



Université du Québec
à Rimouski

**Développement d'une méthode de détermination du degré de
quaternisation par RMN ^{13}C à l'état solide pour un adsorbant
de TMC et l'étude de ses propriétés de séquestration pour
l'arsenic**

Mémoire présenté

dans le cadre du programme de maîtrise sur mesure en chimie

en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences

PAR

© **Jean-Philippe Denis**

mai 2022

Composition du jury :

Richard St-Louis, président du jury, UQAR

Jonathan Gagnon, directeur de recherche, UQAR

Bruno Chabot, examinateur externe, UQTR

Dépôt initial le 20 décembre 2021

Dépôt final le 16 mai 2022

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI
Service de la bibliothèque

Avertissement

La diffusion de ce mémoire ou de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire « *Autorisation de reproduire et de diffuser un rapport, un mémoire ou une thèse* ». En signant ce formulaire, l'auteur concède à l'Université du Québec à Rimouski une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de son travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, l'auteur autorise l'Université du Québec à Rimouski à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de son travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits moraux ni à ses droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, l'auteur conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont il possède un exemplaire.

Je dédie ce mémoire à mes
parents Luce Boudreau et Étienne
Denis, pour leur soutien et leur amour
inconditionnel.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier le Centre québécois sur les matériaux fonctionnels (CQMF) pour leur soutien financier, qui a rendu possible ce projet de recherche. Je remercie mon directeur de recherche, M. Jonathan Gagnon de m'avoir offert de travailler pour lui sur un sujet qui a su me captiver tout au long de ma maîtrise ainsi que le professeur Jean-Sébastien Deschênes. Leurs aides précieuses et leur grande expertise sur le sujet m'ont permis d'atteindre mes objectifs. Un gros merci à M. Steeven Ouellet pour son aide, le soutien et ses formations qui m'ont permis d'utiliser des appareils analytiques à la fine pointe de la technologie de façon autonome. Je remercie mes collègues de laboratoire et amis, messieurs Maxime Lévesque Riopel et Tommy Fraser de m'avoir soutenu et m'avoir fait rire durant ces années de maîtrise, travailler avec vous a été un plaisir et je souhaite que nos chemins se recroisent dans l'avenir. Un gros merci à mes parents, Luce Boudreau et Étienne Denis pour leur soutien et leurs encouragements qui me sont très précieux. Pour finir, je remercie toutes les personnes qui m'ont encouragé et/ou soutenu durant ces années de formation.

AVANT-PROPOS

L'objectif de cet ouvrage est de présenter les recherches réalisées sur le N,N,N-triméthylchitosane (TMC) afin de produire un adsorbant biosourcé capable de capter des contaminants tel que l'arsenic dans l'eau. La production du TMC est intéressante puisqu'elle pourrait être une alternative afin de rendre le traitement des eaux moins coûteux et donc plus accessible. La contamination de l'eau par des contaminants comme l'arsenic touche un grand nombre de personnes dans le monde et représente un danger considérable pour la santé humaine due à leur grande toxicité. L'objectif d'étudier la séquestration de l'arsenic par le TMC est d'accroître l'accessibilité à une eau de meilleure qualité pour les populations affectées par le métalloïde. En plus, cette technologie serait une façon de valoriser l'énorme quantité de résidus provenant de l'industrie de la pêche tel que les carapaces de crustacés en extrayant la chitine et ainsi obtenir un produit à haute valeur ajoutée, suite à sa transformation. La capacité d'adsorption du TMC est principalement dépendante de son degré de quaternisation (DQ). Une nouvelle méthode permettant de déterminer le DQ à l'état solide, est présentée dans le premier article scientifique de ce mémoire et s'en suit du deuxième article qui présente la sorption de l'arsenic par le TMC.

De nombreuses personnes dans le monde souffrent de ne pas avoir accès à de l'eau potable. Dans certaines régions du monde cette ressource vitale est rare. Le TMC pourrait un jour faire partie de nos systèmes de traitement des eaux et palier à cette problématique, mais il reste encore du travail pour y parvenir. Ce mémoire est organisé en 4 chapitres soit, une introduction générale, deux articles scientifiques présentant les résultats et leurs interprétations, ainsi qu'une conclusion générale.

RÉSUMÉ

La toxicité de l'arsenic affecte actuellement la santé de millions de personnes à travers le monde. De façon générale, ce sont les pays en voie de développement dont la situation financière est peu favorable qui en souffrent le plus, en ne pouvant pas se procurer de systèmes de traitement des eaux adéquats. L'objectif de ce mémoire est de contribuer à pallier ce problème d'intérêt international en développant un adsorbant biosourcé. L'adsorbant en question, le N,N,N-triméthylchitosane (TMC), est un dérivé de la chitine, qui elle, est principalement extraite de résidus de la pêche comme les carapaces de crustacés. La synthèse du TMC débute par la réticulation du chitosane, qui est effectuée par un traitement thermique, ce qui a pour conséquence de le rendre insoluble à tout pH. Le chitosane réticulé est ensuite diméthylé et triméthylé par la réaction Eschweiler-Clarke suivi d'une alkylation réductrice permettant la formation du TMC.

Pour donner suite à l'introduction, le deuxième chapitre de ce mémoire se concentre sur la détermination du degré de quaternisation (DQ) en RMN ^{13}C en phase solide. Le DQ influence les propriétés du TMC comme sa capacité d'adsorption. Une méthode de quantification en phase solide s'avère utile lorsque le produit est insoluble comme c'est le cas pour l'adsorbant de TMC. Pour y parvenir, quatre TMC ayant chacun un différent DQ, ont été synthétisés puis analysés en RMN ^1H et en RMN ^{13}C à l'état solide. Les spectres obtenus en RMN ^{13}C à l'état solide ont été déconvolutionnés afin d'établir différents signaux de degré (SDX) en établissant divers ratios. La nouvelle méthode de quantification du DQ repose sur la mise en corrélation des SDX avec les degrés déterminés en RMN ^1H (DX), qui eux, seront utilisés comme standard. Il a été possible d'obtenir des corrélations supérieures à 98% pour chacun des DX qui caractérise le TMC ce qui permet de les quantifier.

Le troisième chapitre se concentre sur l'étude des propriétés du support de TMC pour la sorption de l'arséniate dans l'eau indépendamment du pH. Une grande majorité des adsorbants pouvant séquestrer de l'arsenic sont dépendants du pH ce qui peut nuire, dans certains cas, à leur capacité d'adsorption. Différents modèles cinétiques et isothermes d'adsorptions ont été appliqués à l'adsorbant de TMC. La cinétique très rapide du TMC lui permet d'atteindre l'équilibre en moins de 2 min et constitue l'un de ses principaux avantages avec sa capacité maximale d'adsorption en arsenic de $68,9 \text{ mg g}^{-1}$ qui est indépendante au pH dû à sa charge cationique permanente. La variation de l'énergie libre de Gibbs étant de $-18,07 \text{ kJ mol}^{-1}$ révèle que l'adsorption se produit de façon spontanée. Ces recherches pourraient éventuellement être mises à l'échelle afin d'atteindre l'objectif de rendre la précieuse ressource disponible et par le fait même d'améliorer la santé publique.

Mots clés: Adsorption, chitosane, arsenic, échange ionique, traitement des eaux, quantification, degré de quaternisation, TMC, RMN à l'état solide, N,N,N-triméthylchitosane

ABSTRACT

Arsenic toxicity is currently affecting the health of millions of people around the world. Generally, it is the developing countries whose financial situation is unfavourable that suffer the most by not being able to obtain adequate water treatment systems. The objective of this thesis is to palliate this problem of international interest by developing a biosourced adsorbent. The adsorbent in question, N,N,N-trimethylchitosan (TMC), is a derivative of chitin, which is mainly extracted from fishing residues such as shellfish shells. The synthesis of TMC starts with the cross-linking of chitosan, which is carried out by a thermal treatment, which results in making it insoluble at any pH. The cross-linked chitosan is then dimethylated and trimethylated by the Eschweiler-Clarke reaction followed by reductive alkylation to form TMC.

As a follow-up to the introduction, the second chapter of this thesis focuses on the determination of the degree of quaternization (DQ) in solid-state ^{13}C NMR. The DQ influences the properties of the TMC such as its adsorption capacity. A solid-state quantification method is useful when the product is insoluble as is the case for the TMC adsorbent. To achieve this, four TMC, with different DQ, were synthesized and analyzed in ^{13}C NMR and ^{13}C NMR in the solid-state. The spectra obtained in ^{13}C NMR in the solid-state were deconvolved in order to establish different degrees of signals (SDX) by establishing various ratios. The new method of quantification of the DQ is based on the correlation of the SDX with the degrees determined in ^1H NMR (DX), which will be used as standard. It was possible to obtain correlations higher than 98% for each of the DX that characterize the TMC which allows to quantify them.

The third chapter focuses on the study of the properties of the TMC support for the sorption of arsenate in water independent of pH. A large majority of the adsorbents that can sequester arsenic are pH-dependent, which can affect their adsorption capacity in some cases. Different kinetic and isotherm models of adsorptions were applied to the TMC adsorbent. The very fast kinetics of TMC allows it to reach equilibrium in less than 2 min and is one of its main advantages with its maximum arsenic adsorption capacity of 68.9 mg g^{-1} which is independent of pH due to its permanent cationic charge. The Gibbs free energy being $-18.07 \text{ kJ mol}^{-1}$ reveals that the adsorption occurs spontaneously. This research could eventually be scaled up to achieve the objective of making the valuable resource available and thus improving public health.

Keywords: Adsorption, chitosan, arsenic, ion exchange, water treatment, quantification, degree of quaternization, TMC, solid-state NMR, N,N,N-trimethylchitosan

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	ix
AVANT-PROPOS	xi
RÉSUMÉ	xiii
ABSTRACT	xv
TABLE DES MATIÈRES	xvii
LISTE DES TABLEAUX	xxi
LISTE DES FIGURES	xxiii
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES	xxvi
LISTE DES SYMBOLES	xxx
LISTE DES ÉQUATIONS	xxxiv
CHAPITRE 1 INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1.1 L’EAU	2
1.1.1 UTILISATION ET PROVENANCE DE L’EAU DOUCE	2
1.1.2 LE STRESS HYDRIQUE DANS LE MONDE	2
1.1.3 PRINCIPALES MENACES DE LA RESSOURCE ET LES CONSÉQUENCES	4
1.2 L’ARSENIC	5
1.2.1 SOURCES DE L’ARSENIC DANS LE MONDE	5
1.2.2 LES DIFFÉRENTES FORMES D’ARSENIC	7
1.2.3 PROBLÈMES DE L’ARSENIC DANS LE MONDE	8
1.2.4 TOXICITÉ DE L’ARSENIC ET PROBLÈMES OCCASIONNÉS SUR LA SANTÉ ET L’ENVIRONNEMENT	10
1.2.4.1 VOIES D’ABSORPTION	10

1.2.4.2 TOXICITÉ DE L'ARSENIC.....	11
1.2.4.3 MÉTABOLISATION ET EXCRÉTION	13
1.2.5 TRAITEMENTS EXISTANT POUR ÉLIMINER L'ARSENIC DE L'EAU	14
1.3 LE CHITOSANE	18
1.3.1 INDUSTRIE DE LA PÊCHE ET LEURS RÉSIDUS.....	18
1.3.2 EXTRACTION DE LA CHITINE.....	19
1.3.2.1 MÉTHODE CHIMIQUE D'EXTRACTION.....	20
1.3.2.2 MÉTHODE D'EXTRACTION BIOLOGIQUE.....	21
1.3.2.3 COMPARAISON ENTRE LES MÉTHODES CHIMIQUES ET LES MÉTHODES BIOLOGIQUES	21
1.3.3 TRANSFORMATION DE LA CHITINE EN CHITOSANE.....	22
1.3.3.1 FORMATION DU CHITOSANE PAR DES MÉTHODES CHIMIQUES	23
1.3.3.2 FORMATION DU CHITOSANE PAR DES MÉTHODES BIOLOGIQUES	24
1.3.3.3 APPLICATIONS DU CHITOSANE	24
1.3.4 LE N,N,N-TRIMÉTHYLCHITOSANE	26
1.3.4.1 MÉTHODES DE SYNTHÈSE DU TMC	27
1.3.5 LES DIFFÉRENTS DEGRÉS DE SUBSTITUTION ET LEURS MÉTHODES DE QUANTIFICATION.....	29
1.3.5.1 LE DEGRÉ D'ACÉTYLATION	29
1.3.5.2 LE DEGRÉ DE DIMÉTHYLATION	31
1.3.5.3 LE DEGRÉ DE QUATERNISATION.....	32
1.3.6 LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION ET SES MODÈLES	34
1.3.6.1 MODÈLE CINÉTIQUE DE PSEUDO-PREMIER ORDRE.....	34
1.3.6.2 MODÈLE CINÉTIQUE DE PSEUDO-SECOND ORDRE	35
1.3.6.3 MODÈLE CINÉTIQUE DE DIFFUSION INTRAPARTICULAIRE	35
1.3.7 L'ISOTHERME D'ADSORPTION ET SES MODÈLES.....	36
1.3.7.1 MODÈLE DE L'ISOTHERME DE LANGMUIR	37
1.3.7.2 MODÈLE DE L'ISOTHERME DE FREUNDLICH	37

1.3.7.3 MODÈLE DE L'ISOTHERME DE DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R)	38
1.3.7.4 MODÈLE DE L'ISOTHERME DE REDLICH-PETERSON (R-P)	39
1.3.7.5 MODÈLE DE L'ISOTHERME DE SCATCHARD	40
1.3.8 LA THERMODYNAMIQUE	40
1.4 OBJECTIFS ET HYPOTHÈSES	41
1.4.1 OBJECTIF GÉNÉRAL	41
1.4.2 OBJECTIFS SPÉCIFIQUES ET HYPOTHÈSES	42
1.4.3 STRUCTURE DU MÉMOIRE	44
CHAPITRE 2 DÉTERMINATIONS DU DEGRÉ DE QUATERNISATION DU N,N,N-TRIMÉTHYLCHITOSANE PAR SPECTROSCOPIE RMN ¹³C À L'ÉTAT SOLIDE.....	45
2.1 RÉSUMÉ EN FRANÇAIS DU PREMIER ARTICLE	46
2.2 DETERMINATION OF THE DEGREE OF QUATERNIZATION OF TMC BY SOLID- STATE ¹³ C NMR SPECTROSCOPY.....	47
CHAPITRE 3 FORMATIONS D'UN MATÉRIAU CATIONIQUE À BASE DE CHITOSANE INDÉPENDANT DU pH : ADSORPTION DE L'ARSÉNIATE DANS L'EAU	69
3.1 RÉSUMÉ EN FRANÇAIS DU DEUXIÈME ARTICLE	70
3.2 FORMATION D'UN MATÉRIAU CATIONIQUE À BASE DE CHITOSANE INDÉPENDANT DU PH : ADSORPTION DE L'ARSÉNIATE DANS L'EAU	71
CHAPITRE 4 CONCLUSION GÉNÉRALE.....	101
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	105

LISTE DES TABLEAUX

Table 1 : Determination of the different degrees by ^1H NMR.....	59
Table 2 : The area under the deconvoluted curves	59
Table 3 : The calculated signals of the degree substitution determined using the area of the deconvolution curves of the solid-state ^{13}C NMR spectra.....	60
Table 4 : Linear equations of calibration curves to find DA, DD and DQ following deconvolution of solid-state spectra	63
Table 5: Kinetic model fitting to remove arsenic in water	86
Table 6: Isothermal model and their parameters at different temperatures	90
Table 7: Thermodynamic parameters obtained from adsorption experiments at three temperatures.....	96
Table 8: Comparison of different adsorbents with support of TMC for the removal of As(V)	98

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Stress hydrique à travers le monde [9]	3
Figure 2 : Variabilité de l'apport en eau dans une année [9]	3
Figure 3 : Spéciation de l'arsénite et de l'arséniate en fonction du pH [18]	8
Figure 4 : Spéciation du monométhylarsenic total (MMA (III) et (V)) et du diméthylarsenic total (DMA(III) et (V)) en fonction du pH [18]	8
Figure 5 : Probabilité modélisée qu'une eau souterraine possède une concentration supérieure à 10 µg/L à travers le monde [24]	9
Figure 6 : Biotransformation de l'arsenic inorganique dans l'organisme [4]	13
Figure 7 : Méthodes permettant d'éliminer l'arsenic dans l'eau [25]	14
Figure 8 : Structure chimique de la chitine	20
Figure 9 : Structure chimique du chitosane	25
Figure 10 : Applications du chitosane dans différents domaines [45]	25
Figure 11 : Structure chimique du chlorure de N,N,N-triméthylchitosane (TMC)	27
Figure 12 : Voies de synthèse du TMC les plus communément utilisées [50]	28
Figure 13 : Formation du chlorure de TMC à partir du chitosane	29
Fig. 14 : Solid-state ¹³ C NMR spectra of the fully deconvolved TMC ₅₂ . The thick line represents the experimental spectrum, the thick dotted line is the sum of the Lorentz curves and the small dotted line represents each of the Lorentz curves	53
Fig. 15 : Solid-state ¹³ C NMR spectra of N-methylated chitosan (a) TMC ₈₆ (b) TMC ₅₂ (c) TMC ₂₅ and (d) DMC	64

Fig. 16 : Calibration curves to correlate the signals of degree (SDA, SDD and SDQ) with the calculated degrees (DA, DD and DQ) using the units method (square dots and thick line) on ^1H NMR spectra. Each row represents a specific method to determine the signals of degree (Table 4).....	65
Fig. 17 : Chemical structure of chitosan, DMC and TMC.....	66
Fig. 18 : Anion exchange between arsenate and chloride on the TMC sorbent material.....	80
Fig. 19: IR spectra of chitosan derivatives a) raw chitosan; b) cross-linked chitosan; c) dimethylated chitosan material; d) trimethylated chitosan material	83
Fig. 20: Solid-state ^{13}C NMR spectra of chitosan derivatives a) dimethylated chitosan; b) trimethylated chitosan materials	84
Fig. 21: Adsorption data obtained at 22°C pH 8 (round points) fitted with the kinetic models of pseudo first order (solid line) and pseudo second order (dashed line).....	86
Fig. 22: Isotherm curve (22°C pH 8) fitted with Langmuir model by curve fitting (solid line).....	89
Fig. 23: Isotherm curve (22°C pH 8) fitted with Freundlich model by curve fitting (dotted line) and by linearized form with two slopes (solid line)	92
Fig. 24: Isotherm curve (22°C pH 8) fitted with Dubinin-Radushkevich model by linearized form with one slope (dotted line) and by linearized form with two slopes (solid line)	94

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

ACC	Arséniate de cuivre chromaté
ADN	Acide désoxyribonucléique
ATSDR'S	Agency for toxic substances and disease Registry
CIRC	Centre International de Recherche sur le Cancer
CPD	Congélation-pompage-décongélation
CP-MAS	Cross-polarization magic angle spinning
DA	Degré d'acétylation
DD	Degré de diméthylation
DDA	Degree of deacetylation
DMA	Diméthylarsenic
DMC	N,N-diméthylchitosane
DMU	<i>N,N</i> -dimethylated units
DQ	Degré de quaternisation
D-R	Dubinin-Radushkevich
DX_n	Degrees determined by ¹ H NMR, X represents quaternisation, dimethylation or acetylation

FAO	Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture
FID	Free induction decay
FT-IR	Fourier Transform Infrared spectroscopy
GluNAc	<i>N</i> -acetyl-2-amino-2-deoxyglucopyranosyl
GRG	Generalized Reduced Gradient
MMA	Monométhylarsenic
MP-AES	Microwave Plasma-Atomic Emission Spectroscopy
NMR	Nuclear magnetic resonance
NQC	Non-quaternized chitosan
OMS	Organisation mondiale de la santé
PNP	Purine nucléoside phosphorylase
PP	Polypropylène
Ref	Reference
RMN ¹³C	Résonance magnétique nucléaire du carbone-13
RMN ¹H	Résonance magnétique nucléaire de l'hydrogène-1
R-P	Redlich-Peterson
RT	Room temperature

SDA_n	Signal of degree of acetylation determined by the n method
SDD_n	Signal of degree of dimethylation determined by the n method
SDQ_n	Signals of the degree of quaternisation determined by the n method
SDX_n	Signals of degree determined by solid state ¹³ C NMR, X represents quaternisation, dimethylation or acetylation
SSD	Sum of squared errors
TMC	N,N,N-triméthylchitosane
TMU	N,N,N-trimethylated units
UQAR	Université du Québec à Rimouski
WHO	World Health Organisation

LISTE DES SYMBOLES

[AgNO ₃]	Concentration de la solution de AgNO ₃ (mol/L)
[C=O(CH ₃)]	Intégrale du signal de l'acétyle en RMN ¹ H (2,0 ppm)
[H-1 DMU, H-1 GluAc]	Intégrale des hydrogènes H-1 lié aux unités N,N-diméthyle et des unités N-acétyl-2-amino-2-désoxyglucopyranosyl en RMN ¹ H (5,0 ppm)
[H-1 TMU]	Intégrale des hydrogènes H-1 lié aux unités N,N,N-triméthyle en RMN ¹ H (5,4 ppm)
[H-1]	Intégrale du signal de l'hydrogène lié au C1 du cycle pyranosyle en RMN ¹ H (5,43 ppm)
[H-2, H-3, H-4, H-5, H-6, H-6']	Intégrale des signaux des hydrogènes présents sur le pyranosyle en RMN ¹ H (3,6 - 4,6 ppm)
ΔG	Variation de l'énergie libre de Gibbs (kJ mol ⁻¹)
ΔH	Variation de l'enthalpie (kJ mol ⁻¹)
ΔS	Variation de l'entropie (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
A _n	Area of the Lorentz function centered approximately to a chemical shift of a "n" value
A _{NAC}	Intégrale du signal de l'acétyle en RMN ¹ H (2,0 ppm)
A _{ND}	Intégrale du signal du N,N-diméthyle en RMN ¹ H (3,0 ppm)
A _{NQ}	Intégrale du signal du N,N,N-triméthyle en RMN ¹ H (3,3 ppm)
A _α	Aires déconvolutionnées du groupement acétamido
A _γ	Aires déconvolutionnées du contre-ion acétate
b	Constante d'équilibre de Langmuir (L mol ⁻¹)
C _e	Concentration d'adsorbat en solution à l'équilibre (mg L ⁻¹)
C _i	Épaisseur de la couche limite (mg g ⁻¹)

δ	Chemical shift (ppm)
DA_8	Degré d'acétylation (%) calculé par l'équation 8
I_{H_2}	Intensité du signal de H-2 en RMN 1H (3,67 ppm)
I_{NAc}	Intensité du signal de l'acétyle en RMN 1H (2,0 ppm)
I_{ND}	Intensité du signal du N,N-diméthyle en RMN 1H (3,00 ppm)
I_{NQ}	Intensité du signal du N,N,N-triméthyle en RMN 1H (3,30 ppm)
I_x	Intensité du signal x
K	Coefficient d'adsorption qui caractérise la force d'adsorption ($L\ mg^{-1}$)
k_1	Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1})
k_2	Constante de vitesse de pseudo-second ordre ($mg\ mg^{-1}\ min^{-1}$)
k_b	Constante d'isotherme de Scatchard
k_{ip}	Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ou de diffusion dans les pores ($mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$)
m	Masse de TMC (g)
m_s	Masse du matériau absorbant (g)
M_{TMC}	Masse moléculaire du TMC (mol/L)
n	Lié à l'hétérogénéité énergétique de la surface de l'adsorbant
q_{As}	Quantity of arsenic available before the adsorption (mg)
q_e	Capacité de l'adsorbant lorsque l'équilibre est atteint ($mg\ g^{-1}$)
q_{max}	Capacité maximale de l'adsorbant ($mg\ g^{-1}$)
q_s	Sorbent capacity of the trimethylated chitosan material ($mg\ g^{-1}$ of sorbent)
q_t	Quantité d'adsorbat adsorbé par l'adsorbant au temps t ($mg\ g^{-1}$)

R	Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R^2	Coefficient de corrélation
R_n	Control the width of the Lorentz function centered approximately to a chemical shift of a "n" value
S_A	Somme des aires sous la courbe des signaux liés aux différents hydrogènes
S_I	Somme des intensités des signaux liés aux différents hydrogènes
t	Temps (min)
T	Température (K)
TMC_{25}	TMC ayant un degré de quaternisation de 25%
TMC_{52}	TMC ayant un degré de quaternisation de 52%
TMC_{86}	TMC ayant un degré de quaternisation de 86%
V_{AgNO_3}	Volume équivalent de la solution de $AgNO_3$ (L)
V_u	Volume of the sample (mL)
β	Coefficient d'affinité qui est lié à l'énergie libre d'adsorption ($J^2 \text{ mol}^{-2}$)
δ_0	Centered chemical shift of the Lorentz function (ppm)
ε	Potentiel d'adsorption ($\text{mol}^2 \text{ J}^{-2}$)

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1	17
Équation 2	18
Équation 3	18
Équation 4	30
Équation 5	30
Équation 6	30
Équation 7	30
Équation 8	31
Équation 9	31
Équation 10	31
Équation 11	31
Équation 12	32
Équation 13	32
Équation 14	32
Équation 15	32
Équation 16	32
Équation 17	32
Équation 18	33

Équation 19	33
Équation 20	33
Équation 21	33
Équation 22	34
Équation 23	35
Équation 24	35
Équation 25	36
Équation 26	37
Équation 27	37
Équation 28	37
Équation 29	38
Équation 30	38
Équation 31	38
Équation 32	38
Équation 33	38
Équation 34	39
Équation 35	39
Équation 36	40
Équation 37	40
Équation 38	41
Équation 39	41

Équation 40	53
Équation 41	54
Équation 42	54
Équation 43	54
Équation 44	54
Équation 45	54
Équation 46	55
Équation 47	55
Équation 48	55
Équation 49	56
Équation 50	56
Équation 51	56
Équation 52	56
Équation 53	56
Équation 54	56
Équation 55	56
Équation 56	56
Équation 57	56
Équation 58	56
Équation 59	57
Équation 60	78

Équation 61	78
Équation 62	78
Équation 63	78
Équation 64	78
Équation 65	80
Équation 66	81
Équation 67	81
Équation 68	81
Équation 69	85
Équation 70	85
Équation 71	87
Équation 72	87
Équation 73	87
Équation 74	88
Équation 75	90
Équation 76	90
Équation 77	92
Équation 78	92
Équation 79	93
Équation 80	93
Équation 81	94

Équation 82	95
Équation 83	96
Équation 84	96

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est une ressource essentielle à la vie. Malgré les volumes importants d'eau répartis sur la surface du globe, les volumes d'eau potable se raréfient. Ce phénomène est un enjeu d'actualité qui touche la population internationale. La contamination des eaux par des métaux lourds et/ou par des métalloïdes comme le plomb, le mercure et l'arsenic peuvent contribuer à l'épuisement de la précieuse ressource. Plusieurs sources peuvent entraîner de la contamination de réservoirs d'eau potable, entre autres, les eaux usées non-traitées, la composition géologique et les rejets industriels [1]. Ces contaminants peuvent avoir des répercussions graves sur la santé des gens qui les ingèrent, tels que la détérioration du développement neurologique, la hausse des maladies cardio-vasculaires, la hausse des problèmes rénaux et le développement de divers cancers [2–5]. Les études présentées dans ce mémoire visent à capter l'arsenic dans l'eau indépendamment du pH, en développant un adsorbant de N,N,N-triméthylchitosane (TMC) . Une méthode permettant de déterminer les différents degrés, principalement le degré de quaternisation (DQ), a aussi été développée en RMN ^{13}C à l'état solide. Le DQ a un lien direct avec la capacité d'adsorption du TMC. Ce travail présente donc une solution qui pourrait réduire les coûts du traitement des eaux rendant la précieuse ressource plus disponible. Ce mémoire est constitué de 4 chapitres, dont une introduction générale, deux articles scientifiques et une conclusion générale.

1.1 L'EAU

1.1.1 UTILISATION ET PROVENANCE DE L'EAU DOUCE

L'eau douce est primordiale au maintien de la vie sur terre. Elle nous permet de nous désaltérer et elle joue un rôle important dans le domaine alimentaire. En moyenne, un individu a besoin, chaque jour, de 20 à 50 litres d'eau pour subvenir à son hydratation, son alimentation et à son hygiène [6]. L'eau douce représente que 2,5% de l'eau présente sur Terre et elle est en partie indisponible, car une énorme quantité est emprisonnée dans les glaciers [6,7]. Les cours d'eau, les lacs, les eaux souterraines et les glaciers constituent les principaux réservoirs d'eau douce sur Terre [6,7].

1.1.2 LE STRESS HYDRIQUE DANS LE MONDE

L'inaccessibilité de l'eau salubre touche 1 personne sur 3 dans le monde [8]. Les données révèlent que 2,2 milliards de personnes n'ont pas accès aux services d'alimentation en eau potable et que 4,4 milliards n'ont pas accès à des services de traitement des eaux convenables pour assurer leur sécurité contre les contaminants [8]. Puis, jusqu'à 3 milliards d'individus n'ont pas d'accès à une source d'eau potable à moins de 30 minutes de leurs domiciles [8]. D'importantes inégalités subsistent à travers le monde en ce qui concerne l'accès de l'eau potable, le stress hydrique peut être un indicateur de cette affirmation. Le niveau de stress hydrique établit le rapport entre le prélèvement d'eau total et l'approvisionnement renouvelable en eau disponible [9]. Le prélèvement d'eau total comprend l'utilisation globale de l'eau, peu importe si elle est consommée ou non [9]. L'approvisionnement renouvelable en eau tient compte des apports en eau de surface et en eau souterraine, mais aussi de la disponibilité de cette eau [9]. Le niveau de stress hydrique permet d'évaluer la compétition entre chaque individu [9]. Un niveau élevé de stress hydrique indique une diminution de la ressource et donc une augmentation de la compétition entre les consommateurs. Le stress hydrique est présent sur tous les continents, mais surtout au niveau

de l'équateur où les températures sont davantage élevées, les pays en voie de développement et les pays ayant une grande population (Figure 1). Les statistiques révèlent que d'ici 2025, plus de la moitié de la population mondiale vivra dans des régions touchées par le stress hydrique [10].

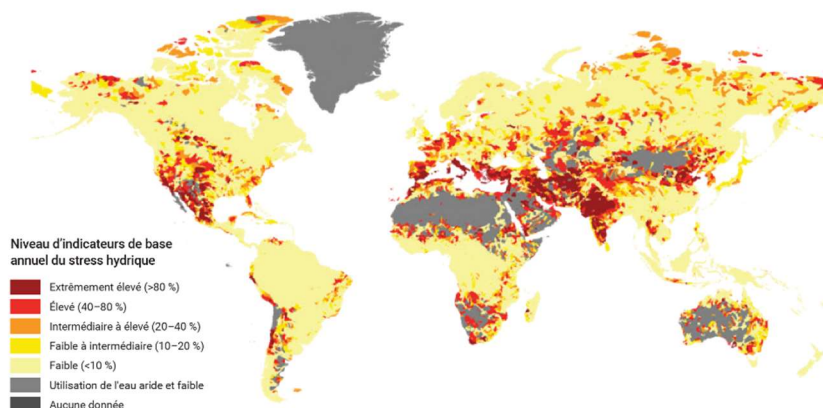


Figure 1 : Stress hydrique à travers le monde [9]

Il y a aussi beaucoup de variabilité dans l'approvisionnement en eau disponible presque partout sur Terre (Figure 2). Une grande variabilité saisonnière fait en sorte que l'approvisionnement en eau devient incertain ce qui pourrait augmenter le niveau de stress hydrique.

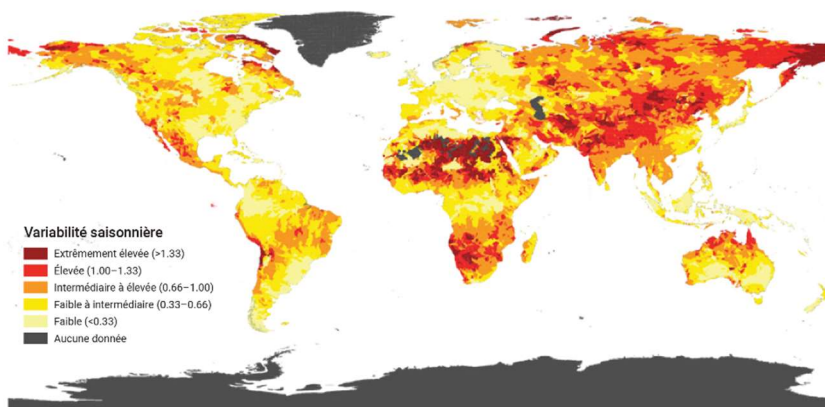


Figure 2 : Variabilité de l'apport en eau dans une année [9]

1.1.3 PRINCIPALES MENACES DE LA RESSOURCE ET LES CONSÉQUENCES

Les principales menaces qui mettent en danger les réserves d'eau douce sont, pour la plupart, de nature anthropique. L'occupation des territoires, la déforestation et les changements climatiques en sont de bons exemples [6]. Il y a aussi la consommation excessive d'eau par la population mondiale qui constitue un danger. Elle est principalement causée par l'accroissement démographique importante, le développement économique, l'industrialisation et l'évolution des habitudes de consommation [6,9]. En considérant que la population mondiale s'élève à 7,8 milliards d'individus, la consommation journalière en eau n'est pas négligeable [11]. Au cours du dernier siècle, le taux d'utilisation de l'eau a plus que doublé en comparaison au taux de la croissance démographique [9]. Cette différence provient du fait que l'utilisation mondiale d'eau a été multipliée par six durant cette période et continue d'augmenter [9].

Il n'y a pas que la quantité d'eau qui est menacée, mais aussi la qualité de cette eau. L'industrialisation et l'agriculture intensive constituent les principales sources de pollution de l'eau [6,9,12]. Une vaste panoplie de polluants tels que les métalloïdes, les métaux lourds, les déchets organiques, les pathogènes, les polluants émergents, les fertilisants et les pesticides mettent en péril les réserves d'eau douce [2,9]. Ils sont principalement introduits dans l'eau via les déversements d'eaux usées, les rejets industriels et le ruissellement agricole [6,9,12]. Jusqu'à 80% des eaux usées produites dans le monde sont rejetées dans l'environnement sans traitement d'assainissement au préalable, ce qui contribue de façon non négligeable à la contamination des réservoirs d'eau douce [12,13].

Diverses conséquences peuvent découler de la contamination des réserves d'eau douce. Au point de vue environnemental, une mauvaise gestion des eaux usées et du ruissellement agricole peuvent accélérer l'eutrophisation des lacs [9]. Ce vieillissement prématuré est causé principalement par l'apport important d'éléments nutritifs et va augmenter la production biologique [9,14]. Le développement des microalgues et des plantes aquatiques va venir changer les caractéristiques du lac comme la réduction de l'oxygène dissous, l'accumulation

de sédiments et de matières organiques et la mise en place d'espèces mieux adaptées aux nouvelles conditions [14]. Combiné aux changements climatiques, la prolifération d'algues nuisible, comme les cyanobactéries, entraîne la contamination de nombreux plans d'eau dans le monde [9]. Des millions de personnes utilisant ces lacs et estuaires, comme source d'eau douce, risquent d'en subir les conséquences [9]. Plus de 60% des lacs se trouvant sur le territoire chinois sont aux prises avec des problèmes d'eutrophisation et de microalgues nuisibles [9].

La contamination des réserves d'eau douce a aussi des répercussions sur la santé des populations qui la consomme. En effet, jusqu'à 3,2 millions de personnes meurent chaque année victime de maladies infectieuses d'origine hydrique, ce qui contribue à environ 6% des décès dans le monde [6]. Des maladies telles que la schistosomiase, la poliomyélite, la dysenterie, l'hépatite A, la typhoïde, le choléra et la diarrhée en sont de bons exemples et sont transmis par les eaux contaminées ou par le manque d'assainissement [10]. Plus de 829 000 personnes meurent annuellement de la diarrhée causée par la consommation d'eau insalubre, du manque d'assainissement et d'hygiène [10]. En luttant contre ces facteurs de risque, la mort de 297 000 personnes pourrait être évitée chaque année [10].

Avoir de l'eau de bonne qualité peut aussi être bénéfique sur le plan social et économique. En ayant des installations d'eau potable accessibles, les gens se déplacent moins pour avoir accès à l'eau, ils peuvent donc allouer ce temps à d'autres activités [10]. L'amélioration des systèmes de traitement des eaux se traduit par une baisse des dépenses pour la santé puisque les risques de tomber malade se voient diminués[10].

1.2 L'ARSENIC

1.2.1 SOURCES DE L'ARSENIC DANS LE MONDE

L'arsenic est un métalloïde naturellement présent sur Terre [2,15]. On peut retrouver cet élément presque partout sur la planète, que ce soit dans l'air, dans l'eau ou dans la terre

[2,15]. Les aquifères sont des endroits propices où s'effectue la libération naturelle d'arsenic [15,16]. Les aquifères alluviaux bordant les jeunes chaînes de montagnes et les aquifères fluvio-glaciaires sont de façon générale des sources d'exposition pour l'être humain. La libération d'arsenic peut-être déclenchée en suivant quatre processus géochimiques différents qui se produisent dans une vaste panoplie d'environnements géologiques et climatiques [16–18]. Pour les sédiments non consolidés soumis à des climats humides, la dissolution réductrice a tendance à intervenir, tandis que, pour les roches plus dures soumises à des climats plus secs, c'est davantage la désorption alcaline et l'oxydation des sulfures qui interviennent [16–18]. Puis, il y a l'activité géothermique qui se produit plus particulièrement dans les zones volcaniques [16–18]. La contamination de l'eau peut aussi être faite par des dépôts atmosphériques, qui sont pour la plupart de nature anthropique [3]. La combustion d'énergie fossile, l'activité agricole, l'incinération de déchets et la production de métaux tel que l'or constituent les principaux dépôts atmosphériques d'arsenic [3,19]. Les industries œuvrant dans la conservation du bois ont utilisé pendant des décennies l'arséniate de cuivre chromaté (ACC) comme agent antifongique contre la prolifération de moisissures. Ce bois traité a été utilisé pour construire une panoplie de structures comme des maisons, des terrasses et des terrains de jeux [19]. Son utilisation a cessé en 2003 par crainte qu'il devienne une source de contamination pour l'environnement, bien qu'il soit toujours utilisé à des fins industrielles [19]. L'omniprésence de l'arsenic dans l'environnement fait en sorte que l'on en retrouve même dans les organismes vivants tels que les plantes et les animaux [19]. Dans le domaine agricole cette contamination représente un réel problème. L'accumulation d'arsenic dans les sols agricoles peut se produire lors de leur irrigation avec de l'eau souterraine contaminée [17]. De façon générale, il existe une corrélation entre la concentration d'arsenic retrouvée dans les sols et celle retrouvée dans les pousses et les grains cultivés [17]. Le riz en est un bon exemple, puisqu'il est capable d'accumuler jusqu'à 10 fois plus d'arsenic que toute autre culture vivrière [17]. Le riz étant consommé quotidiennement dans les pays asiatiques, les plus exposés à la contamination à l'arsenic, représente l'une des principales sources d'exposition via l'alimentation pour les gens qui y

vivent [17]. Les fruits de mer, les champignons, le tabac, la volaille et certains jus de fruits sont aussi des consommables susceptibles de contenir de l'arsenic [2,19]. Des insecticides comme l'arséniate de plomb ont aussi été utilisés dans le passé pour traiter les plants de tabac, ce qui augmentait considérablement le risque de forte exposition [2].

1.2.2 LES DIFFÉRENTES FORMES D'ARSENIC

La spéciation est un facteur déterminant en ce qui concerne les propriétés de l'arsenic. La solubilité, la mobilité, la biodisponibilité, la bioaccumulation, la biodégradation et la toxicité sont des propriétés qui sont influencées par la spéciation [20]. Les composés à base d'arsenic peuvent être de nature organique ou inorganique. Les composés organiques de l'arsenic comme l'arsénobétaine et l'arsénocholine peuvent être présents dans certains aliments comme les poissons et les crustacés [3,19]. L'arsenic organique est principalement présent dans l'environnement sous forme d'acide monométhylarsonique et l'acide diméthylarsinique [3]. Dans l'eau, c'est la forme inorganique qui prédomine et elle peut se présenter sous quatre états d'oxydation différents (-III, 0, III et V) [3,21]. L'arsénite est majoritairement présente dans des milieux anoxiques et réducteurs [1,22]. Les eaux souterraines, l'hypolimnion des lacs ayant des eaux profondes anoxiques, les cours d'eau près des industries et les eaux dans les zones géothermiques sont des environnements où il est propice de retrouver de l'arsenic trivalent [1,3,22]. Les conditions anoxiques peuvent être provoquées par la métabolisation de la matière organique par les micro-organismes qui surconsomment l'oxygène présente dans le milieu via la respiration microbienne [18]. L'arséniate, quant à lui, est prédominant dans les milieux oxiques ou soumis à des conditions oxydantes [22,23]. L'arsenic pentavalent est de façon générale retrouvé en surface dans les eaux oxiques des lacs, des rivières et des océans [3,22]. La concentration de chacune des espèces d'arsenic dans l'eau dépend de l'évolution de la source d'arsenic, des conditions d'oxydoréduction et de l'activité biologique [3,22]. Certaines bactéries chimioautotrophes et hétérotrophes oxydent l'arsenic(III) en arsenic(V) en utilisant le nitrate ou l'oxygène comme

accepteur d'électron [18]. En condition anoxique, les procaryotes respirant l'arséniate dissimilaire (PRAD) utilisent l'arséniate comme accepteur d'électron pour leurs respirations cellulaires anaérobiques et le réduit en arsénite [18]. Les Figure 3 et 4 démontrent la variation des espèces d'arsenic inorganiques et organiques, respectivement, selon le pH du milieu.

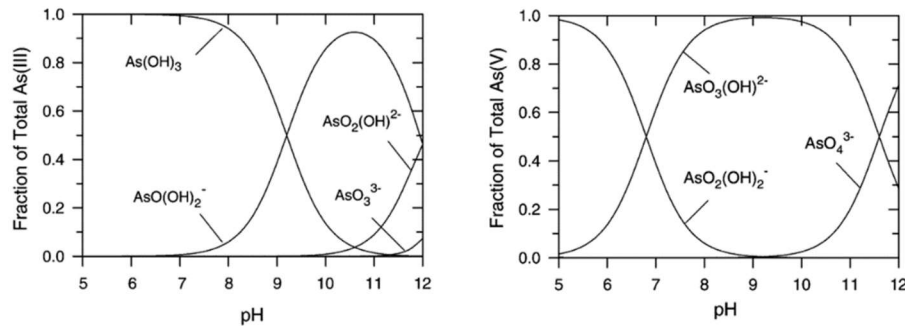


Figure 3 : Spéciation de l'arsénite et de l'arséniate en fonction du pH [18]

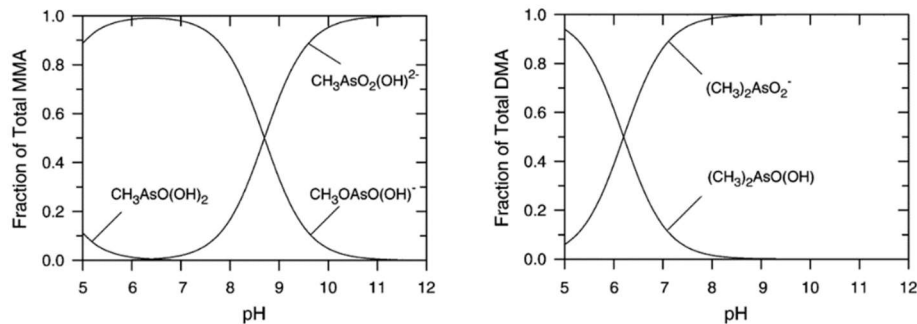


Figure 4 : Spéciation du monométhylarsenic total (MMA (III) et (V)) et du diméthylarsenic total (DMA(III) et (V)) en fonction du pH [18]

1.2.3 PROBLÈMES DE L'ARSENIC DANS LE MONDE

La contamination de l'eau douce par l'arsenic est un problème d'actualité qui touche une grande partie de la population mondiale. Plus de 70 pays sont aux prises avec le problème de la contamination des eaux par ce métalloïde [16,23]. Le Bangladesh et l'Inde font partie

des pays les plus touchés par cette contamination [23,24]. De fortes concentrations d'arsenic ont aussi été enregistrées en Argentine, au Cambodge, en Chine, aux États-Unis, au Mexique, au Pakistan et au Vietnam [24]. Il a été évalué que 94 à 220 millions de personnes sont potentiellement exposées à des concentrations élevées d'arsenic provenant, entre autres, des eaux souterraines [16,23,24]. La Figure 5 permet d'identifier les endroits où l'eau souterraine aurait une concentration en arsenic supérieure à la recommandation de l'OMS soit de 10 µg/L [1,2,24]. Jusqu'à 94% de la population affectée se retrouve en Asie [24]. L'arsenic occupe la première place dans la liste des matières dangereuses dressée par l'Agency for toxic substances and disease Registry (ATSDR'S) publiée en 2017 [23]. Cette contamination est globalement causée par la croissance démographique importante et l'augmentation de l'utilisation des eaux souterraines pour contrer la pénurie en eau potable [24].

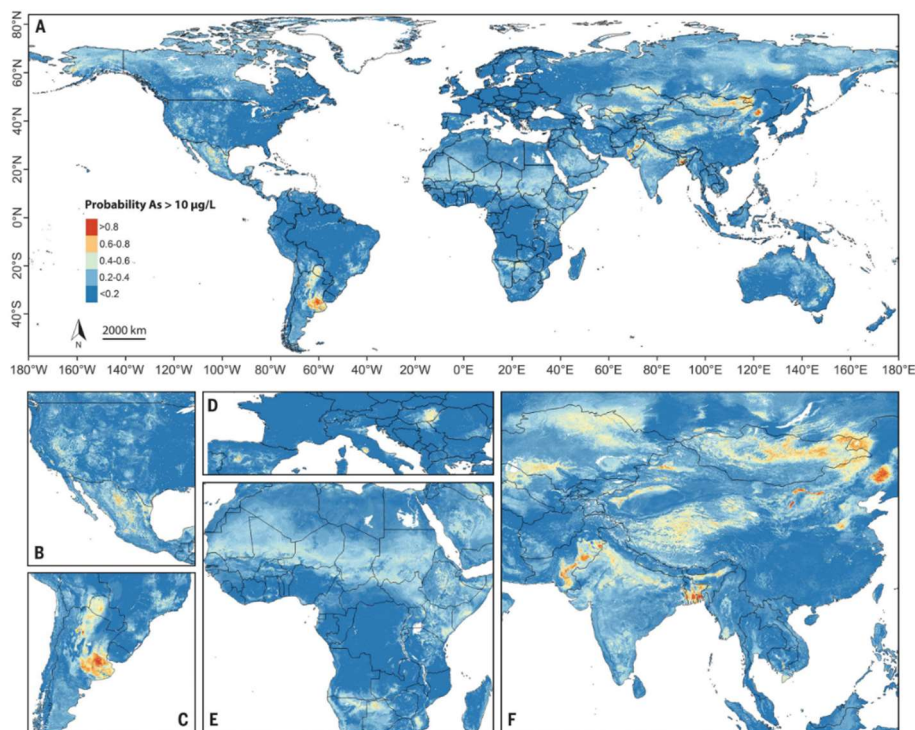


Figure 5 : Probabilité modélisée qu'une eau souterraine possède une concentration supérieure à 10 µg/L à travers le monde [24]

1.2.4 TOXICITÉ DE L'ARSENIC ET PROBLÈMES OCCASIONNÉS SUR LA SANTÉ ET L'ENVIRONNEMENT

1.2.4.1 VOIES D'ABSORPTION

Il existe différentes voies d'absorption permettant à l'arsenic d'entrer dans le corps humain. La voie orale constitue la principale voie d'absorption de l'arsenic. L'ingestion peut être directe en consommant l'arsenic présent dans le sol, dans les aliments et dans l'eau ou bien, indirecte en consommant les aliments préparés avec de l'eau contaminée [3,21]. En moyenne, un adulte canadien a un apport d'arsenic total d'origine alimentaire de 42 µg/jour, ce qui est inférieur à la moyenne nord-américaine de 50 µg/jour [3]. Même à de faibles concentrations, l'exposition prolongée et continue à l'arsenic provenant, entre autres, de l'eau de consommation, peut provoquer une accumulation du métalloïde dans l'organisme et entraîner des problèmes de santé [20]. La consommation de sol est peu fréquente chez l'adulte et l'enfant âgé, mais peut être une source d'exposition notable pour les jeunes enfants âgés de moins de 4 ans [3]. À ces âges, certains comportements, comme le comportement pica, peuvent augmenter l'apport d'arsenic par ingestion [3]. La quantité d'arsenic qui pénètre dans l'organisme est influencée par l'espèce et la quantité d'arsenic ingérée [21]. Ensuite, l'absorption d'arsenic par contact cutané lors de la lessive, du bain ou de la douche ne représente pas un risque significatif de contamination [3,16]. De façon générale, très peu d'arsenic passe à travers la peau pour pénétrer dans le corps [21]. La situation peut devenir problématique si l'eau présente une concentration en arsenic supérieure à 200 µg/L [3]. Puis, il y a l'absorption par inhalation qui peut survenir lors de la respiration de poussière contaminée à l'arsenic [3,21]. Les poussières peuvent se déposer sur les parois pulmonaires et l'arsenic peut être rapidement absorbé par le corps [21]. Au Canada, l'apport d'arsenic dans l'air ambiant est inférieur à 0,1 µg/jour et est considéré comme une source négligeable de contamination [3]. L'exposition par inhalation survient surtout près des zones industrielles où il est davantage probable de rencontrer des émissions atmosphériques contaminées par le

métalloïde [3,19]. Ces différentes voies d'absorption vont donc contribuer à l'accumulation d'arsenic dans l'organisme et va potentiellement engendrer des effets toxiques.

1.2.4.2 TOXICITÉ DE L'ARSENIC

La toxicité de l'arsenic dépend de plusieurs facteurs comme le temps d'exposition, la dose et la spéciation. Les composés inorganiques d'arsenic sont généralement très toxiques et peuvent être associés au cancer, tandis que, les composés organiques sont moins toxiques [2,19,23]. La toxicité de l'arsenic est aussi influencée par le degré d'oxydation du métalloïde. L'arsenic(III) est jusqu'à 60 fois plus toxique que l'arsenic(V) [20]. Cette différence de toxicité provient du fait que l'arsenic(III) accède plus facilement à l'intérieur de la cellule et qu'il présente une plus grande réactivité chimique [3]. L'arsenic provoque le découplage de la phosphorylation oxydative ainsi que l'arrêt de la respiration cellulaire en altérant les enzymes mitochondriales [23]. Cette altération se produit puisque l'arsenic est capable d'imiter et de substituer le phosphore, ce qui inhibe de nombreuses enzymes et perturbe les réactions biochimiques au sein des mitochondries [23]. L'interaction de l'arsenic avec les groupes sulfhydryles des protéines et des enzymes lui permet d'exercer sa toxicité [4,23]. La thiolase et la dihydrolipoyl déshydrogénase sont inhibés par cette interaction [23].

L'exposition aiguë à l'arsenic peut engendrer une panoplie de symptômes de façon immédiate. Des vomissements, des douleurs abdominales et la diarrhée font partie des premiers symptômes rencontrés [2]. Suite à cela, des engourdissements et des crampes musculaires peuvent être ressentis [2]. Une exposition aiguë par voie orale peut provoquer une irritation importante du système digestif et va éventuellement causer des troubles cardiovasculaires et neurologiques graves [3]. Puis, dans des cas extrêmes, la mort peut survenir si la concentration d'arsenic dans le sang excède la dose létale minimale de 2 mg As/kg [3].

Plusieurs problèmes de santé peuvent découler d'une exposition chronique à l'arsenic. La consommation d'eau ayant une forte teneur en arsenic, sur une longue période, peut mener au développement de l'arsénicose [5]. Cette maladie peut engendrer des problèmes de peau tels que la modification de la pigmentation, la formation de lésions cutanées et l'hyperkératose sur la paume des mains et la plante des pieds [2,3,5]. Ces effets peuvent, dans certains cas, présager un cancer de la peau [2,5]. Le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a classifié les composés d'arsenic comme étant cancérigènes pour l'homme [2,4]. En effet, l'intoxication à l'arsenic peut contribuer au développement du cancer du poumon, de la vessie, des reins, du foie et du colon [3,5]. Les cancers causés par l'arsenic peuvent avoir une période de latence généralement longue, jusqu'à 40 ans, avant qu'ils se manifestent [17]. L'exposition prolongée à l'arsenic augmente les probabilités de contracter des problèmes cardiovasculaires, pulmonaires, hépatiques, rénaux, de fertilité et des maladies vasculaires périphériques [2-4,16]. L'arsenic peut aussi induire le diabète et la neuropathie périphérique [1,2,4]. Ce métalloïde peut nuire à la mémoire, à l'intelligence et au développement cognitif des enfants exposés [16].

La toxicité de l'arsenic peut également représenter un risque pour l'environnement. Les micro-organismes en contact avec ce métalloïde peuvent subir différents effets toxiques comme le stress oxydatif, la détérioration de l'ADN, l'altération de la formation de biofilm et de la synthèse des substances polymériques extracellulaires [22]. Les effets toxiques peuvent aussi varier dépendamment de l'espèce d'arsenic rencontrée par le micro-organisme [22]. À plus grande échelle, il y a aussi les plantes absorbant l'arsenic des sols irrigués par de l'eau contaminée, qui subissent aussi des effets toxiques [17]. Il existe une relation entre l'augmentation de la concentration d'arsenic dans le sol et la diminution du rendement des cultures, due à la phytotoxicité du métalloïde [17].

1.2.4.3 MÉTABOLISATION ET EXCRÉTION

Une fois absorbé dans le corps via le tractus gastro-intestinal, l'arsenic pentavalent et trivalent se diffuse dans la circulation sanguine afin d'atteindre et de s'accumuler dans les organes internes tels que le foie, la rate, les reins et les poumons [3,23]. Le métalloïde peut se stocker à plus long terme dans les os, les cheveux, les ongles et la peau [3]. L'élimination de l'arsenic inorganique par l'organisme se produit en suivant deux processus distincts. L'excrétion urinaire représente le processus rapide d'élimination de l'arsenic inorganique et permet d'éliminer jusqu'à 90% de cet arsenic dans les 12 premières heures suivant l'exposition [3]. La biotransformation, plus lente et complexe, constitue le deuxième processus d'élimination de l'arsenic inorganique [3]. Cette métabolisation de l'arsenic s'effectue principalement à l'intérieur des hépatocytes du foie et comprend une série de réactions de réduction, d'oxydation et de méthylation [4]. L'enzyme, la purine nucléoside phosphorylase (PNP), va d'abord réduire l'arsenic inorganique pentavalent en arsenic inorganique trivalent [4,23]. Les enzymes méthyltransférases et réductases vont venir ensuite méthyler l'arsenic(III) en suivant les réactions du schéma réactionnel présenté à la Figure 6 [4]. La méthylation oxydative de l'arsenic peut former jusqu'à des produits triméthylés [1].

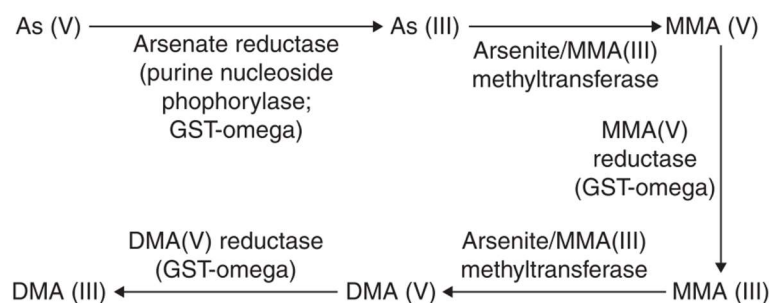


Figure 6 : Biotransformation de l'arsenic inorganique dans l'organisme [4]

L'arsenic méthylation est acheminé jusqu'aux reins, puis excrété dans l'urine où il quittera l'organisme [1]. La biotransformation ne peut pas être considérée comme un processus de détoxification uniquement, puisqu'elle peut aussi être considérée comme un processus d'activation [4]. Certaines espèces d'arsenic organique trivalent, comme le MMA(III) et le

DMA(III), sont reconnues pour être plus réactives et toxiques que leur composé d'origine [4].

1.2.5 TRAITEMENTS EXISTANT POUR ÉLIMINER L'ARSENIC DE L'EAU

L'eau contaminée par l'arsenic peut être traitée de différentes façons. La Figure 7 montre les principaux traitements permettant de retirer l'arsenic de l'eau ainsi que différentes variantes de ces derniers [25].

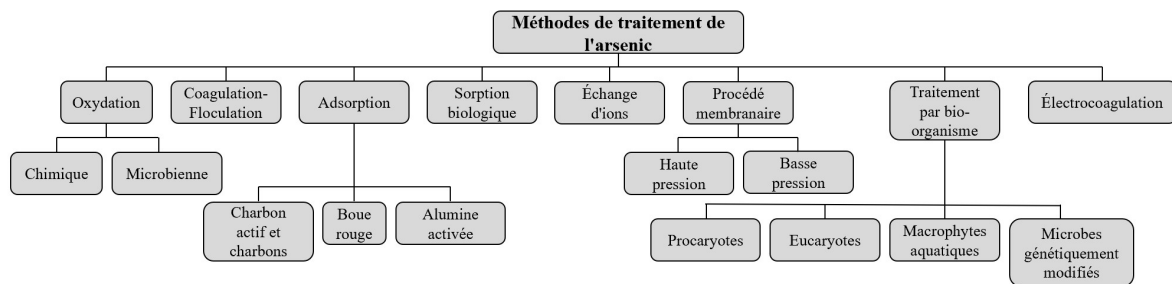


Figure 7 : Méthodes permettant d'éliminer l'arsenic dans l'eau [25]

Les méthodes utilisant l'oxydation pour éliminer l'arsenic présent dans l'eau ont pour objectif de rendre l'arsenic(III) moins mobile en le transformant en arsenic(V) [25]. L'arsenic pentavalent est alors plus facilement adsorbé et peut être éliminé du milieu aqueux [25]. Plusieurs oxydants peuvent être utilisés comme l'ozone, le chlore, le dioxyde de titane, le peroxyde d'hydrogène, la chloroamine et le permanganate de potassium [25,26]. Certaines espèces bactériennes comme *Gallionella ferruginea* et *Leptothrix ochracea* peuvent participer à l'oxydation de l'arsenic [25]. Le fonctionnement sur une large gamme de pH, le faible coût d'opération et l'exécution en réacteur représente les principaux avantages de ces méthodes [25]. Cependant, le processus d'oxydation est généralement très lent et peut venir modifier la couleur et l'odeur de l'eau potable [25].

La coagulation/floculation va permettre de déstabiliser des colloïdes chargés dans la colonne d'eau en venant neutraliser leurs charges [25]. La neutralisation des forces répulsives va induire l'agglomération et la précipitation des particules [25]. Les composés d'arsenic vont s'agglomérer en de plus grosses particules et vont se séparer de la solution par décantation [25]. Une filtration peut ensuite être effectuée pour retirer les précipités d'arsenic [25]. Les coagulants les plus couramment utilisés sont l'alun, le sulfate de fer, le chlorure de fer et sulfate de titane(IV) [26,27]. Le faible coût d'exécution et la possibilité d'effectuer cette méthode dans une grande variété de pH représentent ses principaux avantages [25]. Toutefois, elle génère des boues fortement contaminées [25].

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui s'avère efficace pour l'élimination de contaminants dans l'eau [25,28]. L'adsorption est un processus de surface qui permet la rétention de gaz ou de différentes substances dissoutes par la surface d'un solide ou d'un liquide [27,28]. Dans l'eau, l'adsorption peut être influencée par la température, l'énergie d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat, la surface de l'adsorbant, la concentration de l'adsorbat, la pression, le pH de la solution, le temps de contact et la compétition créée entre les différentes espèces chimiques présentes [25,27,28]. Le processus d'adsorption se produit en suivant quatre étapes consécutives [28]. Premièrement, l'adsorbat est acheminé de la phase liquide vers la couche limite hydrodynamique située en périphérie de l'adsorbant [28]. Deuxièmement, la diffusion externe ou par film s'effectue, elle consiste à l'acheminement de l'adsorbat de la couche limite vers la surface externe de la particule adsorbante [28]. Troisièmement, la diffusion interne ou intraparticulaire intervient, elle consiste au transport de l'adsorbat à travers les pores vers l'intérieur de l'adsorbant. Finalement, l'adsorption se produit due à l'interaction énergétique entre l'adsorbat et le site d'adsorption [28]. La vitesse d'adsorption est gouvernée par le processus de diffusion le plus lent [28]. De façon générale, la première et dernière étape du processus sont rapides et ne limitent pas la vitesse d'adsorption [28]. L'adsorption peut être catégorisée en fonction de son énergie libre. La physisorption survient lorsque l'énergie libre d'adsorption se situe sous les 8 kJ mol^{-1} [29,30]. La physisorption est causée par des interactions faibles comme les

forces de Van der Waals qui comprend l'interaction dipôle-dipôle, la force de dispersion et la force d'induction [25,28]. L'adsorption physique est un processus réversible puisqu'il n'y a pas d'échange d'électrons qui a lieu [27]. L'adsorption par échange ionique s'effectue lorsque l'énergie libre se situe entre 8 et 16 kJ mol⁻¹[31]. Cette adsorption est causée par des interactions électrostatiques [32]. L'échange ionique se produit lorsque qu'il y a un échange entre les ions présents sur l'adsorbant et les ions présents dans l'eau [27,31]. Les échangeurs d'ions communément utilisés sont les zéolithes, les résines échangeuses d'ion, les montmorillonites et les argiles [25,27]. La chimisorption intervient lorsque l'énergie libre d'adsorption dépasse les 20 kJ mol⁻¹ [29,31]. L'adsorption chimique se produit suite à la réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat [28]. Les adsorbants communément utilisés sont le charbon activé, le chitosane, l'alumine activée, le sable recouvert d'oxyde de fer et les nanomatériaux de carbone et de cuivre [25,26]. Les méthodes d'adsorption sont bien connues et permettent d'éliminer efficacement l'arsenic dans l'eau [25,27]. Les adsorbants contaminés peuvent être généralement régénérés. Cependant, le remplacement de l'adsorbant suite à plusieurs cycles d'adsorption/régénération, le maintien d'un pH optimal et la compétition entre les différents adsorbats dans le milieu représentent les principaux désavantages [27]. De plus, des espèces telles que l'arsenic(III), plus difficilement adsorbé, nécessite une pré-oxydation [27]. Une filtration est nécessaire pour retirer l'adsorbant contaminé de l'eau et ainsi obtenir une eau de meilleure qualité [27].

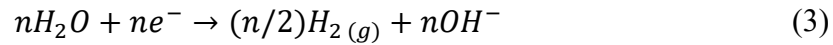
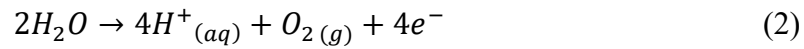
La biosorption de l'arsenic par des micro-organismes peut s'effectuer de deux façons différentes. L'arsenic peut être adsorbé directement sur les micro-organismes ou sur les sous-produits qu'ils génèrent [25]. Le *Lactobacillus acidophilus* et le *Staphylococcus xylosus* sont des exemples de micro-organismes pouvant effectués la biosorption de l'arsenic [25]. La biosorption est écologique puisqu'elle offre la possibilité de récupérer les métaux avant le recyclage du biosorbant, ce qui limite au maximum la production de boue toxique [25,33].Cependant, le maintien de la santé des cultures et l'entretien des bioréacteurs s'avèrent parfois problématiques [25]. La dépendance du pH représente aussi un désavantage pour cette méthode [25].

La bioremédiation utilise les plantes, les algues, les champignons et les bactéries afin de retirer l'arsenic dans l'environnement [23,34]. De nombreux bio-organismes ont la capacité d'effectuer des réactions d'oxydoréduction dans l'objectif de réduire la toxicité de l'arsenic [25]. Le métalloïde peut alors être stocké dans les vacuoles des cellules [25]. La bioremédiation est écologique puisqu'elle ne modifie pas la composition originale du sol, ce qui diminue les risques d'effets néfastes sur l'environnement [25,34]. Toutefois, elle est difficile d'application à grande échelle et elle peut s'avérer coûteuse [25].

La filtration membranaire peut être utilisée pour retirer sélectivement des contaminants comme l'arsenic dans l'eau [26]. La membrane agit comme une barrière sélective, basée sur la taille des particules, qui laisse passer les ions sélectionnés et retient les autres ions [25]. Le processus de filtration nécessite une différence de potentiel ou de pression comme force motrice [25]. La filtration à basse pression et celle à haute pression représentent les deux types de filtration membranaire [25,26]. Les procédés de filtration à basse pression comprenant la microfiltration et l'ultrafiltration fonctionnent principalement comme un tamisage physique [25,26]. Les procédés de filtration à haute pression comprenant l'osmose inverse et la nanofiltration agissent par diffusion chimique [25,26]. La filtration membranaire permet de retirer efficacement une vaste gamme de contaminants dans l'eau comme l'arsenic et ne produit pas de boue toxique [25,27,32]. Par contre, c'est une méthode dont la mise en place et l'entretien sont très onéreux et elle peut nécessiter plusieurs membranes [25,27]. L'élimination de l'arsenic trivalent avec cette méthode n'est pas adéquate [25,27].

L'électrocoagulation permet de séparer l'arsenic de l'eau en utilisant une électrode métallique sacrificielle soumise à un courant continu [25,32]. Le métal de l'anode est dissous en solution sous la forme d'ions métalliques (éq. (1)) [25]. Du côté de la cathode, il y a génération de dihydrogène gazeux suite à la dissociation de l'eau en ions H^+ et OH^- (éq. (2)(3))[25].





Les ions métalliques vont se lier aux ions hydroxydes pour former des hydroxydes métalliques, qui vont avoir la capacité d'adsorber l'arsenic [25]. Le métalloïde adsorbé va se séparer de la solution par décantation [25]. Les électrodes de fer, d'aluminium ou de zinc sont communément utilisées pour ce genre de procédé [25,32]. Cette méthode durable permet d'éliminer plus de 99% de l'arsenic en solution, elle est applicable à grande échelle et elle génère peu de boue [25]. Cependant, le coût élevé des installations, la consommation d'énergie pendant le procédé et la passivation des électrodes représentent des inconvénients [25,32].

1.3 LE CHITOSANE

1.3.1 INDUSTRIE DE LA PÊCHE ET LEURS RÉSIDUS

La croissance démographique effrénée, l'industrialisation et la surconsommation créent une pression sans précédent sur l'environnement en faisant appel à une économie linéaire qui préconise l'utilisation de ressources non renouvelables comme les ressources fossiles [35]. Progressivement, l'humanité se tourne vers les ressources renouvelables et priorise une économie circulaire qui tend vers la valorisation continue des déchets et des résidus [35,36]. Cette démarche écologique a pour but de réduire la pression exercée sur l'environnement et de contribuer aux développements durables [35,36]. Les déchets biodégradables, comprenant les résidus de la pêche, représentent une grande partie des rejets de nature anthropique [35]. La consommation des produits de la pêche a augmenté en raison de leurs valeurs nutritives de plus en plus reconnues et leurs bienfaits sur la santé humaine [37]. Dû aux conditions environnementales spécifiques des milieux marins, les protéines, les polysaccharides, les lipides et les minéraux qui y sont produits possèdent des caractéristiques

uniques [37]. Selon l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), en 2016, la pêche de capture et l'aquaculture ont produit 170,9 millions de tonnes de poissons [38]. La production de crustacés s'élève à 14,5 millions de tonnes par an et contribue à environ 8,5% de la production globale en poisson [39]. Cette production massive de poisson génère approximativement 20 millions de tonnes de résidus annuellement [35,37]. À titre d'exemple, près de 9,6% des résidus de la pêche de l'Union européenne proviennent de la transformation des crustacés et des mollusques [37]. Les résidus de la pêche, incluant les têtes, les queues, les peaux, les abats, les viscères, les coquilles et le sang, sont riches en composés chimiques et peuvent être valorisés [35,37]. Des composés comme des lipides, des acides aminés, des peptides bioactifs, des pigments, du collagène, de la gélatine et de la chitine peuvent être obtenus de ces résidus et être valorisés en produit à haute valeur ajoutée [35]. Ces produits ont un potentiel dans le secteur cosmétique, nutraceutique, pharmaceutique et dans la production de matériaux avancés [35]. La concentration massique en chitine et en chitosane dans les coquilles de crabes et de crevettes se situe entre 15 et 40% ce qui rend leur valorisation davantage attrayante pour les industries de la pêche [35,37].

1.3.2 EXTRACTION DE LA CHITINE

La chitine, le poly[β -(1-4)-N-acetyl-D-glucosamine] (Figure 8 : Structure chimique de la chitine), occupe le deuxième rang des polymères naturels les plus abondants sur terre après la cellulose [35]. La chitine joue un rôle structurel au sein des exosquelettes des arthropodes et des crustacés, mais aussi, dans la paroi cellulaire des champignons et des levures [35]. Les monomères de la chitine peuvent être agencés en trois structures microcristallines distinctes : en feuillet antiparallèle (α -chitine), en feuillet parallèle (β -chitine) et de façon aléatoire (γ -chitine) [40]. Il existe plusieurs méthodes permettant d'extraire la chitine des carapaces de crustacés. L'extraction chimique et l'extraction biologique constituent les deux principales façons permettant d'extraire la chitine. Différentes variantes peuvent être utilisées, mais le principe derrière chacune des étapes de traitement demeure le même. L'extraction chimique

et biologique de la chitine est composée de trois réactions, qui comprend la déminéralisation, la déprotéinisation et la décoloration [41].

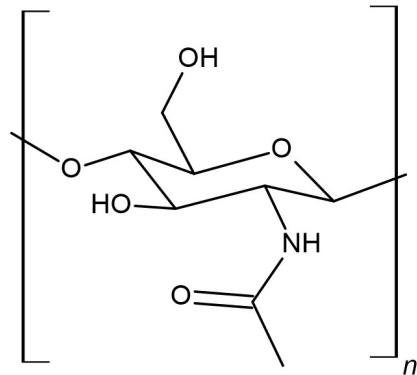


Figure 8 : Structure chimique de la chitine

1.3.2.1 MÉTHODE CHIMIQUE D'EXTRACTION

La déminéralisation des résidus de façon chimique est effectuée en milieu acide afin de dissoudre et d'éliminer des minéraux comme le carbonate de calcium [41]. Cette réaction est communément réalisée dans une solution de HCl dilué [41,42]. D'autres acides peuvent aussi être utilisés pour effectuer ce traitement comme CH₃COOH, HNO₃, H₂SO₄ et HCOOH [42].

La déprotéinisation des résidus de façon chimique est effectuée en milieu basique afin de briser la liaison covalente située entre la chitine et la protéine [42]. En général, cette réaction est réalisée dans une solution de NaOH [41,42]. Des bases telles que KOH, Na₂CO₃, Na₃PO₄, NaHCO₃, Na₂SO₃, NaHSO₃, CaHSO₃, K₂CO₃, Na₂S, Ca(OH)₂ peuvent aussi être utilisées pour ce traitement [42]. La déprotéinisation chimique peut être assistée par des méthodes d'ultrasonication et d'irradiation par micro-ondes [42].

La décoloration de la chitine, suite aux processus chimiques, va permettre d'obtenir un produit incolore [41]. L'extraction chimique va être généralement réalisée avec de l'acétone ou un mélange de solvants organiques [40,42].

1.3.2.2 MÉTHODE D'EXTRACTION BIOLOGIQUE

Des méthodes biologiques peuvent être utilisées pour la déminéralisation des résidus en utilisant des micro-organismes producteurs d'acide lactique [40–42]. Le *Lactobacillus acidophilus* FNCC116, le *Lactobacillus lactis*, le *Lactobacillus helveticus*, le *Lactobacillus sp.* B2, le *Lactobacillus pentosus* L7 et le *Lactobacillus plantarum* sont des micro-organismes généralement utilisés pour effectuer cette réaction [42]. L'acide lactique produite lors de la fermentation va réagir avec le carbonate de calcium présent dans les coquilles de crustacés et va former du lactate de calcium qui est facilement éliminable par lavage [42].

La déprotéinisation des coquilles de crustacés peut être réalisée par des méthodes biologiques utilisant des micro-organismes producteurs de protéase [40,42]. Les enzymes protéases ont la capacité de dégrader les protéines qui pourront être éliminées par la suite [42]. Le *Lactobacillus pentosus* L7, le *Lactobacillus acidophilus* FNCC116 et le *Pseudomonas aeruginosa* sont des micro-organismes communément utilisés pour la déprotéinisation des résidus [42].

1.3.2.3 COMPARAISON ENTRE LES MÉTHODES CHIMIQUES ET LES MÉTHODES BIOLOGIQUES

Les méthodes chimiques d'extraction de la chitine se veulent rapides, économiques et simples [41]. Leurs efficacités globales permettent de faciliter leurs mises à l'échelle au niveau industriel [41]. Par contre, les méthodes chimiques ne sont généralement pas très écologiques et présentent un danger pour l'environnement [41]. Contrairement aux méthodes

chimiques, les méthodes biologiques génèrent moins de déchets, sont moins énergivores et sont donc plus écologiques [41]. L'usage d'enzymes effectuant des réactions spécifiques permet de récupérer davantage de produits à haute valeur ajoutée pendant le processus d'extraction [43]. La chitine obtenue suite au traitement biologique est souvent de meilleure qualité que celle obtenue par traitement chimique qui a tendance à provoquer la dépolymérisation et la désacétylation du polysaccharide [43]. Cependant, les méthodes biologiques possèdent un temps de traitement plus long et elles se limitent à l'échelle laboratoire pour le moment [41].

1.3.3 TRANSFORMATION DE LA CHITINE EN CHITOSANE

Le chitosane ou poly[β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose] est obtenu lors de la désacétylation partielle ou complète de la chitine [35]. Les groupes acétyles hydrophobes sont substitués par des groupes amino hydrophiles et réactifs [41]. Le chitosane fait partie des rares polymères naturels cationiques [29,41]. Le chitosane est soluble sous forme protonée (pH < 6,3) et devient insoluble sous forme déprotonée (pH > 6,3) [44]. Le précurseur du chitosane, la chitine, est beaucoup moins étudié dû à son insolubilité dans l'eau qui vient entraver la plupart de ses applications [37,41]. Pour être qualifié de chitosane, le polysaccharide doit posséder un degré d'acétylation inférieur à 50% [35]. Le degré d'acétylation (DA) peut être défini comme étant le nombre d'unités de N-acétylglucosamine dans la structure du polysaccharide [35]. Le DA et la masse moléculaire sont des paramètres structurels qui influencent les propriétés physico-chimiques du chitosane [45]. Le DA influence la viscosité, la solubilité, la réactivité, la charge globale, les caractéristiques hydrophiles et la conformation du chitosane [35]. Les deux méthodes les plus fréquemment utilisées pour la désacétylation de la chitine sont l'hydrolyse chimique et le traitement biologique [40,41].

1.3.3.1 FORMATION DU CHITOSANE PAR DES MÉTHODES CHIMIQUES

Généralement, la désacétylation chimique est effectuée en milieu basique, due à l'efficacité supérieure de la réaction, mais elle peut tout de même être effectuée en milieu acide [41]. L'hydrolyse chimique peut être réalisée de façon homogène ou hétérogène [35,46]. Les méthodes homogènes se réalisent par la dispersion de la chitine et d'une solution de NaOH 40-50% dans de la glace pilée [46]. Certaines méthodes homogènes sont effectuées en suivant des cycles de congélation-pompage-décongélation (CPD) en solution modérément basique (≤ 13 wt%) [35]. Les conditions plus douces des méthodes homogènes permettent d'obtenir des chaînes de chitosane sans dispersion de composition [35]. Cependant, la solubilité du chitosane produit dans la solution de NaOH, vient complexifier sa récupération [46]. Les méthodes hétérogènes sont effectuées à une température avoisinant les 100°C dans une solution de NaOH ou de KOH ayant une concentration de 40-50% pendant 1 à 12 heures [35,46]. Le chitosane produit est insoluble dans le milieu réactionnel basique ce qui facilite sa récupération et c'est entre autres pour cette raison que les industries priorisent l'utilisation des méthodes hétérogènes [46]. Globalement, les méthodes chimiques sont rapides et simples d'exécution [46]. La désacétylation chimique permet d'obtenir un chitosane ayant de meilleures propriétés biologiques, qui sont dues aux degrés de désacétylation plus élevés et aux masses moléculaires faibles à moyennes obtenues [46]. Cependant, la méthode chimique peut induire la dépolymérisation partielle de la chaîne de chitosane par l'attaque nucléophile de la base sur la liaison glycosidique conduisant ainsi à une diminution de la masse moléculaire [35]. L'utilisation de solutions corrosives concentrées et la consommation énergétique élevée peuvent représenter un risque pour l'environnement [40,41,46]. L'assistance des micro-ondes et des ultrasons pour la désacétylation chimique a aussi été étudiée dans certaines recherches et a démontré une efficacité améliorée [35,46].

1.3.3.2 FORMATION DU CHITOSANE PAR DES MÉTHODES BIOLOGIQUES

Le traitement biologique met en œuvre des enzymes ayant la capacité de désacétyler la chitine. Les méthodes enzymatiques sont généralement effectuées en utilisant des désacétylases à des températures pouvant varier entre 25 et 59°C [46]. Les désacétylases sont généralement prélevées de micro-organismes ou d'intestins de poissons [46]. La production de désacétylases par *Rhizopus japonicus* M193 a permis d'obtenir un chitosane ayant un degré de désacétylation de 81% [46]. *Mucor rouxii* et *Bacillus licheniformis* sont d'autres exemples de micro-organismes producteurs de désacétylase [40,46]. Par exemple, l'enzyme 4CE de la famille des carbohydrates estérases procède par un mécanisme acide/base facilité par des ions métalliques pour éliminer le groupement fonctionnel N-acétyle [46]. Les méthodes enzymatiques sont écologiques, sélectives et sont réalisées dans des conditions douces permettant de réduire la dégradation du polysaccharide et/ou la production de sous-produits [37,41,46]. Toutefois, les méthodes enzymatiques sont moins efficaces que les méthodes chimiques et leurs coûts d'opération s'avèrent élevés étant donné le prix des enzymes qui est supérieur à celui des bases et des acides génériques utilisés par la méthode chimique [41,46]. Afin d'obtenir un chitosane de meilleure qualité, il est conseillé de refaire la réaction de désacétylation chimique afin de l'achever convenablement [46].

1.3.3.3 APPLICATIONS DU CHITOSANE

Le chitosane (Figure 9 : Structure chimique du chitosane) est utilisé dans divers domaines scientifiques et suscite l'intérêt des chercheurs en raison de ses propriétés et de ses résultats prometteurs [45]. L'utilisation du chitosane est avantageuse étant donné qu'il est abondant, renouvelable, biocompatible, non toxique, biodégradable, antibactérien, hydrophile et capable de former des films [29,44,45]. Le chitosane peut être synthétisé sous forme de flocon, de poudre, de perle, de gel, de fibre, de membrane, de nano-fibre et de nanoparticules [45]. La Figure 10 montre la vaste panoplie d'application du chitosane.

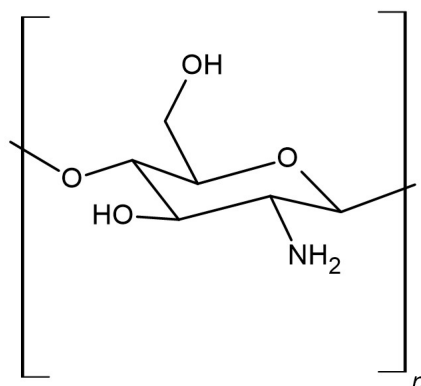


Figure 9 : Structure chimique du chitosane

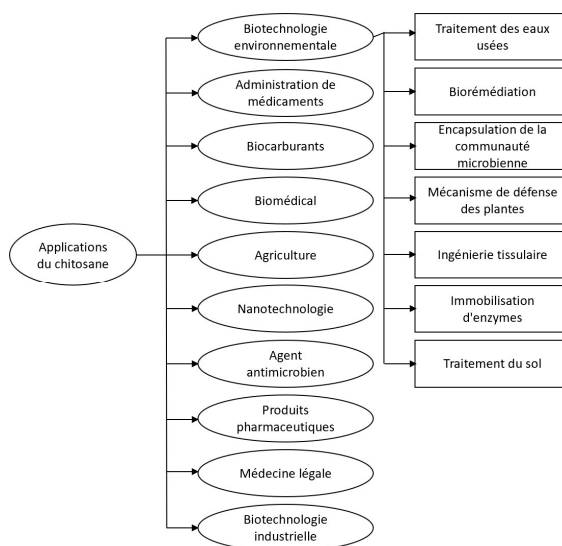


Figure 10 : Applications du chitosane dans différents domaines [45]

La réticulation et le greffage sont des méthodes communément utilisées pour la formation d'adsorbants à base de chitosane [45,47]. La réticulation des chaînes de chitosane peut être effectuée en utilisant des composés réticulants qui se lient sélectivement aux groupements hydroxyles et amino disponibles [47]. Des dialdéhydes tels que l'éthanedial et le pentane-1,5-dial ainsi que l'éther diglycidique, l'éthylène glycol et l'épichlorhydrine sont couramment utilisés comme agent réticulant [47,48]. La réticulation peut aussi être effectuée de façon beaucoup plus écologique en suivant la réaction de Maillard lors d'un traitement

thermique [29,49]. La réticulation permet de modifier certaines caractéristiques comme la solubilité, la stabilité, la perméabilité et l'effet de gonflement [47]. La réticulation permet d'obtenir un support de chitosane insoluble même en milieu acide [47].

Le processus d'adsorption du chitosane est principalement réalisé par les groupements amino, malgré que les groupements hydroxyles peuvent aussi y contribuer [47]. Généralement, la capacité d'adsorption du chitosane est influencée par le pH. À pH neutre, le doublet libre de l'azote peut se lier aux ions métalliques [47]. À pH acide, le groupement amino est protoné et devient chargé positivement ce qui permet au chitosane d'attirer et capter de façon électrostatique les anions, comme l'arséniate [47]. Différents adsorbants à base de chitosane ont été conçus pour décontaminer l'eau en métaux et en métalloïdes tels que le chrome, le zinc, le cuivre, le cadmium, le plomb, le molybdène et l'arsenic [45]. Le chitosane peut aussi permettre d'éliminer le fluor, les colorants, les pesticides et les herbicides présents dans l'eau [45].

1.3.4 LE N,N,N-TRIMÉTHYLCHITOSANE

Le N,N,N-triméthylchitosane (TMC) (Figure 11 : Structure chimique du chlorure de N,N,N-triméthylchitosane (TMC)) est un dérivé de chitosane N-alkylé dont le groupement amino, présent sur le C-2 du polysaccharide, est modifié en groupement ammonium quaternaire par méthylation [50]. Les propriétés du TMC vont dépendre de son degré de quaternisation (DQ), de sa masse moléculaire et de son contre-ion [50,51]. Les propriétés du TMC vis-à-vis celles du chitosane d'origine sont fortement améliorées ou radicalement modifiées [50]. L'insertion d'ammonium quaternaire sur le chitosane permet d'obtenir des charges cationiques permanentes, indépendantes du pH et permet d'améliorer des propriétés telles que la capacité d'adsorption, l'activité antimicrobienne, la solubilité dans l'eau, la perméabilité et la mucoadhésivité [50,52,53]. Tout comme le chitosane, le TMC peut être sous forme de poudre, de film, de fibre, de nanoparticule, d'émulsion et de mélange [50]. Le

TMC trouve application dans le domaine médical, l'environnemental et l'alimentaire [50,52]. Dans le domaine médical, le TMC est utilisé comme vecteur de médicament, vecteur de gène, adjuvant pour les vaccins et sert de composante pour les matériaux de cicatrisation [50,52]. Le TMC possède la capacité d'ouvrir la jonction serrée des cellules épithéliales et il est reconnu comme un puissant amplificateur d'absorption intestinale pour les médicaments macromoléculaires et hydrophiles [50,53]. Pour ce qui est du domaine environnemental, le TMC est utilisé pour le traitement des eaux dû à ses propriétés adsorbantes et antibactériennes [50,52]. Dans le domaine alimentaire, le TMC est attractant afin d'obtenir des emballages écologiques ayant des propriétés antibactériennes [50,52].

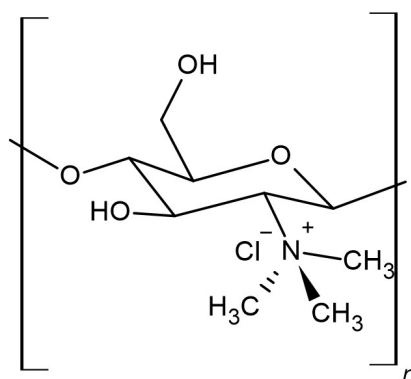


Figure 11 : Structure chimique du chlorure de N,N,N-triméthylchitosane (TMC)

1.3.4.1 MÉTHODES DE SYNTHÈSE DU TMC

Jusqu'en 2016, il existait quatre méthodes principales permettant de synthétiser le TMC à partir du chitosane[50]. La Figure 12 présente les méthodes de synthèse les plus couramment utilisées pour la formation du chitosane quaternisé [50]. Lors de la réaction d'alkylation certains dérivés peuvent être formés tels que le O-3 méthylé, le O-6 méthylé, le N-méthylé et le N,N-diméthylé [50]. Dans ce travail de recherche, la synthèse du TMC respecte davantage les principes de la chimie verte [54]. Le chitosane est d'abord transformé en N,N-diméthylchitosane (DMC) par la réaction d'Eschweiler-Clarke qui s'effectue dans

l'eau en présence de l'acide formique et de formaldéhyde (Figure 13 : Formation du chlorure de TMC à partir du chitosane). La réaction d'Eschweiler-Clarke entraîne la méthylation complète des amines primaires présentes sur le chitosane en amines tertiaires, ce qui permet d'éviter le dérivé N-méthylé [53]. Ensuite, l'alkylation du DMC en TMC est effectuée dans une solution eau-méthanol (90 :10) en utilisant l'iodométhane comme agent méthylant, l'iodure de sodium comme catalyseur et le carbonate de sodium comme base (Figure 13 : Formation du chlorure de TMC à partir du chitosane) [50,53].

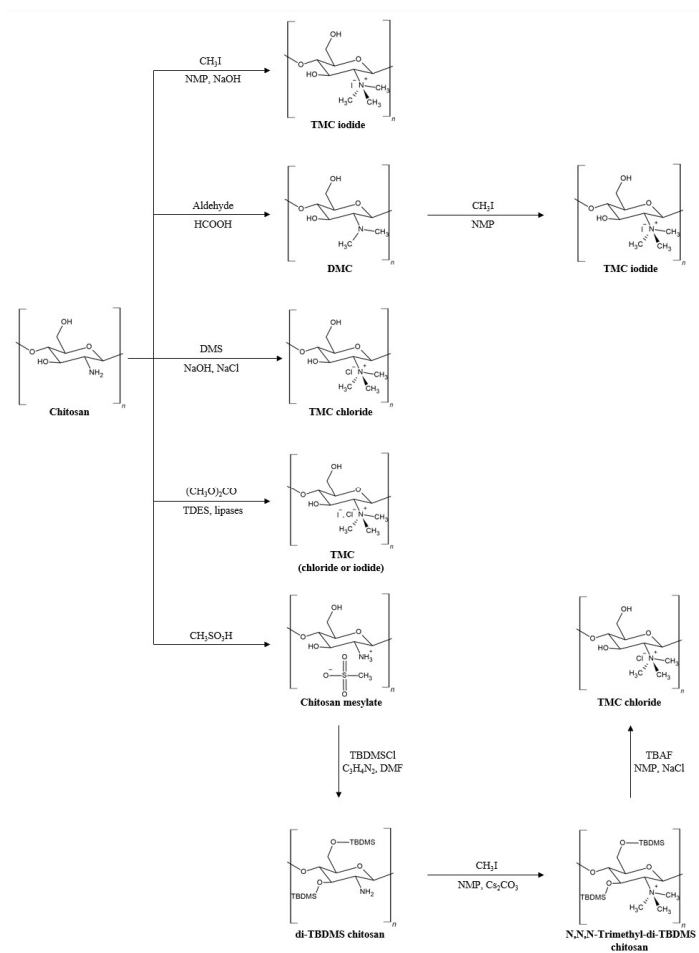


Figure 12 : Voies de synthèse du TMC les plus communément utilisées [50]

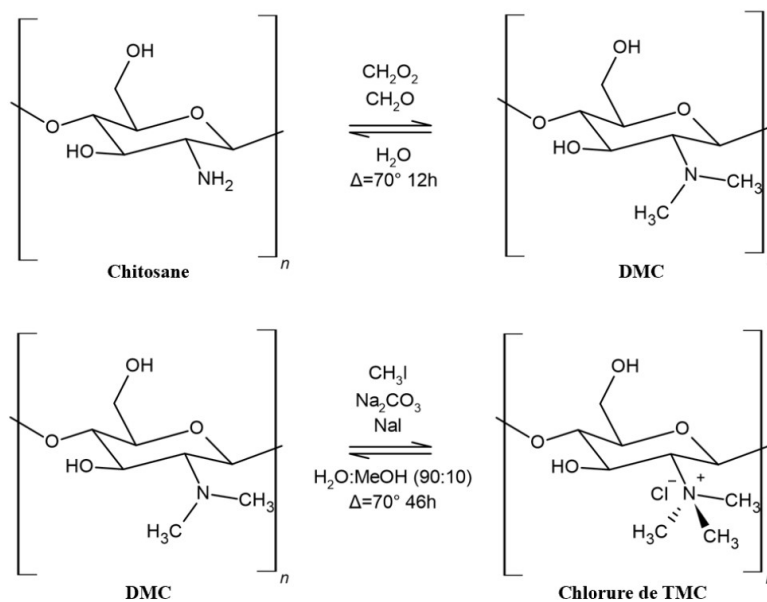


Figure 13 : Formation du chlorure de TMC à partir du chitosane

Dans le domaine médical, la propriété adsorbante du TMC est utile pour l'administration de médicaments [52]. Cependant, l'adsorption électrostatique entre le TMC ayant une densité de charge cationique importante et un médicament ayant une charge anionique peut réduire l'efficacité du médicament [52]. Dans ce mémoire, la propriété adsorbante du TMC est étudiée parce qu'elle peut s'avérer intéressante pour la captation d'anions comme l'arséniate qui est problématique pour l'environnement.

1.3.5 LES DIFFÉRENTS DEGRÉS DE SUBSTITUTION ET LEURS MÉTHODES DE QUANTIFICATION

1.3.5.1 LE DEGRÉ D'ACÉTYLATION

Les degrés moyens d'acétylation (DA), de diméthylation (DD) et de quaternisation (DQ) peuvent être calculés pour caractériser le TMC et ainsi prédire ses propriétés. Le degré d'acétylation est le pourcentage de groupement N-acétyl présent sur le dérivé de chitosane. Le DA est inversement proportionnel à la quantité de groupement amino disponible pour

l'alkylation. Un faible DA est avantageux afin de pouvoir obtenir un DQ plus élevé [50]. Le DA peut être déterminé par l'équation (4) en utilisant l'intensité des signaux obtenus en spectroscopie RMN ^1H [55] :

$$DA = \left[\frac{I_{NAC}}{3} \times \frac{1}{IH_2} \right] \times 100 \quad (4)$$

Où I_{NAC} est l'intensité du signal de l'acétyl (2,0 ppm) et I_{H_2} est l'intensité du signal de H-2 (3,67 ppm) [53,55]. Les équations (5) et (6) représentent une méthode supplémentaire permettant de déterminer le DA à partir des intensités des signaux obtenues en RMN ^1H [55]:

$$DA = \left[\frac{I_{NAC}}{3} \times \frac{1}{S_I} \right] \times 100 \quad (5)$$

$$S_I = \frac{I_{NQ}}{9} + \frac{I_{ND}}{6} + \frac{I_{NAC}}{3} \quad (6)$$

Où I_{NQ} et I_{ND} représentent l'intensité des signaux du N,N,N-triméthyle (3,30 ppm) et du N,N-diméthyle (3,00 ppm) respectivement [53,55]. S_I est la somme des intensités des signaux associés aux différents atomes d'hydrogène. Ensuite, le DA peut être déterminé par l'équation (7) en utilisant l'aire sous la courbe des signaux obtenus en RMN ^1H [53] :

$$DA = \frac{([C = O(CH_3)] \times 6)}{([H - 2, H - 3, H - 4, H - 5, H - 6, H - 6'] \times 3)} \times 100 \quad (7)$$

Où $[C=O(CH_3)]$ représente l'intégral du signal de l'acétyle (2,0 ppm) et $[H-2, H-3, H-4, H-5, H-6, H-6']$ représente l'intégral des signaux des atomes d'hydrogène présents sur le pyranosyle (3,6 - 4,6 ppm) [53].

Le DA peut être déterminé par spectroscopie RMN ^{13}C à l'état solide en utilisant l'intensité des signaux obtenus. L'équation suivante permet de calculer le DA :

$$DA = \frac{ICH_3}{(IC_1 + IC_2 + IC_3 + IC_4 + IC_5 + IC_6)/6} \quad (8)$$

Où I_x représente l'intensité du signal pour le CH_3 du N-acétyl (24,3 ppm), le C1 (94,2-103,6 ppm), le C2 (62,0 ppm), le C3 (72,9 ppm), le C4 (80,2 ppm), le C5 (75,2 ppm) et le C6 (67,8 ppm) [51].

1.3.5.2 LE DEGRÉ DE DIMÉTHYLATION

Le degré de diméthylation est le pourcentage de groupement N,N-diméthylamino présent sur le dérivé de chitosane. Le DD peut être déterminé de trois façons différentes en utilisant l'aire sous la courbe des signaux obtenus en RMN 1H . Pour commencer, le DD peut être déterminé par les équations (9) et (10) [56].

$$DD = \left[\frac{A_{ND}}{6} \times \frac{1}{S_A} \right] \times 100 \quad (9)$$

$$S_A = \frac{A_{NQ}}{9} + \frac{A_{ND}}{6} + \frac{A_{NAC}}{3} \quad (10)$$

Où A_{NQ} , A_{ND} et A_{NAC} représentent respectivement les intégrales des signaux du N,N,N-triméthyle (3,3 ppm), du N,N-diméthyle (3,0 ppm) et de l'acétyl (2,0 ppm) [53,56]. S_A représente la somme des aires sous la courbe des signaux, liées aux différents atomes d'hydrogène [56]. Ensuite, le DD peut être déterminé en utilisant le H-1 (4,7 - 5,7 ppm) comme signal de référence et en appliquant la formule suivante [53,57,58] :

$$DD = \left[\frac{[A_{ND}]}{[H-1]} \times \frac{1}{6} \right] \times 100 \quad (11)$$

Où $[H-1]$ (4,7 - 5,7ppm) représente l'intégrale du signal de l'atome d'hydrogène lié au C1 du pyranosyle [53]. Le DD peut aussi être déterminé en utilisant les hydrogènes du pyranosyle comme signal de référence et en appliquant l'expression suivante [53] :

$$DD = \frac{[A_{ND}]}{[H - 2, H - 3, H - 4, H - 5, H - 6, H - 6']} \times 100 \quad (12)$$

1.3.5.3 LE DEGRÉ DE QUATERNISATION

Le degré de quaternisation est le pourcentage de groupement N,N,N-triméthylamino présent sur le dérivé de chitosane. Comme mentionné précédemment, la charge cationique globale ainsi que les propriétés du TMC vont être influencées par le DQ [50]. Le degré de quaternisation est un facteur important pour évaluer la qualité du TMC produit. Pour commencer, le DQ peut être déterminé en utilisant les intensités des signaux obtenus en RMN ^1H et en appliquant les équations (6) et (13).

$$DQ = \left[\frac{I_{NQ}}{9} \times \frac{1}{S_I} \right] \times 100 \quad (13)$$

Ensuite, le DQ peut être déterminé en utilisant les intégrales des signaux obtenus en RMN ^1H et en appliquant les équations suivantes [53,56–61] :

$$DQ = \left[\frac{A_{NQ}}{9} \times \frac{1}{S_A} \right] \times 100 \quad (14)$$

$$DQ = \left[\frac{A_{NQ}}{[H - 1]} \times \frac{1}{9} \right] \times 100 \quad (15)$$

$$DQ = \left[\frac{\left(\frac{A_{NQ}}{9} \right)}{[H - 1]} \right] \times 100 \quad (16)$$

$$DQ = \frac{([A_{NQ}] \times 6)}{([H - 2, H - 3, H - 4, H - 5, H - 6, H - 6'] \times 9)} \times 100 \quad (17)$$

$$DQ = \left(\frac{[H - 1 TMU]}{([H - 1 TMU] + [H - 1 DMU, H - 1 GluAc])} \right) \times 100 \quad (18)$$

Où [H-1 TMU] et [H-1 DMU, H-1 GluAc] représente, respectivement, l'intégrale des hydrogènes H-1 liée aux unités N,N,N-triméthyle (TMU) (5,4 ppm) et celle de la superposition des hydrogènes H-1 attribuée aux unités N,N-diméthyle (DMU) et des unités N-acétyl-2-amino-2-désoxyglucopyranosyl (GluAc) (5,0 ppm) [53]. Le DQ des sels de TMC sous forme d'acétate peut être également déterminé par spectroscopie RMN ^{13}C à l'état solide [51]. Le DQ peut être calculé en utilisant l'aire obtenue par déconvolution des signaux obtenus et en appliquant l'expression suivante [51] :

$$DQ = \left(\frac{A_\gamma}{A_\alpha} \times DA_8 \right) \times 100 \quad (19)$$

Où A_γ et A_α représentent respectivement les aires obtenue par déconvolution du contre-ion acétate et du groupement N-acéthyle[51]. DA_8 est le degré d'acétylation (%) calculé par l'équation (8) [51]. Le DQ peut être déterminé en mesurant la conductivité d'une solution de chlorure de TMC lors de son titrage avec une solution de nitrate d'argent [55,58]. Le DQ peut être calculé en utilisant l'équation suivante :

$$DQ = \left[\frac{M_{TMC} \times V_{AgNO_3} \times [AgNO_3]}{m} \right] \times 100 \quad (20)$$

Où M_{TMC} est la masse moléculaire d'une unité répétitive de TMC (mol/L), V_{AgNO_3} est le volume équivalent de la solution de $AgNO_3$ (L), $[AgNO_3]$ est la concentration de la solution de $AgNO_3$ (mol/L) et m est la masse de TMC utilisée (g) [58]. La somme de DA , DD et DQ est égale à 100% tel qu'exprimé par l'expression suivante :

$$DA + DD + DQ = 100\% \quad (21)$$

L'équation (21) permet de déterminer un degré inconnu à partir de deux degrés connus. Il existe très peu de méthodes permettant de déterminer les différents degrés à l'état solide, ce qui peut être problématique dans le cas où le TMC est insoluble dans l'eau.

1.3.6 LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION ET SES MODÈLES

La cinétique d'un adsorbant est définie par la vitesse à laquelle la réaction d'adsorption se produit et atteint l'équilibre [28]. Généralement, la vitesse d'adsorption est limitée par le processus de diffusion externe et interne de l'adsorbat vers l'adsorbant [28,29]. L'étude de la cinétique d'adsorption s'avère essentielle pour déterminer les temps de contact et l'applicabilité de l'adsorbant [28]. Une cinétique d'adsorption rapide va permettre des temps de résidence plus courts dans les systèmes de traitement des eaux ce qui constitue un avantage [31].

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être appliqués aux données expérimentales afin de déterminer si l'adsorption s'effectue par physisorption ou par chimisorption [29,31]. L'utilisation de modèles cinétiques permet aussi de déterminer les mécanismes qui limitent la vitesse d'adsorption et les paramètres de transfert de masse caractéristique à l'adsorbant [28]. Les modèles cinétiques les plus communément utilisés sont ceux du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et de la diffusion intraparticulaire [29,31].

1.3.6.1 MODÈLE CINÉTIQUE DE PSEUDO-PREMIER ORDRE

Un meilleur ajustement des données expérimentales avec le modèle de pseudo-premier ordre signifie que le processus d'adsorption est principalement gouverné par la physisorption [29,31]. Selon ce modèle, le taux d'adsorption est proportionnel à la différence entre la concentration d'adsorbat adsorbé au temps t et la quantité d'adsorbat adsorbé à l'équilibre [29]. Ce modèle suggère que l'adsorption est réversible [29]. L'équation suivante décrit le modèle cinétique de pseudo-premier ordre [29,31,62]:

$$q_t = q_e \cdot (1 - \exp^{-k_1 \cdot t}) \quad (22)$$

Où q_t est la quantité d'adsorbant adsorbée par l'adsorbant (mg g^{-1}) au temps t (min), q_e est la capacité de l'adsorbant lorsqu'il atteint l'équilibre (mg g^{-1}) et k_1 est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}) [29,31].

1.3.6.2 MODÈLE CINÉTIQUE DE PSEUDO-SECOND ORDRE

Une meilleure corrélation des données expérimentales avec le modèle de pseudo-second ordre signifie que le processus d'adsorption est principalement gouverné par la chimisorption [29,31]. Selon le modèle de pseudo-second ordre, la capacité d'adsorption est proportionnelle au site actif occupé par l'adsorbant [29]. Les équations (23) et (24) décrivent, respectivement, le modèle cinétique de pseudo-second ordre sous forme non linéarisée et sous forme linéarisée [29,31,62–64].

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (23)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \quad (24)$$

Où q_t est la quantité d'adsorbant adsorbée par l'adsorbant (mg g^{-1}) au temps t (min), q_e est la capacité de l'adsorbant (mg g^{-1}) lorsque l'équilibre est atteint et k_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{mg mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) [29,31].

1.3.6.3 MODÈLE CINÉTIQUE DE DIFFUSION INTRAPARTICULAIRE

Un meilleur ajustement des données expérimentales avec le modèle cinétique de diffusion intraparticulaire signifie que le processus d'adsorption est gouverné par la diffusion dans les pores [29,31]. L'expression suivante décrit le modèle cinétique de diffusion intraparticulaire :

$$q_t = (k_{ip} \cdot t^{0,5}) + C_i \quad (25)$$

Où q_t est la quantité d'adsorbat adsorbé par l'adsorbant (mg g^{-1}) au temps t (min), C_i est l'épaisseur de la couche limite et k_{ip} est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ou de diffusion dans les pores ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) [29,31].

1.3.7 L'ISOTHERME D'ADSORPTION ET SES MODÈLES

Tout comme la cinétique d'adsorption, l'isotherme d'adsorption fait partie des expériences communément effectuées pour la caractérisation d'un adsorbant. L'isotherme permet d'étudier l'équilibre d'adsorption. Plusieurs facteurs influencent l'équilibre d'adsorption comme la force des interactions adsorbat/adsorbant et les propriétés de ces derniers [28,65]. L'équilibre d'adsorption est aussi influencé par les propriétés de la solution où se produit l'adsorption telles que la présence d'adsorbat concurrent, la température et le pH [28].

Les expériences d'isothermes d'adsorption sont effectuées à température et à pH constant sur une durée définie suffisamment longue pour atteindre l'équilibre. Les courbes d'isothermes expérimentales sont obtenues en mettant en relation la quantité d'adsorbat adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (q_e) en fonction de la concentration résiduelle d'adsorbat à l'équilibre (c_e) [28,65].

Les modèles isothermes les plus communément utilisés sont ceux de Langmuir, de Freundlich, de Dubinin-Radushkevich (D-R), de Redlich-Peterson (R-P) et de Scatchard. L'ajustement des courbes expérimentales par les modèles isothermes permet de déterminer la capacité maximale de l'adsorbant, de déterminer la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption et de caractériser l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

1.3.7.1 MODÈLE DE L'ISOTHERME DE LANGMUIR

Un meilleur ajustement avec le modèle de Langmuir suppose que les sites d'adsorption sont énergétiquement homogènes et que l'adsorption se produit sous forme de monocouche [28,29,31,65]. L'équation (26) décrit la constante d'équilibre b qui est définie de façon conventionnelle à partir de la concentration des produits et celle des réactifs. Les équations (27) et (28) décrivent respectivement le modèle de Langmuir sous forme non linéarisée et sous forme linéarisée :

$$b = \frac{q_e}{(q_{max} - q_e) \cdot C_e} \quad (26)$$

$$q_e = \frac{b \cdot q_{max} \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (27)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot b} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (28)$$

Où q_e est la capacité de l'adsorbant à l'équilibre (mg g^{-1}), q_{max} est la capacité maximale de l'adsorbant (mg g^{-1}) et C_e est la concentration d'adsorbat en solution à l'équilibre (mg L^{-1}) [29,31,65].

1.3.7.2 MODÈLE DE L'ISOTHERME DE FREUNDLICH

Une meilleure corrélation avec le modèle de Freundlich présume que la surface de l'adsorbant est composée de plusieurs couches et elle est hétérogène [28,29,31,65]. Le modèle de Freundlich peut être considéré comme une variante du modèle de Langmuir ayant différentes valeurs de b afin de considérer les différents types et énergies d'adsorption [28,29,31]. Le modèle de Freundlich est décrit, respectivement, par les équations non linéarisées et linéarisées suivantes [28,29,31]:

$$q_e = KC_e^n \quad (29)$$

$$\log q_e = n \cdot \log C_e + \log K \quad (30)$$

Où K est le coefficient d'adsorption qui caractérise la force d'adsorption ($L \text{ mg}^{-1}$) et n est lié à l'hétérogénéité énergétique de la surface de l'adsorbant [28,29,31]. La valeur de n indique si l'isotherme est favorable ou défavorable et influence la courbure du modèle de Freundlich [28]. L'isotherme est favorable lorsque la valeur de n est inférieure à 1, ce qui indique que l'adsorbant possède une capacité d'adsorption relativement élevée à de faibles concentrations [28]. Tandis qu'une valeur de n supérieure à 1 va mener à une isotherme défavorable [28].

1.3.7.3 MODÈLE DE L'ISOTHERME DE DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich est inspiré de la théorie du remplissage volumique des micropores d'un adsorbant [29,31]. L'ajustement des données expérimentales avec le modèle de D-R permet de déterminer l'énergie libre d'adsorption et ainsi caractériser l'interaction qui a lieu [65]. Le modèle de D-R est décrit, respectivement, par les équations non linéarisées et linéarisées suivantes :

$$q_e = q_{max} \cdot e^{\beta \varepsilon^{n_d}} \quad (31)$$

$$\ln(q_e) = \ln(q_{max}) - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (32)$$

Où β est le coefficient d'affinité qui est relié à l'énergie libre d'adsorption ($J^2 \text{ mol}^{-2}$), ε est le potentiel d'adsorption ($\text{mol}^2 \text{ J}^{-2}$) qui est déterminé par l'équation (32) et l'exposant n_d est fixé à 2 pour ce modèle [29,31].

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (33)$$

Où R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T est la température du milieu d'adsorption (K) et C_e est la concentration de la solution d'adsorbant à l'équilibre et doit être en molarité pour le modèle de D-R [29,31,64]. q_e et q_{\max} sont généralement exprimés en mg g^{-1} . Suite à la détermination du coefficient β , l'énergie libre d'adsorption peut être calculée par l'équation (34) et permet de caractériser l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant [29,31,64].

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2 \cdot \beta}} \quad (34)$$

Une énergie libre d'adsorption inférieure à 8 kJ mol^{-1} signifie que le processus s'effectue par physisorption, une énergie entre 8 et 16 kJ mol^{-1} signifie que le processus s'effectue par échange ionique et une énergie supérieure à 20 kJ mol^{-1} signifie que le processus s'effectue par chimisorption [29–31].

1.3.7.4 MODÈLE DE L'ISOTHERME DE REDLICH-PETERSON (R-P)

Le modèle de Redlich-Peterson est un modèle empirique à trois paramètres généralement utilisés pour décrire l'équilibre d'adsorption qui s'effectue sur une large gamme de concentration d'adsorbats [29–31]. Le modèle de R-P utilise des caractéristiques propres aux modèles de Langmuir et de Freundlich ce qui lui permet d'être appliqué aussi bien aux adsorbants homogènes qu'aux adsorbants hétérogènes [29–31]. Le modèle de R-P est décrit par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + (b C_e)^n} \quad (35)$$

Où b et n sont des paramètres isothermes tel que mentionné respectivement pour les modèles de Langmuir et de Freundlich [29]. La physisorption est favorisée lorsque la valeur de n est supérieure à 1 [29]. Tandis que, la chimisorption intervient lorsque la valeur de n est inférieure à 1 [29].

1.3.7.5 MODÈLE DE L'ISOTHERME DE SCATCHARD

L'ajustement du modèle de Scatchard s'effectue dans un graphique de q_e/C_e en fonction de q_e [29,66]. Une déviation de la linéarité du modèle de Scatchard présume que l'adsorbant présente plus d'un type de site d'adsorption [29,66]. Tandis qu'une linéarité élevée du modèle de Scatchard signifie que les sites d'adsorptions sont indépendants et identiques [66]. L'équation suivante décrit le modèle isotherme de Scatchard :

$$\frac{q_e}{C_e} = Q_m k_b - q_e k_b \quad (36)$$

Où k_b est la constante d'isotherme de Scatchard qui est déterminée à partir du graphique [29,66].

1.3.8 LA THERMODYNAMIQUE

La thermodynamique permet d'obtenir davantage d'informations sur le processus d'adsorption et permet de déterminer la spontanéité de la réaction d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques peuvent être déterminés en effectuant plusieurs isothermes à différentes températures tout en conservant un pH constant. A partir de l'équation de Van't Hoff (équation (37)), un graphique mettant en corrélation $\ln(b)$ en fonction de $1/T$ peut être obtenu [31]:

$$\ln(b) = -\frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (37)$$

Où ΔH est la variation de l'enthalpie (kJ mol^{-1}), ΔS est la variation de l'entropie ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), b est la constante d'équilibre déterminée à partir du modèle de Langmuir, R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) et T est la température en Kelvin [31]. Une variation d'enthalpie négative signifie que l'adsorption est exothermique, tandis que si

elle est positive l'adsorption est endothermique [30]. La variation d'entropie permet de déterminer si le désordre total augmente ($\Delta S > 0$) ou diminue ($\Delta S < 0$) à l'interface liquide/solide suite à l'adsorption [30]. La spontanéité de la réaction peut être déterminée en calculant ΔG qui est la variation de l'énergie libre de Gibbs (kJ mol^{-1}) en utilisant les expressions suivantes [29–31]:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (38)$$

$$\Delta G = -RT \ln(K) \quad (39)$$

La réaction d'adsorption est considérée comme étant spontanée lorsque la variation de l'énergie libre de Gibbs calculée est négative [30]. Une variation de l'énergie libre positive signifie que l'adsorption n'est pas spontanée [30].

1.4 OBJECTIFS ET HYPOTHÈSES

1.4.1 OBJECTIF GÉNÉRAL

L'objectif général de mon projet de recherche consiste à développer un adsorbant insoluble dans l'eau de N,N,N-triméthylchitosane ayant la capacité de capter l'arsenic sous forme d'arséniate de sodium dans l'eau indépendamment du pH. De plus, mon projet de maîtrise vise à développer une méthode permettant de quantifier le degré de quaternisation en RMN ^{13}C à l'état solide, ce qui s'avère particulièrement intéressant pour la caractérisation de dérivés de chitosane insolubles.

1.4.2 OBJECTIFS SPÉCIFIQUES ET HYPOTHÈSES

1) Développer une méthode de quantification du degré de quaternisation mettant en corrélation les SDQ_n déterminé suite à la déconvolution des spectre RMN ^{13}C à l'état solide avec les DQ déterminé en RMN 1H pour la caractérisation du N,N,N-triméthylchitosane.

- Hypothèses :

- ✓ Les signaux obtenus en RMN ^{13}C à l'état solide et ceux obtenus en RMN 1H en solution pourront être corrélés afin d'établir des courbes de calibration avec une bonne linéarité.
- ✓ Les équations découlant des courbes de calibration pourront servir de correction aux signaux de degrés obtenus en RMN ^{13}C à l'état solide afin de les transformer en degré de quaternisation.
- ✓ La déconvolution des spectres RMN ^{13}C à l'état solide pourra être effectuée par la sommation des fonctions Lorentz et permettra de séparer convenablement les signaux des atomes de carbone qui composent le TMC.

2) Synthèse d'un adsorbant de N,N,N-triméthylchitosane capable de séquestrer l'arsenic dans l'eau indépendamment du pH.

- Hypothèses :

- ✓ La diméthylation complète des amines primaires du support de chitosane par la réaction d'Eschweiler-Clarke suivi d'une alkylation utilisant l'iodométhane comme agent méthylant permettra d'obtenir un TMC insoluble dans l'eau et ayant un bon degré de quaternisation tout en réduisant la formation de sous-produits.
- ✓ L'adsorbant de TMC possédera une capacité d'adsorption supérieure au chitosane brut dû à sa charge globale cationique provenant des groupements N,N,N-triméthylammoniums présents sur sa structure qui vont interagir avec des anions comme l'arséniate.
- ✓ La capacité d'adsorption du support de TMC sera indépendante du pH dû aux charges cationiques permanentes des fonctions N,N,N-triméthylammonium contrairement au chitosane brut qui voit sa capacité d'adsorption diminuer suite à la déprotonation des groupements ammoniums.

3) Étude de la cinétique, de l'isotherme et de la thermodynamique d'adsorption afin de caractériser l'adsorbant de N,N,N-triméthylchitosane.

- Hypothèses :

- ✓ La vitesse ainsi que la capacité maximale d'adsorption du support de TMC seront bonnes et pourront être évaluées respectivement par des expériences cinétiques et des isothermes d'adsorption.
- ✓ L'adsorption se fera par échange ionique due à l'interaction électrostatique entre la charge cationique du groupement N,N,N-triméthylammonium présente sur le TMC et la charge anionique de l'arséniate. La nature de l'adsorption pourra être déterminée par la thermodynamique.

- ✓ La surface de l'adsorbant de TMC sera hétérogène et présentera plus d'un seul type de site d'adsorption due à la présence d'unités N,N-diméthyle et d'unités N-acétyl-2-amino-2-désoxyglucopyranosyl dans l'adsorbant formé.

1.4.3 STRUCTURE DU MÉMOIRE

L'introduction générale, le chapitre 1, est une revue de la littérature afin de mieux situer la contribution de cette recherche et permet de définir les enjeux causés par la contamination de l'eau à l'arsenic, les phénomènes scientifiques et les méthodes existantes. Ce mémoire contient 2 articles scientifiques. Le premier article (le chapitre 2) présente une méthode de quantification qui permet de déterminer le degré de quaternisation du TMC en RMN ^{13}C à l'état solide. La méthode met en corrélation les signaux obtenus suite à la déconvolution des spectres RMN ^{13}C et les signaux obtenus en RMN ^1H afin d'établir des courbes de calibration permettant de déterminer le DQ. Le deuxième article (le chapitre 3) vise à développer un adsorbant biosourcé de N,N,N-triméthylchitosane capable de capter des contaminants toxiques dans l'eau tel que l'arséniate. L'étude de la cinétique a permis d'établir le temps nécessaire afin que l'équilibre soit atteint et de déterminer le processus qui gouverne l'adsorption via l'application de modèles. Les isothermes ont permis d'étudier l'équilibre d'adsorption afin de déterminer la constante d'équilibre, la capacité maximale d'adsorption et l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Plusieurs isothermes d'adsorption effectuée à différentes températures ont été nécessaires pour déterminer les paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) et établir la spontanéité de la réaction d'adsorption. Finalement, la conclusion générale (le chapitre 4) permet de faire le point sur l'ensemble des résultats obtenus durant ce projet de recherche.

CHAPITRE 2
DÉTERMINATIONS DU DEGRÉ DE QUATERNISATION DU
N,N,N-TRIMÉTHYLCHITOSANE PAR SPECTROSCOPIE RMN ¹³C À
L'ÉTAT SOLIDE

Le premier article, intitulé « Détermination du degré de quaternisation du N,N,N-triméthylchitosane par spectroscopie RMN ¹³C à l'état solide » a été rédigé par moi-même ainsi que par mon directeur Jonathan Gagnon. Cet article scientifique sera soumis au journal scientifique *Carbohydrate Polymers* en 2022. Étant le premier auteur, j'ai effectué de la recherche sur l'état de l'art, développé la méthode, réalisé la totalité des expériences en laboratoire et rédigé l'article scientifique. Le professeur Jonathan Gagnon, deuxième auteur, a fourni l'idée originale, a aidé au développement de la méthode grâce à son expertise dans le domaine du chitosane et a contribué à l'écriture ainsi qu'à la révision de l'article. Le sujet de cet article a fait l'objet de mon séminaire de fin de parcours à la maîtrise sur mesure en chimie à l'UQAR.

2.1 RÉSUMÉ EN FRANÇAIS DU PREMIER ARTICLE

Le chitosane présente des propriétés remarquables et trouve application dans plusieurs domaines scientifiques comme la médecine, l'environnement et les matériaux fonctionnels avancés [44,45]. L'alkylation du chitosane en N,N,N-triméthylchitosane permet de modifier ou d'améliorer ces propriétés [50]. Le degré de quaternisation, le pourcentage d'ammonium présent sur le dérivé de chitosane, est un facteur important afin de caractériser et d'évaluer la qualité du TMC produit. La majorité des méthodes existantes pour la quantification du DQ se font en solution soit par analyse RMN ^1H ou lors de titrages [58]. Dans cette recherche, une méthode de quantification du DQ a été développée en RMN ^{13}C à l'état solide afin de pallier au problème d'insolubilité des supports de TMC. Pour ce faire, quatre dérivés de chitosane ont été synthétisés comprenant le DMC, le TMC₂₅, le TMC₅₂ et le TMC₈₆. La synthèse du DMC a été réalisée par la réaction d'Eschweiler-Clarke. La formation du TMC à partir du DMC a été effectuée par alkylation réductrice utilisant l'iodométhane comme agent méthylant. L'analyse RMN ^1H en solution a permis de déterminer le DQ, le DD et le DA pour chacun des dérivés formés. L'analyse de ces mêmes dérivés en RMN ^{13}C à l'état solide a permis d'obtenir des spectres qui ont été déconvolutionnés via la sommation de fonction de Lorentz afin d'extraire les signaux des carbones caractéristiques. Les signaux de degré (SDX_n) établis en RMN ^{13}C , sous forme de différents ratios, ont pu être corrélés avec les degrés (DX_n) obtenus par la méthode en RMN ^1H . La méthode unitaire en RMN ^1H a été priorisée pour quantifier les DX_n puisqu'elle permet d'éviter des erreurs liées à la superposition de signaux rencontrés par la méthode pyranosyl et permet une meilleure reproductibilité. La méthode « SDQ_a vs unité » s'est révélée la plus optimale afin de quantifier le DQ dû à sa précision et sa linéarité supérieure ($R^2=0,9972$). La méthode ayant le plus performée pour la quantification du DD est la méthode « SDD_a vs unité » avec un R^2 de 0,9909. La méthode « SDA_a vs unité » se limite à la semi-quantification du DA étant donné le domaine restreint des DA analysés. L'évaluation du DA par cette méthode demeure intéressante dû à sa bonne précision ($R^2=0,9873$).

2.2 DETERMINATION OF THE DEGREE OF QUATERNIZATION OF TMC BY SOLID-STATE ^{13}C NMR SPECTROSCOPY

Jean-Philippe Denis¹, Jonathan Gagnon^{1*}

1. Département de Biologie, chimie et géographie, Université du Québec à Rimouski, 300 Allée des Ursulines, Rimouski, Québec G5L 3A1, Canada

*Corresponding author :

Prof. Jonathan Gagnon

jonathan_gagnon@uqar.ca

Phone: 1-418-723-1986 ext 1691

FAX: 1-418-724-1849

Abstract

Chitosan has remarkable properties and finds application in several scientific fields such as medicine, environment and advanced functional materials [44,45]. The alkylation of chitosan into N,N,N-trimethylchitosan (TMC) allows to improve some properties [50]. The degree of quaternization is an important factor to characterize the TMC produced. The majority of the existing methods for the quantification of degree of quaternization (DQ) involved solubilisation of TMC for ^1H NMR analysis or titration. In this research, a solid-state ^{13}C NMR quantification method was developed that was applied to a cross-linked TMC. For this purpose, four methylated chitosan derivatives were synthesized and their degrees of quaternization, dimethylation (DD) and acetylation (DA) were determined by ^1H NMR analysis in solution. Solid-state ^{13}C NMR spectra of those derivatives were deconvolved with Lorentz function. Several association of the ^{13}C NMR signals were correlated with the degrees of substitution obtained in ^1H NMR. The best quantification method of DQ implied the correlation of the carbon signal of methyl groups ($R^2=0.9972$). The method was also applied for the determination of the degree of dimethylation and of acetylation of TMC derivatives.

Keywords: chitosan, quantification, degree of substitution, TMC, solid-state NMR

1. Introduction

Chitosan or poly[β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose] is obtained by deacetylation of chitin, which is mainly extracted from crustacean shells and is the second most abundant natural polymer on earth after cellulose [29,35]. The mass concentration of chitin and chitosan is between 15 and 40 % in shells of crabs and shrimps that are interesting for their extraction [35,37]. The chitosan have the advantage to be abundant, renewable, biocompatible, biodegradable and non-cytotoxic [29,44,45].

The N,N,N-trimethylchitosan (TMC) allow the addition of permanent cationic charges on chitosan, independently of pH, that improve properties such as adsorption capacity, antimicrobial activity, water solubility, permeability and mucoadhesiveness [50,52,53] The TMC was obtained from methylation of the amino groups of chitosan using several methods. The properties of TMC depend on the proportion of quaternized units which is defined by the degree of quaternization, the molecular weight and the counter-ion [50,51]. TMC is used in the medical field as a drug vector, gene vector, vaccine adjuvant and as a component for cicatrization materials. In the environmental field, TMC is used for water treatment due to its antibacterial and adsorbent properties [50,52]. TMC is attractive in the food industry to get eco-friendly packaging with antibacterial properties [50,52].

Several methods can be used to determine the DQ of the TMC in solution. The determination of the DQ can be achieved by ^1H NMR spectroscopy by comparing the integral associated to N,N,N-trimethyl (3.30 ppm) to the integral of the hydrogen atom bound to the pyranosyl C1 (4.7-5.7 ppm) or to the integral of the hydrogen atoms present on the pyranosyl (3.6-4.6 ppm) [53,56–61]. The DQ can also be determined by comparing the intensity of the signals associated to N,N,N-trimethyl (3.30 ppm), N,N-dimethyl (3.00 ppm) and acetyl (2.0 ppm) [55,56]. Recently, we reported the determination of the DQ from the integral of H-1 hydrogens associated to N,N,N-trimethyl units (TMU) (5.4 ppm) and the superimposed H-1 hydrogen (5.0 ppm) attributed to N,N-dimethyl units (DMU) and N-acetyl-2-amino-2-deoxyglucopyranosyl (GluAc) units [53]. This method avoids the difficulty coming from the

superposition of N-trimethyl and H-2 signals that lead to the overestimation of the DQ. In the solid-state, the DQ can be measured by CP-MAS ^{13}C NMR from the counterion signal of trimethyl units that is previously exchanged by acetate anion [51]. Thus, the DQ can be determined by comparing the area of the acetate counterion and the N-acetyl group obtained by deconvolution [51]. The determination of the DQ can be realized by titrating a TMC solution with a silver nitrate solution by measuring the conductivity [55,58].

Despite that TMC with good DQ is water soluble, several articles present the immobilization of chitosan on a surface and the cross-linking of chitosan. Chitosan can be immobilized on surfaces in order to confer novel properties. As example, chitosan has been immobilized on a PTFE surface, frequently used in the biomedical field, in order to make it antibacterial and to decrease the risks of nosocomial infection [44]. Cross-linking allows to modify some characteristics such as swelling effect, solubility, stability and permeability [47]. Cross-linked chitosan can be used as an adsorbent to remove contaminants such as arsenic(V), molybdenum(VI) and *p*-nitrophenol from water [29,31,67].

In this article, we report a quantification method for the determination of the DQ, DD and DA on insoluble TMC by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. Water soluble TMC with DQ of 25 to 86 % were used as standards. The degree signals is obtained following the deconvolution of the ^{13}C NMR spectra and the establishment of different ratios between the characteristic peaks. The degree signals obtained in the solid-state ^{13}C NMR and the DQ obtained in ^1H NMR in solution were correlated to elaborate calibration curves.

2. Experimental section

2.1 General information

Chitosan from Nordic shrimp (*Pandalus borealis*) shells with a degree of deacetylation of 82% and a viscosity of < 20 cP (1% chitosan in 1% acetic acid v/v) was bought from

Primex (Iceland). All reagents were ACS grade or higher. Formic acid (88 %), acetic acid (99.8 %), ethanol, ethyl ether, methanol and iodomethane were purchased from Fisher Scientific. Formaldehyde (37 %) was purchased from Laboratoire Mat. Sodium hydroxide and sodium iodide were bought from VWR and from Alfa Aesar respectively. Deionized water was obtained using a Nanopure Diamond system (model D11931) from Barnstead.

The grinding was done with cryogenic mill (CryoMill) from Retsch. IR and NMR spectra were respectively recorded with a FT-IR iS10 spectrophotometer by ATR from Thermo Scientific and a Bruker Avance III HD 600 MHz NMR spectrometer. NMR spectra were analyzed with the SpinWork software (version 4.2.9.0). The deconvolution process was achieved using the solver tools of Microsoft Office 365 Excel software (16.0.12527.20260 version, 64 bit).

2.2 Synthesis of TMCs

N,N-dimethylchitosan (DMC) and TMC were synthesized according to the literature [53]. Briefly, chitosan (10 g) was suspended in water (250 mL) and treated with formic acid (28 mL) and formaldehyde (21 mL). The solution was stirred and heated at 70°C during 12 h. The solution was allowed to reach room temperature (RT) and the pH was then increased between 10-12 with a NaOH solution (7.5 M). The mixture was stirred for 30 min at RT. The suspension was filtered and the solid was washed with water until the pH of the filtrate was around 8. The solid was washed with ethanol, followed by ethyl ether. The white solid was dried under vacuum.

TMCs with degrees of quaternisation of 25, 52 and 86% were synthesized, called TMC with the DQ in subscript (*e.g.* TMC₂₅). TMC₈₆ was synthesized from deacetylated chitosan. The chitosan (5 g) was suspended in a sodium hydroxide solution (40% w/v) during 3 h at 75°C. The suspension was filtered and washed with water. Chitosan was converted to DMC as described above and then quaternized to TMC according to the literature [53]. Briefly,

DMC was introduced in 300 mL of H₂O:MeOH (90:10 v:v) solution. Afterward, sodium iodide (3.992 g), iodomethane (13 mL) and sodium carbonate (19.67 g) were added successively. The mixture was stirred and heated at 70°C during 46 h. TMC₂₅ was obtained with a DMC having a degree of acetylation of 20% and without any addition of iodomethane during the reaction. For TMC₅₂ and TMC₈₆, there were successive additions of iodomethane (2 mL) carried out after 2, 4, 21, 23, 25 and 27 hours. TMC₅₂ was obtained with the same proportion of reagents to form TMC₈₆, but using a DMC possessing a DA of 20%.

2.3 NMR acquisition

¹H NMR spectra of previously protonated TMC with aqueous HCl in D₂O were recorded with 32 scans and water signal presaturation (25°C). Solid-state ¹³C NMR spectra of TMC were acquired using the following parameters: samples were packed into zirconia rotor and spun at 12 kHz with a contact time of 1 ms.

2.4 Analysis of NMR spectra

The solid-state ¹³C NMR spectra were filtered with an exponential windows function (LB=50) and the phase was carefully adjusted. The experimental data (chemical shifts and intensities) were exported to an Excel file. The baseline intensity was corrected by subtracting the average noise intensity measured over three chemical shift ranges (207.5-192.5; 150.0-135.0; 15.0-0.0 ppm). Then, spectra were deconvoluted using a linear combination of 15 Lorentz functions. Each of the Lorentz function corresponds to a carbon of the chitosan derivative. Solid-state ¹³C NMR, δ = 24.2 (CH₃ of *N*-acetyl), 37.5, 41.1 (CH₃ of *N,N*-dimethyld), 47.7, 56.1 (CH₃ of *N,N,N*-trimethyld), 62.0 (C2), 67.8 (C6), 69.6 (*O*-methyld), 72.9 (C3), 75.2 (C5), 80.2 (C4), 84.9, 94.2 (C1 present at the end of the chitosan chain), 98.5 (C1 of *N,N,N*-trimethyld) and 103.6 (C1 of *N,N*-dimethyld) ppm.

The fitting of the CP-MAS ^{13}C NMR spectra was achieved using the sum of Lorentz equations as defined by the following equation and shown in Fig. 14 : Solid-state ^{13}C NMR spectra of the fully deconvolved TMC52. The thick line represents the experimental spectrum, the thick dotted line is the sum of the Lorentz curves and the small dotted line represents each of the Lorentz curves:

$$f(x) = \sum \left(\left(\frac{1}{\pi} \right) \times \frac{0.5 \times R_n \times A_n}{(\delta - \delta_0)^2 + (0.5 \times R_n)^2} \right) \quad (40)$$

Where R_n control the width of the Lorentz function, A_n represents the area of the Lorentz function, and δ_0 represents the centered chemical shift of the Lorentz function.

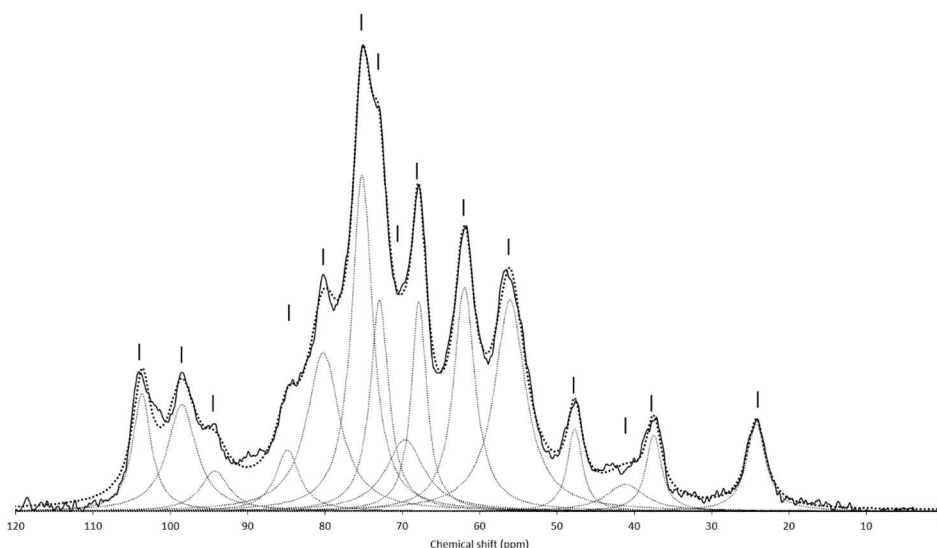


Fig. 14 : Solid-state ^{13}C NMR spectra of the fully deconvolved TMC₅₂. The thick line represents the experimental spectrum, the thick dotted line is the sum of the Lorentz curves and the small dotted line represents each of the Lorentz curves

The parameters of eq. (40) were determined from minimizing the sum of squared errors (SSD) between the calculated and the experimental data, in respect of the constraints applied to each parameter. The fitting domain was defined by 1427 experimental points. The

non-linear Generalized Reduced Gradient (GRG) resolution method was chosen and a precision constraint of 0.000001 was employed. The convergence was adjusted to 0.0001 and the “Multistart” algorithm was enabled with a population size of 10 and the random starting value 0 was used.

To determine the intensity of the points that compose each of the Lorentz curves, the curves were traced individually with the values found by the solver. The maximum intensity of each Lorentz functions was found by applying the “maximum” tool over the calculated intensity range. It was possible to directly determine the area under the curves with the variable A_n centered approximately to a chemical shift of a "n" value, because the Lorentz equation used was normalized.

From the fitting curve to the experimental solid-state ^{13}C NMR spectrum, signals of the degree of quaternisation (SDQ) were calculated by the 5 following methods (a-e) defined by these equations:

$$SDQ_a = \frac{A_{55}}{A_{103} + A_{55} + A_{24}} \times 100 \quad (41)$$

$$SDQ_b = \frac{A_{55}}{A_{62}} \times 100 \quad (42)$$

$$SDQ_c = \frac{A_{55}}{A_{80} + A_{75} + A_{73} + A_{68} + A_{62}} \times 100 \quad (43)$$

$$SDQ_d = \frac{A_{55}}{A_{103} + A_{98} + A_{94} + A_{85} + A_{80} + A_{75} + A_{73} + A_{68} + A_{62} + A_{48}} \times 100 \quad (44)$$

$$SDQ_e = \frac{A_{55}}{A_{103} + A_{98} + A_{94}} \times 100 \quad (45)$$

2.5 Calibration curve of the DQ value

The degrees of quaternisation, dimethylation and acetylation of *N,N*-dimethylated and *N,N,N*-trimethylated chitosan were determined from the integration of methyl groups on ¹H NMR spectra using two different calculation methods reported in literature. The modified ‘‘unit’’ method using H-1 of *N,N,N*-trimethylated units (5.4 ppm), H-1 of *N,N*-dimethylated units (5 ppm) and the hydrogens of *N*-acetyl-2-amino-2-deoxyglucopyranosyl (2 ppm) (TMU, DMU and GluNAc respectively) in the following equations allowed the determination of the different degrees.

$$DQ = \frac{TMU_{H-1}}{TMU_{H-1} + DMU_{H-1} + \left(\frac{GluNAc}{3}\right)} \times 100 \quad (46)$$

$$DD = \frac{DMU_{H-1}}{TMU_{H-1} + DMU_{H-1} + \left(\frac{GluNAc}{3}\right)} \times 100 \quad (47)$$

$$DA = \frac{\left(\frac{GluNAc}{3}\right)}{TMU_{H-1} + DMU_{H-1} + \left(\frac{GluNAc}{3}\right)} \times 100 \quad (48)$$

Then, the ‘‘pyranosyl’’ method uses the hydrogens present on the pyranosyl ring (H-2, H-3, H-4, H-5, H-6, H-6') as presented in the literature [53]. A calibration curve was plotted by correlating the signals of degree (SDX_n) determined by solid-state ¹³C NMR with the degrees determined by ¹H NMR (DX_n). Where X represents quaternisation, dimethylation or acetylation. The regression equations allowed to apply the necessary correction to transform the signals determined by the deconvolution process into degrees.

The eq. (49)-(58) allow the determination of the SDD and the SDA by a similar approach than for SDQ.

$$SDD_a = \frac{A_{103}}{A_{103} + A_{55} + A_{24}} \times 100 \quad (49)$$

$$SDD_b = \frac{A_{42}}{A_{62}} \times 100 \quad (50)$$

$$SDD_c = \frac{A_{42}}{A_{80} + A_{75} + A_{73} + A_{68} + A_{62}} \times 100 \quad (51)$$

$$SDD_d = \frac{A_{42}}{A_{103} + A_{98} + A_{94} + A_{85} + A_{80} + A_{75} + A_{73} + A_{68} + A_{62} + A_{48}} \times 100 \quad (52)$$

$$SDD_e = \frac{A_{42}}{A_{103} + A_{98} + A_{94}} \times 100 \quad (53)$$

$$SDA_a = \frac{A_{24}}{A_{103} + A_{55} + A_{24}} \times 100 \quad (54)$$

$$SDA_b = \frac{A_{24}}{A_{62}} \times 100 \quad (55)$$

$$SDA_c = \frac{A_{24}}{A_{80} + A_{75} + A_{73} + A_{68} + A_{62}} \times 100 \quad (56)$$

$$SDA_d = \frac{A_{24}}{A_{103} + A_{98} + A_{94} + A_{85} + A_{80} + A_{75} + A_{73} + A_{68} + A_{62} + A_{48}} \times 100 \quad (57)$$

$$SDA_e = \frac{A_{24}}{A_{103} + A_{98} + A_{94}} \times 100 \quad (58)$$

By determining DQ and DD, the value of DA was determined, since the sum of these is 100%.

$$DA + DD + DQ = 100\% \quad (59)$$

Five methods were used to determine signals of degree. Each method has 3 equations, one for each of the signals (SDX_n).

3. Results and discussion

3.1 Standard synthesis (DMC/TMC)

Chitosan is initially converted to N,N-dimethylchitosan (DMC) by the Eschweiler-Clarke reaction followed by nucleophilic substitution (S_N2) using iodomethane and sodium carbonate to form TMC with a high DQ [50,53]. TMCs with different degrees of quaternization, dimethylation and acetylation (DMC, TMC₂₅, TMC₅₂ and TMC₈₆) were synthesized to plot a calibration curve which correlates the DX obtained with 1H NMR in solution versus SDX_n obtained with new method developed in solid-state ^{13}C NMR. Several changes are observed on the ^{13}C NMR spectrum when DMC was quaternized in TMC, like a decrease of bands intensity associated with DMC (δ 42 and 103 ppm) and an increase of bands intensity associated with TMC (δ 55 and 98 ppm). In addition, the diminution of the N-acetyl peak at 24 ppm was noticed in spectrum of Fig. 15 : Solid-state ^{13}C NMR spectra of N-methylated chitosan (a) TMC₈₆ (b) TMC₅₂ (c) TMC₂₅ and (d) DMC a) which confirms that deacetylation occurred during the formation of TMC₈₆. Table 1 : Determination of the different degrees by 1H NMR presents the DQ, DD and DA measured from 1H NMR spectra for each chitosan derivatives (Fig. 15 : Solid-state ^{13}C NMR spectra of N-methylated chitosan (a) TMC₈₆ (b) TMC₅₂ (c) TMC₂₅ and (d) DMC). The DQs cover a large range and both quantification methods in 1H NMR gave similar values. But the pyranosyl method was not used to create the solid-state ^{13}C NMR DX quantification method because two major problems were encountered. First, the H-2 signal is superimposed on the H of N-methyl signal which causes the area under the curve attributed to the H of N-methyl to be

overestimated. Table 1 : Determination of the different degrees by ^1H NMR shows the overestimation of the DQ for each of the TMCs for which the sum of the DXs is greater than 100%. Then, the TMC₈₆ would present a DQ of 105.7% which does not make sense. Secondly, signal integration when using the pyranosyl method is difficult to reproduce [H-2, H-3, H-4, H-5, H-6, H-6']. It is a simple and fast method but lacks the precision to use it as a standard. DDs are inversely proportional to DQs and also cover a large range which is favourable for the quantification. DAs have a limited range due to the use of chitosan (DA of 23%) as starting material (Table 1 : Determination of the different degrees by ^1H NMR). To increase this range, several chitins or acetylated chitosans can be used. The increase in DA would be problematic for the solubility rendered at a certain percentage. Following the deconvolution process of the solid-state ^{13}C NMR spectra (Fig. 14 : Solid-state ^{13}C NMR spectra of the fully deconvolved TMC52. The thick line represents the experimental spectrum, the thick dotted line is the sum of the Lorentz curves and the small dotted line represents each of the Lorentz curves), the area of each Lorentz function (Table 2 : The area under the deconvoluted curves) was calculated and SDX were determined using five calculation methods (Table 3). The signals of the degrees (SDQ, SDD, SDA) were then converted in the degrees (DQ, DD, DA) using calibration curves shown in Fig. 16.

Table 1 : Determination of the different degrees by ^1H NMR

Sample	DQ	DD	DA
	Pyranosyl		
DMC	0.0	89.9	22.6
TMC ₂₅	27.2	61.1	19.7
TMC ₅₂	54.2	29.0	18.9
TMC ₈₆	105.7	0.0	5.7
	Unit		
DMC	0.0	76.6	23.4
TMC ₂₅	24.6	55.3	20.1
TMC ₅₂	52.4	28.5	19.1
TMC ₈₆	85.5	0.0	14.5

Table 2 : The area under the deconvoluted curves

	DMC	TMC ₂₅	TMC ₅₂	TMC ₈₆
A ₂₄	921720	206318	231954	120957
A ₃₇	1706200	363157	164743	22082
A ₄₂	1469309	134306	143938	0
A ₄₈	1497584	298116	170366	15590
A ₅₅	144386	351630	906264	2002307
A ₆₂	4200000	760661	663931	868939
A ₆₈	1600000	387172	443106	570267
A ₇₀	2192262	195932	382233	476064
A ₇₃	5183022	443690	540948	69531
A ₇₅	4592065	1243521	976801	1388345
A ₈₀	84365	183213	728242	1207272
A ₈₅	1474716	363629	204469	401567
A ₉₄	379865	180235	160426	168519
A ₉₈	923919	41801	430140	753777
A ₁₀₃	2658827	494870	300976	0

Table 3 : The calculated signals of the degree substitution determined using the area of the deconvolution curves of the solid-state ^{13}C NMR spectra

Sample	SDQ	SDD	SDA
SDX _a			
DMC	3.9	71.4	24.7
TMC ₂₅	33.4	47.0	19.6
TMC ₅₂	63.0	20.9	16.1
TMC ₈₆	94.3	0.0	5.7
SDX _b			
DMC	3.4	35.0	21.9
TMC ₂₅	46.2	17.7	27.1
TMC ₅₂	136.5	21.7	34.9
TMC ₈₆	230.4	0.0	13.9
SDX _c			
DMC	0.9	9.4	5.9
TMC ₂₅	11.7	4.4	6.8
TMC ₅₂	27.0	4.3	6.9
TMC ₈₆	48.8	0.0	2.9
SDX _d			
DMC	0.6	6.5	4.1
TMC ₂₅	8.0	3.1	4.7
TMC ₅₂	19.6	3.1	5.0
TMC ₈₆	36.8	0.0	2.2
SDX _e			
DMC	3.6	37.1	23.3
TMC ₂₅	49.0	18.7	28.8
TMC ₅₂	101.7	16.1	26.0
TMC ₈₆	217.1	0.0	13.1

The first method (SDX_a) consists of taking the most intense Lorentz that differentiate TMUs, DMUs, and GluNAc and to determine the relative percentage of each area. The

N,N,N-trimethylated, DMC C1 and *N*-acetylated Lorentz functions were chosen to represent the TMUs, DMUs and GluNAc, respectively.

The second method (SDX_b) involves the comparison of the area of the Lorentz functions of *N,N,N*-trimethylated, *N,N*-dimethylated and *N*-acetylated with the Lorentz of C2 centered at 62 ppm. The pyranosyl carbon atoms are a good internal reference because their number stays constant even after derivatizations. In addition, C2 Lorentz possesses a good intensity and appears alone at 62 ppm.

The third method (SDX_c) was inspired by the pyranosyl ¹H NMR quantification method but with using pyranosyl carbons [C2 to C6].

The fourth method (SDX_d) consists to compare the TMU, DMU or GluNAc to all pyranosyl carbons. This method is an extension of the third method and is intended to be more reproducible by dividing the significance over a larger number of Lorentz functions.

The fifth method (SDX_e) compares TMU, DMU or GluNAc to the C1 of these units. The advantage of this method is that the C1 (93-105 ppm) are isolated from the other carbon peaks of the spectrum, facilitating the deconvolution and reducing the risk of wrong attribution.

Table 4 shows the regression of linear equations for each calibration curve that permits to transform the signals of degree into a degree. All the methods allow the determination of the DQ in a appropriate way. The first method was lead to the highest precision with a R² value of 0.9972 and the smallest uncertainty on the slope and the intercept. As for the DQ, the best method to determine the DD was the first method with a R² value of 0.9909. This method was followed by the fifth method having a R² value of 0.9203. It was not possible to correlate the DA as accurately as for the DQ and the DD. The first method is the most appropriate method to evaluate the DA with a R² value of 0.9873. This correlation coefficient is lower than those found for DQ and DD that may be due to the limited range of the DA

(14.5 to 23.4 %). This method could be use for semi-quantification of DA values. Knowing DQ and DD values, the value of DA can be determined indirectly from eq. (59).

The different signals of the degree can be correlated with the degrees obtained with the ^1H NMR methods already used in the literature. It was therefore possible to form a calibration curve correlating the dimethylation or quaternisation degrees as a function of the degree indicators measured in solid state ^{13}C NMR. Thus, the calibration curves formed made it possible to determine degrees of dimethylation and quaternization simply by calculating the degree indicators obtained following the deconvolution process.

Table 4 : Linear equations of calibration curves to find DA, DD and DQ following deconvolution of solid-state spectra

Parameter	Slope	Intercept	R ²
SDX _a vs unit			
DQ	0.95 ± 0.04	-5.4 ± 2.1	0.9972
DD	1.06 ± 0.07	3.0 ± 3.2	0.9909
DA	0.46 ± 0.04	11.72 ± 0.66	0.9873
SDX _b vs unit			
DQ	0.36 ± 0.03	2.8 ± 3.6	0.9894
DD	2.07 ± 0.71	1.6 ± 16	0.8105
DA	0.17 ± 0.27	15.0 ± 6.9	0.1715
SDX _c vs unit			
DQ	1.76 ± 0.11	1.7 ± 3.1	0.9924
DD	8.2 ± 2.0	3.1 ± 11	0.8899
DA	1.42 ± 0.99	11.3 ± 5.8	0.5091
SDX _d vs unit			
DQ	2.32 ± 0.19	2.9 ± 4.0	0.9870
DD	11.7 ± 3.1	3.0 ± 12	0.8762
DA	2.0 ± 1.6	11.4 ± 6.5	0.4461
SDX _e vs unit			
DQ	0.39 ± 0.05	4.1 ± 5.9	0.9711
DD	2.10 ± 0.44	2.4 ± 9.7	0.9203
DA	0.38 ± 0.27	10.7 ± 6.5	0.4848

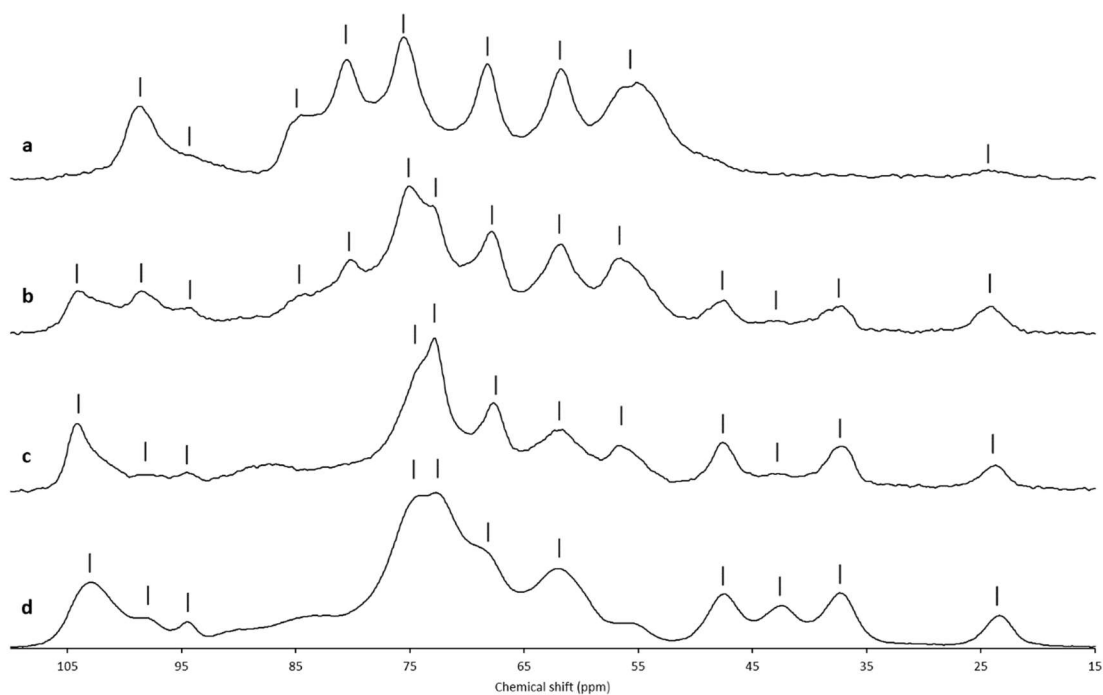


Fig. 15 : Solid-state ^{13}C NMR spectra of N-methylated chitosan (a) TMC₈₆ (b) TMC₅₂ (c) TMC₂₅ and (d) DMC

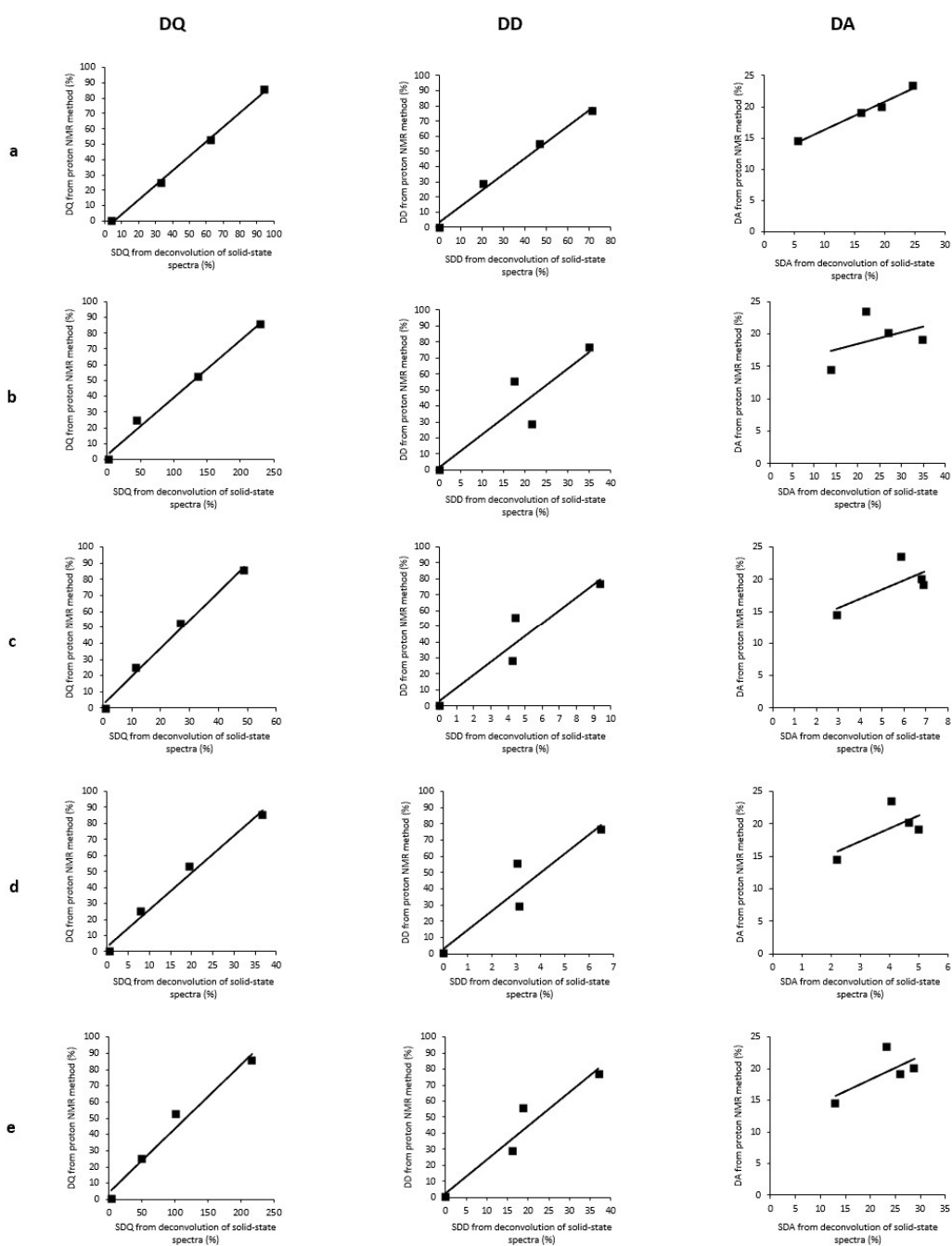


Fig. 16 : Calibration curves to correlate the signals of degree (SDA, SDD and SDQ) with the calculated degrees (DA, DD and DQ) using the units method (square dots and thick line) on ^1H NMR spectra. Each row represents a specific method to determine the signals of degree (Table 4)

3.2 Window function

When processing data of the ^{13}C NMR, an exponential window function (LB=50) was applied to the FIDs. This function has allowed to increase the intensity of the peaks present and to reduce the amplitude of the noise. The exponential function can cause the resolution of a spectrum to be lost by broadening the peaks present. This disadvantage is not very damaging because the ^{13}C NMR spectrum has a large domain and less coupling.

3.3 Explanation of the equations (Σ lorentz)

The Lorentz function has been prioritized over the gaussian function because it has a better shape adapted to the NMR peak. It was necessary to identify 15 Lorentz in order to deconvolve the ^{13}C NMR spectra properly. It is important that the spectrum is completely deconvoluted because Lorentzs are interdependent. The Excel solver has allowed to determine these different parameters by decreasing the sum of squared errors (SSD) between the model curve and the curve obtained experimentally. That's what allowed the model curve to converge to the experimental curve. The SSD domain was adjusted from 15 to 120 ppm to maximize convergence of the model curve on NMR signals and not on noise.

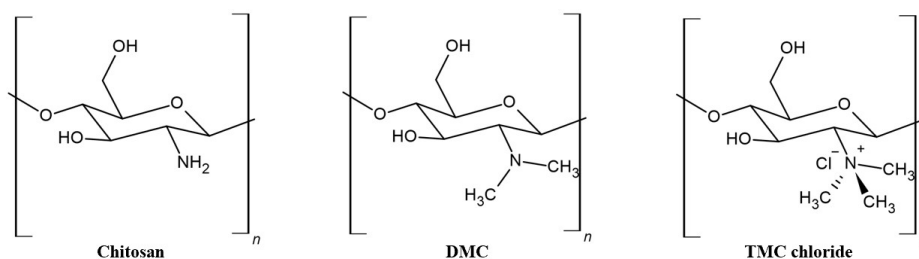


Fig. 17 : Chemical structure of chitosan, DMC and TMC

The three Lorentz functions centered at 94, 98 and 103 ppm represent the C1 carbon of pyranosyl. C1s do not have the same chemical shift because they are found in different chemical environments depending on the chemical functions present on the chitosan nitrogen

(Fig. 17 : Chemical structure of chitosan, DMC and TMC. The Lorentz function with a chemical shift of 94 ppm is present independently of the degree of acetylation, dimethylation and quaternization. It would be due to the C1 of the units at the end of the chitosan chain. Chemical shift at 94 ppm was observed for glucosamine units in the literature [68]. The Lorentz curve at 98 ppm represents C1 carbon when it is in the presence of a quaternized amine (Fig. 14). Note, the Lorentz curve at 104 ppm is also present on the spectrum of unmodified chitosan. The curve could be attributed to non-quaternized chitosan (NQC). With the synthesis method used, the NQCs are transformed into 100% DMC and that is why the 104 ppm peak is attributed to the DMC only.

3.4 The choice of constraints

The constraints were arbitrarily chosen to correctly guide the solver so that the meaning of each Lorentz function is not lost during the deconvolution process. The R_n have been constrained between 0 and 6 to limit the width of the Lorentz curves and that it maintains the appearance of an NMR peak. The a_n were constrained between 0 and a few millions so as not to limit the possible area under the Lorentz curves. These constraints did not serve as a limit but were necessary to apply the multistart function. The x_0 constraints have been determined in such a way that they prevent the conversion of Lorentz functions during the deconvolution process. It is important that there is no conversion between the Lorentz functions so that they do not lose their meaning.

Sometimes the fit is not adequate in the entire domain, since the model has converged to a relative minimum rather than the absolute minimum. The absolute minimum being the smallest possible SSD in order to obtain the best possible fit. Simply restart the solver deconvolution process, to improve its convergence. A good fit is essential to obtain the correct areas under the curves for optimal determination of signals of degree.

4. Conclusion

The DQ, DD and DA of TMC were determined, independently of its solubility, by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy method. This method is a quick and an easy way to determine the different degrees that characterize the TMC or to quantify TMC units on insoluble products. The most optimal method for determination of DQ based on the coefficient of determination was the method SDQ_a , to determine DD is the method SDD_a and to evaluate DA is the method SDA_a . The method SDX_a determines the relative percentage of the areas of the most intense Lorentz functions that differentiate the TMU, DMU and GluNAc. The TMC could be render insoluble for several methods such as immobilization on a support or due to cross-linking. Di- and trivalent ions such as sulfate and phosphate could also contribute to the decrease the solubility of TMC in aqueous media. This quantification method of DQ facilitates the characterization of insoluble or having a low solubility methylated chitosan derivatives.

5. Acknowledgement

We thank Quebec Centre for Advanced Materials for financial support during this project.

CHAPITRE 3
FORMATIONS D'UN MATÉRIAU CATIONIQUE À BASE DE
CHITOSANE INDÉPENDANT DU pH : ADSORPTION DE L'ARSÉNIATE
DANS L'EAU

Le deuxième article, intitulé « Formation d'un matériau cationique à base de chitosane indépendant du pH : Adsorption de l'arséniate dans l'eau », fut rédigé par moi-même ainsi que par mon directeur Jonathan Gagnon. Cet article de recherche sera soumis à la revue scientifique *Pure and Applied Chemistry* en 2022. Étant le premier auteur, j'ai fait de la recherche sur l'état de l'art, synthétisé l'adsorbant, effectué l'intégralité des expériences en laboratoire, réalisé les analyses et rédigé l'article scientifique. Le professeur Jonathan Gagnon, deuxième auteur, a établi l'idée originale du projet de recherche et a participé à l'écriture ainsi qu'à la révision de l'article. Son expertise dans le domaine des adsorbants à base de chitosane a été d'une bonne aide pour le développement du nouvel adsorbant. J'ai présenté et discuté des résultats de cet article lors de mon séminaire de fin de parcours à la maîtrise sur mesure en chimie à l'UQAR.

3.1 RÉSUMÉ EN FRANÇAIS DU DEUXIÈME ARTICLE

La contamination de l'eau par l'arsenic représente un risque pour la santé publique dans de nombreux pays étant donné la forte toxicité du métalloïde. En 2017, l'Agency for toxic substances and disease Registry (ATSDR'S) a positionné l'arsenic au premier rang dans sa liste des matières dangereuses. Selon l'OMS, la concentration de l'arsenic dans l'eau de consommation ne doit pas dépasser les 10 µg/L. Dans ce travail de recherche, un support de N,N,N-triméthylchitosane a été développé afin de permettre la captation de l'arséniate dans l'eau indépendamment du pH dû aux charges cationiques permanentes des amines quaternaires. Pour y parvenir, le chitosane brut a été réticulé en suivant la réaction de Maillard lors d'un traitement thermique le rendant insoluble dans l'eau. La formation du DMC à partir du support de chitosane a été réalisée par la réaction d'Eschweiler-Clarke. L'adsorbant de TMC a été formé suite à l'alkylation réductrice du DMC en utilisant l'iodométhane comme agent méthylant. Les analyses en FT-IR ainsi qu'en RMN ^{13}C à l'état solide ont permis de confirmer la formation du support de TMC. Le degré de quaternisation du support de TMC (64%) a été quantifié en appliquant la méthode développée dans l'article précédent. L'arsenic résiduel dans les échantillons, suite aux expériences d'adsorptions, a été quantifié par MP-AES. L'ajustement de la courbe cinétique expérimental a pu être effectué par les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre. L'équilibre d'adsorption a été atteint en moins de 2 minutes dû à la cinétique très rapide de l'adsorbant de TMC. Selon le modèle isotherme de Langmuir, la capacité maximale d'adsorption en arsenic du support de TMC est de 68.9 mg g⁻¹. Le modèle de D-R révèle que deux phénomènes d'échanges ioniques sont impliqués dans l'adsorption de l'arséniate par le TMC, le premier lié aux interactions avec les unités N,N,N-triméthylées (TMU) (~12 kJ mol⁻¹) et le second lié aux interactions avec les unités N,N-diméthylées (DMU) (~9 kJ mol⁻¹). L'étude thermodynamique démontre que la réaction d'adsorption est exothermique ($\Delta H = -12.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) et qu'elle est spontanée ($\Delta G = -18 \text{ kJ mol}^{-1}$). L'adsorption de l'arséniate par l'adsorbant de TMC demeure efficace sur une grande échelle de pH dû aux charges permanentes présentes sur les groupements amino quaternaires.

3.2 FORMATION D'UN MATÉRIAU CATIONIQUE À BASE DE CHITOSANE INDÉPENDANT DU PH : ADSORPTION DE L'ARSÉNIATE DANS L'EAU

Jean-Philippe Denis¹, Jonathan Gagnon^{1*}

1. Département de Biologie, chimie et géographie, Université du Québec à Rimouski, 300 Allée des Ursulines, Rimouski, Québec G5L 3A1, Canada

*Corresponding author

Prof. Jonathan Gagnon

jonathan_gagnon@uqar.ca

Phone: 1-418-723-1986 ext 1691

FAX: 1-418-724-1849

Abstract

Arsenic contamination of water represents a public health risk in many countries due to the high toxicity of the metalloid. Arsenic was positioned at the top of the list of hazardous materials. According to the WHO, the concentration of arsenic in drinking water should not exceed 10 $\mu\text{g/L}$. A N,N,N-trimethylchitosan (TMC) support was developed to capture arsenate in water independently of the pH. Chitosan was cross-linked by a thermic treatment making it insoluble in water. The formation of TMC from this chitosan support was realized by the Eschweiler-Clarke reaction, followed by methylation using iodomethane. The TMC sorbent was characterized by FT-IR and solid-state ^{13}C NMR analyses. The degree of quaternization (DQ) of the TMC sorbent (64%) was determined from deconvoluted ^{13}C NMR spectrum. The adsorption of arsenic was studied by kinetic, isotherm and thermodynamic experiments. The arsenic concentration was quantified by microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES). The fitting of the experimental kinetic curve was performed by the pseudo-first order and pseudo-second order models. Adsorption equilibrium of the TMC adsorbent was reached very fast (less than 2 min). According to the Langmuir isotherm model, the maximum arsenic adsorption capacity of the TMC sorbent was 68.9 mg g^{-1} . The D-R model reveals that two ion exchange phenomena are implicated in the adsorption of As(V) by TMC, the first related to interactions with N,N,N-trimethylated units (TMU) ($\sim 12 \text{ kJ mol}^{-1}$) and the second related to interactions with N,N-dimethylated units (DMU) ($\sim 9 \text{ kJ mol}^{-1}$). The thermodynamic study demonstrated that the adsorption reaction was exothermic ($\Delta H = -12.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) and was spontaneous ($\Delta G = -18 \text{ kJ mol}^{-1}$). Adsorption of arsenate by the TMC sorbent remains effective over a wide pH range (pH = 8 to 10) attributed to the permanent positive charge on the quaternary amino groups.

Keywords: Adsorption, chitosan, arsenic, ion exchange, water treatment

1. Introduction

Arsenic can be found practically everywhere on the planet, whether in the air, in water or in the soil [15]. Aquifers are suitable environments for the natural release of arsenic [15]. Reductive dissolution, alkaline desorption, sulfide oxidation, and geothermal activity are the mechanisms of natural arsenic release into the environment [18,69]. In addition, several anthropogenic sources such as mining, smelting of arsenic bearing minerals, burning of fossil fuels, use of wood preservatives and arsenic based pesticides contribute to the contamination of the environment [15].

Arsenic is recognized as a major drinking water pollutant by WHO and occupies the first place in the list of hazardous materials compiled by the Agency for toxic substances and disease Registry (ATSDR'S) published in 2017 [1,23]. The arsenic concentration limit in drinking water was established to $10 \mu\text{g L}^{-1}$ by WHO [1]. Arsenic contamination of water affect up to 220 million people in over 70 countries [23,24]. The most affected countries by arsenic contamination are Argentina, Bangladesh, Cambodia, China, India, Mexico, Pakistan, Vietnam and the United States [23,24]. The main way of absorption of arsenic by the body is orally via the consumption of water and food contaminated by the metalloid [4,23,24]. Arsenic is classified as a human carcinogen by the International Agency for Research on Cancer (IARC) and contributes to the development of lung, bladder, kidney, liver and skin cancer [4,23]. Several health problems can also result from prolonged exposure to arsenic such as diabetes, cardiovascular and reproductive problems, and peripheral vascular diseases [4]. Exposure to arsenic can reduce intellectual function and affect the development of children [4,29].

To remedy the contamination problem, several treatments already exist to remove arsenic from water such as oxidation, coagulation/flocculation, biosorption, bioremediation, membrane filtration and electrocoagulation techniques [23,25,26,34]. Despite their advantages, these treatment methods can be slow, costly, energy inefficient, pH-dependent, difficult to maintain, generate highly contaminated sludge, are difficult to scale up, and

remove inadequately some arsenic species [25,27,32]. Adsorption methods are well-known and allow the efficient removal of arsenic from water [25,27]. However, maintaining an optimal pH is often necessary in order to preserve the absorbent properties [27]. Contaminated waters have a different pH and composition which complicate their treatment.

In recent works, polysaccharides were used like chitosan and cellulose for the synthesis of adsorbent [29,70–78]. Magnetic chitosan nanoparticle, cellulose-based anion exchanger with tertiary amine functionality, magnetic iron nanoparticles modified microfibrillated cellulose and chitosan-entrapped zirconium are examples of polysaccharide-based adsorbents with good adsorption kinetics (15-90 min) and capacities (65.5-190.0 mg As g⁻¹) [72,74,76,78]. Most of these adsorbents are pH-dependant and are effective at acidic pH (pH 5-6.8) [72,74,76,78]. The efficiency of adsorbents is affected at basic pH due to the deprotonation of the adsorbent surface and the increase of the competition with the anionic species also found in the reaction medium [72,74,76,78]. Many cationic adsorbents lose their adsorption efficiency at basic pH which could be problematic for some contaminated waters.

Recently, we have reported the synthesis of a water-insoluble chitosan material by heating native chitosan [29]. This material, insoluble even in acidic aqueous media, was used to remove arsenate and molybdate in contaminated water [2, 3]. The adsorption of arsenate was studied by kinetics, isotherm, thermodynamic and dynamic experiments. Our results have shown that the kinetics was very fast (less than 10 min), the maximum arsenic adsorption capacity was of 42 mg g⁻¹ at pH 8 and the arsenate was removed effectively from low concentrated water (100 µg L⁻¹) [29]. The sorption mechanism was a chemisorption based on anionic exchange as determined from adsorption models and thermodynamic results. This material was also successfully used in fixed beds where the breakthrough curves were acquired in real-time by instrumental chromatography [79]. However, the primary ammonium groups of chitosan could be deprotonated at basic pH which causes the loss of cationic charge on the surface of the material and decrease the adsorption efficiency.

In this work, we report the formation of a pH independent biobased chitosan material that was applied to the adsorption of arsenate in water. The effect of quaternization of the chitosan material was studied on the adsorption process. The TMC adsorbent was synthesized by the following sequence of reactions which includes cross-linking of crude chitosan by heat treatment, dimethylation of amines by Eschweiler-Clarke reaction and quaternization of tertiary amines by nucleophilic substitution (S_N2). The adsorption of arsenate ions by TMC, based on ion exchange, has been studied. Kinetic, isotherm and thermodynamic adsorption experiments were performed to characterize the adsorption phenomenon.

2. Experimental section

2.1 Materials

Chitosan from Nordic shrimp exoskeletons (*Pandalus borealis*) with a degree of deacetylation of 82% and a viscosity of < 20 cP (1% chitosan in 1% acetic acid v/v) was purchased from Primex (Iceland). Reagents of ACS grade or higher were bought from well-established companies. Nitric acid was metal trace grade. All chemicals were used as received. Arsenic solutions were made from $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ and deionized water obtained from a Barnstead nanopure Diamond system (model D11931).

2.2 Instruments

The grinding was done with cryogenic mill from Retsch. NMR spectra were acquired by Avance III HD 600 MHz NMR spectrometer from Bruker. The degree of quaternization of *N,N,N*-trimethylchitosan material was measured by deconvolution of the solid-state ^{13}C NMR spectra using the procedure presented in the literature [80]. Infrared spectra were realized by ATR with a FT-IR iS10 spectrophotometer from Thermo Scientific. The agitation

of the samples was achieved with thermostatic stirrer bath from Lab-companion (model BS-11). Concentrations of arsenic were determined with a MP-AES from Agilent Technologies 4200 MP-AES coupled with a nitrogen generator and autosampler from Cetac ASX-520 and the results were treated with a MP Expert software version 1.5.0.6545.

2.3 Formation of the chitosan material

The chitosan material was synthesized according to literature [2, 5]. Briefly, chitosan (10.87 g) was heated at 160 °C during 16 h. The solid was washed with an aqueous solution of acetic acid (150 mL, 5 % v/v), filtered and washed three times with water. The orange/brown solid was dried at room temperature (RT) and was ground. The yield of the reaction is 83.4%. The chitosan was sieved and the fraction of 75-500 μm was kept.

IR ν (cm^{-1}); 3200-3400 (O-H and N-H stretching), 1644 (C=O carboxylate), 1635 (NH_2 def), 1554 (C=O acetate), 1370 and 1403 (CH_3 def), 1321 (CH_2 def), 905-1192 (C-O stretching).

2.4 Dimethylation of the chitosan material

The chitosan material (8.89 g) was suspended in a solution of formic acid 88% (28 mL) and formaldehyde 37% (21 mL) in water (250 mL). The mixture was heated at 70°C during 12 h. The suspension was allowed to reach RT and was centrifugated to remove the reaction medium. The resulting solid was resuspended in water (150 mL) and then basified with sodium hydroxide solution at pH 10-12 during 30 min before to be centrifugated. The solid was washed twice with water and was dried. A yield of 90.2% was obtained.

IR ν (cm^{-1}); 3200-3400 (O-H stretching), 2871 and 2918 (C-H stretching), 1648 (C=O stretching), 1455 (CH_3 def), 907-1192 (C-O stretching). Solid state ^{13}C NMR, δ 173.29

(C=O), 94.49-102.88 (all C-1), 84.93, 81.00 (C-4), 75.20 (C-5), 72.61 (C-3), 70.64 (O-methylated), 68.12 (C-6), 61.79 (C-2), 47.49, 42.53 (CH₃ DMC), 37.33, 23.40 (Ac) ppm.

2.5 N-Methylation of the dimethylated chitosan sorbent

N,N-dimethylchitosan material (8.34 g) was suspended in water-methanol solution (300 mL, 90:10 v/v) containing sodium iodide (3.9 g), iodomethane (26 mL) and sodium carbonate (20.1 g). The suspension was heated at reflux during 46 h. Successive additions of iodomethane (2 mL, 32.1 mmol) were carried out after 2, 16, 18, 20, 22 and 40 h. The suspension was centrifugated and the supernatant was eliminated. The solid was washed respectively with water, hydrochloric acid solution (1 M) and finally twice with water (350 mL). The solid was dried at RT. A yield of 82.8 % was obtained. Trimethylated chitosan material was ground with a cryogenic mill (CryoMill) from Retsch that used four metallic balls (15 mm) at a frequency of 20 Hz during 5 min at RT. Trimethylated chitosan material was sieved and particles ranging from 75 and 500 μm were kept for the adsorption studies.

IR ν (cm⁻¹); 3200-3400 (O-H stretching), 2876 and 2940 (C-H stretching), 1651 (C=O stretching), 1474 (CH₃ def), 904-1193 (C-O stretching). Solid state ¹³C NMR, δ 173.81 (C=O Ac), 94.73-102.54 (all C-1), 83.00, 80.37 (C-4), 75.42 (C-5), 74.00 (C-3), 69.81 (O-methylated), 68.10 (C-6), 61.74 (C-2), 55.94 (CH₃ TMC), 47.50, 41.00 (CH₃ DMC), 39.00, 23.89 (Ac).

2.6 The degree of quaternization

The degree of quaternization of the TMC material cannot be determined by a conventional ¹H NMR method due to its insolubility even in acidified water [53]. Thus, to remedy to this situation, a solid-state ¹³C NMR method was used. The ¹³C NMR spectrum of

TMC material was completely deconvoluted using 15 Lorentz curves allowing the determination of the signal of the degree of quaternization (SDQ) as presented by eq. (61).

$$f(x) = \sum \left(\left(\frac{1}{\pi} \right) \cdot \frac{0.5 \cdot R_n \cdot A_n}{(\delta - \delta_0)^2 + (0.5 \cdot R_n)^2} \right) \quad (60)$$

$$SDQ_a = \frac{a_{55}}{a_{103} + a_{55} + a_{24}} \cdot 100 \quad (61)$$

Where R_n is the width of the Lorentz curve, A_n is the area under the curve and δ_0 is the chemical shift where the apex of the function is located. The index "n" represents the chemical shift of the Lorentz function.

The SDQ (73%) is then converted to DQ (64%) using the following equation presented in the literature:

$$DQ = (0.95 \cdot SDQ_a) - 5.36 \quad (62)$$

The signals of degree of dimethylation and acetylation (SDD and SDA) are determined in the same way as SDQ (eq. (61)) but with their area corresponding to the numerator. SDD and SDA can be converted into degree of dimethylation and of acetylation (DD and DA) by the following equations:

$$DD = (1.06 \cdot SDD_a) + 3.02 \quad (63)$$

$$DA = (0.46 \cdot SDA_a) + 11.7 \quad (64)$$

The DQ is acceptable since the TMC has a DD of 13% and an DA of 19%. Considering that the Eschweiler-Clark reaction renders 100% of the tertiary amines and that the DD and DQ following S_N2 is 13% and 64% respectively, it is possible to evaluate the yield of the

methylation reaction with methyl iodide at 83%. To improve the DQ, chitosan could have been deacetylated at the beginning of the synthesis process.

2.7 Adsorption experiments

For the kinetic experiments, each solution (40 mL) of an initial arsenic concentration of 245 mg L^{-1} was treated with trimethylated chitosan material (80 mg). The suspensions were shaken (120 rpm) by thermostatic stirrer bath during a specific time at 21°C . A portion of suspension was transferred in a syringe equipped with a filter (PP, $0.45 \mu\text{m}$). The contact time was stopped when the filtration was completed. The solutions were preserved at 4°C until analysis. For samples with a lower contact time than 5 min, the suspensions were realized directly in a syringe and were handshaking.

For adsorption isotherm and thermodynamic experiments, the specific concentration was obtained by dilution of an arsenic solution (450 mg L^{-1}). Arsenic concentrations after adsorption were between 4 and 450 mg L^{-1} . The adsorption process was done with 40 mL of the specific arsenic solution in 50 mL tube. Solutions were treated with trimethylated chitosan material (80 mg). The suspensions were stirred during 4 h and filtered as described in the kinetic experiment. Adsorption experiments were realized at 22, 45 and 65°C at pH 8 and at 22°C at pH 10. All adsorption experiments were realized in duplicate.

2.8 Quantification of arsenic

Arsenic concentrations were determined with MP-AES using a single pass cyclonic spray chamber. The quantification wavelength of arsenic was 234.984 nm. Three acquisitions per sample were achieved. The acquisition time, the rinse time and the stabilizing time were respectively of 40 s, 40 s, and 15 s. Standard and sample solutions were analyzed without prior digestion. Water was used as washing solution between samples. Arsenic

concentrations for the calibration curve were between 1 and 470 mg L⁻¹. The limit of detection was 0.5 µg L⁻¹.

The adsorption reaction is shown in Fig. 18 : Anion exchange between arsenate and chloride on the TMC sorbent material. Sorption capacity of trimethylated chitosan material was obtained with the following equation:

$$q_s = \frac{q_{As} - (C_e \cdot V_u)}{m_s} \quad (65)$$

q_s is the sorbent capacity of the trimethylated chitosan material (mg g⁻¹ of sorbent), q_{As} is the quantity of arsenic available before the adsorption (mg), C_e is the equilibrium concentration of sample after the sorption (mg L⁻¹), V_u is the volume of the sample (mL) and m_s is the weight of sorbent material (g).

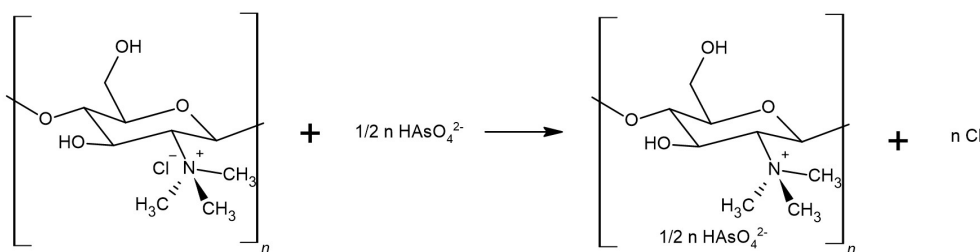


Fig. 18 : Anion exchange between arsenate and chloride on the TMC sorbent material

The pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models and Langmuir isotherm model were nonlinearly fitted with Office 365 Microsoft Excel. Determination of model parameters were obtained by minimization of the sum of squared errors between experimental and the model values. For isotherm models of Freundlich and Dubinin-Radushkevich, the model parameters were determined from the linearized equations.

Langmuir model was used to determine the equilibrium constant b (L/mol As), which allowed the graph $\ln(b)$ as a function of $1/T$ to be plotted. The variation of enthalpy ΔH (kJ

mol⁻¹) and the variation of entropy ΔS (kJ mol⁻¹ K⁻¹) were determined by van't Hoff's equation (eq. (82)).

$$\ln(b) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (66)$$

The variation in Gibbs energy ΔG (kJ mol⁻¹) was determined using these equations:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (67)$$

$$\Delta G = -RT\ln(K) \quad (68)$$

where R is the perfect gas constant (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹).

3. Results and discussion

3.1 Characterization and determination of DQ

The cross-linking of chitosan by heating (the Maillard reaction) allows to obtain a water-insoluble chitosan material at any pH, while respecting several principles of green chemistry [6, 7]. The formation of DMC by the Eschweiler-Clarke reaction allowed the primary amines of chitosan to be completely methylated into tertiary amines. Afterwards, the methylation of DMC using iodomethane as a methylating agent produced TMC.

As shown in Fig. 19: IR spectra of chitosan derivatives a) raw chitosan; b) cross-linked chitosan; c) dimethylated chitosan material; d) trimethylated chitosan material, IR spectra of chitosan and cross-linked chitosan were very similar. The characteristic IR bands of chitosan were observed at 3296 and 3345 cm⁻¹ (N-H stretching), the broad band (O-H stretching) from 3200 to 3400 cm⁻¹ (Fig. 19: IR spectra of chitosan derivatives a) raw chitosan; b) cross-linked chitosan; c) dimethylated chitosan material; d) trimethylated chitosan material a and b). On the dimethylated chitosan material, the primary amine stretching bands at 3296 and 3345 cm⁻¹ have completely disappeared, whereas the intensity of the bands at 2871 and 2918 cm⁻¹

corresponding to the C-H stretching increased (Fig. 19: IR spectra of chitosan derivatives a) raw chitosan; b) cross-linked chitosan; c) dimethylated chitosan material; d) trimethylated chitosan material c). IR spectrum of the trimethylated chitosan material shows an enhancement of the band at 1474 cm^{-1} , corresponding to the methyl group deformation (Fig. 19: IR spectra of chitosan derivatives a) raw chitosan; b) cross-linked chitosan; c) dimethylated chitosan material; d) trimethylated chitosan material d).

Fig. 20: Solid-state ^{13}C NMR spectra of chitosan derivatives a) dimethylated chitosan; b) trimethylated chitosan materials shows the solid-state ^{13}C NMR spectrum of the DMC material. The peaks at 102.88 ppm and at 42.53 ppm corresponds to the C-1 and to the methyl of the DMU, respectively. The peaks at 37.33 and 47.49 ppm are also significant for DMC (Fig. 20: Solid-state ^{13}C NMR spectra of chitosan derivatives a) dimethylated chitosan; b) trimethylated chitosan materials a). The synthesis of TMC material can be confirmed with the solid-state ^{13}C NMR spectra, since there is an intensity decrease of the peak at 102.54 ppm and an increase of the peak at 98.22 ppm that represents the C-1 of the TMU. The intensity of the peak at 41.00 ppm methyl groups of DMU decreases, whereas the intensity peak at 55.94 ppm corresponding to TMU methyls increases (Fig. 20: Solid-state ^{13}C NMR spectra of chitosan derivatives a) dimethylated chitosan; b) trimethylated chitosan materials b). The intensity of the peaks at 39.00 and 47.50 ppm of the DMC decreases on the TMC material spectrum.

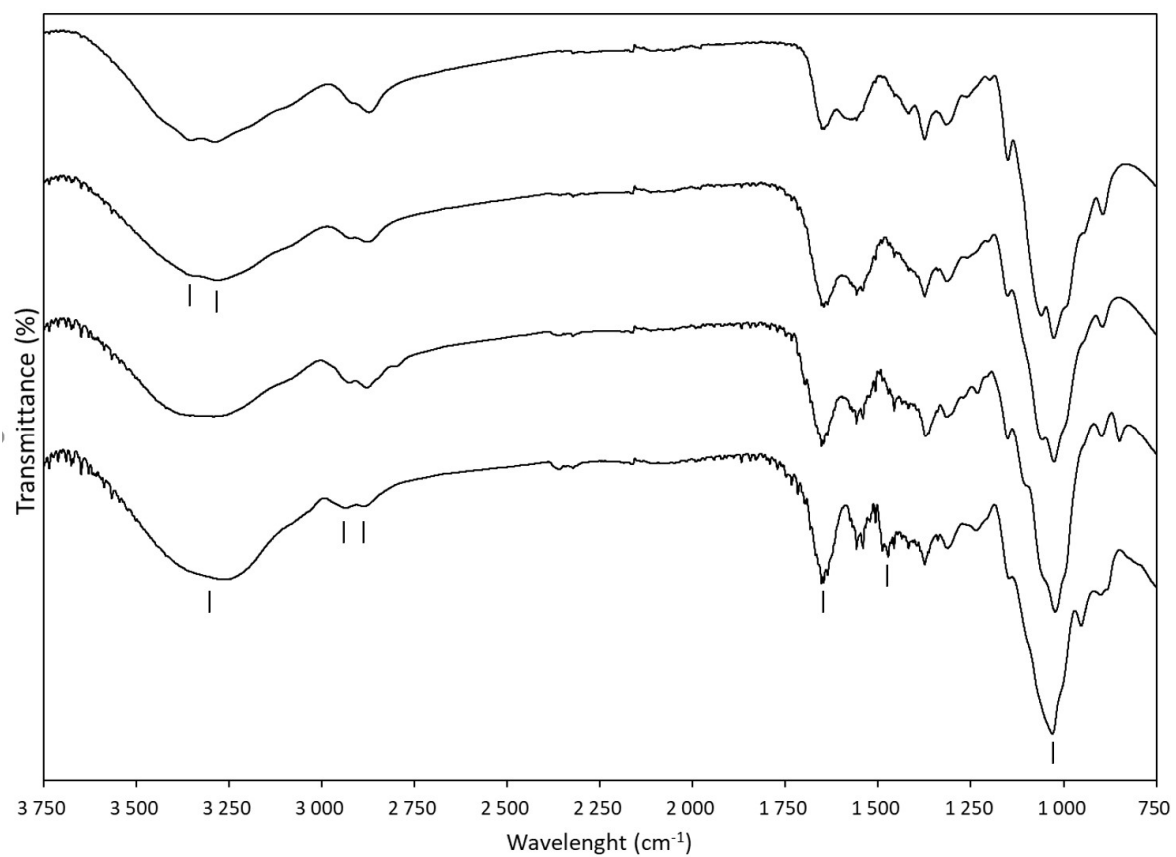


Fig. 19: IR spectra of chitosan derivatives a) raw chitosan; b) cross-linked chitosan; c) dimethylated chitosan material; d) trimethylated chitosan material

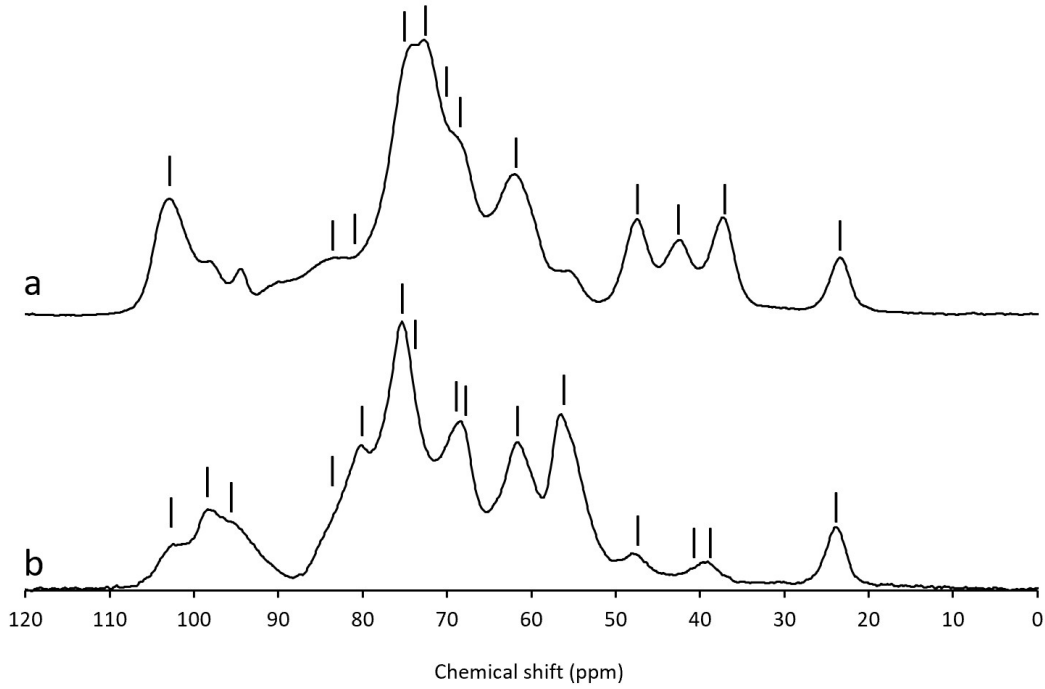


Fig. 20: Solid-state ^{13}C NMR spectra of chitosan derivatives a) dimethylated chitosan; b) trimethylated chitosan materials

3.2 Kinetics

Adsorption kinetics is studied to determine the rate of the sorption process. The transport of arsenate from the solution to the sorbent, the diffusion into the pores and the adsorption process on the surface of the adsorbent are factors that affect the arsenate sorption rate into the TMC material [28]. The kinetic curve was fitted with the pseudo-first order and the pseudo-second order models.

The pseudo-first order kinetic model is described by the following equation[2, 3, 9]:

$$q_t = q_e \cdot (1 - \exp^{-k_1 \cdot t}) \quad (69)$$

Where q_t is the amount of arsenic adsorbed by the TMC (mg g^{-1}) at time t (min), q_e is the capacity of the TMC when it reaches equilibrium (mg g^{-1}) and k_1 is the pseudo first-order rate constant (min^{-1}). A best fitting with the first-order kinetic model means that the process is mainly governed by physisorption [2, 3]. Also, according to this model, the adsorption rate is proportional to the difference between the concentration of arsenic adsorbed at time t and the amount of arsenic adsorbed at equilibrium [29]. This model suggests that adsorption is reversible [29].

The pseudo-second order kinetic model can be expressed by the following equation [2, 3, 9, 10, 11]:

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (70)$$

Where q_t is the amount of arsenic adsorbed by TMC (mg g^{-1}) at time t (min), q_e is the capacity of TMC (mg g^{-1}) when the equilibrium is reached and k_2 is the pseudo-second order rate constant ($\text{mg mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). A best fitting with the second order kinetic model means that the limiting step of the sorption process is governed by chemisorption. In this case, the adsorption capacity is proportional to the active site occupied by the sorbate [2, 3].

As shown in Fig. 21: Adsorption data obtained at 22°C pH 8 (round points) fitted with the kinetic models of pseudo-first order (solid line) and pseudo-second order (dashed line), the TMC material has a very fast adsorption process that reach equilibrium in less than 2 min. A fast sorption kinetics is interesting for the water treatment allowing a shorter contact time between the contaminated water and sorption material. The absence of the correlation coefficient for pseudo-first order and pseudo-second order models is due to that fitting was achieved from the non-linearized equations using a solver. Both kinetic models fit well with the experimental data (Fig. 21: Adsorption data obtained at 22°C pH 8 (round points) fitted

with the kinetic models of pseudo-first order (solid line) and pseudo-second order (dashed line)) and have similar q_e value (Table 5: Kinetic model fitting to remove arsenic in water).

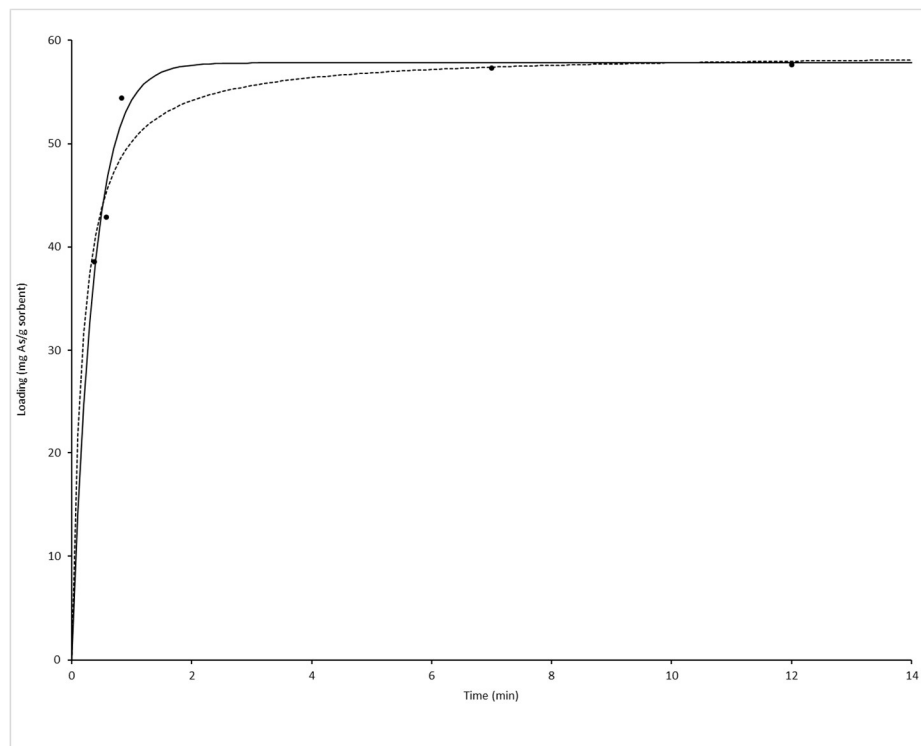


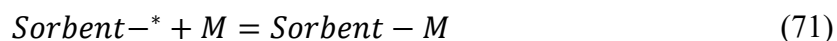
Fig. 21: Adsorption data obtained at 22°C pH 8 (round points) fitted with the kinetic models of pseudo-first order (solid line) and pseudo-second order (dashed line)

Table 5: Kinetic model fitting to remove arsenic in water

Kinetic model	Parameters
Pseudo-first order	$q_e = 57.83$ $k_1 = 2.773$
Pseudo-second order	$q_e = 58.82$ $k_2 = 0.099$

3.3 Isotherm results

The isotherm curves were fitted with the Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm models. Isotherm models are useful to determine the maximum capacity of a sorbent, to determine the equilibrium constant of the adsorption reaction and to characterize the interaction in the sorption process. The equilibrium involving the sorption process can be described by the following equation [2, 3]:



Where the sorption product is Sorbent-M (TMC-sorbate) and the reagents are Sorbent-* (TMC) and M (the sorbate). From the eq. (72), the equilibrium constant b (L mol^{-1}) can be defined classically from the ratio of the concentration of the products on the concentration of the reagents.

$$b = \frac{[\text{Sorbent} - M]}{[\text{Sorbent}^*] \cdot [M]} \quad (72)$$

Thus, eq. (72) can be adapted for the adsorption reaction by replacing [Sorbent-M] by q_e , [Sorbent-*] by $(q_{\max} - q_e)$ and [M] by C_e as shown in eq. (73):

$$b = \frac{q_e}{(q_{\max} - q_e) \cdot C_e} \quad (73)$$

Where q_e is the capacity of the sorbent at equilibrium (mg g^{-1}), q_{\max} is the maximum capacity of the sorbent (mg g^{-1}) and C_e is the concentration of arsenic solution at equilibrium (mg L^{-1}). By a simple mathematical conversion, eq. (73) becomes eq. (74) which represents the Langmuir's model [2, 3, 8, 9]. The Langmuir model presumes that the adsorption sites are energetically homogeneous and that the adsorption occurs as a monolayer [2, 3, 8].

$$q_e = \frac{b \cdot q_{max} \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (74)$$

The best fitting using the Langmuir model was obtained by reducing the sum of the squared errors between the non-linearized model. The experimental data are shown in Fig. 22: Isotherm curve (22°C pH 8) fitted with Langmuir model by curve fitting (solid line). Despite the correct fit of the Langmuir model the following models are more appropriate to describe the sorption process between arsenate and TMC material. The model parameters are presented in the Table 6: Isothermal model and their parameters at different temperatures. The q_{max} values obtained by the Langmuir model can be compared to those obtained in the literature. The equilibrium constant b tends to decrease with temperature which seems to cause the decrease of the q_{max} for the isotherm at 65 °C. The constant b is higher for the isotherm produced at pH 10, which is an indicator of the independence of the adsorbent to the pH of the media a small decrease of the q_{max} .

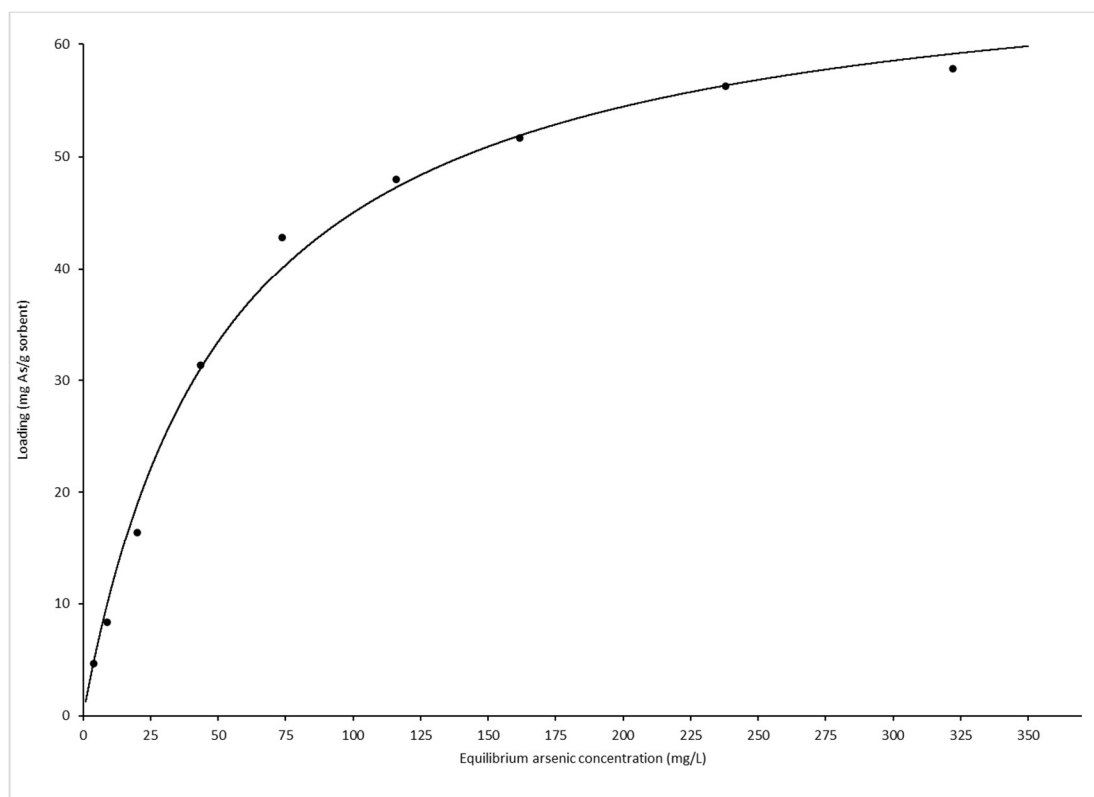


Fig. 22: Isotherm curve (22°C pH 8) fitted with Langmuir model by curve fitting (solid line)

Table 6: Isothermal model and their parameters at different temperatures

Isotherm model		22°C pH 8	45°C pH 8	65°C pH 8	22°C pH 10
langmuir	q_{\max}	68.88	84.54	58.85	63.75
	b	0.019	0.019	0.009	0.025
Freundlich (slope 1)	K	1.52	2.65	0.92	2.47
	n	0.796	0.693	0.757	0.672
	R^2	0.9985	0.9964	0.9853	0.9743
Freundlich (slope 2)	K	17.67	12.89	3.66	26.23
	n	0.209	0.304	0.431	0.131
	R^2	0.9841	0.9857	0.9895	0.9825
Dubinin-Radushkevich (slope 1)	q_{\max}	97.31	161.76	138.91	77.80
	β	-2.82E-09	-3.74E-09	-4.87E-09	-1.87E-09
	E	13.3	11.6	10.1	16.4
	R^2	0.9911	0.9815	0.9923	0.9778
Dubinin-Radushkevich (slope 2)	q_{\max}	379.12	393.75	249.56	369.46
	β	-7.62E-09	-6.09E-09	-6.19E-09	-7.33E-09
	E	8.1	9.1	9.0	8.3
	R^2	0.9939	0.9989	0.9732	0.9834

The Freundlich model is described by the respective non-linearized and linearized equations [2, 3, 8].

$$q_e = KC_e^n \quad (75)$$

$$\log q_e = n \cdot \log C_e + \log K \quad (76)$$

Where K is the adsorption coefficient that characterizes the strength of adsorption and n is related to the energetic heterogeneity of the adsorbent surface. The value of n determines the curvature of the isotherm and indicates if the isotherm is favorable or unfavorable [28]. The Freundlich model can be considered as a variant of the Langmuir model which has

different values of b to consider the types and energy of adsorption sites [2, 3, 8]. A best fitting with the Freundlich model means that the adsorbent surface is composed of multilayer and is heterogeneous [2, 3, 8]. Fitting the model to the experimental data using one set of parameters leads to a poor fitting as shown by the dotted curve in Fig. 23: Isotherm curve (22°C pH 8) fitted with Freundlich model by curve fitting (dotted line) and by linearized form with two slopes (solid line). Freundlich model is well adapted for the heterogeneous TMC sorbent material that is composed of 64% TMU and 13% DMU (two major types of sorption). Considering the two types of adsorption sites, two linearized equations of the Freundlich model were used to fit the experimental data. A good fitting composed of two distinct curves was determined each other possessing K and n parameters (Table 6: Isothermal model and their parameters at different temperatures). The curve that described the lower equilibrium arsenic concentrations represent the adsorption of arsenic from TMU of the TMC material and the second curve represent adsorption from the DMU. The use of the two slopes allows to obtain a R^2 value higher than 0.97 and represents more the composition of the studied sorbent material. The adsorption coefficients for slopes 1 and 2 decrease with the temperature of the medium which is unfavorable for the adsorption process. The increase of the adsorption coefficient for slopes 1 and 2 at pH 10 is an indicator of the independence of the adsorbent to the pH of the media. The values of n are independent of temperature and pH, which is logical since it depends mainly on TMC characteristics such as DQ and DD.

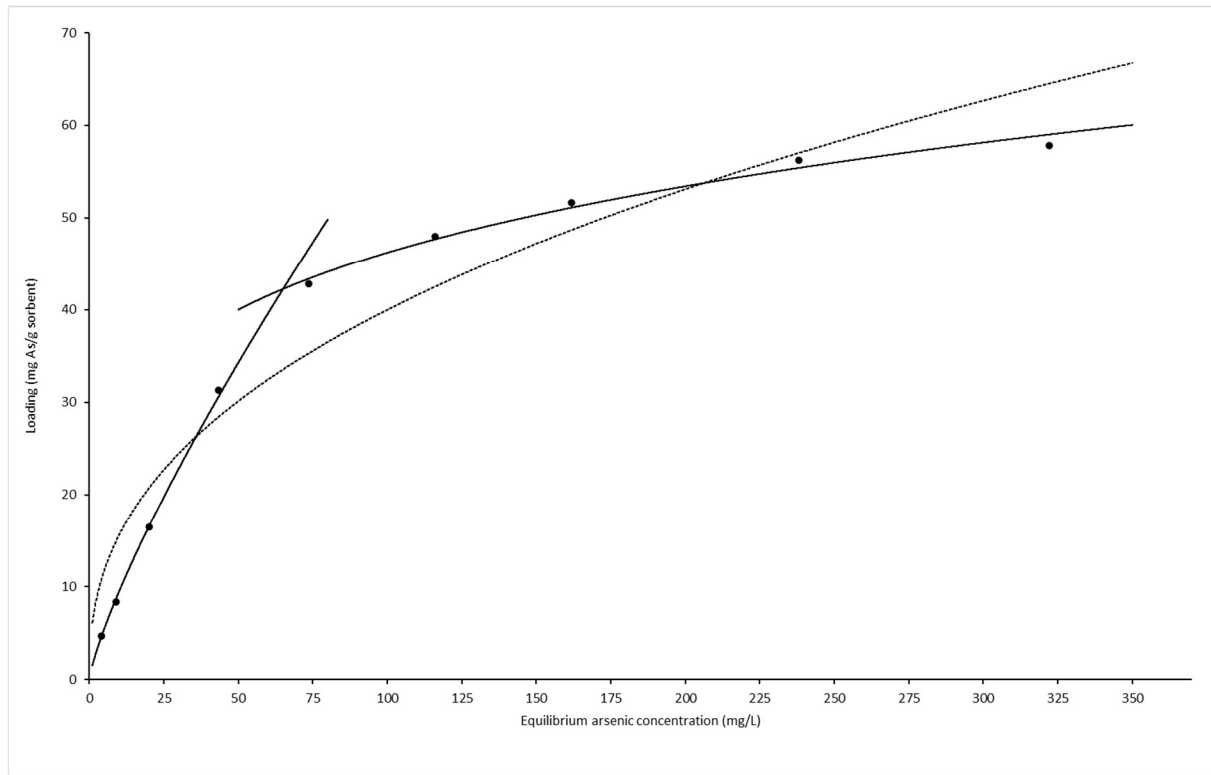


Fig. 23: Isotherm curve (22°C pH 8) fitted with Freundlich model by curve fitting (dotted line) and by linearized form with two slopes (solid line)

The D-R model is described by the following non-linearized and linearized equations [2, 3, 11]:

$$q_e = q_{max} \cdot e^{\beta \varepsilon^{n_d}} \quad (77)$$

$$\ln(q_e) = \ln(q_{max}) - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (78)$$

Where β is the affinity coefficient which is related to the free energy of adsorption, the exponent n_d is fixed at 2 in this model and ε is the adsorption potential which can be determined with the eq. (79) [2, 3]. The D-R model is inspired by the theory of volume filling of the micropores of the adsorbent [2, 3].

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (79)$$

Where R is the perfect gas constant (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), T is the temperature of the adsorption medium (K) and C_e is the concentration of the arsenic solution at equilibrium and must be in molarity for this model [2, 3, 11]. q_{max} and q_e were expressed in mg g⁻¹. With the coefficient β, the free energy of adsorption (J mol⁻¹) can be determined with the following equation and allows to identify the nature of the sorption [2, 3, 11].

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2 \cdot \beta}} \quad (80)$$

A free energy below 8 kJ mol⁻¹ means that the process is a physisorption, an energy between 8 and 16 kJ mol⁻¹ means that the process is ion exchange and an energy above 20 kJ mol⁻¹ means that the process is a chemisorption [2, 3, 12]. The Freundlich and the D-R models using two equations fitted in a better way (Fig. 24: Isotherm curve (22°C pH 8) fitted with Dubinin-Radushkevich model by linearized form with one slope (dotted line) and by linearized form with two slopes (solid line)) with R² values greater than 0.97. The free energy results for isotherms at pH 8 presented in Table 6: Isothermal model and their parameters at different temperatures show that the first curve comes from an ion exchange process (~12 kJ mol⁻¹) coming from interaction with the TMU, whereas the second curve comes from a weaker interaction (~9 kJ mol⁻¹) produced, among others, with the DMU. According to the two slopes, the free energy of adsorption is slightly increased when the pH goes from 8 to 10. This increase of free energy is due to the increase of the anionic character of arsenate in basic medium which facilitates its adsorption by the positive charges present on the ammonium of TMC. The q_{max} of slopes 1 and 2, for the D-R model, tends to decrease with temperature. The q_{max} is reduced slightly when the pH increases from 8 to 10.

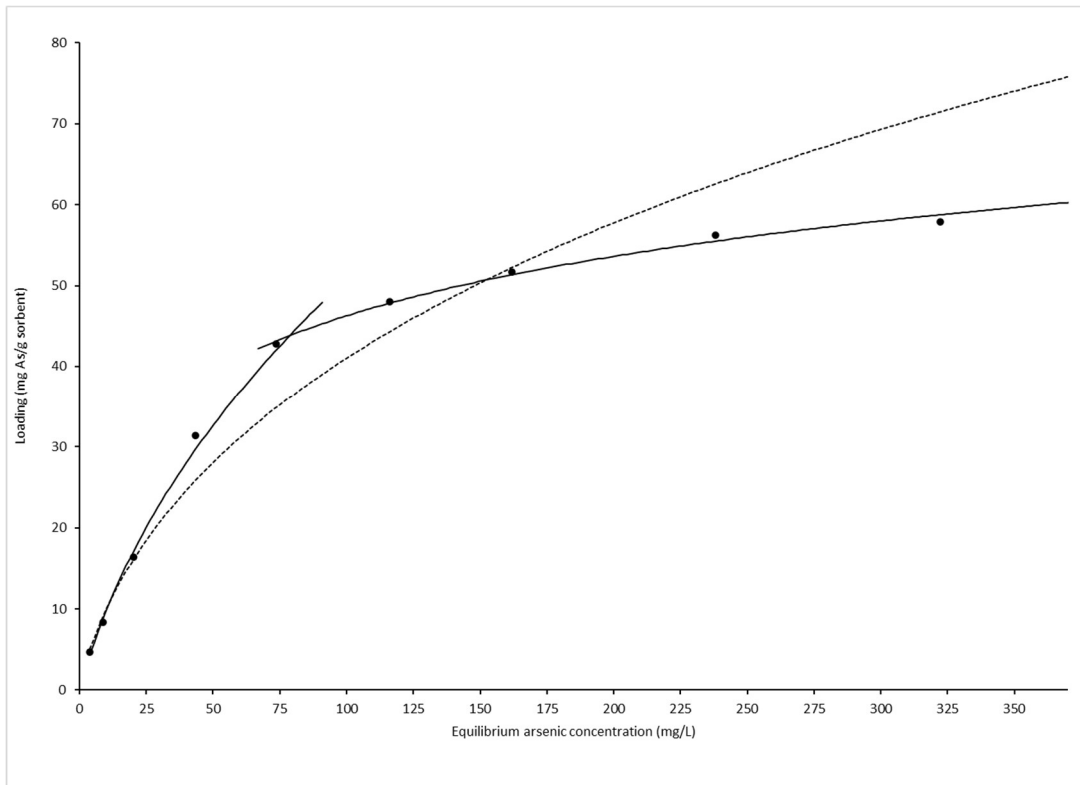


Fig. 24: Isotherm curve (22°C pH 8) fitted with Dubinin-Radushkevich model by linearized form with one slope (dotted line) and by linearized form with two slopes (solid line)

3.4 Proportion of the two sites according to the Freundlich isotherm

The proportion between the maximum capacity of the TMU (q_{TMU}) adsorption process (first curve in the Freundlich or D-R model) and the maximum capacity determined by Langmuir model could be used to estimate the DQ of the TMC adsorbent. It is also important that the two slopes formed correlate as many experimental points as possible to converge towards the intercept.

$$DQ = \left(\frac{q_{TMU}}{q_{max}} \right) \times 100 \quad (81)$$

3.5 Effect of pH on the adsorption capacity

An additional isotherm experiment was realized to determine the effect of pH on the adsorption capacity of the TMC sorbent material. As shown by the two isotherms at 22°C (Table 6: Isothermal model and their parameters at different temperatures), a reduction of 7.44% in adsorption capacity can be observed if the pH is increased from 8 to 10. This slight capacity decreasing is explained partly by the effect of pH on the speciation of arsenate. The equilibriums of arsenate species are affected by the pH of the solution, where the main species are H_2AsO_4^- (pH 2 to 7), HAsO_4^{2-} (pH 7 to 11) and AsO_4^{3-} (pH > 11) [13, 14, 15, 16]. The deprotonation of DMU could also explained this decreasing. Thus, the capacity of DMU is pH dependent, while the capacity of TMU is pH independent, because the TMU remains cationic even in basic media. The decrease of the adsorption capacity can also be explained by the increase in the concentration of hydroxide ions which compete with arsenate ions [14, 17].

3.6 Thermodynamic

The isotherms carried out at our experimental temperatures at pH 8 allow the determination of the thermodynamic parameters. From the van't Hoff equation (eq. (82)), a graph correlating $\ln(b)$ as a function of $1/T$ can be obtained [31].

$$\ln(b) = -\frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (82)$$

Where b is the equilibrium constant found from the Langmuir model, R is the perfect gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T is the temperature in Kelvin, ΔH is the variation of enthalpy (kJ mol^{-1}) and ΔS is the variation of entropy ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [31]. Table 7: Thermodynamic parameters obtained from adsorption experiments at three temperatures

shows that the adsorption process is exothermic ($\Delta H = -12.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) and is accompanied by a negligible increase of the entropy ($\Delta S = 0.0179 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). The spontaneity of the reaction can be determined by calculating the variation of Gibbs free energy (ΔG) using the following equations [2, 3]:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (83)$$

$$\Delta G = -RT \ln(K) \quad (84)$$

The adsorption reaction of the TMC material is spontaneous due to the negative Gibbs free energy variations shown in Table 7.

Table 7: Thermodynamic parameters obtained from adsorption experiments at three temperatures

Température (°C)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
22	-18.07	-12.8	0.0179
45	-18.48		
65	-18.84		

3.7 Comparison with the literature

Table 8 compares the TMC material with some adsorbents using chitosan or other polysaccharides to remove As(V) in contaminated water. The main advantage of the TMC is that it reaches equilibrium in less than 2 min and has a q_{\max} of 68.9 mg g^{-1} . This is far superior to all the adsorbents shown in Table 8. The rapid adsorption of the TMC material would facilitate the scale-up of a water treatment system with a shorter residence time. Most of the adsorbents shown in Table 8 are most effective at acidic pH and their adsorption performance is pH dependent, such as the cross-linked chitosan synthesized in one of our previous studies [29]. The loss of the adsorption capacity in basic medium of cross-linked chitosan comes

from the deprotonation of primary amines. The efficacy over a wide pH range of the TMC material is a major advantage allowing the treatment of large variety of contaminated water.

Table 8: Comparison of different adsorbents with support of TMC for the removal of As(V)

Adsorbent	Time to reach equilibrium	q_{\max} (mg As g ⁻¹)	Studied pH	Ref
Chitosan zerovalent Iron Nanoparticle	3h	119	2 to 9	[70]
Cellulose nanofibrils functionalized by trimethylammonium chloride (CNF)	2h	25.5	4 to 8	[71]
Chitosan-entrapped zirconium (Chi-Zr)	1h30	190	5	[72]
MCS/ZnO@Alg	1h30	63.7	6	[73]
Magnetic iron nanoparticles modified microfibrillated cellulose	1h15	184	2	[74]
Cell _{MW} -HPEI fibers	1h10	99.4	4	[75]
Cellulose-based anion exchanger (Cell-AE) with tertiary amine functionality	1h	200	6	[76]
Magnetic nanoparticles impregnated chitosan beads	1h	35.7	6 to 7	[77]
Magnetic chitosan nanoparticle (MCNP)	15 min	65.5	6.8	[78]
Cross-linked Chitosan	less than 10 min	42.0	8	[29]
TMC material	less than 2 min	68.9	8 and 10	This study

4. Conclusion

The synthesized trimethylated chitosan material was effective for arsenate sorption in water. The kinetic curve was fitted with the pseudo-first and pseudo-second order models. The sorption of the arsenic by the TMC material was very rapid (in less than 2 min), which is a major advantage with a maximum Langmuir adsorption capacity of 68.9 mg g⁻¹. The TMC material from the D-R models possessed two types of anion exchange site with different adsorption energies where the proportion depends of the degree of quaternization of the dimethylated chitosan material. The TMC material is efficient over a wide pH range and could be considered as pH independent that is an important feature due to the variability of natural contaminated water.

Clean drinking water is an essential and precious resource. Natural water from aquifers can be contaminated with significant concentration of arsenic and is often used as drinking water. TMC material is bio-based and an efficient sorbent for the removal of As(V) in water at several pH. The applicability of the sorbent will be studied in a fixed bed column where a breakthrough curve will be used to predict the behaviour at larger scale. The use of TMC material is not limited to the removal of arsenic, it could also allow the adsorption of other anionic species such as molybdate based on results of chitosan material published in our previous work [31].

CHAPITRE 4

CONCLUSION GÉNÉRALE

La contamination de l'eau par l'arsenic représente un danger à l'échelle mondiale pour la santé publique et l'environnement. L'assainissement de l'eau peut être effectué en utilisant des adsorbants capables de capter les contaminants à leur surface. Ce projet de recherche vise à améliorer la qualité de l'eau ainsi qu'à approfondir les connaissances scientifiques sur le chitosane dérivé de la chitine, qui est le deuxième polymère naturel le plus abondant sur Terre.

Ce projet de recherche a permis le développement d'une méthode de quantification du degré de quaternisation en RMN ^{13}C à l'état solide afin de pallier au problème d'insolubilité des dérivés de chitosane pour leur caractérisation. Ce projet a aussi permis le développement d'un adsorbant de chitosane modifié (TMC) ayant la capacité d'adsorber l'arsenic dans l'eau indépendamment du pH. L'aboutissement de ce travail a été possible par la validation des trois objectifs spécifiques ayant été établis au départ : soit par le développement d'une méthode de quantification du degré de quaternisation en RMN ^{13}C à l'état solide qui s'avère particulièrement utile pour les dérivés de chitosane insoluble, par la synthèse d'un adsorbant de N,N,N-triméthylchitosane ayant la capacité de capter et d'éliminer l'arsenic dans l'eau indépendamment du pH et par l'étude de la cinétique, de l'isotherme et de la thermodynamique d'adsorption afin de caractériser l'adsorbant de TMC et les interactions qui interviennent lors de l'adsorption.

Dans le premier article, la méthode «SDQ_a versus unité» s'est avérée davantage optimale pour la quantification du DQ étant donné sa linéarité supérieure ($R^2=0,9972$). La méthode «SDD_a versus unité» est, quant à elle, la plus performante pour la quantification du

DD ($R^2=0,9909$). La méthode «SDA_a versus unité», malgré sa bonne linéarité ($R^2=0,9873$), n'a permis que de semi-quantifier le DA dû au domaine restreint utilisé lors de l'établissement de cette méthode. Dans le second article, le degré de quaternisation de l'adsorbant de TMC (DQ = 64 %) a été quantifié en appliquant la méthode «SDQ_a versus unité» développée dans l'article précédent. Les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre ont été ajustés aux courbes cinétiques expérimentales. Le support de TMC, ayant une cinétique d'adsorption très rapide, atteint l'équilibre en moins de 2 minutes. Selon le modèle d'isotherme de Langmuir, l'adsorbant de TMC possède une capacité maximale d'adsorption en arsenic s'élevant à 68,9 mg g⁻¹. Le modèle de D-R a permis d'identifier deux phénomènes d'échange ionique différents lors du processus d'adsorption de l'arséniate par le support de TMC. Le premier échange ionique, possédant une énergie d'adsorption d'environ 9 kJ mol⁻¹, est lié aux interactions avec les DMU et le second, possédant une énergie d'adsorption d'environ 12 kJ mol⁻¹, est lié aux l'interactions avec les TMU. L'étude de la thermodynamique a permis d'établir que l'adsorption de l'arsenic par le TMC est exothermique ($\Delta H = -12.8$ kJ mol⁻¹) et que la réaction est spontanée ($\Delta G = -18$ kJ mol⁻¹). L'adsorbant de TMC conserve sa capacité d'adsorption sur une large gamme de pH dû aux charges cationiques permanentes présentes sur ces ammoniums quaternaires. La légère diminution de capacité d'adsorption lors de l'accroissement du pH peut être expliquée par la spéciation de l'arséniate en fonction du pH ainsi que par la déprotonation des DMU.

La formation de matériaux à partir de chitosane représente une voie intéressante pour la valorisation des résidus produits par les industries de la pêche à travers le monde. La biomasse est donc peu dispendieuse et disponible en grande quantité. Plusieurs principes de la chimie verte sont respectés durant le processus de synthèse du support de TMC ce qui permet d'être davantage écologique. La facilité d'utilisation ainsi que l'efficacité de l'adsorbant de TMC pourraient constituer une alternative intéressante permettant l'assainissement de l'eau pour les pays en voie de développement. L'avenir du support de TMC pour la captation de l'arsenic dans l'eau semble être prometteuse malgré qu'il reste

encore du travail à effectuer afin qu'il puisse être appliqué à plus grande échelle. Ces recherches ont été effectuées dans l'objectif de contribuer à l'amélioration de la qualité de vie de près de 220 millions de personnes distribuées dans 70 pays à travers le monde, qui subissent les effets néfastes de l'eau contaminée à l'arsenic. L'eau est une ressource essentielle à la vie, il est donc important de la protéger et de la rendre accessible au plus grand nombre de personnes.

Dans les travaux futurs sur l'adsorbant de TMC, il serait intéressant d'effectuer une étude sur la dynamique par l'établissement de courbes de percées expérimentales qui permettront de vérifier l'applicabilité de l'adsorbant dans une colonne à lit fixe et de prédire l'utilisation du support de TMC à plus grande échelle. Différents modèles pourront être appliqués aux courbes de percées tels que le modèle de Bohart-Adams, de Thomas et de Yoon-Nelson. Des expériences d'adsorption et de désorption devront être effectuées afin d'évaluer la capacité de régénération des colonnes. La désorption de l'arséniate par une solution de chlorure de sodium sera investiguée. De plus, l'efficacité de l'adsorbant à de faibles concentrations d'arsenic devra être déterminé. L'application de l'adsorbant dans des conditions réelles comme le traitement d'eau naturelle ou industrielle pourrait être fait afin d'évaluer l'effet d'ions compétitifs sur l'efficacité et la sélectivité de l'adsorbant de TMC. Le nombre de cycles de régénération maximum pour une colonne de TMC pourra être déterminé. Le développement d'un système d'assainissement d'eau utilisant plusieurs colonnes pouvant se relayer pourrait également être envisagé.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. World Health Organization. Guidelines for Drinking-water Quality [Internet]. Fourth edi. 2011. Disponible sur: <http://www.who.int>
2. Organisation mondiale de la santé. Arsenic [Internet]. 2018. Disponible sur: <https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>
3. INSPQ. Arsenic inorganique [Internet]. 2016. Disponible sur: <https://www.inspq.qc.ca/es/node/1857>
4. Meliker J, Nriagu J. Arsenic. Elsevier. 2008; 233–8.
5. Organisation mondiale de la santé. Les maladies liées à l'eau [Internet]. 2018. Disponible sur: https://www.who.int/water_sanitation_health/diseases/arsenicosis/fr/
6. Organisation mondiale de la santé. Eau et santé [Internet]. 2014. Disponible sur: <https://www.who.int/globalchange/ecosystems/water/fr/>
7. Gouvernement du Canada. Eau [Internet]. 2017. Disponible sur: <https://www.rncan.gc.ca/eau/16889>
8. Organisation mondiale de la santé. 1 personne sur 3 dans le monde n'a pas accès à de l'eau salubre – UNICEF, OMS [Internet]. 2019. Disponible sur: <https://www.who.int/fr/news/item/18-06-2019-1-in-3-people-globally-do-not-have-access-to-safe-drinking-water---unicef-who>
9. UNESCO, ONU-Eau. Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2020 : L'eau et les changements climatiques. Septième. UNESCO, editor. Paris; 2020.
10. Organisation mondiale de la santé. Eau [Internet]. 2019. Disponible sur: <https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>
11. United Nations. World Population Prospects - Population Division [Internet]. 2020. Disponible sur: <https://population.un.org/wpp/Download/Standard/Population/>
12. Eau Secours! La crise mondiale de l'eau c'est quoi ? [Internet]. 2019. Disponible sur:

<https://eausecours.org/la-crise-mondiale-de-leau-cest-quoi/>

13. Nations Unies. L'eau [Internet]. 2017. Disponible sur: <https://www.un.org/fr/sections/issues-depth/water/index.html>
14. Gouvernement du Québec. Le Réseau de surveillance volontaire des lacs - Les méthodes [Internet]. 2021. Disponible sur: <http://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/rsvl/methodes.htm#quest>
15. Sarkar A, Paul B. The global menace of arsenic and its conventional remediation-A critical review. *Chemosphere*. 2016; 158:37–49.
16. UNICEF. MITIGATING ARSENIC IN DRINKING WATER [Internet]. 2018. Disponible sur: www.gapmaps.net
17. WHO, UNICEF. ARSENIC PRIMER Guidance on the Investigation & Mitigation of Arsenic Contamination [Internet]. New York; 2018. Disponible sur: <http://www.unicef.org/wes>
18. Raessler M. The Arsenic Contamination of Drinking and Groundwaters in Bangladesh: Featuring Biogeochemical Aspects and Implications on Public Health. Vol. 75, Archives of Environmental Contamination and Toxicology. Jena: Springer New York LLC; 2018.
19. The American Cancer Society. Arsenic and Cancer Risk. 2020.
20. Shahid M, Khan Niazi N, Dumat C, Naidu R, Khalid S, Rahman MM, et al. A meta-analysis of the distribution, sources and health risks of arsenic-contaminated groundwater in Pakistan *. *Environ Pollut*. 2018; 242(A):307–19.
21. ATSDR. TOXICOLOGICAL PROFILE FOR ARSENIC. Atlanta; 2007.
22. Barral-Fraga L, Barral MT, MacNeill KL, Martiñá-Prieto D, Morin S, Rodríguez-Castro MC, et al. Biotic and abiotic factors influencing arsenic biogeochemistry and toxicity in fluvial ecosystems: A review. Vol. 17, *International Journal of Environmental Research and Public Health*. MDPI AG; 2020. p. 2331.
23. Sodhi KK, Kumar M, Kumar Agrawal P, Singh K. Perspectives on arsenic toxicity, carcinogenicity and its systemic remediation strategies. *Environ Technol Innov*. 2019; 16:100462.
24. Podgorski J, Berg M. Global threat of arsenic in groundwater. *Science* (80-). 2020

- May 22; 368(6493):845–50.
25. Ghosh S, Debsarkar A, Dutta A. Technology alternatives for decontamination of arsenic-rich groundwater-A critical review. *Environ Technol Innov.* 2019; 13:277–303.
 26. Nicomel NR, Leus K, Folens K, Van Der Voort P, Laing G Du, Naidu R, et al. Technologies for Arsenic Removal from Water: Current Status and Future Perspectives. *Environ Res Public Heal.* 2015; 13:62.
 27. Sarkar A, Paul B. The global menace of arsenic and its conventional remediation-A critical review. *Chemosphere.* 2016; 158:37–49.
 28. Worch E. Adsorption Technology in Water Treatment. DE GRUYTER, editor. Dresden; 2012.
 29. Brion-Roby R, Gagnon J, Deschênes J-S, Chabot B. Development and treatment procedure of arsenic-contaminated water using a new and green chitosan sorbent: Kinetic, isotherm, thermodynamic and dynamic studies. *Pure Appl Chem.* 2018; 90(1):63–77.
 30. Tsamo C, Paltahe A, Fotio D, Vincent TA, Sales WF. Thermodynamic Evaluation of Co(II) Removal from Aqueous Solution Using Dead Neem Leaves. *Int J Chem Eng.* 2019; 2019:14.
 31. Brion-Roby R, Gagnon J, Nosrati S, Deschênes JS, Chabot B. Adsorption and desorption of molybdenum(VI) in contaminated water using a chitosan sorbent. *J Water Process Eng.* 2018; 23:13–9.
 32. Alka S, Shahir S, Ibrahim N, Ndejiko MJ, Vo DVN, Manan FA. Arsenic removal technologies and future trends: A mini review. *J Clean Prod.* 2021; 278.
 33. Bashir A, Malik LA, Ahad S, Manzoor T, Bhat MA, Dar GN, et al. Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods. *Environ Chem Lett.* 2019; 17:729–54.
 34. Pratush A, Kumar A, Hu Z. Adverse effect of heavy metals (As, Pb, Hg, and Cr) on health and their bioremediation strategies: a review. *Int Microbiol.* 2018; 21:97–106.
 35. Maschmeyer T, Luque R, Selva M. Upgrading of marine (fish and crustaceans) biowaste for high added-value molecules and bio(nano)-materials. *Chem Soc Rev.* 2020; 49:4527.

36. Uranga J, Etxabide A, Cabezudo S, De La Caba K, Guerrero P. Valorization of marine-derived biowaste to develop chitin/fish gelatin products as bioactive carriers and moisture scavengers. *Sci Total Environ.* 2020; 706:135747.
37. Ferraro V, Cruz IB, Ferreira Jorge R, Malcata FX, Pintado ME, Castro PML. Valorisation of natural extracts from marine source focused on marine by-products: A review. *Food Res Int J.* 2010; 43:2221–33.
38. Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture. La situation mondiale des pêches et de l'aquaculture. 2018.
39. Penn JW, Caputi N, De Lestang S, Johnston D, Kangas M, Bopp J. Crustacean fisheries. *Encyclopedia of Ocean Sciences.* Elsevier Inc.; 2019. 324–337 p.
40. Zou Y, Robbens J, Heyndrickx M, Raes K. Bioprocessing of marine crustacean side-streams into bioactives : a review. *J Chem Technol Biotechnol.* 2021; 96.
41. Peter S, Lyczko N, Deepu Gopakumar , Maria HJ, Nzihou A, Thomas S. Chitin and Chitosan Based Composites for Energy and Environmental Applications: A Review. *Waste and Biomass Valorization.* 2020; 12:4777–804.
42. Suryawanshi N, Eswari JS. Shrimp shell waste as a potential raw material for biorefinery—a revisit. *Biomass Convers Biorefinery.* 2021;
43. Lopes C, Antelo LT, Franco-Uría A, Alonso AA, P Erez-Martín R. Chitin production from crustacean biomass: Sustainability assessment of chemical and enzymatic processes. *J Clean Prod.* 2018; 172:4140–51.
44. Vaz JM, Michel EC, Chevallier P, Beppu MM, Mantovani D. Covalent grafting of chitosan on plasma-treated polytetrafluoroethylene surfaces for biomedical applications. *J Biomater Tissue Eng.* 2014; 4(11):915–24.
45. Pal P, Pal A, Nakashima K, Kumar Yadav B. Applications of chitosan in environmental remediation: A review. *Chemosphere.* 2020; 266:128934.
46. Kou S (Gabriel), Peters LM, Mucalo MR. Chitosan: A review of sources and preparation methods. *Int J Biol Macromol.* 2021; 169:85–94.
47. Saheed IO, Oh W Da, Suah FBM. Chitosan modifications for adsorption of pollutants – A review. *J Hazard Mater.* 2021; 408:124889.
48. Sheth Y, Dharaskar S, Khalid M, Sonawane S. An environment friendly approach for

- heavy metal removal from industrial wastewater using chitosan based biosorbent: A review. *Sustain Energy Technol Assessments*. 2021; 43:100951.
49. Murata M. Browning and pigmentation in food through the Maillard reaction. *Glycoconj J*. 2020 Sep 10; 38:283–92.
 50. Freitas ED, Moura CF, Kerwald J, Beppu MM. An overview of current knowledge on the properties, synthesis and applications of quaternary chitosan derivatives. *Polymers*. 2020; 12(12):2878.
 51. de Britto D, Forato LA, Assis OBG. Determination of the average degree of quaternization of N,N,N-trimethylchitosan by solid state ¹³C NMR. *Carbohydr Polym*. 2008; 74(1):86–91.
 52. Wu M, Long Z, Xiao H, Dong C. Recent research progress on preparation and application of N, N, N-trimethyl chitosan. *Carbohydr Res*. 2016; 434(1800):27–32.
 53. Soubaneh YD, Ouellet S, Dion C, Gagnon J. Formation of highly quaternized N,N,N-trimethylchitosan: a chemoselective methodology in aqueous media. *Pure Appl Chem*. 2019 Mar 26; 91(3):489–96.
 54. Tang S, Bourne R, Smith R, Poliakoff M. The 24 Principles of Green Engineering and Green Chemistry: “IMPROVEMENTS PRODUCTIVELY.” *Green Chem*. 2008 Mar 1; 10(3):268–26.
 55. Curti E, Campana-Filho SP. Viscosity behavior of chitosan and N,N,N-trimethylchitosan chloride salts in acid-free aqueous solution. *J Macromol Sci - Pure Appl Chem*. 2006; 43(3):555–72.
 56. Senra T Da, Santos DM, Desbrières J, Campana-Filho SP. Extensive N-methylation of chitosan: Evaluating the effects of the reaction conditions by using response surface methodology. *Polym Int*. 2015; 64(11):1617–26.
 57. Verheul RJ, Amidi M, van der Wal S, van Riet E, Jiskoot W, Hennink WE. Synthesis, characterization and in vitro biological properties of O-methyl free N,N,N-trimethylated chitosan. *Biomaterials*. 2008; 29(27):3642–9.
 58. Mourya VK, Inamdar NN. Trimethyl chitosan and its applications in drug delivery. *J Mater Sci Mater Med*. 2009; 20(5):1057–79.
 59. Karavasili C, Katsamenis OL, Bouropoulos N, Nazar H, Thurner PJ, Van Der Merwe SM, et al. Preparation and Characterization of Bioadhesive Microparticles Comprised

- of Low Degree of Quaternization Trimethylated Chitosan for Nasal Administration: Effect of Concentration and Molecular Weight. *Langmuir*. 2014; 30:12337–44.
60. Snyman D, Govender T, Kotzé AF. Low molecular weight quaternised chitosan (I): Synthesis and characterisation. *Pharmazie*. 2003; 58(10):705–8.
 61. Curti E, De Britto D, Campana-Filho SP. Methylation of Chitosan with Iodomethane: Effect of Reaction Conditions on Chemoselectivity and Degree of Substitution. *Macromol Biosci*. 2003; 3(10):571–6.
 62. Han C, Yang T, Liu H, Yang L, Luo Y. Characterizations and mechanisms for synthesis of chitosan-coated Na-X zeolite from fly ash and As(V) adsorption study. *Environ Sci Pollut Res*. 2019; 26(10):10106–16.
 63. Adamczuk A, Kołodyńska D. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on removal of chromium, copper, zinc and arsenic from aqueous solutions onto fly ash coated by chitosan. *Chem Eng J*. 2015; 274:200–12.
 64. Amer MW, Ahmad RA, Awwad AM. Biosorption of Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Pb(II) ions from aqueous solution by *Sophora japonica* pods powder. *Int J Ind Chem*. 2015; 6(1):67–75.
 65. Bushra R, Shahadat M. *Nanomaterials in Chromatography*. Advanced E. Mustansar Hussain C, Kharisov B, editors. Royal Society of Chemistry; 2018. 89–115 p.
 66. Islam A, Kumar S, Zaidi N, Ahmad H. SPE coupled to AAS trace determination of Cd(II) and Zn(II) in food samples using amine functionalized GMA-MMA-EGDMA terpolymer: Isotherm and kinetic studies. *Food Chem*. 2016; 213:775–83.
 67. Wan Ngah W, Fatinathan S. Chitosan flakes and chitosan-GLA beads for adsorption of p-nitrophenol in aqueous solution. *Physicochem Eng Asp*. 2006; 277:214–22.
 68. Brunner E, Ehrlich H, Schupp P, Hedrich R, Hunoldt S, Kammer M, et al. Chitin-based scaffolds are an integral part of the skeleton of the marine demosponge *Ianthella basta*. *J Struct Biol*. 2009; 168(3):539–47.
 69. Brammer H, Ravenscroft P. Arsenic in groundwater: A threat to sustainable agriculture in South and South-east Asia. *Environ Int*. 2009; 35(3):647–54.
 70. Gupta A, Yunus M, Sankararamakrishnan N. Zerovalent iron encapsulated chitosan nanospheres - A novel adsorbent for the removal of total inorganic Arsenic from aqueous systems. *Chemosphere*. 2012 Jan; 86(2):150–5.

71. Najib N, Christodoulatos C. Removal of arsenic using functionalized cellulose nanofibrils from aqueous solutions. *J Hazard Mater.* 2019 Apr 5; 367:256–66.
72. He C, Hu Y, Lou S, Liu X, Zhang W, Zhang L. Synthesis of segregative, reusable, and high-efficiency spherical chitosan/zirconium macro-biocomposite for removal of aqueous As(V). *Sep Sci Technol.* 2020 Jan 2; 55(1):1–12.
73. Wang S, Lu Y, Ouyang X, Liang XX, Yu D, Yang L-Y, et al. Fabrication of chitosan-based MCS/ZnO@Alg gel microspheres for efficient adsorption of As(V). *Int J Biol Macromol.* 2019; 139:886–95.
74. Hokkanen S, Repo E, Lou S, Sillanpää M. Removal of arsenic(V) by magnetic nanoparticle activated microfibrillated cellulose. *Chem Eng J.* 2015 Jan 5; 260:886–94.
75. Deng S, Zhang G, Chen S, Xue Y, Du Z, Wang P. Rapid and effective preparation of a HPEI modified biosorbent based on cellulose fiber with a microwave irradiation method for enhanced arsenic removal in water. *J Mater Chem A.* 2016; 4(41):15851–60.
76. Anirudhan TS, Jalajamony S. Cellulose-based anion exchanger with tertiary amine functionality for the extraction of arsenic(V) from aqueous media. *J Environ Manage.* 2010 Nov; 91(11):2201–7.
77. Wang J, Xu W, Chen L, Huang X, Liu J. Preparation and evaluation of magnetic nanoparticles impregnated chitosan beads for arsenic removal from water. *Chem Eng J.* 2014 Sep 1; 251:25–34.
78. Liu C, Wang B, Deng Y, Cui B, Wang J, Chen W, et al. Performance of a new magnetic chitosan nanoparticle to remove arsenic and its separation from water. *J Nanomater.* 2015; 2015.
79. Brion-Roby R, Gagnon J, Deschênes JS, Chabot B. Investigation of fixed bed adsorption column operation parameters using a chitosan material for treatment of arsenate contaminated water. *J Environ Chem Eng.* 2018; 6(1):505–11.
80. Denis J-P, Gagnon J. Determination of the degree of quaternization of TMC by solid-state ¹³C NMR spectroscopy. 2021;
81. Tan P, Zheng Y, Hu Y. Efficient removal of arsenate from water by lanthanum immobilized electrospun chitosan nanofiber. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2020 Feb 20; 589:124417.

82. Ociński D, Mazur P. Highly efficient arsenic sorbent based on residual from water deironing – Sorption mechanisms and column studies. *J Hazard Mater.* 2020 Jan 15; 382:121062.
83. Dehghani MH, Zarei A, Mesdaghinia A, Nabizadeh R, Alimohammadi M, Afsharnia M. Response surface modeling, isotherm, thermodynamic and optimization study of arsenic (V) removal from aqueous solutions using modified bentonite-chitosan (MBC). *Korean J Chem Eng.* 2017; 34(3):757–67.
84. K V, Tiwari A, Chaudhari C V. Mitigation of toxic arsenic (V) from aqueous solution in fixed-bed column using functionally modified bio-polymer. *Inorg Nano-Metal Chem.* 2020 Sep 8; 1–12.

