POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Évaluation de la stabilité chimique des polymères superabsorbants et leur potentiel de séquestration en métaux dans les eaux des pulpes de résidus

NOR EL HODA ADDI

Département des génies civil, géologique et des mines

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie Minéral

Juin 2020

© Nor el hoda Addi, 2020.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Ce mémoire intitulé:

Évaluation de la stabilité chimique des polymères superabsorbants et leur potentiel de séquestration en métaux dans les eaux des pulpes de résidus

présenté par : **Nor el hoda ADDI**

Pour un mémoire en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Carlos OVALLE, président

Abdelkabir MAQSOUD, membre et directeur de recherche

Tikou BELEM, membre et codirecteur de recherche

Mamert MBONIMPA, membre et codirecteur de recherche

Patrice RIVARD, membre

DÉDICACE

À mes chers parents

À toute ma famille

REMERCIEMENTS

Louange et remerciement à ALLAH le tout puissant.

J'aimerais remercier tout d'abord celles et ceux qui m'ont encouragé à aller au bout de mes ambitions et à sortir de ma zone de confort en entreprenant une maîtrise de recherche en génie minéral. De plus, je voudrais souligner le soutien de mes parents dans tous les projets que j'entreprends.

Un très grand merci à M. Abdelkabir MAQSOUD, mon directeur de recherche, qui m'a donné ma chance et m'a permis de vivre une expérience positive et enrichissante au sein de l'IRME. Merci professeur pour ton encadrement, tes conseils, ta disponibilité et ta patience. Merci également à M. Tikou BELEM pour sa collaboration au présent projet de recherche et pour avoir pris le temps de répondre à chacune de mes (très) nombreuses questions tout au long de la maîtrise, ainsi qu'à M. Mamert MBONIMPA pour ses judicieux conseils et orientations, ses encouragements et encore pour l'accueil et l'écoute.

Je suis reconnaissante à Manel Hamdi et à Asem Hussein pour leur soutien fraternel, leurs attentions généreuses lorsque j'en avais besoin pendant mon séjour au Québec.

Je tiens à remercier toute l'équipe technique de l'URSTM pour son aide au laboratoire lors de la réalisation de mes travaux à l'UQAT, plus particulièrement à Marc Paquin pour les nombreuses réponses, discussions et échanges scientifiques, et à Sylvette A. Awoh pour sa patience et sa compréhension.

Je remercie également tous mes collègues et amis de l'IRME, mais tout particulièrement Patrick, Chérif, Hicham, Aissa, Nour Eddine, Khadija et Marouen pour les nombreux bons conseils et pour les agréables moments passés tant à l'intérieur qu'à l'extérieur des murs de l'UQAT.

Je profite de cette occasion pour remercier tout le personnel technique et administratif de l'IRME et de l'UQAT, les gens qui m'ont aidé à franchir les obstacles de la vie en Abitibi-Témiscamingue, et qui m'ont donné de l'espoir et de la lumière lorsque tout semblait sombre. À celles et ceux qui savent positiver le négatif, merci de tout mon cœur.

Finalement, merci à toutes les personnes et les organisations qui ont été impliquées de près ou de loin dans la réalisation de ce projet de recherche. Un merci particulier au FRQNT et à la Fondation de l'UQAT pour leurs généreux soutiens financiers.

RÉSUMÉ

Au cours des dernières années, de nombreuses recherches ont été entreprises dans le but de développer de nouvelles techniques permettant de maîtriser la gestion des rejets miniers. La plupart de ces méthodes visent à entreposer les rejets miniers de façon sécuritaire et économique. Cependant, la gestion des rejets miniers constitue un des plus grands défis environnementaux. Ceci est lié aux quantités considérables de rejets miniers dont les plus importants sont les roches stériles et les rejets de concentrateur.

La méthode la plus conventionnelle de gestion des rejets de concentrateur consiste à les stocker en surface dans des parcs à résidus. Ces derniers nécessitent la construction d'importantes digues de confinement souvent très coûteuses et générant certaines vulnérabilités liées aux risques d'instabilité. Le problème de l'entreposage en surface des résidus miniers est principalement lié à deux facteurs: les grandes quantités d'eau à gérer et la minéralogie des rejets de concentrateur, surtout leur teneur en sulfures. Par ailleurs, le drainage minier acide (DMA) est l'un des problèmes environnementaux les plus importants auquel doit faire face l'industrie minière. Il se produit lorsque les minéraux sulfureux contenus dans les rejets de concentrateur s'oxydent en présence de l'eau et de l'oxygène; ce qui conduit à la génération d'acidité rendant les métaux solubles. Les parcs à résidus deviennent donc difficiles à entretenir et à gérer sur le long terme.

Une nouvelle technique alternative dans le processus de gestion des pulpes des résidus miniers a été proposée. Cette technique consiste à utiliser les polymères superabsorbants (PSAs) dans le processus de densification des résidus en pulpe. Le but est de réduire les risques d'instabilités physiques et chimiques des résidus miniers et d'assurer une bonne gestion de l'eau dans les parcs à résidus. L'utilisation des PSAs permettrait de réduire les teneurs en eau des pulpes, en raison de leur forte capacité d'absorption en eau et de la possibilité de leur séquestration des métaux.

L'objectif de ce projet consiste à évaluer expérimentalement la stabilité physico-chimique à long terme des (PSAs), en vue de leur utilisation dans la densification des pulpes de résidus miniers, destinés à la déposition en surface dans des parcs à résidus. Pour ce faire, une étude expérimentale a été réalisée sur des PSAs pour évaluer leur comportement dans les eaux surnageantes. Trois eaux surnageantes (mine A, mine B et mine C) ayant des compositions chimiques différentes ont été utilisées dans cette étude. Ces eaux sont chargées essentiellement en cations métalliques et en sulfates avec un pH légèrement basique. Les résultats obtenus ont montré l'efficacité des PSAs

dans la rétention d'eau et la séquestration des ions de métaux lourds. Les taux de gonflement sont respectivement de 46,8 g/g pour la mine A, 33,3 g/g pour la mine B et 215,4 g/g pour la mine C. Les potentiels de séquestration varient d'une eau à l'autre selon leur composition chimique; ainsi, le potentiel de séquestration de Cu est de 31,3% pour l'eau de la mine A (CM), de 28,6% pour l'eau de la mine B (WW) et de 51.2% pour l'eau de la mine C (LR). Cette variabilité de séquestration est liée essentiellement à la géochimie des eaux. Ainsi, la présence de certains cations comme le calcium et le potassium entrainent une concurrence entre les cations métalliques et diminuent l'absorption des PSAs. D'autre part, le comportement des PSAs a été évalué dans des solutions salines synthétiques afin de statuer sur leur potentiel de séquestration par rapport à chaque ion métallique, et pour optimiser les facteurs influençant la capacité de séquestration des PSAs. Les résultats obtenus ont montré que le processus de séquestration des PSAs soutient le modèle d'adsorption de Freundlich. Les facteurs principaux affectant la séquestration sont : la concentration de l'élément, le pH du milieu et les sites disponibles dans le polymère. Ainsi, la sélectivité de séquestration dépend de la valence atomique, du rayon ionique et du type de PSA.

L'influence des conditions climatiques sur les PSAs recyclés de type PA-Na a été également évaluée dans le but de statuer sur leur utilisation potentielle dans le processus de densification des résidus miniers, ainsi que sur leur stabilité à long terme lors de leur exposition aux conditions climatiques dans un parc à résidus. Les résultats obtenus montrent l'efficacité des PSAs en termes de rétention des eaux surnageantes sans relargage des éléments dissous sous l'effet de l'eau de pluie et dans le cas de leur exposition (directe et indirecte) aux cycles de gel-dégel. Toutefois, le rayonnement UV a causé une détérioration de la réticulation des PSAs, engendrant ainsi leur dissociation totale dans l'eau. Le rayonnement UV agressif est en mesure de détruire complètement les polymères superabsorbants.

ABSTRACT

In recent years, many researches have been performed to develop new techniques for controlling the management of mine waste. Most of these methods allowing to store mine wastes in a safe and economical manner. However, the management of mine waste is one of the most challenging environmental issues. This is due to the significant quantities of wastes, particularly waste rock (rock fragments of varying granulometry) and tailings from concentrators.

The conventional method of managing tailings is to store them in tailings storage facilities (TSF). These require the construction of large and often very expensive containment dams, which generate some vulnerabilities of instability. The problem of tailings disposal on the surface is mainly related to two factors: the large quantities of water rejected and the mineralogical properties of the ore. As well, acid mine drainage (AMD) is one of the most critical environmental issues confronting the mining industry. It occurs when sulphide minerals oxidize in the presence of water and oxygen. The result is the generation of acidity and the solubility of metals in varying concentrations. The TSF therefore become complex to maintain and to control over the long term.

A new alternative technique in the process of tailings pulp management has been proposed. This technique consists of using superabsorbent polymers (SAPs) in the process of pulp densification. In order to reduce the risk of physical and chemical instabilities of tailings and provide optimal water management in TSF. Using polymers reduce the water content of pulps, due to their high-water absorption capacity and the possibility of metal sequestration.

The purpose of this project is to evaluate experimentally the long-term physico-chemical stability of SAPs for their use in the dewatering of mine tailings pulps for surface storage. To this end, some experimental studies have been performed using recycled PA-Na with the objective to evaluate their behaviour in supernatant water. Three supernatant waters (mine A, mine B and mine C) with different chemical compositions were tested. These waters are mainly loaded with metal cations and sulphates with a slightly basic pH. The results obtained showed the efficiency of PSAs in term of the water retention and sequestration of heavy metal ions. Sequestration potentials vary from one water to another according to their chemical composition. Thus the swelling rates are 46.8 g/g for Mine A, 33.3 g/g for Mine B and 215.4 g/g for Mine C, respectively, and the sequestration potential of Cu is 31.9% in Mine A (CM), 28.6% in Mine B (WW) and 51.2% in Mine C (LR). This variability in sequestration is mainly related to the geochemistry of the water. Thus, the

presence of certain cations such as calcium and potassium lead to competition between metal cations and decrease the absorption of SAPs. Moreover, the behaviour of PA-Na was evaluated in saline synthetic solutions to determine their sequestration potential in relation to each metal ion, and to optimise the factors influencing the sequestration capacity of SAPs. The results obtained showed that the PSA sequestration process supports the Freundlich adsorption model. The main factors affecting sequestration are concentration of the element, pH of the medium and of the sites available in the polymer. Thus, the sequestration selectivity depends on the atomic valence, ion radius and type of SAP.

The influence of climatic conditions on recycled PA-Na was also evaluated to assess the possibility of their use in the tailings thickening process. As well as their long-term stability when exposed to climatic conditions in the TSF. The results obtained show the effectiveness of SAPs in sequestering supernatant water without releasing it under the effect of rainwater or in the case of their direct and indirect exposure to the freeze-thaw cycle. However, UV radiation caused a damage to the cross-linking of SAPs, which implies their total dissociation in water. UV radiation can destroy the polymer.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE III

RÉSUMÉ V

ABSTRACT VII

TABLE DES MATIÈRES IX

LISTE DES TABLEAUX XIII

LISTE DES FIGURES XV

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XIX

LISTE DES ANNEXES XXI

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

1.1 Mise en contexte 1

1.2 Problématique de l'étude 2

1.3 Objectifs 4

1.3.1 Objectif général 4

1.3.2 Objectifs spécifiques 4

1.4 Hypothèses de recherche 4

1.5 Méthodologie de recherche 5

1.6 Structure du mémoire 5

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE 7

2.1 Généralités sur la méthode classique du dépôt des résidus miniers 7

2.2 Les différentes techniques de gestion des résidus miniers 8

2.3 Intérêt de l'utilisation des PSAs dans l'épaississement des résidus miniers 10

2.4 Polymères superabsorbants (PSAs) 12

2.4.1 Types de PSA 12

2.4.2 Propriétés des PSAs 14

2.4.3 Capacité d'absorption 15

2.4.4 Facteurs influençant la capacité d'absorption des PSAs 17

2.5 Séquestration des PSAs 28

2.5.1 Sorption 35

2.5.2 Isothermes de la sorption 35

2.5.3 Cinétique de la sorption 37

2.6 Sélectivité de séquestration des PSAs 38

2.7 Polymères superabsorbants et environnement 42

2.8 Applications des PSAs 43

2.9 Synthèse 44

CHAPITRE 3 MATÉRIAUX ET MÉTHODES 45

3.1 Matériaux utilisés 45

3.1.1 Eaux surnageantes minières 45

3.1.2 Polymères superabsorbants 46

3.1.3 Solutions synthétiques 47

3.1.4 Eaux de pluie 48

3.2 Méthodologie 48

3.2.1 Caractérisation physique 49

3.2.2 Caractérisation chimique 49

3.2.3 Tests d'absorption et de séquestration 51

3.2.4 Évaluation de la stabilité des PSAs 57

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : ÉVALUATION DU POTENTIEL DE SÉQUESTRATION DES MÉTAUX LOURDS CONTENUS DANS DES PULPES DE RÉSIDUS MINIERS PAR LES POLYMÈRES SUPERABSORBANTS (PSAS) 61

4.1 Préambule 61

4.2 Résumé/Abstract 61

4.3 Introduction 62

4.4 Matériel et méthodes 65

4.4.1 Matériaux étudiés 65

4.4.2 Essais réalisés 65

4.5 Résultats et discussion 68

4.5.1 Effet la granulométrie sur la capacité d'absorption 68

4.5.2 Influence de la quantité de PSA sur le taux d'absorption 70

4.5.3 Effet du pH sur la capacité d'absorption des PSAs 71

4.5.4 Effet du pH sur la capacité d'absorption des PSAs 72

4.5.5 Effet de la température sur la capacité d'absorption des PSAs 73

4.5.6 Le potentiel de séquestration en métaux lourds par les PSAs 74

4.6 Conclusion 76

4.7 Remerciements 77

4.8 Références 77

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE 80

5.1 Caractérisation physique et chimique des PA-Na 80

5.1.1 Caractérisation physique des PA-Na 80

5.1.2 Caractérisation chimique des PA-Na 81

5.2 Comportement des PA-Na dans l'eau déionisée 83

5.3 Étude du comportement de PA-Na dans les solutions métalliques 87

5.3.1 Cinétique d'absorption des éléments métalliques par les PA-Na 88

5.3.2 Isothermes d'absorption 93

5.3.3 Effet du pH sur la séquestration des métaux 95

5.4 Évaluation de la stabilité des PA-Na 97

5.4.1 Effet de l'eau de pluie 98

5.4.2 Effet du gel-dégel 101

5.4.3 Effet du rayonnement ultraviolet 102

5.5 Synthèse 103

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS 108

6.1 Principales conclusions 108

6.2 Recommandations 109

RÉFÉRENCES 110

ANNEXES 115

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1:Caractéristiques des différents polymères superabsorbants (d'après Shimomura et Namba, 1994). 15

Tableau 2.2: L'absorbance de différents PSA dans l'eau pure et dans une solution de CaCl2 (d'après Shimomura et Namba, 1994). 28

Tableau 2.3: Comparaison de la capacité de séquestration maximale par des adsorbants polymériques vis-à-vis des ions de métaux lourds en milieu aqueux (d'après Shah et al., 2018). 41

Tableau 3.1: Caractéristique physicochimique de chaque eau surnageante minière. 46

Tableau 3.2: Éléments chimiques analysés, leur charge ionique et les limites de détention de l'équipement utilisé. 50

Tableau 3.3: Valeurs de concentrations, du pH et des masses des PSAs utilisées..... 56

Tableau 3.4: Modalité de l'étude de l'effet des cycles de gel-dégel (action directe et indirecte) sur les PSAs..... 59

Tableau 3.5: Description des essais réalisés pour évaluer l'effet des radiations UV sur les PSAs.60

Tableau 4.1: Masses (en mg) de certains éléments chimiques des eaux minières (A, B, et C) avant (M0) et après (Mf) l'ajout des PSAs. 75

Tableau 4.2: Potentiel de séquestration des PSAs en éléments chimiques (eaux des mines A, B et C). 76

Tableau 5.1: Caractéristiques granulométriques des deux types de PSAs. 81

Tableau 5.2: Capacité d'échange cationique de PSAs étudiés. 82

Tableau 5.3: Capacité de séquestration des PA-Na des ions métalliques. 91

Tableau 5.4: Paramètres cinétiques calculés à partir de différentes isothermes appliquées pour l'étude de l'absorption des ions métalliques. 95

Tableau 5.5: Variation de masse par élément avant est après le trempage des PSAs dans l'eau de pluie (EP)..... 100

Tableau 5.6: Paramètres utilisés dans le calcul du taux d'absorption. 104

Tableau A.6.1: Analyse chimique de l'eau de pluie 118

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1: Schéma anticipé de l'utilisation des PSAs dans la gestion des résidus miniers pour une mine en opération et une nouvelle mine (adapté de Sahi et al., 2019). 11

Figure 2.2: Schéma de gonflement d'une particule de PSA (d'après Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008a). 16

Figure 2.3: Schéma descriptif d'une chaine de polymère réticulée et d'une autre non réticulée (d'après Li et al., 2004). 18

Figure 2.4: Illustration du phénomène de gel-blocking (d'après Buchholz, 2006). 19

Figure 2.5: Effet de la variation du diamètre du polymère sec [(polyacrylate de sodium PA-Na)] sur le taux d'absorption (solution synthétique) absorbée en fonction du temps (d'après Casquilho et al., 2013) (Dp : diamètre de particule). 21

Figure 2.6: Effet du pH sur l'absorption d'un polyacrylate de sodium PA-Na d'après (El'yashevich et al., 2008) 22

Figure 2.7: Influence de la température sur la capacité d'absorption des polymères superabsorbants pour différentes valeurs de pH (d'après Bahaj et al., 2009). 24

Figure 2.8: Influence de la température sur le taux d'absorption des polymères superabsorbants polyacrylate de sodium (d'après Ismi et al., 2015). 25

Figure 2.9: Absorbance de l'acide polyacrylique dans des solutions de NaCl et de CaCl2 (d'après Shimomura et Hymen, 1991). 26

Figure 2.10: Variation du taux de gonflement d'un polymère à base de polyacrylate de sodium en présence de sel (d'après Ismi et al., 2015). 27

Figure 2.11: Séquestration des ions en fonction du temps pour 2 concentrations initiales des groupes ionisés. Courbe 1: cp = 1 mol/L et courbe 2: cp = 0.1 mol/L. (Peppas et Hariharan,1994). 30

Figure 2.12: Concentration de groupe ionique dans le polymère en fonction de temps dans différente valeur de pH de la solution de citrate-phosphate-borate. Courbe 1 : pH = 2, Courbe 2 : pH = 6 et courbe 3 : pH = 10 (d'après Peppas et Hariharan, 1994). 30

Figure 2.13: Complexation entre les ions carboxylate et les ions Cu2 + (d'après Ismi et al., 2014). 32

Figure 2.14: La cinétique d'extraction de Zn2+ par le gel d'acide polyacrylique de sodium pour différents taux d'ionisation (α de 40 à 80) (d'après Taouil et al., 2014).....33

Figure 2.15: La variation simultanée de la concentration de Zn2+ et du pH de la solution aqueuse en fonction du temps (Taouil et al., 2014). 33

Figure 2.16: Effet du pH sur le taux de gonflement et le rendement d'élimination des cations Eu3+, Sr2+, Cs+; concentration molaire de cations métalliques (1.10-4 M), concentration de PSA (2.05x10-5 mol) (Rifi et al.,1994). 39

Figure 2.17: Effet de la valence métallique sur le taux de gonflement du polymère en fonction du temps de contact (Ismi et al., 2015). 40

Figure 2.18: Rendement d'élimination de Cd, Co, Cu, Ni à l'aide de sept types de super-hydrogel synthétique (d'après Shah et al., 2018). 42

Figure 3.1: Polyacrylate de sodium PA-Na.....47

Figure 3.2: Schéma illustrant l'approche expérimentale adoptée. 48

Figure 3.3: Granulomètre à laser.....49

Figure 3.4: Évolution de la charge de surface d'un solide en fonction du pH (Appel et al., 2003). 52

Figure 3.5: Évaluation du taux d'absorption : a) préparation des échantillons pour mesurer le taux de gonflement, b) filtration sous vide.....54

Figure 3.6: Illustration de polyacrylate de sodium PA-Na.....55

Figure 3.7: Exposition des PSAs aux rayons UV : a) lampe UVA-340 utilisée pour les essais de rayonnement. b) Exposition des échantillons aux rayons UV: h = 28 cm; T = 26,8 °C, □□= 340 nm.....60

Figure 4.1: Taux d'absorption des PSAs grossiers et fins dans l'eau distillée en fonction de temps de contact.....68

Figure 4.2: Taux d'absorption des PSAs grossiers dans les eaux minières ayant différentes compositions chimiques. 69

Figure 4.3: Taux d'absorption dans l'eau distillée en fonction de la quantité des PSAs grossiers. 70

Figure 4.4: Évolution du taux d'absorption en fonction du dosage des PSAs dans l'eau de la mine A. 70

Figure 4.5: Évolution de taux d'absorption en fonction du dosage des PSAs dans l'eau de la mine B. 71

Figure 4.6: Évaluation de taux d'absorption en fonction du dosage des PSAs dans l'eau de la mine C. 71

Figure 4.7: Évolution du taux d'absorption en fonction du pH de l'eau distillée. 72

Figure 4.8: Changement de pH de l'eau minière après l'ajout de PSAs. 73

Figure 4.9: Effet de la température sur la capacité d'absorption des PSAs dans l'eau surnageant de la mine C. 74

Figure 5.1: Distribution granulométrique des deux types de PSAs. 80

Figure 5.2: Points de charge nulle pour les deux types de PA-Na grossiers et fins. 82

Figure 5.3: Évolution de taux d'absorption de PA-Na grossiers et fins en fonction de temps. 84

Figure 5.4: Variation du taux d'absorption de PSAs grossiers pour quatre dosages initiaux (mi) : 0,03 g;0,1 g, 0,5 g et 1,5 g dans 300 ml en fonction de temps. 84

Figure 5.5: Variation du taux d'absorption de PSAs fins pour différents quatre dosage initiaux (mi) 0,03 g; 0,1 g; 0,5 g et 1,5 g dans 300 ml en fonction de temps. 85

Figure 5.6: Cinétique d'absorption de PA-Na dans les eaux surnageantes A, B et C à une température de 6°C. 86

Figure 5.7: Diagramme de corrélation Ficklin entre la concentration des métaux de base et le pH du drainage minier, en fonction de la géologie du site (d'après Seal & Foley, 2002). 87

Figure 5.8: Augmentation de Ps en fonction de la concentration pour le groupe 1. 89

Figure 5.9: Évolution du Ps en fonction de la concentration pour le groupe 2. 89

Figure 5.10 : Taux d'absorption des PSAs en fonction des concentrations des ions métalliques. .92

Figure 5.11: Exemple d'isotherme de Freundlich pour la séquestration de Cd et As par les PSAs. 93

Figure 5.12: Exemple d'isotherme de Langmuir pour la séquestration de As et de Zn par le PA-Na. 94

Figure 5.13: Potentiel de séquestration des ions métalliques dans différents pH : concentration initiale de 10mg/L et le temps de résidence de 1h. 96

Figure 5.14: Variation de pH des eaux minières après l'ajout de PSA.....98

Figure 5.15: Variation de taux d'absorption de PSA après leur immersion dans les eaux surnageantes minières. 98

Figure 5.16: Variation de taux d'absorption de PSA en fonction des cycles de gel-dégel.....101

Figure 5.17: Variation de la masse de l'hydrogel de PSA exposé directement aux cycles de gel-dégel. 102

Figure 5.18: Variation de masse de l'hydrogel en fonction de temps lors de leur exposition aux rayons UV. 103

Figure 5.19: Corrélation entre les valeurs mesurées et calculées.....106

Figure A 6.1: Spectre IR du polymère sous forme de bille (Ismi et al., 2014). 115

Figure A.6.2: Spectre IR du polymère sous la forme d'une bille saturée de Cu2+ (Ismi et al., 2014). 116

Figure A.6.3: Variation de potentiel de séquestration des ions métallique en fonction de leurs concentrations initiales.....117

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AA	Acide acrylique
AM	Acrylamide
C_e	Concentration de métal restant en solution à l'équilibre (mg/L)
CÉC	Capacité d'échange cationique (méq/100g PSA sec)
C_i	Concentration initiale de métal dans la solution (mg/L)
C_f	Concentration initiale de métal dans la solution (mg/L)
CM	La mine Canadian Malartic
Cw	Pourcentage de solide (%)
DPS	Dépôt en pate en surface
DMA	Drainage minier acide
DNC	Drainage neutre contaminé
Gs	Densité volumique (kg/L)
ICP- AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif)
IRME	Institut de recherche en mines et environnement
Kabs	Capacité d'absorption de PSA (g)
LR	La mine LaRonde
mi	Masse initiale de PSA sec (g)
m_f	Masse finale de PSA gonflé (g)
n	Constante reliée à la capacité d'adsorption (mg/g) (Freundlich)
PAAm	Polyacrylamide non ionique
PAMPS	Polyacrylamide de 2-méthylpropane, sulfaté
PE	Polyéthylène
PET	Polyéthylène téréphtalate
pH	Potentiel hydrogène
pH_{pzc}	Potentiel d'hydrogéné au point zéro de charge
POR	Potentiel d'oxydo-réduction
P_S	Potentiel de séquestration des PSA en ions métallique (%)
PSA	Polymère superabsorbant
PVC	Polychlorure de vinyle

q_e	Quantité de métal adsorbé par unité de masse de sorbant à l'équilibre (mg/g) Quantité
q_{max}	Quantité de métal adsorbé pour un recouvrement complète monocouche (mg/g)
$Q_{éq}$	Taux de gonflement de PSA à l'équilibre (g/g)
$Q_{éq}^*$	Taux de gonflement de PSA prédit
r	Rayon ionique
R_L	Paramètre d'équilibre selon Langmuir
SAA	Spéctroscopie d'Absorption Atomique
WW	La mine Westwood

LISTE DES ANNEXES

Annexe A : Spectre de PSA vs PA-CU.....115

Annexe B : Potentiel de séquestration de certains métaux en fonction de leur concentration initiale 117

Annexe C : Analyse chimique de l'eau de pluie utilisée.....118

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

L'industrie minière représente un secteur important de l'économie québécoise. Elle génère toutefois des quantités importantes de rejets solides et liquides (Aubertin et al., 2002; Deschamps, 2009; Hadimi, 2014). Ces rejets doivent être entreposés et gérés de façon sécuritaire tout en respectant les normes environnementales en vigueur. La méthode classique de gestion consiste à entreposer les résidus miniers dans des parcs à résidus ceinturés par des digues de confinement.

Le dépôt des résidus miniers humides dans les parcs à résidus miniers demeure la méthode de stockage la plus utilisée à travers le monde (Blight et Fourie 2003). Généralement, les digues qui ceinturent les parcs à résidus peuvent présenter certaines vulnérabilités liées à l'instabilité géochimique et géotechnique des résidus (Asif et Chen 2015). Cette instabilité est l'un des problèmes les plus difficiles à résoudre dans le domaine de la gestion des résidus miniers (Aubertin et al., 2002, Azam et Li 2010).

Le problème d'entreposage en surface des résidus miniers est principalement lié à deux facteurs : 1) les grandes quantités d'eau rejetée et 2) les propriétés minéralogiques du minerai exploitable (Blight, 2003). Ainsi, certains résidus contenant des minéraux sulfureux tels que la pyrite, la pyrrhotite ou la chalcopyrite lorsqu'ils sont exposés aux conditions atmosphériques, peuvent en présence de l'oxygène et de l'eau s'oxyder et engendrant ainsi la génération du drainage minier acide (DMA). Ce dernier constitue l'un des problèmes environnementaux auxquels fait face l'industrie minière. Le DMA favorise la solubilité des métaux et peut avoir des impacts négatifs sur l'environnement tel que l'acidification et la contamination des sols, des lacs et des rivières. Ces impacts négatifs affectent également, de façon radicale, la faune et la flore (Dufresne, 2015).

D'autre part, il a été rapporté au cours des dernières années que l'un des facteurs les plus fréquents engendrant la défaillance des digues est lié à la façon dont l'eau est déversée (Blight et Fourie 2003). Afin de réduire les risques liés aux ruptures des digues, les compagnies minières ont développé des techniques pour une meilleure gestion des résidus miniers dans les parcs à résidus. Parmi ces techniques on retrouve la densification des résidus en pulpe en réduisant leur teneur en eau par des procédés d'épaississement et de filtration. Ces résidus sont ensuite déposés en surface sous différentes formes selon leur pourcentage solide (Klohn Crippen Berger, 2017) :

- Résidus épaissis, dont le pourcentage solide ($C_{w\%}$) peut varier de 45% à 70%,
- Résidus en pâte, avec un $C_{w\%}$ compris entre 70% et 85%,
- Résidus filtrés, où le $C_{w\%}$ se situe entre 85% et 90%.

Les techniques de densification sont une mesure de gestion couramment utilisée qui permet de limiter les impacts environnementaux qu'engendre la méthode conventionnelle, grâce aux retombées environnementales qu'elle procure suite à l'amélioration des propriétés mécaniques et hydro-géotechniques des résidus miniers (Bussière, 2004; Martin et al., 2005). En outre, elles permettent une réduction de la taille des digues de retenue et limitent le degré de ségrégation qui dépend essentiellement de la taille des particules des résidus et de la densité de pulpe (Vick, 1990). Ainsi, elles permettent d'accélérer le drainage et la consolidation des matériaux, ce qui a pour effet d'améliorer la stabilité des rejets entreposés dans les parcs à résidus (Sofra et al., 2002). Ces techniques parviennent également à optimiser et récupérer l'eau. Ainsi, la densification des rejets de concentrateur permet d'augmenter de manière significative la densité de pulpe, en plus de diminuer le risque de désaturation et le potentiel de génération DMA. Ce qui entraine une réduction des volumes à déposer et de ce fait, on réduit l'empreinte écologique de la mine.

1.2 Problématique de l'étude

La densification, et plus spécifiquement le dépôt en pâte de surface (DPS) répond aux exigences des législations environnementales, cependant certains inconvénients limitant son efficacité demeurent présentes à savoir (Fourie, 2012; Wang et al.,2014) :

- Les coûts très élevés en raison de l'utilisation des épaississeurs ou des filtres à disques; de même que le système de pompage utilisé pour le transport des résidus ayant de telle densité (ou viscosité) engendre également des coûts supplémentaires liés à l'acquisition des équipements, leur entretien et leur maintenance;
- Consommation d'énergie très élevée due à l'utilisation de différents équipements (pompes, filtres…etc.) ;

Ces inconvénients peuvent augmenter de façon significative le coût d'opération des entreprises minières.

De plus, les résidus déposés en surface peuvent subir l'érosion éolienne. Cette érosion est plus importante en raison des faibles teneurs en eau de ces résidus miniers par rapport à celles des

résidus déposés par les techniques conventionnelles. L'érosion éolienne engendre la mise en suspension des matières particulaires et dont il faut minimiser pour réduire son impact sur l'environnement. En outre, ces techniques sont appliquées au fur et à mesure que la mine est active. Cependant, le risque environnemental lié à la pollution atmosphérique est plus élevé dans le cas des sites miniers abandonnés.

La communauté scientifique recherche actuellement de nouvelles techniques de gestion des résidus miniers plus performantes et plus économiques. Dans cette perspective, une technique alternative dans le processus de gestion des pulpes de résidus miniers a été proposée (Sahi et al.,2017) et consiste à utiliser les polymères superabsorbants (PSAs) dans le processus de déshydratation. L'utilisation de ces polymères permettra de réduire les teneurs en eau des pulpes favorisant ainsi une bonne gestion environnementale de l'eau dans les parcs à résidus. Cette technique est prometteuse en raison de la forte capacité d'absorption en eau des polymères superabsorbants et de la possibilité de séquestration des métaux.

L'utilisation des PSAs dans le domaine minier est encore peu répandu et les recherches réalisées à l'aide des polyacrylates de sodium (PA-Na) avec les résidus fins murs (Farkish et Fall, 2013) ont montré que l'utilisation des PSAs ont permis l'augmentation de la déshydratation et de la densité des résidus fins mâtures, leur conférant ainsi une résistance mécanique plus élevée. De plus, les travaux de Sahi et al. (2017) ont montré que l'utilisation des PSAs a permis une augmentation importante du pourcentage solide (C_w) lors de l'épaississement de la pulpe des résidus miniers provenant des roches dures.

Pour évaluer l'efficacité des PSAs dans la densification des pulpes des résidus miniers en vue de leur entreposage dans les parcs à résidus, il est nécessaire de procéder à des essais expérimentaux afin d'identifier les facteurs qui peuvent influencer leur capacité de déshydratation et de densification des pulpes de résidus miniers et d'évaluer leur potentiel de séquestration des métaux lourds.

1.3 Objectifs

1.3.1 Objectif général

L'objectif général de ce projet de recherche est d'évaluer expérimentalement l'absorption et la séquestration en métaux par les polymères dans les eaux de pulpes des résidus miniers.

1.3.2 Objectifs spécifiques

L'évaluation de l'efficacité des PSAs dans la densification des pulpes des résidus miniers en vue de leur entreposage dans les parcs à résidus, nécessite l'étude de plusieurs aspects qui peuvent être en partie liés à leur stabilité physico-chimique à long terme. Ainsi, pour atteindre l'objectif principal, il est nécessaire d'étudier spécifiquement les aspects suivants :

- La capacité d'absorption des PSAs dans les eaux minières surnageantes (selon le type de PSAs, le pH, leur dosage, le temps de résidence);
- La capacité de séquestration des métaux lourds sous différentes conditions;
- La possibilité ou non de relargage des éléments séquestrés;
- La sélectivité des éléments chimiques par les PSAs lors du processus de séquestration;
- Le comportement des PSAs sous certaines conditions climatiques tel que l'ajout de l'eau de pluie, les cycles de gel-dégel et l'exposition aux rayons ultraviolets.

1.4 Hypothèses de recherche

L'étude expérimentale de la densification des pulpes des résidus miniers par les PSAs au laboratoire nécessite une évaluation de la stabilité chimique à long terme des PSAs gorgés d'eau, et de leur capacité de séquestration des métaux. Dans cette étude expérimentale, on suppose que :

- L'absorption des PSAs est affectée par les conditions du milieu aqueux;
- La séquestration des ions est probablement sélective et dépend également du type des PSAs;
- Le relargage des métaux est possible sous l'effet des eaux de pluie;
- La stabilité chimique des PSAs dépend des conditions climatiques.

1.5 Méthodologie de recherche

Dans le cadre de ce projet de recherche, la capacité de rétention des PSAs dans des solutions synthétiques avec des concentrations bien déterminées sera évaluée. Les éléments concernés par cette évaluation sont: Cu, Cd, Co, Ni, Pb, As, Al, Fe, S et Zn. Par la suite, l'eau résiduelle sera analysée au spectromètre ICP-AES et les résultats seront utilisés pour l'établissement du bilan de masse des métaux afin de déterminer la quantité d'éléments retenus par les PSAs (taux de séquestration ou d'adsorption). Les résultats de ces travaux permettront aussi de déterminer la sélectivité des PSAs envers les métaux lourds testés dans l'étude.

Ensuite, l'évaluation de la capacité d'absorption et de rétention des cations dans les eaux de précédé (eau surnageant) provenant de trois sites miniers différents (mine A, mine B et mine C) sera réalisée. Ces eaux surnageantes ont des compositions physico-chimiques différentes et l'impact de leur minéralisation, leur pH ainsi que l'effet de la température sur les PSAs seront évalués; de même que le temps de résidence nécessaire pour atteindre l'équilibre d'absorption sera pris en considération.

Finalement, l'influence des conditions climatiques comme la succession de cycles de gel-dégel, les rayons UV et les précipitations sur les performances de PSA seront étudiés.

1.6 Structure du mémoire

Ce mémoire de maîtrise est subdivisé en 6 chapitres comme suit:

- Le chapitre 1, correspond à l'introduction et présente le contexte de l'étude, la problématique, les objectifs, les hypothèses et la méthodologie de recherche ainsi que la structure du mémoire.
- Le chapitre 2 est consacré à la revue de littérature détaillée couvrant tous les aspects pertinents du sujet de recherche. Il présente d'abord la problématique de la gestion des parcs à résidus, les méthodes de gestion appliquée à cet égard, leurs avantages et inconvénients, l'intérêt de l'utilisation des PSAs dans le processus de densification des rejets miniers. Ce chapitre présente aussi les polymères superabsorbants, leurs origines, leurs caractéristiques générales, les facteurs qui influencent leur fonctionnement, la séquestration et l'échange avec le milieu environnant et leur application.

- Le chapitre 3 décrit la méthodologie et le programme expérimental détaillé de l'étude. De même qu'il présente les propriétés physiques, chimiques et minéralogiques des matériaux utilisés ainsi que les principaux essais réalisés, leurs déploiements et les normes suivies.
- Le chapitre 4, sous forme d'un article de conférence intitulé « Évaluation du potentiel de séquestration des métaux lourds contenus dans des pulpes de résidus miniers par les polymères superabsorbants (PSA) », décrit une partie importante des résultats obtenus concernant la capacité d'absorption et la séquestration des PSAs en éléments chimiques que renferment les eaux surnageantes. De même qu'il présente l'impact du pH, de la température et du temps de résidence des PSAs dans les eaux surnageantes. L'étude a porté sur trois différentes eaux surnageantes afin de déterminer le comportement des PSAs dans un environnement minier.
- Le chapitre 5 présente les résultats complémentaires de cette étude. Il discute l'effet du type de PSA, le temps de résidence, la concentration en éléments métalliques et les conditions du milieu sur la capacité de séquestration des PSAs dans des solutions métalliques synthétiques avec des concentrations déterminées, ainsi que dans les pulpes de résidus miniers. L'effet des conditions climatiques tels que les précipitations, le gel-dégel et les rayonnements UV sur la performance des PSAs a été également présenté et discuté.
- Le chapitre 6 présente la conclusion générale de cette étude et se termine par quelques recommandations.

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

Ce chapitre débute par un résumé de la problématique liée à la méthode classique de gestion des résidus miniers, suivi par les principales solutions et les techniques proposées pour la remplacer; de même qu'il présente l'intérêt concernant l'utilisation des polymères superabsorbants comme une nouvelle alternative dans le processus de densification des résidus miniers qui est le cœur de ce projet. Ensuite, il s'enchaine avec une présentation des polymères superabsorbants, leur origine et leur mécanisme d'absorption. Également sont présentés, les facteurs qui influencent leur comportement ainsi que leur potentiel de séquestration qui font des polymères superabsorbants une solution prometteuse pour la déshydratation des résidus miniers et la rétention ou la séquestration des éléments chimiques.

2.1 Généralités sur la méthode classique du dépôt des résidus miniers

L'activité minière a des racines fortement ancrées dans le développement social et industriel. La demande économique à travers le monde exige une exploitation intense des ressources naturelles. Par conséquent, l'extraction et le traitement des minerais produisent inévitablement de grandes quantités de rejets solides et liquides. Ces derniers nécessitent une gestion particulière selon les normes environnementales imposées par la réglementation en vigueur (Aubertin et al., 2002a).

La méthode conventionnelle de gestion des rejets miniers consiste à entreposer :

- Les stériles miniers (rejets solides de déférentes tailles et sans valeur économique) en surface dans des haldes à stériles;
- Les rejets de concentrateur (matériaux finement broyés avec des teneurs très faibles en minerai), généralement sous forme de pulpe de 30 à 45% w/w de solides, dans des parcs à résidus. Ces parcs à résidus sont généralement ceinturés par des digues de rétention (Aubertin et al., 2002a; Hadimi, 2014).

La méthode traditionnelle de gestion des résidus, considérée très simple et économique (Blight, 2003), peut parfois être la source de grands problèmes environnementaux liés aux instabilités physiques et chimiques. Au niveau de la stabilité physique, les ruptures des digues peuvent survenir (Blight, 2010) et elles peuvent être causées par les crues des eaux (Aubertin et al., 2002b) ou par

la liquéfaction des résidus à la suite d'un évènement sismique engendrant par la suite des problèmes environnementaux catastrophiques. Ainsi, durant les dernières décennies, de nombreuses digues de rétention ont connu des défaillances provoquant le déversement de la pulpe de résidus et causant des inondations et la contamination des sols, des eaux de surface et souterraines (Commission Européenne, 2009). À titre d'exemple, on peut citer la catastrophe du Mont Polley en Colombie Britannique (Canada) qui a eu lieu en 2014 et qui a engendré le déversement de 10 millions de m^3 d'eau et 4,5 millions de m^3 de boues hautement polluées par le plomb. Cette catastrophe a eu des impacts très néfastes sur l'environnement. À la suite de ces événements liés aux ruptures de digues, les coûts liés à la gestion et aux stockages des rejets miniers ont augmenté. Les gouvernements ont donc changé leur vision à l'égard des techniques de gestion des résidus et de ce fait des normes plus strictes sont de plus en plus imposées; beaucoup de modifications techniques ont été ainsi recommandées pour la sécurité et la préservation de l'environnement (Blight, 2010).

Les problèmes liés à l'instabilité chimique des résidus minier sont à l'origine de la production du drainage minier acide (DMA) ou neutre (DNC) (Aubertin et al., 2002b). Ainsi, en l'absence de minéraux neutralisants, l'oxydation des minéraux sulfureux par l'oxygène atmosphérique engendre la production du DMA. Les eaux de DMA sont caractérisées par un pH très faible et des concentrations très élevées en sulfates, en métaux lourds et en métalloïdes. Par conséquent, ces eaux constituent une source de contamination de l'environnement en général et plus particulièrement de la faune et de la flore (Plantes, 2010). Le DNC est généré lorsque l'oxydation des minéraux sulfureux s'effectue à un pH proche de la neutralité sans génération de l'acidité, mais que les concentrations des métaux et des métalloïdes sont suffisamment élevées pour engendrer un impact négatif sur l'environnement (Stantec, 2004; Plante, 2010).

Les lois environnementales sont devenant de plus en plus sévères, il est impératif que la technique de gestion utilisée tienne compte des risques liés aux instabilités physiques et chimiques que les parcs à résidus peuvent présenter (Bussières, 2007).

2.2 Les différentes techniques de gestion des résidus miniers

Afin de réduire les risques sur l'environnement, l'industrie minière cherche constamment à améliorer les méthodes de gestion des résidus et à trouver des méthodes alternatives en optimisant la gestion des quantités d'eau utilisées et gérées au niveau des aires d'accumulation des résidus.

Ainsi, au cours des dernières décennies, de nouvelles méthodes ont été proposées afin de remplacer la méthode traditionnelle qui consiste à déposer les résidus miniers avec un faible pourcentage solide massique (teneur en eau très élevée). Parmi ces méthodes, on peut citer (Bussière et al., 2007, Hadimi, 2014, Deschamps, 2009) :

- La densification des pulpes en augmentant le pourcentage solide dans les résidus;
- La désulfuration environnementale;
- L'utilisation des résidus dans les recouvrements;
- Le co-dépôt avec des stériles miniers.

Ces méthodes de gestion des résidus miniers sont de plus en plus considérées, voire adoptées par les compagnies minières. Il est important de mentionner que la méthode la plus répandue est la densification des résidus en raison des retombées environnementales qu'elle procure.

Les techniques de densification sont des approches développées récemment et visent à épaissir et à filtrer les résidus avant leur déposition dans les parcs à résidus. Elles consistent à augmenter la densité solide des résidus miniers afin de réduire le risque de l'instabilité physique qui peut être engendré par leur liquéfaction. Le pourcentage solide maximal des résidus densifiés varie selon leurs propriétés rhéologiques et hydro-géotechniques, ainsi que selon la capacité de l'équipement utilisé pour l'épaississement (Johnson et al., 2005). On distingue: les résidus épaissis (C_w entre 45% et 70%), les résidus en pâte (C_w entre 70% et 85%) et résidus filtrés (C_w > 85%).

Les techniques de densification ont fait l'objet de nombreux travaux visant à minimiser les effets de la ségrégation, à contrôler les tassements et à réduire les risques d'instabilité (Robinsky, 1999; Newman et al., 2001; Sofra et Boger 2002; Cadden et al., 2003; Thériault et al., 2003; Benzaazoua et al., 2004; Shuttleworth et al., 2005; Landriault et al., 2005; Martin et al., 2005). Les résultats de ces investigations ont permis d'évaluer les avantages du point de vue économique, social et environnemental quant à l'utilisation de cette technique (Jewell et al., 2002; Martin et al., 2005; Hadimi, 2014). Les principaux avantages que procurent la densification sont les suivants :

- Réduction des dimensions des parcs à résidus et des coûts liés à la leur construction en raison du volume réduit d'eau de procédé rejetée;
- Augmentation de la résistance mécanique des rejets et réduction du risque d'instabilité et des ruptures des digues.

Bien que les techniques de densification apportent une solution intéressante aux problèmes géotechniques et chimiques, certains aspects montrent leur limite d'application en raison des inconvénients liés au dépôt des résidus densifiés et des contraintes économiques qui en découlent. Ainsi, les coûts liés à l'acquisition des équipements (épaississeurs et/ou filtres à disques nécessaires et les pompes) et aux opérations (énergies, entretien et maintenance) peuvent être très élevés (Blight, 2002; Martin et al.,2005).

2.3 Intérêt de l'utilisation des PSAs dans l'épaississement des résidus miniers

Les polymères superabsorbants (PSAs) sont connus pour leur pouvoir d'absorption et de rétention de l'eau (Kabiri, 2008; Lee et al., 2014). Chimiquement, les PSAs sont définis comme des polyélectrolytes capables d'échanger des ions avec leur environnement (Ismi et al., 2015). En raison de leur capacité d'absorption, de séquestration et de biocompatibilité, les PSAs ont été utilisés dans plusieurs domaines tel que l'ingénierie des tissus, l'agriculture et horticulture, l'administration de médicaments dans les nanosphères ou les nanocapsules, etc. Dans le domaine minier, l'utilisation des PSAs est moins répandue et leur utilisation dans la gestion des résidus miniers demeure très limitée. Certains auteurs comme Dzinomwa et al. (1997) ont utilisé les PSAs pour contrôler l'humidité du concentré de charbon fin. Les résultats de leurs travaux ont montré que l'efficacité des PSAs peut être comparable à la technique de séchage thermique pour un temps de contact court et optimal; de même que les PSA présente un avantage économique considérable grâce au potentiel de leur réutilisation. Ces résultats ont poussé les chercheurs à proposer un nouveau procédé qui intègre les PSA dans le processus de concentration et de séchage du charbon fin. Ce procédé a été validé à l'aide des essais pilotes permettant ainsi de remplacer le séchage thermique par l'utilisation des PSAs (Peer et Venter, 2003). Quant à la gestion des résidus miniers, l'idée de l'introduction des PSAs dans le processus de leur déshydratation est prometteuse. Des recherches faites sur les résidus fins murs issus du traitement des sables bitumineux en utilisant les polyacrylates de sodium ont montré que les PSAs permettent d'augmenter largement leur déshydrations et leur densification et leur confèrent ainsi une résistance mécanique plus élevée (Farkish et Fall, 2013). Quant aux résidus miniers issus du traitement des minerais riches en métaux, les travaux réalisés par Sahi et al. (2017 et 2019), El Mahboub et al. (2019) et Kabamba et al. (2019) ont montré que l'utilisation des PSAs dans la densification des pulpes a permis une

augmentation importante du pourcentage de solide (C_w > 75%). Leur efficacité et leur potentiel de déshydratation des rejets ainsi que leur action rapide constituent des atouts majeurs.

Ainsi, l'utilisation des PSAs pourrait constituer une alternative prometteuse aux techniques de gestion des résidus miniers (Sahi et al., 2019). Cette technique vise à réduire les teneurs en eau des pulpes en permettant une bonne gestion environnementale de l'eau dans les parcs à résidus et éventuellement la séquestration de certaines éléments chimiques (Rifi et al., 2005; Taouil et al., 2014; Ismi et al., 2015; Javed et al., 2018; Shah et al., 2018).

L'utilisation des PSAs dans le processus de densification des résidus est une technique qui procure théoriquement les mêmes avantages que ceux des techniques mécaniques de densification. Il est également important de mentionner que la réutilisation des PSAs (plusieurs fois) constitue un avantage considérable permettant ainsi de réduire les coûts relatifs à leur utilisation.

L'application des PSAs dans la gestion des parcs à résidus est une solution qui pourrait être adoptée par les mines en opération et les nouvelles mines. La Figure 2.1 illustre le protocole proposé pour l'utilisation des PSAs dans les deux cas de figure : mine en opération et nouvelle mine.

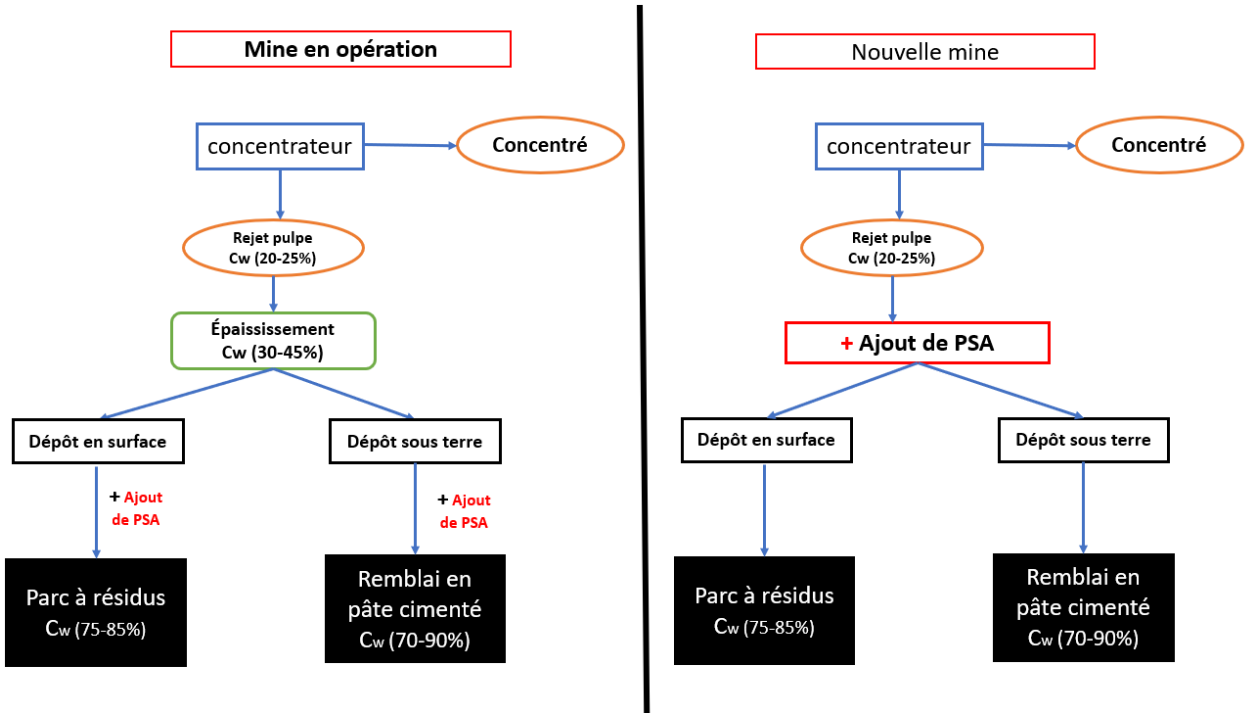

Figure 2.1: Schéma anticipé de l'utilisation des PSAs dans la gestion des résidus miniers pour une mine en opération et une nouvelle mine (adapté de Sahi et al., 2019).

L'utilisation alternative des PSAs dans le processus de gestion des résidus miniers s'avère très prometteuse du point de vue environnementale et économique. Dans la section suivante, une description détaillée des PSAs, leur nature, leurs caractéristiques et leurs propriétés seront présentées.

2.4 Polymères superabsorbants (PSAs)

Les PSAs sont classés comme des gels hyper hydrophiles ou hydrogels (Bahaj et al., 2010). Ils sont formés d'une part par des chaînes macromoléculaires réticulées qui empêchent leur dissolution et d'autre part par des groupes fonctionnels ioniques dissociés, qui leur confèrent une capacité d'absorption et de rétention d'eau (ou toute solution aqueuse) très importante par rapport à leur propre masse (Farkish, 2013). Les solutions absorbées par les PSA sont difficilement récupérables même sous l'effet de la pression et de la température comparativement aux autres matériaux absorbants traditionnels tel que les tissus en coton ou en soie, les éponges et les papiers (Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008). Les chaines de polymère s'étalent et s'élargissent par l'effet de la répulsion électrostatique des charges négatives attirées par les liaisons d'hydrogène avec des quantités supplémentaires d'eau tout en maintenant la structure dimensionnelle physique (Kinney et Scranton, 1994). Il s'agit de matières organiques avec une capacité extraordinaire d'absorption de liquide.

Les PSAs se présentent généralement sous forme granulaire (poudre blanche similaire à celle du sucre ou du sel de table). Ils ont été commercialisés au Japon à la fin des années 1980. Leurs premières utilisations, sous formes de couches et des articles de soins pour adultes, étaient dédiées au secteur de l'hygiène pour l'absorption des fluides corporels (Mechtcherine et Reinhardt, 2012). La production mondiale de PSA durant l'année 2010 a été évaluée à environ 2,8 millions de tonnes par an (EDANA, 2010).

2.4.1 Types de PSA

Différentes classifications peuvent être utilisées pour les PSAs et elles sont basées sur l'origine, la structure chimique de polymère, les propriétés thermiques et mécaniques et les charges électriques (Zohuriaan-mehr et kabiri, 2008a; El Mahboub,2017).

Selon l'origine on peut distinguer deux classes qui sont les polymères synthétiques et naturels :

- Les polymères naturels peuvent être constitués de cellulose, de caoutchouc, de protéine, de laine ou d'amidon;
- Les polymères synthétiques peuvent être soit des polyéthylène (PE), des polychlorures de vinyle (PVC), des polystyrène (PS) et de polyéthylène téréphtalate (PET).

Les polymères d'origines naturelles sont obtenus à partir de sources végétales ou animales. Cette catégorie appartient à toutes les familles de polysaccharides (cellulose, amidon, etc.), protéines (laine, soie, etc.), caoutchouc naturel. Ils sont préparés actuellement par l'addition de produits synthétiques dans un substrat naturel. À titre d'exemple, on peut citer la copolymérisation par greffage de monomères vinyliques sur des polysaccharides. Ces polymères naturels peuvent être divisés en deux groupes principaux à savoir : les hydrogels à base de polysaccharides et hydrogels à base de polypeptides.

Les polymères polysynthétiques qui constituent la plupart des polymères commerciaux sont principalement constitués à base de matériaux synthétiques issus de produits pétrochimiques. Ils sont généralement obtenus par polymérisation de molécules monomères à partir de l'acide acrylique (AA), de ses sels et d'acrylamide (AM) (Ehrnsperger et al., 2006).

La structure chimique peut être également utilisée dans la classification des polymères. Ainsi on peut distinguer les polymères linéaires, ramifiés et réticulés (Willay et al., 2007). On peut aussi différencier les polymères selon le type de monomère utilisé :

- Les homopolymères : formés à partir d'un monomère unique comme le Polystyrène (PS);
- Les copolymères : formés à partir de monomères différents (Exemple Polyéthylène téréphtalate PET).

Les propriétés thermiques et mécaniques peuvent être également utilisées dans la classification des polymères. La variété de propriétés résulte de la différence au niveau de la structure des polymères et des interactions ou liaisons entre les chaînes.

Finalement, la présence ou l'absence d'une charge électrique dans les chaînes réticulées peut être également utilisée dans la classification des PSAs. Ainsi on peut distinguer : les groupes ioniques comprenant des anions et des cations, les électrolyte amphotère (ampholyte) contenant à la fois les groupes basiques et les acides et les zwittérionique (bétaïnes) contenant à la fois des groupes ioniques et cationiques, dans chaque motif structural répétitif (Zohuriaan-mehr et kabiri, 2008a; Farkish, 2013).

2.4.2 Propriétés des PSAs

Les PSAs sont utilisés dans divers secteurs d'activité en raison de leurs propriétés (Farkish, 2013; Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008 ; Buchholz et al., 1994). Parmi les propriétés les plus importantes des PSAs on peut citer :

- La capacité d'absorption élevée qui est l'une des propriétés la plus importante des PSAs. Ces matériaux peuvent absorber et retenir des quantités de liquide très importantes par rapport à leur propre masse (10-1000 g/g).
- L'absorption sous charge (*Absorption Under Load*) : en raison de la réticulation entre les chaines des PSAs formant une structure solide, ces matériaux ne se dissolvent pas sous une pression modérée. Cette caractéristique est la clé de succès de la commercialisation des PSAs.
- L'équilibre de gonflement : le potentiel chimique de l'eau à l'intérieur et à l'extérieur d'un gel doit être égal à l'équilibre de gonflement. Ainsi, les contributions élastiques entre les PSAs et la solution s'équilibreront mutuellement. Ce paramètre est très utile notamment dans les applications biomédicales (Ratne et al., 2004).
- La non-toxicité : les PSAs sont des matériaux facilement utilisables qui ne libèrent pas des substances toxiques dans l'environnement lors de leur dégradation.
- La réutilisabilité : le coût élevé des PSAs peut être considéré comme un inconvénient; toutefois ce coût peut être réduit en ayant recours au recyclage ou à la réutilisation des polymères. Ainsi, les PSAs peuvent être réutilisés plusieurs fois (jusqu'à cinq à sept fois) avec des taux de gonflement à peu près similaires après chaque désorption.
- La photo-stabilité : une autre caractéristique importante des PSAs réside dans le fait qu'ils résistent aux variations de l'énergie rayonnante et notamment à la lumière. Un avantage permettant une durabilité de leur application et leur stabilité dans différentes situations.

Toutefois, il est évident qu'un seul type de PSA ne présente pas forcément toutes ces caractéristiques et que l'obtention de certaines d'entre elles entraîne l'inefficacité des autres (Buchholz, 1998), d'où la nécessité de sélectionner adéquatement le type de PSA et en fonction de l'utilisation à laquelle ils sont destinés en vue de garantir les meilleurs résultats (Kabiri et Zohuriaan-Mehr, 2003; Farkish et al., 2013). Le tableau 2.1 résume quelques caractéristiques

importantes des différents types de PSAs qui devraient être prises en considération avant leur utilisation dans certains domaines. Le rapport entre les performances des PSAs et leur coût est un facteur de priorité dans tous les domaines (Shimomura et Namba, 1994).

Tableau 2.1:Caractéristiques des différents polymères superabsorbants (d'après Shimomura et Namba, 1994).

Type de PSA	**Capacité d'absorption**	**Cinétique d'absorption**	**Coût du monomère**	**Autres propriétés**
Acide polyacrylique (carboxylate) (PA)	Élevée	Faible	Faible	Résistance mécanique élevée
Polyacrylamide de 2-méthylopropane, sulfate (PAMPS)	Élevée	Élevée	Élevé	
Polyacrylamide non ionique (PAM)	Faible	Élevée	Faible	Toxicité élevée
Polyéthylène téréphtalate – AéctoAcétoxyÉthylMétacrylate (PTMAEA)	Élevée	Élevée	Élevée	Résistance mécanique faible

Les PSAs se distinguent par de nombreuses caractéristiques permettant leur large utilisation; toutefois, la propriété la plus importante demeure l'absorption des liquides (capacité d'absorption et taux d'absorption). Cette propriété sera décrite dans la section suivante ainsi que les facteurs qui peuvent l'influencer.

2.4.3 Capacité d'absorption

Les PSAs sont des matériaux hygroscopiques qui emprisonnent physiquement les solutions par des forces capillaires dans leur structure macroporeuse et par l'hydratation de groupes fonctionnels (Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008, Farkish, 2013). Deux phénomènes différents permettent expliquer l'absorption des fluides par les PSAs :

- La capillarité : en tant que mécanisme de transfert des fluides, elle correspond à la tension superficielle qui attire la solution aqueuse dans la structure poreuse du polymère. La capillarité dépend des dimensions des pores, de l'énergie de surface de la substance absorbante ainsi que de la tension superficielle du fluide (Staples et Chatterjee, 2002);

- L'osmose : le mouvement naturel du fluide entre un milieu hypotonique et un milieu hypertonique est obtenue par l'énergie du mélange (Staples et Chatterjee, 2002). La différence de concentration en ions à l'intérieur et autour du polymère entraîne l'expansion des chaînes de polymères dans le solvant; par conséquent, le gonflement des grains de polymères jusqu'à ce que l'équilibre de gonflement soit atteint (égalité ou équilibre en termes de concentration d'ions entre l'intérieur et à l'extérieur du PSA).

Ces deux phénomènes se produisent simultanément et entraînent le gonflement du polymère. La Figure 2.2 montre une seule particule de PSA à l'état sec et gonflé. Ainsi, cette figure montre que la chaîne de polymères est à l'état comprimé avant son immersion dans le liquide et prête à absorber l'eau. Dans les premières secondes suivant son immersion, la chaîne de polymères se dilate et l'eau est attirée par les grains de polymère, créant ainsi des liaisons avec les unités d'absorption (Zohuriaan et Kabiri, 2008).

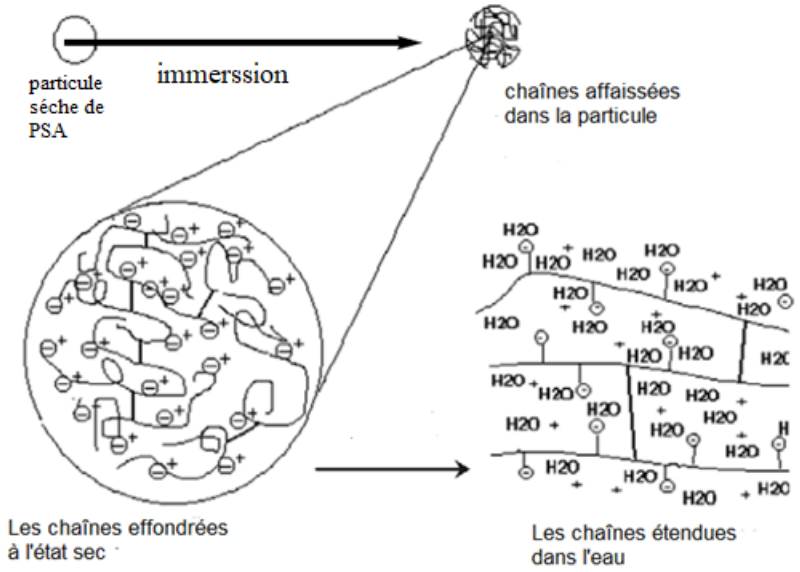

Figure 2.2: Schéma de gonflement d'une particule de PSA (d'après Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008a).

L'absorption des PSAs peut être évaluée à l'aide des paramètres suivants:

- la capacité d'absorption (K_{PSAs}) qui correspond à la quantité de liquide absorbée par les PSAs après un temps de résidence (Sahi et al., 2017);

- le taux d'absorption d'un PSA ($Q_{éq}$) qui est le moteur du processus d'absorption; il présente la quantité maximale à l'équilibre de liquide qui peut être absorbée (Liu et al., 2001).

Le taux d'absorption à l'état l'équilibre peut être évalué par l'équation suivante :

$$Q_{éq} = \frac{m_g - m_s}{m_s} \qquad [2.1]$$

Où $Q_{éq}$ correspond au taux d'absorption mesuré en gramme d'eau par gramme d'échantillon de PSAs secs; m_s et m_g correspondent respectivement à la masse de l'échantillon sec et à la masse de l'échantillon ayant absorbé l'eau.

2.4.4 Facteurs influençant la capacité d'absorption des PSAs

Les facteurs qui peuvent influencer la capacité d'absorption du PSA ont été étudiés par de nombreux chercheurs (Rifi et al., 2005; Zohuriaan-mehr et kabiri, 2008a; Orikiriza et al., 2009; Taouil et al., 2014). Les résultats de ces investigations ont montré que la capacité d'absorption du PSA dépend de plusieurs facteurs dont les plus importants sont les suivants :

- Facteurs liés à la nature du PSA et qui sont la granulométrie des particules, la porosité et le degré de réticulation;
- Facteurs liés au milieu environnant et qui sont la température, le pH de la solution, la composition et la concentration chimique des solutés du liquide.

Par conséquent, on peut considérer que la capacité d'absorption est conditionnée par les propriétés physiques du PSA et de la solution aqueuse dont laquelle il sera placé (Staples et Chatterjee, 2002). Ces différents facteurs sont présentés en détail dans les sections suivantes.

2.4.4.1 Effet du degré de réticulation

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition. Elle conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel de masse molaire importante à l'aide d'un agent réticulant. Le degré de réticulation est convenablement déterminé par la masse moyenne (M_c) entre deux points de réticulation. Ainsi, un degré de réticulation élevé influence le comportement mécanique de polymère. La présence de grand nombre de liaisons primaires intermoléculaires

limite l'ampleur des mouvements caténaires et augmente la stabilité de forme de polymère (Kausch et al., 2001). Le degré de réticulation est décrit selon l'équation suivante (Peppas, 1986) :

$$\frac{1}{\overline{M_c}} = \frac{1}{\overline{M_n}} - \frac{\bar{v}}{V_1} \frac{\left[ln(1-V_{2.s})+v_{2.s}+x_1 {v_{2.s}}^2\right]}{v_{2.r}*\left[\left(\frac{V_{2.s}}{v_{2.r}}\right)^{\frac{1}{3}}-\frac{1}{2}\left(\frac{v_{2.s}}{v_{2.r}}\right)\right]} \qquad [2.2]$$

- $\overline{M_n}$: Masse moléculaire moyenne en fonction du nombre des chaînes de PSA non réticulées en g.mol^{-1}. Elle est définie comme étant le rapport entre la somme des masses molaires de toutes les chaînes dans un échantillon et le nombre total de chaînes de l'échantillon;
- $\overline{v}$: Volume spécifique de la phase amorphe (non ordonnée) du polymère non réticulé en cm^3.g^{-1}. Il représente le rapport entre le volume de PSA et sa masse; il correspond à l'inverse de sa masse volumique;
- V_1 : Volume molaire du solvant en cm^3.mol^{-1};
- $v_{2.s}$: Fraction volumique de polymère après absorption et avant réticulation;
- $v_{2.r}$: Fraction volumique de polymère après réticulation et avant absorption d'eau;
- χ_1: Paramètre d'interaction entre le polymère et le solvant (sans unité).

La densité de réticulation est définie par la masse du réticulant par unité de volume de polymère; c'est un facteur qui contrôle la capacité d'absorption des PSAs. La Figure 2.3 présente la différence entre une chaine de polymère réticulée et une autre non réticulée (Li et al., 2004; El Mahboub, 2017). La densité de réticulation ρ_r (mol/cm^3) peut être calculée à l'aide de l'équation suivante (Peppas, 1986) :

$$\rho_r = \frac{1}{\bar{v}+\overline{M_c}} \qquad [2.3]$$

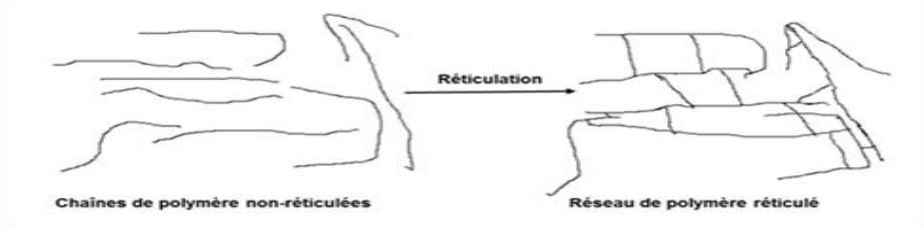

Figure 2.3: Schéma descriptif d'une chaine de polymère réticulée et d'une autre non réticulée (d'après Li et al., 2004).

Une densité de réticulation élevée indique une forte concentration de l'agent réticulant entrainant l'augmentation de la masse moléculaire entre les chaines de réticulation et le réseau de groupe fonctionnel du polymère est très serré. Par conséquence, on assiste d'une part à une diminution de la capacité d'absorption du polymère et d'autre part à l'augmentation de la résistance mécanique de gel (Omidian et al., 1998; Masmoudi,2017). Ainsi, une réticulation élevée forme la rigidité du réseau polymérique, ce qui complique le mouvement des chaines macromoléculaires et réduit ainsi le taux d'absorption du polymère. Slaughter et al. (2009) ont développé une équation permettant de mettre en relation le degré de réticulation et le module d'élasticité :

$$\frac{1}{\bar{M}_c} = \frac{3E(1-2v)}{2(1+v)\rho RT(v_{2.s})^{1/3}} \qquad [2.4]$$

Où est ρ est la densité du polymère (g/l); v est le coefficient de poisson et T est la température de l'hydrogel (°C); E est le module d'élasticité (Pa) et R est la constante de gaz parfait ($J.mol^{-1}.K^{-1}$).

La capacité d'absorption élevée est généralement liée aux polymères ayant une densité de réticulation et une résistance mécanique très faible; de même qu'ils sont facilement déformables sous pression (Bajpai et Johnson, 2005). Cependant, la capacité de déformation de certaines particules pourrait empêcher la diffusion et réduire la perméabilité du PSAs secs. Ce phénomène est désigné par le "gel blocking" (Kabiri et al., 2011). Quand les PSAs ayant de faibles réticulations absorbent un liquide sous pression, une couche de gel se gonfle et bloque la diffusion de liquides aux couches adjacentes sèches (Buchholz, 2006), et par conséquent une réduction du taux d'absorption du PSA est observée. La Figure 2.4 illustre le phénomène de *gel-blocking*.

Figure 2.4: Illustration du phénomène de gel-blocking (d'après Buchholz, 2006).

Les travaux relatifs à la conception de PSAs performants dont l'effet de *gel-blocking* est limité tout en ayant une capacité d'absorption et une résistance mécanique élevées ont été réalisées (Buchholz, 2006; Zohuriaan et Kabiri, 2008a) et les résultats de ces investigations ont montré que la réduction de l'effet du *gel-blocking* peut être obtenue en augmentant le degré de réticulation du réseau polymérique (Buchholz, 2006). Cependant, une forte réticulation conduit à la formation d'un hydrogel moins performant en raison de sa faible capacité d'absorption. D'autres travaux ont focalisé sur l'utilisation d'un second agent de réticulation (exemple les minéraux argileux) au niveau de la surface de polymère permettant l'amélioration de la capacité d'absorption sous pression tout en réduisant l'effet du *gel-blocking* (Wu et al., 2003; Lee et Yang, 2004; Kabiri et Zohuriaan-Mehr, 2004). Les résultats obtenus ont montré que l'incorporation des minéraux argileux comme agent de réticulations dans les réseaux polymériques, a permis de créer des nouveau composites superabsorbants. Ils ont une meilleure capacité d'absorption aussi bien qu'une meilleure résistante mécanique sans l'inconvénient de gel blocking (Haraguchi et al., 2003; Zhang et Wang, 2007; Zohuriaan Mehr et Doroudiani, 2011).

2.4.4.2 Effet de la granulométrie des polymères superabsorbants

La granulométrie des PSAs est un facteur qui a une très grande influence au niveau du pouvoir d'absorption des polymères. Des études ont montré que la cinétique d'absorption est plus rapide pour les particules fines que pour les particules ayant une granulométrie grossière; ainsi le taux d'absorption des polymères superabsorbants obtenu en 30 secondes avec des particules fines était quatre fois plus élevé que celui réalisé avec des particules grossières (Omidian et al., 1998; Zohuriaan-mehr et Kabiri, 2008b).

Ce comportement peut s'expliquer par la notion de surface spécifique S_p (mm^{-1}) du grain du PSA selon la théorie de Brunauer-Emmett-Teller (BET) donnée par l'équation 2.4 :

$$S_p = \frac{4}{d} \qquad [2.5]$$

Avec *d* comme diamètre des grains du polymère en mm.

Lorsque la surface spécifique des grains de polymère augmente, ça implique que le taux d'absorption augmente. Le contact avec l'humidité de l'air augmente à son tour, ce qui retarde le pouvoir absorbant du polymère et par conséquent la cinétique totale d'absorption diminue. Toutefois, il est important de mentionner qu'en terme du taux d'absorption total et à l'équilibre,

les particules grossiers performent largement mieux que les particules fines (Casquilho et al., 2013). Cette différence est d'autant plus élevée que le degré de réticulation est plus faible. La Figure 2.5 montre également que plus le diamètre des grains de PSA à l'état sec est grand, plus la capacité d'absorption est élevée (Casquilho et al., 2013). En effet, ces résultats obtenus par Casquilho et al. (2013) ont montré qu'une particule de polymère à base de polyacrylate de sodium (PA-Na) de diamètre d'environ 710 μm (D_p = 710) à l'état sec a absorbé environ 350 ml correspondant pratiquement à 350 fois sa masse initiale en liquide dans 30 min contre 250 ml/g en une minute pour une particule de diamètre égal à (D_p = 67) (diamètre 10 fois plus petit - Figure 2.5). Les études menées par Sahi et al. (2017, 2019) et El Mahboub et al. (2019) montrent également que la taille des particules de PSA a un effet marqué sur la cinétique d'absorption aussi bien que sur la capacité d'absorption totale.

En conclusion, la taille des particules de PSA a une influence significative sur la cinétique d'absorption ainsi que sur la capacité totale d'absorption.

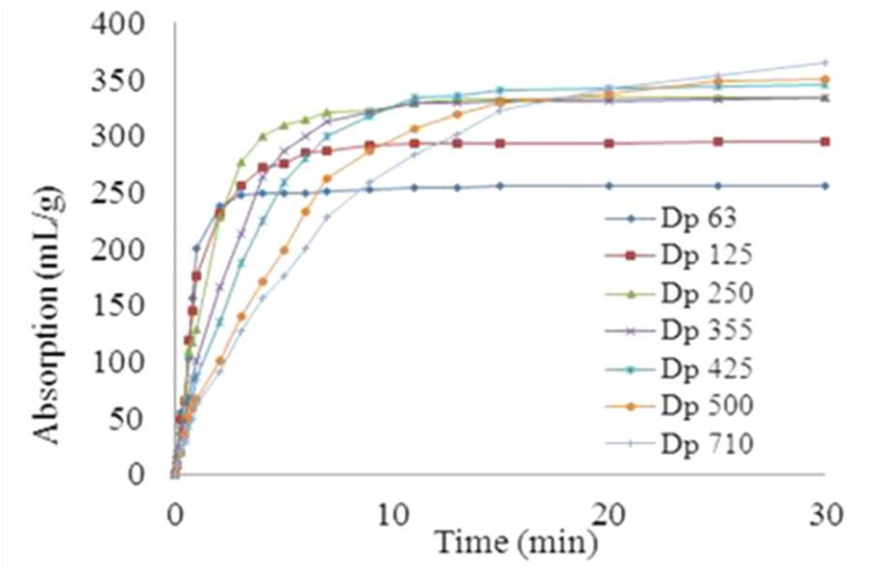

Figure 2.5: Effet de la variation du diamètre du polymère sec [(polyacrylate de sodium PA-Na)] sur le taux d'absorption (solution synthétique) absorbée en fonction du temps (d'après Casquilho et al., 2013) (Dp : diamètre de particule).

2.4.4.3 Effet du pH du milieu sur l'absorption des PSAs

Les polymères superabsorbants sont composés des monomères et des groupements fonctionnels qui peuvent être acides ou basiques. La variation du pH du milieu environnant peut affecter l'absorption ou la contraction de ces polymères. Pour comprendre l'influence du pH sur la capacité d'absorption des PSAs, certains chercheurs Lee et al. (1999) et Bao et al. (2011) ont réalisés des études sur le comportement de plusieurs types de PSAs en faisant modifier le pH du milieu dans lequel l'absorption se produisait. Pour la majorité de ces études, les résultats indiquent que le pH est un paramètre très influent sur la capacité d'absorption des PSAs (Bao et al., 2011; Ismi et al., 2015). Ainsi, le taux maximal d'absorption des hydrogels peut être obtenu dans un milieu neutre ou proche de la neutralité (Li et al., 2004; El'yashevich et al., 2008). Cette absorption diminue ensuite à mesure que le pH de la solution s'éloigne de la neutralité comme l'illustre clairement la Figure 2.6.

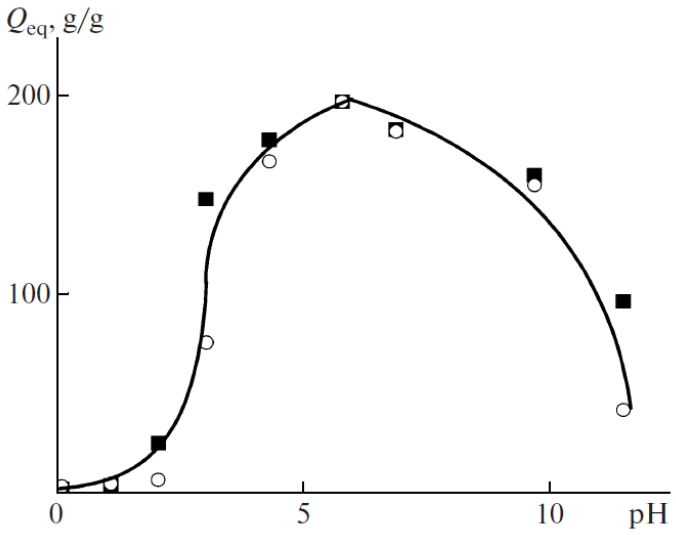

Figure 2.6: Effet du pH sur l'absorption d'un polyacrylate de sodium PA-Na d'après (El'yashevich et al., 2008)

À pH très acide, on remarque une diminution d'absorption. Ceci a été expliquée par la diminution du degré d'ionisation sur le réseau polymérique et la protonation des groupes carboxylates. Par conséquence, la répulsion électrostatique entre les groupes carboxylates chargés est réduite, ce qui empêche alors l'absorption du gel en milieu très acide selon l'équilibre chimique suivant (Li et al., 2004).

$$(R)_n - COO^- + H^+ \underset{ionisation}{\overset{protonation}{\rightleftharpoons}} (R)_n - COOH \qquad [2.6]$$

Les groupes fonctionnels des chaines d'hydrogel possèdent des propriétés d'ionisation, qui changent la réaction d'ionisation de manière réversible selon le pH du milieu environnant. Les études de Vivek et Dhamodharan (2008) ont montré (en dehors de la zone optimale) que la capacité d'absorption est plus importante dans un milieu acide (pH à 4.2) que dans un milieu basique (pH à 9.2). Ceci est expliqué par l'augmentation du degré d'ionisation dans le milieu acide qui conduit à la diminution des forces répulsives entre les groupes carboxyliques engendrant ainsi l'augmentation du taux d'absorption. Cependant, dans un milieu basique (pH à 9.2), les fonctions amines le long du squelette du polymère sont ionisées dans une solution basique entrainant ainsi l'expansion des chaines polymériques et la diminution du taux d'absorption de l'hydrogel (Vivek et Dhamodharan, 2008).

En outre, l'étude de la sensibilité d'un type de PSA [poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA)] aux variations du pH du milieu d'absorption réalisée par Lee et al. (2014) a montré que la diminution du taux d'absorption à pH très basique a été attribuée à la prédominance de l'effet écran induit par les ions Na^+ sur les chaînes chargées négativement limitant ainsi l'expansion du réseau polymère et par la même occasion la réduction significative du taux d'absorption dans un tel milieu.

2.4.4.4 Effet de la température du milieu sur l'absorption des PSAs

L'effet de la température sur le pouvoir absorbant des polymères superabsorbants a fait l'objet de nombreux travaux (Li et al., 2004; Bahaj et al., 2009; Bao et al., 2011). Les études réalisées avaient pour objectif de comprendre l'effet de la température sur les interactions inter et intramoléculaires des PSAs vis-à-vis de l'eau distillée et d'analyser la capacité d'absorption en fonction de la température. Dans leur étude, Bahaj et al. (2009) ont utilisé différentes valeurs de pH (2, 7 et 10) en faisant varier la température. Les résultats obtenus ont montré que la variation de la température a un effet sur la capacité d'absorption d'eau dans la plage de température utilisées (10 et 90°C - voir Figure 2.7). Ces résultats sont en accord avec ceux de Ladhari et Hassen (2009) et de Shen et al. (2010), qui ont étudié aussi l'absorption d'un polyacrylate de sodium (PA-Na) dans une plage de température allant de 0,5 à 99°C et qui ont conclu également que le taux d'absorption maximum de ce type de polymère dépend de la température.

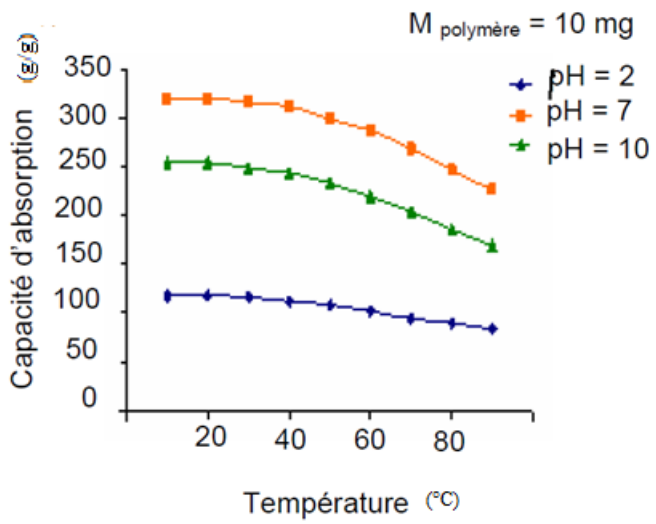

Figure 2.7: Influence de la température sur la capacité d'absorption des polymères superabsorbants pour différentes valeurs de pH (d'après Bahaj et al., 2009).

Toutefois, des recherches faites par Masuda et Iwata (1990) ont montré que si les PSAs étaient fortement ionisés, dans une gamme de température allant de 10 à 90°C, leur comportement serait différent. En effet, le polyacrylate de sodium a eu une augmentation du taux d'absorption au fur et à mesure de l'accroissement de la température de 10 à 50°C. Après cette augmentation on assiste à une légère diminution dans l'intervalle de température allant de 50 à 90°C. Ce comportement est expliqué par l'effet de la température sur l'équilibre de la réaction acido-basique du PSA pour la formation des ions carboxylates COO^- et par conséquence sur l'augmentation du taux d'absorption. D'autre part, ce comportement peut être lié à la flexibilité des chaînes polymériques qui s'accroît lorsque la température de la solution d'absorption s'élève, facilitant ainsi l'insertion des molécules d'eau. À une basse température, le matériau superabsorbant procure une déformation des chaînes macromoléculaires causée par la diminution de la diffusion des molécules d'eau. Ceci réduit la capacité des chaînes polymériques ainsi la quantité d'eau retenue par l'hydrogel. Ismi et al (2015) ont indiqué que le taux d'absorption du polymère superabsorbant augmente proportionnellement avec la température lorsqu'elle augmente de 25 à 70°C (Figure 2.8). En effet, le taux d'absorption d'eau pure a quasiment doublé en passant d'une température de 25 à 70°C. Ceci a été expliqué par le comportement élastique des chaînes macromoléculaires dilatées permettant l'absorption de quantités importantes d'eau. Rodriguez et al. (2006) ont expliqué l'augmentation du taux d'absorption des polyacrylates de sodium à hautes températures à l'accroissement de l'énergie

cinétique des molécules d'eau, ce qui facilite leur mouvement du milieu extérieur vers le réseau polymérique.

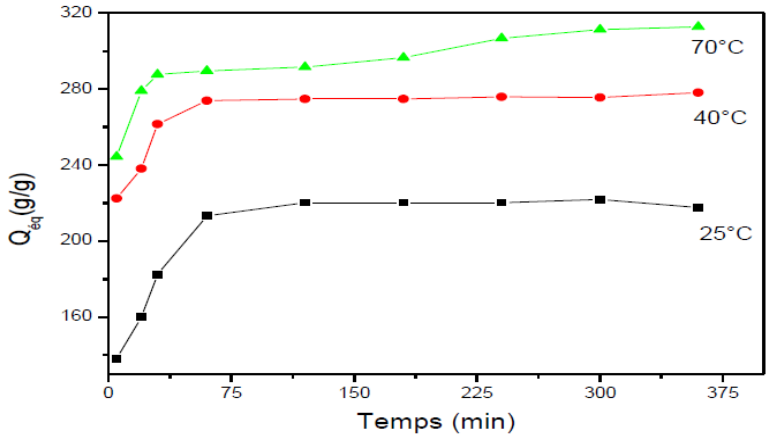

Figure 2.8: Influence de la température sur le taux d'absorption des polymères superabsorbants polyacrylate de sodium (d'après Ismi et al., 2015).

2.4.4.5 Effet de la présence d'ions sur la capacité d'absorption des PSAs

La force ionique influence la capacité d'absorption des PSA. Cette force ionique est essentiellement liée à la variation de la concentration des éléments ioniques entre l'hydrogel et la solution (Flory et Volkenstein, 1969). Une forte concentration d'ions à l'intérieur du PSA se traduit par une augmentation de la pression osmotique, ce qui attire les molécules de la solution aqueuse vers ceux du PSA; de ce fait on assiste à une augmentation de la capacité d'absorption de PSA. Toutefois, l'augmentation de la force ionique de la solution, à l'extérieur de PSA, engendre une baisse de la pression osmotique et augmente l'interaction des charges intramoléculaires faisant diminuer les forces répulsives entre les ions de charges opposées dans la matrice polymérique. Ce comportement conduit à une réduction importante de l'absorption du PSA (Castel et al., 1990).

L'absorbance d'un PSA est définie par Flory (1969) comme un taux de gonflement, selon l'équation suivante :

$$q_m^{\frac{5}{3}} = \frac{(i/2v_u S_*^{\frac{1}{2}})^2 + (1/2-\chi_1)/V_1}{V_0/v_e} \qquad [2.7]$$

où q_m est le taux de gonflement de réseau polymérique à l'équilibre (g/g), i est le degré d'ionisation multiplié par la valence de la charge fixe du réseau (%), v_u est le volume molaire d'une unité de

structure (l), S^* est la force ionique de la solution externe (mmol.l^{-1}), V_1 est le volume molaire de la solution (l), v_e est le nombre effective des chaines dans le réseau polymérique, et V_0 est le volume du réseau polymérique non gonflé (l).

Cette équation décrit la contribution des charges ioniques entre le polymère et la solution et l'affinité entre le réseau de polymère et le solvant (Flory, 1969).

Des études ont montré que l'absorbance dépend essentiellement de la concentration de solutions. Shimomura et Namba (1994) ont évalué l'absorbance d'un polymère superabsorbant de type acide polyacrylique à l'aide de la méthode de sachet de thé (Tea-bag) et en utilisant deux solutions différentes : la première de NaCl et la deuxième de $CaCl_2$ pour un temps de contact de 30 min. Les résultats de leurs travaux ont montré que l'absorbance diminue quand la concentration de sel augmente, ce comportement est expliqué par l'augmentation de la force ionique (S*) (S* pour le $CaCl_2$ passe de 2,0 à 5,4 mmol.l^{-1} et alors que pour le NaCl S* passe de 0,5 à 1,3 mmol.l^{-1}) (voir Figure 2.9).

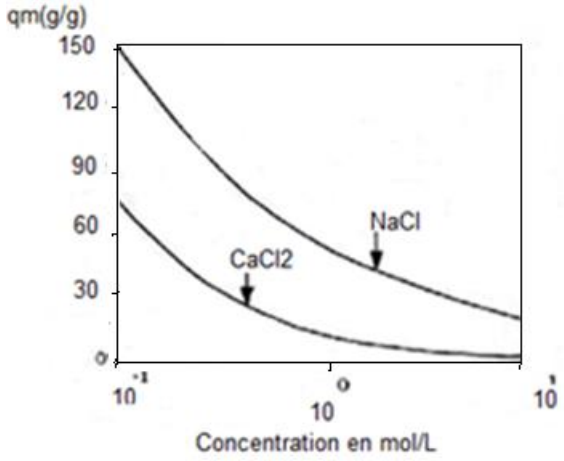

Figure 2.9: Absorbance de l'acide polyacrylique dans des solutions de NaCl et de CaCl2 (d'après Shimomura et Hymen, 1991).

Les résultats obtenus avec un polymère à base de polyacrylate de sodium (PA-Na) en présence de $NaNO_3$ et de KCl confirment que la quantité d'eau absorbée dans le réseau macromoléculaire est conditionnée par la présence de sel dans la solution surnageante (Ismi et al., 2015). Elle est d'autant plus importante que la concentration en sel est faible. En effet, le taux de gonflement passe de 214 g/g en absence de sel (eau distillée – concentration = 0 mol/L) à 6,14 g/g et 17 g/g respectivement

pour le $NaNO_3$ et le KCl lorsque les concentrations des sels est de 1 mol/L (voir Figure 2.10). Cela est attribuable à la fixation des ions Na^+ et K^+ entre les chaînes de polymères, ce qui provoque un effet d'écran sur les groupes carboxylates et limite l'intensité des répulsions électrostatiques entre les charges négatives (-COO). Par ailleurs, l'effet d'osmose dû à la différence de concentration entre le milieu interne des polymères et le milieu externe contenant l'eau chargée en sel empêche l'eau de pénétrer dans le réseau macromoléculaire : le polymère absorbe moins d'eau chargée en sel qu'il n'absorbe d'eau pure (Ismi et al., 2015).

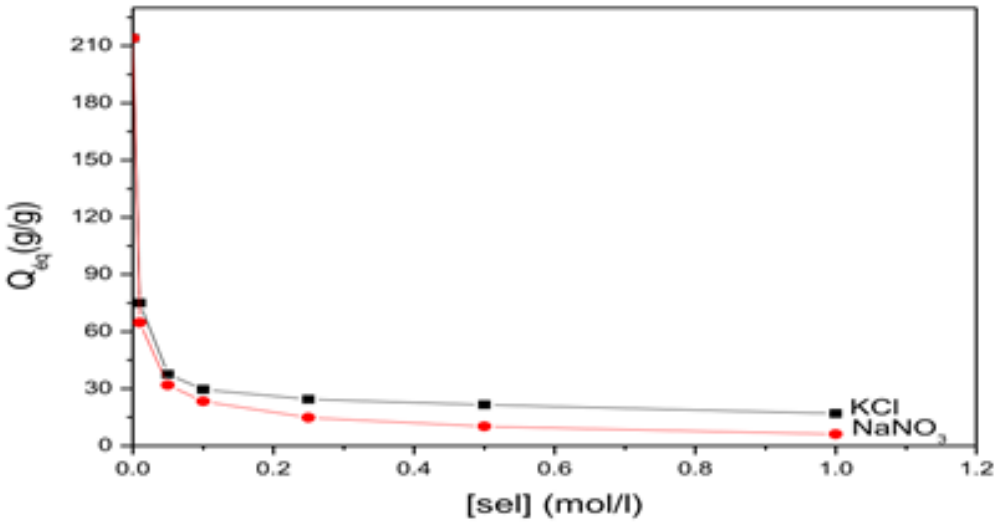

Figure 2.10: Variation du taux de gonflement d'un polymère à base de polyacrylate de sodium en présence de sel (d'après Ismi et al., 2015).

2.4.4.6 Effet de la nature de polymères

D'autres études ont montré que le taux d'absorption des PSAs dépend de la nature du polymère autant que de la solution externe (Li et al., 2004). L'absorbance de quatre types de polymères superabsorbants (voir Tableau 2.1) a été évaluée par Shimomura et Namba (1994) en utilisant de l'eau pure ainsi qu'une solution de $CaCl_2$ ayant une concentration de 0,05mol/L. Les résultats, présentés au Tableau 2-2, ont montré que le groupe fonctionnel et la force ionique interne du polymère affectent la stabilité d'absorbance contre les cations polyvalents.

Tableau 2.2: L'absorbance de différents PSA dans l'eau pure et dans une solution de CaCl2 (d'après Shimomura et Namba, 1994).

Type de PSA	Absorbance dans l'eau pure (g/g)	Absorbance dans la solution de $CaCl_2$ (0,05 mol/L) en g/g
PA	275	2
PAM	11	9
PAMAS	394	46
PTMAEA-CL	329	122

La diminution de l'absorbance des PSAs à base d'acide acrylique dans des solutions avec des concentrations polyvalentes dépend de la différence de pression osmotique entre le superabsorbant et la solution externe, ce qui entraine une contraction sur les groupes anioniques ($-COO^-$) (Castel et al., 1990).

2.5 Séquestration des PSAs

La section précédente expliquait l'effet de la présence des ions dans la solution sur la capacité d'absorption des PSAs. Ainsi, il a été montré que l'augmentation de la concentration de la solution entraine une diminution de la capacité d'absorption. Dans cette section, la séquestration des éléments chimiques va être développée, ce qui explique implicitement comment l'absorption des PSAs diminue en présence des ions.

Les polymères superabsorbants sont des polyélectrolytes qui ont une capacité très particulière : la séquestration des éléments chimiques. Ils possèdent des ligands sur leur réseau macromoléculaire capables de capter les ions métalliques de valences différentes, à partir des solutions aqueuses diluées (Rifi et al., 2004). Certains chercheurs considèrent la séquestration des éléments chimiques par des PSAs comme une absorption dynamique (Peppas et Hariharan, 1994). Cette dernière dépend essentiellement de (Buchholz, 1990; Dubrovskii et al., 1990) :

- L'élasticité caoutchoutique des chaines macromoléculaires du polymère;
- Le pH de la solution;
- La force ionique des espèces dissoutes dans la solution;
- La taille moléculaire des éléments chimiques en réaction;
- L'indice d'interface du polymère.

La première utilisation des PSAs était dans le domaine d'hygiène où les PSAs ont été destinés à retenir de façon rapide et irréversible des quantités d'une solution saline ou stimulant comme l'urine (Schaefer, 1984). Quelques recherches ont étudié l'absorption dynamique des polyacrylates de sodium. Deux équations ont été élaborées permettant de décrire la diffusion des ions à l'intérieur du polymère et le comportement des PSAs dans l'eau pure et dans les solutions physiologiques (Peppas et al., 1990).

Dans l'eau pure, l'équation proposée est :

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x}\right) - V \frac{\partial c_1}{\partial x} \qquad [2.8]$$

où c_1 est la concentration de soluté dans l'eau, D_1 le coefficient de diffusion de l'eau dans le réseau de polymère, V est la vitesse pseudo-convective, x est un paramètre d'interaction entre le polymère et les ions.

Pour les électrolytes faibles tel que l'urine et les solutions physiologiques, la diffusion des ions peut être décrite par des relations pseudo-binaires de type Nernst-Planck :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_{im} \frac{\partial c_i}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{c V_i D_{im} F}{RT} \frac{\partial \emptyset}{\partial x}\right) \qquad [2.9]$$

où c_i est la concentration des espèces ioniques i (de 1 à n), V_i est la charge de l'espèce i, F est la concentration de Faraday, $\emptyset$ est le potential électrostatique, T est la température. L'exigence de l'électroneutralité à chaque point à l'intérieur du polymère et l'absence de circulation de courant sont également satisfaites.

Le système d'équations présenté ci-dessus a été résolu par la méthode de différences finies. Les équations de transport de l'eau et des ions ont été résolues par une approximation spatiale centrée sur chaque point dans le temps (Peppas et Hariharan, 1994). Ce qui permet d'étudier l'état d'ionisation à chaque point de groupe fonctionnel du polymère. La séquestration augmente lorsque la concentration ionique dans la solution est faible, ceci est expliqué par l'augmentation de la répulsion entre le polymère et la solution, ce qui entraine l'absorption de l'ion. La Figure 2.10 présente la séquestration de l'ion dans le polymère en fonction du temps et de la concentration de la solution de citrate-phosphate-borate.

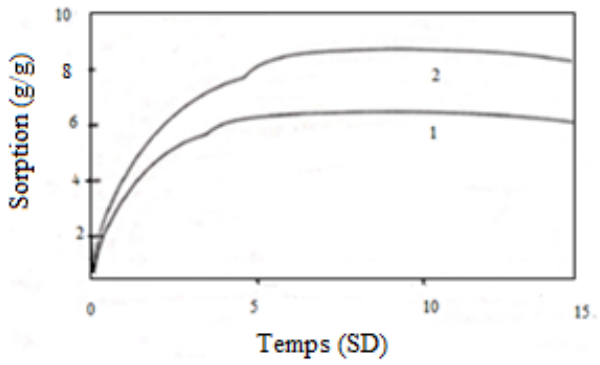

Figure 2.11: Séquestration des ions en fonction du temps pour 2 concentrations initiales des groupes ionisés. Courbe 1: cp = 1 mol/L et courbe 2: cp = 0.1 mol/L. (Peppas et Hariharan,1994).

La variation du pH affecte la concentration et les groupes ioniques de polymère ainsi que le mécanisme de séquestration. La Figure 2.12 présente la variation de la concentration du groupe ionique dans le polymère en fonction de temps dans des solutions ayant des pH différents. Le taux de concentration augmente dans les solutions à pH acide à neutre (courbe 1 et 2); cependant pour un pH =10 (la courbe 3), la contraction des chaines polymériques est influencée par la concentration de l'ion ce qui entraine soit une diminution de l'absorption comme c'est montré dans ce cas.

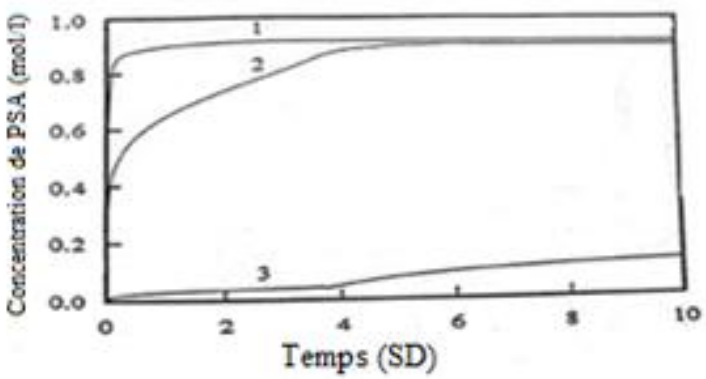

Figure 2.12: Concentration de groupe ionique dans le polymère en fonction de temps dans différente valeur de pH de la solution de citrate-phosphate-borate. Courbe 1 : pH = 2, Courbe 2 : pH = 6 et courbe 3 : pH = 10 (d'après Peppas et Hariharan, 1994).

L'étude réalisée par Hermans (1953) sur les polymères superabsorbants a focalisé essentiellement sur leur comportement dans des solutions salines et sur l'influence de la force ionique sur la

capacité d'absorption. Dans cette étude, la séquestration des sels était liée à l'absorption dynamiques des ions qui peut être estimée par la relation suivante :

$$Q_{eq} = \beta[C_{sel}]^n \qquad [2.10]$$

où Q_{eq} est le taux d'absorption dynamique à l'équilibre; β et n sont des constantes dépendantes des caractéristiques du polymère. La valeur β représente le taux d'absorption à une forte concentration de sel en g/g. La constante n est une mesure de la sensibilité du polymère au sel, elle varie en fonction de la structure électronique de chaque type de PSA.

Des études menées par Gregor et al. (1955), Cussler et al. (1984), Sakohara et al. (1990), Rifi et al. (1994) ont utilisés les PSAs pour évaluer l'extraction des métaux. Par la suite, les procédures fondamentales sur la complexation de cations métalliques avec un polyélectrolyte hydrogel étaient brevetées (Candau et al., 1989). Ils ont considéré que les PSAs peuvent former des complexes avec les cations métalliques en plus de leur pouvoir d'absorption. L'étude était basée sur le fait que les PSAs sont des polyélectrolytes chargés négativement ($-COO^-$) et ayant la possibilité d'échanger des ions avec leur milieu selon certaines conditions en plus de leur pouvoir d'absorption osmotique (Sakohara et al., 1990). L'échange peut s'établir selon l'équation suivante :

$$]-COONa + H^+ \quad \leftrightharpoons \quad]-COOH + Na^+ \qquad [2.11]$$

La complexation des cations métalliques par des gels de polyélectrolytes a fait l'objet de plusieurs études (Rinehart, 1992). Elle peut être utilisée dans plusieurs domaines telle que : la récupération des métaux précieux, l'élimination des éléments toxiques ou radioactifs de divers effluents et la préconcentration des métaux pour l'analyse d'échantillons environnementaux. Rifi et al. (1994) et Ismi et al. (2014) ont montré la complexation de certains cations métalliques sur les gels de polyacrylate de sodium à l'aide de spectroscopie infrarouge (voir Annexe,1). Les spectres présentent la régression de certaines bandes indiquant la coordination du groupe COO^- avec l'ion métallique par échange de cations selon les réactions suivantes :

$$2COO^- + Ab^{2+} \rightarrow [COO]_2\,Ab. \qquad [2.12]$$

$$COO^- + Ab^+ \rightarrow [COO]\,Ab \qquad [2.13]$$

$$COO^- + Ab^{3+} \rightarrow [COO]_2\,AbX\ /\ (X{=}NO_3 \text{ où } OH) \qquad [2.14]$$

La Figure 2.13 présente la réaction de réticulation chimique entre les chaînes polymères et les cations de cuivre permettant la formation du complexe (PA-Cu) (Ismi et al., 2014). Ainsi, à la fin de la réaction, un complexe est formé entre les ions carboxylate et les ions Cu^{2+} (Ismi et al., 2014).

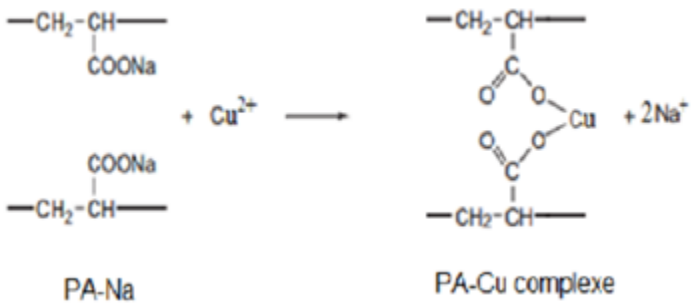

Figure 2.13: Complexation entre les ions carboxylate et les ions Cu2 + (d'après Ismi et al., 2014).

Une étude relative à l'extraction des métaux lourds de différentes valences (Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Eu^{3+}; Sr^{2+}, Cs^{2+} et Ag^{+}) a été réalisée à partir de solutions aqueuses diluées et en utilisant des gels superabsorbants de type acide polyacrylique (Rifi et al., 1994). Les résultats de cette investigation ont montré que les cations métalliques ont été retenus dans les gels en suivant l'ordre de leurs affinités avec les groupes carboxyliques $Ab^{3+} > Ab^{2+} > Ab^{+}$ (Ismi et al., 214). L'extraction par le gel de PSA dépend essentiellement de l'interdépendance des paramètres physiques et chimiques impliqués : c'est-à-dire la valence du métal, le pH et la force ionique de la solution d'alimentation en métal, le gonflement et le rétrécissement du gel, la nature des interactions métal-carboxylates (Rifi et al., 1994).

Dans les solutions cationiques diluées, l'étude cinétique de l'extraction des cations métalliques a montré que l'équilibre est rapide (dans les premiers 30 min). La capacité de fixation du gel est influencée par deux paramètres (Taouil et al., 2014) :

- Le taux d'ionisation α (Figure 2.14) : un meilleur rendement d'extraction nécessite un gel fortement ionisé;
- Le pH de la solution surnageante (Figure 2.15) : après l'ajout de PSA, l'augmentation du pH de la solution est accompagnée par la diminution de la concentration du métal. Ceci est dû au réarrangement acido-basique du gel avec la solution métallique (le gel gonfle en consommant des protons).

La séquestration des cations métalliques est calculée comme un rendement d'extraction métallique à l'aide de l'équation suivante (Taouil et al., 2014) :

$$R = \frac{nombre\ de\ moles\ de\ métal\ extrait}{nombre\ de\ moles\ de\ sites{-}COO(H,Na)} \qquad [2.15]$$

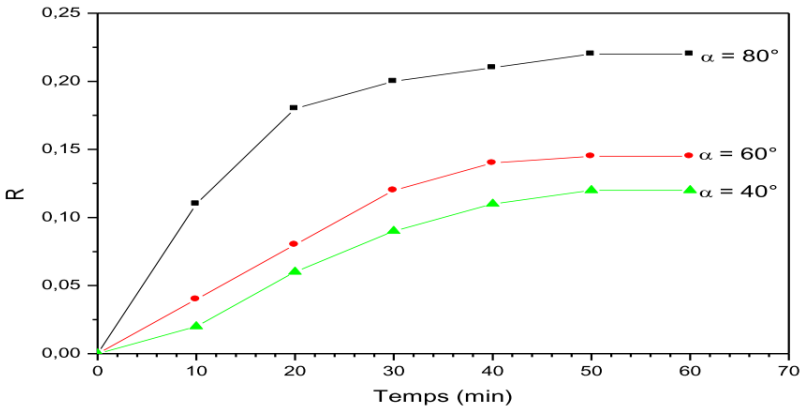

Figure 2.14: La cinétique d'extraction de Zn2+ par le gel d'acide polyacrylique de sodium pour différents taux d'ionisation (α de 40 à 80) (d'après Taouil et al., 2014).

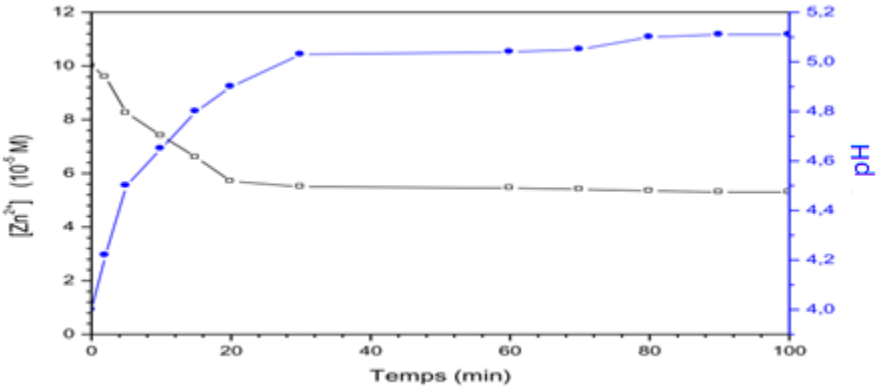

Figure 2.15: La variation simultanée de la concentration de Zn2+ et du pH de la solution aqueuse en fonction du temps (Taouil et al., 2014).

La complexation de l'ion métallique par les groupes carboxylates du réseau de polymères entraîne un effondrement du gel en raison de la neutralisation des charges ou de la formation de complexes métalliques. À faible concentration de zinc (environ 10^{-4}M), le rendement d'extraction du gel (R = 0,21) est faible. À des concentrations élevées (environ $9.2.10^{-4}$ M), un effet de saturation est atteint à (R = 0.5), ce qui montre que la stœchiométrie des complexes formés dans le gel est de la forme $[(COO)_2Zn]_n$ (Rifi et al., 1994; Taouil et al., 2014).

Ces résultats sont confirmés par les travaux de Shah et al., (2018) et Javed et al., (2018) qui ont étudié la cinétique d'absorption de certains gels superabsorbants synthétisés à base de polyacrylates et de polyacrylamides, en utilisant le persulfate d'ammonium et le N-méthylène bis-acrylamide comme initiateur et agent de réticulation. Les résultats ont révélé que la capacité de séquestration de l'hydrogels superabsorbants (SPH) synthétiques en ions de métaux lourds, dépend fortement des propriétés d'échange d'ions et de chélation d'hydrogel superabsorbant. L'incorporation des ions métalliques dans la SPH est due à la diffusion (avec les molécules d'eau) et à l'attraction (avec le squelette du polymère) parmi les espèces chargées de signes opposés. L'augmentation de la concentration en polyacrylates (AA) dans le SPH accompagne une augmentation de la capacité de sorption des hydrogels, ce qui peut être dû au groupe carboxyle (Jin et Bai, 2002). De nombreuses études ont été rapportées dans la littérature concernant l'attachement des ions métalliques au réseau de polymères. Pour le cas de SPH. Les groupes carboxyliques contiennent des atomes d'azote et d'oxygène ont tous les deux une paire d'électrons isolés qui peuvent se lier à un ion métallique par le partage d'une paire d'électrons pour former un complexe (Li et al., 2013). La charge négative sur le groupe carboxyle renforce encore l'affinité attractive envers les ions métalliques et présente une capacité d'élimination élevée.

La capacité de séquestration correspond au phénomène de la sorption; elle est liée à la capacité d'absorption de gel superabsorbant, ainsi qu'à l'adsorption chimique qui explique la formation des complexes (Calugaru et al., 2016). La capacité de séquestration est évaluée comme étant un rendement d'élimination. Ce rendement est évalué à l'aide de l'équation suivante (Shah et al., 2018) :

$$PR = \frac{C_0 - C_f}{C_f} \times 100 \ \ (\%) \qquad [2.16]$$

avec PR le rendement d'élimination des cations (%); C_0 et C_f correspondent respectivement à la concentration initiale et finale de la solution cationique (mol/l). L'efficacité de l'élimination à l'équilibre est calculée en utilisant l'équation suivante (Shah et al., 2018; Javed et al., 2018) :

$$q_e = \frac{C_0 - C_f}{M} \times V \qquad [2.16]$$

où, q_e (mg/g) représente l'efficacité d'élimination à l'équilibre de SPH, V (L) le volume initial de la solution métallique et M (g) la masse de SPH utilisée.

L’analyse de l’efficacité de l’élimination des cations métalliques ou encore la capacité de sorption est interprétée par les isothermes de la sorption.

2.5.1 Sorption

La sorption est un terme général qui regroupe plusieurs phénomènes, à savoir : l'absorption (une espèce est intégrée dans le solide), l'adsorption (une espèce adhère à la surface d'un solide) et l'échange d'ions (une espèce est échangée par une autre dans le solide). Le phénomène de la sorption est influencé par des conditions expérimentales telles que le pH, la température, la nature de l'ion métallique qui va subir la sorption et sa concentration initiale, la nature de la surface de sorption et la force ionique de la solution (Limousin et al., 2007; Plante et al., 2010). L’efficacité de la sorption (q_e en mg/g) du sorbant peut être évaluée en utilisant l'équation [2.16] (Genty, 2012; Hui et al., 2005; Payne et Abdelfattah, 2005).

Les méthodes utilisées pour évaluer l'élimination des métaux et comprendre les mécanismes de séquestration sont les suivantes

- La modélisation par les isothermes de la sorption;
- La cinétique de la sorption;
- Les équations de diffusion.

Ces méthodes sont décrites dans les sections suivantes.

2.5.2 Isothermes de la sorption

Les isothermes de sorption ont pour objectif de décrire de façon simple le mécanisme d’absorption, d’interpréter les résultats et d’évaluer la séquestration des métaux, ainsi que présenter des informations sur l’efficacité de mécanisme.

L’interprétation des isothermes de sorption peut être réalisée à l’aide de différents modèles mathématiques tel que : l’isotherme BET, l’isotherme Temkin, l’isotherme Dubinin et Radushkevich, les isothermes d'équilibre de Langmuir et Freundlich. Les deux derniers modèles sont les modèles les plus utilisés pour décrire 1'équilibre de sorption entre les ions métalliques en solution et le groupe carboxylique des gel PSA (Chen et al., 2008, Shah et al., 2018).

L'isotherme de Langmuir considère que la surface d'adsorbant est uniforme et que la sorption diffuse sur une monocouche; ainsi l'énergie d'activation de sorption est égale à l'énergie de sorption (l'équilibre de sorption) (Ho et al., 2002; Chen et al., 2008). L'expression mathématique de l'isotherme de Langmuir est décrite par l'équation 2. 17:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m.KL} \qquad [2.18]$$

Dans cette équation, q_e est la quantité (en mg g^{-1}) d'absorbant absorbé par gramme d'hydrogels séchés à l'état d'équilibre de l'absorption, C_e est la concentration de la solution absorbée à l'état d'équilibre en ppm, q_m et K_L représentent respectivement la quantité de métal adsorbé pour un recouvrement monocouche complet (mg/g) et la constante reliée à la chaleur d'adsorption (L/mg). Une valeur élevée pour le paramètre K_L indique des liaisons fortes dans l'échange.

Les paramètres obtenus selon le modèle de Langmuir permettent de calculer la valeur du paramètre d'équilibre R_L. Ce dernier est évalué à l'aide de l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1+K_L \times C_i} \qquad [2.19]$$

La valeur de ce paramètre indique le type d'adsorption :

- Irréversible lorsque $R_L = 0$;
- Favorable lorsque $0 < R_L < 1$;
- Linéaire lorsque $R_L = 1$;
- Défavorable lorsque $R_L > 1$.

L'expression mathématique de l'isotherme de Freundlich est la suivante:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \qquad [2.20]$$

avec K_F est la constante reliée à la capacité d'adsorption (mg/g) et n la constante d'équilibre de sorption.

L'interprétation des résultats des cinétiques de sorption sera faite selon une cinétique de (pseudo) ordre 1 et selon une cinétique de (pseudo) ordre 2 (Garcia-Mendieta et al., 2009; Genty, 2012; Ho et al., 2000; Rios et al., 2008).

Le choix du modèle cinétique le plus convenable consiste à comparer les valeurs des coefficients de détermination R^2 obtenus pour la corrélation des données expérimentales avec le modèle théorique (équations linéaires). Dans le cas où les valeurs de R^2 sont similaires, l'erreurs quadratique (SSE) peut être utilisée pour sélectionner le modèle le plus approprié (Al-Degs et al., 2006; Genty, 2012):

$$SSE = \sum\left(q_{t,expérimental} - q_{t,théorique}\right)^2 \qquad [2.21]$$

Avec $q_{t,\ expérimental}$ et $q_{t,\ théorique}$ représentent l'efficacité de sorption expérimentales et théoriques, au temps t (mg/g). L'efficacité de sorption (mg/g) théorique est calculée à partir de 1'équation proposée pour le modèle analysé (q_m).

Les isothermes d'adsorption permettent généralement de déterminer les capacités de fixation maximales des substances, de décrire la cinétique de sorption et d'identifier le type d'adsorption.

2.5.3 Cinétique de la sorption

La cinétique de sorption peut être analysée à l'aide de différents modèles tel que Gupta et Bhattachrayya (2006, 2008), Subramanyan et Das (2009) et Plante et al. (2010) :

- Le modèle du pseudo-second ordre;
- Le modèle de Elovich;
- Le modèle de diffusion intra-particulaire;
- Le modèle de diffusion par couche de liquide

Le modèle de cinétique du pseudo-second ordre est souvent utilisé avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des ions métalliques sur l'adsorbant. Il permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible (Rivard, 2011). Ainsi la quantité absorbée est évaluée à l'aide de l'équations suivante :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 {q_e}^2} + \frac{t}{q_e} \qquad [2.22]$$

Où q_t représente la quantité absorbée dans le temps t (mg g^{-1}), t temps (min), q_e la capacité de sorption à l'équilibre (mg g^{-1}), K_2 le taux de réaction de pseudo-second ordre (g mg^{-1} min^{-1}).

Le modèle de cinétique d'Elovich est utilisé pour exprimer une cinétique de second ordre, en supposant que la sorption se produit sur des surfaces énergétiquement hétérogènes :

$$q_t = \beta \ln \alpha\beta + \beta \ln t \qquad [2.23]$$

α et β sont des coefficients d'Elovich et représentent respectivement le taux de sorption initial (mg g^{-1} min^{-1}) et la constante de désorption (g mg^{-1}).

Le modèle de diffusion intra-particule qui décrit le mieux le processus de la sorption, où la diffusion de l'ion à sorber à l'intérieur de la particule joue un rôle important dans la cinétique. Il est défini comme :

$$q_t = K_p t^{\frac{1}{2}} \qquad [2.24]$$

K_p est la constante de la diffusion intra-particule (mg g^{-1} $s^{-1/2}$).

Lorsque l'ion diffuse sur la surface externe de l'adsorbant à travers la couche limite (diffusion de la phase liquide par film), il a une influence significative sur la cinétique de la sorption, le modèle de diffusion par couche de liquide décrit parfaitement la cinétique de la sorption; il est défini comme :

$$\ln(1 - \frac{q_t}{q_e}) = -K_{fd} t \qquad [2.25]$$

K_{fd} est la constante de diffusion par couche (min^{-1}).

2.6 Sélectivité de séquestration des PSAs

L'affinité des polymères superabsorbants pour certains cations métalliques a été rapportée par plusieurs auteurs (Rifi et al., 1994; Shah et al., 2018; Javed et al., 2018). Cette sélectivité au niveau de la séquestration des PSAs dépend essentiellement de :

- La charge d'ion métallique à séquestrer;
- La taille de la molécule de l'ion métallique;
- Le pH du milieu environnement;
- Le type de PSA;

Rifi et al. (1994) ont rapporté que la séquestration de césium (Cs), de strontium (Sr) et d'europium (Eu) par les hydrogels de polyacide acrylique-acrylate de sodium à partir de solutions aqueuses diluées, suit l'ordre suivant : $Eu^{3+} > Sr^{2+} > Cs^{+}$. Le rendement d'élimination maximal du PSA (R = [$^{-}$COO (H, Na)] = 0,5), a été obtenu avec l'europium et le strontium, il correspond également à la formation des groupements [$(^{-}COO)_2Sr$] et [$(^{-}COO)_2Eu^{+}$]. L'absorption d'europium se fait par le biais d'une réaction d'échange de cations qui est caractérisée par une libération de protons dans l'environnement extérieur. Cependant, le taux de gonflement de PSA était faible; ceci est expliqué par la force des répulsions électrostatiques qui conduisent à la contraction des chaines et empêchent l'absorption de l'eau. Le comportement du PSA dans les solutions de césium était très différent. Le taux de gonflement était important par rapport au taux de gonflement de Sr et Eu, tant que le pourcentage de séquestration de Cs^{+} était faible (PR = 0.2). Les résultats ont montré que la valence des ions métalliques implique directement l'ordre de séquestration selon un pH acide à neutre (voir Figure 2.16).

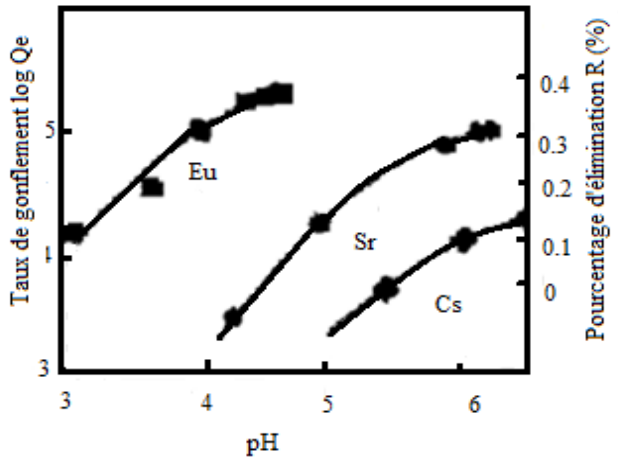

Figure 2.16: Effet du pH sur le taux de gonflement et le rendement d'élimination des cations Eu3+, Sr2+, Cs+; concentration molaire de cations métalliques (1.10-4 M), concentration de PSA (2.05x10-5 mol) (Rifi et al.,1994).

Les mêmes conclusions ont été obtenues par (Ismi et al., 2015). Le taux de gonflement du gel diminue en raison de la présence d'ions métalliques. Ce taux de gonflement est plus faible en présence de cations divalents et trivalents. Ces derniers peuvent former des complexes inter-chaînes avec des groupes carboxylates, empêchant ainsi l'expansion du réseau de polymères. La Figure 2.17 présente l'effet de la valence métallique sur le taux de gonflement de PSA en fonction de temps.

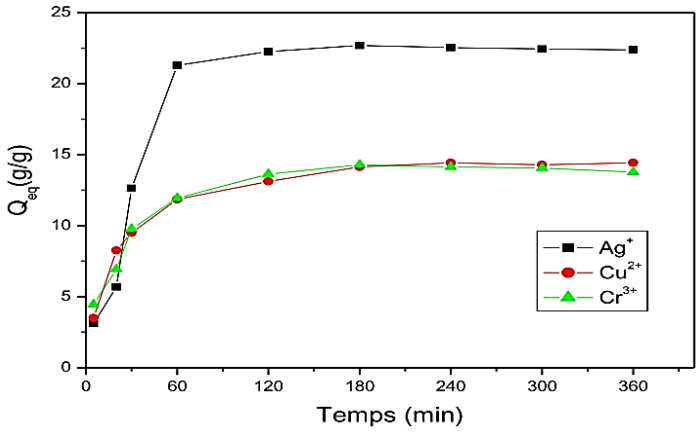

Figure 2.17: Effet de la valence métallique sur le taux de gonflement du polymère en fonction du temps de contact (Ismi et al., 2015).

En outre, selon Lee et Wu (1996), le taux de gonflement de deux types de polymères « poly(SA) réticulé et poly (SA-co- HEMA) » dans différentes solutions salines multivalentes (polymétalliques) a une tendance vers une baisse pour les deux gels de la manière suivante : Fe^{3+} > Ca^{2+} > Zn^{2+}> Cu^{2+}. Ce classement a été attribué à la capacité de complexation entre les cations métalliques et le groupe carboxylate dans les chaînes polymériques. Les mêmes résultats ont été observés avec un autre composite superabsorbant à base d'acide acrylique et d'attapulgite (Li et al., 2004). Dans le même cadre d'étude, l'extraction des métaux divalents (Ab^{2+}) avec des hydrogels de poly (acrylate de sodium-acide acrylique) PAA a été étudiée et la sélectivité des PSAs dans l'extraction de cations métalliques à un pH initial de 5.6 suit l'ordre suivant: Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} ≈ Co^{2+}. Cet ordre est expliqué par l'effet du pH qui favorise la fixation de Pb par rapport aux autres ions, d'autre part, en raison du grand rayon ionique du plomb (Pb^{2+}= 120 ppm) qui empêche la séquestration des autres ions (Rifi et al., 1994).

Plusieurs chercheurs ont étudié le processus de séquestration compétitif de certains cations métalliques. Les résultats obtenus ont montré que l'ordre de la séquestration dépend du pH, le

rayon ionique et du type de polymère. Le Tableau 2.3 qui synthétise plusieurs travaux illustre la capacité de séquestration maximale par des adsorbants polymériques vis-à-vis des ions de métaux lourds en milieu aqueux (Shah et al., 2018).

Tableau 2.3: Comparaison de la capacité de séquestration maximale par des adsorbants polymériques vis-à-vis des ions de métaux lourds en milieu aqueux (d'après Shah et al., 2018).

Absorbant	**Rendement de chaque ion métallique**	**pH**	**Temps (h)**	**Référence**
Poly (acrylate de sodium-acide acrylique)	Pb^{2+}(87%), Cu^{2+}(59%), Cd^{2+}(28%), Zn^{2+}(7.2%), Ni^{2+}(5%), Co^{2+}(4.4%).	5,6	0,5	(Rifi et al., 1994)
Hydrogels magnétiques à charge PEI-rGO	Cr^{2+} (99%)	4	12	(Halouane et al., 2017)
Hydrogel composite gomme adragante/oxyde de graphène	Pb^{2+}(90%), Cd^{2+}(75%), Ag^{+}(80%).	6	3	(Sahraei et Ghaemy, 2017)
0,2Fe/RGO/Polyacrylamide	Ce^{3+}(66%), Cd^{2+}(53%), Ag^{+}(52%), Cu^{2+}(35%).	4.5	48	(Dong et al., 2018)
Hydrogels de polymères superabsorbants d'acide acrylique et d'acrylamide	Cu^{2+}(84%), Cd^{2+}(74%), Ni^{2+}(79%), Cd^{2+}(76%).	4.8	24	(Shah et al., 2018)

La pénétration des ions métalliques dans le PSA est due à la diffusion (avec les molécules d'eau) et à l'attraction (avec le squelette du polymère) parmi les espèces ayant une charge opposée. Les ions métalliques Cu et Co ont une plus grande tendance à la complexation que Cd et Ni, ce qui favorise d'avantage leur séquestration. Shah et al. (2018) ont conclu que les PSAs ayant une quantité élevée d'AA (acide acrylique) (A3M1 et A2M1) présentent l'élimination d'ions métalliques la plus élevée par rapport aux autres échantillons ayant une grande quantité d'AM (l'acrylamide) (A1M3 et A1M2) (Figure 2.18).

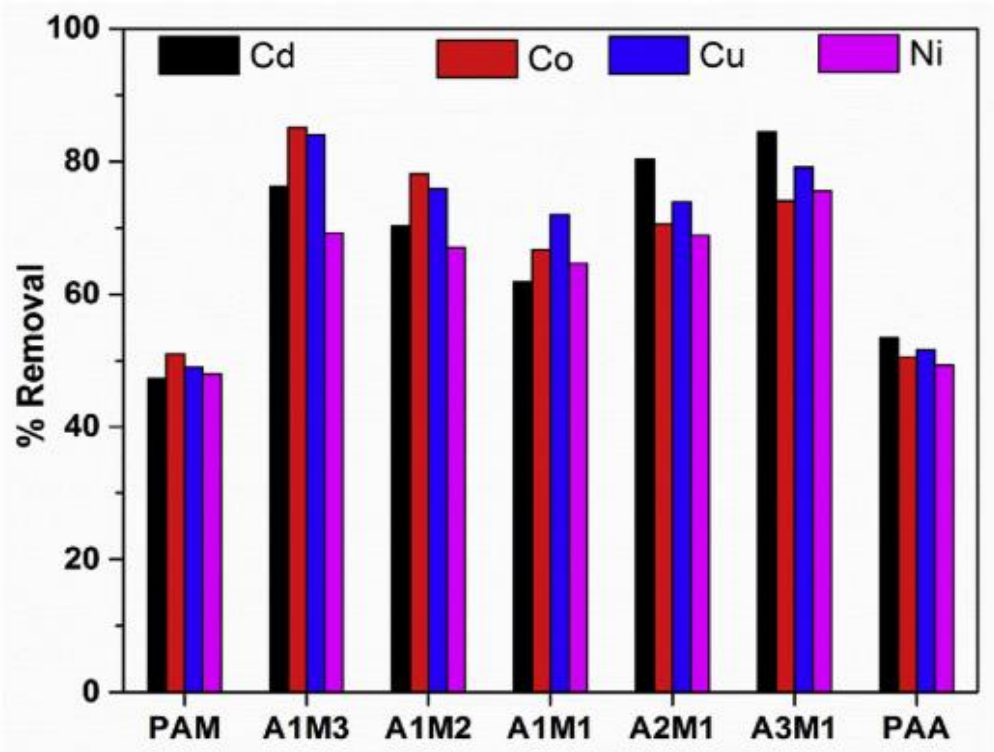

Figure 2.18: Rendement d'élimination de Cd, Co, Cu, Ni à l'aide de sept types de super-hydrogel synthétique (d'après Shah et al., 2018).

2.7 Polymères superabsorbants et environnement

La biodégradabilité est la dégradation des chaînes polymériques associée à l'impact des microorganismes actifs existant dans le milieu environnant soit sous forme de dioxyde de carbone et d'eau dans des conditions aérobiques ou sous forme de dioxyde de carbone, d'eau et du méthane dans des conditions anaérobique (Buchholz, 2006). Cette dégradabilité dépend de la nature des polymères. Ainsi, les polymères naturels et les polymères naturels modifiés sont tous biodégradables. En revanche, les polymères superabsorbants synthétiques contenant un squelette carboné comme les poly (acide acrylique) ne peuvent être considérés comme biodégradables que lorsque leurs masses molaires sont inférieures à 1000 g/mol (Zhang et al., 2007; El Mahboub, 2017). La dégradation de poly (acide acrylique) en monomère ou oligomères dont les masses molaires sont < 1000 g/mol peuvent également être considéré comme biodégradables. Il est important de mentionné que les oligomères d'acide acrylique de masse molaire élevée (non

biodégradables) sont souvent considérés comme toxiques pour la santé humaine, irritants pour les voies respiratoires et sensibilisants pour la peau et les yeux (Paterson, 2004; Seidel, 2008).

Toutefois, certains polymères superabsorbants commercialisés sont à base d'acide acrylique ou d'acrylamide ayant une masse molaire élevée (Kabiri et Zohuriaan-Mehr, 2003).

Ainsi, l'avantage majeur de ces polymères conventionnels malgré leurs coûts élevés et leurs modeste capacité d'absorption réside essentiellement dans leur biodégradabilité (Zhang et al., 2007), ce qui constitue un facteur encourageant quant à leur utilisation dans le procédé d'épaississement des résidus miniers.

2.8 Applications des PSAs

Les polymères superabsorbants ont connu de nombreuses applications dans plusieurs domaines, grâce à leurs caractéristiques physico-chimiques exceptionnelles qui suscitent un grand intérêt. Le secteur de l'hygiène était le premier marché des PSAs et les couches pour bébés représentent la majeure partie de la demande. Actuellement, environ un tiers du marché des PSAs est uniquement dédié aux produit hygiéniques (Masuda,1994; Dimonie et al., 2013). La poudre des PSAs utilisée dans les applications d'hygiène a un diamètre d'environ 300 µm.

L'agriculture et l'horticulture constituent également un autre domaine important d'application des PSAs. Leur utilisation est due à leur pouvoir de rétention qui permet la libération et l'humidification des sols (Parvathy et al., 2014). Les particules utilisées ont un diamètre d'environ 1 à 3 mm et dispose d'une plus grande résistance au gel. La quantité des PSAs qui peut être mélangée dans le sol correspond à environ 0,1 % en poids de PSAs (Shimomura et Namba, 1994).

Les PSAs sont également utilisés dans le domaine de génie civil comme matériau d'étanchéité dans les applications de construction. La gomme gonflante à l'eau composée de PSAs est utilisée pour le rebouchage durable des joints. Les PSA utilisés pour la gomme gonflante à l'eau doivent avoir une capacité d'absorption stable du fait que cette gomme peut être utilisée dans différents milieu tel que l'eau de mer, l'eau souterraine ou l'eau de ressuage du ciment (Tsubakimoto et al., 1987). L'ajout des PSAs aux matériaux cimentaires constitue également une autre application des PSAs. Ces PSAs contribuent à accélérer le durcissement et à favoriser la prise de ciment dans un laps de temps court et permettent également d'améliorer leur résistance mécanique (Mechtcherine et Reinhardt, 2012). Du fait de leur capacité de rétention, les PSAs agissent comme des réservoirs

d'eau permettant d'augmenter le degré d'hydratation, ceci provoque une augmentation de la résistance mécanique en occupant l'espace vide et en diminuant la porosité (Al-Nasra et Daoud, 2013).

Le pouvoir de séquestration des PSAs est un aspect qui mérite d'avantage d'être exploré puisqu'il est peu étudié plus particulièrement dans le domaine minier. C'est dans cette perspective que ce projet s'inscrit et dont l'objectif consiste à évaluer l'absorption et la possibilité de séquestration des métaux lourds présents dans les pulpes des résidus miniers.

2.9 Synthèse

Les polymères superabsorbants sont des matériaux dont la capacité d'absorption est influencée par les caractéristiques liées à leur nature et d'autres liée au milieu environnant et qui devraient être prises en considération avant leur utilisation dans certains domaines. Les PSAs sont également capables d'échanger les ions avec les solutions diluées sous certaines conditions. Le degré de réticulation et le pH du milieu sont des facteurs déterminants de l'efficacité des PSAs en termes de capacité de séquestration des ions.

La recherche bibliographique sur les PSAs a permis de comprendre leur fonctionnement et ainsi de statuer sur la possibilité de leur utilisation dans l'industrie minière. En se basant sur les études réalisées dans d'autres domaines, l'utilisation des PSAs dans le processus de gestion des pulpes de résidus miniers présente une approche prometteuse permettant d'une part de réduire les risques d'instabilités physiques et chimiques des résidus miniers et d'autre part d'assurer une bonne gestion de l'eau dans les parcs à résidus. Cependant, des études approfondies, sur le comportement des PSAs et les facteurs qui l'influence dans les eaux de pulpe de résidus ainsi que leur pouvoir de séquestration des éléments dissous, s'avèrent nécessaires afin de statuer sur les possibilités de leur utilisation au niveau de la gestion des résidus miniers.

CHAPITRE 3 MATÉRIAUX ET MÉTHODES

Ce chapitre décrit les protocoles, les méthodes et les essais expérimentaux réalisés dans le cadre de ce travail. On présentera d'abord les matériaux à l'étude, ensuite on décrit les méthodes de caractérisations utilisées. Finalement seront abordées les approches permettant d'évaluer la capacité d'absorption des polymères superabsorbants, le potentiel de séquestration en éléments ioniques ainsi que leur stabilité face aux cycles de gel-dégel et aux radiations UV.

3.1 Matériaux utilisés

3.1.1 Eaux surnageantes minières

L'étude du comportement des polymères superabsorbants lorsqu'ils sont mis en contact avec les eaux surnageantes minières a été réalisée en utilisant trois eaux ayant des compositions chimiques différentes. Ces eaux surnageantes proviennent de trois mines situées dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue, Québec, Canada :

- Mine Canadian Malartic (CM ou mine A), propriété du partenariat Agnico Eagle – Yamana Gold;
- Mine Westwood (WW ou mine B), propriété de IAMGold Corporation;
- Mine LaRonde (LR ou mine C), propriété d'Agnico Eagle Ltée;

La mine Canadian Malartic (CM) est une mine à ciel ouvert située sur le territoire de la ville de Malartic. C'est l'une des plus grandes mines aurifères en exploitation au Canada dont le gisement contient des teneurs en or de 2,1g/t. Sa capacité de traitement moyen est de 55 260 t/j et sa production annuelle est de 697 200 onces d'or (Gouin, 2009). Le parc à résidus a une capacité de stockage de plus de 6 Mm^3. Ce bassin, situé au sud-est du site de la mine, est entouré de cinq digues de rétention (Golder, 2015). La minéralisation du gisement est liée principalement à des unités méta-sédimentaires constituées de zones avec des minéralisations d'or et de pyrite disséminées et des traces de sphalérite et de chalcopyrite (Helt et al., 2014). L'eau surnageante de Canadian Malartic est riche en métalloïdes et en sulfates.

La mine Westwood (WW) est une mine souterraine située à environ 40 kilomètres à l'est de la ville de Rouyn-Noranda et qui exploite un minerai riche en or dont la teneur moyenne est de 10 g/t. La

production aurifère annuelle de Westwood est de l'ordre de 850 000 t/an. Le secteur Westwood couvre le groupe méta-volcanique et méta-sédimentaires qui regroupe des sulfures massifs volcanogènes aurifères et les zones de sulfures disséminés (Wright Holfeld, 2011). L'eau surnageante de Westwood est de nature polymétallique diluée.

La mine LaRonde (LR) exploite un gisement d'or-cuivre et zinc-argent depuis sa mise en service en 1988. La mine et l'usine de traitement, dont la capacité quotidienne de traitement est de 7 000 t de minerai, ont produit près de 6 millions d'onces d'or et d'autres sous-produits monnayables. La minéralisation du gisement de LaRonde se présente sous forme de lentilles de sulfures massifs et disséminés dans le gang de roche. La mine LaRonde contenait des réserves de 3,1 millions d'onces d'or (16 millions de tonnes titrant à 5,85 g d'or à la tonne). Il s'agit de la teneur en or la plus élevée de toutes les mines en production d'Agnico Eagle Ltée. Son eau surnageante est essentiellement riche en sulfures.

Les pulpes des procédés de concentration des mines Canadian Malartic, Westwood et LaRonde ont été prélevées et stockées dans des barils. Ces pulpes ont un pourcentage solide initiale de C_W de 25%. Ensuite leurs eaux surnageantes ont été échantillonnées et mélangées par agitation puis filtrées et stockées adéquatement dans des bidons de cinq litres. Des mesures de pH et de la conductivité électrique de l'eau ont été prises avant leur caractérisation chimique. Le tableau 3.1 illustre les caractéristiques physico-chimiques de chaque eau surnageante minière :

Tableau 3.1: Caractéristique physicochimique de chaque eau surnageante minière.

Caractéristiques	Mine A (CM)	Mine B (WW)	Mine C (LR)
G_s (kg/L)	1,004	1,006	1,009
pH	7,81	8,00	7,42
Conductivité électrique (µS/cm)	3360	5240	14,64
Potentiel de Oxy/Red (Eh)	338	301	379

3.1.2 Polymères superabsorbants

Les polymères superabsorbants utilisés dans le cadre de ce projet, sont des polyacrylates de sodium (PA-Na). Ces polymères superabsorbants sont issus de la récupération des couches de bébés non utilisées mais qui présentaient des défectuosités. Ces PA-Na ont été fournis par la compagnie Recyc

PHP Inc. de Drummondville, Québec, Canada. Les PA-Na se présentent sous forme de poudre blanche et ayant deux granulométries différentes (Figure 3.1) :

- Type 2 désigné par SAG-M01P-100 ayant une granulométrie fine.
- Type 1 désigné par SAG-A06P ayant une granulométrie grossière que la précédente;

Dans les sections suivantes et pour simplification, les PSAs de type 1 seront désignés comme grossiers et les PSAs de type 2 seront désignés comme fins.

Figure 3.1: Polyacrylate de sodium PA-Na.

3.1.3 Solutions synthétiques

Dans la réalisation des essais relatifs à l'évaluation du potentiel de séquestration, des solutions synthétiques ont été utilisées comportant les éléments suivants : Cobalt, Fer, Cadmium, Cuivre, Nickel, Plomb, Zinc, Arsenic et Soufre. Ces solutions sont fabriquées par la société SPC SCIENCE (Baie-d'Urfé, Québec, Canada) et commercialisées sous le nom de Plasma Cal. Elles sont utilisées essentiellement comme solution témoins dans la calibration des équipements destinés aux analyses chimiques en raison de la précision de leurs concentrations (1002 ± 4µg/ml de métal; 4% HNO_3 et ayant une densité de1.021 g/ml à 21.8°C).

L'utilisation de ces solutions métalliques synthétiques permettra l'évaluation des conditions optimales de la séquestration de PA-Na testés.

3.1.4 Eaux de pluie

Les eaux de pluie ont été collectées au voisinage du laboratoire de l'URSTM basés au campus de l'UQAT, à Rouyn-Noranda, Québec, Canada. Une couverture en plastique de forme carré a été placée sur un toit incliné du bâtiment, de sorte que l'eau coule sur la nappe refaite un cône et tombe dans une chaudière emballée de l'intérieure. Elles ont été stockées dans une chambre froide à une température de 5°C afin de préserver leur composition chimique. Ces eaux de pluie ont un pH de 5,23 et une conductivité électrique de 7,23 µs/cm.

3.2 Méthodologie

La Figure 3.2 schématise l'approche méthodologique pour l'étude expérimentale adoptée dans le cadre de ce projet de recherche. Ce protocole sera décrit en détail dans les sections suivantes.

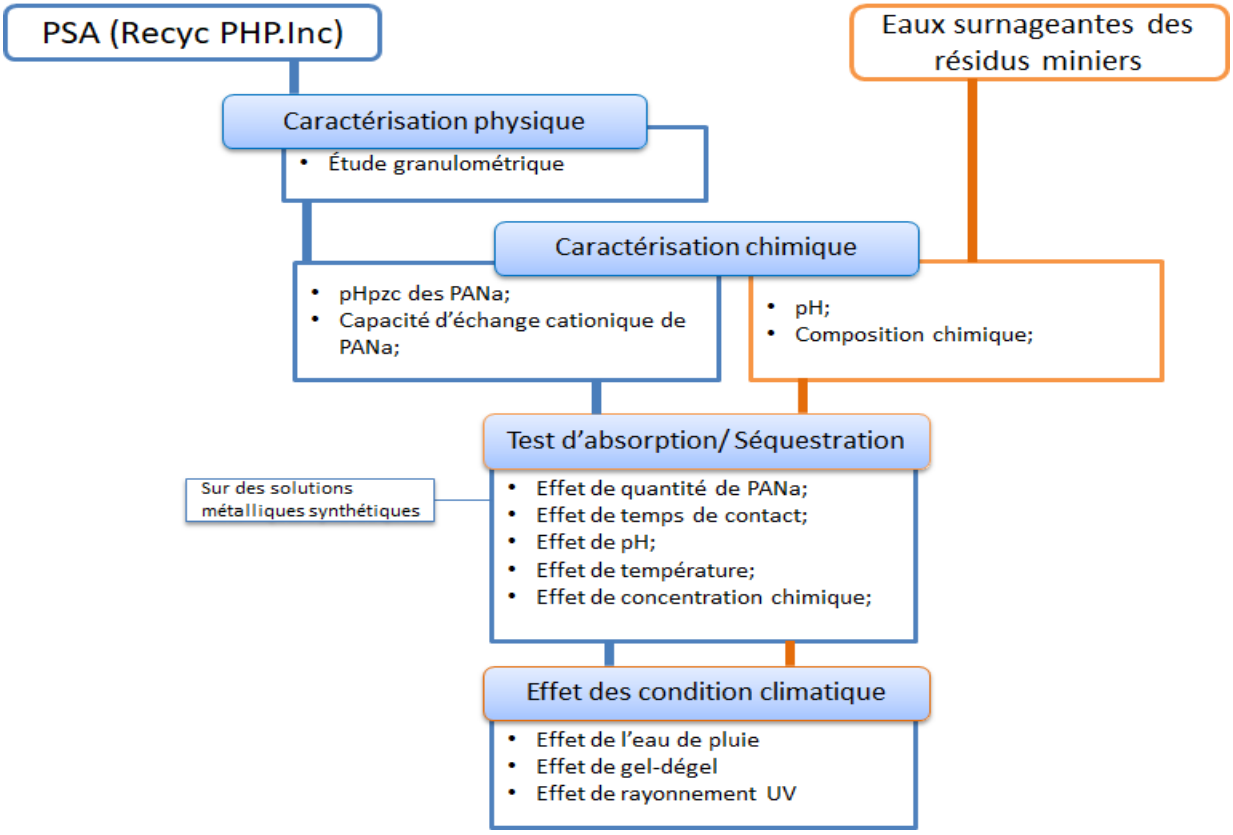

Figure 3.2: Schéma illustrant l'approche expérimentale adoptée.

3.2.1 Caractérisation physique

Les polymères ont fait l'objet d'une caractérisation granulométrique à l'aide de deux techniques distinctes. La première méthode est celle qui utilise des tamis et permet de déterminer des fractions granulométriques supérieures à 140 µm. La deuxième méthode utilise le granulomètre laser et qui permet la caractérisation de la fraction fine. Dans le cas de la deuxième méthode le granulomètre laser Mastersizer S2000 de Malvern Instrument® a été utilisé (Figure 3.3).

En se basant sur la théorie de la diffraction de Fraunhofer, la distribution de la taille des particules est déterminée à partir de la distribution angulaire de la lumière diffusée à travers le détecteur (Black et al.,1996). Le granulomètre laser Mastersizer de Malvern Instruments permet de mesurer la répartition granulométrique dans la gamme de taille de particules comprise entre 0,05 et 900 µm et sa précision est de ±2%.

Figure 3.3: Granulomètre à laser

3.2.2 Caractérisation chimique

3.2.2.1 Analyse chimique multi-élémentaire par ICP-AES

. Les concentrations ioniques des différents éléments dans les eaux surnageantes et dans les solutions chimiques synthétiques ont été déterminées à l'aide de la spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES; précision relative de 5%) en utilisant un Perkin Elmer OPTIMA 3100 RL. Avant la réalisation des analyses, les échantillons ont subi une digestion acide (HNO_3, Br_2, HCl et HF) (Potts et al., 1987).

La précision de l'analyse est de l'ordre du ppm (mg/kg) avec une limite de détection (LMD) variable selon les éléments analysés (Tableau 3-2).

Tableau 3.2: Éléments chimiques analysés, leur charge ionique et les limites de détention de l'équipement utilisé.

Élément chimique	Charge ionique	Limite de détection (mg/L)
Al	3+	0,010
Ba	2+	0,001
Bi*	1+	0,020
Ca	2+	0,030
Cd	2+	0,003
Co	2+	0,004
Cr	3+	0,003
Cu	2+	0,003
Fe	3+	0,006
K	1+	n/d
Li	1+	0,003
Mg	2+	0,001
Mn	2+	0,002
Na	1+	n/d
Ni	2+	0,004
Pb	2+	0,020
S	2-	0,090
Si*	0	0,040
Sr	2+	n/d
Ti*	0	n/d
Zn	2+	0.005

* Éléments présents sous forme de BiO^+, SO_4^{2-}, H_4SiO_4 et TiO_2.

3.2.2.2 Analyse chimique monoélémentaire par Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique qui permet de doser essentiellement les métaux en solution et déterminer leur concentration. Cette technique nécessite préalablement la transformation de l'élément à analyser à l'état d'atomes libres. Dans cette procédure, l'échantillon est porté à une température comprise entre 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques ou les liaisons établies avec l'éléments à analyser soient détruites.

L'énergie fournie à l'atome provient d'une lampe à cathode creuse. L'atome dans son état de base absorbe l'énergie lumineuse à une longueur d'onde spécifique et passe à un état d'excitation. Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée et un signal électronique est produit en fonction de l'intensité lumineuse. Ce signal est traité et la quantité d'analyte dans l'échantillon est

déterminée en fonction de l'absorbance mesurée (Pinta et al., 1979). La limite de détection est de 0,01mg/L.

3.2.3 Tests d'absorption et de séquestration

Avant de présenter les différents tests et analyses, il est important de mentionner que les travaux expérimentaux réalisés dans le cadre de ce travail de recherche ont été faits au laboratoire de l'URSTM-IRME. Afin de s'assurer de la fiabilité des résultats obtenus, une méthodologie bien élaborée a été adoptée permettant ainsi de standardiser tous les essais.

Ainsi, la quantité d'eau dans les contenants est vérifiée par pesée à l'aide d'une balance (1g d'eau = 1 ml d'eau) et les contenants utilisés pour les mélanges sont des béchers fournis par le laboratoire de l'URSTM-IRME. Tous ces béchers sont lavés à l'eau déionisée pour chaque réutilisation afin d'éviter toute contamination possible.

Pour réaliser la pesée des échantillons de polymères à l'état gonflé ou non, une balance de précision (± 0,01 g) a été utilisée. Tous les échantillons de mélanges (solutions avec les polymères) sont filtrés dans les mêmes conditions opératoires. Un filtre à café est utilisé permettant la récupération totale du gel de polymère. Afin d'évaluer la quantité de l'eau absorbée, une filtration sous vide, a été utilisée permettant d'obtenir des échantillons relativement dépourvus d'eau interstitielle, c'est-à-dire de l'eau que le polymère n'a pas pu absorbé mais qui reste entre ses particules.

Après les filtrations, les polymères, les solutions et les échantillons ont été conservés au laboratoire à une température ambiante de 22°C.

Pour évaluer la possibilité de séquestration des métaux que contiennent les pulpes des résidus miniers, il est primordial d'évaluer la capacité d'échange des PSAs ainsi que le pH optimal pour la séquestration des éléments métalliques. Le pH est un facteur très important qui influence le pouvoir d'absorption et de séquestration des PSAs d'où la nécessité d'évaluer le pH du point de charge nulle (pH_{pzc}) pour les PSA.

3.2.3.1 Le pH_{pzc} des PSAs

Le point de charge nulle (PCN) ou « point of zéro charge (PZC) » est définie comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle un solide existe sous un potentiel électrique neutre. Ce potentiel est généralement désigné par le pHpzc (Appel et al., 2003; Kosmulski, 2011). Ce critère

ou potentiel, permet de définir les plages de pH en fonction de la charge nette de la surface d'un solide. Ainsi lorsque, le pH > pH_{pzc} dans ce cas la charge nette est négative alors que dans le cas où le pH < pH_{pzc}, la charge nette est positive.

La méthode adoptée pour la détermination du pHpzc des PSA correspond à la technique d'addition de sel. Elle consiste à ajouter des quantités identiques de PSA sec à un ensemble de solutions de même force ionique à différents pH. Ainsi, dans une série de tubes à centrifuger de 50 ml, une masse de 0,2 g d'échantillon de PSAs sec a été ajoutée à 40 ml d'une solution de $NaNO_3$ (0,1 M). Le pH a été ajusté avec du HNO_3 (0,1 M) et du NaOH (0,1 M) selon les besoins, pour obtenir les pH nécessaires pour la réalisation de cette évaluation [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 et 11 (± 0,1 unité de pH)]. Les valeurs de pH du surnageant dans chaque tube ont été désignées par pH initial (pH_i). Après l'ajout des PSAs, les échantillons ont été agités pendant 15 min à l'aide d'un agitateur rotatif (agitateur à poignet, série Cole Parmer 51704) à 200 tr / min. Après décantation, le pH final du surnageant dans chaque tube a été mesuré et désigné par pH_f. Le point de charge zéro (PZC) a été obtenu à partir de la courbe construite à l'aide des pH_i en abscisses et ΔpH (= pH_f - pH_i) en ordonnées (Figure 3.4). Les essais ont été répétés avec une solution de $NaNO_3$ (0,05 M). Chaque série d'essais a été réalisée en triplicata et la valeur moyenne calculée a été retenue pour identifier le PZC.

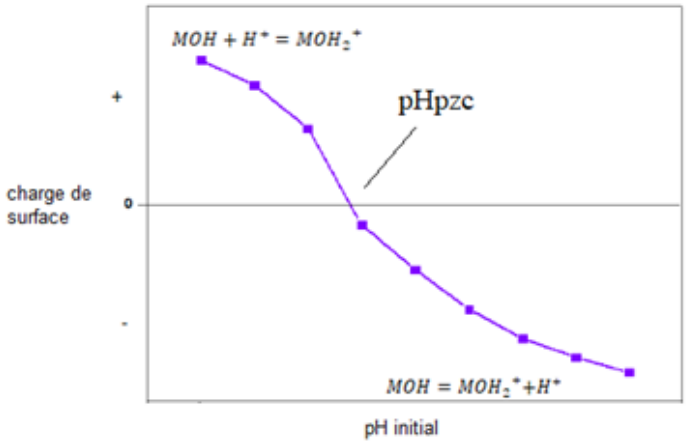

Figure 3.4: Évolution de la charge de surface d'un solide en fonction du pH (Appel et al., 2003).

3.2.3.2 Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CÉC) permet d'évaluer la proportion des cations échangeables dans le matériau analysé. La méthode de détermination de la CÉC tel présentée par Oudjehani & Zagury (1999) s'effectue en trois étapes:

- La première consiste à enlever les cations échangeables adsorbés sur le polymère et à les remplacer par le sodium (Na^+). Ce remplacement se fait par un premier lavage avec la solution d'acétate de sodium (NaOAc 10%);
- La deuxième est un lavage successif du polymère avec l'alcool isopropylique pour enlever l'excès de sodium;
- La troisième consiste au lavage à l'aide d'une solution d'acétate d'ammonium (NH_4OAC 99,5%). Ainsi les ions d'ammonium (NH_4^+) vont remplacer les ions de sodium et les ions de sodium libérés seront dosés par absorption atomique.

La CÉC est calculé à l'aide de l'équation (3.1) :

$$\text{CÉC} = \left(\frac{a}{10}\right) \times \left(\frac{1}{23}\right) \times \left(\frac{100}{b}\right) \left[{}^{\text{méq}}/_{100\text{g}} \text{ de matériau sec} \right] \qquad [3.1]$$

où *a* correspond à la concentration en sodium et *b* représente la masse du matériau sec.

Les faibles valeurs de la CÉC indiquent l'irréversibilité de l'échange cationique, les cations métalliques intercalés sont difficilement échangeables.

Les mesures des concentrations en Na^+ ont été réalisées par spectrométrie d'absorption atomique (SAA, Agilent Technologies Spectromètre 200 Séries AA) au Centre Technologique des Résidus Industriels (CTRI) de Rouyn- Noranda.

3.2.3.3 Taux d'absorption des PSAs

Le taux d'absorption des PSAs désigne le rapport entre la masse d'eau absorbée et la masse de polymère sec dans le mélange tel qu'il est décrit dans la section (2.4.3).

La Figure 3.5 présente les différentes étapes permettant d'évaluer l'absorption. Les mélanges de l'eau et des PSAs sont réalisés pour différents temps de résidence afin d'évaluer l'évolution du taux d'absorption en fonction de temps. Durant le temps de contact (temps de résidence), les échantillons sont couverts afin d'éviter l'absorption de l'humidité de l'air ou les pertes par

évaporation. Ensuite, après chaque temps de contact, la filtration sous vide (tel que présentée en haut) est réalisée afin d'éliminer les eaux interstitielles. Les échantillons à l'état gonflé sont pesés et les masses finales sont utilisées pour déterminer le taux d'absorption des PSAs.

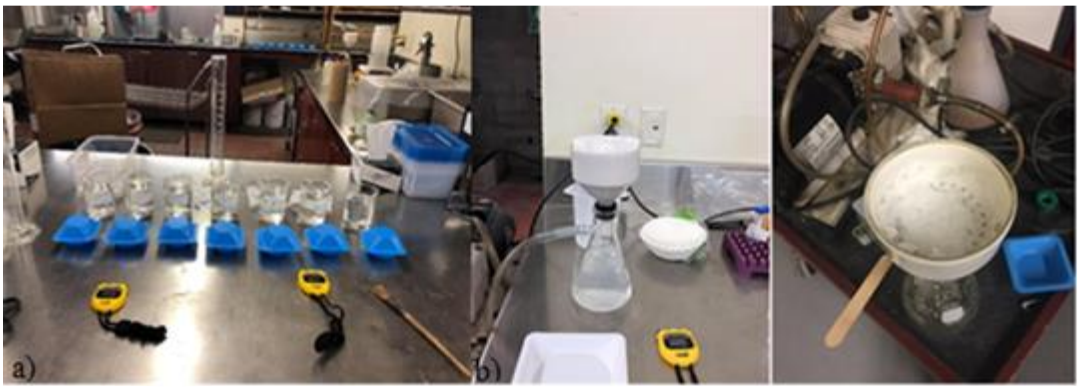

Figure 3.5: Évaluation du taux d'absorption : a) préparation des échantillons pour mesurer le taux de gonflement, b) filtration sous vide.

Le taux d'absorption reflète la quantité maximale de la solution que le PSA peut retenir à l'équilibre. Le calcul se fait selon l'équation 2.1 (chapitre 2).

3.2.3.4 Potentiel de séquestration des PSAs

Les polyacrylates de sodium sont des polyélectrolytes anioniques avec des groupes carboxyliques chargés négativement dans leurs chaînes principales (Figure 3.6). Ils sont dotés de capacité de rétention de métaux lourds et d'échange des ions métalliques avec leur milieu. Le potentiel de séquestration des cations par les PSAs a été évalué afin de déterminer la quantité d'ions qui ont été retenues par les PSAs lorsqu'ils sont mis en contact avec les pulpes des résidus miniers.

Une quantité des PSAs préalablement pesée (1 g) a été immergée dans 500 ml des eaux surnageantes minières dans les conditions de laboratoire (température ambiante de 21°C). Ensuite le mélange est laissé agir jusqu'à l'équilibre. Le temps de séjour des PSAs dans l'eau est de 24h. Cette durée est largement suffisante pour que la quantité de polymères utilisée atteigne l'équilibre de gonflement.

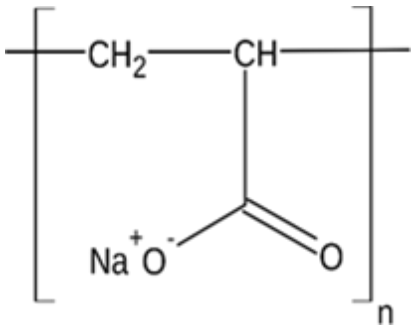

Figure 3.6: Illustration de polyacrylate de sodium PA-Na.

Un réarrangement acido-basique entre le gel de PSA et la solution aqueuse se produit; ainsi le gel atteint l'équilibre en consommant des protons et en libérant des ions Na^+. L'équilibre résulte de la combinaison des deux réactions, l'une prédominante relativement rapide (réaction 1) et l'autre modératrice plus lente (réaction 2). La fixation des ions métalliques sur le gel peut se faire selon les réactions 3.3 et 3.4. Les réactions chimiques qui sont susceptibles de se produire lors de la séquestration sont les suivantes :

Première étape :

$$-COO^-, Na^+ + H^+ \rightarrow -COOH + Na^+ \qquad \text{(Réaction 1)} \qquad [3.3]$$

Deuxième étape :

$$n(-COOH) + Ab^{2+} \rightarrow (-COO)_n Ab^{(2-n)+} + nH^+ \qquad \text{(Réaction 2)} \qquad [3.4]$$

Donc la réaction globale est la suivante :

$$-COO^-, Na^+ + Ab^{2+} \rightarrow (-COO)_n Ab^{(2-n)+} + nNa^+ \qquad [3.5]$$

En utilisant les concentrations initiales mesurées dans les surnageants et en prenant en considération les volumes initiaux utilisés dans chaque essai, les masses initiales (M_0) ont été déterminées pour chaque élément chimique. La même procédure a été utilisée pour déterminer les masses finales (M_f) après le test d'absorption. Ces deux masses ont été utilisées par la suite dans l'évaluation de la quantité des éléments séquestrés.

3.2.3.5 Séquestration élémentaire des éléments chimiques

Les essais relatifs à l'évaluation de la séquestration des éléments chimiques à l'aide des PSAs ont été réalisés en utilisant des solutions synthétiques. Ces solutions synthétiques permettent

d'identifier les conditions de séquestration optimales de chaque élément chimique par les PSAs. Ainsi, neuf éléments chimiques ont été retenus et qui constituent les éléments les plus dominants dans les pulpes des résidus miniers : Co, Fe, Cd, Cu, Ni, Al, Pb, Zn, As et S.

Les paramètres évalués dans cette analyse sont :

- La concentration de l'élément ;
- Le pH ;
- La quantité des PSAs utilisée.

Comme les PSAs sont susceptibles de séquestrer des cations métalliques avec des concentrations faibles et pour une plage de pH déterminée, pour chaque paramètre analysé (concentration, pH et dosage) des intervalles d'étude ont été définis. Ces intervalles ont été établis en se basant d'une part sur les teneurs maximales des différents éléments présents dans les eaux surnageantes minières et d'autre part sur le comportement des PSAs. Ainsi quatre valeurs de la concentration des solutions, du pH et de la masse des PSAs, ont été utilisées (voir Tableau 3-3.

Tableau 3.3: Valeurs de concentrations, du pH et des masses des PSAs utilisées.

Facteur	**Valeurs utilisées dans l'étude**	**Justifications**
Concentration (en ppm)	5 10 20 40	Le choix de ces valeurs est basé sur les concentrations des métaux dans les eaux surnageantes (ne dépasse pas 1000 ppm en exploitation) et dans les effluents miniers (ne dépasse pas 5 ppm en rejets D019).
pH	5 6 7 8	Le pH est choisi en fonction de pHpzc des PSAs et qui correspond au pH permettant l'absorption maximale des PSAs ; de même que le pH a un impact sur la réduction des cations métalliques (courbe de Pourbaix).
Masse des PSAs (g)	0,3 0,5 0,8 et 1	Les masses ont été évaluées en fonction des volumes de solution utilisés et de leurs capacités d'absorption élevées (sites disponibles pour l'échange).

Plusieurs formules permettant d'évaluer le pourcentage de séquestration des PSAs, également connu sous le nom de taux d'élimination des métaux (Shah et al., 2018) ou encore sous le nom de rendement d'extraction (Taouil et al, 2014).

Etant donné que les eaux surnageantes minières sont polymétalliques, la formule qui peut décrire de façon plus précise la séquestration des ions métalliques est celle proposée par Rifi et al., (1994, 2004) et Taouil et al., (2014). Elle consiste à évaluer le nombre de moles de l'ion retenu par rapport

au nombre de moles de sites actifs dans le PSA. Cette méthode devrait être idéale pour l'évaluation de la séquestration d'un PSA, sauf que dans le cas de notre étude son application n'était pas possible puisque la masse molaire des PSAs (fournis par PHP) n'a pas été évaluée.

La méthode de calcul adoptée par Shah et al. (2018) et Javed et al. (2018) consiste à déterminer le rendement de la séquestration en se basant sur les concentrations ; toutefois cette méthode est plus efficace uniquement dans le cas de la séquestration d'un seul élément.

L'équation suggérée pour le calcul de potentiel de séquestration (P_s) dans le cadre de cette étude est la suivante :

$$P_S = \frac{M_0 - M_f}{M_0} \times 100 \quad \% \qquad [3.6]$$

Avec M_0 est la masse initiale de l'élément dans l'eau surnagente avant l'ajout des PSAs, et M_f est la masse finale restante dans la solution après l'ajout des PSAs.

Il est important de mentionner que le volume d'eau retenu par les PSAs a été soustrait du volume initial de la solution. Le volume calculé a été utilisé pour l'évaluation de la masse finale des éléments chimiques retenus.

3.2.4 Évaluation de la stabilité des PSAs

Dans le but d'évaluer la possibilité d'utilisation des polymères superabsorbants dans le processus d'épaississement des résidus miniers, il est nécessaire d'étudier leur stabilité lors de leur exposition aux conditions climatiques. Ainsi dans le cadre de cette étude, on va évaluer l'effet de l'ajout de l'eau de pluie, l'exposition aux cycles de gel/dégel et au rayonnement UV sur le comportement des PSAs.

3.2.4.1 Effet de l'eau de pluie et la possibilité de relargage

L'eau de pluie est utilisée afin d'évaluer les possibilités de relargage des éléments séquestrés préalablement par des PSAs. L'hypothèse de relargage prévoit que l'exposition des PSAs aux pluies pourrait éventuellement engendrer une libération des éléments séquestrés.

Afin d'évaluer l'impact des eaux de pluies, des essais ont été réalisés et qui consistent à :

- Réaliser un essai d'absorption dans lequel 1 g des PSA sec a été placé dans un volume de 500 ml de l'eau surnageante pendant 24 h;

- Filtrer des PSAs sous vide et récupérer le gel ayant absorbé de l'eau et séquestré les éléments métalliques;
- Immerger le gel récupéré dans de l'eau de pluie pendant 24 h.

Après ces étapes les gels sont filtrés pour la deuxième fois et l'eau non absorbée est récupérée et analysée à l'aide de ICP-AES. Les résultats des analyses vont permettre d'évaluer l'effet de l'eau de pluie sur les PSAs ayant déjà fait l'objet de séquestration.

Il est important de mentionner que des essais préliminaires ont été réalisés en utilisant de l'eau pluie et sur un gel (non chargé) trompé dans l'eau déionisée. Cet essai avait pour objectif d'évaluer le bruit de fond qui est attribué principalement aux PSAs.

3.2.4.2 Effet du gel-dégel

Les essais de gel-dégel ont été réalisés afin d'évaluer l'impact de la succession de ces cycles sur le comportement des PSAs vis-à-vis de leur capacité d'absorption. Dans ces essais, des échantillons de 0,50 g de PSAs sec ont été placés dans un volume de 250 ml d'eau distillée pour un temps de résidence de 1 h. L'ensemble a ensuite été soumis au cycle de gel-dégel pour évaluer l'effet du gel sur le comportement et l'efficacité des PSAs (action indirecte). La filtration est réalisée à la fin du dégel pour déterminer le taux d'absorption.

D'autre essais ont été effectués en utilisant une quantité de 50 g d'hydrogel de PSA. Dans ce cas les polymères submergés ont été filtrés. Le filtrat a été soumis à plusieurs cycles de gel/dégel, des mesures de masses ont été prises pour déterminer la masse après chaque cycle. Ces essais avaient pour objectif d'évaluer l'action directe sur l'hydrogel formé par les PSAs.

Le Tableau 3.3 résume la modalité des essais relatifs à l'effet des cycles de gel-dégel sur les PSAs. Il est important de mentionner que la durée de chaque cycle simulant l'effet du gel-dégel est de 24 heures et qui se répartie entre :

- Période de gel à une température de -20°C dans une chambre froide pendant 16 h;
- Période dégel à température ambiante du laboratoire à 22°C durant 8 h.

Tableau 3.4: Modalité de l'étude de l'effet des cycles de gel-dégel (action directe et indirecte) sur les PSAs.

L'état des PSAs	Nombre de cycles	objectif
Exposition indirecte (hydrogels sont encore immergés dans la solution sans filtration)	10	Étudier l'effet des cycles de gel-dégel sur la performance des PSAs
Exposition directe (hydrogels filtrés)	6	Évaluer l'effet de l'exposition directe au gel/dégel sur les particules de PSAs gonflées

3.2.4.3 Effet d'exposition au rayonnement Ultraviolet

Le rayonnement ultraviolet (UV) est responsable de la quasi-totalité de la photo-dégradation (ou la photo-oxydation) des matériaux exposés à la lumière solaire. Cette exposition aux rayons UV provoque souvent la détérioration moléculaire du matériau engendrant ainsi un changement au niveau de la composition chimique et une réduction au niveau de la masse moléculaire du polymère. Ainsi, le matériau devient plus fragile, avec une diminution de sa résistance mécanique, au rétrécissement et à la dilatation, ce qui peut entraîner une détérioration de la qualité du matériau. La décoloration et la perte de la surface lisse accompagnent la photo-dégradation. Les fortes concentrations de contraintes localisées et la température sont des facteurs qui augmentent considérablement l'effet de la photo-dégradation.

Afin d'étudier l'effet des radiations UV sur le comportement des PSAs, des essais ont été réalisés au laboratoire, à l'aide de lampes fluorescentes (QUVA-340) offrant la meilleure simulation possible de la lumière du soleil dans la longueur d'onde critique allant de 295 à 365 nm de coupure solaire. Son émission d'énergie maximale se situe à 340 nm. La Figure 3.7 présente l'équipement utilisé lors de l'essai relatif à l'exposition des PSAs aux rayons UV.

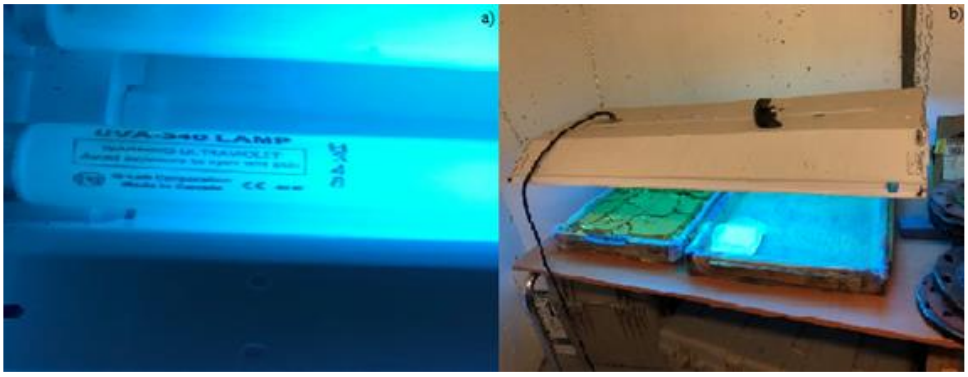

Figure 3.7: Exposition des PSAs aux rayons UV : a) lampe UVA-340 utilisée pour les essais de rayonnement. b) Exposition des échantillons aux rayons UV: h = 28 cm; T = 26,8 °C, □□= 340 nm.

Trois essais différents ont été réalisés en utilisant des PSAs sous différentes formes :

- 50 g d'hydrogel de PSAs;
- 2 g de PSAs secs;
- 0,5 g de PSAs secs immergés dans 200 ml d'eau distillée.

Ces échantillons ont été placés à 28 cm en dessous de la source lumineuse et la température d'exposition se situait entre 25 °C et 26 °C. Le tableau 3.4 résume le mode opératoire de l'essai relatif à l'exposition directe et indirecte des PSAs aux rayons UV.

Tableau 3.5: Description des essais réalisés pour évaluer l'effet des radiations UV sur les PSAs.

État de PSA	**Nombre d'échantillons**	**Temps d'exposition**	**Objectif**
Exposition directe à l'état sec (2 g)	10	L'effet de radiation UV est rapporté en fonction de temps (7cycles)	Étudier l'effet des radiations UV sur les PSAs sec
Exposition indirecte à l'état hydrogel (les hydrogels sont encore émergé dans la solution – 0,5 dans 200 ml)	24	L'effet de radiation UV est rapporté en fonction de temps (2 cycles)	Évaluer l'effet des radiations UV sur la performance des PSA dans la solution
Exposé directe à l'état hydrogel (filtré – 50 g)	10	L'effet de radiation UV est rapporté en fonction de temps (7cycles)	Évaluer l'effet de l'exposition directe aux radiations UV sur les particules de PSAs gonflées.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : ÉVALUATION DU POTENTIEL DE SÉQUESTRATION DES MÉTAUX LOURDS CONTENUS DANS DES PULPES DE RÉSIDUS MINIERS PAR LES POLYMÈRES SUPERABSORBANTS (PSAs)

Addi N.-E., Maqsoud A., Belem T., Mbonimpa M., El Mahboub K., Kabamba C.N., Poudama L.É., Lemay J.-F. (2019). Proc. of GeoSt.John's 2019, the 72nd Canadian Geotechnical Conference, St. John's, Newfoundland and Labrador, Canada, 29 September 2019.

4.1 Préambule

Ce chapitre présente de façon intégrale un article qui a été publié à la conférence Canadienne de Géotechnique (CCG) qui a eu lieu à Saint John's en 2019. Cet article présente une partie importante des résultats obtenus dans le cadre de cette étude et apporte des éléments de réponse concernant le premier objectif de cette étude. Les pulpes des résidus miniers de la mine Canadian Malartic (mine A), de la mine Westwood (mine B) et de la mine LaRonde (mine C) ont été utilisées comme des solutions pour étudier le potentiel de séquestration des polyacrylates de sodium PA-Na. L'objectif de cette étude était d'évaluer le comportement des PA-Na dans trois eaux minières différentes et de déterminer le potentiel de séquestration en métaux lourds.

L'article a été publié dans le compte rendu de la CCG sous la référence suivante :

Addi N.-E., Maqsoud A., Belem T., Mbonimpa M., El Mahboub K., Poudama L.É., Kabamba C.N., Lemay J.-F. (2019). Évaluation du potentiel de séquestration des métaux lourds contenus dans des pulpes de résidus miniers par les polymères superabsorbants (PSAs). Compte rendus GéoSt.John's 2019, la 72e Conférence Canadienne de Géotechnique, St. John's, Terre-Neuve-et-Labrador, Canada, 29 septembre - 2 octobre 2019, 8 p.

4.2 Résumé/Abstract

Résumé

La déposition conventionnelle des rejets miniers engendre d'importante quantité d'eau qu'il faut gérer de façon adéquate afin de minimiser les risques liés à l'instabilité géotechnique des parcs de résidus. L'utilisation des polymères superabsorbants dans le processus d'épaississement des pulpes

des résidus présente une alternative prometteuse en raison de leurs importante capacité d'absorption des liquides ainsi que leur possibilité de séquestration des métaux lourds.

Cet article traite l'utilisation des PSAs pour l'absorption de l'eau de procédé minier. Trois eaux minières ayant des compositions chimiques différentes et un pH légèrement basique ont été étudiés. L'impact de la qualité de l'eau, du pH, de la température et du temps de résidence ont été évalués. Ainsi que la capacité de séquestration des PSA des cations métalliques et des sulfates. Les résultats de cette investigation confirment le potentiel de séquestration des PSAs et cette capacité pourrait donner d'autre utilité quant à l'utilisation des PSAs dans le traitement des eaux.

Mots clés : polymère superabsorbant ; potentiel de séquestration, résidus miniers, métaux lourds

Abstract

The conventional method of disposal mine wastes generates significant amounts of water that must be properly managed to minimize the risks associated with geotechnical instability of dams. The use of superabsorbent polymers in the thickening process of pulp tailings is a hopeful alternative due to their high liquid absorption capacity as well as their ability to trap heavy metals. This article discusses the use of PSAs for the absorption of mine water process. Three mine waters with different chemical compositions and a slightly basic pH were studied. Thus, the impact of water quality, pH, temperature and residence time were assessed. As well as the PSAs capacity of metal sequestration and sulphates was evaluated. The results of this investigation confirm the sequestration potential of PSAs and this capacity could provide further benefits from the use of PSAs in water treatment.

Key words: Super absorbent polymer, potential of sequestration, tailings, heavy metals.

4.3 Introduction

L'industrie minière représente un secteur important de l'économie québécoise, toutefois, elle génère des quantités importantes de rejets solides et liquides (Aubertin et al., 2002). Ces derniers doivent être entreposés et gérés en respectant les normes environnementales (Deschamps, 2009; Hadimi, 2014; Aubertin et al., 2002). Avec l'augmentation de l'exploitation des gisements à faible teneur en métaux, la gestion des rejets miniers est devenue un enjeu majeur. À cet égard, beaucoup de préoccupations existent pour assurer la gestion optimale des différents rejets. Chaque type de rejets est géré en fonction de ses propriétés, les caractéristiques de l'opération minière et les

particularités du site minier (Ouellet et al., 2007; Aubertin et al., 2002). Les stériles sans valeur économique sont caractérisés par une granulométrie hétérogène, produites lors des opérations d'ouverture de la mine et les rejets de concentrateur sont sous forme de pulpe contenant des particules solides en suspension et ayant une granulométrie fine avec un pourcentage solide qui varie entre 25 et 45 % (e.g. Hadimi, 2014; Bussière, 2007). La méthode conventionnelle de gestion des rejets de concentrateur consiste à les entreposer dans des parcs à résidus (Hadimi, 2014; Ouellet et al., 2007; Aubertin et al., 2002). Ces parcs à résidus sont toujours ceinturés d'importantes digues de rétention qui pourraient éventuellement avoir divers types de problèmes de stabilité physique et chimique. Pour les risques de stabilité physique, on peut citer ceux liés aux ruptures et aux glissements des pentes (Lavallée et al., 2000), aux débordement de crête (Perherin et al., 2008), à la liquéfaction (Lepetit, 2002), à l'érosion des surfaces et à l'érosion interne (Fry et Marot, 2015). En ce qui concerne la stabilité chimique, certains rejets de concentrateur contenant des minéraux sulfureux peuvent s'oxyder en présence d'oxygène et de l'eau, et générer ainsi du drainage minier acide (DMA) (Bussière et al. 2010; Aubertin et al., 2002). Lorsque le DMA ou le drainage neutre contaminé (DNC) ne sont pas traités, ils peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement par la contamination des sols, des lacs et des rivières affectant radicalement la faune et la flore (Dufresne, 2015).

Au cours des dernières années, plusieurs modifications de la méthode d'entreposage des rejets de concentrateur ont été proposées pour remplacer la méthode

traditionnelle. Mais elles sont relativement dispendieuses et parfois difficiles à mettre en place comme la désulfuration environnementales (e.g. Deschamps et al., 2008), l'utilisation des rejets de concentrateur dans les recouvrements et la co-déposition avec les stériles miniers. Toutefois, à méthode de dépôt en surface des résidus densifiés semble désormais une méthode de plus en plus préconisée par les minières (e.g. Bussière, 2007; Martin et al., 2005). Cette technique de gestion des résidus consiste à densifier les résidus en pulpe en réduisant leur teneur en eau par des procédés d'épaississement et de filtration (augmentation significative de la densité de pulpe). Ces rejets densifiés (résidus épaissis, en pâte ou filtrés) sont ensuite déposés en surface sous forme épaissie (pourcentage solide Cw% variant entre 45% et 70%), sous forme de dépôt en pâte (Cw% compris entre 70% et 85%), ou sous forme de résidus filtrés (Cw% compris entre 85% et 90%) (Klohn Crippen Berger, 2017). Cependant, le processus de densification des résidus fins est énergivore et par conséquent, très coûteux. Dans le cas des résidus épaissis il arrive parfois que le pourcentage

solide cible ne puisse pas être atteint pendant la mise en œuvre de la technique. Ceci serait dû au fort taux de broyage du minerai (grande production de particules fines) dicté par les contraintes géométallurgiques.

Avec les limites technico-économique et opérationnelle des résidus épaissis, l'utilisation des polymères superabsorbants (PSAs) dans le processus de déshydratation des résidus miniers en pulpe pourrait constituer une alternative prometteuse. En effet, grâce à leur capacité d'absorption élevée, les PSAs pourraient éventuellement séquestrer certains métalloïdes et éléments métalliques, sous certaines conditions de pression et de température (Sahi et al., 2017).

Les polymères superabsorbants sont des chaînes réticulées hydrophiles chargées négativement et qui peuvent absorber et conserver de très grandes quantités de fluide (ex. l'eau) par rapport à leur propre masse initiale (e.g. Shahi et al., 2017). Une étude effectuée sur les résidus fins mature des sables bitumineux a montré que l'utilisation des PSAs permettait d'augmenter largement leur déshydratation et leur densité, en leur conférant une cohésion plus élevée (Farkish et Fall, 2013). D'autres études expérimentales ont été réalisées avec des polymères superabsorbants recyclés (PSAsr) sur des résidus miniers en pulpe, dans le but d'évaluer leur capacité de déshydratation et les résultats ont montré qu'avec un dosage optimal, les PSAs permettraient d'atteindre un pourcentage de solide Cw% compris entre 70 et 90% (Sahi et al., 2017). D'autre part, certaines études sur la chimie des polymères superabsorbants et des hydrogels superabsorbants synthétisés ont montré leurs capacités de séquestration de métaux lourds sous certaines conditions du milieu (Shah et al., 2018; Javed et al., 2018; Ismi et al., 2015; Taouil et al., 2014; Rifi et al., 2005) ; ce qui leur confère la possibilité de captage des sulfates et des métaux lourds.

Certes, il est évident que les PSAs se comportent différemment selon le milieu et les conditions de pH et de température (Orikiriza et al., 2009). Cependant, leurs comportements dans les différents résidus miniers en pulpe sont peu connus.

L'objectif de cet article est d'évaluer la capacité d'absorption des PSAs ainsi que leur potentiel de séquestration en métaux lourds contenus dans les résidus miniers en pulpe. À cet égard, une étude expérimentale sera réalisée sur trois eaux de procédé provenant de trois compagnies minières et ayant des compositions chimiques différentes. Ainsi, dans cette étude on visera à évaluer l'impact de la chimie de l'eau minière, le pH, la température et le temps de résidence des PSAs sur leur capacité de séquestration des métalloïdes ou de métaux.

4.4 Matériel et méthodes

Dans les sections suivantes on va décrire dans un premier temps les matériaux utilisés, ensuite les essais réalisés pour atteindre les objectifs de cette étude.

4.4.1 Matériaux étudiés

4.4.1.1 Polymères superabsorbants

Les polymères superabsorbants utilisés dans le cadre de cette étude sont des polyacrylates de sodium (PA-Na) ayant la formule chimique suivante : ([-CH2-CH(COONa)-] n). Ces PSAs se présentent sous forme de grains de couleur blanchâtre. Ils sont issus de la récupération des produits hygiéniques défectueux. Deux types de PaNa ont été étudiés : type 1 désigné par SAG-A06P ayant des grains plus grossiers et type 2 (SAG-M01P-100) ayant des grains plus fins.

4.4.1.1 Échantillons de résidus miniers en pulpe

Les résidus miniers en pulpe utilisés dans cette étude ont été échantillonnés dans trois mines différentes désignées par mine A, mine B et mine C et qui sont situées en Abitibi-Témiscamingue (Québec, Canada). Les échantillons ont été collectés puis stockés dans des barils en plastique à l'abri de la lumière. Le pourcentage solide initiale ($C_{wi\%}$) de ces pulpes était de 25% et le pH des eaux du surnageant était de 8,2 (±0,1).

Après leur transfert au laboratoire, les surnageants ont été récupérées pour la réalisation des essais. La composition chimique de ces eaux a d'abord été préalablement déterminée à l'aide de l'ICP-AES, modèle Perkin Elmer Optimal 3100 RL.

Ces eaux sont caractérisées par de faibles concentrations en éléments chimiques, et chargées essentiellement par quelques métaux lourds (Cu, Co, Zn) en dilution.

4.4.2 Essais réalisés

Dans cette étude expérimentale, on vise à évaluer d'une part, le taux d'absorption des PSAs et d'autre part, à évaluer le taux de séquestration des PSAs en métaux.

4.4.2.1 Évaluation du taux d'absorption

Le taux d'absorption d'un PSA pour un liquide bien déterminé correspond à la quantité maximale absorbée durant une période de temps bien déterminée. Ainsi, ce taux d'absorption peut être évalué par l'équation suivante :

$$Q_{éq} = \frac{m_g - m_s}{m_s} \qquad [4.1]$$

Où $Q_{éq}$ = taux d'absorption à l'équilibre mesuré en grammes d'eau par gramme d'échantillon de PSAs secs; m_s et m_g correspondent respectivement à la masse de l'échantillon sec et à la masse de l'échantillon ayant absorbé l'eau. Ce taux d'absorption peut être affecté par différents paramètres tels que le pH, la granulométrie, le temps de résidence, etc. Ainsi, l'impact de ces paramètres sera évalué et les essais réalisés sont décrits dans les sections suivantes.

4.4.2.2 Impact de la granulométrie des PSAs

Afin d'évaluer l'impact de la granulométrie sur le taux d'absorption, deux granulométries ont été utilisées : fine et grossière. Ainsi, pour la granulométrie grossière, la taille des particules est comprise entre 0,4 et 0,5 mm alors que pour la granulométrie fine la taille des grains est comprise entre 0,14 et 0,21 mm.

Dans ces essais, une masse de 0,5 g de PSA a été utilisée. Ensuite, les PSAs ont été immergées dans une solution aqueuse à température ambiante jusqu'à ce que le gel attient son gonflement maximal. Le gel résultant a été filtré sous vide puis pesé. Cette filtration sous vide a été réalisée afin d'éliminer l'eau interstitielle entre les grains.

4.4.2.3 Impact de la quantité de PSAs utilisés

L'effet de la variation du dosage de PSA sur les taux d'absorption maximal a été étudié en utilisant les PSAs de granulométrie grossière. Ainsi, dans ces essais un volume de 250 ml a été utilisé. Trois dosages de PSA correspondant à 0,5, 0,8 et 1,5 g ont été utilisés. Pour chaque dosage, les taux d'absorption ont été mesurés pour trois temps de résidence différents (contact) : 24, 48 et 72 heures. Dans un premier temps, les essais ont été réalisés avec de l'eau déionisée ensuite avec le surnageant provenant des mines A, B et C.

4.4.2.4 Impact du temps de résidence

Le temps de résidence est un facteur très important qui permet de mieux comprendre la cinétique de l'absorption des PSAs. Dans ces essais, le pas de temps utilisé au début était très serré ensuite

la durée a été plus longue. Ainsi les temps utilisés durant ces essais correspondent à 3, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 600, 1444, 2880 et 4324 min.

Ces essais permettent d'évaluer le temps requis pour atteindre l'équilibre entre l'eau et les PSAs pour chaque dosage utilisé.

4.4.2.5 Impact du pH sur la capacité d'absorption des PSAs

L'influence de pH sur le pouvoir d'absorption des PSAs a été étudié. La préparation des solutions et l'ajustement de leur pH a été réalisé en utilisant l'acide chlorhydrique (HCl) et l'hydroxyde de sodium (NaOH). Ainsi, dans ces essais les pH utilisés s'échelonnent de 1,3 à 12.

4.4.2.6 Impact de la température sur la capacité d'absorption des PSAs

La température est l'un des facteurs qui influence le comportement des PSAs. Afin d'évaluer l'impact de la température, les essais ont été réalisés à différentes températures : 6, 24, et 35°C. L'augmentation du taux de gonflement a été rapportée en fonction de temps. L'effet du pH a été évalué en utilisant de l'eau déionisée et des surnageantes de procédés provenant des mines A, B et C.

4.4.2.7 Évaluation du potentiel de séquestration de métaux par les PSAs

Les polyacrylates de sodium PA-Na sont des polyélectrolytes chargés négativement (Figure 4.1). Ils ont des ligands (COO-) sur leur réseau macromoléculaire capable de capter des cations métalliques de valences différentes.

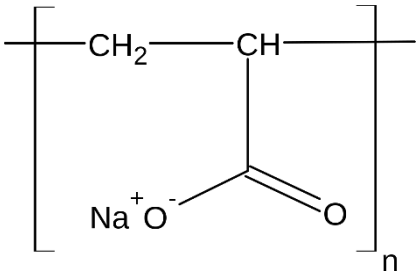

Illustration d'un polyacrylate de sodium PA-Na

Le potentiel de séquestration de cations par les PSAs a été évalué afin de déterminer la quantité d'ions contenus dans les résidus miniers en pulpe et qui ont été retenus. En utilisant les concentrations initiales mesurées dans le surnageant, et en prenant en considération le volume utilisé dans chaque essai, une masse initiale (M_0) a été déterminée pour chaque élément. La même

procédure a été utilisée pour déterminée la masse finale (M_f) après le test d'absorption. Ensuite, le potentiel de séquestration (P_S) a été calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$P_S = \frac{M_0 - M_f}{M_0} \times 100 \quad \% \qquad [4.2]$$

Il est important de mentionner que le volume d'eau retenu par les PSAs a été soustrait du volume initial et c'est ce dernier volume qui a été utilisé pour l'évaluation de la masse finale des éléments chimiques retenus.

4.5 Résultats et discussion

Les résultats présentés sont relatifs à l'effet de la granulométrie, du pH, de la température ainsi qu'à la capacité de séquestration des métaux.

4.5.1 Effet la granulométrie sur la capacité d'absorption

Les résultats expérimentaux réalisées en utilisant de l'eau distillée et deux granulométries différentes sont présentés à la Figure 4.2. Cette dernière montre que le taux d'absorption le plus élevé a été mesuré en utilisant des PSAs ayant une granulométrie grossière. Ainsi, pour les deux granulométries on observe, au début de l'essai, une augmentation progressive du taux d'absorption durant les premiers 15 min ensuite ce taux se stabilise. À la fin de ces essais, le taux d'absorption est de 215 et 147 g/g eau respectivement pour les PSAs grossiers et fins.

Ces résultats indiquent que les PSAs ayant un grand diamètre sont capables d'absorber de grandes quantités par rapport au PSAs fins.

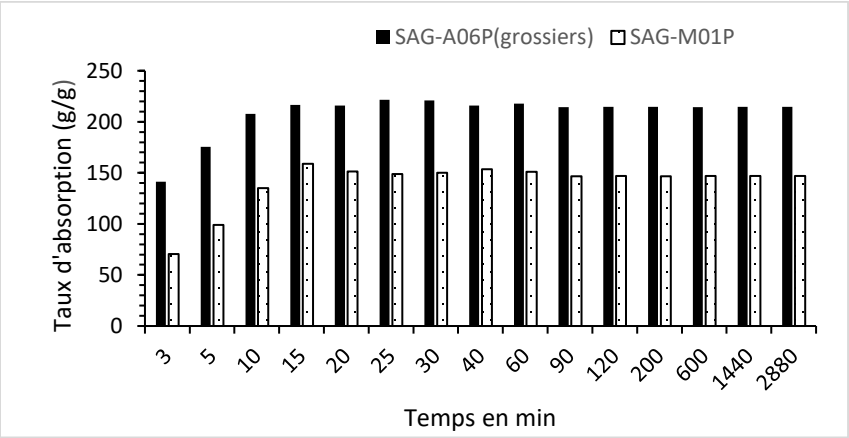

Figure 4.1: Taux d'absorption des PSAs grossiers et fins dans l'eau distillée en fonction de temps de contact.

En utilisant les surnageants provenant des mines A, B et C, les taux d'absorption obtenus sont présentés à la Figure 4.3. Cette dernière montre que le taux d'absorption le plus élevé a été obtenu avec l'eau provenant de la mine C ; ce taux correspond à 209 g/g. Quant aux autres eaux, le taux d'absorption est de 79 et 61 g/g respectivement pour les eaux provenant de la mine B et A. Ceci est expliqué principalement par la composition chimique différente de chaque eau minière (Tableau 4.1). Également, on remarque que la stabilisation du taux d'absorption a été atteinte après les premières 30 min. Ce temps de stabilisation (équilibre) est plus long que celui qui a été observé dans le cas de l'eau distillée (15 min).

Ces tests ont été réalisés en utilisant un volume de 250 ml d'eau distillée et avec différents dosages (0,5, 0,8 et 1,5 g de PSAs grossiers). Les résultats de ces essais montrent que le taux de gonflement le plus important a été obtenu avec le dosage le plus faible (voir Figure 4). Ces résultats, malgré qu'ils soient surprenant, sont similaires à ceux obtenus par Ismi et al.(2015).

De plus, on peut observer une légère augmentation du taux de gonflement en fonction du temps pour le dosage le plus élevé (200,6 ; 201,7 et 202,7 g/g).

De plus, on peut observer une légère augmentation du taux de gonflement en fonction du temps pour le dosage le plus élevé (200,6 ; 201,7 et 202,7 g/g).

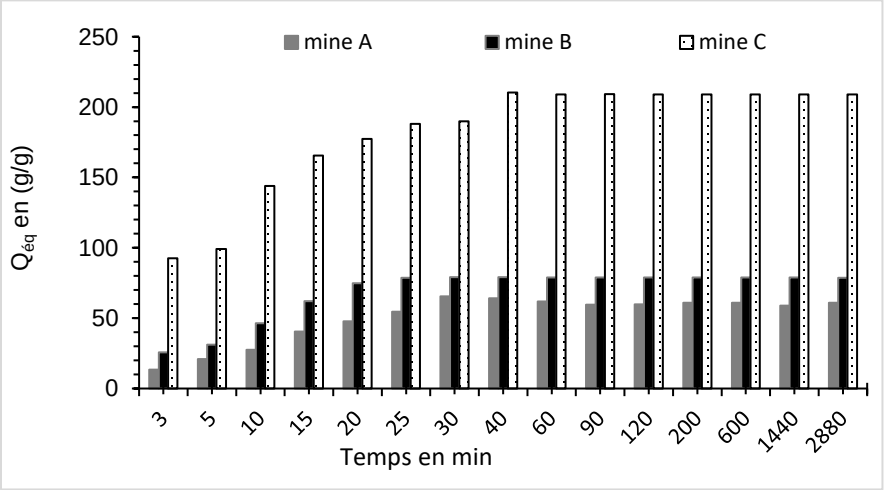

Figure 4.2: Taux d'absorption des PSAs grossiers dans les eaux minières ayant différentes compositions chimiques.

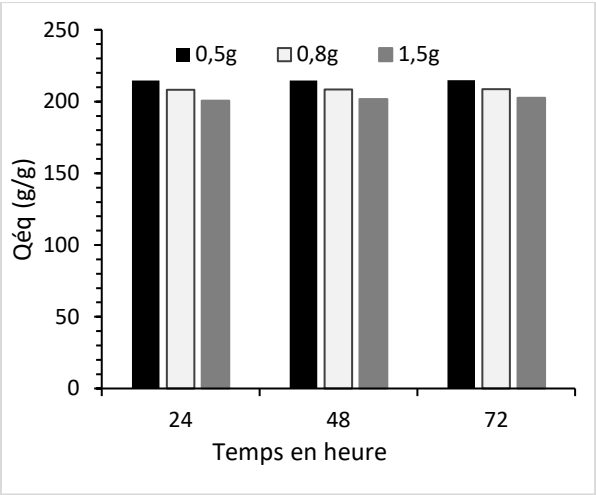

Figure 4.3: Taux d'absorption dans l'eau distillée en fonction de la quantité des PSAs grossiers.

4.5.2 Influence de la quantité de PSA sur le taux d'absorption

D'autres essais ont été réalisés en utilisant les surnageants provenant des 3 mines et les résultats sont présentés à la Figure 4.5. Dans ce cas, les mêmes dosages de 0,5; 0,8 et 1,5 g de PSAs grossiers ont été utilisées. La Figure 4.5 montre que le taux de gonflement obtenu pour les différents dosages utilisés est sensiblement le même (60 ; 59 et 59 g/g pour la mine A). Des résultats similaires ont été obtenus avec les eaux provenant des mines B et C et qui sont en accord avec ceux obtenus en utilisant de l'eau distillée et pour différents dosages (Figure 4.6 et 4.7).

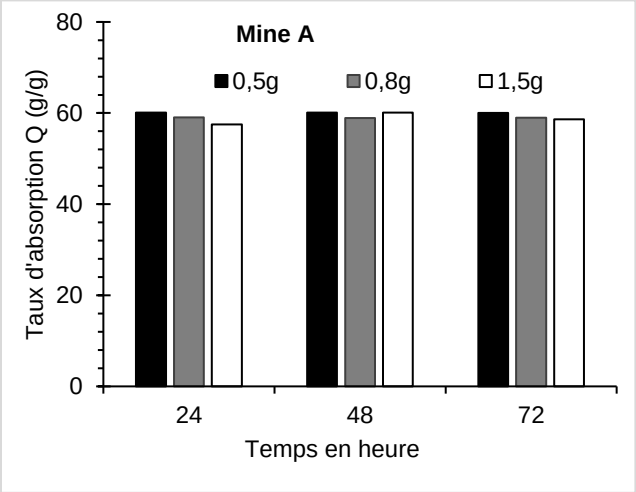

Figure 4.4: Évolution du taux d'absorption en fonction du dosage des PSAs dans l'eau de la mine A.

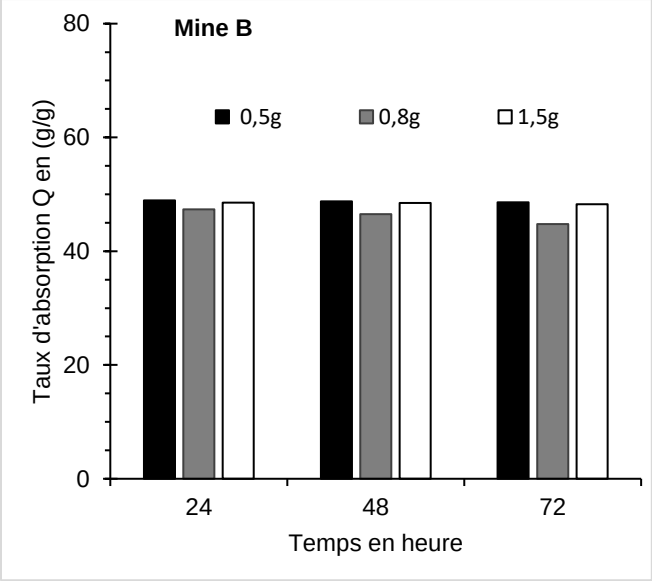

Figure 4.5: Évolution de taux d'absorption en fonction du dosage des PSAs dans l'eau de la mine B.

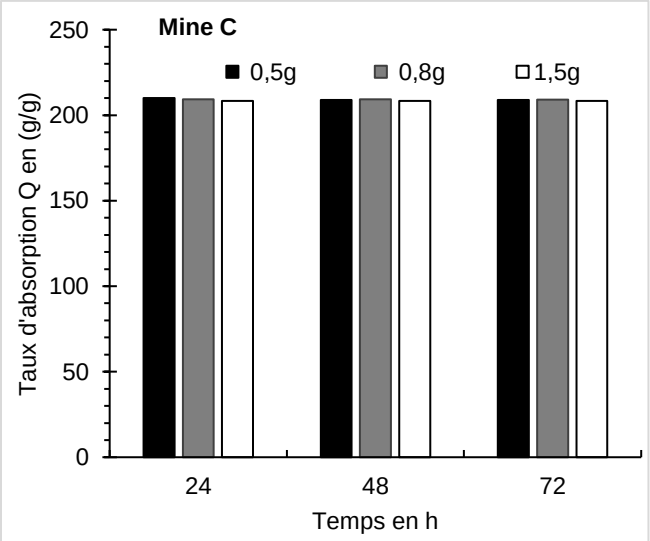

Figure 4.6: Évaluation de taux d'absorption en fonction du dosage des PSAs dans l'eau de la mine C.

4.5.3 Effet du pH sur la capacité d'absorption des PSAs

L'effet du pH sur le taux d'absorption a été analysé en utilisant le dosage de 0,5 g de PSAs grossiers et en utilisant un volume de 250 ml de l'eau distillée. La durée de l'essai était de 15 min. Les résultats sont présentés à la Figure 4.8 et montrent une augmentation progressive du taux

d'absorption pour des pH qui se situent entre 1 et 5. Ainsi, à pH 5, le taux de gonflement correspond à 215 g/g. Par la suite ce taux de gonflement s'est relativement stabilisé autour de 200 g/g pour des pH entre 5 et 10. Finalement, on observe une baisse du taux de gonflement pour des pH qui se situent entre 10 et 14.

4.5.4 Effet du pH sur la capacité d'absorption des PSAs

L'effet du pH sur le taux d'absorption a été analysé en utilisant le dosage de 0,5 g de PSAs grossiers et en utilisant un volume de 250 ml de l'eau distillée. La durée de l'essai était de 15 min. Les résultats sont présentés à la Figure 4.8 et montrent une augmentation progressive du taux d'absorption pour des pH qui se situent entre 1 et 5. Ainsi, à pH 5, le taux de gonflement correspond à 215 g/g. Par la suite ce taux de gonflement s'est relativement stabilisé autour de 200 g/g pour des pH entre 5 et 10. Finalement, on observe une baisse du taux de gonflement pour des pH qui se situent entre 10 et 14.

Ces résultats confirment que le taux de gonflement le plus élevé se situe à des pH compris en 5 et 10, ce qui est en accord avec les résultats publiés dans la littérature (e.g. Wang et al., 2014).

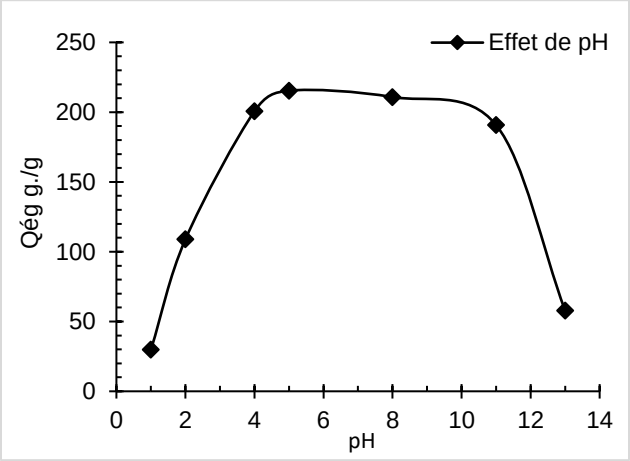

Figure 4.7: Évolution du taux d'absorption en fonction du pH de l'eau distillée.

Il est important de mentionner qu'en raison de la nature des PSAs, leurs ajouts pourraient modifier le pH des solutions. Ainsi, pour confirmer cet aspect, les surnageants minières ayant initialement un pH légèrement basique (8,2 ±0,3) ont été acides par l'ajout de HCL ou alcalins par l'ajout de NaOH. Ensuite, leur pH a été mesurée après l'ajout de 0,5 g de PSAs. Les résultats sont présentés à Figure 7 pour les eaux de la mine A. Cette figure montre une augmentation du pH dans le cas des

eaux ayant un pH initial entre 3,12 et 7,02. Quant au pH basique, aucune variation notable n'a été observée.

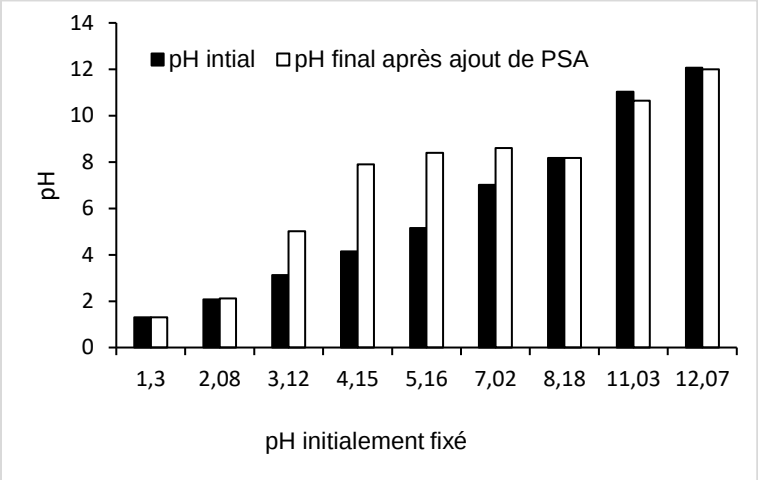

Figure 4.8: Changement de pH de l'eau minière après l'ajout de PSAs.

4.5.5 Effet de la température sur la capacité d'absorption des PSAs

Les résultats des essais sont présentés à la Figure 4.10, pour les eaux provenant de la mine C. Cette figure montre que l'augmentation de la température a engendré une augmentation du taux d'absorption. Ainsi, à 35°C le taux de gonflement est de 220g/g. Les mêmes résultats ont été obtenus avec les eaux provenant de la mine A et B et le taux de gonflement obtenu correspond à 68,89 et 65,89 g/g respectivement pour les eaux des mines B et A (résultats non présentés ici). Ces résultats montrent que l'impact de la température est variable en fonction de la nature des eaux minières, toutefois la stabilisation a été atteinte après environ 40 min.

Il faudrait mentionner que la température élevée peut affecter les propriétés élastiques des chaines moléculaires des PSAs, ceci est expliqué par l'effet de la température sur le réarrangement des ions carboxylates COO^- et l'équilibre de la réaction acido-basique du PSA engendrant ainsi une augmentation du taux d'absorption des solutions (Ismi et al., 2015).

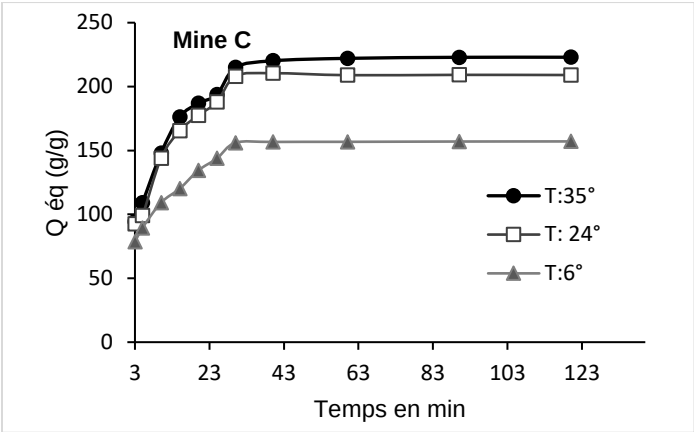

Figure 4.9: Effet de la température sur la capacité d'absorption des PSAs dans l'eau surnageant de la mine C.

4.5.6 Le potentiel de séquestration en métaux lourds par les PSAs

La séquestration des PSAs en métaux lourds a été évaluée sur trois eaux minières de compositions chimiques différentes. L'étude a été réalisée sur les éléments chimiques suivants : Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Sr, Te et Zn en raison de leurs présences dans les eaux minières. À température ambiante, une quantité de 0,5 g a été immergée dans 300 g d'eau. La durée de l'essai était de 60 minutes (ce temps est largement suffisant pour que les PSAs atteignent leur capacité d'absorption maximale). Ainsi, comme il a été mentionné précédemment, les masses initiales et finales ont été calculées en utilisant les concentrations mesurées et le volume d'eau non retenu par les PSAs. Cependant, les éléments dont les concentrations ont été en dessous de la limite de détection de la méthode (LDM) n'ont pas été considérés dans ces calculs.

Les calculs des masses sont présentés au Tableau 4.1. Ainsi, pour les eaux provenant de la mine A on observe que les éléments qui ont connu une importante réduction en termes de masse sont les suivants : Ca (de 122,7 à 35,36 mg), K (de 68,75 à 25,89 mg), Na (153,2 à 145,8 mg) et S (de 239,5 à 78,94 g). D'autres éléments ont connu également des réductions mais dont l'ampleur est moins importante en raison des faibles masses initiales tels que Al, Cu, Co, Kg, Mo, Ni Si et Sr. Il est également important de mentionner qu'une légère augmentation au niveau du Fe a été observée et correspond à 0,04 mg. Pour les eaux provenant de la mine B on observe que les éléments qui ont connu une importante réduction sont les suivants : Ca (de 124,5 à 3,178 mg), K (de 28,75 à 0,21 mg), Na (153,2 à 145,8 mg) et S (de 243,7 à 2,8 g). On observe également une augmentation importante du Na (118,7 à 240,4 g). Quant aux eaux provenant de la mine C, on observe une

importante réduction au niveau du Ca (de 184 à 62,48 mg), Na (de 287,5 à 76,03 mg) et S (de 505,5 à 124 mg).

Tableau 4.1: Masses (en mg) de certains éléments chimiques des eaux minières (A, B, et C) avant (M0) et après (Mf) l'ajout des PSAs.

	Eau mine A		Eau mine B		Eau mine C	
	M_0	M_f	M_0	M_f	M_0	M_f
Al	0,01	LDM*	0,01	0,02	0,58	LDM
Ba	0,02	LDM	0,01	0,000	0,021	0,003
Ca	122,75	35,37	124,50	3,18	184,00	62,48
Co	0,04	0,01	LDM	LDM	0,02	LDM
Cu	0,69	LDM	LDM	LDM	0,21	LDM
Fe	0,10	0,15	0,01	0,03	0,05	LDM
K	68,75	25,89	28,75	0,22	20,70	20,47
Li	LDM	LDM	LDM	LDM	0,00	LDM
Mg	1,68	0,56	1,31	0,56	0,65	0,94
Mn	LDM	LDM	0,01	LDM	LDM	LDM
Mo	0,11	0,03	0,03	LDM	0,03	0,01
Na	153,25	145,89	118,75	240,41	287,50	76,04
Ni	0,04	LDM	LDM	LDM	LDM	LDM
S	239,50	78,94	243,75	2,80	505,00	124,97
Si	1,12	0,23	0,98	0,55	0,21	0,37
Sr	2,60	0,92	0,1	0,01	0,46	0,58
Te	0,00	LDM	0,00	LDM	0,00	LDM
Zn	0,02	LDM	0,02	0,14	0,03	LDM

*LDM = limite de détection de la méthode

Ces résultats montrent une certaine sélectivité au niveau des éléments chimiques. Toutefois, dans le cas des trois eaux minières on observe une réduction importante du Ca et du S. Afin d'illustrer cette séquestration, le potentiel de séquestration a été déterminé en utilisant l'équation 2 et les résultats sont présentés uniquement pour les éléments métalliques (Tableau 4.2). Ce tableau montre que le potentiel de séquestration se situe entre 55 et 100 % pour la mine C., Il est important de mentionner que les séquestrations de 100 % sont généralement associées à des éléments dont les masses initiales sont très faibles. Quant aux eaux minières provenant de la mine A et B, le potentiel de séquestration se situe respectivement entre 67 et 99 %.

Tableau 4.2: Potentiel de séquestration des PSAs en éléments chimiques (eaux des mines A, B et C).

	Potentiel de séquestration P_S (%)		
Élément	Mine A	Mine B	Mine C
Al	100	-104	100
Ba	100	99	100
Co	79	SLD	100
Cu	100	SLD	100
Fe	-40	-132	100
Li	SLD	SLD	100
Mn	SLD	100	0
Mo	70	100	55
Ni	100	SLD	0
S	67	99	75
Zn	100	SLD	SLD

*SLD : sous limite de détection

Pour les éléments ayant des potentiels négatifs et en raison de l'absence de ces éléments dans la composition chimique des PSAs, on suppose que ces résultats sont en partie attribués à une surestimation du volume d'eau retenue par les polymères du fait que la masse mesurée correspond à l'eau et également aux éléments métalliques séquestrés et dont la densité est supérieure à celle de l'eau.

4.6 Conclusion

Les résultats expérimentaux ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les PSAs ayant une taille de grains grossiers permettent une meilleure absorption par rapport à ceux ayant une taille plus fine;
- Les PSAs ont un pouvoir alcalinisant et le pH qui permet une bonne absorption se situe entre 5 et 10;
- La température élevée favorise l'absorption des PSAs grâce à l'étalement des chaines carboxyliques des PSAS;
- La composition chimique de l'eau influence la capacité d'absorption et de séquestration de métaux par les PSAs ;
- Les PSAs sont capables de capter des métaux lourds contenus dans les résidus miniers en pulpe à un pH légèrement basique. Cette séquestration est sélective et dépend également de la composition chimique de l'eau;

À la suite de ces travaux, on recommande d'effectuer des études plus approfondies sur les métaux lourds, élément par élément, avec des concentrations importantes afin de comprendre la séquestration et les phénomènes liés à la sélectivité des PSAs.

4.7 Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier le gouvernement du Québec et du Canada à travers le programme FRQNT (Fond de recherche du Québec- Nature et Technologies) et les partenaires de l'Institut de recherche en mines et en environnement (Agnico Eagle Lté, Goldcorp Inc. Iamgold Corp., Mine Canadian Malartic, Mine Raglan-Glencore, Rio Tinto,) pour leur soutien financier dans ce projet. Ils remercient également notre partenaire Recyc PHP inc. pour l'acquisition des polymères superabsorbants.

4.8 Références

Aubertin, M., Bussière, B., Bernier, L., Chapuis, R., Julien, M., Belem, T., . . . Li, L. (2002). La gestion des rejets miniers dans un contexte de développement durable et de protection de l'environnement. Congrès annuel de la Société canadienne de génie civil, 5-8.

Aubertin, M., Fala, O., Bussière, B., Martin, V., Campos, D., Gamache-Rochette, A., . . . Chapuis, R. (2002). Analyse des écoulements de l'eau en conditions non saturées dans les haldes à stériles. Paper presented at the Défis et perspectives: Symposium.

Bussière, B. (2007). Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches. Canadian Geotechnical Journal, 44(9), 1019-1052.

Bussière, B., Aubertin, M., Zagury, G. J., Potvin, R., & Benzaazoua, M. (2005). Principaux défis et pistes de solution pour la restauration des aires d'entreposage de rejets miniers abandonnées. Paper presented at the Symposium 2005 sur l'environnement et les mines.

Coulombe, V. 2012. performance de recouvrements isolants partiels pour contrôler l'oxydation de résidus miniers sulfureux.

Demers, I. 2008.performance d'une barrière à l'oxygène constituée de résidus miniers faiblement sulfureux pour contrôler la production de drainage minier acide.

Deschamps, T. (2009). Étude du comportement physique et hydrogéochimique d'un dépôt de résidus miniers en pâte dans des conditions de surface= Study of the Physical and Hydrogeochemical behaviour of surface paste disposal. Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue,

Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussiere, B., Aubertin, M., & Belem, T. (2008). Microstructural and geochemical evolution of paste tailings in surface disposal conditions. Minerals engineering, 21(4), 341-353.

Dufresne, K. 2015. Traitement de polissage de drainage minier acide par marais épurateur.

Farkish, A., & Fall, M. (2013). Rapid dewatering of oil sand mature fine tailings using super absorbent polymer (SAP). Minerals engineering, 50, 38-47.

Fry, J.-J., François, D., Marot, D., Bonelli, S., Royet, P., Chevalier, C., & Deroo, L. (2015). Étude de l'érosion interne: apport du projet Eniroh.

Hadimi, I. (2014). Étude du comportement hydrogéochimique à long terme d'un dépôt de rejets miniers sulfureux et des effets d'amendements cimentaires: simulations expérimentales au laboratoire. École Polytechnique de Montréal,

Ismi, I., Elaidi, H., Rifi, E., Lebkiri, A., & Skalli, A. Comportement de polyacrylate de sodium au contact des solutions aqueuses en absence et en presence d'ions métalliques (Ag, Cu 2, Cr 3)(Behaviour of sodium polyacrylate in contact with aqueous solutions in the absence and the presence of ions metal (Ag, Cu 2, Cr 3)).

Ismi, I., Rifi, E., Lebkiri, A., & Oudda, H. (2015). Spectral characterization of PA–Cu under two polymeric forms and their complex PA–Cu. J. Mater. Environ. Sci, 6(2), 343-348.

Javed, R., Shah, L. A., Sayed, M., & Khan, M. S. (2018). Uptake of heavy metal ions from aqueous media by hydrogels and their conversion to nanoparticles for generation of a catalyst system: two-fold application study. RSC advances, 8(27), 14787-14797.

Klohn C. B. 2017. Study of tailings management technologies this work was done on behalf of the mine environment neutral drainage (mend) program and sponsored by: the mining association of canada (mac) and mend.

Lavallée, D., Marche, C., & Quach, T. (2000). De nouvelles approches pour quantifier le risque de rupture d'une retenue d'eau. Canadian Journal of Civil Engineering, 27(6), 1217-1229.

Lepetit, L.. 2002. Etude d'une méthode de diagnostic de digues avec prise en compte du risque de liquéfaction.

Martin, V., McMullen, J., & Aubertin, M. (2005). Les résidus en pâte et la déposition en surface des rejets de concentrateur. Paper presented at the Proceedings of the 2nd International Symposium on Mining and the Environment, Rouyn-Noranda, Quebec, Canada.

Orikiriza, L. J., Agaba, H., Tweheyo, M., Eilu, G., Kabasa, J. D., & Hüttermann, A. (2009). Amending soils with hydrogels increases the biomass of nine tree species under Non-water stress conditions. Clean–Soil, Air, Water, 37(8), 615-620.

Ouellet, S, Bussière, B, et Aubertin, M. 2007. Microstructural evolution of cemented paste backfill: mercury intrusion porosimetry test results. cement and concrete research 37(12):1654–65.

Perherin, C., Azzam, C., & Kergadallan, X. (2012). Révision du guide méthodologique plans de prévention des risques littoraux: une meilleure prise en compte de l'ensemble des

phénomènes pour la connaissance de l'aléa submersion marine. Congrès SHF: Évènements extrêmes fluviaux et maritimes, Paris, 1-2.

Rifi, E., Leroy, M., Brunette, J., & Schloesser-Becker, C. (1994). Extraction of copper, cadmium and related metals with poly (sodium acrylate-acrylic acid) hydrogels. Solvent extraction and ion exchange, 12(5), 1103-1119.

Sahi, A., El Mahboub, K., Belem, T., Maqsoud, A., & Mbonimpa, M. (2019). Dewatering of Mine Tailings Slurries Using Superabsorbent Polymers (SAPs) Reclaimed from Industrial Reject of Baby Diapers: A Preliminary Study. Minerals, 9(12), 785.

Shah, L. A., Khan, M., Javed, R., Sayed, M., Khan, M. S., Khan, A., & Ullah, M. (2018). Superabsorbent polymer hydrogels with good thermal and mechanical properties for removal of selected heavy metal ions. Journal of cleaner production, 201, 78-87.

Taouil, H., S. Ibn Ahmed, E. Rifi, A. El Assyry. 2014. Extraction du zinc à partir des solutions aqueuses diluées , par d ' hydrogels d 'acide polyacrylique -polyacrylate de sodium (zinc extraction from dilute aqueous solutions , by hydrogels of polyacrylic acid-polyacrylate sodium). 5(4):1069 –74

Wang, A, Li,A, et Chen, J. 2014. Studies on poly (acrylic acid)/ attapulgite superabsorbent composite . i . synthesis and characterization studies on poly (acrylic acid)/ attapulgite superabsorbent composite . i . synthesis and characterization.

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

Ce chapitre présente les résultats des essais visant à compléter ceux présentés au Chapitre 4. Plus spécifiquement, on présente les résultats des caractérisations et ceux relatifs au comportement des PSAs sodiques (PA-Na) dans les solutions métalliques ainsi que dans les eaux surnageantes. On présente aussi le comportement des PSAs sous certaines conditions climatiques tel que les effets de gel-dégel, le rayonnement ultraviolet et les précipitations.

5.1 Caractérisation physique et chimique des PA-Na

5.1.1 Caractérisation physique des PA-Na

Les polymères superabsorbants utilisés dans le cadre de cette étude sont de deux types :

- Type 1 : SAG-A06P désignés par PSAs grossiers;
- Type 2 : SAG-M01P-100désignés par PSAs fins;

Les distributions granulométriques des deux échantillons sont présentées à Figure 5.1. Cette Figure montre que les distributions granulométriques sont peu étalées et uniformes.

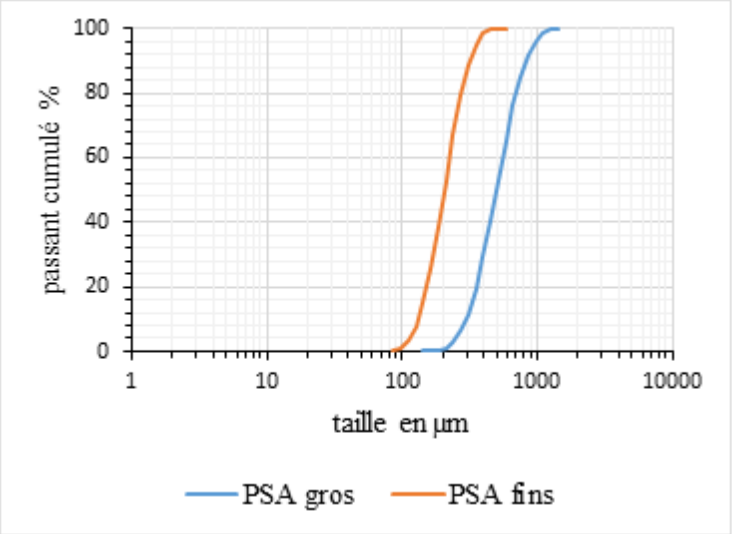

Figure 5.1: Distribution granulométrique des deux types de PSAs.

A partir de ces courbes, D_{10}, D_{50} et D_{80} ont été déterminés. Ces diamètres correspondent respectivement au 10, 50 et 80 passant cumulé. Ainsi les valeurs obtenues correspondent

respectivement à 297, 501 et 708 µm pour les PSAs les plus grossiers et à 132, 206 et 275 µm pour les PSAs les plus fins (Tableau 5.1).

Tableau 5.1: Caractéristiques granulométriques des deux types de PSAs.

	Type 1 : PSA grossiers	Type 2 : PSA fins
passant (10%)	297	132
passant (50%)	501	206
passant (80%)	708	275

5.1.2 Caractérisation chimique des PA-Na

5.1.2.1 Détermination de pHpzc

Le point de charge nulle (PZC) est la valeurs de pH à laquelle la charge de surface des matériaux devient égale à 0 dans des conditions bien précises de température et de pression appliquées entre la solution et le matériau (Sposito, 2008). Cela ne signifie pas que la surface n'a pas de charge au pH_{PZC}, mais plutôt qu'il y a des quantités égales de charges positives et négatives.

L'évaluation du pH_{PZC} pourraient aider à optimiser la sélection du type de PSA qui pourrait être utilisé dans la séquestration des éléments chimiques.

Les matériaux à faibles valeurs de PZC seraient les mieux adaptés pour traiter les effluents contaminés par des cations, tandis que les substrats à fortes valeurs de PZC seraient plus appropriés pour capturer les anions (Bakatula et al., 2018).

Les résultats relatifs à l'évaluation du PZC sont présentés à la Figure 5.2. Cette Figure montre que le PZC correspond à 5,8 et 6,2 respectivement pour les PSAs fins et grossiers. L'évaluation du pH_{pzc} a permis de déterminer le pH optimal pour lequel les PSAs peuvent séquestrer des ions métalliques; autrement dit, la valeur du pH qui favorise l'échange entre le groupe carboxylique du PSAs et les métaux permettant ainsi d'atteindre une séquestration optimale.

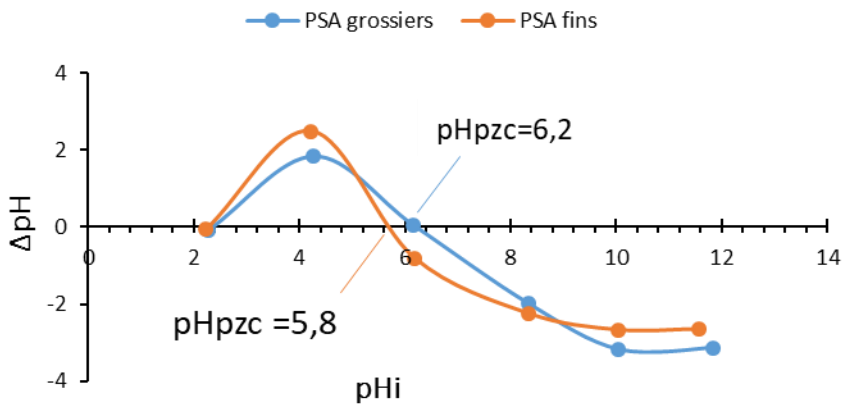

Figure 5.2: Points de charge nulle pour les deux types de PA-Na grossiers et fins.

5.1.2.2 Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CÉC) est mesurée pour évaluer la capacité du polymère à retenir et à échanger les cations. Comme tous les matériaux, les polymères ayant une CÉC élevée peuvent retenir davantage de cations et possèdent une plus grande capacité d'échange que les polymères ayant une faible CÉC. Les paramètres utilisés dans le calcul du CÉC ainsi que les CÉC sont présentés au Tableau 5.2.

Tableau 5.2: Capacité d'échange cationique de PSAs étudiés.

Type de PSA	Concentration en sodium (a) en ppm	CÉC en méq/100g	Capacité d'échange
PSA- grossier (SAG-A06P)	1667	1140	moyenne
PSA-fins (SAG-M01P-100)	331 ppm	270	faible

La détermination de la CÉC est faite à l'aide de l'équation 3.1 chapitre 3. Le paramètre a est obtenue à partir des analyses réalisées à l'aide de la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), et b correspond à la masse des PSAs des utilisés et qui est de 0,50g pour les deux types de PSA. Les résultats obtenus montrent que les PSAs grossiers ont une CÉC très élevée par rapport à celle des PSAs fins. Ces résultats sont probablement attribués au nombre des sites actifs dans les particules des PSAs.

5.2 Comportement des PA-Na dans l'eau déionisée

L'évolution du taux d'absorption des deux types de polymères dans l'eau distillée est étudiée en fonction de plusieurs facteurs : la granulométrie, le temps de contact et la quantité de dosage. L'objectif de ces essais est de comparer le taux d'absorption maximal des deux types PSAs.

Dans ces essais, une masse de 1g de chaque type de PSA a été immergée dans 500 ml de l'eau distillée à une température ambiante (23°C) en fonction de temps jusqu'à ce que le gel atteint son équilibre. Le gel résultant a été filtré sous vide puis pesé. La Figure 5.3 montre l'évolution du taux d'absorption des deux types de PA-Na dans l'eau distillée en fonction du temps de contact. Cette dernière montre que les PA-Na les plus grossiers ont une capacité d'absorption très importante par rapport aux PA-Na les plus fins. D'après les résultats présentés dans les figures 5.4 et 5.5, on peut observer que les PA-Na les plus fins ont atteint l'équilibre : au bout de 17 min tandis que pour les PSAs les plus grossiers l'équilibre est atteint au bout 30 min. Ceci est en accord avec les travaux de Ismi (2014).

L'absorption de l'eau par le PA-Na est expliquée par les forces motrices, principalement la différence de la pression osmotique à l'intérieur et à l'extérieur du gel (milieu ionique à l'intérieur du polymère, milieu neutre à l'extérieur), l'eau a donc tendance à migrer vers le polymère pour équilibrer la pression osmotique, les chaînes se repoussent entre elles : le polymère se déplie et le matériau gonfle.

La quantité de PSA utilisée joue un rôle dans la cinétique d'absorption. Ainsi, l'effet de la variation du dosage sur les taux d'absorption maximale a été étudié en utilisant les PSAs grossiers. Pour chaque mélange, une quantité de 300 ml d'eau déionisée a été utilisée pour quatre différents dosages de PSAs : 0,5; 0,8 et 1,5 g. Les taux d'absorption ont été mesurés pour des temps de résidence différents (contact) ;5, 10, 15, 20, 30, 40, 60 et 120 min. Les résultats présentés à la Figure 5.4 montrent qu'au début des essais, l'absorption d'eau par le polymère est importante. Ensuite on observe un palier qui indique que l'équilibre est atteint après 30 min de contact. Le taux de gonflement maximal ($Q_{éq}$) se situe entre 342 g/g et 178 g/g respectivement pour le dosage à 0,03 g et 1.5 g de PSA grossiers. Dans un premier temps, on pense que le temps d'équilibre semble ne pas être affecté par le dosage, ce constat est vrai si la quantité de la solution est largement suffisante pour les dosages utilisés. Toutefois lorsqu'une quantité de 1g est placée dans 100 ml de l'eau on observe une absorption rapide et qui permet d'obtenir un gel compact dans environ 3 min alors que

le PSA n'a pas encore atteint son équilibre et qu'il peut continuer a absorbé le double de cette quantité d'eau. D'autre part, si on a utilisé une quantité de 0,03 g dans 100 g, les PSAs ont pris plus de temps pour atteindre l'équilibre. De ce fait on peut conclure que la quantité de PSAs influence implicitement leur cinétique d'absorption.

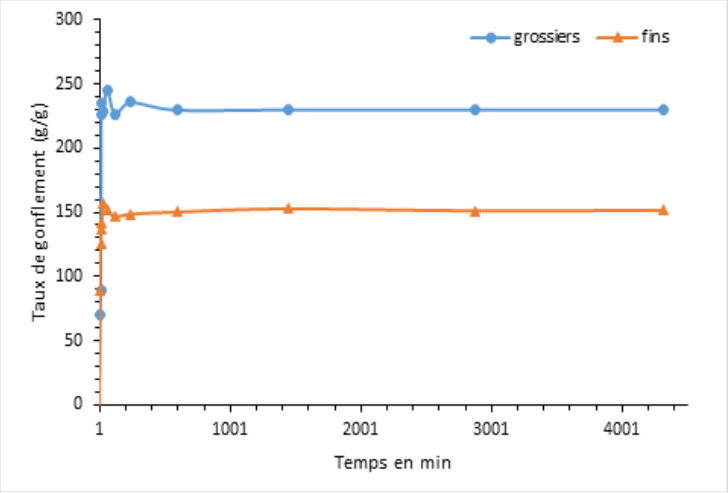

Figure 5.3: Évolution de taux d'absorption de PA-Na grossiers et fins en fonction de temps.

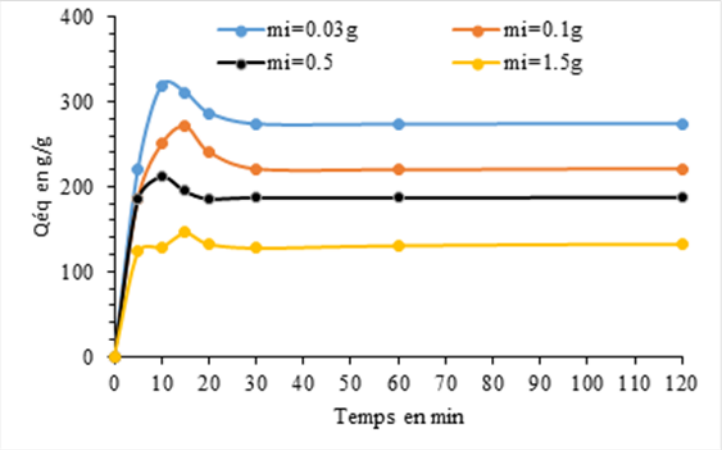

Figure 5.4: Variation du taux d'absorption de PSAs grossiers pour quatre dosages initiaux (mi) : 0,03 g;0,1 g, 0,5 g et 1,5 g dans 300 ml en fonction de temps.

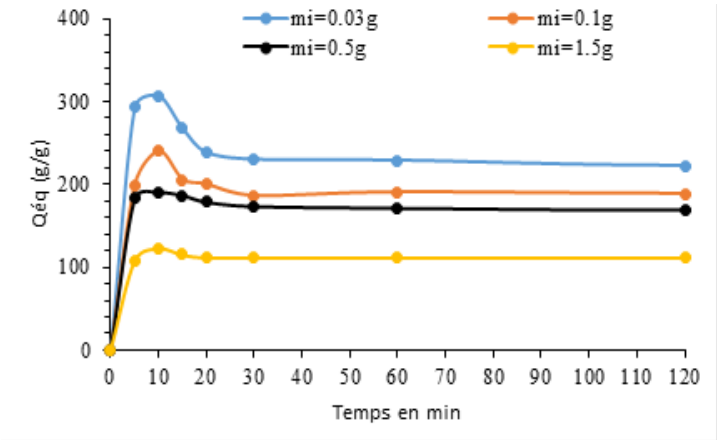

Figure 5.5: Variation du taux d'absorption de PSAs fins pour différents quatre dosage initiaux (mi) 0,03 g; 0,1 g; 0,5 g et 1,5 g dans 300 ml en fonction de temps.

Le taux de gonflement utilisé comme paramètre d'évaluation de la capacité d'absorption de polymère favorise les petites quantités utilisées de PSAs. Cela ne signifie pas que la masse de 0,03 g a absorbée (343 g/g) une quantité plus importante que celle absorbée par rapport à la masse de 0,5 g (217 g/g) (voir chapitre 4).

Le gel de PSA ne peut pas absorber plus que son pouvoir d'absorption, mais la vitesse d'absorption d'une petite quantité et plus importante qu'une grande quantité. Cette vitesse d'absorption est attribuée à la réticulation qui est moins importante dans les cas de l'utilisation de petites quantités de PSAs.

La polymérisation et la réticulation sont deux facteurs importants qui permettent de jouer sur la surface spécifique du polymère et donc sur la vitesse et le taux d'absorption pour les PSA fins et grossiers comme il a été démontré par Ismi et al. (2013).

Afin de faire le lien avec le pHpzc, on rappelle que l'effet du pH sur la capacité d'absorption dans l'eau distillée et dans les eaux minières ont été présentés dans le chapitre précédent. Les résultats obtenus ont montré que le changement de pH du milieu environnant entraine des modifications au niveau de la capacité d'absorption des polymères superabsorbant. Ainsi dans l'eau distillée, on constate d'après les résultats expérimentaux qu'aux pH très acide (pH voisin de 1) nous obtenons des gels non chargés avec un faible taux de gonflement Qéq qui tend vers une valeur voisine de 12,5 g/g. Dans le cas inverse, l'accroissement du pH jusqu'à une valeur de 7 augmente l'ionisation du gel, la valeur du taux de gonflement est plus élevée, elle est presque 120 fois plus importante

($Q_{éq}$ = 202,8 g/g) - (voir les essais et les résultats en détails dans le Chapitre 4, Figure 4.2). Ainsi, le taux le plus élevé a été obtenu avec un pH proche de celui qui correspond au pHpzc.

Dans le cas des eaux surnageantes, le changement de pH après l'ajout des PSAs permet de statuer sur leur pouvoir alcalin. La capacité d'absorption de PSA est faible dans les eaux surnageantes par rapport à celle dans l'eau déionisée. Ce comportement est probablement attribué à leur pH qui est souvent alcalin et loin du pHpzc du PSA et à leur minéralisation; de ce fait la présence des ions influence leur l'absorption et favorise l'échange cationique et la séquestration des ions.

L'effet de la température dans le cas de l'utilisation de l'eau distillée et les eaux minières est discuté également dans le chapitre 4. Les résultats obtenus ont montré que l'augmentation de température accompagnent une augmentation de taux de gonflement. Ceci est lié à l'accélération de l'élasticité des chaines macromoléculaires. Ces dernières, sous l'effet de la température peuvent se dilater et absorber des quantités importantes d'eau. Pour l'eau distillée, les taux de gonflement du polymère à 6 et 24°C sont respectivement de 152 et 217 g/g alors qu'il est plus élevé à 35°C (229 g/g). Dans les eaux surnageantes, les taux de gonflement ont également augmenté avec l'accroissement de la température. On remarque aussi que la capacité d'absorption dans l'eau de la mine C est plus élevée que dans les eaux minières A et B. Également on peut constater qu'à 6°C la capacité d'absorption est similaire dans les eaux minières A et B même si leur minéralisation est différente (Figure 5.6).

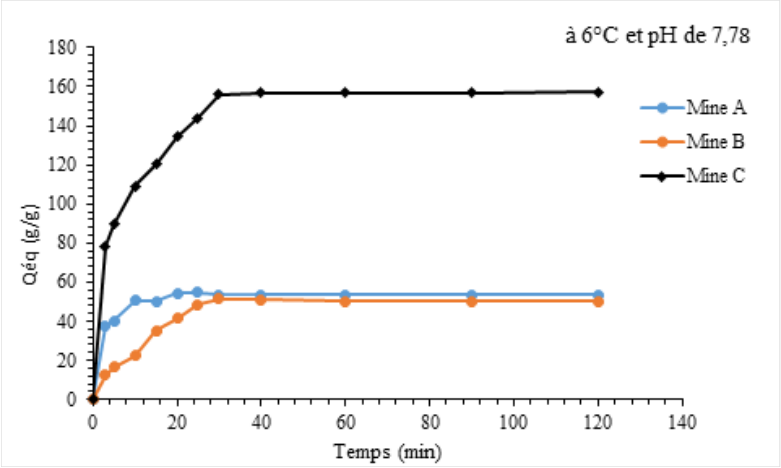

Figure 5.6: Cinétique d'absorption de PA-Na dans les eaux surnageantes A, B et C à une température de 6°C.

5.3 Étude du comportement de PA-Na dans les solutions métalliques

Les eaux surnageantes des résidus de la mine sont souvent riches en métaux, métalloïdes et sulfates. Ces eaux peuvent être éventuellement traitées à l'aide des PSAs afin de réduire leur toxicité et atteindre les objectifs ciblés en termes de qualité des effluents et permettant ainsi leur déversement dans le milieu naturel.

Afin d'évaluer la capacité de séquestration en métaux présents dans les pulpes des résidus miniers il est nécessaire dans un premier temps de sélectionner les éléments chimiques à étudier. Ainsi à l'aide de la corrélation Ficklin entre la concentration des métaux et le pH par rapport la géologie du site exploitée (Figure 5.7), 9 éléments peuvent être considérés comme les plus répandus dans les résidus miniers issus du traitement de minerai de la région minière de l'Abitibi. Ces éléments sont les suivants : Co, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, As et S.

Afin d'évaluer la capacité de séquestration des PSAs, les éléments sélectionnés ont fait l'objet d'une étude détaillée dans laquelle les paramètres suivants ont été considérés :

- La concentration de l'élément;
- Le pH de la solution;
- La quantité des PSAs;

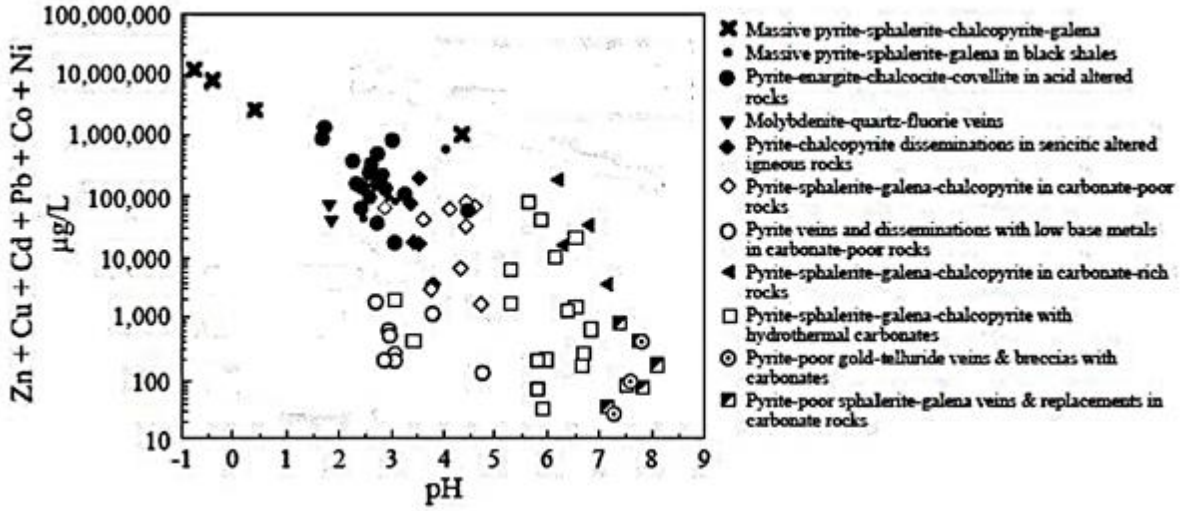

Figure 5.7: Diagramme de corrélation Ficklin entre la concentration des métaux de base et le pH du drainage minier, en fonction de la géologie du site (d'après Seal & Foley, 2002).

Les intervalles d'évaluation de chaque paramètre ont été déterminés en prenant en considération les teneurs maximales dans les eaux surnageantes et les conditions optimales d'absorption des PSAs. Les concentrations limites dans les effluents miniers imposés par la Directive 019 ont été considérées et le pH des eaux que renferment les résidus lors de leur déposition dans les parcs.

5.3.1 Cinétique d'absorption des éléments métalliques par les PA-Na

Des solutions salines de différentes concentrations ont été préparés dans de l'eau déionisée. Un volume de 200 ml de chaque solution saline a été utilisé, dans lequel une quantité de 0,50 g d'hydrogel (PA-Na sec) a été placée pendant 1 heure. Après ce temps de contact, les hydrogels contenant des ions métalliques piégés ont été séparés de la solution saline par filtration sous vide, et les concentrations des ions salins dans la solution (après l'absorption) ont été évaluées à l'aide de l'ICP-AES.

Les quantités d'ions métalliques calculées pour différentes concentrations sont illustrées dans le Tableau 5.3. La capacité de séquestration de PA-Na est due aux forces de diffusion et d'attraction électrostatique entre les groupes carboxyle (COO-) et les ions métalliques, ce qui favorise la pénétration des ions métalliques à l'intérieur du réseau d'hydrogels. On déduit d'après les pourcentages de P_s la diminution des concentrations des ions métalliques séquestré par les PSAs.

Les potentiels de séquestration des hydrogels pour différentes concentrations de sel ont été calculés et sont présentés également dans le Tableau 5.3. Les résultats montrent deux comportements différents :

- Augmentation du Ps avec augmentation de la concentration du soluté. Ce type de comportement a été observé pour le Co, le Cu et le Pb (groupe 1).
- Réduction de P_s lorsque les concentrations du soluté augmentent. Ce type de comportement a été observé pour le Zn, l'As, le Cd et le Ni.

Afin d'illustrer ces deux types de comportement, la variation de pourcentage de séquestration en fonction de la concentration initiale pour tous les éléments sont présentées aux figures 5.8 et 5.9

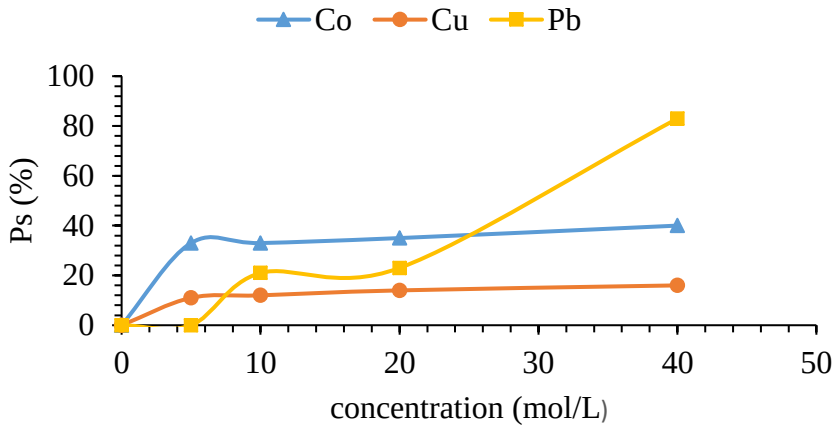

Figure 5.8: Augmentation de Ps en fonction de la concentration pour le groupe 1.

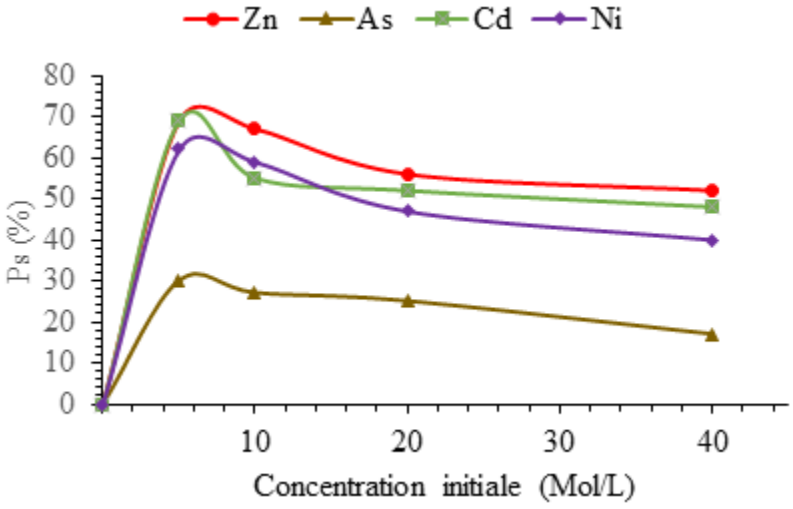

Figure 5.9: Évolution du Ps en fonction de la concentration pour le groupe 2.

Pour le groupe 1, le P_s minimum d'ions métalliques par les hydrogels a été obtenu avec la solution à 5 ppm. Ainsi les valeurs minimales du Ps correspondent à 0, 11 et 33 % respectivement pour le Pb, le Cu et le Co. Le P_s maximum a été obtenu avec la solution à 40 ppm. Cette valeur maximale correspond à 16, 40 et 83% respectivement pour le Cu, Co et le Pb. Ainsi pour ce groupe l'augmentation de la concentration de 35 ppm (de 5 à 40) a engendré une augmentation de 5, 7 et 83% respectivement pour le Cu, le Co et le Pb.

Pour le groupe 2, le P_s pour Cd et Zn était presque le même et le maximum a été obtenu avec les faibles concentrations (5ppm). Le cuivre était faiblement séquestré à cause de son rayon ionique, en plus de l'effet écran s'ajoute la possibilité de complexation des groupes carboxylates. La

formation des complexes intermoléculaires entraîne une réticulation supplémentaire du réseau polymérique et empêchent son expansion, ce qui produit une faible séquestration des ions métalliques. D'autre part, le pH des solutions était fixé à une valeur de 6,2 ±0,2 admettant que c'est le pH optimal permettant un meilleur taux d'échange cationique avec le PA-Na. Cependant chaque élément métallique est lié à un état d'oxydation selon le pH de son milieu.

La pénétration d'un ion par diffusion où par diffusion et répulsion électrostatique, réduit les sites disponibles à l'intérieur des hydrogels et diminue la capacité de séquestration, ainsi que les chances pour qu'un autre ion soit séquestré. Comme les charges de tous les ions métalliques sont les mêmes, l'augmentation ou la diminution de leur séquestration par les hydrogels dépend essentiellement du pH, de la taille de la molécule et de la capacité de complexation. La saturation des sites de polymères disponibles dans une quantité donnée de PSA est la raison pour laquelle la séquestration est élevée dans les faibles concentrations et faible dans les concentrations élevées.

Les ions métalliques tels que Pb^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} et Cd^{2+}, d'une concentration de 40 ppm, diffuse plus rapidement que les autres ions métalliques As^{3+}et Cu^{2+} d'une concentration de 10 à 20 ppm. Étant donné que le temps a été fixé à 60 min dans tous les essais, on trouve que le Ps à 40 ppm est plus important par rapport à 20 ppm (tableau 5.3). À des concentrations plus faibles de solutions d'ions métalliques (2 ppm) et en utilisant 0,80g de PSAs, une valeur maximale de P_s% a été obtenue pour le Zn (82%), As (60%) et S (92%) (voir annexe B). Ce comportement est probablement attribué à la disponibilité de groupes actifs et d'espace à l'intérieur des hydrogels pour le piégeage des ions métalliques. Cependant, lorsque tous les sites actifs d'échange sont remplis, une augmentation de la concentration d'ions métalliques n'engendre pas une augmentation de leur séquestration. Ceci est possible par l'augmentation de la quantité des PSAs en créant plus de sites actifs et d'espace pour attirer encore les ions métalliques dans les hydrogels de polymères.

Tableau 5.3: Capacité de séquestration des PA-Na des ions métalliques.

Concentration (ppm)	**Éléments métalliques**													
	Co		**Cu**		**Pb**		**Zn**		**As**		**Cd**		**Ni**	
	q_e (mg/g)	P_s (%)	q_e (mg/g)	P_s (%)	q_e (mg/g)	P_s (%)	q_e (mg/g)	P_s (%)	q_e (mg/g)	P_s (%)	q_e (mg/g)	P_s (%)	q_e (mg/g)	P_s (%)
5	2,52	33	0,036	11	0,002	0	0,269	69	0,136	30	0,97	69	0,80	62
10	3,98	33	0,043	12	0,276	23	0,491	67	0,216	27	1,08	55	1,53	59
20	8,90	35	0,103	14	0,434	21	0,609	56	0,345	25	2,01	52	1,08	*40*
40	22,62	40	0,185	16	13,94	83	1,038	*52*	0,546	*17*	2,49	*48*	2,42	47

Les PSAs peuvent se gonfler en absorbant l'hydrogène sans séquestrer les ions métalliques. Toutefois la séquestration des ions métalliques entraine une diminution du taux de gonflement (Figure 5.10). Cette réduction du taux de gonflement peut être probablement expliquée par l'occupation les sites par des ions métalliques où même par la fermeture des mailles polymériques, empêchant ainsi l'absorption.

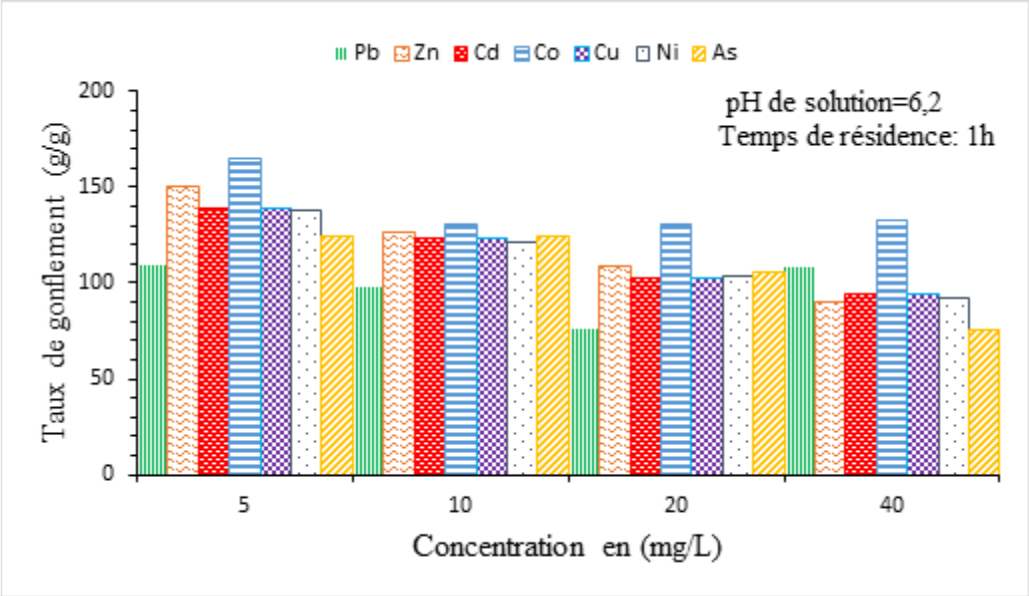

Figure 5.10 : Taux d'absorption des PSAs en fonction des concentrations des ions métalliques.

Le comportement de PA-Na est différent pour chaque ion métallique, on remarque que dans un pH de 6,2, le plomb enregistre un potentiel de séquestration très élevé (83%) alors que le taux de gonflement est de 110 g/g pour une concentration de 40 ppm. Cependant, le taux de gonflement évalué pour le Zinc est de 150 g/g pour un potentiel de séquestration de P_s= 69% à une concentration de 5 ppm. Également pour la même concentration, le Cadmium a eu un taux de gonflement de 139 g/g avec un P_s de 69%. Le Nickel et le Cobalt ont été absorbée de manière décroissante par rapport l'accroissement de leurs concentrations, mais le Nickel a été mieux séquestré par rapport au Cobalt. Le comportement de PA-Na avec l'arsenic est moyennent faible. Le taux de séquestration le plus élevé en arsenic est 30% alors que le taux d'absorption est de 125 g/g pour une concentration de 5 ppm.

La diminution du taux d'absorption des PSAs dans des solutions salines avec des concentrations élevées est associée à la réduction de la différence de pression osmotique entre le superabsorbant et le milieu externe, à l'augmentation de la concentration et à l'effet d'écran exercés par les ions

sur les groupes anioniques (-COO$^-$). En effet, une forte concentration d'ions à l'intérieur du PSA conduit à une augmentation de la pression osmotique, ce qui mène à un écoulement de la solution aqueuse vers le PSA et se traduit par une augmentation de la capacité d'absorption de PSA.

L'augmentation de la charge ionique à l'extérieur du PSA implique une baisse de la pression osmotique et une augmentation de l'effet d'écran qui engendre une diminution des forces répulsives entre les ions dans la matrice polymérique, ce qui conduit à une réduction importante d'absorption du PSA (Castel et al., 1990).

5.3.2 Isothermes d'absorption

Les résultats obtenus à partir de la séquestration des ions métalliques par les PSAs ont été utilisés pour déterminer la nature du processus d'absorption en appliquant les isothermes de Freundlich et de Langmuir. La Figure 5.11, dans laquelle le log q_e en fonction du log C_e est tracé et illustre la courbe générale des isothermes de Freundlich. Les constantes K_F et n ont été obtenues à partir l'équation 2.20 et q_e et C_e sont déterminé tel que log q_e correspond à y et log C_e à x.

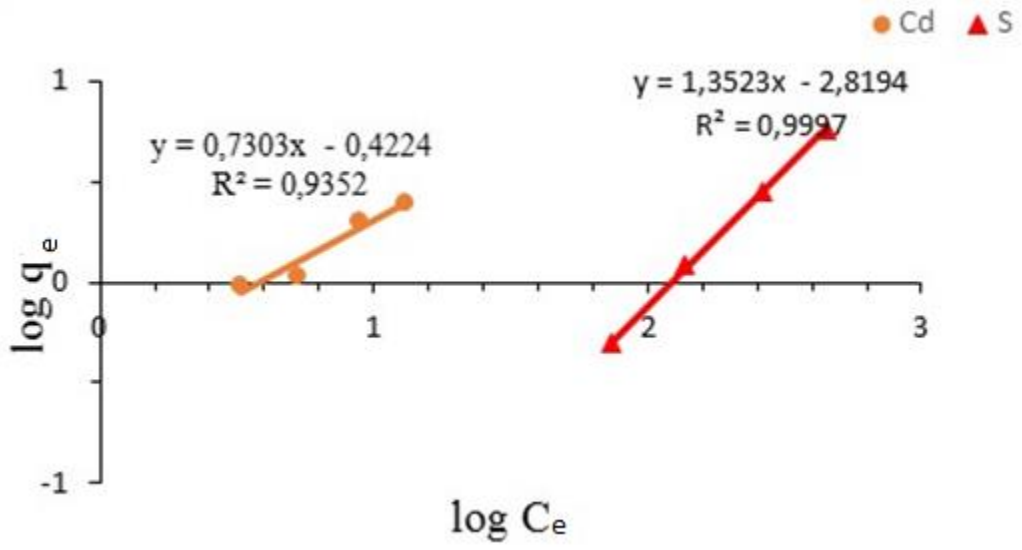

Figure 5.11: Exemple d'isotherme de Freundlich pour la séquestration de Cd et As par les PSAs.

L'isotherme d'absorption de Langmuir a également été établi par la courbe de $\frac{C_e}{qe}$ par rapport à C_e pour déterminer le processus d'absorption (2.17).

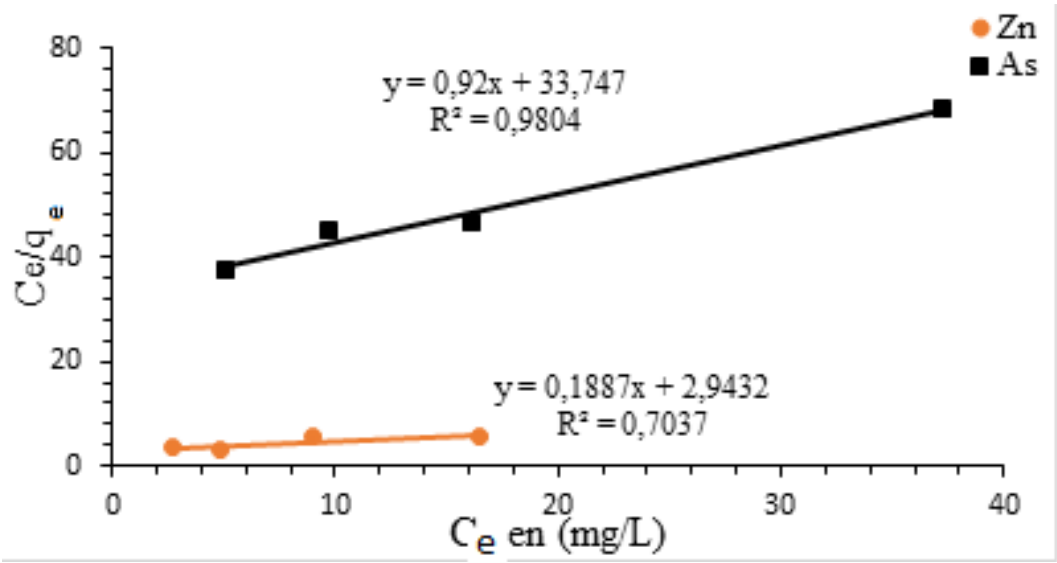

Figure 5.12: Exemple d'isotherme de Langmuir pour la séquestration de As et de Zn par le PA-Na.

Les paramètres des deux isothermes sont présentés au Tableau 5.4 pour 8 éléments. Ainsi les valeurs du paramètre d'équilibre R_L se situent entre 0 et 0,63 (g/mol) respectivement pour le Cu et l'As. Ainsi les différents éléments analysés peuvent être classifiés en deux groupes :

- Groupe 1 où le R_L est égale à 0; dans ce groupe on trouve le Cu;
- Groupe 2 où le R_L se situe entre 0 et 1; dans ce groupe on trouve le Cd, le Ni, le Co, le Pb, le S, l'As et le Zn;

Ainsi pour le Cu, les réactions d'adsorption sont irréversibles alors que pour le groupe 2 les réactions d'adsorption peuvent être qualifiés de favorables.

Les valeurs de R^2 données dans le Tableau 5.4 pour l'isotherme de Freundlich sont plus proches de 1 et présentent un schéma plus linéaire que ceux de l'isotherme de Langmuir. Tous les ions métalliques suivent l'isotherme de Freundlich, ce qui réduit la possibilité de formation des complexes avec les PSAs (Javed et al., 2018).

Tableau 5.4: Paramètres cinétiques calculés à partir de différentes isothermes appliquées pour l'étude de l'absorption des ions métalliques.

Ion métallique	Constantes de l'isotherme de Freundlich			Constantes de l'isotherme de Langmuir			
	K_F (L.g-1)	1/n	R^2	K_L (L.g-1)	q_m	R^2	RL
Co	-0,14	1,88	0,91	1,23	0,105	0,23	0,08
Cd	0,38	0,73	0,94	0,90	0,431	0,41	0,25
Cu	-0,41	1,41	0,37	-54,83	0,003	0,05	0
Ni	0,59	0,47	0,52	0,47	0,30	0,58	0,45
Pb	0,24	-1,61	0,45	92,93	0,039	0,71	0,51
Zn	0,44	0,66	0,89	0,56	0,340	0,70	0,40
As	-0,13	0,71	0,98	31,04	0,030	0,98	0,63
S	-4,32	1,35	0,99	-24,82	-5,92	0,85	0,43

5.3.3 Effet du pH sur la séquestration des métaux

La séquestration des ions métalliques a été fortement influencée par le pH : les sels métalliques ont été produit à un pH de 0,80 et de ce fait un ajustement de pH est nécessaire avant l'ajout des PSAs. Lors de ces essais, certains problèmes ont été rencontrés parmi lesquels on peut citer la difficulté de la stabilisation du pH autour du pHpzc de PSA. Les moindres fluctuations de pH ont entrainé une précipitation des ions ou encore une dilution totale de la solution. Face à ces difficultés, le nombre des essais réalisés a été réduit ainsi que certaine duplication.

La Figure 5.13 présente le potentiel de séquestration des ions métalliques à différents pH initiaux [5, 6, 7 et 8] et pour une concentration initiale constante de 10 mg/L. Ces essais ont été réalisés à température ambiante de 23°C et pendant 1h. Les résultats montrent que le potentiel de séquestration le plus élevé a été observé à pH 5 pour le Pb et correspond à 83%. Ce comportement est probablement attribué à la quantité de groupes $-COO^-$ déprotonés activés à ce pH augmentant ainsi la liaison des cations au squelette du polymère. À pH 6, et pour le même élément, on observe une réduction du potentiel de séquestration qui s'est stabilisé à 23%; soit une réduction de 60%. Cette diminution s'est prolongée avec l'augmentation du pH et le potentiel de séquestration a atteint 0,12% à pH = 8. Cette diminution est probablement attribuée à la réduction progressive de la quantité de groupes carboxyle déprotonés à la surface de polymère, ce qui a réduit l'interaction électrostatique entre les PSAs et les ions métalliques. Ainsi la précipitation de sel métallique pourrait limiter la disponibilité des ions métalliques pour l'absorption du PSA.

Il est important de mentionner qu'à pH = 5, une séquestration élevée de tous les ions métalliques a été observée; ceci est lié à l'état chimique des ions sous forme Ab^{2+}. D'après les diagrammes de Pourbaix et à pH = 5, la totalité des ions métalliques sont à l'état ionique et de ce fait favorable aux échanges.

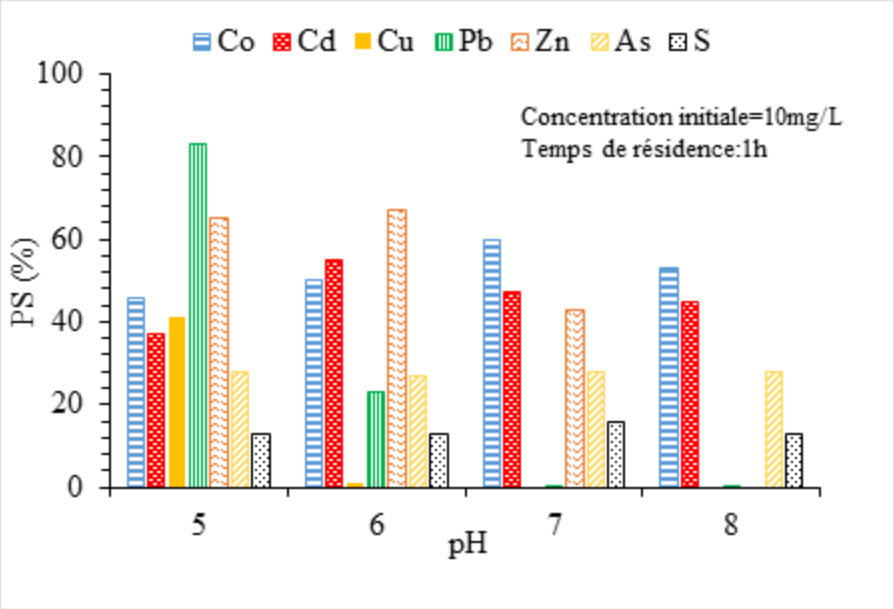

Figure 5.13: Potentiel de séquestration des ions métalliques dans différents pH : concentration initiale de 10mg/L et le temps de résidence de 1h.

Le pH qui a permis une meilleure séquestration est celui de 5, avec une affinité envers les éléments chimiques dans l'ordre suivant: Zn (65%) > Pb (56%) > Co (46%) > Cu (41%) > Cd (37%) > As (28%) > S (13%). Cependant, au pH 7 et 8, on a la précipitation de certains éléments. De plus, la séquestration des cations par le PSA semble plus significative lorsque leurs concentrations sont faibles (solutions diluées). Généralement on peut déterminer le pH convenable de la séquestration d'un élément en fonction de diagramme de Pourbaix de cet élément et le pHpzc de PA-Na.

Les essais de séquestration dans les solutions métalliques permettent de conclure que les PA-Na sont capables de séquestrer les cations métalliques selon le modèle de sorption de Freundlich. Le pH qui permet la séquestration de la quasi-totalité des ions métalliques à l'étude est autour de 5.

Ces résultats sont en accords avec ceux qui ont été présentés au chapitre 4 sur les eaux surnageantes minières ont été utilisées. Ainsi pour ces eaux minières, le potentiel de séquestration de Zn est de 61% dans la mine A (CM), de 9,50% dans la mine B (WW) et de 34,3% dans la mine C (LR). Cette

variabilité de séquestration est liée essentiellement à la géochimie des eaux. Ainsi la présence de certains cations comme le calcium et le potassium entrainent une concurrence entre les cations métalliques et diminuent l'absorption des PSAs. Il est important de mentionner que les potentiels de séquestration maximums dans les eaux minières sont inférieurs à ceux obtenus avec les solutions métalliques :

- Pour le Zn, le potentiel de séquestration maximal est de 61% dans l'eau surnageante des résidus de la mine A (CM) alors qu'il est de 65 % dans les solutions métalliques; soit une réduction de 4%
- Pour le Fe, le potentiel de séquestration maximal est de 88% dans l'eau surnageante des résidus de la mine C (WW) alors qu'il est de 83 % dans les solutions métalliques; soit une augmentation de 5%
- Pour le Cu, le potentiel de séquestration maximal est de 54% dans l'eau surnageante des résidus de la mine C (LR) alors qu'il est de 33 % dans les solutions métalliques; soit une réduction de 21%

5.4 Évaluation de la stabilité des PA-Na

Le comportement des PSAs sous l'effet des conditions climatiques demeure peu connu et nécessite certaines investigations.

Dans cette section, on présente le comportement de PA-Na sous l'effet l'ajout de l'eau de pluie, l'effet de succession de cycle de gel dégel et l'effet des rayonnement UV. Avant de présenter ces résultats, il est nécessaire d'évaluer l'effet de l'ajout des PSAs dans les eaux minières sur le pH.

Comme il a été présenté au chapitre 4, l'ajout des PSAs dans l'eau déionisée a engendré une modification du pH. Ainsi ces variations de pH se situaient entre 6,04 et 7,63. Quant à leur impact dans les eaux minières, des essais ont été réalisés en prenant en considération le pH de ces eaux qui était entre 7 et 8 (voir Tableau 3.1 pour les caractéristiques de ces eaux surnageantes). Les résultats de ces essais sont présentés à la Figure 5.14. Dans cette figure on trouve le pH initial et le pH final après l'ajout des PSAs. Ainsi on peut constater une réduction du pH au niveau des eaux minières provenant de la mine A et B. Cette réduction correspond à 1,77 et 1,52 respectivement

pour ces deux eaux minières. Quant à l'eau de la mine C aucune modification notable n'a été observée.

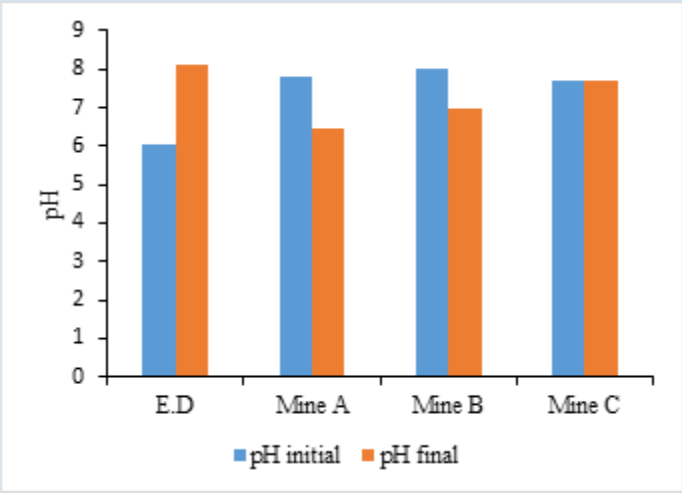

Figure 5.14: Variation de pH des eaux minières après l'ajout de PSA.

5.4.1 Effet de l'eau de pluie

Avant de présenter les résultats, il est important de rappeler que l'eau de pluie présente généralement une faible minéralisation. Toutefois elle peut contenir quelques éléments chimiques. La nature et la concentration de ces éléments chimiques dépend de la géographie (zone urbaine ou rurale, environnement côtier).

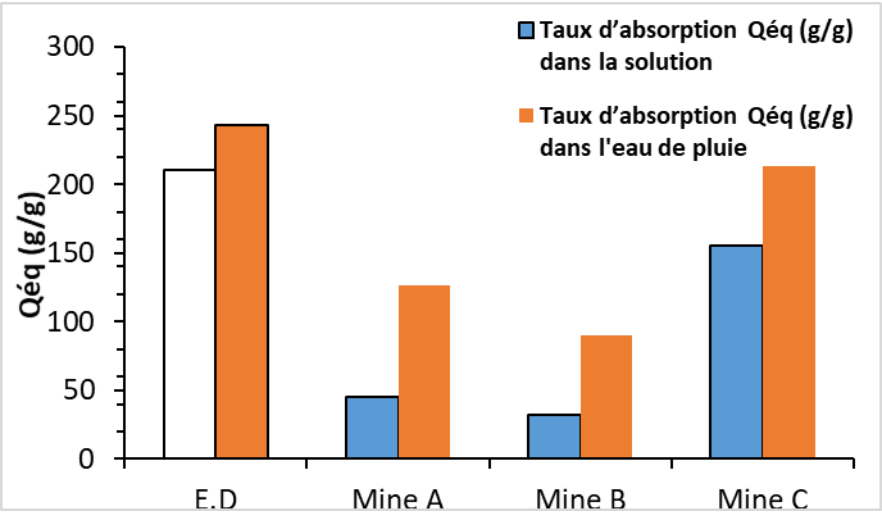

Figure 5.15: Variation de taux d'absorption de PSA après leur immersion dans les eaux surnageantes minières.

Les résultats présentés à la Figure 5.15 montrent que l'absorption des PSAs dans l'eau de pluie est la plus importante alors que dans les eaux surnageantes on observe une réduction de cette absorption. Ainsi cette absorption passe de :

- 127,6 g/g dans l'eau de la pluie à 46,8 g/g dans l'eau surnageante minière A, soit une différence de 80,8 g/g.
- 91,5 g/g dans l'eau de la pluie à 33,3 g/g dans l'eau surnageante minières B, soit une différence de 58,2 g/g.
- 215,4 g/g dans l'eau de la pluie à 156,9 g/g dans l'eau surnageante minières C, soit une différence de 58,6 g/g.

L'absorption des PSAs a probablement augmenté dans l'eau de pluie due à l'échange de certains cations par d'autres dont la masse molaire est grande. Le changement du taux d'absorption dans l'eau montre que les PSAs absorbent par échange de cations jusqu'à ce que l'équilibre chimique soit atteint.

Tableau 5.5: Variation de masse par élément avant est après le trempage des PSAs dans l'eau de pluie (EP).

Éléments	Mine A		Mine B		Mine C	
	Masse initiale dans l'hydrogel	Masse après le trempage dans EP	Masse initiale dans l'hydrogel	Masse après le trempage dans EP	Masse initiale dans l'hydrogel	Masse après le trempage dans EP
Al	0,007	0,001	0,001	0,001	0,008	0,001
Ba	0,022	0,001	0,016	0,014	0,007	0,021
Ca	69,698	1,869	179,441	3,446	2,485	0,784
Cd	0,002	<0,003	0,003	0,002	0,001	0,002
Co	0,023	0,002	0,003	0,004	0,002	0,005
Cr	0,001	<0,003	0,002	0,036	0,001	0,056
Cu	0,142	0,039	0,010	0,041	0,010	0,001
Fe	0,010	0,009	0,008	0,008	0,007	0,007
K	52,985	4,679	50,719	2,819	0,174	0,266
Li	0,003	0,000	0,002	0,279	0,001	0,454
Mg	6,748	0,218	2,467	0,089	0,526	0,096
Mn	0,196	0,016	0,021	0,008	0,008	0,007
Ni	0,029	0,004	0,004	0,000	0,002	0,000
S	266,440	15,378	468,900	21,561	3,864	1,944
Si	2,185	0,231	1,338	0,427	1,059	0,822
Sr	2,248	0,063	1,582	0,026	0,008	0,006
Zn	0,023	0,013	0,019	0,022	0,449	0,080

Le Tableau 5.6 montre les masses des éléments chimiques dans l'eau surnageante minières non absorbée et les masses après leur trempage dans l'eau de pluie. En comparant l'analyse des éléments chimiques dans les hydrogels avant et après trempage dans l'eau de pluie aucune libération notable n'est remarquée. Pour le calcium, le potassium et le soufre, ces éléments ont subi une réduction importante de leur masse en raison de leur séquestration. L'augmentation de l'absorption des hydrogels dans les eaux de pluie est liée à l'équilibre chimique dû au pH qui favorise l'échange cationique, ainsi à la concentration et la dominance de certains éléments. Ceci explique la réabsorption des PSA dans l'eau de pluie.

5.4.2 Effet du gel-dégel

L'effet du gel-dégel sur les hydrogels (PSAs secs ajoutés à l'eau déionisée et mélange soumis à des cycles de gel-dégel avant filtration) a été examiné afin d'évaluer l'impact de la succession de ces cycles sur le comportement des PSAs vis-à-vis de l'absorption d'eau. Les résultats de ces essais sont présentés à la Figure 5.16 en termes des taux de gonflement des PSAs en fonction des cycles de gel-dégel. Les résultats montrent une légère réduction du taux de gonflement. Cette réduction est de 14,6 g/g (de 227,4 à 212,8 g/g) après 7 cycles de gel et de ce fait on peut considérer que la performance des PSA n'est pas significativement affectée par la succession des cycles de gel-dégel. De ce fait on peut conclure que pour le nombre de cycles réalisés, les PSAs sont capables de conserver l'eau retenue sans relargage; toutefois, en raison de ce nombre réduit de cycles on ne peut conclure de façon définitive sur leur stabilité à long terme.

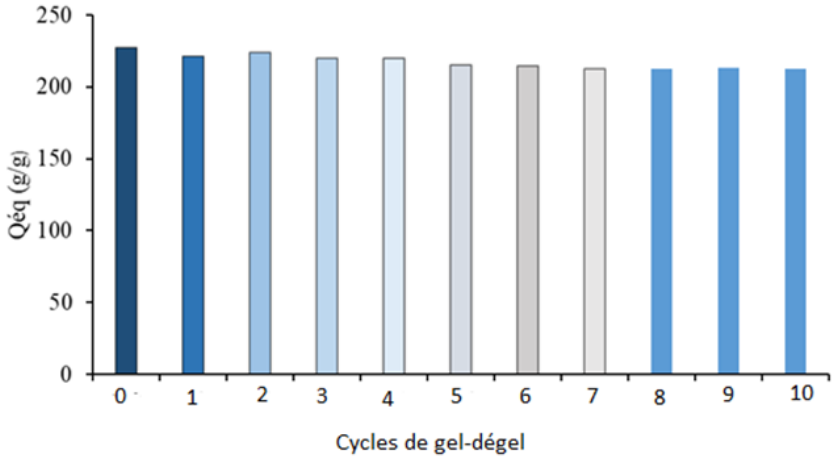

Figure 5.16: Variation de taux d'absorption de PSA en fonction des cycles de gel-dégel.

L'effet des cycles de gel-dégel sur les gels de PSAs (de façon directe) a été également évalué et les résultats sont présentés à la Figure 5.17. Cette dernière illustre la masse de l'hydrogel après son exposition directe aux cycles de gel-dégel

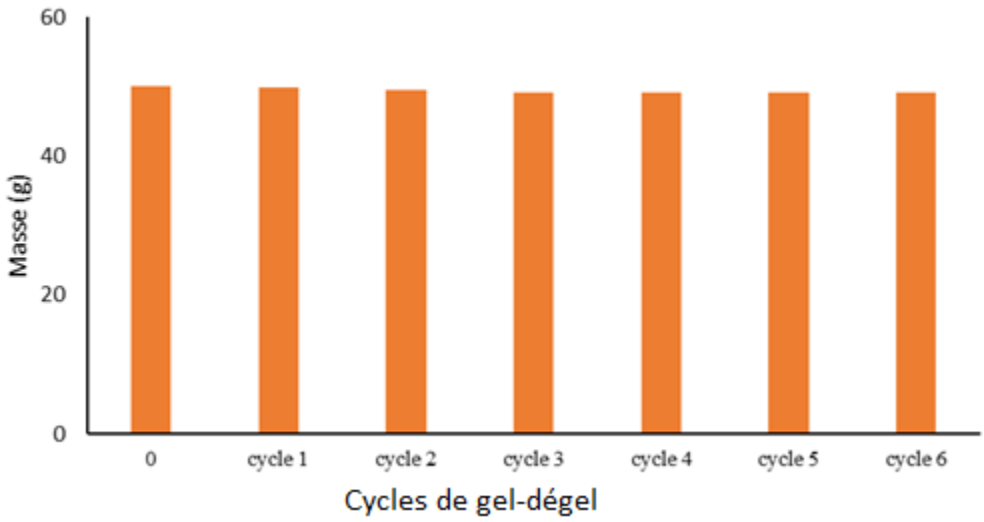

Figure 5.17: Variation de la masse de l'hydrogel de PSA exposé directement aux cycles de gel-dégel.

Ainsi, ces résultats montrent que les hydrogels passent de l'état de gel à l'état dégel avec une très légère libération de l'eau comme le montre les masses mesurées de ces hydrogels pour 6 cycles. De ce fait on pourrait conclure que les PSAs seraient capables de retenir l'eau et la conserver même à des températures en dessous du point de congélation sans relargage. Des essais plus longs (plus de cycles de gel-dégel) sont néanmoins requis pour confirmer ce comportement observer sur seulement 7 cycles.

5.4.3 Effet du rayonnement ultraviolet

Les résultats de l'étude de l'effet des UV agressives sur les PSAs montrent qu'au cours des premières heures d'exposition, il y a eu réduction de la masse de l'hydrogel en raison de la libération de l'eau (Figure 5.18). Cette réduction de la masse s'est prolongée dans le temps et après environ 22h il y a eu disparition complète de l'hydrogel. Cette réduction de la masse est probablement liée à la perte progressive des réticulations des PSAs jusqu'à ce qu'ils soient complètement dissociés dans l'eau et par la suite l'eau a subi une évaporation totale sous l'effet de la température.

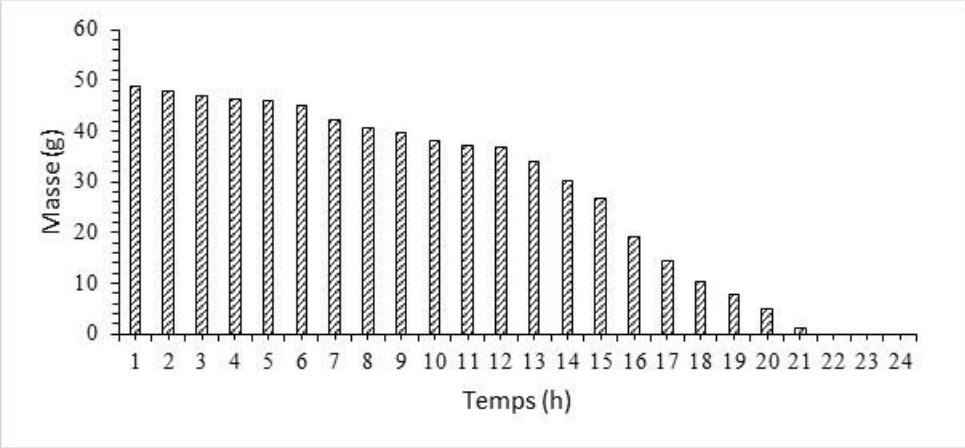

Figure 5.18: Variation de masse de l'hydrogel en fonction de temps lors de leur exposition aux rayons UV.

L'exposition du polymère à la lumière ultraviolette, dans les longueurs d'onde de 100 à 400 nm, et l'énergie des photons produite excède l'énergie des liaisons de carbone dans le polymère ou encore l'énergie d'activation de la réaction chimique (Moreau et Viswanathan, 1976). Lorsque la lumière ultraviolette pénètre en profondeur dans le polymère, il forme une région superficielle d'absorption, où une réaction photochimique peut intervenir et où la photo-dégradation peut survenir. Dans la mesure où la transmissivité des rayons UV est très limitée pour la plupart des matériaux, même pour des épaisseurs de l'ordre du millimètre ou micromètre, la photo-dégradation a lieu principalement à la surface immédiate d'un matériau. Les rayons UV favorisent les réactions photochimiques à l'intérieure des PSAs, ceci cause une diminution graduelle de la réticulation des chaines carboxyliques jusqu'à leur détérioration totale.

5.5 Synthèse

Ce chapitre a présenté les résultats de l'absorption et de la séquestration des PSAs dans les eaux surnageantes des résidus miniers et dans les solutions métalliques, ainsi que la stabilité chimique des PSAs sous l'effet des conditions climatiques. Tout d'abord la granulométrie, les PSAs ayant des grains grossiers permettent une meilleure absorption par rapport à ceux ayant des grains plus petits. Le taux de gonflement est deux fois plus important pour les PSAs plus grossiers par rapport aux PSAs plus fins. De ce fait notre étude a été focalisée sur l'utilisation des PSAs grossiers qui ont montré une capacité d'absorption importante favorisant ainsi la séquestration des ions.

Le pH du milieu affecte fortement le comportement des PSAs grossiers dans les solutions métalliques et les résultats ont montré que les groupes COO- intégrés dans les hydrogels PSAs permettent la séquestration des ions métalliques. La diminution de la concentration des ions métalliques est accompagnée par l'augmentation du pH de la solution surnageante, ceci est dû au réarrangement acido-basique du gel avec la solution métallique.

L'étude de la cinétique de potentiel de séquestration des PSAs a montré que l'équilibre est atteint à environ 60 min, et le processus de séquestration suit le modèle d'adsorption de Freundlich qui est un modèle pseudo-cinétique du premier ordre. Ceci est expliqué par l'absence de la formation des complexes entre les ions métalliques et les PSAs; ainsi il implique l'hétérogénéité de polymère (les grains ne sont pas identiques et n'absorbent pas de la même manière la solution), et la diffusion profonde des ions métalliques à l'intérieur de polymère. D'autre part, la présence des ions métalliques provoque une diminution du taux de gonflement du gel, car les réaction inter-chaines avec les groupes carboxylates empêchent l'expansion du réseau polymérique. L'évolution de potentiel de séquestration en fonction de la concentration des ions métalliques dépend essentiellement du pH du milieu, du rayon ionique de l'élément et des sites disponibles dans le polymère.

Afin d'illustrer cette relation entre le taux d'absorption obtenus à l'aide des solutions métalliques et les éléments chimiques, une équation a été proposée qui prend en considération les rayons ioniques et les concentrations utilisées pour l'ensemble des éléments analysés (Tableau 5.7). Cette équation permet de calculer le taux de gonflement [5.1].

Tableau 5.6: Paramètres utilisés dans le calcul du taux d'absorption.

Élément chimique		r-ionique (A)	Concentration Ci [ppm]	$Q_{éq}$
Co		0.55	0.01	240
Co^{2+}	74	0,74	1,37	82,350
Co^{3+}	63	0,74	3,65	65,870
		0,74	6,81	66,090
		0,74	6,93	66,220
Cd		0.55	0.01	240
		0,97	5,67	138,616
Cd^{2+}	97	0,97	7,97	123,303
		0,97	13,9	102,720
		0,97	19,3	94,386

Cu		0.55	0.01	240
		0,96	3,1	135,546
Cu^{+}	96	0,96	6,97	115,084
Cu^{2+}	72	0,96	8,88	94,025
		0,96	13,2	70,837
Ni		0.55	0.01	240
		0,72	3,1	135,546
Ni^{2+}	72	0,72	6,97	115,084
Ni^{3+}	62	0,72	8,88	94,025
		0,72	13,2	70,837
Pb		0.55	0.01	240
		1,2	2,46	131,452
Pb^{2+}	120	1,2	3,96	109,352
Pb^{4+}	84	1,2	14,3	97,694
		1,2	25,2	76,432
Zn		0.55	0.01	240
		0,74	4,59	150,093
Zn2+	74	0,74	8,75	126,741
Zn4+	80	0,74	12,9	108,502
		0,74	23,5	89,788
As		0.55	0.01	240
		0,58	5,12	124,521
As^{3+}	58	0,58	9,31	123,931
As^{5+}	46	0,58	15,8	105,837
		0,58	36,8	75,771
Fe^{2+}		0.55	0.01	240
		0,76	0,21	93,410
	76	0,76	0,19	92,460
		0,76	13,7	95,210
		0,76	51	75,780
		0,76	158	54,020
Fe^{3+}		0.55	0.01	240
		0,64	60,1	57,900
	64	0,64	103	47,300
		0,64	163	31,710
		0,64	191	30,890
S		0.55	0.01	240
	184	1,84	53,3	137,981
		1,84	114	109,002
		1,84	238	89,812
		1,84	438	72,849

$$Q_{eq} = K_1 \times r + \left(\frac{K_2}{r^3}\right) + K_3 \times C + (K_4 \times \ln(C^3)) \quad [5.1]$$

Avec K_1 =96.84; K_2 = 14.22; K_3 =0.3116 et K_4 =-1.023.

L'équation proposée permet de calculer de façon très précise le taux d'absorption. Ainsi une comparaison entre les Q_{eq} obtenue à partir des valeurs mesurées et Q_{eq} prédites est présentée à la Figure 5.19. Ainsi comme le montre R^2, les prédictions sont très bonnes. Toutefois, il est nécessaire de valider l'équation proposée avec d'autres données qui n'ont pas été utilisées dans l'élaboration de l'équation 5.1 afin de généraliser cette équation.

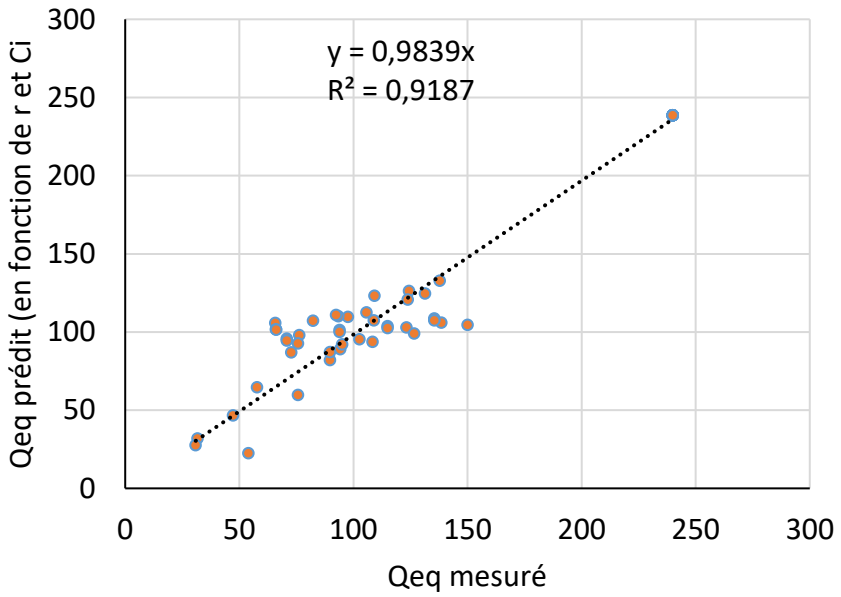

Figure 5.19: Corrélation entre les valeurs mesurées et calculées.

Les études réalisées sur les PA-Na (recyclés) dans les eaux surnageantes minières ont permis de montrer que les PSAs sont des matériaux qui permettent la déshydratation rapide et efficace des résidus miniers et permettent une meilleure rétention d'eau.

Les PA-Na ont montré un potentiel de séquestration plus élevé pour des éléments différents dans les eaux surnageantes minières, ils favorisent la séquestration des ions de métaux lourds et permettent éventuellement d'améliorer la qualité chimique de l'eau afin d'atteindre les valeurs cibles dictées par les normes environnementales.

Le pHpzc déterminé montre que le pH optimal pour la séquestration des métaux est de 6,2. Cependant les essais expérimentaux réalisés à l'aide des solutions salines élémentaires ont montré

que le pH convenable permettant la séquestration de l'ensemble des ions à l'étude se situe autour de 5. Il se peut que la méthode d'analyse utilisée pour la détermination du pH_{pzc} n'était pas assez précise, car elle consiste à mesurer la quantité de sodium retenue par les PSAs alors que pour le PA-Na les échanges peuvent être partiels pour le sodium contenu dans le squelette de PSA par le sodium rajouté. La méthode a probablement révélé les sites vides dans le PSAs mais elle ne prend en considération les sites occupés par le sodium.

L'influence des conditions climatiques sur les PA-Na recyclés a été également évalués au laboratoire, les résultats obtenus montrent l'efficacité de PSA en terme de pouvoir d'absorption sans relargage sous l'effet de l'eau de pluie ni dans le cas de leurs exposition directe et indirecte pour un nombre de cycles de gel-dégel limité. Toutefois, les rayonnement UV très agressifs ont causé une détérioration de la réticulation des PSAs et leur dissociation totale dans l'eau. Cette étude surestime l'effet des conditions climatiques sur les PSAs et seules les études sur le terrain seront en mesure de refléter l'effet réel des conditions climatiques sur les PSAs.

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

6.1 Principales conclusions

L'exploitation minière génère d'importantes quantités de rejets liquides et solides qui doivent être gérés et entreposés de façon sécuritaire afin de réduire les risques d'impact sur l'environnement. La méthode classique de gestion consiste à entreposer les résidus miniers sous forme de pulpe retenue par des digues de confinement. Toutefois, de nombreuses défaillances (mineures ou majeures) liées aux problèmes de gestion de l'eau ont été constatées ces dernières années. L'industrie minière a donc commencé à envisager d'autres solutions que la méthode classique d'entreposage des résidus en pulpe, dont leur déshydratation avant leur entreposage. Dans ce contexte, l'utilisation des polymères superabsorbants (PSAs) s'avère une alternative intéressante dans le processus de densification des résidus en pulpe, en raison de leur importante capacité d'absorption des fluides (jusqu'à 1000 fois leur masse en eau distillée). Or, l'absorption d'eau par les PSAs peut être accompagnée par la séquestration de certains ions métallique dissous dans l'eau. D'où la nécessité d'évaluer adéquatement leur performance dans les eaux surnageantes.

L'objectif de ce mémoire était donc d'évaluer la capacité de la séquestration de certains éléments métalliques par les PSA dans le contexte des eaux surnageantes. Ainsi on a évalué le comportement des PSAs dans des solutions salines synthétiques afin de statuer leur potentiel de séquestration par rapport chaque ion métallique, et pour optimiser les facteurs influençant la capacité de séquestration des PSAs. Les résultats obtenus ont montré que le processus de séquestration des PSAs suit le modèle d'adsorption de Freundlich selon une pseudo-cinétique du premier ordre. Les facteurs principaux qui affectent la séquestration sont : la concentration de l'élément, le pH du milieu et des sites disponibles dans le polymère. Cette séquestration est sélective et dépend de la valence atomique, du rayon ionique et du type de PSA.

Le comportement des PSAs dans les eaux surnageantes a montré leur l'efficacité dans l'absorption d'eau et la séquestration des ions de métaux lourds. Les potentiels de séquestration varient d'une eau à l'autre selon sa composition chimique. Ainsi, le potentiel de séquestration de Zn est de 61% dans la mine A (CM), de 9,50% dans la mine B (WW) et de 34,3% dans la mine C (LR). Cette variabilité de séquestration est liée essentiellement à la géochimie des eaux. Ainsi, la présence de certains cations comme le calcium et le potassium entrainent une concurrence entre les cations

métalliques et diminuent l'absorption des PSAs. Le comportement des PSAs sous certaines conditions climatiques a montré leur stabilité lorsqu'ils sont soumis aux eaux de pluie et aux cycles de gel dégel. Cependant face aux UV agressifs, ces PSAs ont subi une destruction complète.

6.2 Recommandations

Ce travail contribue à une meilleure compréhension des mécanismes d'absorption et de séquestration des PSA dans les eaux minières. Il est évident qu'il faut comprendre comment l'architecture du polymère affecte ses performances. Le degré de réticulation pourrait influencer le taux de gonflement des PSAs et leur capacité de séquestration. On recommande donc d'étudier d'autres types de PSAs, de différentes formes tel que les billes, des plaques...etc. mais aussi des PSAs avec l'ajout de certains amendements constitués de minéraux argileux tel que la kaolinite, l'attapulgite, le mica ou encore la vermiculite. Ces amendements permettraient d'assurer une bonne rétention de l'eau et également renforcer les interactions avec les métaux présents dans les eaux surnageantes minières.

L'effet de certains facteurs tel que le pH, la température et la géochimie des résidus sont relativement compris. Toutefois on manque de l'information quantitative sur la façon d'optimiser les conditions permettant aux PSAs d'atteindre un meilleur taux de séquestration ou encore jusqu'à l'élimination totale des éléments chimiques. La route semble encore longue pour arriver à ce stade.

Finalement, on recommande d'effectuer des études plus approfondies en MEB afin de comprendre comment les PSAs réagissent en fonction de la minéralogie des résidus. Il est aussi recommandé d'étudier la performance des PSAs dans les eaux de drainage miniers acide et neutre contaminé afin d'évaluer leur capacité de traitement de ces eaux contaminées. On recommande aussi une étude géotechnique des mélanges des résidus épaissis et les PSAs afin d'apporter des éléments de réponse concernant les problèmes liés aux l'effets des rayonnement UV. Il faut également tester la mise en place de recouvrement végétal sur les résidus épaissis à l'aide des PSAs afin d'évaluer leur comportement sous de tel condition. De même qu'on recommande de tester sur le terrain le comportement des PSAs afin d'évaluer leur performance sous les conditions climatiques naturelles. Finalement, l'étude technico-économique est fortement recommandée dans l'objectif d'évaluer les coûts que peuvent engendrer l'utilisation des PSAs dans l'épaississement des résidus miniers.

RÉFÉRENCES

Addi N.-E., Maqsoud A., Belem T., Mbonimpa M., El Mahboub K., Kabamba C.N., Poudama L.É., Lemay J.-F. (2019). Évaluation du potentiel de séquestration des métaux lourds contenus dans des pulpes de résidus miniers par les polymères superabsorbants (PSA). Proc. of GeoSt.John's 2019, the 72nd Canadian Geotechnical Conference, St. John's, Newfoundland and Labrador, Canada, September 29 - October 2, 2019, 8 p.

Al-Nasra, M., & Daoud, M. (2013). Investigating the use of super absorbent polymer in plain concrete. International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, 3(8), 598-603.

Asif, Z., & Chen, Z. (2016). Environmental management in North American mining sector. Environmental Science and Pollution Research, 23(1), 167-179.

Aubertin, M., Bussière, B., Bernier, L., Chapuis, R., Julien, M., Belem, T., . . . Li, L. (2002). La gestion des rejets miniers dans un contexte de développement durable et de protection de l'environnement. Congrès annuel de la Société canadienne de génie civil, 5-8.

Aubertin, M., Fala, O., Bussière, B., Martin, V., Campos, D., Gamache-Rochette, A., . . . Chapuis, R. (2002). Analyse des écoulements de l'eau en conditions non saturées dans les haldes à stériles. Paper presented at the Défis et perspectives: Symposium.

Azam, S., & Li, Q. (2010). Tailings dam failures: a review of the last one hundred years. Geotechnical news, 28(4), 50-54.

Bajpai, S., & Johnson, S. (2005). Superabsorbent hydrogels for removal of divalent toxic ions. Part I: Synthesis and swelling characterization. Reactive and functional polymers, 62(3), 271-283.

Belem, T., & Benzaazoua, M. (2008). Design and application of underground mine paste backfill technology. Geotechnical and Geological Engineering, 26(2), 147-174.

Belem, T., & Benzaazoua, M. (2008). Predictive models for prefeasibility cemented paste backfill mix design. Paper presented at the The 3rd international conference on post-mining.

Benzaazoua, M., Fall, M., & Ouellet, S. (2004). Étude pluridisciplinaire visant à mettre au point un outil expert pour la prédiction du comportement des remblais en pâte: IRSST.

Berger, K. C. (2017). Study of tailings management technologies: Report to Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Program, MEND Report 2.50. 1, 164 p. In.

Blight, G. (2003). Quantified comparisons of disposal of thickened and unthickened tailings. Paper presented at the Talings and mine waste'03.

Blight, G., & Fourie, A. (2005). Catastrophe revisited–disastrous flow failures of mine and municipal solid waste. Geotechnical & Geological Engineering, 23(3), 219-248.

Buchholz, F. L. (2006). Model of liquid permeability in swollen composites of superabsorbent polymer and fiber. Journal of applied polymer science, 102(4), 4075-4084.

Bussière, B. (2007). Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches. Canadian Geotechnical Journal, 44(9), 1019-1052.

Bussière, B., Aubertin, M., Zagury, G. J., Potvin, R., & Benzaazoua, M. (2005). Principaux défis et pistes de solution pour la restauration des aires d'entreposage de rejets miniers abandonnées. Paper presented at the Symposium 2005 sur l'environnement et les mines.

Castel, D., Ricard, A., & Audebert, R. (1990). Swelling of anionic and cationic starch-based superabsorbents in water and saline solution. Journal of applied polymer science, 39(1), 11-29.

Crowder, J. J. (2003). Deposition, consolidation, and strength of a non-plastic tailings paste for surface disposal.

Deschamps, T. (2009). Étude du comportement physique et hydrogéochimique d'un dépôt de résidus miniers en pâte dans des conditions de surface= Study of the Physical and Hydrogeochemical behaviour of surface paste disposal. Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue,

Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussiere, B., Aubertin, M., & Belem, T. (2008). Microstructural and geochemical evolution of paste tailings in surface disposal conditions. Minerals engineering, 21(4), 341-353.

Dzinomwa, G., Wood, C., & Hill, D. (1997). Fine coal dewatering using pH-and temperature-sensitive superabsorbent polymers. Polymers for Advanced Technologies, 8(12), 767-772.

El Mahboub K., Belem T., Mbonimpa M., Maqsoud M., Addi N.-E., Kabamba C.N., Poudama L.É., Lemay J.-F. (2019). Tailings slurry thickening using Super Absorbent Polymers (SAPs) and parameters affecting the absorbency. Proc. of Tailings and Mine Waste 2019, November 17-20, 2019, Vancouver, Canada, Taylor & Francis Group, London, 12 p.

Farkish, A., & Fall, M. (2013). Rapid dewatering of oil sand mature fine tailings using super absorbent polymer (SAP). Minerals engineering, 50, 38-47.

Flory, P. J., & Volkenstein, M. (1969). Statistical mechanics of chain molecules. Biopolymers: Original Research on Biomolecules, 8(5), 699-700.

Fourie, A., & Tshabalala, L. (2005). Initiation of static liquefaction and the role of K 0 consolidation. Canadian Geotechnical Journal, 42(3), 892-906.

Fry, J.-J., François, D., Marot, D., Bonelli, S., Royet, P., Chevalier, C., & Deroo, L. (2015). Etude de l'érosion interne: apport du projet Eniroh.

Genty, T. (2012). Comportement hydro-bio-géo-chimique de systèmes passifs de traitement du drainage minier acide fortement contaminé en fer. Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue,

Gueye, E. H. M. (2018). Élaboration d'un modèle d'évaluation des impacts socioéconomiques d'un site minier selon une vision de développement durable. Université du Québec à Trois-Rivières,

Hadimi, I. (2014). Étude du comportement hydrogéochimique à long terme d'un dépôt de rejets miniers sulfureux et des effets d'amendements cimentaires: simulations expérimentales au laboratoire. École Polytechnique de Montréal,

Ismi, I., Elaidi, H., Rifi, E., Lebkiri, A., & Skalli, A. Comportement de polyacrylate de sodium au contact des solutions aqueuses en absence et en presence d'ions métalliques (Ag, Cu 2, Cr

3)(Behaviour of sodium polyacrylate in contact with aqueous solutions in the absence and the presence of ions metal (Ag, Cu 2, Cr 3)).

Ismi, I., Rifi, E., Lebkiri, A., & Oudda, H. (2015). Spectral characterization of PA–Cu under two polymeric forms and their complex PA–Cu. J. Mater. Environ. Sci, 6(2), 343-348.

Javed, R., Shah, L. A., Sayed, M., & Khan, M. S. (2018). Uptake of heavy metal ions from aqueous media by hydrogels and their conversion to nanoparticles for generation of a catalyst system: two-fold application study. RSC advances, 8(27), 14787-14797.

Jewell, R. J., & Fourie, A. B. (2006). Paste and thickened tailings: a guide: Australian Centre for Geomechanics, The University of Western Australia.

Johnson, J., Vialpando, J., & Lee, C. (2005). Paste tailings management alternative--Study results for Molycorp's lanthanide group operations in Mountain Pass, California. Mining Engineering, 57(2), 50-56.

Kabamba C.N., Belem T., Mbonimpa M., Maqsoud A., El Mahboub K., Poudama L.É., Addi N.-E., Lemay J.-F. (2019). Optimization of superabsorbent polymers (SAPs) dosage for dewatering mine tailings slurry. Proc. of GeoSt.John's 2019, the 72nd Canadian Geotechnical Conference, St. John’s, Newfoundland and Labrador, Canada, September 29 - October 2, 2019, 8 p.

Ladhari, N., Hassen, M. B., Saieb, S., & Palet, D. Etude de l’effet d’un ensemble de paramètres sur la performance des couches bébés.

Landriault, D., Johnson, J., & Palkovits, F. (2005). Thickened tailings and paste technology: the future of industrial waste disposal. Paper presented at the Proceeding of the SME annual meeting.

Lavallée, D., Marche, C., & Quach, T. (2000). De nouvelles approches pour quantifier le risque de rupture d'une retenue d'eau. Canadian Journal of Civil Engineering, 27(6), 1217-1229.

Lee, W. F., & Lin, G. H. (2001). Superabsorbent polymeric materials VIII: Swelling behavior of crosslinked poly [sodium acrylate-co-trimethyl methacryloyloxyethyl ammonium iodide] in aqueous salt solutions. Journal of applied polymer science, 79(9), 1665-1674.

Lee, W. F., & Tu, Y. M. (1999). Superabsorbent polymeric materials. VI. Effect of sulfobetaine structure on swelling behavior of crosslinked poly (sodium acrylate-co-sulfobetaines) in aqueous salt solutions. Journal of applied polymer science, 72(9), 1221-1232.

Lee, W. F., & Yang, L. G. (2004). Superabsorbent polymeric materials. XII. Effect of montmorillonite on water absorbency for poly (sodium acrylate) and montmorillonite nanocomposite superabsorbents. Journal of applied polymer science, 92(5), 3422-3429.

Li, A., Wang, A., & Chen, J. (2004). Studies on poly (acrylic acid)/attapulgite superabsorbent composite. I. Synthesis and characterization. Journal of applied polymer science, 92(3), 1596-1603.

Martin, V., McMullen, J., & Aubertin, M. (2005). Les résidus en pâte et la déposition en surface des rejets de concentrateur. Paper presented at the Proceedings of the 2nd International Symposium on Mining and the Environment, Rouyn-Noranda, Quebec, Canada.

Masmoudi, R., Kupwade-Patil, K., Bumajdad, A., & Büyüköztürk, O. (2017). In situ Raman studies on cement paste prepared with natural pozzolanic volcanic ash and Ordinary Portland Cement. Construction and Building Materials, 148, 444-454.

Masuda, K., & Iwata, H. (1990). Dewatering of particulate materials utilizing highly water-absorptive polymer. Powder technology, 63(2), 113-119.

Mechtcherine, V., & Reinhardt, H.-W. (2012). Application of super absorbent polymers (SAP) in concrete construction: state-of-the-art report prepared by Technical Committee 225-SAP (Vol. 2): Springer Science & Business Media.

Omidian, H., Hashemi, S., Sammes, P., & Meldrum, I. (1999). Modified acrylic-based superabsorbent polymers (dependence on particle size and salinity). Polymer, 40(7), 1753-1761.

Orikiriza, L. J., Agaba, H., Tweheyo, M., Eilu, G., Kabasa, J. D., & Hüttermann, A. (2009). Amending soils with hydrogels increases the biomass of nine tree species under Non-water stress conditions. Clean–Soil, Air, Water, 37(8), 615-620.

Osada, Y., & Sato, M. (1980). Conversion of chemical into mechanical energy by contractile polymers performed by polymer complexation. Polymer, 21(9), 1057-1061.

Paterson, A. (2004). High density slurry and paste tailings, transport systems. Paper presented at the International Platinum Conference ‘Platinum Adding Value.

Peer, F., & Venter, T. (2003). Dewatering of coal fines using a super absorbent polymer. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 103(6), 403-409.

Perherin, C., Azzam, C., & Kergadallan, X. (2012). Révision du guide méthodologique plans de prévention des risques littoraux: une meilleure prise en compte de l’ensemble des phénomènes pour la connaissance de l’aléa submersion marine. Congrès SHF:" Evènements extrêmes fluviaux et maritimes", Paris, 1-2.

Poudama L.É., Rwamurinda S.A., Mbonimpa M., Belem T., Maqsoud A., El Mahboub K., Kabamba C.N., Addi N.-E., Lemay J.-F. (2019). Assessment of the influence of aqueous solutions chemistry on the water absorbency of recycled superabsorbent polymers. Proc. of GeoSt.John's 2019, the 72nd Canadian Geotechnical Conference, St. John’s, Newfoundland and Labrador, Canada, September 29 - October 2, 2019, 8 p.

Pourjavadi, A., Sadeghi, M., & Hosseinzadeh, H. (2004). Modified carrageenan. 5. Preparation, swelling behavior, salt-and pH-sensitivity of partially hydrolyzed crosslinked carrageenan-graft-polymethacrylamide superabsorbent hydrogel. Polymers for Advanced Technologies, 15(11), 645-653.

Rifi, E., Leroy, M., Brunette, J., & Schloesser-Becker, C. (1994). Extraction of copper, cadmium and related metals with poly (sodium acrylate-acrylic acid) hydrogels. Solvent Extraction and Ion Exchange, 12(5), 1103-1119.

Rodriguez, D., Romero-Garcia, J., Ramirez-Vargas, E., Ledezma-Perez, A., & Arias-Marin, E. (2006). Synthesis and swelling characteristics of semi-interpenetrating polymer network hydrogels composed of poly (acrylamide) and poly (γ-glutamic acid). Materials Letters, 60(11), 1390-1393.

Sahi, A., El Mahboub, K., Belem, T., Maqsoud, A., & Mbonimpa, M. (2019). Dewatering of Mine Tailings Slurries Using Superabsorbent Polymers (SAPs) Reclaimed from Industrial Reject of Baby Diapers: A Preliminary Study. Minerals, 9(12), 785.

Sahi A., Belem T., Maqsoud A., Mbonimpa M. (2017). Preliminary assessment of tailings pulp thickening using super absorbent polymers. Proc. of GeoOttawa 2017, the 70th Canadian Geotechnical Conference, Ottawa, Canada (paper 832), 8 p.

Sam, A. R. M., Mohamed, A., Abd Khalid, N. H., Abd Kadir, M. A., Lim, N. H. A. S., & Sulaiman, M. F. (2017). EFFECTS OF PALM OIL CLINKER AS COARSE AGGREGATES REPLACEMENT IN SELF CURING CONCRETE. Malaysian Journal of Civil Engineering, 29.

Seidel, D. J., Fu, Q., Randel, W. J., & Reichler, T. J. (2008). Widening of the tropical belt in a changing climate. Nature geoscience, 1(1), 21-24.

Shah, L. A., Khan, M., Javed, R., Sayed, M., Khan, M. S., Khan, A., & Ullah, M. (2018). Superabsorbent polymer hydrogels with good thermal and mechanical properties for removal of selected heavy metal ions. Journal of cleaner production, 201, 78-87.

Slaughter, B. V., Khurshid, S. S., Fisher, O. Z., Khademhosseini, A., & Peppas, N. A. (2009). Hydrogels in regenerative medicine. Advanced materials, 21(32-33), 3307-3329.

Sofrá, F., & Boger, D. V. (2002). Environmental rheology for waste minimisation in the minerals industry. Chemical Engineering Journal, 86(3), 319-330.

Taylor, L. D., & Cerankowski, L. D. (1975). Preparation of films exhibiting a balanced temperature dependence to permeation by aqueous solutions—a study of lower consolute behavior. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 13(11), 2551-2570.

Vick, S. G. (1990). Planning, design, and analysis of tailings dams.

Wang, C., Harbottle, D., Liu, Q., & Xu, Z. (2014). Current state of fine mineral tailings treatment: A critical review on theory and practice. Minerals engineering, 58, 113-131.

Xie, J.-H., Shen, M.-Y., Nie, S.-P., Li, C., & Xie, M.-Y. (2011). Decolorization of polysaccharides solution from Cyclocarya paliurus (Batal.) Iljinskaja using ultrasound/H2O2 process. Carbohydrate Polymers, 84(1), 255-261.

Yan, C., Zhang, J., Lv, Y., Yu, J., Wu, J., Zhang, J., & He, J. (2009). Thermoplastic cellulose-graft-poly (L-lactide) copolymers homogeneously synthesized in an ionic liquid with 4-dimethylaminopyridine catalyst. Biomacromolecules, 10(8), 2013-2018.

Zhang, J., Yuan, K., Wang, Y.-P., Gu, S.-J., & Zhang, S.-t. (2007). Preparation and properties of polyacrylate/bentonite superabsorbent hybrid via intercalated polymerization. Materials Letters, 61(2), 316-320.

ZOHOURIAN, M. M., & Kabiri, K. (2008). Superabsorbent polymer materials: a review.

ANNEXE A : SPECTRE DE PSA VS PA-CU

1- Analyse spectrométrique de PSA sec (sous forme de billes).

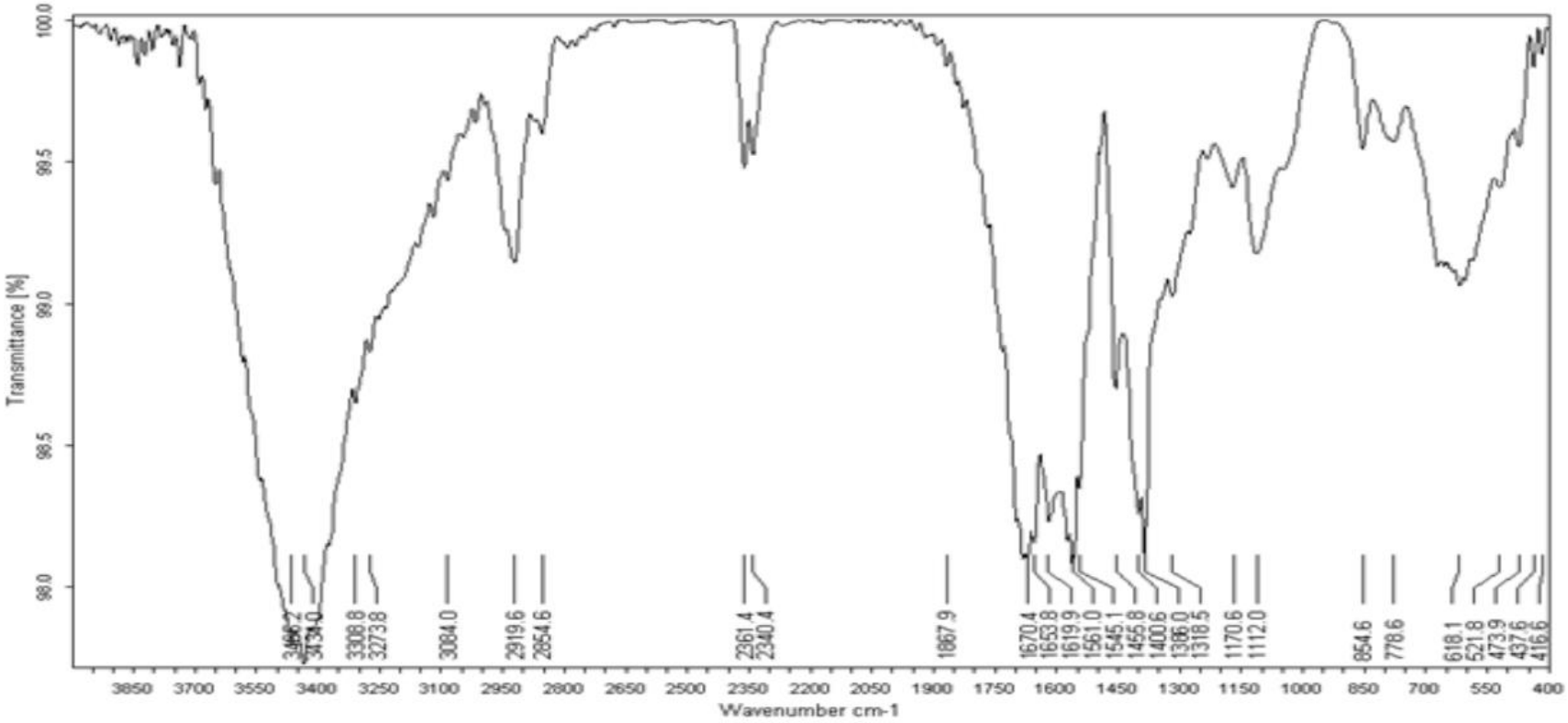

Figure A 6.1: Spectre IR du polymère sous forme de bille (Ismi et al., 2014).

2- Analyse spectrométrique de PSA complexé avec le Cuivre (PA-Cu).

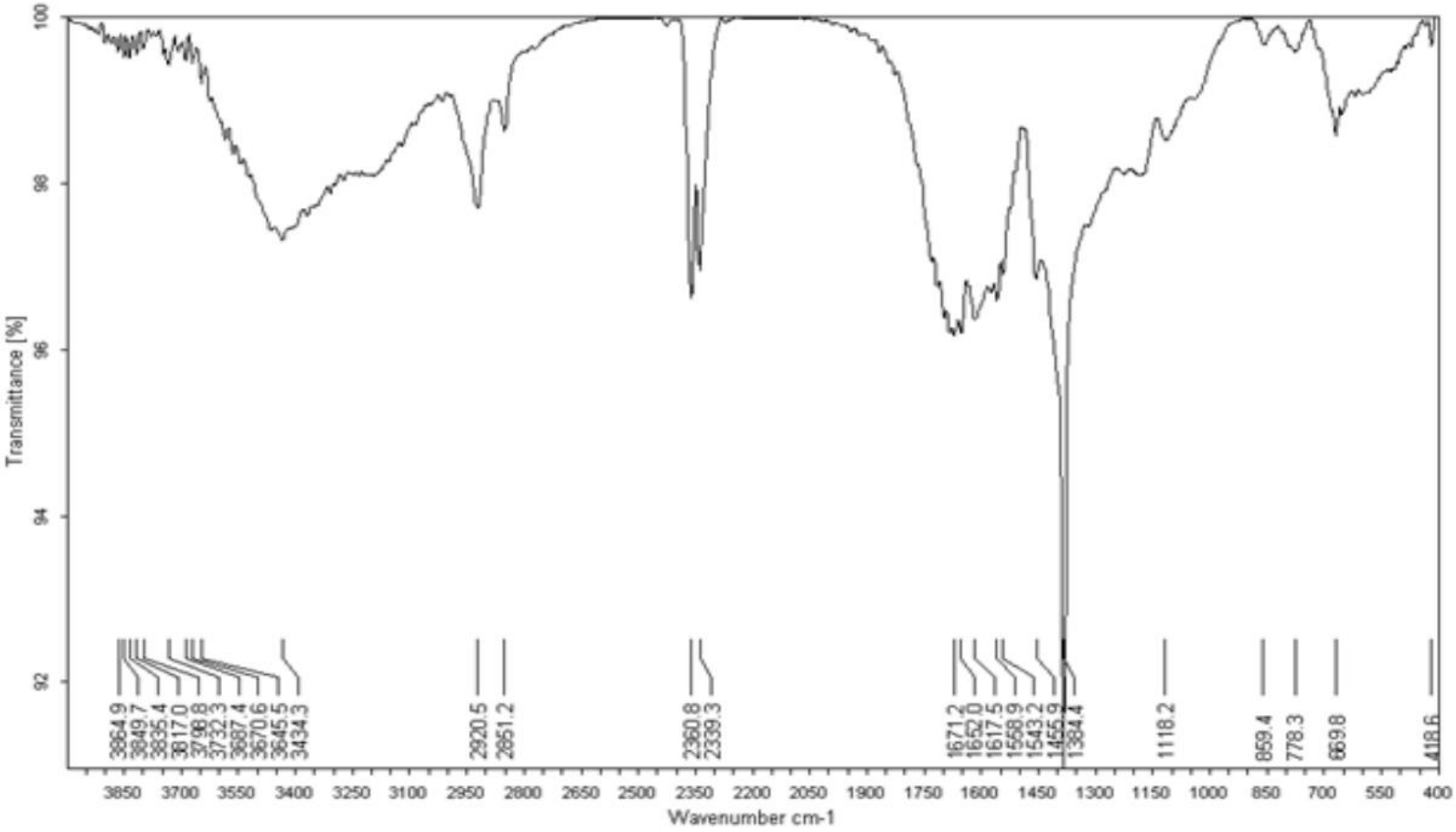

Figure A.6.2: Spectre IR du polymère sous la forme d'une bille saturée de Cu2+ (Ismi et al., 2014).

ANNEXE B : POTENTIEL DE SÉQUESTRATION DE CERTAINS MÉTAUX EN FONCTION DE LEUR CONCENTRATION INITIALE

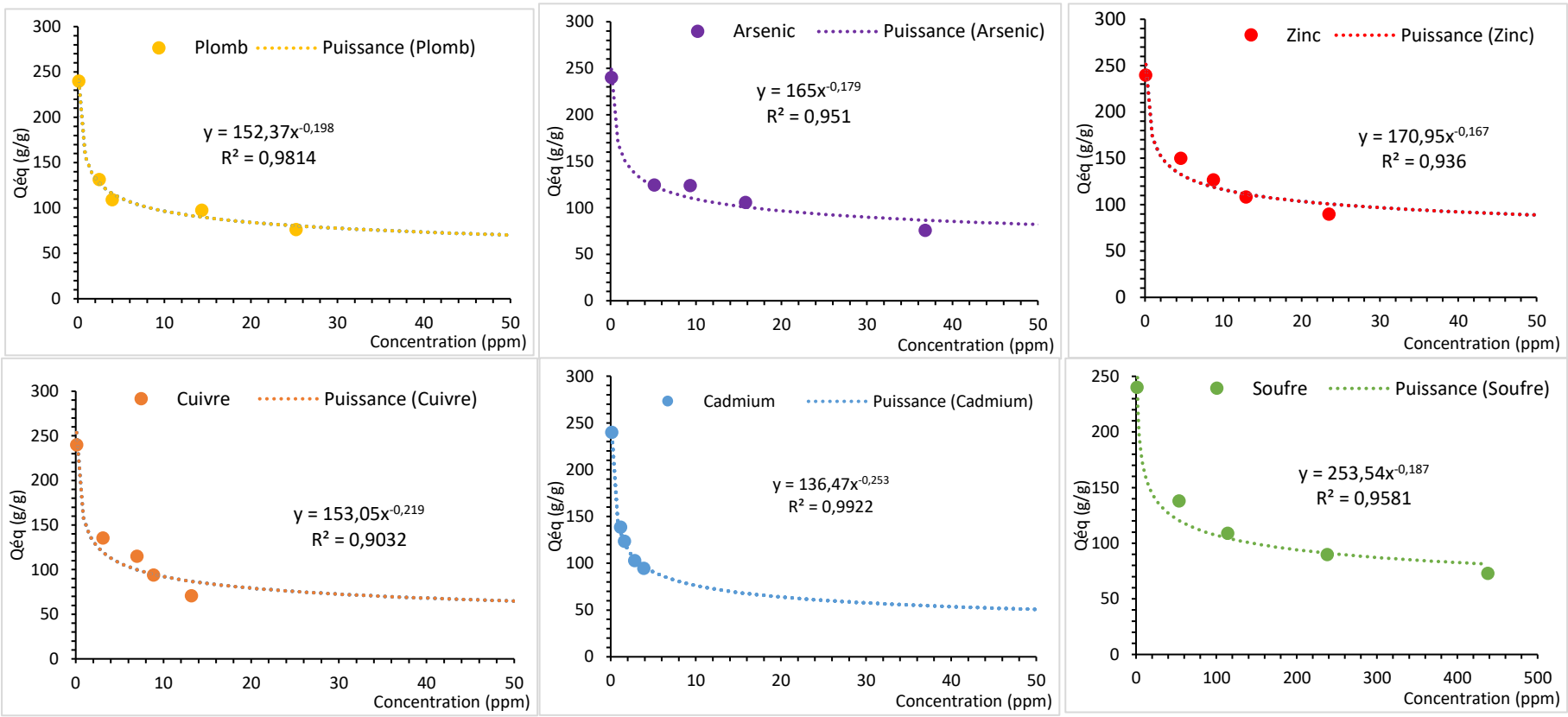

Figure A.6.3: Variation de potentiel de séquestration des ions métallique en fonction de leurs concentrations initiales.

ANNEXE C : ANALYSE CHIMIQUE DE L'EAU DE PLUIE UTILISÉE

Tableau A.6.1: Analyse chimique de l'eau de pluie

Éléments	Concentration dans l'eau de pluie mg/L
Al	0,016
As	0,112
Ba	0,109
Be	<0,001
Bi	<0,02
Ca	4,21
Cd	0,009
Co	0,027
Cr	0,247
Cu	0,130
Fe	0,036
K	1,36
Li	2,09
Mg	0,263
Mn	0,044
Mo	<0,009
Na	8,29
Ni	<0,004
Pb	<0,02
S	6,91
Se	1,70
Si	2,45
Sr	0,055
Te	0,000
Ti	0,014
Zn	0,053