériau adsorbant et une molécule d'intérêt. Les spectres de la lignine pure, du PVA

pur, d'une membrane électrofilée, d'une membrane après traitement thermique, d'une membrane après traitement chimique et d'une membrane stabilisée thermiquement et chimiquement sont disponibles en annexe A. Les tableaux 3.6 à 3.11 résument les pics observés pour chaque spectre.

Tableau 3.6

Pics observés lors de l'analyse FT-IR de lignine pure (voir Annexe A.1)

Nombre d'onde observé (cm ⁻¹)	Fonction	Nombre d'onde théorique (cm ⁻¹) (Silverstein <i>et al.</i> , 2007)
3350	Élongation O-H	3350-3250
2938 2844	Élongation C-H aliphatique	2980-2850
1590	Élongation C=C aromatique	1625-1430
1425	Déformation C-H aliphatique	1470-1450
1263	Élongation C-O-C éther aromatique	1280-1220

Tableau 3.7

Pics observés lors de l'analyse FT-IR de PVA pur (voir Annexe A.2)

Nombre d'onde observé (cm ⁻¹)	Fonction	Nombre d'onde théorique (cm ⁻¹) (Silverstein <i>et al.</i> , 2007)
3295	Élongation O-H	3350-3250
2930 2906	Élongation C-H aliphatique	2980-2850
1412	Déformation C-H aliphatique	1470-1450
1085	Élongation C-O alcool aliphatique	1120-1080

Ces deux tableaux permettent de mettre les bases des groupements normalement retrouvés dans les nanofibres après l'électrofilage. Le bris ou la formation de nouvelles liaisons causera l'apparition de nouveaux pics ou la diminution des pics associés à ces fonctions. Bien sûr, le fait de mélanger les deux polymères, même sans formation de liens, causera un changement dans la proportion des pics. En observant le spectre des nanofibres (voir tableau 3.8), il est évident que les deux polymères apportent leur contribution aux bandes observées. Par exemple, les elongations caractéristiques des éthers (C-O-C) et celles des alcènes aromatiques sont présentes ce qui confirme la présence de lignine dans les nanofibres. Cependant, pour le PVA la différence est surtout visible dans l'augmentation de bandes d'elongations C-O d'alcools aliphatiques et C-H aliphatiques, signes d'un plus grand nombre de chaînes de carbones et d'alcools aliphatiques.

Tableau 3.8

Pics observés lors de l'analyse FT-IR de nanofibres AL : PVA non stabilisées (voir Annexe A.3)

Nombre d'onde observé (cm ⁻¹)	Fonction	Nombre d'onde théorique (cm ⁻¹) (Silverstein <i>et al.</i> , 2007)
3319	Élongation O-H	3350-3250
2935 2911	Élongation C-H aliphatique	2980-2850
1578	Élongation C=C aromatique	1625-1430
1426	Déformation C-H aliphatique	1470-1450
1273	Élongation C-O-C éther aromatique	1280-1220
1091	Élongation C-O alcool aliphatique	1120-1080

Après un traitement thermique (tableau 3.9), il est possible de remarquer une forte diminution des bandes associées aux élongations O-H et l'apparition d'une bande à 1642 cm^{-1} . Cette bande est associée aux élongations C=O d'une cétone ou d'un aldéhyde. Ces deux différences indiquent que le traitement thermique provoque l'oxydation douce des groupements alcools (aliphatiques) de la lignine en cétones et aldéhydes. Cette conclusion est en accord avec la littérature qui appelle parfois cette technique de stabilisation de la stabilisation oxydative (*oxydative stabilisation process*) (Cho *et al.*, 2017). En fait, l'augmentation de la température cause une accélération de l'oxydation naturelle du matériau au fil du temps. Une oxydation trop forte risque de diminuer la capacité d'adsorption en transformant les sites actifs en des espèces moins réactives.

Tableau 3.9

Pics observés lors de l'analyse FT-IR de nanofibres AL : PVA stabilisées
thermiquement (voir Annexe A.4)

Nombre d'onde observé (cm^{-1})	Fonction	Nombre d'onde théorique (cm^{-1}) (Silverstein <i>et al.</i> , 2007)
3387	Élongation O-H	3350-3250
2944 2915	Élongation C-H aliphatique	2980-2850
1642	Élongation C=O cétone ou aldéhyde aromatique	1710-1685 ou 1685-1666
1577	Élongation C=C aromatique	1625-1430
1226	Élongation C-O-C éther aromatique	1280-1220
1088	Élongation C-O alcool aliphatique	1120-1080

Ensuite, l'effet de la stabilisation chimique sur les groupements des nanofibres a été étudié. À l'instar de la stabilisation thermique, la stabilisation chimique n'affecte pas

significativement les groupes fonctionnels des nanofibres (voir tableau 3.10). Cela représente un avantage puisque l'efficacité d'adsorption risque moins d'être atteinte. Cela signifie également que les changements imposés par ce traitement sont plutôt d'ordre morphologiques que chimiques. Finalement, le tableau 3.11 montre un résumé du spectre de nanofibres AL : PVA ayant complété le processus de stabilisation. Sur ce spectre, l'impact des deux processus de stabilisation est visible, dont la diminution de l'élongation O-H à 3300 cm^{-1} et l'augmentation de la bande d'élongations C=O d'une cétone formée par l'oxydation d'alcools secondaires. La transformation d'alcools en cétones peut avoir un impact sur la capacité d'adsorption des nanofibres. Par exemple, les groupements cétones peuvent permettre la formation de pont H, mais ne permettront pas les interactions ioniques ou les échanges d'ions.

Tableau 3.10 :

Pics observés lors de l'analyse FT-IR de nanofibres AL : PVA stabilisées chimiquement (voir Annexe A.5)

Nombre d'onde observé (cm^{-1})	Fonction	Nombre d'onde théorique (cm^{-1}) (Silverstein <i>et al.</i> , 2007)
3342	Élongation O-H	3350-3250
2919 2917	Élongation C-H aliphatique	2980-2850
1574	Élongation C=C aromatique	1625-1430
1417	Déformation C-H aliphatique	1470-1450
1271	Élongation C-O-C éther aromatique	1280-1220
1092	Élongation C-O alcool aliphatique	1120-1080

Tableau 3.11

Pics observés lors de l'analyse FT-IR de nanofibres AL : PVA stabilisées
thermiquement et chimiquement (voir Annexe A.6)

Nombre d'onde observé (cm ⁻¹)	Fonction	Nombre d'onde théorique (cm ⁻¹) (Silverstein <i>et al.</i> , 2007)
3307	Élongation O-H	3350-3250
2920 2915	Élongation C-H aliphatique	2980-2850
1704	Élongation C=O cétone aromatique	1710-1685
1594	Élongation C=C aromatique	1625-1430
1421	Déformation C-H aliphatique	1470-1450
1264	Élongation C-O-C éther aromatique	1280-1220
1088	Élongation C-O alcool aliphatique	1120-1080

3.4 Chromatographie liquide à haute performance

Le développement d'une méthode de HPLC est une étape cruciale permettant la détermination de la concentration d'une substance (contaminant) présente dans le milieu analysé. Une bonne méthode augmentera la productivité et l'économie de solvant en optimisant le temps d'élution et favorisera la conservation de la colonne. Sachant que les recommandations du fabricant indiquent qu'il est conseillé d'utiliser une phase mobile à base d'acétonitrile, un mélange d'acétonitrile et d'eau sera utilisé. L'eau a en plus été acidifiée avec de l'acide phosphorique pour faciliter l'élution des analytes alcalins. Une première méthode a été développée pour le contaminant modèle, la fluoxétine (FLX). Pour ces essais, l'étalon 100 ppm de FLX a été utilisé. Étant donné l'absence de contaminations et la présence d'un seul contaminant, la méthode devait uniquement permettre d'observer un pic symétrique en moins de 5 minutes. De telles

conditions ont été obtenues en utilisant un ratio de 60 : 40 ACN : H₃PO₄ 0,1 % avec un débit de 0,45 mL/min pendant 3,75 minutes. Cette méthode permettait d'observer le pic de fluoxétine en 1,5 minute. Toutefois, cette méthode ne rend pas possible la séparation de mélanges de contaminants. À cette fin, une autre méthode chromatographique a été développée. Pour celle-ci, une solution standard contenant 12,5 ppm de FLX, CAR, VEN et IBU a été exploitée. En utilisant la méthode développée précédemment, seuls trois pics sont visibles indiquant la coélution de deux des contaminants. Pour faciliter la séparation, le ratio a été modifié en augmentant l'apport d'eau acidifiée au mélange. Ce faisant, certains analytes auront plus d'affinité pour la phase mobile et une meilleure séparation sera obtenue. Suivant cette idée, une méthode permettant leur séparation a pu être mise en place. Pour ce mélange de contaminants, la méthode idéale est composée d'un mélange 40 : 60 ACN : H₃PO₄ 0,1 % avec un débit de 0,5 mL/min pour une période de 22 minutes. Avec cette méthode, la FLX, la VEN, l'IBU et la CAR sortent respectivement à 2,7, 1,5, 3,1 et 18,4 minutes. Ici, l'ibuprofène prend plus de temps à être élué puisqu'elle n'est pas sous sa forme ionique comme la FLX ou la VEN. Pour ces deux méthodes, la longueur d'onde observée a été de 230 nm pour tous les contaminants.

Finalement, une dernière méthode a été développée pour l'analyse de la cocaïne et de la méthamphétamine. La méthode précédente a d'abord été ajustée en utilisant l'étalon 10 ppm de cocaïne. Lors de ce test, la cocaïne avait un temps de rétention de 1,5 minute. Toutefois, étant donné la concentration initiale plus faible pour les tests sur des drogues illicites, d'éventuelles traces de lignine dans l'eau risqueraient de rendre la détection de la cocaïne après adsorption plus difficile. Pour corriger ce défaut, le ratio d'éluants est ajusté à 20 : 80 ACN : H₃PO₄ 0,1 % avec un débit de 0,1 mL/min et une période de 25 minutes. La diminution du débit et de la proportion d'acétonitrile a permis de séparer la cocaïne du bruit de fond de lignine. En injectant un échantillon de cocaïne, un autre problème est survenu, la cocaïne apparaissait à deux temps de rétention soit 12,8 et

21,1 minutes. Pour s'assurer qu'il s'agissait bien de cocaïne dans les deux cas, un deuxième étalon et une deuxième solution standard ont été testés. Les deux pics étant toujours présents, les hypothèses d'une contamination ou de la dégradation du standard ont pu être écartées. L'explication la plus logique est donc due à l'apparition de la cocaïne sous ses deux formes (ionisée et non ionisée). Cela est dû au pH du milieu qui est trop près du pKa de la cocaïne (pKa de 8,6) (Joo *et al.*, 2012). Cependant, la somme de l'aire des deux pics permet d'établir une courbe d'étalonnage satisfaisante. Ainsi, cette méthode fut conservée. Un dernier test a été effectué avec cette méthode soit l'analyse de méthamphétamine et de cocaïne simultanément. Lors de ce test, le pic de la méthamphétamine avait un temps de rétention de 9,6 minutes et n'interférait pas avec ceux de la cocaïne. Cette méthode a donc été utilisée pour l'analyse de la cocaïne et de la méthamphétamine. Leur détection se faisait à une longueur d'onde de 230 et 190 nm respectivement.

3.5 Adsorption

En plus de servir à l'optimisation des paramètres d'électrofilage et de stabilisation, l'adsorption est également au cœur de l'objectif de ce projet. Dans la présente section seront présentés les résultats des tests d'adsorption effectués dans le but de caractériser le matériau adsorbant développé et déterminer son efficacité. À cette fin, des tests comparatifs ont été conduits avec de multiples adsorbants commerciaux et plusieurs contaminants différents.

Pour ces tests, des membranes de nanofibre 5 : 5 AL : PVA ayant subi le processus complet de stabilisation ont été utilisées. Pour tous les tests suivants, 25 mg de nanofibres ont été pesés puis ajoutés à une solution d'eau contaminée. Comme expliqué précédemment, pour permettre la comparaison avec les nanofibres, des ajustements aux paramètres d'adsorption étaient nécessaires pour compenser la différence de taille entre

les adsorbants. En fait, 25 mg de nanofibres correspondent à une membrane d'environ 5 cm de diamètre, mais 25 mg de résine échangeuse d'ions ne fait que très peu de grains. Toutefois, la modification de la masse d'adsorbant, de la concentration initiale ou du volume biaise automatiquement la capacité d'adsorption (voir équation 1). Pour éviter un biais, un ratio masse de contaminants pour masse d'adsorbants a été gardé constant soit 2,5 mg de contaminant pour 25 mg d'adsorbant. Sachant cela, le volume pouvait être diminué à condition d'augmenter la concentration en conséquence. Lors de ces essais, la capacité d'adsorption à l'équilibre de chaque adsorbant fut calculée après 150 minutes. Les résultats de cette expérience sont présentés dans le tableau 3.12. Dans ce tableau sont présentés les capacités d'adsorption des nanofibres ainsi que deux résines échangeuses d'ions, une zéolite et deux silices non fonctionnalisées. Étant donné l'absence de groupements fonctionnels, la dernière catégorie d'adsorbant (c.-à-d. la silice) possède une faible capacité d'adsorption pour la fluoxétine. La silice fumée et la silice Siliaflash® ont obtenu des résultats inférieurs à 10 mg/g. Cela montre qu'en absence de groupements fonctionnels pertinents ou en absence d'une surface de contact suffisante, une faible capacité d'adsorption en résulte. À l'instar de la silice, la zéolite Valfor® 100 a obtenu un résultat nettement supérieur d'environ 50 mg/g. Contrairement à la silice, cette zéolite possède des propriétés lui permettant d'interagir par échange d'ions. Toutefois, son mécanisme d'échange se base sur l'échange d'un ion sodium. Considérant la taille d'une molécule de FLX, il est possible que son adsorption soit limitée par un phénomène de compétition ou d'encombrement des sites actifs. Cet adsorbant étant normalement utilisé pour la capture de métaux lourds, cela peut expliquer son adsorption limitée (Dragan *et al.*, 2015). De plus, la porosité du matériau peut avoir joué un rôle. Les résines Amberlyst® et Dowex® ont obtenu de meilleurs résultats avec des capacités d'adsorption de 81 et 77 mg/g respectivement. Ces deux résines sont fortement acides et sont conçues pour capter des cations. Elles possèdent notamment des groupements sulfates pouvant former des liaisons ioniques

avec des produits pharmaceutiques alcalins. Les nanofibres de lignines développées ont obtenu une capacité d'adsorption similaire de 78 mg/g.

Pour que la comparaison soit complète, il fut nécessaire de comparer cette adsorption à celle du charbon activé. N'ayant pas de charbon activé à disposition, cette information a été obtenue dans la littérature. Dans une première étude, Jaria et al. (2015) ont obtenu une capacité d'adsorption de 96 mg/g avec un graphène de référence (Jaria *et al.*, 2015). Dans une autre étude, Román et al. (2012) ont obtenu une adsorption maximale de 224 mg/g (Román *et al.*, 2012). Toutefois, leur concentration et leur masse d'adsorbant étaient supérieures ce qui augmente la capacité d'adsorption (ratio masse FLX / masse charbon différent de celui utilisé pour les nanofibres). Leur adsorption correspondait à environ 67 % de la FLX présente. Compte tenu de ces résultats, les nanofibres de AL ont montrées une capacité d'adsorption similaire à celle de résines échangeuses d'ions et certains charbons activés.

Tableau 3.12

Comparaison de la capacité d'adsorption de membranes AL : PVA à celle d'adsorbants commerciaux (n = 3)

Adsorbant	Capacité d'adsorption (mg/g)
Nanofibres AL : PVA	78,24 ± 1,35
Amberlyst® 15	80,96 ± 0,35
Dowex® Marathon® C	77,03 ± 0,94
Valfor® 100	49,00 ± 4,39
Silice fumée	8,54 ± 0,62
Siliaflash® F60	4,25 ± 0,35

Avec la capacité d'adsorption des membranes pour la FLX prouvée, il devint nécessaire de tester ses capacités pour d'autres contaminants. En effet, une multitude de contaminants aux propriétés variées sont observables dans les eaux usées. Ainsi, il fut intéressant de vérifier l'affinité des nanofibres pour ces résidus pharmaceutiques. Bien qu'il eût été trop long de tester tous les types de contaminants, 3 autres produits pharmaceutiques ont été sélectionnés soit la venlafaxine (VEN), la carbamazépine (CAR) et l'ibuprofène (IBU). Dans le cas présent, les médicaments ont des pKa variés permettant de juger l'impact de ces différences sur l'adsorption et déterminer certaines forces pouvant entrer en jeu.

La capacité des membranes AL : PVA à adsorber ces contaminants séparément a d'abord été évaluée. Les résultats de cette expérience sont présentés dans le tableau 3.13. Comme il est possible de le remarquer dans ce tableau, la FLX est le contaminant ayant le plus d'affinité pour les nanofibres de lignine. En comparant son résultat à celui de la VEN, il devint intéressant d'observer une capacité d'adsorption moindre pour ce contaminant. Ainsi, malgré des pKa similaires (8,9 et 9,5 pour la VEN et la FLX respectivement) et un caractère alcalin, les deux molécules ne se sont pas adsorbées autant. Il est possible que cela soit dû au plus grand nombre de noyaux aromatiques et la présence de fluor dans la FLX. Ces groupements favorisent notamment la formation de liaisons par empilement π et de ponts H. Du coup, un plus grand nombre de liaisons sont possibles avec la FLX ce qui favorise son adsorption. Pour ce qui est de la CAR et de l'IBU, la membrane semble avoir une moins grande affinité pour ces médicaments. Ces deux molécules sont respectivement neutres et chargées négativement à pH 7. Cela a pour effet d'éliminer toute possibilité de formation de liaisons ioniques avec la lignine qui est faiblement acide. Les forces restantes sont donc des forces faibles telles que Van der Waals, empilements π ou des ponts H. De ces deux molécules, la carbamazépine est celle pouvant former le plus de pont H et d'empilements.

Tableau 3.13

Capacité d'adsorption de nanofibres AL : PVA pour différents contaminants pharmaceutiques (n = 3)

Contaminant	Capacité d'adsorption simultanée * (mg/g)	Capacité d'adsorption individuelle ** (mg/g)
Fluoxétine (FLX)	22,85 ± 0,28	78,24 ± 1,35
Venlafaxine (VEN)	11,05 ± 1,02	49,76 ± 2,80
Carbamazépine (CAR)	1,02 ± 0,02	8,04 ± 0,01
Ibuprofène (IBU)	0,62 ± 0,39	5,00 ± 0,46

*Concentration initiale de 12,5 ppm

** Concentration initiale de 50 ppm

Ensuite, ces quatre contaminants ont été ajoutés à une même solution d'eau contaminée. Le but ici est de voir de potentiels effets de compétition ou de synergie entre les contaminants. Pour ce faire, 12,5 ppm de chaque contaminant ont été ajoutés à l'eau. Diminuer la concentration de chaque contaminant permet d'éviter d'affecter la capacité d'adsorption en ayant quatre fois plus de médicaments qu'initialement. Les résultats de ces essais sont présentés dans le tableau 3.13. Encore une fois, la FLX se démarque en s'adsorbant mieux que les autres contaminants. Toutefois, cette fois, en comparant la capacité d'adsorption obtenue à la capacité d'adsorption maximale possible (25 mg/g dans ce cas-ci), tous les médicaments ont été affectés négativement par la présence de plusieurs contaminants à l'exception de la FLX. Cette dernière a été adsorbée à environ 90 % en comparaison à 78 % seule. Aucune explication précise de ce phénomène n'a été trouvée. Toutefois, quelques hypothèses peuvent être posées. La première se base sur un phénomène de synergie, soit une augmentation de l'adsorption de FLX à cause de la présence d'un autre contaminant sur les sites. L'autre possibilité serait due à la création d'un milieu défavorable pour la FLX en ajoutant les autres contaminants.

Pour permettre de caractériser l'adsorption observée, trois techniques sont employées soit des cinétiques, des isothermes et la thermodynamique. Les résultats de ces tests seront présentés dans les trois prochaines sections.

3.5.1 Cinétique d'adsorption

Une des méthodes les plus simples pour caractériser l'adsorption demeure la cinétique. Lors de ce processus, l'adsorption est observée au fil du temps en mesurant la concentration résiduelle dans le milieu. Ces valeurs de concentration sont ensuite traduites en capacité d'adsorption au fil du temps. Contrairement à un test d'adsorption ordinaire, les cinétiques renseignent sur le temps de la réaction, l'étape limitante de celle-ci et l'équilibre obtenu. Ce sont pour ces raisons que la cinétique a été privilégiée pour déterminer le meilleur ratio lors de l'électrofilage. Ainsi, deux ratios ayant des capacités d'adsorption similaires pourraient être différenciés sur leur temps nécessaire à atteindre l'équilibre.

Lors de l'optimisation de l'électrofilage, trois ratios ont été optimisés pour obtenir le meilleur électrofilage possible. Toutefois, choisir le ratio offrant la meilleure capacité d'adsorption est primordial. Des essais de cinétiques ont donc été réalisés à l'aide de membranes préparées à partir des paramètres optimisés. La figure 3.10 montre les cinétiques obtenues pour chaque ratio.

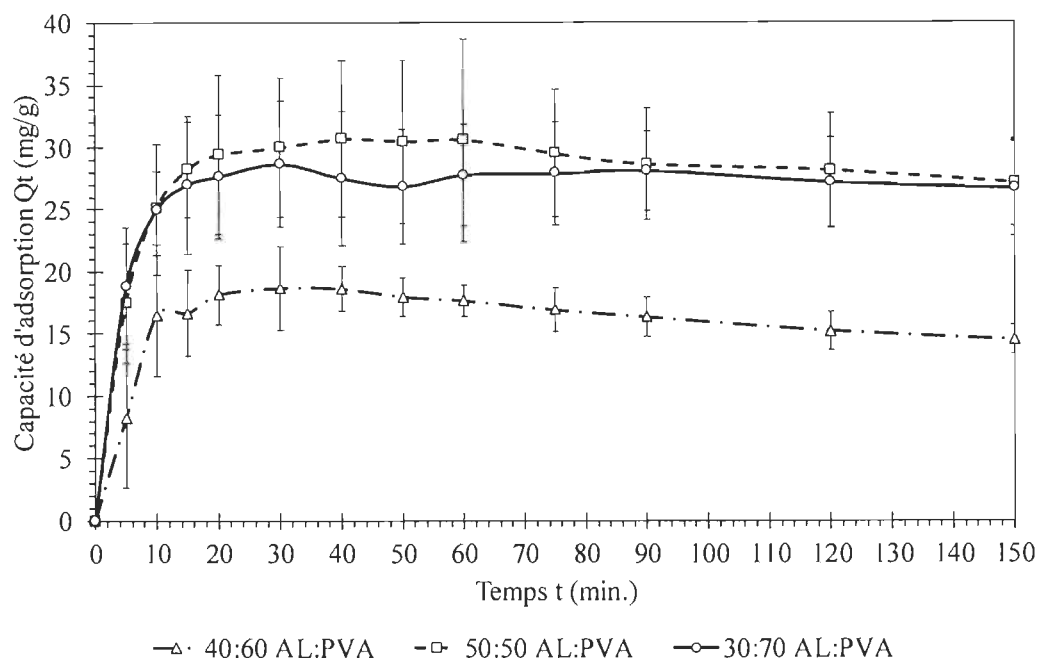


Figure 3.10 : Cinétique d'adsorption de la fluoxétine de nanofibres AL : PVA avec différents ratios (n=3)

Il est à noter que ces résultats ont été obtenus avant l'optimisation de la méthode de stabilisation. Les valeurs à l'équilibre furent inférieures à celles présentées lors de l'optimisation ou lors de la comparaison avec des adsorbants commerciaux. Les capacités d'adsorption obtenues pour les trois ratios se trouvaient entre 15 et 30 mg/g ce qui correspondait à une adsorption d'environ 20 à 35 % de la quantité initiale de FLX. Dans tous les cas, ces valeurs ont été obtenues en 20 minutes, ce qui dénota une adsorption rapide. Toutefois, dans le cas du ratio 4 : 6, l'adsorption n'avait pas atteint un véritable équilibre d'adsorption/désorption (visible par l'augmentation de la désorption notable au fil du temps). Dans les deux autres cas, la décroissance fut suffisamment faible pour considérer l'équilibre atteint en 150 minutes. D'après cette expérience, les ratios 3 : 7 et 5 : 5 ont obtenu des résultats similaires d'environ 30 mg/g.

Toutefois, considérant la plus grande concentration de lignine dans le ratio 5 : 5 et sa capacité d'adsorption légèrement plus élevée, il est préférable d'utiliser le ratio 5 : 5. De plus, ce ratio permet plus d'amélioration que le ratio 3 : 7. En fait, en supposant que la lignine soit la cause de l'adsorption, augmenter la concentration en lignine devrait permettre plus d'adsorption. Malgré cela, le ratio 4 : 6 n'a pas aussi bien performé que le ratio 3 : 7. Cette différence peut être due à des fibres mieux formées lors de l'électrofilage du ratio 3 : 7 ou encore des membranes de nanofibres offrant plus de porosité.

Après ces essais, le ratio 5 : 5 AL : PVA a été utilisé pour l'optimisation de la méthode de stabilisation et les autres tests d'adsorption. Afin de bien caractériser son adsorption, une cinétique pour les nanofibres de ratio 5 : 5 AL : PVA stabilisées thermiquement et chimiquement a également été tracée. La courbe de cette cinétique a ensuite été comparée à des modèles cinétiques pour en inférer des mécanismes de réaction. Ces données sont présentées dans la figure 3.11 et le tableau 3.14. Sur cette figure, on peut d'ailleurs nettement voir l'impact de la stabilisation optimisée. Au lieu d'adsorber environ 30 mg/g de FLX en 20 minutes, la nouvelle méthode de stabilisation permet d'adsorber environ 60 mg/g en 40 minutes. Cela veut donc dire que l'augmentation de la porosité du matériau n'a pas affecté la vitesse de capture de la FLX. Au contraire, le taux d'adsorption est resté inchangé. Cela a toutefois permis d'augmenter le nombre de sites disponibles et d'augmenter ainsi la capacité d'adsorption. La vitesse de la réaction est également un point attrayant puisque la majorité de l'adsorption est réalisée dans les 20 premières minutes. Du fait, cela permet d'augmenter le nombre d'applications possibles de ce matériau autre que l'épuration des eaux. Lors de ce test, le pH de la solution a été mesuré pour chaque temps. Lors de l'adsorption, le pH de la solution passe de 7,4 à 4,7. Puisque la FLX est une espèce alcaline, son adsorption fait naturellement diminuer le pH de la solution.

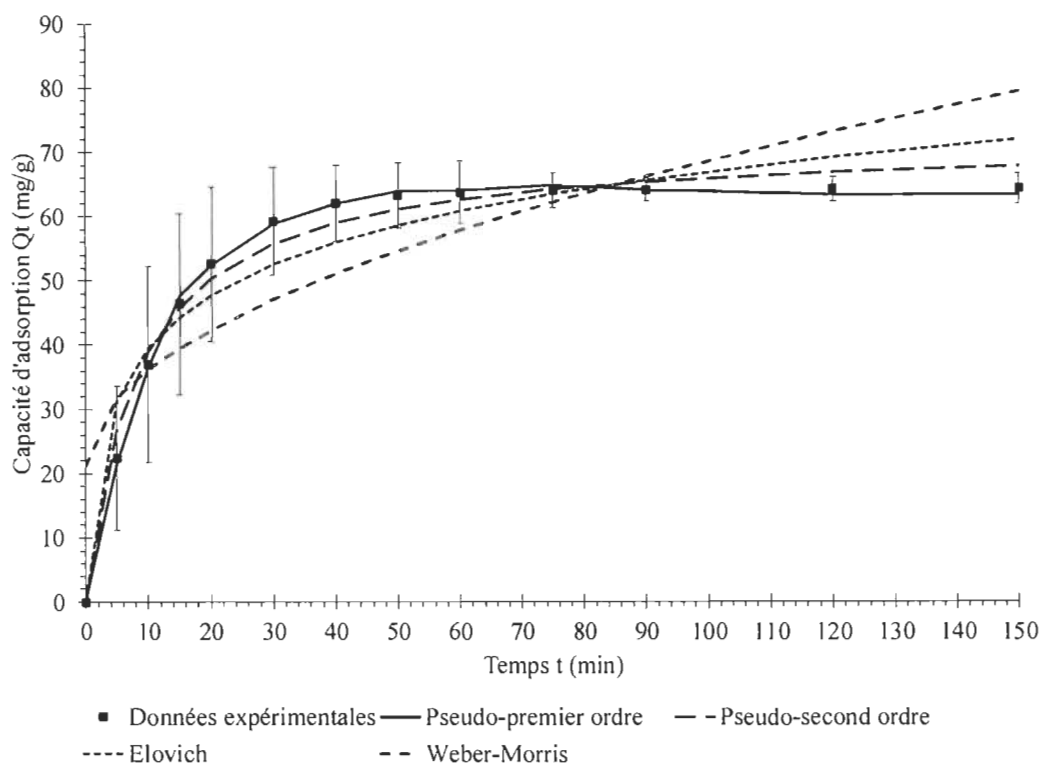


Figure 3.11 : Cinétique d'adsorption de la FLX sur des nanofibres AL : PVA stabilisées totalement (n=3)

Il est également possible d'observer sur la figure 3.11 que le modèle de pseudo-premier ordre correspond mieux avec les données expérimentales. Cela est même confirmé à l'aide du coefficient de corrélation et le RMSE. Dans un tel modèle, la réaction d'adsorption se produit en une étape régulée par le temps nécessaire pour la formation de la liaison. Également, la faible correspondance avec les modèles de diffusion (Weber-Morris et diffusion au travers d'un film) concorde avec ce qui a été observé en comparant la cinétique avant et après l'optimisation du lavage. En fait, dans ces modèles, la diffusion est reconnue comme l'étape limitante de l'adsorption. Toutefois,

cette expérience a démontré que l'augmentation de la porosité n'a pas eu d'impact sur la vitesse de réaction et donc que la diffusion n'était pas l'étape limitante.

Tableau 3.14

Paramètres cinétiques pour l'adsorption de FLX sur des nanofibres AL : PVA stabilisées entièrement

Modèle	Paramètre	Valeur
Pseudo-premier ordre	R^2	0,9989
	RMSE	0,7117
	K_1	0,086
	Q_e	63,98
Pseudo-second ordre	R^2	0,9790
	RMSE	3,046
	K_2	0,0017
	Q_e	71,14
Elovich	R^2	0,9229
	RMSE	5,832
	α	33,37
	β	0,08453
Weber-Morris	R^2	0,6979
	RMSE	11,54
	k_{WB}	4,728
	B_{WB}	21,17
Diffusion film	R^2	0,6861
	RMSE	6,633
	C_0	39,29
	k_{film}	0,013

D'après la littérature, le modèle de pseudo-premier ordre est souvent associé à la physisorption. En réalité, aucune hypothèse ne peut être formulée quant au mécanisme d'adsorption (Tan et Hameed, 2017). D'un point de vue logique, la physisorption est plus plausible puisque la structure chimique de la lignine ne permet pas la formation

de liaisons covalentes ou ioniques. Les principales interactions possibles sont les forces de Van der Waals, l'empilement π , les ponts H et les interactions hydrophobiques, stériques et de polarité (Mansour *et al.*, 2017).

Finalement, des cinétiques ont été tracées pour le test d'adsorption simultanée de FLX, VEN, IBU et CAR. Cette expérience servait à déterminer si l'adsorption observée pouvait être due à un équilibre qui n'a pas été atteint. Une solution contenant 12,5 ppm de chaque contaminant a alors été préparée. La figure 3.12 montre les cinétiques obtenues lors de cette expérience.

Dans la figure 3.12, l'adsorption de la FLX a donné une cinétique pratiquement identique à celle obtenue avec 50 ppm. Cela suggère que son adsorption a été plus lente. Toutefois, cela peut être dû à la concentration initiale moindre qui change l'équilibre. Pour la VEN, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre a été plus long soit d'environ 90 minutes. La moitié de la VEN initiale a tout de même été adsorbée. Pour l'IBU et la CAR, l'équilibre a été atteint très rapidement dans les 5 premières minutes. Comme pour les précédents tests d'adsorption, leur adsorption est très faible sur des nanofibres de lignine. Cela montre que les nanofibres de lignine ne sont pas nécessairement appropriées pour ce genre de résidus pharmaceutiques.

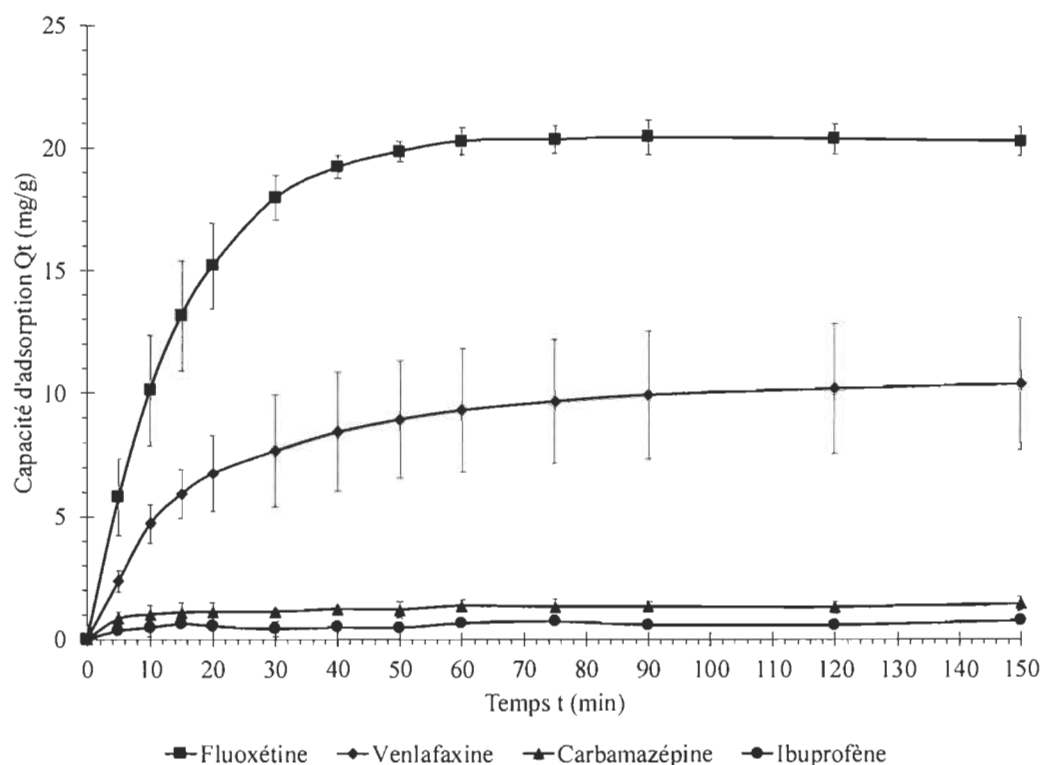


Figure 3.12 : Cinétique d'adsorption de FLX, VEN, CAR et IBU sur des nanofibres AL : PVA stabilisées totalement (n=3)

3.5.2 Isotherme et thermodynamique d'adsorption

L'étape suivante consiste à compléter des isothermes pour comprendre le comportement des sites d'adsorption lors de changements dans le milieu. Pour bâtir une courbe d'isotherme, deux choix de variations sont possibles : la variation de la concentration initiale ou la variation de la masse d'adsorbant. Dans les deux cas, une telle variation aura un impact sur la capacité d'adsorption du matériau à l'équilibre et donc la concentration en contaminant restante dans la solution. En traçant une courbe de la capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration restante à l'équilibre, des informations importantes concernant le mécanisme d'adsorption

peuvent être obtenues en comparant à divers modèles théoriques. Lors de cette expérience, la masse d'adsorbant ainsi que la température lors de l'adsorption ont été variées pour observer les changements sur la capacité d'adsorption. Pour la comparaison des données avec les modèles théoriques, les modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson et Sips (Langmuir-Freundlich) ont été comparés. Comme pour les cinétiques, la correspondance a été établie sur la base du coefficient de corrélation (R^2) et le RMSE. La comparaison a également été faite pour chaque température (25, 40 et 60 °C). Le tableau 3.15 résume les paramètres calculés des modèles d'isothermes. Dans ce tableau, il est possible de remarquer que le modèle de Sips est le modèle offrant la meilleure corrélation pour des températures de 25 et 40 °C. À 60 °C, le modèle de Dubinin-Radushkevich a une corrélation légèrement supérieure à celle du modèle Sips (R^2 de 0,8904 et 0,8877 respectivement). Le modèle de Sips a la particularité d'allier les modèles de Langmuir et de Freundlich. De manière générale, ce modèle décrit des contaminants pouvant se lier à plus d'un site actif à la fois. Toutefois, selon la concentration, ce modèle peut être réduit à un des deux précédents modèles. Si la concentration est faible, l'équation peut être réduite à une équation de Freundlich. Selon ce modèle, l'adsorption se produit en multicouches sur des sites actifs hétérogènes adsorbant un seul contaminant (Foo et Hameed, 2010; Mansour *et al.*, 2017; Worch, 2012). Dans de réelles conditions de remédiation, la concentration serait faible. Ainsi, l'adsorption observée devrait s'approcher de celle d'un modèle de Freundlich. Si toutefois la concentration est élevée, le modèle de Langmuir sera dominant. Avec ce modèle, les contaminants vont se lier en monocouches sur des sites homogènes (Mansour *et al.*, 2017).

Tableau 3.15

Paramètres d'isothermes pour divers modèles d'isotherme à 25, 40 et 60 °C

Modèle	Paramètre	25 °C	40 °C	60 °C
Freundlich	R ²	0,9655	0,9510	0,8486
	RMSE	4,716	6,200	6,113
	K _F	11,22	2,298	8,093
	n	0,6441	1,131	0,6326
Langmuir	R ²	0,9783	0,9374	0,8242
	RMSE	3,746	7,006	5,893
	Q _{max}	249,2	3,242e+4	175,3
	K _L	0,02292	1,083e-4	0,02223
Dubinin-Radushkevich	R ²	0,9822	0,8660	0,8904
	RMSE	3,389	10,25	5,200
	Q _{sat}	125,2	150,4	90,80
	b _{DR}	27,54	46,53	27,98
	E	0,1347	0,1037	0,1337
Redlich-Peterson	R ²	0,9855	0,9510	0,8669
	RMSE	3,423	6,933	6,620
	K _{RP}	4,499	117,5	2,983
	a _{RP}	3,122e-4	50,23	1,523e-4
	b _{RP}	2,021	-0,135	2,183
Sips	R ²	0,9899	0,9510	0,8877
	RMSE	2,859	6,933	6,079
	Q _{max}	140,3	9,285e+4	82,32
	K _S	0,05902	8,513e-5	0,06166
	β _S	1,83	1,132	3,277

Finalement, le modèle de Dubinin-Radushkevich décrit une adsorption similaire à celle de Freundlich, mais cette fois, l'énergie des sites suit une distribution gaussienne. En utilisant l'équation 14, cette énergie peut être calculée (voir tableau 3.15). Pour les trois températures, une énergie d'environ 0,1 kJ/mol a été calculée. Typiquement, une valeur inférieure à 8 kJ/mol indique une adsorption de nature physique et une valeur entre 8

et 16 kJ/mol indique une adsorption de nature chimique (Chowdhury *et al.*, 2011). De plus, il est intéressant de remarquer que les divers modèles montrent une augmentation de la capacité d'adsorption maximale ou à saturation lorsque la température se situe à 40 °C. Cela pourrait vouloir dire que la meilleure température permettant l'adsorption est proche de 40 °C, mais inférieure à 60 °C.

Les données récoltées lors des isothermes peuvent également être utilisées pour calculer les paramètres thermodynamiques soit l'enthalpie standard, l'entropie standard et l'énergie libre de Gibbs standard. D'abord, l'enthalpie et l'entropie ont été calculées à l'aide de l'équation 18 et des concentrations et capacités d'adsorption à l'équilibre obtenues. Ensuite, l'enthalpie et l'entropie ont été insérées dans l'équation 17 pour déterminer l'énergie libre de Gibbs à 25 °C. L'enthalpie standard obtenue ainsi était de -7,99 kJ/mol. Une valeur négative indique que la réaction est exothermique. Cela concorde avec les résultats obtenus qui montrent qu'à température élevée, la réaction d'adsorption est moins efficace. Cette valeur se situe dans la gamme d'énergies attribuables aux ponts H (4-50 kJ/mol) et les empilements π (8-12 kJ/mol) (Riley *et al.*, 2015; Wendler *et al.*, 2010). Pour l'entropie standard, une valeur de 42,01 J/mol a été calculée. Une valeur positive indique alors un gain d'entropie et donc une réaction favorable. Finalement, le ΔG° à 25 °C était de -20,51 kJ/mol indiquant que la réaction est spontanée. De plus, une valeur proche de -20 kJ/mol indique que la physisorption est plus probable (Anastopoulos et Kyzas, 2016). Ces résultats sont un avantage pour la remédiation de l'eau au Canada puisque, selon l'enthalpie, peu d'énergie est nécessaire pour permettre l'adsorption. Dans un climat froid comme celui du Canada, un besoin énergétique élevé ferait nettement grimper les coûts opérationnels.

En somme, cette expérience a montré que les membranes de nanofibres de lignine adsorbent par physisorption les résidus pharmaceutiques sur des sites hétérogènes pouvant adsorber les contaminants en mono ou multicouches. L'hétérogénéité de ces

sites peut être due à de multiples interactions possibles simultanément telles que des ponts H et des empilements π par exemple. L'étude de la thermodynamique a permis de confirmer que l'adsorption est de nature physique. Elle a aussi permis d'affirmer que les nanofibres de lignine adsorbent par un processus exothermique, favorable et spontané. De plus, la valeur de l'enthalpie calculée se situe dans la gamme d'énergies d'un pont H ou d'empilements π .

3.6 Désorption

Un des principaux avantages de l'adsorption par rapport aux autres types de traitements est son potentiel de réutilisation par désorption. Par ce processus, le matériau adsorbant peut relâcher le contaminant adsorbé dans un milieu contrôlé, être conditionné de nouveau puis réutilisée dans un autre milieu contaminé. Pour autant que le matériau ne se dégrade pas ou ne perde pas de sa capacité d'adsorption, le matériau peut subir plusieurs cycles d'adsorption et de désorption. Un des défauts du charbon activé est la difficulté avec laquelle sa désorption est réalisée (Oulton *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2017). Pour la présente expérience, une méthode de désorption a été développée permettant la récupération de la FLX adsorbée tout en évitant d'abimer le matériau. Dans cet ordre d'idée, plusieurs solutions de désorption ont été testées. Un point essentiel de ces solutions est qu'elles devaient soit permettre la récupération de la forme solide du contaminant (en évaporant par exemple) soit être non toxiques. Considérant également la nature exothermique de l'adsorption de PPCPs, l'augmentation de la température a également été considérée dans les tests. Les solutions de désorption utilisées ainsi que leurs résultats sont présentés dans le tableau 3.16.

Tableau 3.16

Impact de diverses solutions de désorption sur la désorption de FLX sur des nanofibres AL : PVA (n=3)

Solution de désorption	FLX récupérée (%)	Perte de masse
100% Méthanol	89	Élevée
50% Méthanol	36	Moyenne
100% Eau	1	Aucune
100% Eau 60 °C	30	Aucune
1 M NaCl 25 °C	52	Aucune
1 M NaCl 60 °C	92	Aucune
2 M NaCl 60 °C	76	Aucune
3 M NaCl 60 °C	19	Aucune

La première méthode considérée utilisait un solvant organique, le méthanol, pour créer un milieu favorable à la dissolution de la FLX. Ainsi, des solutions contenant 100 et 50 % de méthanol ont été testées. Ces deux méthodes ont permis la récupération d'une partie de la FLX. Toutefois, elles avaient un impact néfaste sur l'intégrité de la membrane. En effet, dans les deux cas, une coloration jaunâtre était visible après 4 heures de désorption, montrant une perte de lignine et donc une dégradation des nanofibres. D'ailleurs, il est également possible que la désorption observée soit due à la dissolution des nanofibres dans le milieu. Pour ces raisons, les solutions à base de méthanol ont été mises de côté. La seconde méthode utilisée est l'immersion dans une eau purifiée. Dans une réaction de type $A + B \rightarrow AB$, la diminution d'un des réactifs, ici le contaminant, devrait pousser l'équilibre vers les réactifs. Cependant, l'eau pure n'a pas permis la désorption de la FLX des nanofibres de lignine. En fait, un très faible pourcentage de la FLX a pu être récupéré (1 %). La troisième méthode ciblée est l'utilisation de la température pour fournir l'énergie nécessaire pour briser les

interactions formées et rendre l'adsorption défavorable. En comparaison à l'eau pure à 25 °C, l'augmentation de la température à 60 °C a eu un impact notable sur la désorption. Le taux de récupération est monté à 30 % de la FLX adsorbée. Cela montre que le caractère exothermique de l'adsorption peut jouer un rôle important dans la désorption. Ensuite, une méthode utilisant du NaCl à température pièce a été utilisée. Ici, le sel a été ajouté pour compétitionner pour les sites d'adsorption et remplacer la FLX adsorbée. Cette méthode a produit de bons résultats (52 %) en utilisant une solution de chlorure de sodium 1 M. La combinaison avec l'augmentation de la température a ensuite été testée. Augmenter la température a eu un impact significatif en faisant passer le taux de récupération à 92 % soit le taux le plus haut à présent. Différentes concentrations de sels ont aussi été considérées. Il s'est avéré qu'augmenter la concentration à 2 ou 3 M diminue le taux de récupération considérablement. Une hypothèse peut donc être formulée. Il est possible que la désorption soit limitée par un phénomène de saturation. En fait, le sel étant plus petit qu'une molécule de FLX, la solution peut devenir trop saturée pour permettre la dissolution de la FLX.

La meilleure méthode de désorption développée (NaCl 1M à 60 °C) a ensuite été testée pour des cycles d'adsorption et de désorption. Cela permettait notamment de déterminer la capacité du matériau à être réutilisé. Avant chaque adsorption ou désorption, les membranes ont été séchées et pesées pour observer la perte de masse. La figure 3.13 montre la masse de FLX adsorbée ou désorbée au fil des cycles. Dans le but de simplifier la comparaison entre l'adsorption et la désorption, cette figure montre la masse de FLX adsorbée et désorbée. Un des premiers points observables est l'augmentation de la masse désorbée au fil des cycles. Cela est justifiable puisque la masse pouvant être désorbée est plus grande pour le 2^e et le 3^e cycle. En fait, lors de ces cycles, ce qui n'a pas pu être désorbé s'ajoute à ce qui peut être désorbé pour le cycle suivant. Un deuxième point observable est la conservation de la capacité d'adsorption des nanofibres au fil des cycles. Même, une légère augmentation a été

observée. Une légère augmentation de la porosité du matériau due à l'agitation peut en être la cause. De plus, après trois cycles d'adsorption et de désorption, aucune perte de masse significative n'a été détectée. Considérant que le matériau a conservé sa capacité d'adsorption et ne s'est pas dégradé après trois cycles, il serait logique de penser que le matériau est encore utilisable. Cela n'a toutefois pas pu être vérifié à cause d'un manque de temps.

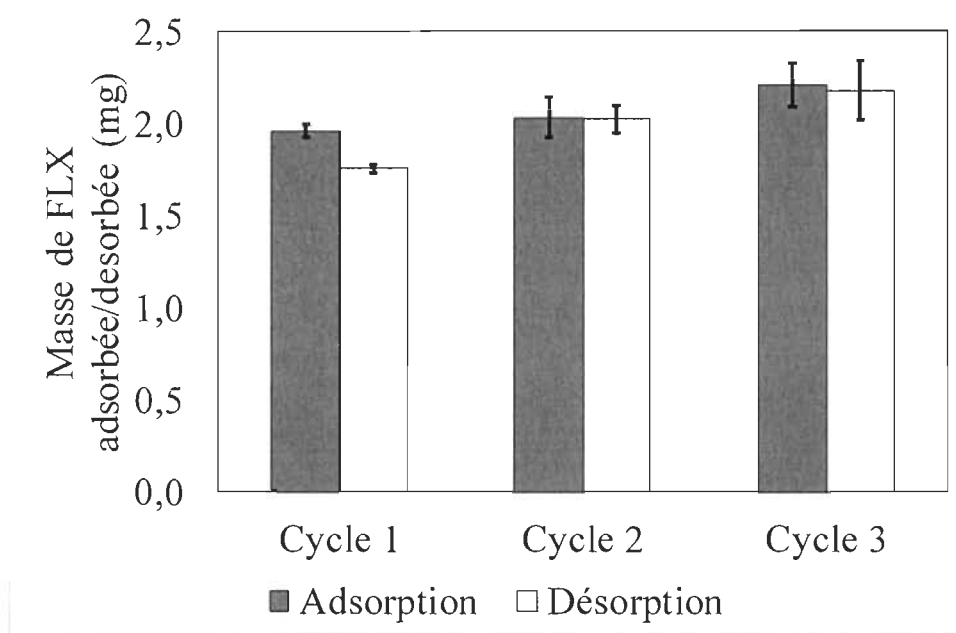


Figure 3.13 : Cycles d'adsorption et de désorption de la FLX en utilisant une solution de NaCl 1 M à 60 °C (n=3)

3.7 Adsorption de drogues illicites

Dans un but de pouvoir utiliser les membranes électrofilées de lignine dans un milieu forensique, il est nécessaire de déterminer s'il est possible d'adsorber des drogues

illicites communément retrouvées. Dans cette section, l'adsorption de la cocaïne et de la méthamphétamine sera abordée.

Tout d'abord, ces deux contaminants ont été adsorbés séparément puis de façon simultanée. Les tests ont été conduits de la même manière que pour les contaminants pharmaceutiques à l'exception de la concentration qui était inférieure. Pour les tests individuels, 2,5 ppm de drogue furent ajoutés à de l'eau purifiée. Pour les tests d'adsorption simultanée, 2,5 ppm de chaque drogue furent ajoutés à la solution. Les résultats de ces expériences sont présentés dans le tableau 3.17.

Tableau 3.17

Capacité d'adsorption de nanofibres AL : PVA pour la cocaïne et la méthamphétamine (n=3)

Test d'adsorption	Capacité d'adsorption (mg/g)	Pourcentage d'adsorption (%)
Cocaïne seule	$2,66 \pm 0,04$	$99,4 \pm 0,1$
Méthamphétamine seule	$2,17 \pm 0,02$	96 ± 2
Cocaïne / Méthamphétamine	$2,23 \pm 0,11$ / $2,12 \pm 0,05$	93 ± 5 / 97 ± 1

Comme présenté dans ce tableau, les nanofibres de lignine ont une bonne affinité pour la cocaïne et la méthamphétamine avec des pourcentages d'adsorption supérieurs à 90 %. Une telle rétention des drogues permettrait ainsi de faciliter par exemple l'extraction de ces drogues de matrices complexes.

Ensuite, les deux drogues ont été soumises à des cinétiques d'adsorption afin de déterminer si leur adsorption est suffisamment rapide pour permettre leur exploitation.

Les figures 3.14 et 3.15 montrent les courbes de cinétiques obtenues. L'adsorption visible dans ces deux figures est très rapide, atteignant l'équilibre en 20 minutes dans les deux cas. Également, la comparaison avec les modèles cinétiques confirme que le pseudo-premier ordre décrit toujours bien l'adsorption observée. Ainsi, les mécanismes d'adsorption mentionnés plus tôt sont toujours exacts. Les paramètres cinétiques calculés pour ces modèles sont présents dans le tableau 3.18.

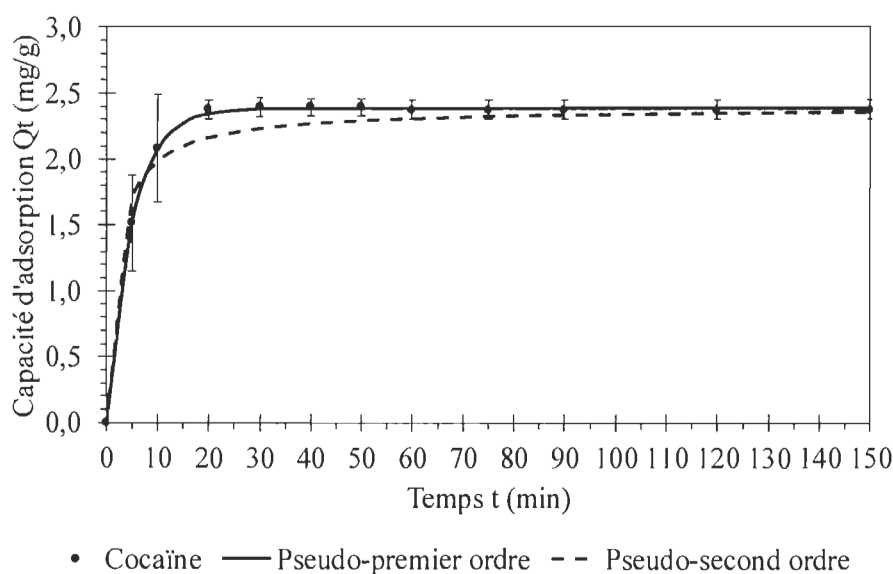


Figure 3.14 : Cinétique d'adsorption de la cocaïne sur des nanofibres AL : PVA (n=3)

Finalement, la capacité des nanofibres à désorber une drogue a été évaluée. Pour que le matériau soit utile, il faut être capable de détecter et analyser ce qui a été adsorbé. Pour ce faire, deux options sont possibles : détecter et analyser la drogue directement sur la membrane ou désorber le contaminant dans un solvant permettant l'analyse. De ces choix, le deuxième est la méthode la plus simple.

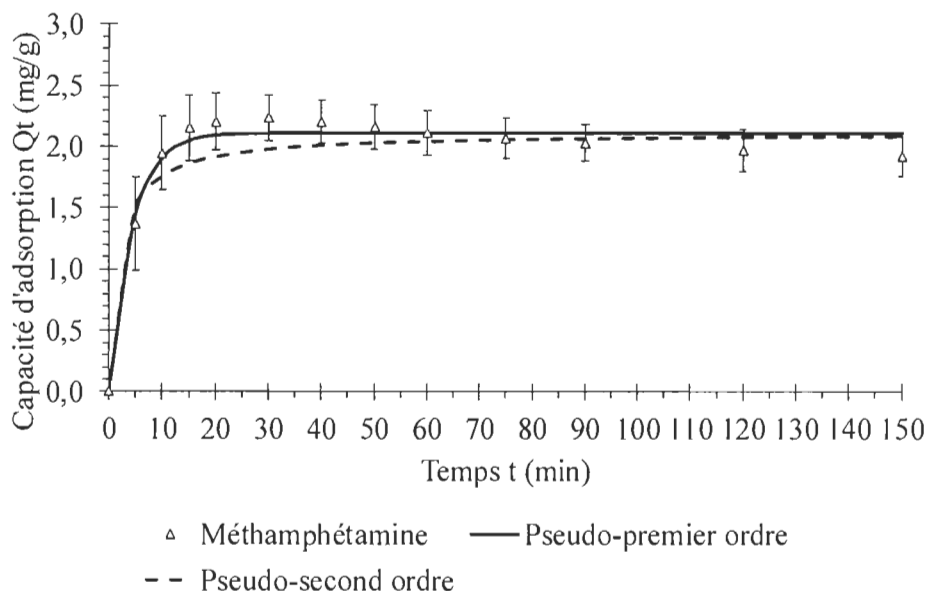


Figure 3.15 : Cinétique d'adsorption de la méthamphétamine sur des nanofibres AL : PVA (n=3)

Ici, la méthode de désorption utilisée est la même que celle développée pour les résidus pharmaceutiques. De façon similaire, il est possible d'évaluer la robustesse de cette méthode. Des membranes ont donc été exposées à des solutions de cocaïne 2,5 ppm puis désorbées pendant 4 heures dans une solution de NaCl 1 M chauffée à 60 °C. Lors de ces tests, les solutions contenaient en moyenne 64,3 μg de cocaïne. De cette quantité, en moyenne $63,9 \pm 3,4 \mu\text{g}$ ont été adsorbés sur les membranes et en moyenne $31,3 \pm 0,1 \mu\text{g}$ ont pu être récupérés. Ainsi, 49 % de la cocaïne adsorbée a pu être désorbée. Ce résultat est nettement inférieur à celui obtenu pour la FLX. Il est donc nécessaire d'optimiser la méthode de désorption afin de permettre une désorption efficace d'un plus grand nombre de drogues illicites.

Tableau 3.18

Paramètre des modèles cinétiques de l'adsorption de la cocaïne et de la méthamphétamine

Modèle	Paramètre	Cocaïne	Méthamphétamine
Pseudo-premier ordre	R^2	0,9996	0,9725
	RMSE	0,0150	0,1051
	K_1 (min ⁻¹)	0,2039	0,2301
	Q_e (mg/g)	2,386	2,116
Pseudo-second ordre	R^2	0,9850	0,9333
	RMSE	0,0904	0,1637
	K_2 (g/mg/min)	0,1607	0,2725
	Q_e (mg/g)	2,494	2,178

En somme, les nanofibres de lignine développées ont la capacité d'adsorber presque entièrement des drogues illicites telles que la cocaïne ou la méthamphétamine. Les cinétiques ont montré que le processus est rapide ce qui rendrait possible l'implantation dans une méthode d'analyse par exemple. Cependant, avant de pouvoir implanter ce matériau, il serait nécessaire d'améliorer la méthode actuelle de désorption pour permettre l'analyse fidèle des molécules adsorbées.

CONCLUSION

Conclusions du projet

L'objectif de ce projet de maîtrise était de développer un nanomatériau novateur à base de lignine à partir d'une méthode d'électrofilage pour adsorber des résidus pharmaceutiques dans les eaux usées. Tout d'abord, un portrait de la situation actuelle de l'eau au Canada, de ses sources de pollution, des polluants dit émergents et plus particulièrement les produits pharmaceutiques et de soins corporels et des techniques employées pour épurer les eaux usées a été dressé. Ensuite, une revue de la méthode envisagée pour produire le matériau, l'électrofilage, a été expliquée. La lignine étant essentielle au fonctionnement de cette alternative, les avantages et complexités de ce biopolymère ont été décrits pour permettre la compréhension des forces impliquées derrière sa capacité à adsorber. Enfin, les principes théoriques derrière les phénomènes d'adsorption et de désorption ainsi que les méthodes permettant de les caractériser ont été passés en revue.

Lors de ce projet, le développement d'une méthode d'électrofilage et son optimisation ont permis l'obtention de nanofibres de manière constante ayant peu de défauts. Ces nanofibres ont pu être obtenues en électrofilant un mélange 5 : 5 de lignine alcali 15 % m/m et d'alcool polyvinylique 15 % m/m. Les nanofibres formées n'étant pas prêtes pour l'adsorption, une méthode de stabilisation optimisée en deux étapes a été implantée et instaurée. Les nanofibres de lignine et de PVA subissaient donc un traitement thermique à 160 °C pendant 3 heures puis un traitement chimique dans un

tampon de citrate de sodium 0,5 M pH 4,5 pendant 3 heures. Cela leur offrait ainsi une résistance augmentée à l'eau et aux variations de pH. Les nanofibres électrofilées puis stabilisées et les matériaux de départ ont été caractérisés à l'aide de microscopie optique et électronique, de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et de rhéologie. Ces techniques de caractérisation ont notamment permis de déterminer que les nanofibres après le processus de stabilisation avaient une taille de 188 ± 10 nm. Les deux techniques de microscopie ont également aidé à la détermination des paramètres optimaux d'électrofilage et de stabilisation.

Une fois le matériau développé, stabilisé et caractérisé, le potentiel d'adsorption des nanofibres de lignine a été mis sous la loupe. Les tests d'adsorption et sa caractérisation ont été effectués en utilisant des solutions modèles de fluoxétine (FLX), un antidépresseur. Ces tests ont permis de démontrer que le nanomatériau développé pouvait adsorber 80 % de la charge de contaminant imposée. La capacité d'adsorption était d'ailleurs de 78 mg/g soit autant que celle de résines échangeuses d'ions et presque autant que celle du charbon activé. La comparaison d'une cinétique d'adsorption de la FLX à des modèles d'adsorption a permis d'affirmer que les nanofibres de lignine suivent un modèle de pseudo-premier ordre. Ce modèle implique que la réaction d'adsorption est l'étape limitante et que cette réaction se produit sans intermédiaires. En effectuant des isothermes, il s'est avéré que les modèles décrivant le mieux l'adsorption sont les modèles de Sips et Dubinin-Radushkevich. Ces deux modèles décrivent une adsorption multicouche sur des sites hétérogènes dont l'énergie varie. L'étude de la thermodynamique a permis de déterminer que le processus était de nature physique, mais également d'affirmer que le processus est favorable, exothermique et spontané. Ces informations ont permis de proposer une méthode de désorption efficace pour la FLX, offrant un taux de récupération supérieur à 90 %. La comparaison de la capacité d'adsorption pour la FLX avec celle d'ibuprofène, de venlafaxine et de carbamazépine a montré que le matériau a plus d'affinité pour les composés alcalins.

Finalement, d'un point de vue forensique, l'adsorption de drogues illicites, ici la cocaïne et la méthamphétamine, a été évaluée. Il s'est avéré que l'adsorption sur des nanofibres AL : PVA est une méthode efficace et rapide pour capter des drogues illicites dans l'eau. Toutefois, une méthode d'analyse sur le matériau ou une méthode de désorption plus efficace serait nécessaire au développement de méthodes pour des applications en criminalistique.

Perspectives d'avenir

Bien que beaucoup de travail ait été accompli, bon nombre de points laissent place à améliorations ou n'ont pu être abordés. D'abord, le projet visait l'implantation de ce type de matériau dans des milieux contaminés tels que des eaux usées. Toutefois, tous les tests ont été effectués dans une matrice d'eau purifiée. Il serait donc intéressant, voire impératif, de vérifier si des résultats d'adsorption satisfaisants peuvent être obtenus dans une matrice telle que de l'urine ou des eaux usées. De plus, les concentrations envisagées sont très élevées par rapport à ce qui est réellement présent dans les effluents municipaux. Pour que le test soit réaliste, il faudrait tenter d'adsorber des contaminants en microtraces de l'ordre du $\mu\text{g/L}$ ou du ng/L . Dans tous les cas, l'avenir du projet se tournera vers des tests d'adsorption dynamiques permettant le traitement d'eaux en continu.

La capacité d'adsorption obtenue est remarquable, mais il est encore possible de l'améliorer. La lignine testée comporte peu de groupements intéressants pour l'adsorption en comparaison à d'autres types de lignines. Par exemple, les lignosulfonates comportent des groupements sulfates qui ont de bonnes propriétés adsorbantes. Encore, une lignine avec des acides carboxyliques aurait plus de facilité à former des liaisons ioniques avec des molécules. Lors des tests, il a été démontré que le matériau développé a plus d'affinité pour les molécules alcalines. Pour permettre

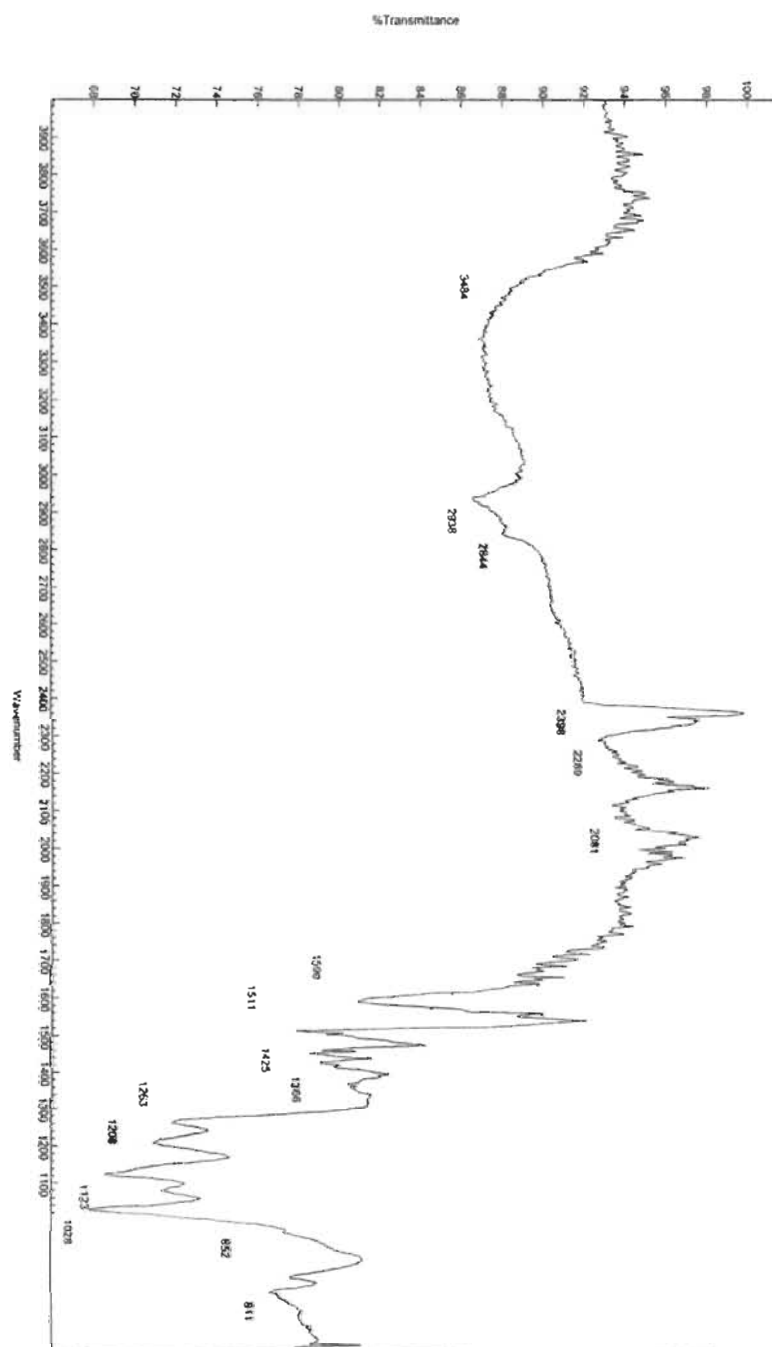
d'adsorber d'autres types de molécules, il serait intéressant de coupler une membrane de lignine avec une membrane de chitosan par exemple qui a des propriétés absorbantes contraires à la lignine. Considérant les délais du projet, certains points n'ont pu malheureusement être abordés. Cela est notamment le cas de l'impact de copolymère sur la capacité d'adsorption et la structure des nanofibres des membranes (ayant une capacité d'adsorption présumée faible). Encore, dans un but d'adsorber dans de grands volumes d'eau, il est nécessaire de penser à un moyen de produire des membranes de grande taille ou en grande quantité.

Enfin, d'autres applications sont possibles pour de telles membranes. En chimie forensique, une telle membrane permettrait de capter des contaminants dans une matrice complexe puis de les extraire dans une matrice plus simple. Cela faciliterait la détection et l'analyse de drogues illicites et serait d'une grande aide aux enquêtes policières. De plus, l'adsorption de drogues peut ne pas se limiter aux liquides. En fait, il est tout à fait possible que des molécules volatiles puissent être captées par la membrane. En couplant à une méthode de détection sur la membrane (complexes colorés formés avec certaines drogues par exemple), un nouveau genre de détecteur de drogue pourrait être mis en place permettant la détection de drogues dans l'haleine par exemple.

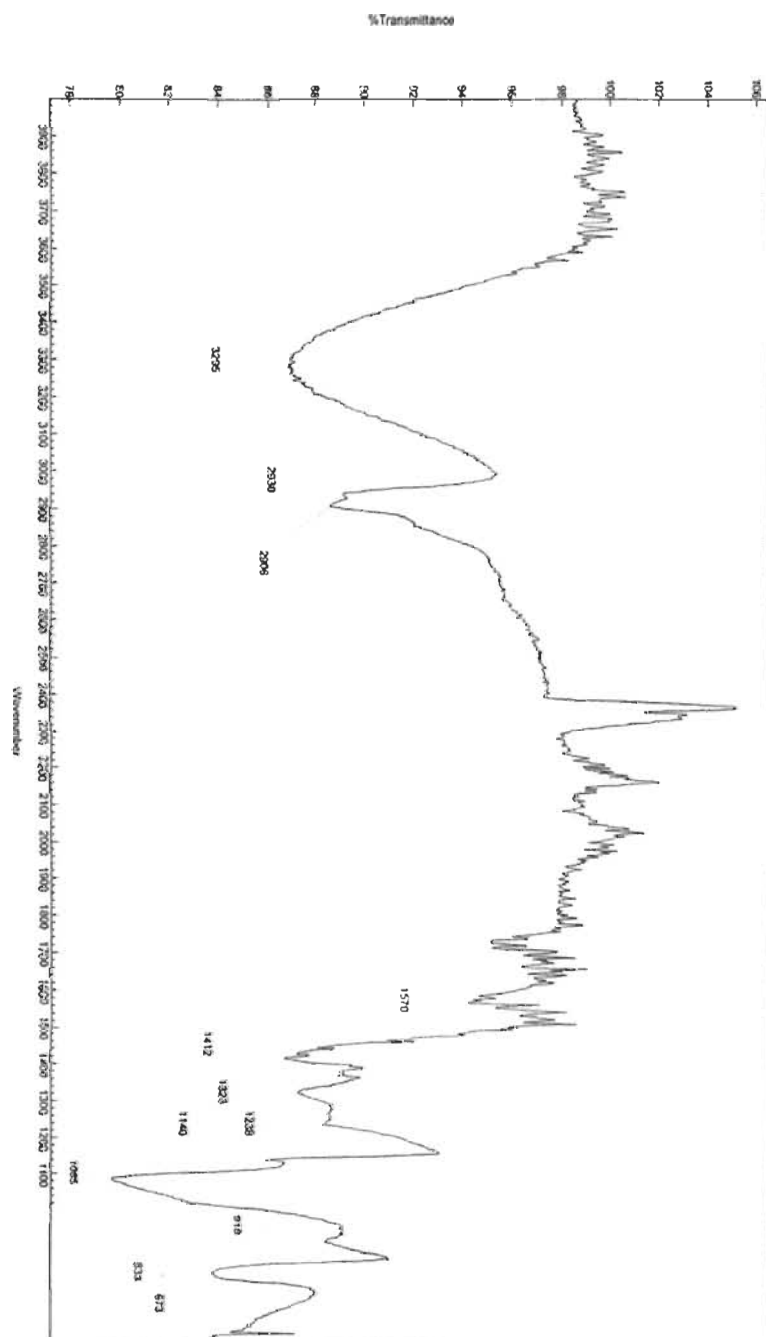
ANNEXE A

SPECTRES FT-IR

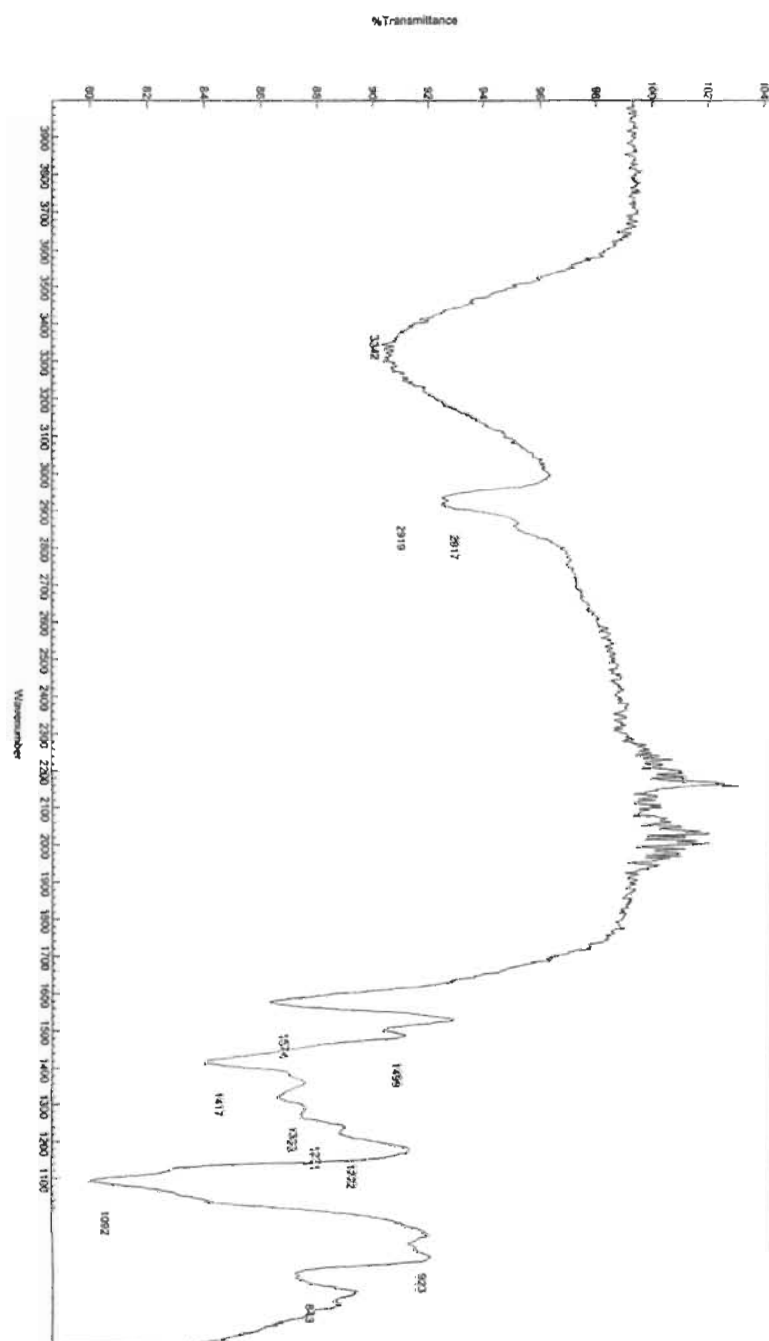
L'annexe A présente les spectres infrarouges des produits analysés lors des expériences. Elle montre dans l'ordre les spectres pour les produits bruts, une membrane électrofilée non traitée, une membrane stabilisée thermiquement, une membrane stabilisée chimiquement et finalement une membrane ayant subi une combinaison des deux techniques. L'analyse et l'étude de ces spectres sont présentées dans la section 2.3.4 *Spectroscopie infrarouge*.



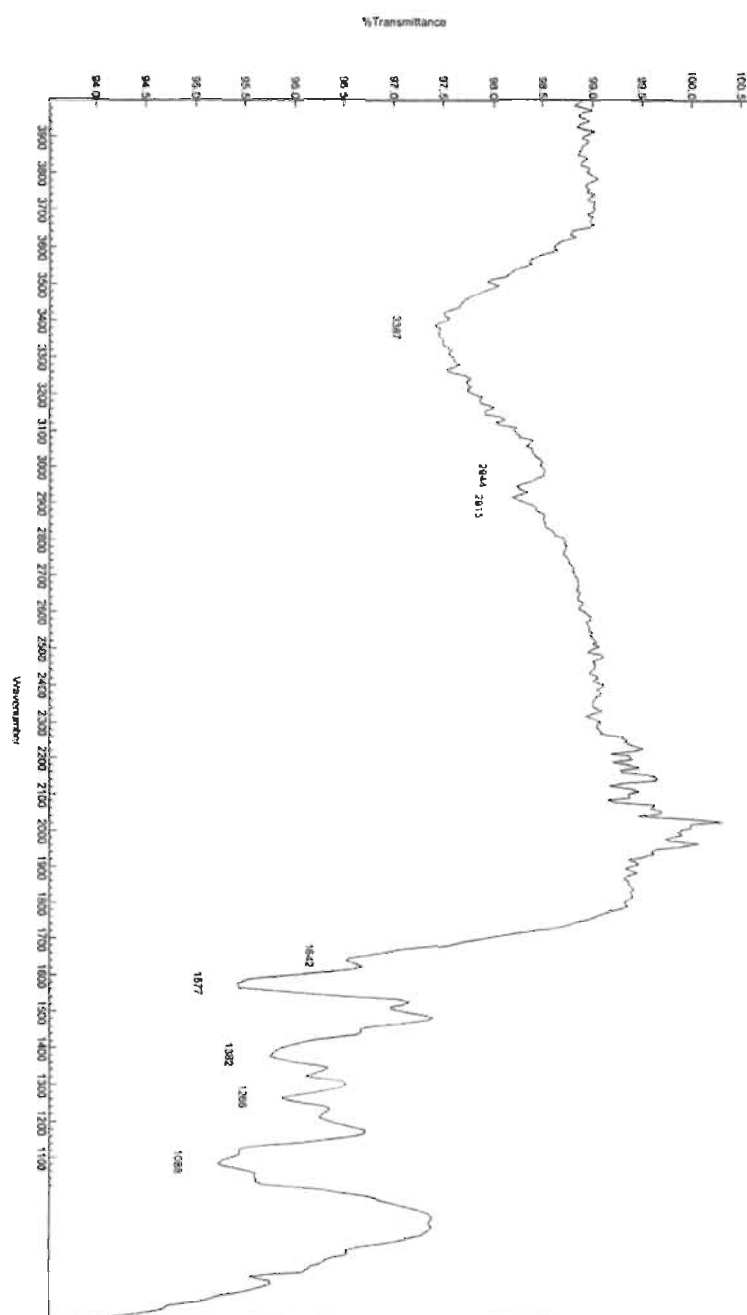
A.1 Spectre FT-IR de lignine pure



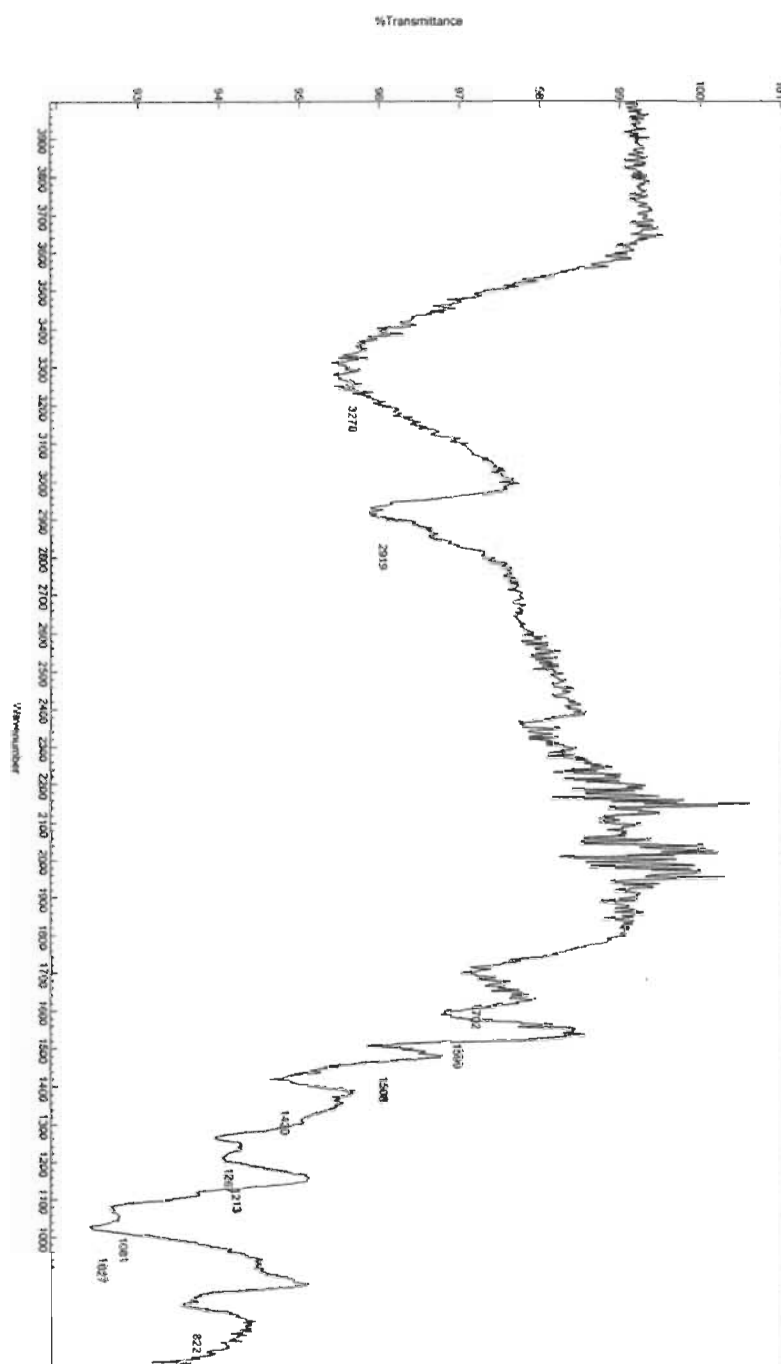
A.2 Spectre FT-IR d'alcool polyvinylique pur



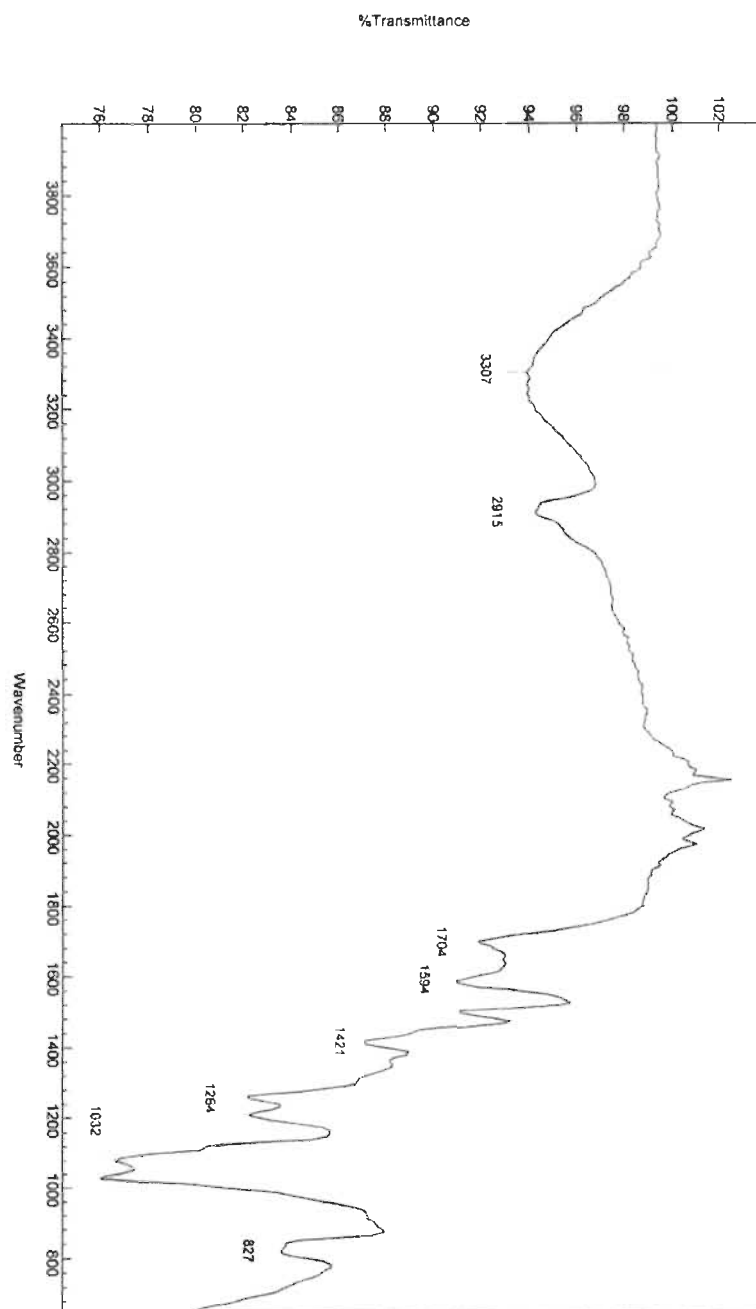
A.3 Spectre FT-IR d'une membrane électrofilée AL : PVA 5 : 5 non traitée



A.4 Spectre FT-IR d'une membrane électrofilée AL : PVA 5 : 5 traitée thermiquement



A.5 Spectre FT-IR d'une membrane électrofilée AL : PVA 5 : 5 traitée chimiquement



A.6 Spectre FT-IR d'une membrane électrofilée AL : PVA 5 : 5 traitée thermiquement et chimiquement

RÉFÉRENCES

- Abd Razak, S. I., Wahab, I. F., Fadil, F., Dahli, F. N., Md Khudzari, A. Z. et Adeli, H. (2015). A Review of Electrospun Conductive Polyaniline Based Nanofiber Composites and Blends: Processing Features, Applications, and Future Directions. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, 1-19. doi: 10.1155/2015/356286
- Ago, M., Okajima, K., Jakes, J. E., Park, S. et Rojas, O. J. (2012). Lignin-based electrospun nanofibers reinforced with cellulose nanocrystals. *Biomacromolecules*, 13(3), 918-926.
- Aguera, A., Martinez Bueno, M. J. et Fernandez-Alba, A. R. (2013). New trends in the analytical determination of emerging contaminants and their transformation products in environmental waters. *Environ Sci Pollut Res Int*, 20(6), 3496-3515. doi: 10.1007/s11356-013-1586-0
- Ahmed, M. J. et Hameed, B. H. (2018). Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review. *Ecotoxicol Environ Saf*, 149, 257-266. doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.12.012
- Alfaro De Prá, M. A., Ribeiro-do-Valle, R. M., Maraschin, M. et Veleirinho, B. (2017). Effect of collector design on the morphological properties of polycaprolactone electrospun fibers. *Materials Letters*, 193, 154-157. doi: 10.1016/j.matlet.2017.01.102

- Alves, T. C., Cabrera-Codony, A., Barcelo, D., Rodriguez-Mozaz, S., Pinheiro, A. et Gonzalez-Olmos, R. (2018). Influencing factors on the removal of pharmaceuticals from water with micro-grain activated carbon. *Water Res*, 144, 402-412. doi: 10.1016/j.watres.2018.07.037
- American Chemical Society. (2012). *Lignin*. Dans *Molecule of the Week Archive*. Récupéré le 2019-08-15 de <https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/l/lignin.html>
- Anastopoulos, I. et Kyzas, G. Z. (2016). Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? *Journal of Molecular Liquids*, 218, 174-185. doi: 10.1016/j.molliq.2016.02.059
- Andres-Costa, M. J., Proctor, K., Sabatini, M. T., Gee, A. P., Lewis, S. E., Pico, Y. et Kasprzyk-Hordern, B. (2017). Enantioselective transformation of fluoxetine in water and its ecotoxicological relevance. *Sci Rep*, 7(1), 15777. doi: 10.1038/s41598-017-15585-1
- Andrews, R. C. (2015). Membrane Processes: Advancements for Drinking Water Treatment. *Canadian Water Network*, 6.
- Aslanzadeh, S., Zhu, Z., Luo, Q., Ahvazi, B., Boluk, Y. et Ayranci, C. (2016). Electrospinning of Colloidal Lignin in Poly(ethylene oxide)/N,N-Dimethylformamide Solutions. *Macromolecular Materials and Engineering*, 301(4), 401-413. doi: 10.1002/mame.201500317
- Auteur Inconnu. (2019). *Guide sur les exigences canadiennes en matière d'inflammabilité des futons à l'intention de l'industrie*. Récupéré le 2019-08-15 de <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/services/securite-produits-consommation/rapports-publications/industrie-professionnels/guide-exigences-inflammabilite-futons/document.html#s4>

- Balamurugan, R., Sundarrajan, S. et Ramakrishna, S. (2011). Recent Trends in Nanofibrous Membranes and Their Suitability for Air and Water Filtrations. *Membranes*, 1(3), 232.
- Baron, G. L., Raine, N. E., Brown, M. J. F. et Osborne, J. (2014). Impact of chronic exposure to a pyrethroid pesticide on bumblebees and interactions with a trypanosome parasite. *Journal of Applied Ecology*, 51(2), 460-469. doi: 10.1111/1365-2664.12205
- Beck, R. J., Zhao, Y., Fong, H. et Menkhaus, T. J. (2017). Electrospun lignin carbon nanofiber membranes with large pores for highly efficient adsorptive water treatment applications. *Journal of Water Process Engineering*, 16, 240-248.
- Berrima, B., Maatar, W., Mortha, G., Boufi, S., El Aloui, L. et Belgacem, M. (2016). Adsorption of heavy metals on charcoal from lignin. *Cellulose Chemistry and Technology*, 50, 701-709.
- Bertilsson, L. (1978). Clinical pharmacokinetics of carbamazepine. *Clin Pharmacokinet*, 3(2), 128-143. doi: 10.2165/00003088-197803020-00003
- Bidel, F., Di Poi, C., Budzinski, H., Pardon, P., Callewaert, W., Arini, A., . . . Jozet-Alves, C. (2016). The antidepressant venlafaxine may act as a neurodevelopmental toxicant in cuttlefish (*Sepia officinalis*). *Neurotoxicology*, 55, 142-153.
- Cai, Z., Dwivedi, A. D., Lee, W.-N., Zhao, X., Liu, W., Sillanpää, M., . . . Fu, J. (2018). Application of nanotechnologies for removing pharmaceutically active compounds from water: development and future trends. *Environmental Science: Nano*, 5(1), 27-47. doi: 10.1039/c7en00644f
- Calisto, V., Ferreira, C. I., Oliveira, J. A., Otero, M. et Esteves, V. I. (2015). Adsorptive removal of pharmaceuticals from water by commercial and waste-based carbons. *J Environ Manage*, 152, 83-90. doi: 10.1016/j.jenvman.2015.01.019

- Camire, A., Espinasse, J., Chabot, B. et Lajeunesse, A. (2018). Development of electrospun lignin nanofibers for the adsorption of pharmaceutical contaminants in wastewater. *Environ Sci Pollut Res Int*, 1-14. doi: 10.1007/s11356-018-3333-z
- Capodaglio, A. G., Bojanowska-Czajka, A. et Trojanowicz, M. (2018). Comparison of different advanced degradation processes for the removal of the pharmaceutical compounds diclofenac and carbamazepine from liquid solutions. *Environ Sci Pollut Res Int*, 25(28), 27704-27723. doi: 10.1007/s11356-018-1913-6
- Carvalho, A., Mestre, A., Andrade, M. et Ania, C. (2013). Ibuprofen in the aquatic environment: Occurrence, ecotoxicity and water remediation technologies. Dans (p. 1-84).
- Chang, F.-C., Chan, K.-K. et Chang, C.-Y. (2016). The Effect of Processing Parameters on Formation of Lignosulfonate Fibers Produced using Electrospinning Technology. *Bioresources*, 11(2).
- Cho, M., Karaaslan, M. A., Renneckar, S. et Ko, F. (2017). Enhancement of the mechanical properties of electrospun lignin-based nanofibers by heat treatment. *Journal of Materials Science*, 52(16), 9602-9614. doi: 10.1007/s10853-017-1160-0
- Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P. et Kushwaha, P. (2011). Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*, 265(1-3), 159-168. doi: 10.1016/j.desal.2010.07.047
- Commission canadienne de sûreté nucléaire. (2019). *Substances nucléaires*. Récupéré le 2019-08-15 de <http://nuclearsafety.gc.ca/fra/nuclear-substances/index.cfm>

- Coskun, O. (2016). Separation techniques: Chromatography. *North Clin Istanbul*, 3(2), 156-160. doi: 10.14744/nci.2016.32757
- Davies, N. M. (1998). Clinical pharmacokinetics of ibuprofen. The first 30 years. *Clin Pharmacokinet*, 34(2), 101-154. doi: 10.2165/00003088-199834020-00002
- Dhote, J., Ingole, S. et Chavhan, A. (2012). Review on Waste Water Treatment Technologies. *International Journal of Engineering Research & Technology*, 1(5).
- Division de la population, O. N. U. (2019). *La population*. Récupéré le 2019-08-15 de <https://www.un.org/fr/sections/issues-depth/population/index.html>
- Dorcey, A. H. j. et Freedman, B. (2015). *Water Pollution*. Récupéré le 2019-08-15 de <https://www.thecanadianencyclopedia.ca/en/article/water-pollution>
- Dragan, E. S., Dinu, M. et Shankar, G. (2015). Recent developments in composite biosorbents and their applications for wastewater treatment. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 19(11), 42-58.
- Dubey, S. K., Saha, R., Jangala, H. et Pasha, S. (2013). Rapid sensitive validated UPLC–MS method for determination of venlafaxine and its metabolite in rat plasma: Application to pharmacokinetic study. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 3(6), 466-471.
- Duval, A. et Lawoko, M. (2014). A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. *Reactive and Functional Polymers*, 85, 78-96. doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.017

- Ebele, A. J., Abou-Elwafa Abdallah, M. et Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*, 3(1), 1-16. doi: 10.1016/j.emcon.2016.12.004
- Elwakeel, K. Z., Aly, M. H., El-Howety, M. A., El-Fadaly, E. et Al-Said, A. (2018). Synthesis of Chitosan@activated Carbon Beads with Abundant Amino Groups for Capture of Cu(II) and Cd(II) from Aqueous Solutions. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(9), 3590-3602. doi: 10.1007/s10924-018-1243-2
- Es-saheb, M. et Elzatahry, A. (2014). Post-Heat Treatment and Mechanical Assessment of Polyvinyl Alcohol Nanofiber Sheet Fabricated by Electrospinning Technique. *International Journal of Polymer Science*, 2014, 1-6. doi: 10.1155/2014/605938
- Fang, W., Yang, S., Wang, X.-L., Yuan, T.-Q. et Sun, R.-C. (2017). Manufacture and application of lignin-based carbon fibers (LCFs) and lignin-based carbon nanofibers (LCNFs). *Green Chemistry*, 19(8), 1794-1827. doi: 10.1039/c6gc03206k
- Fang, W., Yang, S., Yuan, T.-Q., Charlton, A. et Sun, R.-C. (2017). Effects of Various Surfactants on Alkali Lignin Electrospinning Ability and Spun Fibers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(34), 9551-9559. doi: 10.1021/acs.iecr.7b02494
- Figueiredo, P., Lintinen, K., Hirvonen, J. T., Kostianen, M. A. et Santos, H. A. (2018). Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications. *Progress in Materials Science*, 93, 233-269. doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.12.001
- Foo, K. Y. et Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10. doi: 10.1016/j.cej.2009.09.013

- Gavrilescu, M., Demnerova, K., Aamand, J., Agathos, S. et Fava, F. (2015). Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *N Biotechnol*, 32(1), 147-156. doi: 10.1016/j.nbt.2014.01.001
- Gil, A., Taoufik, N., Garcia, A. M. et Korili, S. A. (2018). Comparative removal of emerging contaminants from aqueous solution by adsorption on an activated carbon. *Environ Technol*, 1-14. doi: 10.1080/09593330.2018.1464066
- Gouvernement du Canada. (2013). *Sources d'eau : les eaux souterraines*. Dans *Sources d'eau*. Récupéré de <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/eau-aperçu/sources/eaux-souterraines.html#howmuch>
- Gouvernement du Canada. (2017). *Prélèvement et consommation d'eau par secteur*. Dans *Indicateurs Environnementaux*. Récupéré le 2019-08-15 de <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/indicateurs-environnementaux/prelevement-consommation-eau-secteur.html>
- Greiner, A. et Wendorff, J. H. (2007). Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angew Chem Int Ed Engl*, 46(30), 5670-5703. doi: 10.1002/anie.200604646
- Haider, A., Haider, S. et Kang, I.-K. (2018). A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(8), 1165-1188. doi: 10.1016/j.arabjc.2015.11.015
- Heitner, C., Dimmel, D. et Schmidt, J. A. (2010). *Lignin and lignans : advances in chemistry*. Boca Raton, FL : CRC Press, Taylor & Francis. Récupéré de [/z-wcorg/ http://www.crcnetbase.com/isbn/9781420015805](http://www.crcnetbase.com/isbn/9781420015805)

- Hiemke, C. et Hartter, S. (2000). Pharmacokinetics of selective serotonin reuptake inhibitors. *Pharmacol Ther*, 85(1), 11-28.
- Holliday, S. M. et Benfield, P. (1995). Venlafaxine. A review of its pharmacology and therapeutic potential in depression. *Drugs*, 49(2), 280-294. doi: 10.2165/00003495-199549020-00010
- Hu, S. et Hsieh, Y.-L. (2013). Ultrafine microporous and mesoporous activated carbon fibers from alkali lignin. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(37), 11279-11288.
- Inwood, J. P. W. (2014). *Sulfonation of kraft lignon to water soluble value added products*.
- Jamali, F. et Brocks, D. R. (2015). The Pharmacokinetics of Ibuprofen in Humans and Animals. Dans K. D. Rainsford (dir.), *Ibuprofen* (chap. 4, p. 81-131).
- Jaria, G., Calisto, V., Gil, M. V., Otero, M. et Esteves, V. I. (2015). Removal of fluoxetine from water by adsorbent materials produced from paper mill sludge. *J Colloid Interface Sci*, 448, 32-40. doi: 10.1016/j.jcis.2015.02.002
- Joo, M., Carvalho, F., Lourdes Bastos, M. d., Carvalho, M. et de Pinho, P. G. (2012). Chromatographic Methodologies for Analysis of Cocaine and Its Metabolites in Biological Matrices. Dans *Gas Chromatography - Biochemicals, Narcotics and Essential Oils* (chap. Chapter 10).
- Kalliola, A. (2015). *Chemical and enzymatic oxidation using molecular oxygen to valorize lignins for technical applications*. Aalto University, Process Chemistry and Environmental Engineering.
- Kaur, S., Sundarrajan, S., Rana, D., Sridhar, R., Gopal, R., Matsuura, T. et Ramakrishna, S. (2014). Review: the characterization of electrospun nanofibrous liquid filtration membranes. *Journal of Materials Science*, 49(18), 6143-6159. doi: 10.1007/s10853-014-8308-y

- Kosjek, T. et Heath, E. (2008). Applications of mass spectrometry to identifying pharmaceutical transformation products in water treatment. *Trends in Analytical Chemistry*, 27(10), 807-820.
- Lajeunesse, A., Blais, M., Barbeau, B., Sauve, S. et Gagnon, C. (2013). Ozone oxidation of antidepressants in wastewater -Treatment evaluation and characterization of new by-products by LC-QToFMS. *Chem Cent J*, 7(1), 15. doi: 10.1186/1752-153X-7-15
- Lajeunesse, A., Smyth, S. A., Barclay, K., Sauve, S. et Gagnon, C. (2012). Distribution of antidepressant residues in wastewater and biosolids following different treatment processes by municipal wastewater treatment plants in Canada. *Water Res*, 46(17), 5600-5612. doi: 10.1016/j.watres.2012.07.042
- Lakhdhar, I., Mangin, P. et Chabot, B. (2015). Optimization of nickel ions removal from aqueous solutions by chitosan-polyethylene oxide electrospun nanofibers. *Water Resources Management VIII* (p. 387-398). doi: 10.2495/wrm150331
- Lallave, M., Bedia, J., Ruiz - Rosas, R., Rodríguez - Mirasol, J., Cordero, T., Otero, J. C., . . . Loscertales, I. G. (2007). Filled and hollow carbon nanofibers by coaxial electrospinning of alcell lignin without binder polymers. *Advanced Materials*, 19(23), 4292-4296.
- Largitte, L. et Pasquier, R. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 109, 495-504. doi: 10.1016/j.cherd.2016.02.006
- Lauricella, M., Pisignano, D. et Succi, S. (2016). Three-Dimensional Model for Electrospinning Processes in Controlled Gas Counterflow. *J Phys Chem A*, 120(27), 4884-4892. doi: 10.1021/acs.jpca.5b12450

- Leach, M. K., Feng, Z. Q., Tuck, S. J. et Corey, J. M. (2011). Electrospinning fundamentals: optimizing solution and apparatus parameters. *J Vis Exp*, (47). doi: 10.3791/2494
- Mandrioli, R., Forti, G. C. et Raggi, M. A. (2006). Fluoxetine metabolism and pharmacological interactions: the role of cytochrome p450. *Curr Drug Metab*, 7(2), 127-133. doi: 10.2174/138920006775541561
- Mansour, F., Al-Hindi, M., Yahfoufi, R., Ayoub, G. M. et Ahmad, M. N. (2017). The use of activated carbon for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 17(1), 109-145. doi: 10.1007/s11157-017-9456-8
- Marino, S. E., Birnbaum, A. K., Leppik, I. E., Conway, J. M., Musib, L. C., Brundage, R. C., . . . Cloyd, J. C. (2012). Steady-state carbamazepine pharmacokinetics following oral and stable-labeled intravenous administration in epilepsy patients: effects of race and sex. *Clin Pharmacol Ther*, 91(3), 483-488. doi: 10.1038/clpt.2011.251
- Marsalek, J. (2008). Pharmaceuticals and personal care products (PPCP) in Canadian urban waters: a management perspective. *Dangerous pollutants (xenobiotics) in urban water cycle*, 117-130.
- Ministère de la santé et des services sociaux du Québec. (2018). *Statistiques de santé et de bien être selon le sexe - Tout le Québec* Récupéré le 2019-08-15 de <http://www.msss.gouv.qc.ca/professionnels/statistiques-donnees-sante-bien-etre/statistiques-de-sante-et-de-bien-etre-selon-le-sexe-volet-national/nombre-d-ordonnances-par-personne/>
- Mirafteb, M., Saifullah, A. N. et Çay, A. (2015). Physical stabilisation of electrospun poly (vinyl alcohol) nanofibres: comparative study on methanol and heat-based crosslinking. *Journal of materials science*, 50(4), 1943-1957.

- Muralikrishna, I. V. et Manickam, V. (2017). Introduction. Dans *Environmental Management* (p. 1-4). Elsevier.
- Murata, H. (2012). Rheology - Theory and Application to Biomaterials. Dans *Polymerization* (chap. Chapter 17).
- Naseem, A., Tabasum, S., Zia, K. M., Zuber, M., Ali, M. et Noreen, A. (2016). Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: A review. *Int J Biol Macromol*, 93(Pt A), 296-313. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2016.08.030
- Nasreen, S. A., Sundarrajan, S., Nizar, S. A., Balamurugan, R. et Ramakrishna, S. (2013). Advancement in electrospun nanofibrous membranes modification and their application in water treatment. *Membranes (Basel)*, 3(4), 266-284. doi: 10.3390/membranes3040266
- Nezarati, R. M., Eifert, M. B. et Cosgriff-Hernandez, E. (2013). Effects of humidity and solution viscosity on electrospun fiber morphology. *Tissue Eng Part C Methods*, 19(10), 810-819. doi: 10.1089/ten.TEC.2012.0671
- Nistor, M., Chirila, O., Cazacu, G., Totolin, M. et Vasile, C. (2014). Solution properties of some modified lignins. *Cellulose Chemistry and Technology*, 48, 855-862.
- Norgren, M. et Edlund, H. (2014). Lignin: Recent advances and emerging applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19(5), 409-416. doi: 10.1016/j.cocis.2014.08.004
- Organisation Mondiale de la Santé. (2011). *Liste modèle de l'OMS des médicaments essentiels*. Récupéré le 2019-08-15 de <https://www.who.int/medicines/publications/essentialmedicines/fr/>

- Organisation Mondiale de la Santé. (2017). *Eau, assainissement et hygiène*. Récupéré le 2019-08-15 de https://www.who.int/water_sanitation_health/fr/
- Organisation Mondiale de la Santé. (2019). *Principales maladies liées à l'eau*. Dans *Eau, assainissement et santé* Récupéré le 2019-08-15 de https://www.who.int/water_sanitation_health/diseases/diseasefact/fr/
- Ortiz C., J. E. et Chabot, B. (2016). *Electrospun nanofibers for the removal of heavy metals from aqueous solutions*. Dans M. Globalinks (dir.). (Mitacs Globalinks Internship Report). Research Gate : Université du Québec à Trois-Rivières.
- Oulton, R. L., Kohn, T. et Cwiertny, D. M. (2010). Pharmaceuticals and personal care products in effluent matrices: A survey of transformation and removal during wastewater treatment and implications for wastewater management. *J Environ Monit*, 12(11), 1956-1978. doi: 10.1039/c0em00068j
- Papagianni, M. (2007). Advances in citric acid fermentation by *Aspergillus niger*: biochemical aspects, membrane transport and modeling. *Biotechnol Adv*, 25(3), 244-263. doi: 10.1016/j.biotechadv.2007.01.002
- Paradis-Tanguay, L., Camiré, A., Renaud, M., Chabot, B. et Lajeunesse, A. (2019). Sorption capacities of chitosan/polyethylene oxide (PEO) electrospun nanofibers used to remove ibuprofen in water. *Journal of Polymer Engineering*, 39(3), 207-215. doi: 10.1515/polyeng-2018-0224
- Parc Canada. (2019a). *Plastic Pollution*. Dans *Science and Conservation*. Récupéré le 2019-08-15 de <https://www.pc.gc.ca/en/nature/science/conservation/plastique-plastic>
- Parc Canada. (2019b). *Utilisation d'agents extincteurs et ignifuges pour combattre les feux échappés de 2003*. Dans *Science and Conservation*. Récupéré le 2019-08-15 de <https://www.pc.gc.ca/fr/nature/science/conservation/feu-fire/feuveg-fireveg/incendies-wildfire/maitrise-control/extinct-suppress>

Pfizer Canada inc. (2018). *Monographie d'EFFEXOR XR (chlorhydrate de venlafaxine)*. Récupéré le 2019-08-15 de https://www.pfizer.ca/sites/default/files/201803/EFFEXOR_PM_F_210424_26Feb2018.pdf

Poursorkhabi, V., Mohanty, A. K. et Misra, M. (2015). Electrospinning of aqueous lignin/poly (ethylene oxide) complexes. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(2).

Poursorkhabi, V., Mohanty, A. K. et Misra, M. (2016). Statistical analysis of the effects of carbonization parameters on the structure of carbonized electrospun organosolv lignin fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(45), n/a-n/a. doi: 10.1002/app.44005

Rainsford, K. D. (2015). Pharmacology and toxicology of ibuprofen. Dans K. D. Rainsford (dir.), *Ibuprofen* (chap. 5, p. 132-236).

Ribeiro, A. R., Maia, A. S., Moreira, I. S., Afonso, C. M., Castro, P. M. et Tiritan, M. E. (2014). Enantioselective quantification of fluoxetine and norfluoxetine by HPLC in wastewater effluents. *Chemosphere*, 95, 589-596. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.09.118

Riley, K. E., Ford, C. L. et Demouchet, K. (2015). Comparison of hydrogen bonds, halogen bonds, C H \cdots π interactions, and C X \cdots π interactions using high-level ab initio methods. *Chemical Physics Letters*, 621, 165-170. doi: 10.1016/j.cplett.2014.12.040

Román, S., Nabais, J. M. V., González, J. F., González-García, C. M. et Ortiz, A. L. (2012). Study of the Contributions of Non-Specific and Specific Interactions during Fluoxetine Adsorption onto Activated Carbons. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 40(7), 698-705. doi: 10.1002/clen.201100009

- Rosenfeld, P. E. et Feng, L. G. H. (2011). Emerging Contaminants. Dans *Risks of Hazardous Wastes* (p. 215-222).
- Rousham, E. K., Unicomb, L. et Islam, M. A. (2018). Human, animal and environmental contributors to antibiotic resistance in low-resource settings: integrating behavioural, epidemiological and One Health approaches. *Proc Biol Sci*, 285(1876). doi: 10.1098/rspb.2018.0332
- Rubasinghege, G., Gurung, R., Rijal, H., Maldonado-Torres, S., Chan, A., Acharya, S., . . . Piyasena, M. (2018). Abiotic degradation and environmental toxicity of ibuprofen: Roles of mineral particles and solar radiation. *Water Res*, 131, 22-32. doi: 10.1016/j.watres.2017.12.016
- Sahoo, S., Seydibeyoğlu, M. Ö., Mohanty, A. K. et Misra, M. (2011). Characterization of industrial lignins for their utilization in future value added applications. *Biomass and Bioenergy*, 35(10), 4230-4237. doi: 10.1016/j.biombioe.2011.07.009
- Schiffman, J. D. et Schauer, C. L. (2008). A Review: Electrospinning of Biopolymer Nanofibers and their Applications. *Polymer Reviews*, 48(2), 317-352. doi: 10.1080/15583720802022182
- Schindler, W. D. et Hauser, P. J. (2004). Hand building finishes. Dans *Chemical Finishing of Textiles* (p. 43-50).
- Schreiber, M., Vivekanandhan, S., Cooke, P., Mohanty, A. K. et Misra, M. (2014). Electrospun green fibres from lignin and chitosan: a novel polycomplexation process for the production of lignin-based fibres. *Journal of Materials Science*, 49(23), 7949-7958.
- Schreiber, M., Vivekanandhan, S., Mohanty, A. K. et Misra, M. (2012). A study on the electrospinning behaviour and nanofibre morphology of anionically charged lignin. *Advanced Materials Letters*, 3(6), 476-480.

- Schwarzenbach, R. P., Egli, T., Hofstetter, T. B., von Gunten, U. et Wehrli, B. (2010). Global Water Pollution and Human Health. *Annual Review of Environment and Resources*, 35(1), 109-136. doi: 10.1146/annurev-environ-100809-125342
- Silverstein, R. M., Webster, F. X. et Kiemle, D. J. (2007). *Identification spectrométrique de composés organiques* (2e éd. éd.). Numéro 030012875. Bruxelles : De Boeck.
- Sousa, J. C. G., Ribeiro, A. R., Barbosa, M. O., Pereira, M. F. R. et Silva, A. M. T. (2018). A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *J Hazard Mater*, 344, 146-162. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.09.058
- Stancova, V., Plhalova, L., Blahova, J., Zivna, D., Bartoskova, M., Siroka, Z., . . . Svobodova, Z. (2017). Effects of the pharmaceutical contaminants ibuprofen, diclofenac, and carbamazepine alone, and in combination, on oxidative stress parameters in early life stages of tench (*Tinca tinca*). *Veterinární Medicina*, 62(No. 2), 90-97. doi: 10.17221/125/2016-vetmed
- Statistique Canada. (2015). *Consommation de médicaments sur ordonnance chez les Canadiens de 6 à 79 ans*. Récupéré le 2019-08-15 de <https://www150.statcan.gc.ca/n1/pub/82-003-x/2014006/article/14032-fra.htm>
- Statistique Canada. (2017). *L'eau douce au Canada*. Dans *L'activité humaine et l'environnement 2016*. Récupéré le 2019-08-15 de <https://www150.statcan.gc.ca/n1/pub/16-201-x/16-201-x2017000-fra.htm>
- Statistique Canada. (2018). *Environnement*. Récupéré le 2019-08-15 de <https://www150.statcan.gc.ca/n1/pub/11-402-x/2011000/chap/env/env-fra.htm>
- Stefanakis, A., Akratos, C. S. et Tsihrintzis, V. A. (2014). General Aspects of Sludge Management. Dans *Vertical Flow Constructed Wetlands* (p. 181-189).

- Stefanakis, A. I. et Becker, J. A. (2016). A Review of Emerging Contaminants in Water. Dans *Impact of Water Pollution on Human Health and Environmental Sustainability* (chap. chapter 3, p. 55-80).
- Sun, J., Wang, C., Stubbs, L. P. et He, C. (2017). Carboxylated Lignin as an Effective Cohardener for Enhancing Strength and Toughness of Epoxy. *Macromolecular Materials and Engineering*, 302(12), 1700341-n/a. doi: 10.1002/mame.201700341
- Supaphol, P. et Chuangchote, S. (2008). On the electrospinning of poly(vinyl alcohol) nanofiber mats: A revisit. *Journal of Applied Polymer Science*, 108(2), 969-978. doi: 10.1002/app.27664
- Swartz, M. (2010). Hplc Detectors: A Brief Review. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 33(9-12), 1130-1150. doi: 10.1080/10826076.2010.484356
- Tan, K. L. et Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25-48. doi: 10.1016/j.jtice.2017.01.024
- Tijing, L. D., Woo, Y. C., Yao, M., Ren, J. et Shon, H. K. (2017). Electrospinning for Membrane Fabrication: Strategies and Applications. Dans *Comprehensive Membrane Science and Engineering* (p. 418-444).
- United States Department of Agriculture. (2012). *Report on the National Stakeholders Conference on Honey Bee Health* United States Department of Agriculture. Récupéré de <https://www.usda.gov/sites/default/files/documents/ReportHoneyBeeHealth.pdf>

- Vishtal, A. G. et Kraslawski, A. (2011). Challenges in Industrial Applications of Technical Lignins. *Bioresources*, 6(3).
- Wang, Y., Wei, X., Zhang, R., Wu, Y., Farid, M. U. et Huang, H. (2017). Comparison of chemical, ultrasonic and thermal regeneration of carbon nanotubes for acetaminophen, ibuprofen, and triclosan adsorption. *RSC Advances*, 7(83), 52719-52728. doi: 10.1039/c7ra08812d
- Weinberger, J., 2nd et Klaper, R. (2014). Environmental concentrations of the selective serotonin reuptake inhibitor fluoxetine impact specific behaviors involved in reproduction, feeding and predator avoidance in the fish *Pimephales promelas* (fathead minnow). *Aquat Toxicol*, 151, 77-83. doi: 10.1016/j.aquatox.2013.10.012
- Wendler, K., Thar, J., Zahn, S. et Kirchner, B. (2010). Estimating the hydrogen bond energy. *J Phys Chem A*, 114(35), 9529-9536. doi: 10.1021/jp103470e
- Wertz, J.-L., Richel, A. et Gérin, P. (2015). *Molecules derived from valorization of lignin*. (ValBiom March).
- Worch, E. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment : Fundamentals, Processes, and Modeling*. [Book]. Berlin : De Gruyter.
- Xie, S. et Zeng, Y. (2012). Effects of Electric Field on Multineedle Electrospinning: Experiment and Simulation Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(14), 5336-5345. doi: 10.1021/ie2020763
- Yang, Y., Jia, Z., Liu, J., Li, Q., Hou, L., Wang, L. et Guan, Z. (2008). Effect of electric field distribution uniformity on electrospinning. *Journal of Applied Physics*, 103(10). doi: 10.1063/1.2924439

- Yin, L., Wang, B., Yuan, H., Deng, S., Huang, J., Wang, Y. et Yu, G. (2017). Pay special attention to the transformation products of PPCPs in environment. *Emerging Contaminants*, 3(2), 69-75. doi: 10.1016/j.emcon.2017.04.001
- Zhang, F., Lin, J. et Zhao, G. (2016). Preparation and Characterization of Modified Soda Lignin with Polyethylene Glycol. *Materials (Basel)*, 9(10), 822. doi: 10.3390/ma9100822