

Université de Montréal

**Développement de nouveaux polymères amphiphiles
comme flocculants versatiles pour le traitement de l'eau
issue de l'industrie pétrolière**

par

Rémi Vachon

Département de chimie

Faculté des arts et sciences

Mémoire présenté à la

Faculté des études supérieures et postdoctorales

en vue de l'obtention du grade de

maître ès sciences (M.Sc.) en chimie

Août 2015

© Rémi Vachon, 2015

Résumé

Les polymères hydrosolubles sont utilisés dans diverses industries pour permettre la floculation, soit une séparation solide-liquide de particules présentes en suspension colloïdale. Afin de réduire les impacts environnementaux de l'exploitation des sables bitumineux en Alberta, l'industrie est à la recherche de nouveaux moyens et procédés pour traiter les résidus miniers permettant de séparer les matières solides et de récupérer l'eau. L'objectif des travaux présentés est d'améliorer la floculation, la densification et la déshydratation de ces résidus miniers aqueux par de nouveaux polymères synthétiques.

Des homopolymères d'acrylamide de différentes masses molaires ont été synthétisés pour étudier l'influence de la masse molaire sur l'efficacité de floculation. Le taux initial de sédimentation (TIS) est le paramètre qui fut utilisé afin de comparer l'efficacité de floculation des différents polymères. Il a été possible de confirmer l'importance de la masse molaire sur l'efficacité de floculation et de déterminer une masse molaire minimale d'environ 6 MDa pour des polyacrylamides, afin d'obtenir l'efficacité de floculation maximale de suspensions colloïdales principalement composées de kaolin.

Afin d'étudier l'effet des charges sur l'efficacité de floculation, des polymères anioniques et cationiques ont été synthétisés. Une série de copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique ont été synthétisés comme polymères anioniques et deux séries de copolymères ont été synthétisés comme polymères cationiques, soit des copolymères d'acrylamide et de chlorure de diallyldiméthylammonium et des copolymères de 4-vinyl pyridine et de 1-méthyl-4-vinyl pyridinium. Il a été démontré que les charges anioniques des polymères avaient peu d'influence sur l'efficacité de floculation et que leur comportement en présence de sels était différent de ce que prévoyait la littérature. Il a aussi été démontré que les charges cationiques des polymères n'améliorent pas l'efficacité de floculation.

Par la suite, des séries de copolymères amphiphiles, avec des monomères d'acrylamide, de N-alkylacrylamides et d'acrylonitrile, ont été synthétisés, pour étudier l'effet du caractère amphiphile sur la déshydratation des résidus miniers. Le pourcentage de déshydratation nette est le paramètre qui fut utilisé afin de comparer l'efficacité de déshydratation des différents polymères. Il a été possible de développer des copolymères

amphiphiles qui améliorent l'efficacité de déshydratation par rapport à des homopolymères d'acrylamide. Il ne fut pas possible de déterminer une tendance entre la balance hydrophile/hydrophobe des copolymères amphiphiles et l'efficacité de déshydratation.

Mots-clés : Flocculation, déshydratation, résidus miniers, sables bitumineux, polymères amphiphiles.

Abstract

Water soluble polymers are extensively used in industry to achieve solid-liquid separations of particles in colloidal suspensions. In a way to reduce the environmental footprint of the mining exploitation, the oil sands industry is searching for new methods to treat tailings resulting from the extraction processes, by separating the solids and recycling the water. The objective of this work is to improve the flocculation and dewatering efficiency of the water-based tailings through the use of new synthetic polymers.

Acrylamide homopolymers of different molecular weights were synthesized to study the effect of molecular weight on flocculation efficiency. Initial settling rate (ISR) was the parameter measured to characterize and compare the flocculation efficiencies. The important effect of polymer molecular weight on the flocculation efficiency was confirmed. The minimum molecular weight of polyacrylamide for optimal flocculation efficiency of kaolin colloidal suspensions has been determined to be around 6.8 MDa.

To study the effect of charge on flocculation efficiency, anionic and cationic copolymers were synthesized. Copolymers of acrylamide and acrylic acid have been synthesized to study the effect of anionic charge, whereas copolymers of acrylamide and diallyldimethylammonium chloride and copolymers of 4-vinyl pyridine and 1-methyl-4-vinyl pyridinium have been synthesized to study the effect of cationic charge. Anionic copolymers have shown limited effect on the flocculation efficiency and their behaviour in salt solution was revealed to be different than expected from the literature. Cationic copolymers have shown no improvement in the flocculation efficiency.

Amphiphilic copolymers were synthesized with acrylamide, N-alkylacrylamides and acrylonitrile monomers to study the effect of amphiphilicity on the dewatering efficiency of tailings. The net water release parameter was measured to compare the dewatering efficiency of the polymers. Amphiphilic copolymers that improve tailings' dewatering, compared to polyacrylamide, were developed. Thus far, it was not possible to define a trend between hydrophilic/hydrophobic balance and dewatering efficiency of the copolymers.

Keywords : Flocculation, dewatering, tailings, oil sands, amphiphilic polymers.

Table des matières

Résumé.....	ii
Abstract.....	iv
Table des matières.....	v
Liste des tableaux.....	vii
Liste des figures.....	ix
Symboles et abréviations.....	xiii
1- Introduction.....	1
1.1 Industrie pétrolière.....	1
1.1.1 Exploitation des sables bitumineux.....	1
1.1.2 Problèmes environnementaux.....	4
1.1.3 Traitement des résidus miniers.....	6
1.2 Phénomène de floculation.....	8
1.2.1 Mécanismes de floculation.....	8
1.2.2 Polymères utilisés comme flocculants.....	12
1.3 Projet de recherche.....	15
1.3.1 Stratégies.....	15
1.3.2 Objectifs.....	16
2 - Partie expérimentale.....	18
2.1 Matériel.....	18
2.2 Synthèses des polymères et copolymères.....	18
2.3 Caractérisation des polymères.....	32
2.4 Efficacité de floculation.....	36
2.5 Déshydratation de résidus miniers.....	38
2.6 Caractérisation des systèmes de suspensions colloïdales.....	40
2.6.1 Échantillons miniers des sables bitumineux.....	40
2.6.2 Système modèle.....	45

3 - Optimisation des polymères pour la floculation.....	47
3.1 Étude de l'effet de la masse molaire.....	47
3.2 Étude de l'effet de la charge anionique.....	53
3.3 Étude de l'effet de la charge cationique.....	63
4 - Optimisation de la déshydratation des résidus miniers par l'utilisation de copolymères amphiphiles.....	68
4.1 N-alkylacrylamides hydrophobes.....	68
4.2 Thermosensibilité des copolymères d'acrylamide et d'acrylonitrile en solution aqueuse.....	81
5 - Conclusion.....	84
5.1 Synthèses de polymères.....	84
5.2 Étude de la floculation.....	84
5.3 Étude de la déshydratation.....	85
5.3 Perspectives.....	86
6 - Bibliographie.....	87

Liste des tableaux

Tableau 2.1 Conditions de synthèse de polyacrylamides et leurs masses molaires.	21
Tableau 2.2 Les poly(acrylamide-co-acide acrylique) obtenus par l'hydrolyse partielle du PAM.	22
Tableau 2.3 Concentrations de réactifs pour la modification cationique du poly(4-vinyl pyridine) avec différents pourcentages molaires d'amine quaternaire.	24
Tableau 2.4 Conditions de synthèses des copolymères d'acrylamide et de DADMAC avec différents pourcentages molaires de DADMAC.	25
Tableau 2.5 Conditions expérimentales des copolymères d'acrylamide et de DADMAC avec différentes concentrations d'amorceur.	26
Tableau 2.6 Paramètres expérimentaux des copolymères d'acrylamide et de diméthylacrylamide avec différents pourcentages molaires de diméthylacrylamide.	27
Tableau 2.7 Concentrations des réactifs pour la synthèse des copolymères d'acrylamide et de diéthylacrylamide avec différents pourcentages molaires de diéthylacrylamide.	28
Tableau 2.8 Conditions expérimentales des copolymères d'acrylamide et d'éthylacrylamide avec différents pourcentages molaires d'éthylacrylamide.	29
Tableau 2.9 Concentrations de réactifs pour la synthèse des copolymères d'acrylamide et d'acrylonitrile avec différents pourcentages molaires d'acrylonitrile.	30
Tableau 2.10 Paramètres expérimentaux des copolymères d'acrylamide et de phénylacrylamide avec différents pourcentages molaires de phénylacrylamide.	32
Tableau 2.11 Valeurs d'indice de réfraction (dn/dc) pour différents polymères.	34
Tableau 2.12 Liste des sels et leur concentration dans l'eau synthétique d'extraction.	37
Tableau 2.13 Résultats d'analyses quantitatives par diffraction des rayons-X (DRX) des matières solides extraites des résidus miniers.	42
Tableau 2.14 Résultats d'analyse de composition des résidus miniers utilisés.	43
Tableau 2.15 Composition typique de l'eau usée d'extraction des sables bitumineux.	44
Tableau 3.1 Analyses d'efficacité de floculation de copolymères de DADMAC et d'acrylamide, avec différents pourcentages molaires de DADMAC.	65

Tableau 4.1 Caractérisation des pourcentages molaires des différents comonomères et des masses molaires des copolymères.....	70
Tableau 4.2 Effet de la dilution sur les résultats de déshydratation nette.....	73
Tableau 4.3 Analyse des masses molaires et des pourcentages molaires d'acrylonitrile pour les copolymères d'acrylonitrile et d'acrylamide.....	84
Tableau 4.4 Résultats de l'efficacité de déshydratation des résidus miniers matures avec les polymères d'acrylamide et d'acrylonitrile.....	88

Liste des figures

Figure 1.1 A) Photo montrant l'apparence du minerai brut que sont les sables bitumineux. B) Schéma de composition des sables bitumineux : bitume (vert), eau (bleu), sable (beige).C) Photo d'un test d'extraction du bitume par le procédé Clark.	2
Figure 1.2 Photo aérienne d'un lac artificiels utilisés pour entreposer les résidus miniers.	5
Figure 1.3 Schéma d'un agrégat formé par le mécanisme de floculation par pontage.	10
Figure 1.4 Schéma d'un agrégat formé par le mécanisme de floculation par «patch».	11
Figure 1.5 Structure chimique de quelques-uns des polymères utilisés par l'industrie des sables bitumineux dans le procédé de floculation. A) Polyacrylamide B) Copolymère anionique d'acrylamide C) Copolymère cationique d'acrylamide.	13
Figure 1.6 Schéma de polymères thermosensibles agissant comme dispersant ou floculant. .	14
Figure 2.1 Schéma de polymérisation de copolymères d'éthylacrylamide et de styrène.	19
Figure 2.2 Schéma de polymérisation de copolymères de diméthylacrylamide et de styrène.	19
Figure 2.3 Schéma de polymérisation du chlorure de (vinylbenzyl)triméthylammonium.	20
Figure 2.4 Schéma de polymérisation du styrène suphonate.	20
Figure 2.5 Schéma de polymérisation de l'acrylamide avec un couple d'amorceurs rédox....	21
Figure 2.6 Schéma pour la synthèse du poly(acrylamide-co-acide acrylique) par l'hydrolyse du poly(acrylamide).	22
Figure 2.7 Schéma de la modification cationique du poly(4-vinyl pyridine).	23
Figure 2.8 Schéma de la polymérisation de copolymères d'acrylamide et de DADMAC.	25
Figure 2.9 Schéma de polymérisation de copolymères d'acrylamide et diméthylacrylamide.	27
Figure 2.10 Schéma de la polymérisation de copolymères d'acrylamide et de diéthylacrylamide.	28
Figure 2.11 Schéma de polymérisation de copolymères d'acrylamide et d'éthylacrylamide.	29
Figure 2.12 Schéma de polymérisation de copolymères d'acrylamide et d'acrylonitrile.	30
Figure 2.13 Schéma de polymérisation de copolymères d'acrylamide et de N-phénylacrylamide.	31
Figure 2.14 Caractérisation de la taille des particules de la matière solide extraite des résidus miniers par diffusion de la lumière (Université de l'Alberta – IOSI).....	41

Figure 2.15 Représentation statistique des analyses de taille des particules de la matière solide extraite des résidus miniers (Université de l'Alberta – IOSI).....	41
Figure 2.16 Patron de diffraction des rayons-X (DRX) (Université de l'Alberta – IOSI)	42
Figure 2.17 Caractérisation de la taille des particules de kaolin utilisé.....	45
Figure 2.18 Caractérisation du potentiel zeta de suspensions de kaolin dans différentes concentrations de NaCl.	46
Figure 3.1 Structures chimiques des polymères utilisés pour initier le projet. A : Poly(chlorure de (vinylbenzyl)triméthylammonium) (P(VBTMAC)), B : Poly(styrène sulphonate) (P(SS)), C : Poly(diméthylacrylamide-co-styrène) (P(DMA-co-St)), D : Poly(éthylacrylamide-co-styrène) (P(EA-co-St)).	48
Figure 3.2 Courbes de floculation de divers polymères, sur une suspension 8 % (p/p) de kaolin dans de l'eau distillée. Bleu : P(SS), Rouge : P(EA-co-St), Rose : P(DMA-co-St), Noir : Kaolin, Vert : P(VBTMAC).	48
Figure 3.3 Polymérisation de l'acrylamide avec un couple d'amorceurs rédox.....	50
Figure 3.4 Analyses d'efficacité de floculation pour une série de PAM de différentes masses molaires, sur une suspension 8 % (p/p) de kaolin dans de l'eau distillée.....	50
Figure 3.5 Analyses d'efficacité de floculation pour une série de concentrations de PAM-6, sur une suspension 8 % (p/p) de kaolin dans de l'eau distillée.....	51
Figure 3.6 Analyses d'efficacité de floculation pour une série de PAM de différentes masses molaires, sur une suspension 5 % (p/p) de matière solide des résidus miniers, dans de l'eau synthétique d'extraction.....	53
Figure 3.7 Schéma de la synthèse du poly(acrylamide -co- acide acrylique) par l'hydrolyse du polyacrylamide.....	54
Figure 3.8 Analyses d'efficacité de floculation de P(AM-co-AA) de différents pourcentages molaires d'acide acrylique, sur une suspension 8 % (p/p) de kaolin dans de l'eau.	54
Figure 3.9 Analyses d'efficacité de floculation P(AM-co-AA) de différents pourcentages molaires d'acide acrylique, sur une suspension 8 % (p/p) de kaolin dans du TBS.	55
Figure 3.10 Analyses d'efficacité de floculation pour une série de concentrations de P(AM-co-AA-41%), sur une suspension 8 % (p/p) de kaolin dans du TBS.	56
Figure 3.11 Analyses de viscosité pour des solutions à différentes concentrations de P(AM-co-AA) de différents pourcentages molaires d'acide acrylique, dans de l'eau distillée.	57

Figure 3.12 A : Analyses de viscosité pour deux séries de solutions de P(AM-co-AA) de différents pourcentages molaires d'acide acrylique. B : Analyse de la taille de particules, par le diamètre hydrodynamique, de P(AM-co-AA) de différents pourcentages molaires d'acide acrylique, dans deux solvants différents (TBS et eau déionisée à 2000 ppm).....	59
Figure 3.13 Corrélation entre la taille des polymères et leur viscosité, en solution dans l'eau déionisée (A) et en solution dans le TBS (B), à 2000 ppm.....	60
Figure 3.14 Proposition graphique de mécanisme pour le comportement des P(AA-co-AM) en solution.	61
Figure 3.15 Analyses d'efficacité de floculation pour une série de P(AM-co-AA) de différents pourcentages molaires d'acide acrylique, sur une suspension à 5 % (p/p) de matière solide des résidus miniers, dans de l'eau synthétique d'extraction.	63
Figure 3.16 Polymérisation de copolymères d'acrylamide et de DADMAC.	64
Figure 3.17 Schéma de la modification cationique du poly(4-vinyl pyridine)	66
Figure 3.18 Analyses d'efficacité de floculation pour une série de P(4VP-co-1M-4VP) de différents pourcentages molaires de 1-méthyl-4-vinylpyridinium, sur une suspension à 8 % (p/p) de kaolin dans de l'eau distillée.	67
Figure 4.1 Copolymères amphiphiles d'acrylamide et de N-alkylacrylamides. A : Poly(acrylamide-co-diméthylacrylamide) (P(AM-co-DMA)), B : Poly(acrylamide-co-éthylacrylamide) (P(AM-co-EA)), C : Poly(acrylamide-co-diéthylacrylamide) (P(AM-co-DEA)), D : Poly(acrylamide-co-phénylacrylamide) (P(AM-co-PhAM)).....	69
Figure 4.2 Résultats de déshydratation des résidus miniers matures avec une série d'homopolymère d'acrylamide de différentes masses molaires, à une concentration de 1000 ppm.	72
Figure 4.3 Résultats de déshydratation des résidus miniers matures avec différents polymères d'acrylamide et de diméthylacrylamide à une concentration de 1000 ppm, avec corrélation de la masse molaire des polymères. La concentration de la solution de polymère mère était de 2000 ppm.	74
Figure 4.4 Résultats de déshydratation des résidus miniers matures pour une série de concentrations avec le P(AM-co-DMA-39%), avec des solutions mère à 2000 ppm et à 4000 ppm.	75

Figure 4.5 Résultats de déshydratation des résidus miniers matures avec différents polymères d'acrylamide et d'éthylacrylamide à une concentration de 1000 ppm, avec corrélation de la masse molaire des polymères.....	77
Figure 4.6 Résultats de déshydratation des résidus miniers matures avec différents polymères d'acrylamide et de diéthylacrylamide à une concentration de 1000 ppm, avec corrélation de la masse molaire des polymères.....	78
Figure 4.7 Résultats de déshydratation des résidus miniers matures avec différents polymères d'acrylamide et de phénylacrylamide à une concentration de 1000 ppm, avec corrélation de la masse molaire des polymères.....	79
Figure 4.8 Résultats de l'efficacité de déshydratation pour les copolymères amphiphiles d'acrylamide et de N-alkylacrylamide ayant un effet déshydratant sur les résidus miniers. A : dilution (36.5 mL), B : P(AM-co-DMA-39%), C1 : P(AM-co-EA-11%), C2 : P(AM-co-EA-22%), C3 : P(AM-co-EA-40%), D1 : P(AM-co-DEA-11%), D2 : P(AM-co-DEA-43%), E : P(AM-co-PhAM-12%). Concentration de 1000 ppm à partir de solutions mères à 2000 ppm.	81
Figure 4.9 Diagramme de phases pour des polymères thermosensibles.....	82
Figure 4.10 Schéma de la polymérisation de copolymères d'acrylamide et de l'acrylonitrile.	84
Figure 4.11 Analyse de thermosensibilité des copolymères d'acrylamide et d'acrylonitrile en solution (2.5 mg/mL) de NaCl (0.1M) à un taux de refroidissement de 0.5 °C/min.	85
Figure 4.12 Analyse de thermosensibilité des copolymères d'acrylamide et d'acrylonitrile en solution (5.0 mg/mL) dans de l'eau distillée, à un taux de refroidissement de 0.5 °C/min.....	86
Figure 4.13 Résultats de déshydratation des résidus miniers matures pour une série de concentrations avec le P(AM-co-AN-27%), avec une solution mère à 4000 ppm et injectée à 70 °C.	87

Symboles et abréviations

% (p/p)	Pourcentage massique
% mol	Pourcentage molaire
Δ	Chaleur/chauffage
1M-4VP	1-méthyl-4-vinyl pyridinium
A	Amorceur de polymérisation
AA	Acide acrylique
ACVA	4,4-azobis(acide 4-cyanovalérique)
AIBN	Azobisisobutyronitrile
AM	Acrylamide
AN	Acrylonitrile
cP	Centipoise
CT	<i>Consolidated tailings</i> (résidus miniers consolidés)
Da	Dalton
DADMAC	Chlorure de diallyldiméthylammonium
DEA	N,N-diéthylacrylamide
D_h	Diamètre hydrodynamique
DLS	<i>Dynamic light scattering</i> (diffusion de la lumière dynamique)
DMA	N,N-diméthylacrylamide
DMF	N,N-diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
dn/dc	Incrément d'indice de réfraction
DRX	Diffraction des rayons-X
EA	N-éthylacrylamide
FFT	<i>Fluid fines tailings</i> (résidus miniers fluides)
GPC	<i>Gel permeation chromatography</i> (Chromatographie d'exclusion stérique)
IOSI	<i>Institute for Oil Sands Innovation at the University of Alberta</i>
ID	Indice de dispersité
ISR	<i>Initial settling rate</i>
LCST	<i>Lower critical solution temperature</i>
M	Monomère

MeOH	Méthanol
MFT	<i>Mature fines tailings</i> (résidus miniers matures)
MM	Masse molaire
M_n	Masse molaire en nombre
M_w	Masse molaire en masse
n	Indice de réfraction
P4VP	Poly(4-vinyl pyridine)
PAM	Polyacrylamide
pH	Potentiel d'hydrogène
PhAM	Phénylacrylamide
pK_a	Potentiel de dissociation acide
ppm	Partie par million
PSD	<i>Particle Size Distribution</i> (distribution des tailles de particules)
RMN	Résonance magnétique nucléaire
rpm	Révolution par minute
SS	Styrène sulphonate
St	Styrène
TBS	<i>Tris Buffer Saline</i> (Tampon salin de Tris)
TEOA	Triéthanolamine
TIS	Taux initial de sédimentation (<i>Initial settling rate</i>)
TT	<i>Thickened Tailings</i> (résidus miniers épaissis)
UCST	<i>Upper critical solution temperature</i>
UoA	<i>University of Alberta</i>
V_{af}	Volume récupéré après filtration
VBTMAC	Vinyl benzyl trimethylammonium chloride (Chlorure de (vinylbenzyl)triméthylammonium)
V_{rmm}	Volume d'eau présent dans les résidus miniers matures
V_{sp}	Volume ajouté par la solution polymère
$V_{t=0}$	Moyenne des volumes à temps zéro
$V_{t=1.5}$	Moyenne des volumes après 1.5 minute
W	Ratio massique

Remerciements

Je tiens à remercier ma famille, mes amis et l'amour de ma vie pour m'avoir soutenu durant toute la durée de cette maîtrise. Vous avez toujours été là pour célébrer mes bons coups, mais surtout pour me soutenir dans les moments plus difficiles, quand la motivation et les résultats n'étaient pas au rendez-vous! Je partage cette maîtrise avec vous, car vous m'avez permis d'y mettre des efforts soutenus et le meilleur de moi-même.

Je remercie aussi mes collègues et stagiaires qui ont permis de créer une atmosphère de travail conviviale et dans lequel j'ai su grandir au niveau personnel et professionnel. Un merci tout spécial à Audrey et Catherine ayant partagé tant d'efforts, d'histoires, d'anecdotes et de fous rires. Aussi, une mention spéciale à Nicolas, pour avoir pris tant de plaisir à m'agacer et à se foutre de ma gueule, que j'en eu à développer mon autodérision!

Finalement, je remercie les membres du jury pour avoir pris le temps de réviser mon mémoire et pour leurs commentaires constructifs. Je remercie tout spécialement Prof. Zhu de m'avoir permis de me développer au sein de son groupe de recherche et d'avoir partagé de nombreuses discussions et échanges d'idées. Je remercie aussi l'Université de l'Alberta et IOSI pour leur contribution.

1- Introduction

1.1 Industrie pétrolière

1.1.1 Exploitation des sables bitumineux

L'exploitation des matières fossiles est un enjeu mondial sur les plans économique, géopolitique et environnemental. Bien que les énergies renouvelables soient de plus en plus répandues de par leur usage et leur développement, les énergies fossiles demeurent la source première d'énergie. La plus importante réserve de pétrole au monde se trouve au Canada, dans le Nord de l'Alberta, dans ce qui est appelé le gisement de l'Athabasca.¹ La partie du pétrole pouvant être exploitée est estimée à 300 milliards de barils de pétrole et surpasse même la réserve de pétrole de l'Arabie Saoudite.² La production canadienne de pétrole a littéralement explosé dans les dernières décennies pour soutenir une consommation nationale et mondiale en croissance. La majorité de cette augmentation de la production vient de l'exploitation du pétrole albertain. La production actuelle de pétrole en Alberta est de 1.5 millions de barils par jour¹, soit 50% de la production canadienne de pétrole² et la production albertaine devrait doubler dans la prochaine décennie.¹ L'investissement dans les sables bitumineux canadiens par les exploitants (compagnies pétrolières) représentait plus de 50 milliards de dollars en 2010.² Il s'agit donc d'un moteur économique important pour l'Alberta et le Canada.

Le pétrole présent dans le nord de l'Alberta présente toutefois une particularité, qui est d'être sous forme de sables bitumineux. Le pétrole albertain est un pétrole lourd, car il est principalement constitué de bitume, soit un mélange de différents hydrocarbures lourds, dont des asphaltènes.² Le bitume est présent dans les sables bitumineux : un mélange de sable, d'argiles et d'eau. La figure 1.1A montre une photo de l'apparence du minerai des sables bitumineux. La figure 1.1B illustre un schéma de la composition des sables bitumineux. Les grains de sables sont pris dans une matrice de bitume et une mince couche d'eau se trouve entre le bitume et les grains de sable. Dans cette mince couche d'eau, plusieurs types d'argiles sont présents. On retrouve principalement de la kaolinite (40 à 70%), de l'illite (30 à 45%) et un mélange d'illite et de smectite (10%).³

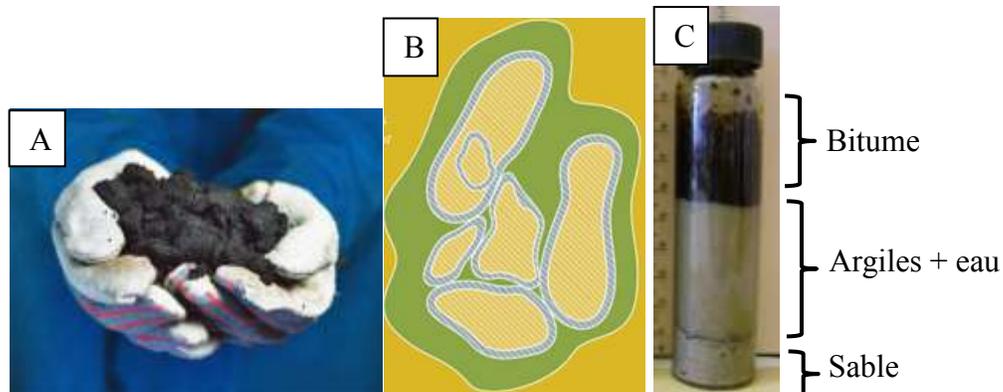


Figure 1.1 A) Photo montrant l'apparence du minerai brut que sont les sables bitumineux. B) Schéma de composition des sables bitumineux : bitume (vert), eau (bleu), sable (beige).C) Photo d'un test d'extraction du bitume par le procédé Clark.³

Il existe deux types de procédé pour extraire le bitume des sables bitumineux, soit par des forages et de l'extraction *in-situ* ou par des exploitations minières de surface. Le premier procédé est encore en développement et n'est pas encore utilisé de manière commerciale. Plusieurs projets pilotes sont toutefois à l'essai par les différents exploitants des sables bitumineux. Ce procédé est appelé extraction *in-situ*, de l'expression latine sur place ou à son lieu d'origine. Il s'agit d'effectuer des forages pour atteindre les gisements qui sont trop profonds pour être économiquement exploitables par le second procédé de mines de surface. Une fois les puits de forage effectués, de la vapeur d'eau sous pression avec différents additifs chimiques est injectée dans le gisement pour séparer le bitume du minerai et permettre de le pomper à la surface. Ce procédé est encore en développement pour évaluer ses limites et son empreinte environnementale et géotechnique.⁴

Le second procédé est celui des mines à ciel ouvert et permet de récupérer les sables bitumineux présents jusqu'à 80 m de profondeur.¹ Pour y parvenir, il faut couper les arbres et la végétation, puis retirer la couche de terre pour accéder au minerai. Ce dernier est par la suite transporté dans d'immenses camions de mine jusqu'au site d'extraction, adjacent au gisement. Le procédé d'extraction du bitume a été développé dans les années 1920 par Karl Clark et est connu sous le nom de son créateur, soit le procédé Clark.² Toutefois, ce procédé n'a commencé à être utilisé à grande échelle qu'à la fin des années 1960, lors de la première exploitation commerciale des sables bitumineux par Suncor.² Il consiste en l'utilisation d'eau

chaude et de base forte pour récupérer le bitume. De l'eau est chauffée entre 70 et 80°C et de l'hydroxyde de sodium est ajouté. Cette solution chaude et caustique est par la suite mélangée avec les sables bitumineux et de l'air est injecté pour former une émulsion de bitume, appelée écume. La fine couche d'eau présente entre les grains de sable et le bitume permet au bitume de se séparer du minerai. Le bitume brut, étant un pétrole lourd, a une densité supérieure à celle de l'eau.² Dû à cette particularité, la séparation du bitume du minerai ne permet pas sa récupération. La formation d'écume, par l'injection de l'air, permet de remédier à cette problématique. L'écume de bitume ayant une densité plus faible que celle de l'eau est alors récupérée par un procédé de flottation. Reste alors le sable qui sédimente en grande partie par lui-même, et les argiles, qui étaient présentes dans les minces couches d'eau.

La figure 1.1C montre une photo de l'extraction du bitume par le procédé Clark, mais pour un très petit échantillon. On y voit le bitume à la surface, le sable au fond du vial et les argiles en suspension dans l'eau, au centre du vial. Bien qu'il soit relativement facile de récupérer le bitume et le sable, puisqu'ils forment des phases distinctes, il en va tout autrement pour les argiles, qui forment une suspension colloïdale. Il est donc nécessaire de développer un procédé efficace pour effectuer la séparation solide/liquide de la suspension colloïdale formée par la libération des argiles lors de l'extraction du bitume.

La suspension colloïdale formée par l'extraction a une composition complexe et variable. Les différentes argiles y sont présentes dans des compositions qui varient beaucoup selon la composition du minerai, qui lui aussi est très variable selon les lieux de production et les paramètres géologiques des gisements. De plus, on retrouve dans la suspension colloïdale des résidus organiques provenant du bitume. Ces contaminants organiques variés viennent complexifier davantage la nature de la suspension colloïdale, mais aussi les interactions qui y sont présentes. Suivant l'extraction du bitume, la suspension colloïdale d'argiles et de composés organiques est connue sous le nom de résidus miniers fluides (*Fluid fines tailings* ou FFT) et sont composés d'environ 10 % en poids de matières solides.³ Les industries qui exploitent présentement les sables bitumineux ne traitent pas directement les résidus miniers fluides. Elles les gardent dans des lacs artificiels pour tenter d'en augmenter la concentration en matières solides et en attendant de trouver des moyens efficaces et viables économiquement pour traiter ces résidus miniers. Les résidus miniers fluides, lorsque déposés dans les lacs

artificiels, vont amorcer un lent processus de densification. Après environ trois ans, les résidus peuvent atteindre entre 30 et 45% (p/p) de matières solides. Toutefois, le processus de densification ne s'accroît pas ou très peu passé cette durée. Les résidus miniers sont alors considérés comme des résidus miniers matures (*mature fines tailings* ou MFT).³

1.1.2 Problèmes environnementaux

L'exploitation industrielle des sables bitumineux est une industrie très controversée due à sa grande empreinte énergétique et à nombre de problématiques environnementales reliées à son fonctionnement. Dans la liste des problèmes environnementaux associés à la production, on retrouve le dérangement du territoire par les mines de surfaces, les difficultés de rétablissement des écosystèmes après exploitation, l'émission intensive de gaz à effet de serre, la consommation élevée d'eau et la contamination de cette dernière.¹

L'exploitation des sables bitumineux étant presque exclusivement effectuée par exploitation de mines de surfaces, le dérangement du territoire est un facteur important. Pour opérer une mine à ciel ouvert, il faut retirer la végétation et donc détruire les écosystèmes qui y étaient présents. Par la suite, il faut retirer la terre pour accéder au minerai et disposer de cette terre ailleurs sur le territoire. Plus de 600 km² de territoire ont été perturbés par l'exploitation des sables bitumineux.¹ Une fois le bitume extrait, les résidus miniers solidifiés sont retournés à la mine, dans les secteurs où le gisement est épuisé, dans le but de régénérer les écosystèmes et la végétation. Toutefois, les problématiques de déshydratation et de densification permettant de solidifier les résidus miniers sont un frein à la régénération des sites. Les résidus miniers demeurent donc dans des lacs artificiels jusqu'à trouver une solution pour les traiter. La figure 1.2 montre une photo d'un des lacs artificiels où sont contenus les résidus miniers. Une évaluation conservatrice de l'industrie évalue la somme totale des résidus à traiter à plus de 1 milliard de m³ et ce chiffre demeure en croissance.¹ Il est estimé que pour chaque m³ de bitume produit, 1.5 m³ de résidus miniers matures (MFT) sont produits.¹ Il s'agit d'un problème important et préoccupant, ces lacs artificiels couvrant plus de 180 km², rendant impossible le rétablissement des sites dans leur état naturel.¹



Figure 1.2 Photo aérienne d'un des lacs artificiels utilisés pour entreposer les résidus miniers.³

L'émission d'importantes quantités de gaz à effet de serre est aussi un problème environnemental que l'industrie s'affaire à régler. Il faut savoir que pour l'extraction des sables bitumineux beaucoup d'énergie est nécessaire. Il faut consommer du carburant pour permettre à la machinerie de retirer la végétation et la terre, puis pour transporter le minerai jusqu'au site de production. Par la suite, il faut consommer du gaz naturel pour permettre de chauffer l'eau aux températures permettant de récupérer le bitume. Il faut finalement consommer de l'énergie pour traiter les résidus miniers par divers procédés d'ingénierie. Toutes ces étapes laissent l'industrie des sables bitumineux avec une grande empreinte énergétique et provoquent d'importantes émissions de gaz à effet de serre.

Les impacts environnementaux sur l'eau sont eux aussi très importants. Il faut savoir qu'approximativement 12 barils d'eau sont utilisés pour la production de chaque baril de pétrole.¹ Bien que 75% de cette eau soit récupérée et réutilisée, il n'en demeure pas moins que de 3 à 5 barils d'eau par baril de pétrole demeurent prélevés dans l'environnement pour permettre l'exploitation des sables bitumineux. La majorité de l'eau qui est perdue par le processus d'extraction demeure dans les résidus miniers et est rejetée dans les lacs artificiels. Pour réduire la consommation d'eau nécessaire à la production, il faut absolument permettre la densification et la déshydratation des résidus miniers présents dans les lacs artificiels. De plus, une fois l'eau utilisée pour l'extraction du bitume, elle présente une teneur élevée en contaminants divers : hydrocarbures légers, acides organiques, acides inorganiques, métaux

lourds. Il est donc nécessaire de traiter cette eau avant de pouvoir penser à la retourner dans l'environnement.²

1.1.3 Traitement des résidus miniers

Les problématiques environnementales entourant le traitement des résidus miniers sont une préoccupation importante pour les exploitants. D'importants efforts en recherche et développement sont mis en oeuvre pour permettre de déshydrater et de densifier les résidus miniers. Cela permettrait de récupérer l'eau prise dans les résidus miniers, en plus de permettre de disposer des résidus miniers solidifiés pour régénérer les sites d'exploitation et par le fait même de réduire l'empreinte environnementale de l'exploitation des sables bitumineux. Plusieurs techniques sont déjà utilisées par l'industrie pour atteindre ces objectifs. Il est à noter que les différents exploitants ont différentes techniques dépendamment des sites d'exploitation, mais surtout dépendamment des technologies retenues ou développées par ces compagnies.

La première technique est celle pour obtenir des résidus miniers consolidés ou communément appelée *consolidated tailings* (ou CT). Cette technique nécessite l'utilisation de gypse comme additif et de sable pour augmenter la teneur en matière solide des résidus miniers. Par la suite, les résidus peuvent être laissés au soleil pour se solidifier. Bien que cette technique fonctionne, son efficacité à solidifier les résidus est dépendante des conditions environnementales, qui influencent le temps de séchage. Elle nécessite aussi un grand nombre de bassins pour permettre à une grande quantité de résidus miniers de sécher. De plus, une grande quantité de sable est nécessaire pour que la technique soit efficace, sable qui est souvent nécessaire ailleurs sur les sites d'exploitation, entre autre pour bâtir les bassins et lacs artificiels. Finalement, l'utilisation de gypse comme additif augmente la force ionique de l'eau qui est récupérée, ce qui limite la capacité de réutiliser cette eau pour l'extraction, sans traitement préalable.¹⁻²

Une autre technique qui est utilisée par certains exploitants est la déposition par couches minces (*thin-lift*). Cette technique consiste à déposer les résidus miniers préalablement traités avec des additifs ou des polymères en mince couche pour accélérer le séchage des résidus miniers. Cette technique, bien qu'efficace, nécessite de grandes surfaces

pour déposer les résidus miniers et nécessite aussi le développement d'expertise quant à l'épaisseur optimale des couches à déposer en fonction des produits utilisés pour traiter les résidus miniers (additifs ou polymères).¹⁻²

Une autre technique est celle de l'utilisation d'un mélangeur en combinaison avec l'utilisation de polymère pour densifier et déshydrater les résidus miniers. Cette technique connue sous le nom de *thickened tailings* (ou TT), ou de résidus miniers épaissis, consiste à injecter une solution polymère dans les résidus miniers en mélangeant le tout dans une énorme cuve (*thickener*). Cette technique permet non seulement de produire des résidus miniers densifiés et déshydratés, mais elle permet aussi de récupérer l'eau de la déshydratation qui se produit dans la cuve. Comparativement aux deux précédentes, où l'eau était perdue par évaporation, cette technique permet de récupérer l'eau et de la retourner dans le procédé d'extraction du bitume. Toutefois, les facteurs limitants de cette technique sont l'efficacité du polymère utilisé et la taille de la cuve.¹⁻²

La dernière principale technique utilisée par certains exploitants est la centrifugation. Cette technique nécessite l'utilisation d'immenses centrifugeuses et le mélange préalable de polymères aux résidus miniers. En soumettant les résidus miniers ainsi traités à une grande force de centrifugation, les matières solides sont séparées des liquides, permettant donc une densification et une déshydratation des résidus miniers. Toutefois, bien que cette technique soit efficace, elle est probablement la technique avec le plus de facteurs limitants. Elle est sensible à l'efficacité du traitement avec les polymères, en plus de nécessiter un grand investissement pour l'achat de l'équipement et son entretien. De plus, l'utilisation de cette technique vient avec une limitation de capacité de volume de traitement, se corrélant avec la taille des centrifugeuses ou leur nombre.¹

Bien que plusieurs techniques soient disponibles et utilisées par l'industrie, il reste beaucoup de place à l'amélioration et au développement de nouvelles techniques et produits de traitement. Un des facteurs qui dirige le choix des techniques envisageables pour densifier et déshydrater les résidus miniers est celui du coût par tonne. Il faut savoir qu'aucun revenu ne peut être tiré du traitement des résidus miniers. Il faut donc des techniques qui répondent aux besoins spécifiques des exploitants et à la nature complexe des résidus miniers provenant des sables bitumineux, tout en ayant le plus faible coût possible par tonne de résidus miniers.²

1.2 Phénomène de floculation

1.2.1 Mécanismes de floculation

Les matières solides en suspension dans un liquide forment une suspension ou dispersion colloïdale. La stabilité des suspensions colloïdales dépend de la nature et de la portée des interactions présentes entre les matières en suspension. En d'autres mots, les interactions présentes dans une suspension colloïdale vont être déterminées si la suspension est stable ou non. Les suspensions colloïdales peuvent aussi être d'autres compositions telles qu'une suspension de liquide dans un gaz, d'un liquide dans un liquide et autres combinaisons de phases, excepté d'un gaz dans un autre gaz.⁵ Dans le cadre de ce projet, les suspensions colloïdales de matières solides dans un milieu aqueux sont étudiées. L'utilisation des termes suspensions ou dispersions colloïdales se réfère donc aux mélanges solide/liquide. Pour comprendre les effets de l'ajout de polymère sur les suspensions colloïdales, il faut comprendre les interactions à l'origine de la formation des suspensions.

Pour qu'une suspension colloïdale soit stabilisée, il faut que les particules en suspension se repoussent. Ces répulsions peuvent être de différentes natures, tel que stérique ou électrostatique. En pratique, les colloïdes en milieu aqueux présentent presque toujours une charge à leur surface ce qui crée une répulsion électrostatique et une stabilisation entre les particules.⁶ Pour déstabiliser la suspension colloïdale, il faut donc diminuer l'importance des interactions stabilisantes, c'est-à-dire répulsives.

De plus, la taille des particules a une grande influence sur la stabilité de ces dernières en suspensions. Différentes valeurs de tailles limites de stabilité peuvent être trouvées dans la littérature dépendant de la nature des particules. Toutefois, il est plus répandu de voir une taille limite de stabilité de 1 μm .⁵ À partir de cette taille la gravité débute son influence sur les particules. De cette manière, la formation de regroupements de particules de taille supérieure à 1 μm , communément appelés agrégats, contribue à déstabiliser une suspension colloïdale.

L'ajout de polymères à une suspension colloïdale peut avoir différents effets. Cela peut permettre de stabiliser une suspension colloïdale en introduisant des interactions répulsives supplémentaires. Dans un tel cas, les polymères se lient aux particules colloïdales par des interactions attractives, mais les polymères ainsi liés aux particules vont générer des

interactions répulsives entre leurs chaînes, stabilisant ainsi la suspension. Toutefois, dans le cas d'une séparation solide/liquide, la stabilisation de la suspension colloïdale n'est nullement souhaitée et l'introduction de polymère a donc pour but de déstabiliser la suspension, par différentes interactions entre le polymère et les particules.

Les principales interactions responsables de la déstabilisation de suspensions colloïdales sont relatives à l'adsorption des polymères en solution sur la surface des particules en suspension. Plusieurs interactions attractives peuvent être responsables de l'adsorption des polymères.⁶⁻⁷ Tout d'abord, il y a les ponts hydrogène qui peuvent être formés entre la surface des particules et le polymère en solution. Bien que l'énergie de formation d'un pont hydrogène soit relativement faible,⁸ entre un monomère et la surface, l'interaction est décuplée par la formation d'un grand nombre de ponts hydrogène tout le long de la chaîne de polymère. Par la suite, les interactions hydrophobes peuvent aussi contribuer à l'adsorption des polymères à la surface des particules en suspension. Dans de tels cas, il s'agit de segments plus apolaires de la chaîne de polymère qui s'adsorbent sur des surfaces ou des domaines plus hydrophobes des particules en suspension. Les interactions électrostatiques peuvent aussi avoir une contribution dans l'adsorption et la déstabilisation des particules colloïdales. Il peut y avoir une attraction électrostatique entre la surface des particules et les chaînes de polymère de charges opposées. Les ions multivalents peuvent aussi avoir un effet chélatant en pontant deux charges de même signe, soit une charge à la surface d'une particule et une autre de même signe sur une fonction chimique du polymère. Bien qu'il ne s'agisse pas d'une attraction directe entre la surface de la particule et la chaîne de polymère, les deux sont tout de même liées par le pontage d'un ion multivalent.⁷

Bien que la déstabilisation des interactions répulsives dans une suspension colloïdale puisse générer une séparation des matières solides de la suspension, par un processus de sédimentation, cet objectif peut être relativement long. Afin d'augmenter la vitesse et l'efficacité de séparation des matières solides, les suspensions colloïdales sont mélangées à une solution de polymère pour effectuer de la floculation. Le phénomène de floculation est un processus par lequel une séparation solide/liquide est effectuée dans une suspension colloïdale grâce à l'ajout de macromolécules, le plus souvent des polymères. Les macromolécules

interagissent avec les particules colloïdales, par différents mécanismes, pour former des agrégats et ainsi sédimenter les matières solides qui étaient en suspension.

Le terme coagulation est parfois utilisé au même titre que la floculation. Toutefois, la communauté scientifique est divisée sur l'emploi de ces termes.⁹ La vision qui est préconisée dans le cadre du projet est de dissocier les deux termes. La coagulation est la formation d'agrégats par la neutralisation des répulsions électrostatiques à la surface des particules en suspension par l'ajout de sels inorganiques ou de particules colloïdales. La grande différence entre la coagulation et la floculation, est que la floculation utilise des macromolécules pour former les agrégats.⁹

Différents mécanismes sont associés au phénomène de floculation. Le premier est le pontage (figure 1.3). La conceptualisation de ce mécanisme est l'adsorption d'une chaîne de polymère sur de nombreuses particules ce qui lie ces particules en agrégats, par le biais de la chaîne de polymère. Les interactions mentionnées précédemment sont la source de l'adsorption des segments de polymère sur les particules. La longueur de la chaîne de polymère, et donc sa masse molaire, ont un impact sur ce mécanisme.^{6, 10} La capacité de lier plus ou moins de particules étant reliée à la quantité d'interactions possible. Le mécanisme de floculation par pontage est normalement associé aux polymères de haute masse molaire.

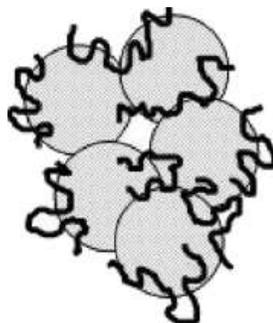


Figure 1.3 Schéma d'un agrégat formé par le mécanisme de floculation par pontage.⁷

Le second mécanisme associé à la floculation est celui de la neutralisation des charges. Ce mécanisme prend en compte la neutralisation des charges entre la surface des particules et celles des polymères chargés, communément appelés polyélectrolytes. Les polyélectrolytes s'adsorbent sur les surfaces de charge opposée des particules et génèrent un système globalement neutre, où les répulsions électrostatiques sont absentes ou minimales. Les

particules, devenant globalement neutres, forment des agrégats, via les interactions attractives de van der Waals. Les particules doivent entrer en collision et donc la suspension colloïdale est dépendante d'une agitation optimale pour que la floculation prenne place.^{7,9} Il est toutefois à noter qu'une adsorption plus importante de polyélectrolytes à la surface des particules colloïdales, n'engendrera pas de neutralisation de charge. Au contraire, cela va engendrer des interactions électrostatiques répulsives.

Le troisième mécanisme associé à la floculation est celui de la formation de «patch» (figure 1.4). Ce mécanisme est plutôt associé à l'utilisation de polyélectrolytes cationiques avec une densité de charge relativement élevée, car ceux-ci adoptent une conformation plate et dense lors de leur adsorption sur des surfaces («patch»).⁶⁻⁷ Une fois qu'une chaîne polymère est adsorbée à la surface d'une particule en suspension, par des interactions électrostatiques attractives, la chaîne demeure active et lie d'autres particules ayant des surfaces chargées de charge opposée à celle du polymère, de manière à former des agrégats et à floculer.

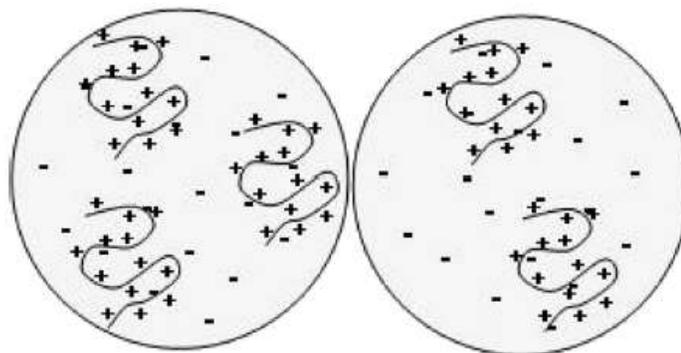


Figure 1.4 Schéma d'un agrégat formé par le mécanisme de floculation par «patch».⁷

Le dernier mécanisme de floculation est celui causé par la déplétion. Il s'agit d'un mécanisme qui est normalement négligé à cause sa faible contribution lors du processus de floculation global. Il s'agit de l'attraction des particules en suspension dû à une différence de pression osmotique. Lorsque la distance entre les particules est plus faible que la taille des chaînes de polymère en solution, les chaînes sont alors exclues de la zone inter particulaire et le solvant pur, qui demeure, génère une pression osmotique qui force les particules à former des agrégats. Pour que le mécanisme de floculation par déplétion contribue, il faut que la concentration en polymère soit relativement élevée pour générer une pression osmotique

suffisante et qu'il n'y ait pas d'adsorption des polymères à la surface de particules. Ces conditions sont rarement présentes et c'est pour cela que l'on ne considère normalement pas ce mécanisme dans le phénomène de floculation.⁶⁻⁷

1.2.2 Polymères utilisés comme flocculants

Les polymères hydrosolubles sont utilisés dans l'industrie depuis de nombreuses années et pour une multitude d'applications.^{7, 10} Leur solubilité dans les solutions aqueuses en fait des macromolécules de choix pour des applications commerciales et industrielles. Un domaine en particulier a su exploiter les propriétés de ces polymères : c'est celui de la séparation des matières solides et liquides.⁶ Dans le but d'améliorer ou tout simplement de générer une séparation des matières solides en suspension dans une solution aqueuse, les polymères hydrosolubles sont utilisés comme flocculants. Le traitement des eaux usées est une des applications les plus répandues du phénomène de floculation. Les municipalités, les papeteries et les industries minières utilisent le procédé de floculation afin de retirer les matières en suspension pour pouvoir réutiliser l'eau ou la retourner dans l'environnement. L'industrie des sables bitumineux est une des industries qui utilise les polymères pour la floculation, mais différents défis demeurent quant à l'optimisation du procédé et des polymères pour répondre à leurs besoins.⁷

La floculation est une méthode qui est déjà utilisée par l'industrie des sables bitumineux pour effectuer la séparation des matières solides dans les résidus miniers matures.^{11, 12} Différents travaux ont été effectués pour tenter de trouver les meilleurs polymères et conditions de floculation pour effectuer la séparation.^{11, 13} Toutefois il ne semble pas y avoir de compréhension fondamentale de l'effet des différents polymères. Une approche beaucoup plus industrielle teinte ces travaux, à savoir de régler la problématique, sans nécessairement connaître le mécanisme ou le fonctionnement de la solution au problème.

Les polymères utilisés sont presque tous à base d'acrylamide, sous forme d'un homopolymère ou d'un copolymère. L'acide acrylique est très souvent l'autre comonomère dans les copolymères, de manière à introduire des charges négatives dans le polymère, à pH basique. Certains polymères cationiques ont aussi été évalués, habituellement en combinaison avec un autre polymère, dans une séquence d'addition.^{10, 12} La figure 1.5 illustre les structures

chimiques de quelques polymères utilisés par l'industrie. Une motivation économique est aussi derrière le choix de ces polymères. Étant donné les applications industrielles et les grandes quantités de polymère qui seront nécessaires pour traiter les résidus miniers, les polymères doivent être très abordables. Les polymères à base d'acrylamide et d'acide acrylique sont des polymères à faible coût grâce à leur facilité de synthèse et à l'abondance des monomères sur le marché.

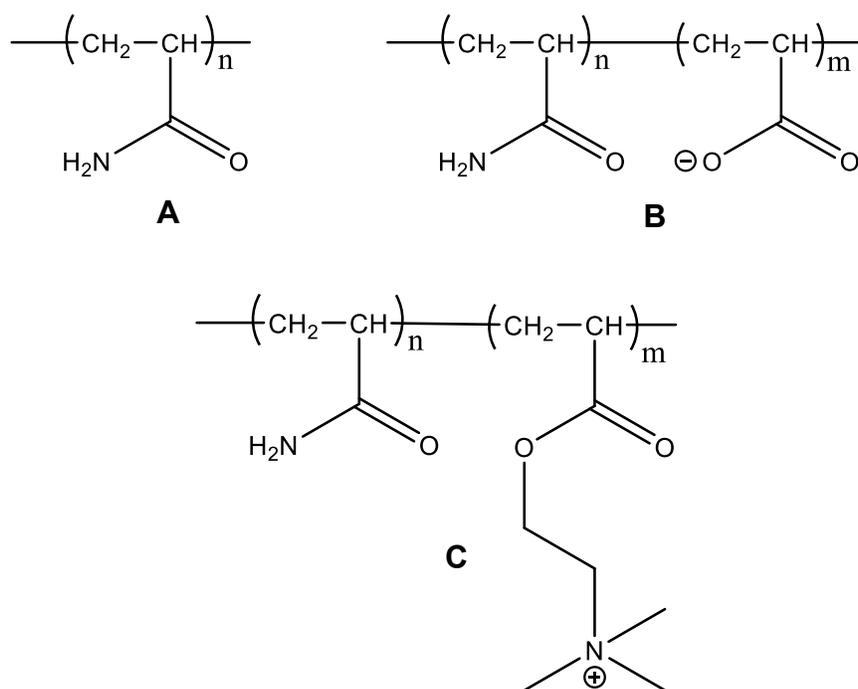


Figure 1.5 Structure chimique de quelques-uns des polymères utilisés par l'industrie des sables bitumineux dans le procédé de floculation. A) Polyacrylamide B) Copolymère anionique d'acrylamide C) Copolymère cationique d'acrylamide.

L'utilisation de différents polymères par l'industrie se veut une façon d'exploiter les différentes interactions entre les polymères et les argiles en suspension colloïdale. L'utilisation de polymère neutre à base d'acrylamide est basée sur le grand nombre de ponts hydrogène que le polyacrylamide peut former par ses fonctions amides.^{7, 10} L'échange de ponts hydrogène entre les chaînes de polyacrylamide et les surfaces des particules est donc le mécanisme qui explique l'utilisation de ce type de polymère. L'utilisation des copolymères anioniques d'acrylamide est quant à elle basée sur les interactions électrostatiques. Bien que les particules

portent elles-mêmes globalement une charge négative, les copolymères anioniques demeurent utilisés pour ces systèmes. L'hypothèse derrière l'utilisation des copolymères anioniques d'acrylamide est qu'il y aura répulsions électrostatiques entre les fonctions chimiques chargées sur la chaîne de polymère. Cela aura pour effet d'étendre la chaîne de polymère et d'augmenter le nombre de sites accessibles pour former des ponts hydrogènes avec les particules colloïdales. Finalement, l'utilisation de polymère cationique d'acrylamide est basée sur les attractions électrostatiques entre les fonctions cationiques des chaînes de polymères et les particules colloïdales globalement négatives. L'utilisation de polymère cationique se base aussi sur le phénomène de répulsion électrostatique à l'intérieur d'une même chaîne polymère, tel qu'avec les polymères anioniques, créant ainsi une extension de la chaîne et augmentant la disponibilité des sites pour effectuer des liaisons.^{7, 10, 12}

De précédents travaux ont été effectués dans le groupe de recherche du professeur Zhu afin de développer un polymère amphiphile permettant à la fois d'effectuer de la floculation, mais aussi la dispersion de particules colloïdales. La figure 1.6 illustre le fonctionnement des polymères ainsi développés en utilisant leurs propriétés de thermo sensibilité en solution. En dessous de la température de transition, le polymère en solution est une chaîne étendue et agit comme dispersant. Toutefois, lorsque l'on chauffe la solution de polymère au-dessus de sa température de transition, le polymère subi une séparation de phases de la solution et agit comme floculant.¹⁴

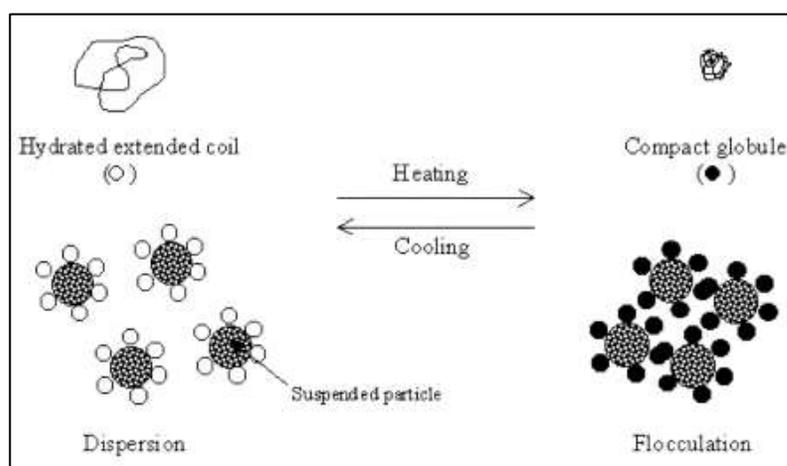


Figure 1.6 Schéma de polymères thermosensibles agissant comme dispersant ou floculant.¹⁴

Ayant de l'expérience dans le développement de flocculants et de dispersants pour les suspensions colloïdales, notre groupe a utilisé ce bagage afin de solutionner les problématiques de l'industrie dans le traitement des résidus miniers.

1.3 Projet de recherche

1.3.1 Stratégies

Bien que l'industrie des sables bitumineux semble maîtriser l'application du procédé de floculation par l'ajout de différents polymères, des problématiques relatives aux résidus miniers demeurent. De manière à pouvoir disposer des résidus miniers et à recycler l'eau présente dans les résidus, il faut être en mesure d'augmenter la densité de ces derniers. Il s'agit donc des processus de densification, mais aussi de déshydratation des résidus miniers qu'il faut améliorer. Présentement ces étapes de densification et de déshydratation sont effectuées par différents procédés mécaniques (section 1.1.3) suite à l'injection de polymère sur les résidus miniers pour les flocculer.

Beaucoup d'efforts ont été investis par les exploitants pour développer, adapter et améliorer les procédés mécaniques disponibles aux besoins particuliers de l'exploitation des sables bitumineux. Toutefois, peu de travaux ont été effectués sur le développement de nouveaux polymères pour tenter de répondre aux besoins de l'industrie. Dans la majorité des travaux publiés sur l'étude des polymères et leurs applications à l'industrie des sables bitumineux, les polymères utilisés sont des polymères disponibles commercialement et produits par les grandes compagnies productrices de polymères (BASF, Ciba, SNF, Nalco). Dans le but d'obtenir une meilleure compréhension de l'utilisation des polymères sur les résidus miniers, il fut décidé d'utiliser des polymères synthétisés dans nos laboratoires. De cette façon, il est possible de contrôler la nature des polymères et de pleinement les caractériser, afin de mieux comprendre les phénomènes observés.

Le contrôle de la nature chimique des polymères permet de voir l'effet de certains paramètres sur le traitement des résidus miniers. Certains paramètres ont été sélectionnés pour en connaître l'effet sur le traitement des résidus miniers. Ces paramètres sont : la masse molaire, la charge ionique et le caractère amphiphile des polymères.

1.3.2 Objectifs

Les besoins de l'industrie en termes de polymères sont divers à cause de la variété des procédés mécaniques utilisés. Deux propriétés ressortent quant aux besoins de l'industrie pour des polymères. La première est que les polymères doivent permettre d'effectuer de la floculation rapidement et avec une bonne efficacité de séparation des matières solides de celles liquides. La seconde est que les polymères doivent améliorer les propriétés de densification et de déshydratation des résidus miniers.

L'objectif du projet est d'améliorer la densification et la déshydratation des résidus miniers, tout en gardant une bonne efficacité de floculation et ce, en développant de nouveaux polymères. La stratégie pour y parvenir est d'utiliser des polymères amphiphiles comme agent de floculation, c'est-à-dire des polymères avec des domaines hydrophiles et d'autres hydrophobes. L'hypothèse derrière l'utilisation de ces polymères est que le caractère amphiphile permettrait la densification et la déshydratation des résidus miniers. Les domaines hydrophiles permettraient que les polymères soient solubles dans l'eau et qu'ils interagissent avec les particules en suspension, principalement hydrophiles, alors que les domaines hydrophobes auraient pour but de forcer l'expulsion de l'eau des sédiments floculés, de manière à augmenter la densité des résidus miniers et d'améliorer leur déshydratation, par des interactions hydrophobes. De plus, le polymère doit conserver de bonnes propriétés de floculation pour être en mesure de remplacer les polymères présentement utilisés pour la floculation des résidus miniers.

Afin d'étudier l'effet de la masse molaire sur les propriétés de floculation, une série de polyacrylamides fut synthétisée en variant les paramètres de synthèse pour générer des polymères de masses molaires différentes. Par la suite, afin d'étudier l'effet des charges ioniques sur les propriétés de floculation, différents polymères anioniques et cationiques ont été synthétisés ou modifiés à partir d'un homopolymère. Finalement, pour étudier l'effet des polymères sur la déshydratation et la densification des résidus miniers, différents copolymères amphiphiles à base d'acrylamide ont été synthétisés.

Dans les prochains chapitres, les détails expérimentaux sont présentés, suivi des résultats des différentes analyses et de discussions afin d'expliquer les comportements et

tendances tracées avec les résultats. La conclusion vient clore le contenu du mémoire et faire ressortir les points importants du travail effectué.

2 - Partie expérimentale

2.1 Matériel

La N-phénylacrylamide (PhAM, 99%), le chlorure de diallyldiméthylammonium (DADMAC, 4.0M), la triéthanolamine (TEOA, $\geq 99\%$), l'iodométhane (99%), le poly(4-vinyl pyridine) (P4VP, $M_w \sim 160\ 000$ g/mol), le Tris buffer saline (TBS, 0.05 M de Tris, 0.138 M de NaCl, 0.0027 M de KCl) et le kaolin ont été utilisés sans autre purification. Le N,N-diméthylacrylamide (DMA, 99%), le N,N-diéthylacrylamide (DEA, 99%), le N-éthylacrylamide (EA, 99%), l'acrylonitrile (AN, $\geq 99\%$) été distillés sous vide avant leur utilisation. Le persulfate de potassium ($\geq 99\%$), le persulfate d'ammonium ($\geq 98\%$) ont été recristallisés dans de l'eau distillée avant leur utilisation. L'azobisisobutyronitrile (AIBN, 98%) a été acheté chez recristallisé dans le méthanol avant utilisation. L'acrylamide (AM, 97%, Aldrich) a été recristallisé dans le chloroforme avant utilisation. Tous les produits mentionnés précédemment ont été acheté chez Aldrich. L'hydroxyde de sodium (NaOH, 98%), le diméthylsulfoxyde (DMSO), le N,N-diméthylformamide (DMF), le méthanol, le chloroforme, le diéthyle éther et l'acétone ont été achetés chez Fisher.

Toutes les synthèses décrites ne présentent qu'un exemple des séries de synthèses effectuées. Pour connaître les paramètres expérimentaux de chacune des synthèses, il faut se référer au tableau correspondant, à la suite de chaque description.

2.2 Synthèses des polymères et copolymères

2.2.1 Synthèse de poly(éthylacrylamide-co-styrène)

Le poly(éthylacrylamide-co-styrène) (P(EA-co-St)) utilisé est synthétisé par polymérisation radicalaire non-contrôlée (figure 2.1). Une solution d'éthylacrylamide (3.35 g, 33.8 mmol), de styrène (0.15 g, 1.4 mmol) et d'azobisisobutyronitrile (AIBN) (240 mg, 1.5 mmol) dans du méthanol (30 mL) est bullée avec un jet d'azote pendant 15 minutes et agitée sous atmosphère d'azote pendant 24 heures à 70 °C. Le gel formé est par la suite dilué avec de l'eau distillée (200 mL), puis précipité dans du diéthyle éther. Le polymère est récupéré et séché sous vide à température ambiante pendant 48 heures. Un solide blanc est récupéré.¹⁴

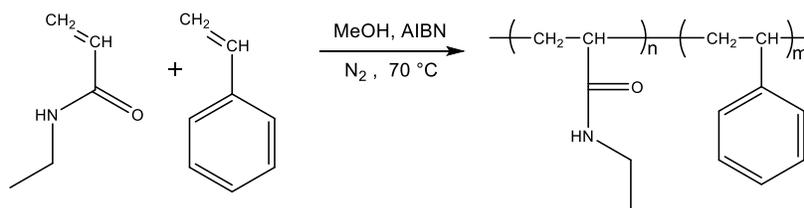


Figure 2.1 Schéma de la polymérisation de copolymères d'éthylacrylamide et de styrène.

2.2.2 Synthèse de poly(diméthylacrylamide-co-styrène)

Le poly(diméthylacrylamide-co-styrène) (P(DMA-co-St)) utilisé est synthétisé par polymérisation radicalaire non-contrôlée (figure 2.2). Une solution de diméthylacrylamide (4.48 g, 45.2 mmol), de styrène (0.20 g, 2.0 mmol) et d'azobisisobutyronitrile (AIBN) (240 mg, 1.5 mmol) dans du méthanol (30 mL) est bullée avec un jet d'azote pendant 15 minutes et agitée sous atmosphère d'azote pendant 24 heures à 70 °C. Le gel formé est par la suite dilué avec de l'eau distillée (200 mL), puis précipité dans du diéthyle éther. Le polymère est récupéré et séché sous vide à température ambiante pendant 48 heures. Un solide blanc est récupéré.¹⁴

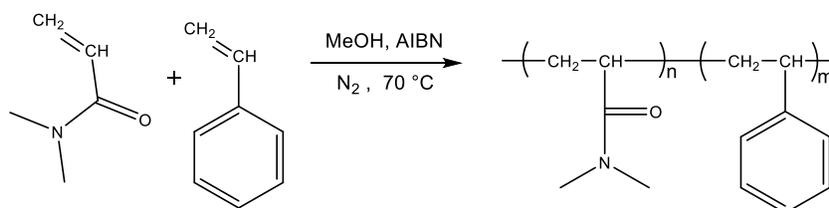


Figure 2.2 Schéma de la polymérisation de copolymères de diméthylacrylamide et de styrène.

2.2.3 Synthèse de poly(chlorure de (vinylbenzyl)triméthylammonium)

Le poly(chlorure de (vinylbenzyl)triméthylammonium) (P(VBTMAC)) utilisé est synthétisé par polymérisation radicalaire non-contrôlée (figure 2.3). Une solution de chlorure de (vinylbenzyl)triméthylammonium (10.0 g, 47.3 mmol) et de 4,4-azobis(acide de 4-cyanovalérique) (ACVA) (127 mg, 0.5 mmol) dans de l'eau distillée (35 mL) est bullée avec un jet d'azote pendant 15 minutes et agitée sous atmosphère d'azote pendant 6 heures à 70 °C.

Le gel formé est par la suite dilué avec de l'eau distillée (100 mL), puis précipité dans de l'acétone. Le polymère est récupéré et séché sous vide à température ambiante pendant 48 heures. Un solide blanc-jaune est récupéré.¹⁵

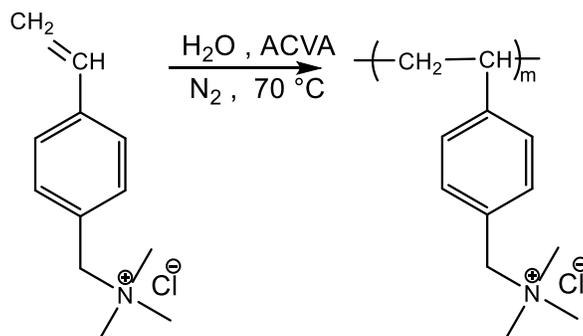


Figure 2.3 Schéma pour la polymérisation du chlorure de (vinylbenzyl)triméthylammonium.

2.2.4 Synthèse de poly(styrène sulphonate)

Le poly(styrène sulphonate) (P(SS)) utilisé est synthétisé par polymérisation radicalaire non-contrôlée (figure 2.4). Une solution de sel de sodium d'acide (4-styrène sulphonique) (4 g, 19.4 mmol) et de d'azobisisobutyronitrile (AIBN) (35 mg, 0.21 mmol) dans du DMSO (10 mL) est bullée avec un jet d'azote pendant 15 minutes et agitée sous atmosphère d'azote pendant 24 heures à 70 °C. Le gel formé est par la suite précipité dans le méthanol. Le polymère est récupéré et séché sous vide à température ambiante pendant 48 heures. Un solide blanc-jaune est récupéré.¹⁶

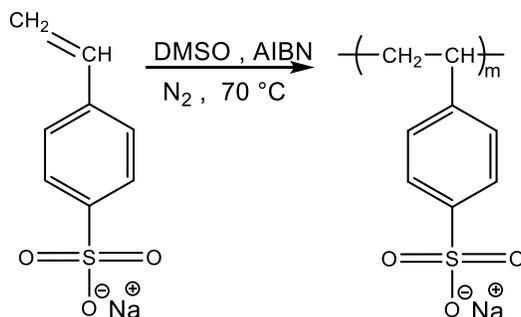


Figure 2.4 Schéma pour la polymérisation du styrène sulphonate.

2.2.5 Synthèse de polyacrylamide

Les polyacrylamide (PAM) utilisés sont synthétisés par polymérisation radicalaire non-contrôlée avec un couple d'amorceurs rédox (figure 2.5). Pour le PAM-5 présenté au tableau 2.1, une solution d'acrylamide (50.0 g, 0.7 mol), de persulfate d'ammonium (20.0 mg, 87.7 μmol) et de triéthanolamine (80.0 mg, 0.5 mmol) dans de l'eau distillée (500 mL) est bullée avec un jet d'azote pendant 15 minutes et agitée sous atmosphère d'azote pendant 24 heures. Le gel formé est par la suite dilué avec de l'eau distillée (200 mL), puis précipité dans du méthanol. Le polymère est récupéré et séché sous vide à température ambiante pendant 48 heures. Un solide blanc est récupéré. ¹⁷ RMN ¹H (400 MHz, D₂O, δ , ppm) : 2.41-2.14 (m, 1H, CH), 1.85-1.46 (m, 2H, CH₂)

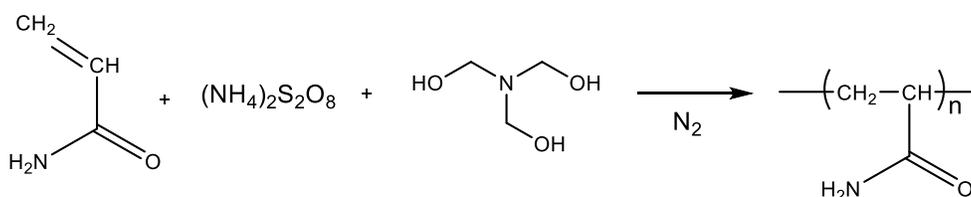


Figure 2.5 Schéma pour la polymérisation de l'acrylamide avec un couple d'amorceurs rédox.

Tableau 2.1 Conditions de synthèse de polyacrylamides et leurs masses molaires.

Copolymère	[M] (M)	[A] Persulfate d'ammonium (M)	[A] Triéthanolamine (M)	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	ID
PAM-1	1.41	2.6 x 10 ⁻²	1.6 x 10 ⁻¹	130 100	243 100	1.87
PAM-2	1.41	4.3 x 10 ⁻³	3.0 x 10 ⁻²	569 100	917 600	1.61
PAM-3	1.41	1.2 x 10 ⁻³	1.2 x 10 ⁻³	1 865 000	2 604 300	1.40
PAM-4	1.41	5.3 x 10 ⁻⁴	3.2 x 10 ⁻³	4 528 300	4 932 300	1.09
PAM-5	1.41	1.8 x 10 ⁻⁴	1.1 x 10 ⁻³	6 762 000	6 976 700	1.03
PAM-6	1.41	1.8 x 10 ⁻⁴	1.3 x 10 ⁻³	8 392 700	8 958 300	1.07

Note : Les masses molaires ont été déterminées par GPC-MALS (voir section 2.3).

2.2.6 Hydrolyse de polyacrylamide pour produire poly(acrylamide-co-acide acrylique)

Les poly(acrylamide-co-acide acrylique) (P(AM-co-AA)) utilisés sont synthétisés par hydrolyse du PAM-5 (figure 2.6). Pour le P(AM-co-AA-6%) présenté au tableau 2.2, une solution de poly(acrylamide) (2.7 g, 37.6 mmol) et d'hydroxyde de sodium (30.0 g, 0.8 mol) dans de l'eau distillée (1.5 L) est chauffée à 40 °C pendant 10 min. La solution de polymère est par la suite dialysée contre de l'eau distillée pour 1 semaine, dans des tubes de cellulose régénérée avec une limite de séparation entre 6000 et 8000 g/mol. La solution ainsi purifiée est par la suite lyophilisée, donnant un solide blanc.¹⁸

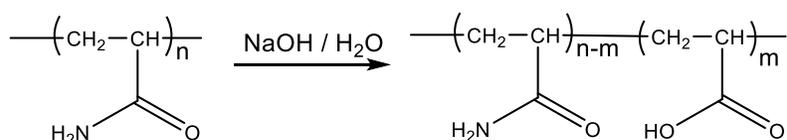


Figure 2.6 Schéma pour la synthèse du poly(acrylamide-co-acide acrylique) par l'hydrolyse du poly(acrylamide).

Tableau 2.2 Les poly(acrylamide-co-acide acrylique) obtenus par l'hydrolyse partielle du PAM.¹⁸

Hydrolyse attendue (% mol)	Concentration PAM (M)	Température (°C)	Temps (min)	Hydrolyse (% mol)
10	0.025	40	20	6
20	0.025	40	60	14
30	0.025	40	110	52
40	0.025	40	200	41
50	0.050	70	37	66

Note : concentration utilisée de NaOH est de 0.5 M. Le pourcentage d'hydrolyse a été déterminé par analyses élémentaires (voir section 2.3).

2.2.7 Modification cationique du poly(4-vinyl pyridine)

Les poly(4-vinyl pyridine-co-1-méthyle-4-vinyl pyridinium) (Poly(4VP-co-1M-4VP)) utilisés sont synthétisés par méthylation du poly(4-vinyl pyridine) (figure 2.7). Pour le poly(4VP-co-1M-4VP-20%) présenté au tableau 2.3, à une solution de poly(4-vinyl pyridine) (3.0 g, 28.5 mmol, 1 éq.) dans du DMF sec (60 mL) est ajouté de l'iodométhane (0.8 g, 6.0 mmol, 2.05 éq). La solution est agitée pendant 4 heures. La solution de polymère est par la suite dialysée contre de l'eau distillée pendant 1 semaine, dans des tubes de cellulose régénérée avec une limite de séparation entre 6000 et 8000 g/mol. La solution ainsi purifiée est par la suite lyophilisée, donnant un solide jaune. RMN ^1H (400 MHz, D_2O , δ , ppm) : 8.79-8.52 (m, 1.21H, CH), 8.46-8.01 (m, 2.01H, CH), 7.91-7.39 (m, 1.12H, CH), 7.34-6.60 (m, 2H, CH), 4.61-4.12 (m, 1.59H, CH_3), 2.69-1.33 (m, 4.38H, CH_2 et CH).

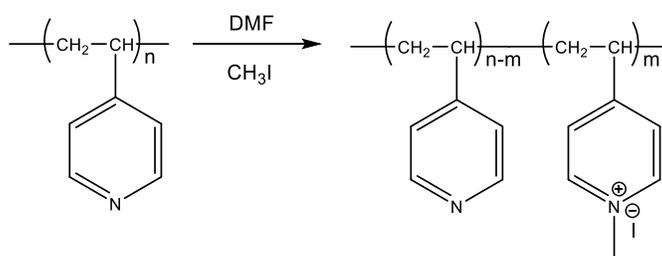


Figure 2.7 Schéma de la modification cationique du poly(4-vinyl pyridine).

Tableau 2.3 Concentrations de réactifs pour la modification cationique du poly(4-vinyl pyridine) avec différents pourcentages molaires d'amine quaternaire.

Modification attendue (% mol)	Concentration CH ₃ I (M)	Modification (% mol)
10	0.05	non soluble dans H ₂ O/D ₂ O
20	0.10	21
30	0.15	27
40	0.20	37
50	0.25	67
70	0.35	90

Notes : Concentration de P4VP utilisée est de 0.48 M, Modification (% mol) déterminée par RMN en comparant le pic à 7.34 ppm avec celui à 4.61 ppm. Le P4VP avec une modification attendue de 10% mol n'est pas soluble dans l'eau et dans le deutérium à pH neutre, tout comme le P4VP non modifié. Il n'a donc pas été possible de le caractériser en RMN dans le D₂O et de l'utiliser pour les tests subséquents en solution aqueuse neutre.

2.2.8 Synthèse du poly(acrylamide-co- chlorure de diallyldiméthylammonium)

Les poly(acrylamide-co-chlorure de diallyldiméthylammonium) (P(AM-co-DADMAC)) utilisés sont synthétisés par polymérisation radicalaire non-contrôlée (figure 2.8).¹⁹ Pour le P(AM-co-DADMAC-6%) présenté au tableau 2.4, une solution d'acrylamide (7.90 g, 0.111 mol), de chlorure de diallyldiméthylammonium (9.75 mL [0.4M], 39 mmol) et de persulfate de potassium (8.7 mg, 32.2 µmol) dans de l'eau distillée (140 mL) est bullée avec un jet d'azote pendant 15 minutes et agitée sous atmosphère d'azote pendant 24 heures, à 50 °C. Le gel formé est par la suite dilué avec de l'eau distillée (50 mL), puis précipité dans de l'acétone. Le polymère est récupéré et séché sous vide à température ambiante pendant 48 heures. Un solide blanc est récupéré.²⁰ La différence de réactivité des monomères oblige à utiliser des ratios de monomères en réaction différent des ratios désirés dans les copolymères. RMN ¹H (400 MHz, D₂O, δ, ppm) 3.91 (m, 4H, NCH₂), 3.32-3.15 (m, 6H, CH₃), 2.72-2.62 (m, 2H, CH_{cycle}), 2.40- 2.24 (m, 1H, CH), 1.83-1.63 (m, 6H, CH₂).

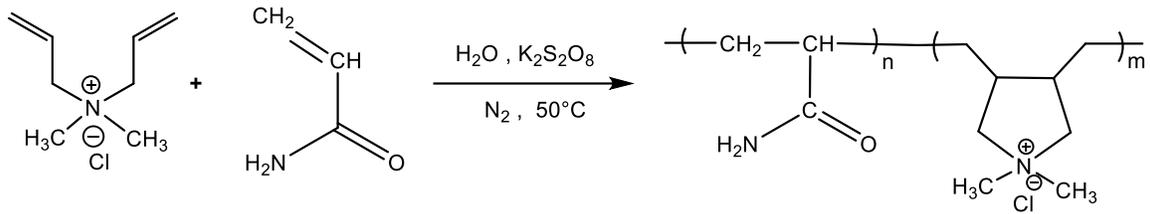


Figure 2.8 Schéma de la polymérisation de copolymères d'acrylamide et de DADMAC.

Tableau 2.4 Conditions de synthèses des copolymères d'acrylamide et de DADMAC avec différents pourcentages molaires de DADMAC.²⁰

Copolymère	[DADMAC] monomère (% mol)	[DACMAC] copolymère prévue (% mol)	[DACMAC] copolymère mesurée (% mol)
P(AM-co-DADMAC-6%)	26	5	6
P(AM-co-DADMAC-16%)	50	10	16
P(AM-co-DADMAC-28%)	60	20	28
P(AM-co-DADMAC-56%)	85	30	56
P(AM-co-DADMAC-62%)	97	50	62

Note : La concentration totale de monomère utilisée est de 1.0 M et celle d'amorceur est de 2.1×10^{-4} M. Les concentrations en DADMAC (% mol) dans les copolymères ont été déterminées par RMN.

Tableau 2.5 Conditions expérimentales des copolymères d'acrylamide et de DADMAC avec différentes concentrations d'amorceur.

Copolymère	[A] (mol/L)	[DADMAC] copolymère mesurée (% mol)
P(AM-co-DADMAC) - A	2.1×10^{-2}	12
P(AM-co-DADMAC) - B	2.1×10^{-4}	6
P(AM-co-DADMAC) - C	2.1×10^{-5}	5

Note : La concentration totale de monomère utilisée est de 1.0 M, avec 26 % mol de DADMAC. Le ratio molaire de DADMAC prévu dans les copolymères est de 5 % mol. Les concentrations en DADMAC (% mol) dans les copolymères ont été déterminées par RMN.

2.2.9 Synthèse de poly(acrylamide -co-diméthylacrylamide)

Les poly(acrylamide-co-diméthylacrylamide) (P(AM-co-DMA)) utilisés sont synthétisés par polymérisation radicalaire non-contrôlée²¹ (figure 2.9). Pour le P(AM-co-DMA-15%) présenté au tableau 2.6, une solution d'acrylamide (24.0 g, 0.34 mol), de diméthylacrylamide (3.7 g, 37.3 mmol) et de persulfate de potassium (0.1 g, 0.37 mmol) dans de l'eau distillée (1.5 L) est bullée avec un jet d'azote pendant 15 minutes et agitée sous atmosphère d'azote pendant 24 heures à 50 °C. Le gel formé est par la suite dilué avec de l'eau distillée (500 mL), puis précipité dans du méthanol. Le polymère est récupéré et séché sous vide à température ambiante pendant 48 heures. Un solide blanc est récupéré. ²² RMN ¹H (400 MHz, D₂O, δ, ppm) : 3.11-2.91 (m, 1.23H, CH₃), 2.82-2.07 (m, 2.43H, CH₂), 1.84-1.47 (m, 4H, CH).

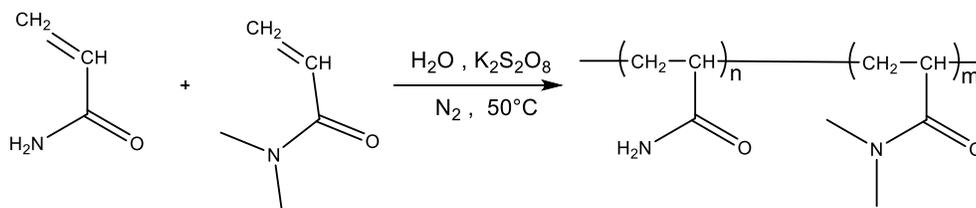


Figure 2.9 Schéma de la polymérisation de copolymères d'acrylamide et de diméthylacrylamide.

Tableau 2.6 Paramètres expérimentaux des copolymères d'acrylamide et de diméthylacrylamide avec différents pourcentages molaires de diméthylacrylamide.

Copolymère	[DMA] monomère (% mol)	[DMA] copolymère mesurée (% mol)
P(AM-co-DMA-15%)	10	15
P(AM-co-DMA-21%)	20	21
P(AM-co-DMA-39%)	40	39

Note : La concentration de monomère utilisée est de 0.25 M et celle d'amorceur est de 2.5×10^{-4} M. Les concentrations en DMA (% mol) dans les copolymères ont été déterminées par RMN.

2.2.10 Synthèse de poly(acrylamide-co-diéthylacrylamide)

Les poly(acrylamide-co-diéthylacrylamide) (P(AM-co-DEA)) utilisés sont synthétisés par polymérisation radicalaire non-contrôlée (figure 2.10). Pour le P(AM-co-DEA-11%) présenté au tableau 2.7, une solution d'acrylamide (12.8 g, 0.18 mol), de diéthylacrylamide (2.6 g, 20.4 mmol) et de persulfate de potassium (54.1 mg, 0.37 mmol) dans de l'eau distillée (800 mL) est bullée avec un jet d'azote pendant 15 minutes et agitée sous atmosphère d'azote pendant 24 heures à 50 °C. Le gel formé est par la suite dilué avec de l'eau distillée (200 mL), puis précipité dans du méthanol. Le polymère est récupéré et séché sous vide à température ambiante pendant 48 heures. Un solide blanc est récupéré. RMN ^1H (400 MHz, D_2O , δ , ppm) :

3.50-3.20 (m, 0.87H, $\underline{\text{CH}}_2$), 2.75-2.10 (m, 2.01H, $\underline{\text{CH}}$), 1.88-1.45 (m, 4H, $\underline{\text{CH}}_2$), 1.23-1.01 (m, 1.35H, $\underline{\text{CH}}_3$)

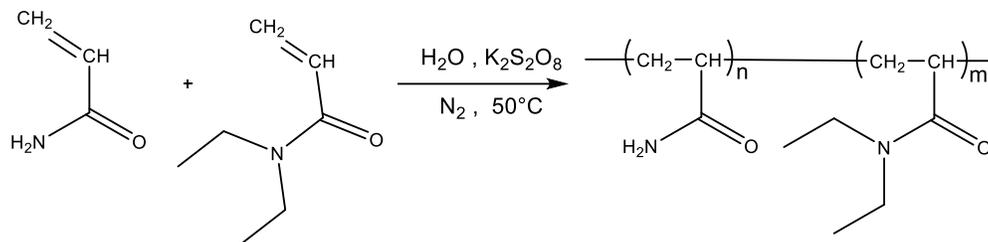


Figure 2.10 Schéma de la polymérisation de copolymères d'acrylamide et de diéthylacrylamide.

Tableau 2.7 Concentrations des réactifs pour la synthèse des copolymères d'acrylamide et de diéthylacrylamide avec différents pourcentages molaires de diéthylacrylamide.

Copolymère	[DEA] monomère (% mol)	[DEA] copolymère mesurée (% mol)
P(AM-co-DEA-11%)	10	11
P(AM-co-DEA-21%)	20	21
P(AM-co-DEA-43%)	40	43

Note : La concentration de monomère utilisée est de 0.25 M et celle d'amorceur est de 2.5×10^{-4} M. Les concentrations en DEA (% mol) dans les copolymères ont été déterminées par RMN.

2.2.11 Synthèse de poly(acrylamide-co-éthylacrylamide)

Les poly(acrylamide-co-éthylacrylamide) (P(AM-co-EA)) utilisés sont synthétisés par polymérisation radicalaire non-contrôlée (figure 2.11). Pour le P(AM-co-EA-11%) présenté au tableau 2.8, une solution d'acrylamide (6.4 g, 90.0 mmol), de diéthylacrylamide (1.0 g, 10.0 mmol) et de persulfate de potassium (27.1 mg, 0.1 mmol) dans de l'eau distillée (400 mL) est bullée avec un jet d'azote pendant 15 minutes et agitée sous atmosphère d'azote pendant 24

heures à 50 °C. Le gel formé est par la suite dilué avec de l'eau distillée (100 mL), puis précipité dans du méthanol. Le polymère est récupéré et séché sous vide à température ambiante pendant 48 heures. Un solide blanc est récupéré. RMN ¹H (400 MHz, D₂O, δ, ppm) : 3.27-3.11 (m, 0.41H, CH₂), 2.40-2.05 (m, 2.03H, CH), 1.83-1.46 (m, 4H, CH₂), 1.15-1.07 (m, 0.64H, CH₃)

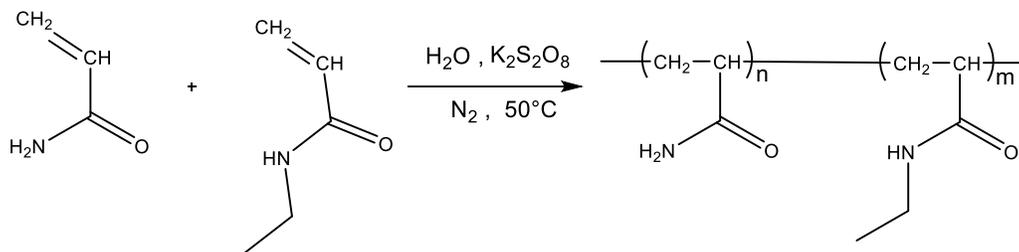


Figure 2.11 Schéma de la polymérisation de copolymères d'acrylamide et d'éthylacrylamide.

Tableau 2.8 Conditions expérimentales des copolymères d'acrylamide et d'éthylacrylamide avec différents pourcentages molaires d'éthylacrylamide.

Copolymère	[EA] monomère (% mol)	[EA] copolymère mesurée (% mol)
P(AM-co-EA-11%)	10	11
P(AM-co-EA-22%)	20	22
P(AM-co-EA-40%)	40	40

Note : La concentration de monomère utilisée est de 0.25 M et celle d'amorceur est de 2.5 x 10⁻⁴ M. Les concentrations en EA (% mol) dans les copolymères ont été déterminées par RMN.

2.2.12 Synthèse de poly(acrylamide-co-acrylonitrile)

Les poly(acrylamide-co-acrylonitrile) (P(AM-co-AN)) utilisés sont synthétisés par polymérisation radicalaire non-contrôlée (figure 2.12). Pour le P(AM-co-AN-8%) présenté au tableau 2.9, une solution d'acrylamide (3.3 g, 46.4 mmol), d'acrylonitrile (0.7 g, 13.2 mmol)

et d'azobisisobutyronitrile (AIBN) (0.8 mg, 4.9 μmol) dans du DMSO (15 mL) est bullée avec un jet d'azote pendant 15 minutes et agitée sous atmosphère d'azote pendant 18 heures à 70 °C. Le gel formé est par la suite dilué avec de l'eau distillée (100 mL) et la solution formée est dialysée contre de l'eau distillée pendant 1 semaine, dans des tubes de cellulose régénérée avec une limite de séparation entre 6000 et 8000 g/mol. La solution ainsi purifiée est par la suite lyophilisée, donnant un solide blanc.²³

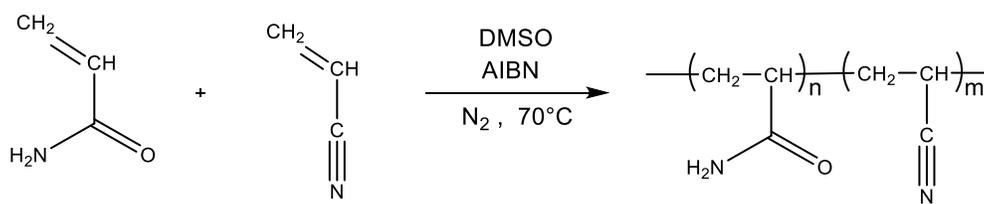


Figure 2.12 Schéma de la polymérisation de copolymères d'acrylamide et d'acrylonitrile.

Tableau 2.9 Concentrations de réactifs pour la synthèse des copolymères d'acrylamide et d'acrylonitrile avec différents pourcentages molaires d'acrylonitrile.

Copolymère	[AN] monomère (% mol)	[AN] copolymère mesurée (% mol)
P(AM-co-AN-8%)	22	8
P(AM-co-AN-16%)	32	16
P(AM-co-AN-27%)	30	27
P(AM-co-AN-33%)	40	33

Note : La concentration de monomère utilisée est de 4.25 M et celle d'amorceur est de 2.5×10^{-4} M. Les concentrations en DMA (% mol) dans les copolymères ont été déterminées par analyses élémentaires.

2.2.13 Synthèse de poly(acrylamide-co-phénylacrylamide)

Les poly(acrylamide-co-phénylacrylamide) (P(AM-co-PhAM)) utilisés sont synthétisés par polymérisation radicalaire non-contrôlée (figure 2.13). Pour le P(AM-co-PhAM-7%) présenté au tableau 2.10, une solution d'acrylamide (5.1 g, 71.8 mmol), de phénylacrylamide (0.55 g, 3.7 mmol) et d'azobisisobutyronitrile (AIBN) (21.0 mg, 77.7 μ mol) dans un mélange de DMSO (150 mL) et d'eau (150 mL) est bullée avec un jet d'azote pendant 15 minutes et agitée sous atmosphère d'azote pendant 24 heures à 70 °C. La solution de polymère est par la suite précipitée dans du méthanol. Le polymère est récupéré et séché sous vide à température ambiante pendant 48 heures. Un solide blanc est récupéré. RMN ^1H (400 MHz, D_2O , δ , ppm) : 7.50-7.23 (m, 0.70H, $\underline{\text{CH}}$), 2.42-2.08 (m, 2H, $\underline{\text{CH}_2}$), 1.85-1.43 (m, 3.62H, $\underline{\text{CH}}$).

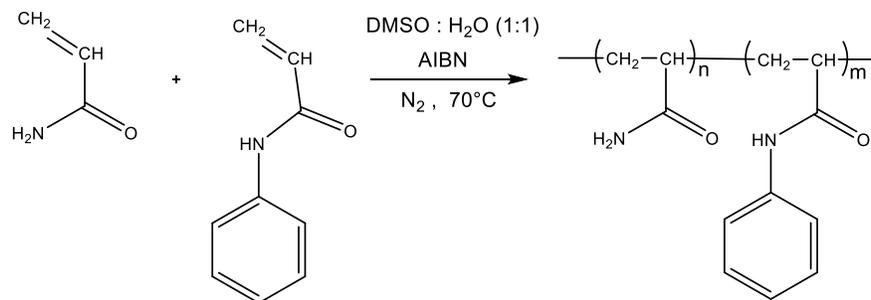


Figure 2.13 Schéma de la polymérisation de copolymères d'acrylamide et de N-phénylacrylamide.

Tableau 2.10 Paramètres expérimentaux des copolymères d'acrylamide et de phénylacrylamide avec différents pourcentages molaires de phénylacrylamide.

Polymère	[PhAM] monomère (% mol)	[PhAM] copolymère mesurée (% mol)
P(AM-co-PhAM-7%)	5	7
P(AM-co-PhAM-10%)	8	10
P(AM-co-PhAM-12%)	10	12

Note : La concentration de monomère utilisée est de 0.25 M et celle d'amorceur est de 2.5×10^{-4} M. Les concentrations en PhAM (% mol) dans les copolymères ont été déterminées par RMN.

2.3 Caractérisation des polymères

Résonance magnétique nucléaire (RMN) : Les spectres RMN ^1H ont été mesurés sur un spectromètre Bruker AV-400 opérant à 400 MHz. Les échantillons ont été dissous dans de l'eau deutérée (D_2O) tel qu'indiqué dans le texte. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm.

Chromatographie d'exclusion stérique (GPC) : Les analyses de GPC ont été effectuées sur un système comportant un module de pompes de Waters 600E, un module d'auto-injecteur de Waters 717plus, un ensemble de deux colonnes (PSS Suprema, taille de pore de 1×10^3 Å, et PSS Suprema, taille de pore de 3×10^4 Å), un détecteur par diffusion de la lumière à angles multiples Dawn EOS, muni d'un laser ($\lambda = 633$ nm), et un réfractomètre Optilab rEX (tous deux de Wyatt). Le débit d'éluant (H_2O , 0.1 M NaNO_3) était de 1.0 mL/min et la température des colonnes était de 35 °C. Un éluant différent fut utilisé pour les copolymères cationiques (H_2O , 0,1M triéthylamine et 1 %(p/p) d'acide acétique). Toutes les analyses sont effectuées en triplicata et la moyenne des mesures est prise comme valeur. Les séquences d'injection sont corrigées par l'injection d'un standard de pullulan ($M_n = 23.6$ kDa, Seiko Co.). Les valeurs d'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) (tableau 2.11) des polymères ont été déterminées expérimentalement par une injection manuelle dans une boucle de 1 mL (Rheodyne 7126), de 8 échantillons. Afin de bâtir la d'une courbe d'étalonnage. Pour ce qui est des valeurs

d'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) calculées, on les obtient en utilisant une équation (équation 1) qui met en relation les valeurs de dn/dc des homopolymères (a et b) en proportion des ratios massiques (W) des différents monomères dans le copolymère (ab).²⁴

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{ab} = \left(W * \left(\frac{dn}{dc}\right)_a\right) + \left(W * \left(\frac{dn}{dc}\right)_b\right)$$

Équation 1

Tableau 2.11 Valeurs d'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) pour différents polymères.

Copolymère	dn/dc expérimentaux (mL/g)	dn/dc théoriques (mL/g)	dn/dc calculées (mL/g)
P(AM)		0.1560 ²⁵	
P(DMA)	0.1790 ± 0.0045		
P(DMA-co-AM) - 10%			0.1605
P(DMA-co-AM) - 20%			0.1622
P(DMA-co-AM) - 40%			0.1668
P(EA)			0.2050
P(EA-co-AM) - 10%			0.1632
P(EA-co-AM) - 20%	0.1699 ± 0.0033		
P(EA-co-AM) - 40%			0.1807
P(DEA)	0.1769 ± 0.0032		
P(DEA-co-AM) - 10%			0.1598
P(DEA-co-AM) - 20%			0.1627
P(DEA-co-AM) - 40%	0.1683 ± 0.0010		
P(PhAM)			0.2307
P(PhAM-co-AM) - 5%	0.1661 ± 0.0009		
P(PhAM-co-AM) - 8%			0.1698
P(PhAM-co-AM) - 10%			0.1725
P(DADMAC)		0.176 ²⁶	
P(DADMAC-co-AM) - 5			0.1578
P(DADMAC-co-AM) - 10			0.1620
P(DADMAC-co-AM) - 20			0.1654
P(DADMAC-co-AM) - 30			0.1709
P(DADMAC-co-AM) - 50			0.1718
P(DADMAC-co-AM) - A			0.1607
P(DADMAC-co-AM) - B			0.1589
P(DADMAC-co-AM) - C			0.1581

Les analyses GPC pour les copolymères d'acrylamide et d'acrylonitrile ont été effectuées sur un système Agilent 1260 Infinity, comprenant un module de pompes, un module d'auto-injecteur et un ensemble de deux colonnes (Agilent Polargel, taille de pore de 1×10^3 Å, et Agilent Polargel, taille de pore de 1×10^5 Å). Le système était couplé à un Multidétecteur Varian 390-LC comprenant un viscosimètre, un détecteur à indice de réfraction et un détecteur par diffusion de la lumière à angles multiples, muni d'un laser ($\lambda = 633$ nm). Le débit d'éluant (DMF : Eau (1 :1), 0.05 M LiBr) était de 1.0 mL/min et la température de colonnes était de 50°C. Les mesures ont été faites en utilisant seulement le détecteur à indice de réfraction avec une calibration en 8 points avec des standards de PEG/PEO.

Analyses élémentaires : Les analyses élémentaires ont été effectuées sur un appareil de chromatographie (EA 1108, Fisons Instrument) pour déterminer les distributions élémentaires massiques de quatre éléments : C, N, H, S. Une correction est appliquée aux résultats lors de détection de la présence de soufre, correspondant à une contamination de l'échantillon par un solvant (i.e. DMSO). Une courbe de calibration est élaborée à l'aide de mélanges de composés (homopolymères de PAA et PAM) précisément pesés pour déterminer la composition élémentaire d'échantillons inconnus.

Analyses de taille de particules : Les analyses de taille de particules, pour les particules de plus de 1 µm, ont été effectuées sur un analyseur de diffusion de la lumière (LA-950 Horiba). Les analyses sur le kaolin ($n = 1.560$) ont été effectuées en dispersant l'échantillon dans de l'eau distillée ($n = 1.33$) et dans une cellule de circulation continue. Les analyses de taille de particules, pour les particules de moins de 1 µm, ont été effectuées sur un instrument de diffusion de la lumière (Zetasizer Nano ZS de Malvern) à 25 °C. Le même instrument a été utilisé pour mesurer la taille des polymères en solution (diamètre hydrodynamique).

Analyses de la charge des particules : Les analyses pour mesurer la charge des particules et donc leur potentiel zeta sont effectuées sur la population de particules de plus faibles tailles présentes dans le kaolin utilisé (~130 nm). Ces particules sont séparées en recueillant le surnageant après avoir formé une suspension de kaolin avec de l'eau déionisée (Milli-Q) et la concentration de NaCl désirée. Une fois la suspension créée, elle est laissée au repos pour 1 minute et le surnageant est récupéré pour être analysé. Les analyses sont par la suite effectuées

sur un instrument de diffusion de la lumière (Zetasizer Nano ZS de Malvern), à 25 °C, avec une cellule spécialement conçue pour les mesures de potentiel zeta.

2.4 Efficacité de floculation

Pour caractériser l'efficacité de floculation, on mesure la rapidité avec laquelle une suspension sédimente. Pour ce faire, un mélange est formé entre des échantillons de minéral et une solution aqueuse, pour obtenir 500 g de mélange. Par exemple, pour une suspension totale désirée de 8 %(p/p) de kaolin, on pèse 40 g de kaolin, puis on ajoute de la solution aqueuse jusqu'à obtenir la masse désirée, en considérant le poids du volume de la solution polymère à ajouter après. Le mélange est, par la suite, dispersé sous une agitation mécanique à une vitesse de 500 tours par minutes (rpm) pour une durée de 5 minutes, de manière à créer une suspension.²⁷ Par la suite, cette dernière est transférée dans un cylindre gradué (± 4 mL à 20 °C) et la solution de polymère est ajoutée sur le dessus. Les cylindres gradués utilisés dans cette étude avait une valeur de 23.0 cm pour 400.0 mL. La suspension et la solution de polymère sont alors mélangées manuellement avec un plongeur (agitateur) formé d'une tige avec une rondelle métallique fixée à son extrémité. Une séquence d'agitation verticale de 5 allers-retours est alors effectuée. Un minuteur est démarré immédiatement suivant la fin de l'agitation verticale. La hauteur de séparation entre les sédiments et le surnageant est le point de mesure sélectionné pour suivre la floculation en fonction du temps. La diminution du volume des sédiments dans le cylindre est mesurée durant 30 minutes. Les volumes de sédiments sont par la suite transformés en distances parcourues dans le cylindre, de manière à produire une mesure de distance en fonction du temps, soit m/h dans ce cas-ci.²⁸ Afin de déterminer le taux initial de sédimentation (TIS) à l'aide de l'équation 2, la différence entre la moyenne des volumes à temps zéro ($V_{t=0}$) et la moyenne des volumes après 1.5 minutes ($V_{t=1.5}$) sont utilisées. La durée de 1.5 minutes a été sélectionnée après plusieurs analyses, comme étant la gamme de temps où la décroissance de volume est la plus importante et linéaire. Le facteur de 0.6 m/h présent dans l'équation 2 est utilisé afin de convertir les unités des résultats pour obtenir des m/h. Le TIS est le paramètre utilisé afin de caractériser l'efficacité de floculation des polymères entre eux. Il s'agit d'une valeur facilitant leur comparaison, à contrario de comparer les courbes de floculation, qui montrent l'évolution de

la hauteur de sédiment dans un cylindre gradué en fonction du temps. Pour qu'un polymère ait une bonne efficacité de floculation, il doit avoir une floculation initiale rapide. Le TIS permet d'évaluer cette caractéristique en exprimant le comportement de floculation dans la première 1.5 minutes de la déstabilisation de la suspension colloïdale. Deux types d'échantillons sont utilisés pour étudier l'efficacité de floculation : le kaolin (Sigma-Aldrich) et les résidus miniers (MFT – Suncor). Le kaolin est dispersé soit dans de l'eau distillée ou dans une solution tampon de pH = 8.0 de Tris (0.05 M de Tris, 0.138 M de NaCl, 0.0027 M de KCl). Les résidus miniers sont quant à eux dispersés dans une solution qui reproduit la nature chimique de l'eau sur les sites d'exploitation (Tableau 2.12),²⁷ communément appelée eau synthétique d'extraction. Le pH de cette solution est ajusté par l'ajout d'éthylamine pour atteindre un pH = 8.7. Il est important de noter que les concentrations de polymère dans les analyses sont données en ppm, soit en mg de polymère par kg de mélange.

$$\text{TIS (m/h)} = \left(\frac{\left((V_{t=0} - V_{t=1.5}) * \left(\frac{23.0 \text{ cm}}{400.0 \text{ mL}} \right) \right)}{1.5 \text{ min}} \right) * 0.6 \text{ m/h}$$

Équation 2

Tableau 2.12 Liste des sels présents et leur concentration dans l'eau synthétique d'extraction.²⁷

Sel	Concentration (g/mol)
NaHCO ₃	8.3 x 10 ⁻³
CaCl ₂	2.6 x 10 ⁻³
MgSO ₄	1.3 x 10 ⁻⁴
KCl	8.2 x 10 ⁻⁵
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.3 x 10 ⁻³
NH ₄ Cl	9.1 x 10 ⁻³

2.5 Déshydratation de résidus miniers

Pour caractériser l'efficacité de déshydratation des résidus miniers par l'ajout d'une solution de polymère, on mesure la quantité d'eau rejetée par le mélange suite à une filtration gravitationnelle.²⁹ Pour ce faire, on prépare 200 g de résidus miniers dans un bécher que l'on agite à 500 rpm pour 1 minute, avec un agitateur mécanique de type hydrofoil à quatre palmes. Il faut utiliser une combinaison de taille entre le bécher et l'agitateur en respectant un ratio de diamètre de 0.6 (taille agitateur / taille bécher), pour fin de comparaison des résultats.²⁹ Par la suite, on injecte la solution de polymère à l'aide d'une seringue à l'extrémité des palmes de l'agitateur, en maintenant l'agitation mécanique à 500 rpm. L'agitation est maintenue jusqu'à ce que le couple mécanique indiqué sur l'agitateur se stabilise. Une durée de 10 à 15 secondes est normalement requise pour cela. L'agitation est alors arrêtée et le mélange de résidus miniers et de polymère est transféré sur un filtre métallique de 150 µm avec un réservoir pour récupérer l'eau de filtration et un couvercle pour minimiser l'évaporation. Le mélange est laissé à filtrer par gravité pour 24 heures. Le volume d'eau récupéré (V_{af}) après ce délai est mesuré à l'aide d'un cylindre gradué. Cette mesure est ensuite utilisée dans l'équation de déshydratation nette (équation 3), pour connaître le pourcentage de déshydratation des résidus miniers sous l'effet de l'ajout d'une solution de polymère.²⁹ Le volume ajouté par la solution de polymère (V_{sp}) est connu lors de l'injection et le volume d'eau présent dans les résidus miniers (V_{rmm}) est connu grâce aux analyses de résidus miniers matures³⁰ et correspond à 60.5% en poids des résidus miniers matures. La concentration en polymère est calculée sur la concentration en matières solides des résidus miniers, soit en ppm massique (mg de polymère / kg de matières solides).

$$\text{Déshydratation nette (\%)} = 100 \times \left(\frac{V_{af} - V_{sp}}{V_{rmm}} \right)$$

Équation 3

Mesure de viscosité : Pour caractériser la viscosité, un viscosimètre rotationnel de type cylindrique (VL 4100/N 6178, Cambridge Applied System) a été utilisé avec deux flotteurs de mesure, soit un pour des mesures de viscosité entre 0.5 et 10 cP et l'autre pour des mesures de viscosité entre 10 et 200 cP. La température de la cellule de mesure du viscosimètre était contrôlée par un système thermostaté à l'eau (F12, Julabo) et les mesures ont été effectuées à 25 °C.

Détermination de la thermosensibilité en solution : Pour caractériser les températures de transitions en solution aqueuse, des mesures de transmittance optique ont été effectuées avec un spectrophotomètre UV-Vis (Cary 5000, Agilent) couplé à un contrôleur de température (Cary, Agilent). Les mesures ont été effectuées à 500 nm avec un taux de chauffe et de refroidissement de 2 °C/min. Les échantillons ont été préparés dans une solution de TBS avec une concentration de polymère de 5 mg/mL. La température de transition est déterminée comme étant le point médian de la diminution abrupte de transmittance de la courbe de transmittance en fonction de la température.

Caractérisation des résidus miniers : Les résidus miniers nous ont été envoyés par l'*Institute for Oil Sands Innovation (IOSI)*, à *University of Alberta (UoA)*, mais ils proviennent des réservoirs de stockage de Suncor. Les analyses pour caractériser ces échantillons ont gracieusement été effectuées par nos collaborateurs à *University of Alberta - IOSI* et son personnel. Les protocoles d'analyses nous ont toutefois été transmis. Tout d'abord, une extraction Dean-Stark au toluène est effectuée sur 102.5 g de résidus miniers pour une durée de 48 heures. Suite à cette extraction, 68 mL d'eau sont directement récupérés et 2.2 g de bitume sont récupérés en retirant le toluène avec un évaporateur rotatif. Les matières solides récupérées après l'extraction sont séchées dans un four sous vide à 70 °C pour 8 heures, pour retirer toute trace de solvant et 29.0 g sont récupérés. Un échantillon de ces matières solides est dispersé dans de l'eau distillée et analysé pour déterminer la taille des particules, avec une Mastersizer 3000 (Malvern). Les matières solides extraites sont par la suite analysées qualitativement et quantitativement par diffraction des rayons-X pour en connaître la minéralogie et la concentration des minéraux.²⁹⁻³⁰

2.6 Caractérisation des systèmes de suspensions colloïdales

2.6.1 Échantillons miniers des sables bitumineux

Dans l'objectif d'étudier et de comprendre le processus de floculation et l'effet des différents polymères sur ce phénomène, il a fallu développer un système modèle d'échantillons. L'utilisation des résidus miniers comme échantillons est souhaitée dans le cadre du projet, mais différentes caractéristiques en limitent l'usage exclusif comme échantillons.

Tout d'abord, les échantillons miniers présentent une grande complexité de par leur composition physique et chimique. Les analyses effectuées par les collaborateurs de IOSI, à UoA, sur les échantillons miniers que nous avons utilisés, démontrent cette grande complexité. Les résidus miniers présentent un spectre très large dans la taille des particules qui les composent, tel que démontré par les analyses de diffusion de la lumière (figure 2.14). Les tailles varient entre quelques centaines de nanomètres à une centaine de microns. La figure 2.15 nous présente de manière statistique la population de taille des particules présentes dans les résidus miniers. On peut donc y observer que 10% de la population ($D_x(10)$) a une taille inférieure ou égale à 1.33 micromètres, que 50% de la population ($D_x(50)$) a une taille inférieure ou égale à 7.44 μm et que 90% de la population ($D_x(90)$) a une taille inférieure ou égale à 35.1 μm . Cela vient confirmer la caractérisation générale énoncée précédemment, quant à la description de la taille des particules présentes dans les résidus miniers, soit une majorité de fines particules de moins de 1 μm . Pour être considérées comme des fines particules dans le cadre de ce projet, les particules doivent avoir une taille inférieure à 44 μm . Pour nos échantillons miniers, plus de 90% de la population de particules ont des tailles de moins de 44 μm .³⁰ Il est donc tout à fait à propos de considérer ces échantillons comme une dispersion de fines particules.

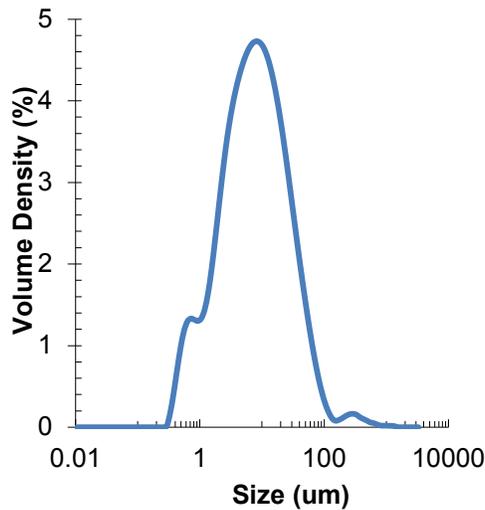


Figure 2.14 Caractérisation de la taille des particules de la matière solide extraite des résidus miniers par diffusion de la lumière (Université de l'Alberta – IOSI)³⁰

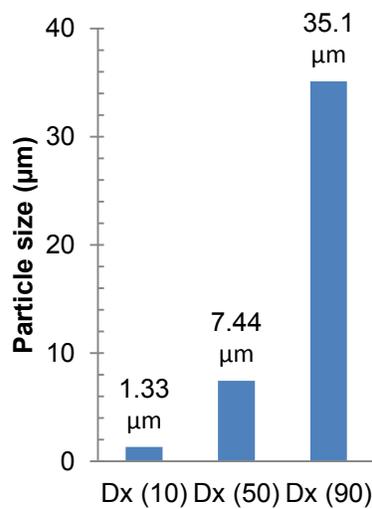


Figure 2.15 Représentation statistique des analyses de taille des particules de la matière solide extraite des résidus miniers (Université de l'Alberta – IOSI)³⁰.

Par la suite, de plus amples analyses ont été effectuées pour déterminer la nature minéralogique des particules présentes dans les échantillons miniers. La figure 2.16 montre un patron de diffraction des rayons-X, sur les matières solides extraites des résidus miniers, et une assignation des quelques pics caractéristiques de certains composés. Le tableau 2.13 présente les résultats d'analyses quantitatives de diffraction des rayons-X, où l'on peut voir que la majorité de la composition solide des résidus miniers est constituée d'argiles, soit dans ce cas-

ci de la kaolinite et de l'illite. La balance de la composition solide est formée par d'autres minéraux, soit principalement du quartz et un peu de siderite et de feldspath de potassium.

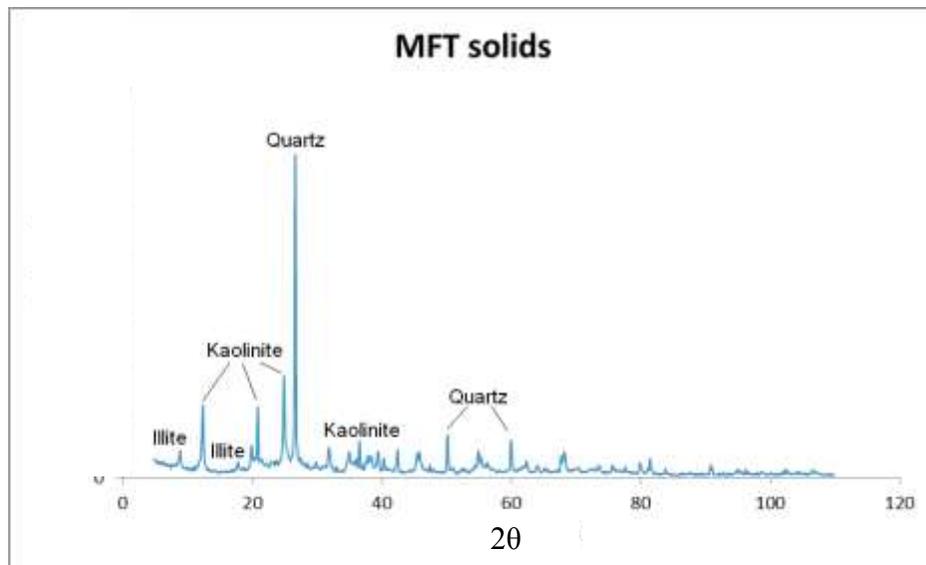


Figure 2.16 Patron de diffraction des rayons-X (DRX) (Université de l'Alberta – IOSI)³⁰

Tableau 2.13 Résultats d'analyses quantitatives par diffraction des rayons-X (DRX) des matières solides extraites des résidus miniers.³⁰

Minéral	% (DRX)
Kaolinite	35.6
Illite	32.1
Quartz	26.6
Siderite	3.2
K-Feldspath	2.6

(Université de l'Alberta – IOSI)

En plus de leur complexité physique et minéralogique, les résidus miniers présentent aussi une complexité chimique. Le tableau 2.14 présente les résultats d'analyse de composition des résidus miniers que nous avons utilisés. On peut y voir que bien qu'étant des résidus, il demeure une quantité non négligeable de minerai, c'est-à-dire de bitume. Les résidus miniers sont principalement composés d'eau, mais cette eau présente aussi sa propre complexité au niveau chimique. L'analyse de l'eau présente dans les résidus miniers utilisés n'a pas été effectuée, toutefois, une charte de composition typique de l'eau de résidus miniers a été fournie par un collaborateur industriel, soit la compagnie Total. Cette charte est présentée au tableau 2.15 et l'on peut voir qu'une multitude d'ions sont présents, rendant la chimie de l'eau assez complexe.

Tableau 2.14 Résultats d'analyse de composition des résidus miniers utilisés.³⁰

Composition	% (p/p)
Eau	60.5
Matières solides	36.5
Bitume	3.0

(Université de l'Alberta – IOSI)

Tableau 2.15 Charte de composition typique de l'eau usée d'extraction des sables bitumineux.²⁷

Analyte	Concentration (ppm)
Bicarbonate	709
Calcium	29
Carbonate	36
Chlorure	585
Magnésium	16
Potassium	6
Sodium	700
Sulfate	190
Somme des ions	2270
Alcalinité totale	641
Dureté totale	138
pH	8.6

Les résidus miniers utilisés présentent donc une grande complexité. Toutefois, une autre caractéristique des résidus miniers rend nécessaire l'utilisation d'un système modèle : c'est la variabilité dans le minerai et donc dans les résidus produits. D'un site de production à l'autre et même sur un même site de production, la composition du minerai varie beaucoup de par la nature géologique de la formation du gisement. Les résidus miniers ainsi produits présentent eux aussi une grande variabilité. Il est donc primordial de bien les caractériser, tel qu'effectué par l'équipe de IOSI et de minimiser les variations d'un échantillon à l'autre. Pour ce faire, tous les échantillons miniers qui ont été utilisés dans ce projet proviennent du même prélèvement d'échantillons sur un seul site de production.

2.6.2 Système modèle

Le système modèle a été élaboré pour faciliter la compréhension. Le système se base sur les analyses de composition des résidus miniers et est composé de kaolin, un minéral de la famille de la kaolinite. Le kaolin utilisé comme système modèle fut analysé pour connaître la population de taille des particules qui le composent. Cette analyse montre deux populations de tailles distinctes : une première avec un maximum à 130 nm et une seconde avec un maximum à 2.98 μm (figure 2.17). Alors toutes les particules sont de taille inférieure à 44 μm , telles que le spécifient les caractéristiques générales des résidus miniers. Le kaolin présente donc une similarité minéralogique et une similarité dans les tailles de particules par rapport aux résidus miniers, ce qui en fait un bon choix pour un système modèle.

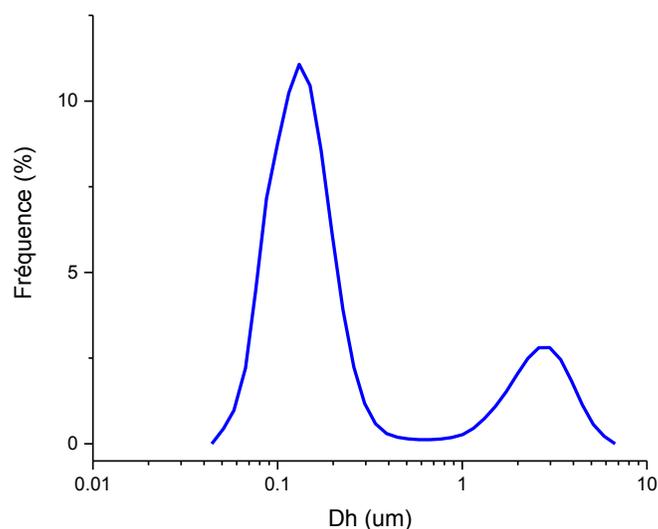


Figure 2.17 Caractérisation de la taille des particules de kaolin utilisé.

La figure 2.18 présente l'analyse du potentiel zeta d'une suspension de kaolin de la plus petite population de particules de kaolin utilisée (~130 nm). Le kaolin est légèrement chargé négativement sans présence de sel ajouté et la charge négative augmente subitement par l'ajout de 10 mM de NaCl. L'ajout de plus de NaCl à la suspension fait diminuer la charge négative de la suspension. Cette caractérisation permet de savoir que lors de l'utilisation de le kaolin dans l'eau distillé, les particules sont légèrement chargées négativement. Alors que

lorsque l'on utilise le kaolin dans un tampon ou dans une solution de NaCl, la charge négative des particules est augmentée.

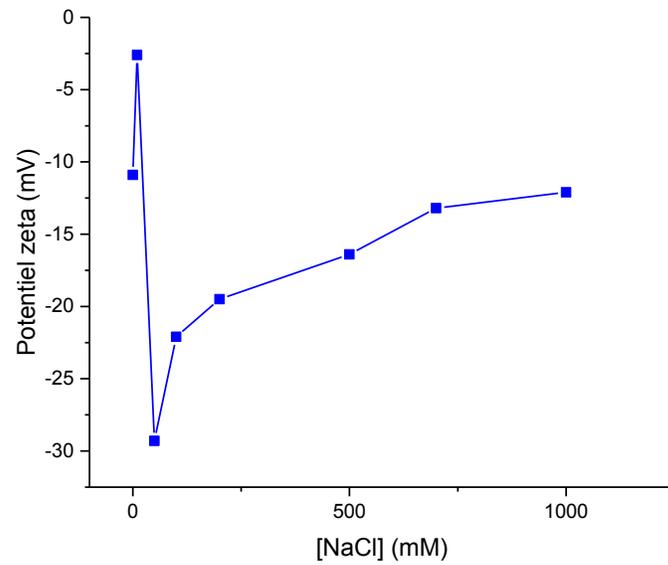


Figure 2.18 Caractérisation du potentiel zeta de suspensions de kaolin dans différentes concentrations de NaCl.

3 - Optimisation des polymères pour la floculation

3.1 Étude de l'effet de la masse molaire

3.1.1 Essais préliminaires

Plusieurs types de polymères et de copolymères furent synthétisés et testés pour connaître leur efficacité de floculation. Le travail précédemment effectué dans notre groupe¹⁴ a été repris dans le début de ce projet. Pour ce faire, des polymères semblables ont été synthétisés et mis à l'essai pour leur observer leur propriété de floculation. D'autres polymères se voulaient un travail exploratoire sur différentes structures chimiques. Quelques-uns de ces polymères sont présentés à la figure 3.1 et leurs courbes de floculation sont présentées à la figure 3.2. Pour qu'il s'agisse de floculation, il faut que les courbes soient sous la courbe de sédimentation du kaolin, sans polymère ajouté. En observant une amélioration de la sédimentation par l'ajout de polymère, on peut conclure à la déstabilisation de la suspension colloïdale qui peut causer le phénomène de floculation. Toutefois, aucun des polymères initialement synthétisés ne s'est avéré efficace pour floculer une suspension de kaolin. Le poly(éthylacrylamide-co-styrène) et le poly(diméthylacrylamide-co-styrène) se sont avérés être des dispersants en stabilisant la suspension colloïdale de kaolin et diminuant l'efficacité de sédimentation. Le même phénomène s'est produit avec l'ajout du poly(styrène sulphonate) à la suspension, mais dans une proportion beaucoup plus importante. La suspension a été complètement stabilisée et aucune sédimentation ne s'est produite. Le seul polymère qui a présenté une légère amélioration de sédimentation fut le poly(chlorure de (vinylbenzyl)triméthylammonium). Toutefois, la sédimentation est améliorée en début d'analyse par rapport à la suspension de kaolin seule, mais le volume final de sédiment demeure plus élevé avec l'ajout du polymère que sans le polymère.

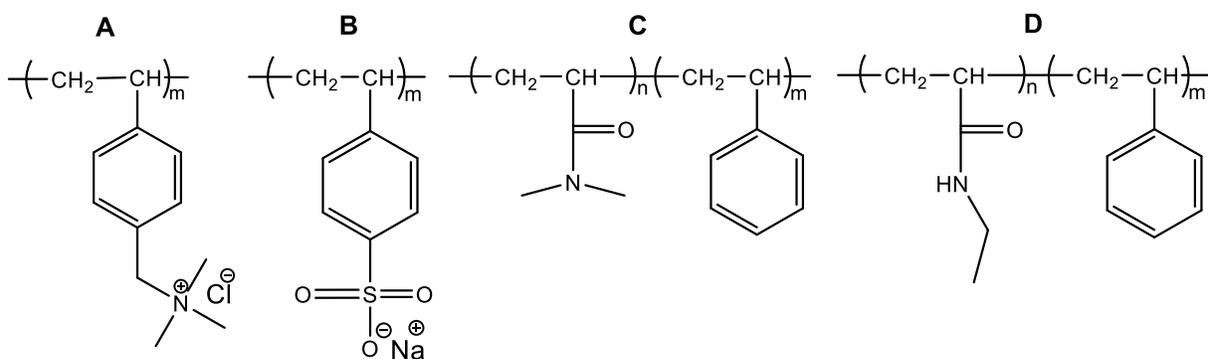


Figure 3.1 Structures chimiques des polymères utilisés pour initier le projet. A : Poly(chlorure de (vinylbenzyl)triméthylammonium) (P(VBTMAC)), B : Poly(styrène sulphonate) (P(SS)), C : Poly(diméthylacrylamide-co-styrène) (P(DMA-co-St)), D : Poly(éthylacrylamide-co-styrène) (P(EA-co-St)).

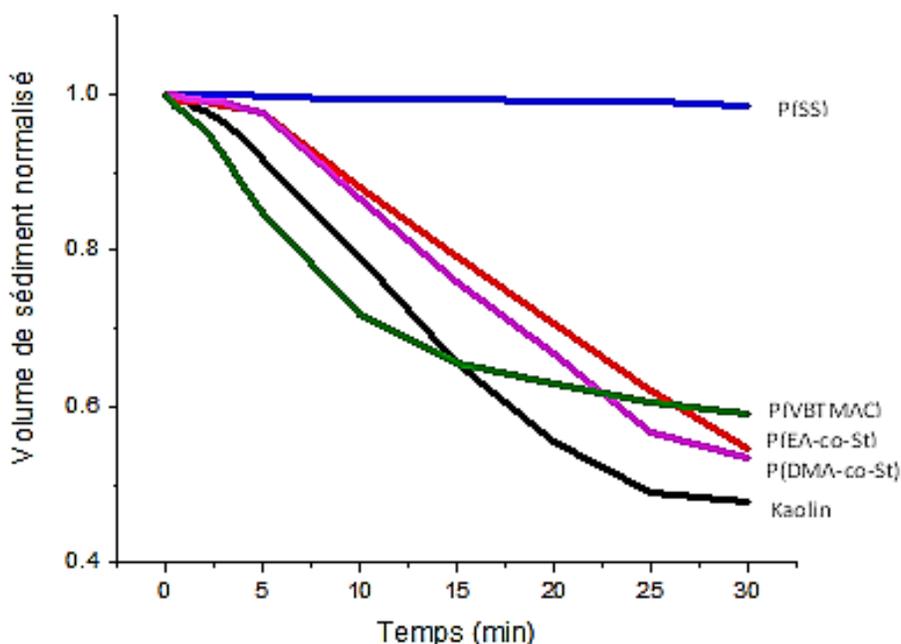


Figure 3.2 Courbes de floculation de divers polymères, sur une suspension 8 % (p/p) de kaolin dans de l'eau distillée. Bleu : P(SS), Rouge : P(EA-co-St), Rose : P(DMA-co-St), Noir : Kaolin, Vert : P(VBTMAC).

Ces essais préliminaires ont toutefois soulevé des interrogations à savoir : quels sont les paramètres importants, chez un polymère, pour générer de la floculation et pour améliorer ce phénomène s'il est déjà présent? Il faut comprendre ces caractéristiques essentielles afin

d'adopter une approche systématique dans le choix des polymères et dans l'étude de leur propriété de floculation. Deux caractéristiques des polymères ont été sélectionnées pour étudier leur influence sur la floculation, soit : la masse molaire et la charge. L'influence de ces caractéristiques a déjà été étudiée et commentée dans la littérature,^{11, 13, 28, 31} mais ces études se sont révélées peu concordantes et peu concluantes dans une perspective de compréhension fondamentale.

3.1.2 Variation de la masse molaire

La littérature est riche de l'utilisation du polyacrylamide comme floculant^{11, 32} et cette famille de polymères est aussi abondamment utilisée aux mêmes fins par l'industrie. Le faible coût de production est très probablement responsable de la popularité du polyacrylamide. Donc, dans le but d'évaluer l'effet de la masse molaire des polymères sur leur propriété de floculation, une série de polyacrylamides de masses molaires variées a été synthétisée par polymérisation radicalaire (figure 3.3). Pour augmenter la masse molaire des polymères, la concentration d'amorceur radicalaire a progressivement été diminuée jusqu'à obtenir une gamme de masses molaires suffisante pour avoir un portrait précis de l'influence de cette dernière sur le phénomène de floculation. Pour quantifier l'efficacité de floculation, une valeur, appelée le taux initial de sédimentation (TIS), est extraite des courbes de floculation. Cette valeur correspond au taux de sédimentation de la suspension colloïdale dans la première minute et demie de l'analyse de floculation. La figure 3.4 présente les résultats d'efficacité de floculation d'une série de polyacrylamide de différentes masses molaires nominales, soit de 130 100 à 8 392 700 g/mol, et ce pour trois concentrations de polymère, soit 50, 100 et 200 ppm. La figure 3.4 montre aussi le TIS de la suspension de kaolin sans ajout de polymère. On peut voir que tous les polymères analysés présentent une augmentation de l'efficacité de floculation par rapport à la suspension de kaolin seule. Toutefois, le plus important est qu'une augmentation progressive de l'efficacité de floculation est corrélable avec l'augmentation de la masse molaire des polymères. On voit toutefois que l'efficacité de floculation semble plafonner à partir d'une masse molaire d'environ 6 à 7 millions g/mol. Cela nous amène à penser que l'efficacité optimale de floculation pour une suspension de kaolin est atteinte

lorsque cette dernière est traitée avec une solution de polyacrylamide avec une masse molaire supérieure à 6 000 000 g/mol.

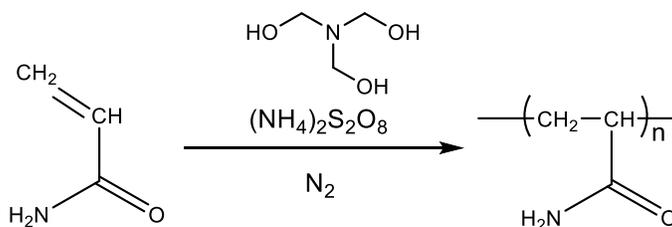


Figure 3.3 Polymérisation de l’acrylamide avec un couple d’amorceurs rédox.

La corrélation entre l’augmentation de la masse molaire et l’augmentation de l’efficacité de floculation est connue dans la littérature.^{9-11, 33} Selon nos observations, il s’agit toutefois de la première détermination d’une valeur quantitative de masse molaire pour avoir une efficacité maximale de floculation, avec un système kaolin et polyacrylamide. Il est important de tenir compte de la nature de la dispersion colloïdale et de la méthode de mélange de la dispersion avec la solution de polymère, qui ont tous deux un impact sur l’efficacité de floculation.

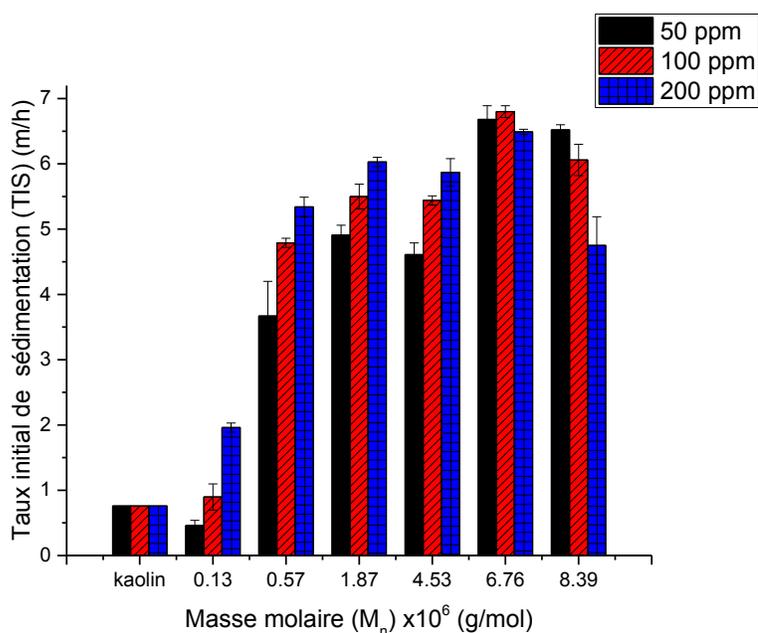


Figure 3.4 Analyses d’efficacité de floculation pour une série de PAM de différentes masses molaires, sur une suspension 8 % (p/p) de kaolin dans de l’eau distillée.

La concentration de polymère est aussi un paramètre ayant un effet sur la floculation.^{11, 28} Il est déjà possible d’avoir un aperçu de ce phénomène en observant les analyses présentées à la figure 3.4. On voit que pour un même polymère, il y a une variation dans le TIS, lorsque la concentration est changée. De manière à connaître la concentration optimale de polymère à utiliser, une étude plus élargie sur les concentrations de polymère a été effectuée en utilisant le polyacrylamide de 6.76×10^6 g/mol de masse molaire nominale. Ce polymère a été sélectionné car les précédents résultats montrent que ce polymère a une masse molaire suffisante pour atteindre l’efficacité de floculation maximale. Des concentrations de 5 à 200 ppm ont été testées (figure 3.5) et la concentration pour obtenir l’efficacité de floculation maximale est de 50 ppm.

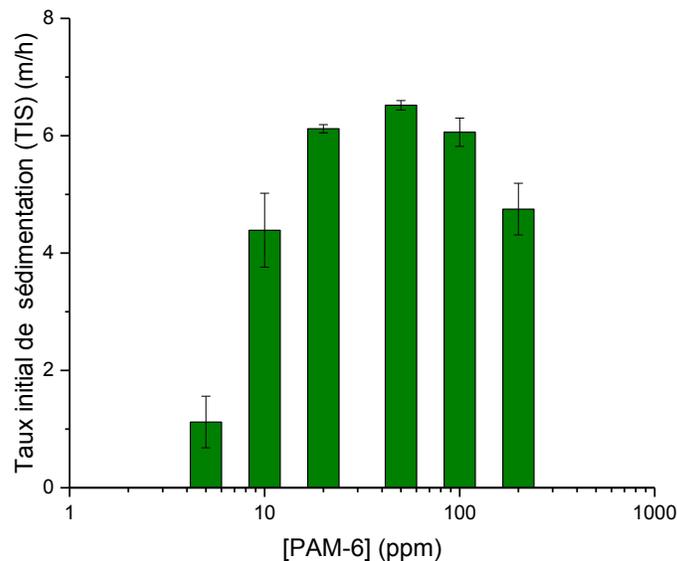


Figure 3.5 Analyses d’efficacité de floculation pour une série de concentrations de PAM-6, sur une suspension 8 % (p/p) de kaolin dans de l’eau distillée.

Les résidus miniers présentent une composition assez complexe. Malgré cette complexité, il est important de vérifier l’efficacité de la floculation avec les polymères étudiés. Pour ce faire, les polyacrylamides présentés à la figure 3.4 ont été testés avec les résidus miniers.

Toutefois, les résidus miniers sont trop concentrés en matières solides pour pouvoir observer la floculation. Dans un souci de reproduire les conditions environnementales du site d'exploitation, le plus fidèlement possible, de l'eau synthétique d'extraction (tableau 2.12) a été utilisée pour disperser les résidus miniers. Les concentrations de résidus miniers, qui sont dispersés dans l'eau synthétique d'extraction, sont données en % (p/p) sur la quantité de matière solide présente dans les résidus miniers. De cette façon, on caractérise la suspension de résidus miniers formée par sa composition en matière solide et non par sa composition en résidus miniers. Ces paramètres sont disponibles grâce aux analyses effectuées à l'Université de l'Alberta, par les collaborateurs à IOSI (tableau 2.14). La figure 3.6 présente les analyses d'efficacité de floculation de la série de polyacrylamides sur la dilution de résidus miniers. On peut voir que la variation de TIS, et donc de l'efficacité de floculation, est beaucoup plus importante en fonction de la masse molaire, que sur une suspension de kaolin. Les valeurs de TIS maximales sont plus élevées avec les résidus miniers dilués qu'avec les suspensions de kaolin. En effet, on obtient des valeurs maximales d'environ 9.5 m/h pour la floculation avec les résidus miniers dilués comparé à des valeurs maximales d'environ 6.7 m/h pour les suspensions de kaolin, en utilisant la même concentration de polymère. La masse molaire pour laquelle l'efficacité de floculation est maximale est aussi plus faible que celle nécessaire pour une suspension de kaolin. Il est à noter que la floculation des résidus miniers dilués ne forme pas un surnageant limpide, comme lors de la floculation des suspensions de kaolin. Cette différence peut être associée, possiblement, à la complexité des résidus miniers, mais il serait intéressant de connaître la nature de cette différence, par des analyses plus avancées, afin de l'éliminer.

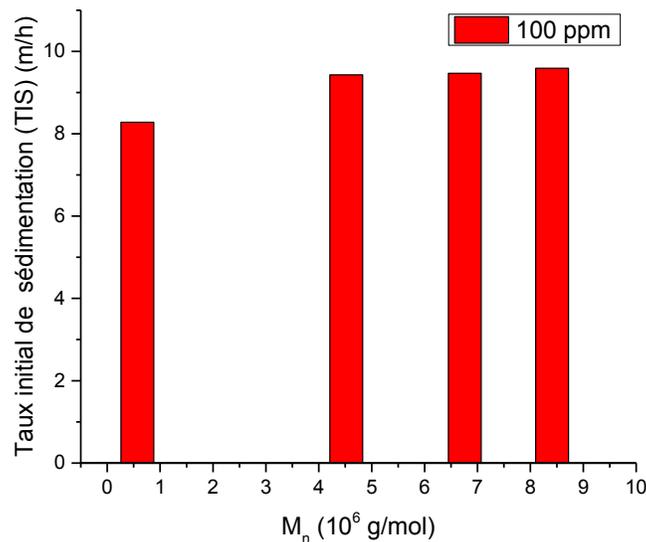


Figure 3.6 Analyses d'efficacité de floculation pour une série de PAM de différentes masses molaires, sur une suspension 5 % (p/p) de matière solide des résidus miniers, dans de l'eau synthétique d'extraction.

3.2 Étude de l'effet de la charge anionique

Dans le but d'étudier l'effet de la charge des polymères sur la floculation, l'hydrolyse d'un polyacrylamide en milieu basique a été effectuée. De cette manière, il est possible de synthétiser des copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique avec différents pourcentages molaires d'acide acrylique dépendamment du taux d'hydrolyse du polyacrylamide. Dans le but d'étudier seulement la contribution des charges anioniques, les différents copolymères anioniques sont tous issus de l'hydrolyse d'un même polyacrylamide, de 6.76×10^6 g/mol de masse molaire nominale (figure 3.7). Cela permet d'éliminer les variations dans les mesures qui seraient reliées à une variation de la masse molaire, sachant, par la figure 3.4, que la masse molaire influence grandement l'efficacité de floculation. Les premières analyses d'efficacité de floculation sont présentées à la figure 3.8. Ces analyses ont été effectuées en utilisant de l'eau distillée pour préparer les solutions de polymères et pour disperser le kaolin en suspension colloïdale. Même avec une importante augmentation du pourcentage molaire d'acide acrylique, l'efficacité de floculation ne varie que très peu, voire aucunement. Le pH de la suspension colloïdale de kaolin à 8 % (p/p) dans l'eau distillée est d'environ à $\text{pH} = 4$. Dans

cet environnement, les copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique ne sont que très peu anionique, puisque le pK_a du poly(acide acrylique) est de 4.5.³⁴ À $pH < 4.5$, le groupement acide acrylique sur le polymère est principalement sous sa forme protonée et donc le polymère est faiblement anionique. Pour étudier l'effet des charges anioniques sur la floculation, les conditions expérimentales ont donc été modifiées. Le pH de la solution utilisée pour préparer les solutions de polymères et pour disperser le kaolin en suspension colloïdale a été augmenté à $pH = 8$, par l'utilisation d'un tampon *tris buffer saline* (TBS). Les résultats de ces analyses d'efficacité de floculation sont présentés à la figure 3.9. Ici encore, l'augmentation du pourcentage molaire d'acide acrylique influence peu, voire aucunement l'efficacité de floculation. Ces résultats montrent que l'introduction de charges anioniques dans un copolymère à base d'acrylamide n'améliore pas l'efficacité de floculation d'une suspension colloïdale de kaolin.

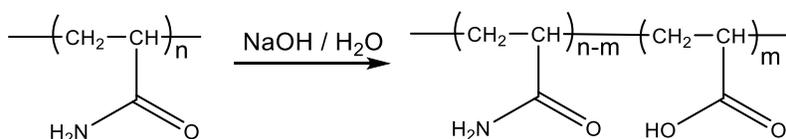


Figure 3.7 Schéma de la synthèse du poly(acrylamide -co- acide acrylique) par l'hydrolyse du polyacrylamide.

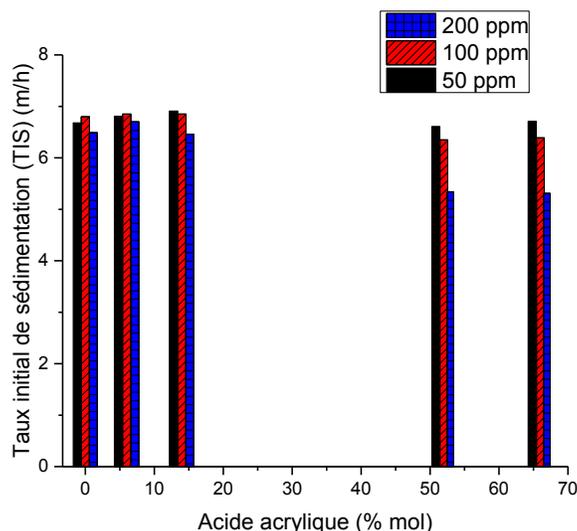


Figure 3.8 Analyses d'efficacité de floculation pour une série de P(AM-co-AA) de différents pourcentages molaires d'acide acrylique, sur une suspension 8 % (p/p) de kaolin dans de l'eau.

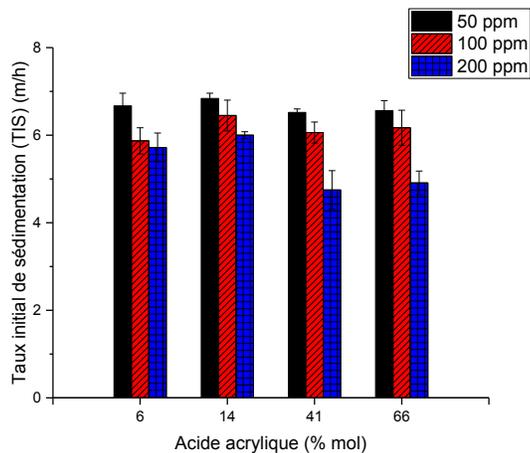


Figure 3.9 Analyses d'efficacité de floculation pour une série de P(AM-co-AA) de différents pourcentages molaires d'acide acrylique, sur une suspension 8 % (p/p) de kaolin dans du TBS.

Afin de connaître l'effet de la concentration sur l'efficacité de floculation, mais aussi la concentration optimale de polymère à utiliser, une étude plus élargie sur les concentrations de polymère a été effectuée, en utilisant le poly(acide acrylique-co-acrylamide) à 41 % mol d'acide acrylique. Les résultats avec ce polymère sont présentés à la figure 3.10. Des concentrations de 5 à 200 ppm ont été testées et la concentration pour obtenir l'efficacité de floculation maximale est de 50 ppm. Le comportement est le même que celui présenté à la figure 3.5. On peut donc voir que l'utilisation du TBS pour les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide est analogue à l'utilisation de l'eau distillée pour les homopolymères d'acrylamide, produisant des efficacités de floculation très similaires.

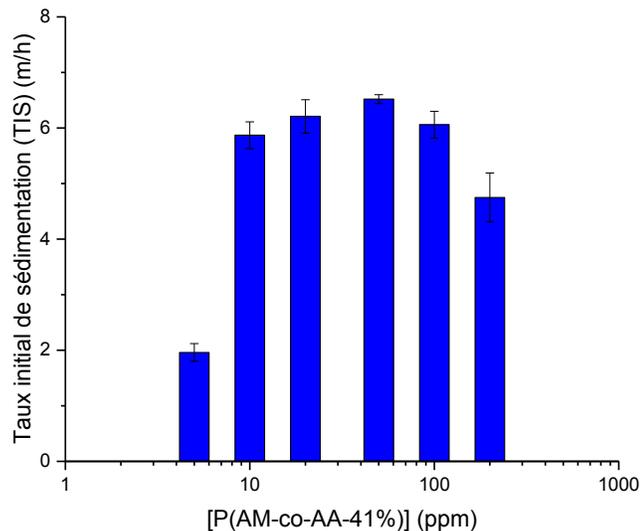


Figure 3.10 Analyses d’efficacité de floculation pour une série de concentrations de P(AM–co–AA-41%), sur une suspension 8 % (p/p) de kaolin dans du TBS.

En effectuant les analyses d’efficacité de floculation avec les différents polymères de P(AM–co–AA), une tendance attira notre attention. Que ce soit en utilisant de l’eau distillée ou une solution de TBS, tous les P(AM–co–AA) montrent une diminution de l’efficacité de floculation entre 50, 100 et 200 ppm pour le même polymère. Cette observation systématique a été corrélée avec des mesures de viscosité, qui sont présentées à la figure 3.11. On peut voir que l’augmentation de la viscosité en fonction de la concentration de polymère, de 50 à 200 ppm, est observable pour tous les P(AM–co–AA) analysés. À partir de ces résultats, on arrive à la conclusion que la diminution systématique de l’efficacité de floculation entre 50, 100 et 200 ppm pour un même polymère, de P(AM–co–AA), est due à l’augmentation de la viscosité de la solution.

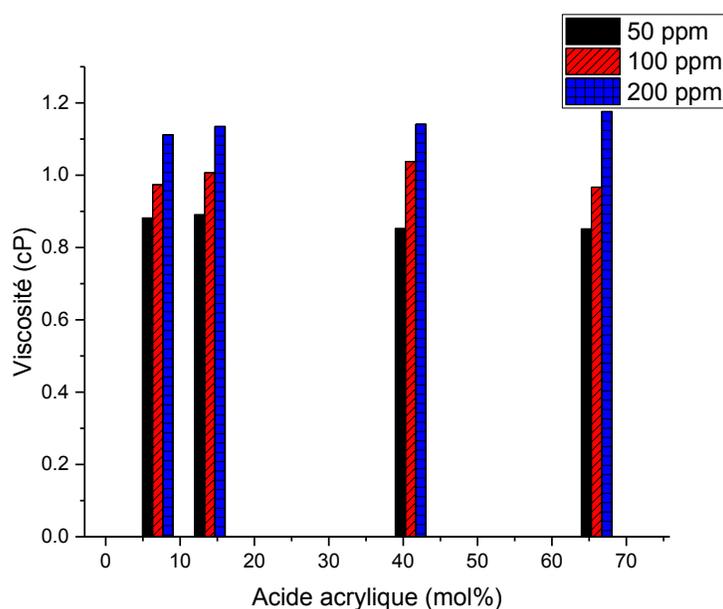


Figure 3.11 Analyses de viscosité pour des séries de solutions à différentes concentrations de P(AM-co-AA) de différents pourcentages molaires d'acide acrylique, dans de l'eau distillée.

Lors des analyses préliminaires, des différences de viscosité des solutions mères furent observées. Ces différences étaient suffisamment marquées pour pouvoir être observables par une simple comparaison visuelle. De plus amples analyses ont donc été entreprises pour en comprendre l'origine. La figure 3.12A montre les résultats des analyses de viscosité des solutions mères des différents polymères, une première série de mesures pour des solutions dans l'eau distillée, puis une seconde série pour des solutions dans le tampon de TBS. La viscosité des solutions de copolymères dans l'eau distillée augmente substantiellement avec de l'augmentation du pourcentage d'acide acrylique dans les copolymères, passant de 4.9 cP pour une solution de 2000 ppm du poly(acrylamide) homopolymère à 27.5 cP pour une solution de même concentration du P(AM-co-AA-66%). Toutefois, cette variation dans la viscosité des solutions n'est que très faiblement observée pour les solutions dans le TBS, la viscosité passant de 5.4 cP pour le P(AM-co-AA-6%) à 7.4 cP pour le P(AM-co-AA-66%).

Dans l'optique d'approfondir la compréhension de ce phénomène, les mêmes solutions de copolymères qui ont été étudiées pour leur viscosité ont été soumises à des analyses de diffusion de la lumière (figure 3.12 B) pour connaître la taille des polymères en solution.

Deux tendances différentes pour les deux séries de solutions ont été observées. Tout d'abord, les solutions des P(AM-co-AA) dans l'eau déionisée montrent une corrélation directe entre l'augmentation de la taille des polymères en solution et l'augmentation du pourcentage molaire d'acide acrylique dans les copolymères. La corrélation est inverse pour ce qui est des solutions des P(AM-co-AA) dans le TBS, la taille des polymères en solution diminuant avec l'augmentation du pourcentage molaire d'acide acrylique dans les copolymères. Ces résultats ont par la suite été mis en relation avec les mesures de viscosité effectuées (figure 3.13). La figure 3.13 A présente les résultats pour les solutions dans l'eau. On peut y voir une même tendance pour l'augmentation de la viscosité et pour l'augmentation de la taille des copolymères en solution, en fonction de l'augmentation du pourcentage molaire d'acide acrylique dans les copolymères. La figure 3.13 B présente, quant à elle, les résultats pour les solutions dans le TBS. La faible variation de viscosité est corrélée à une diminution de la taille des copolymères en solution et ce en fonction de l'augmentation du pourcentage molaire d'acide acrylique dans les copolymères.

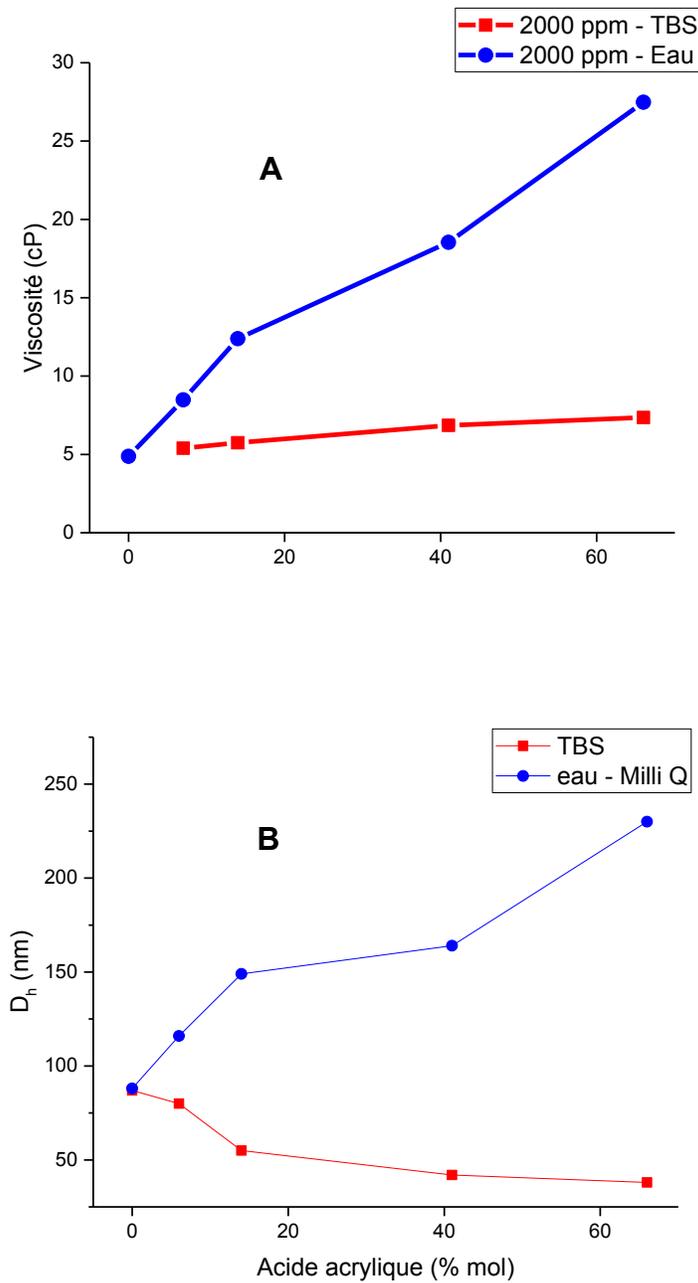


Figure 3.12 A : Analyses de viscosité pour deux séries de solutions de P(AM-co-AA) de différents pourcentages molaires d'acide acrylique. B : Analyse de la taille de particules, par le diamètre hydrodynamique, de P(AM-co-AA) de différents pourcentages molaires d'acide acrylique, dans deux solvants différents (TBS et eau déionisée à 2000 ppm).

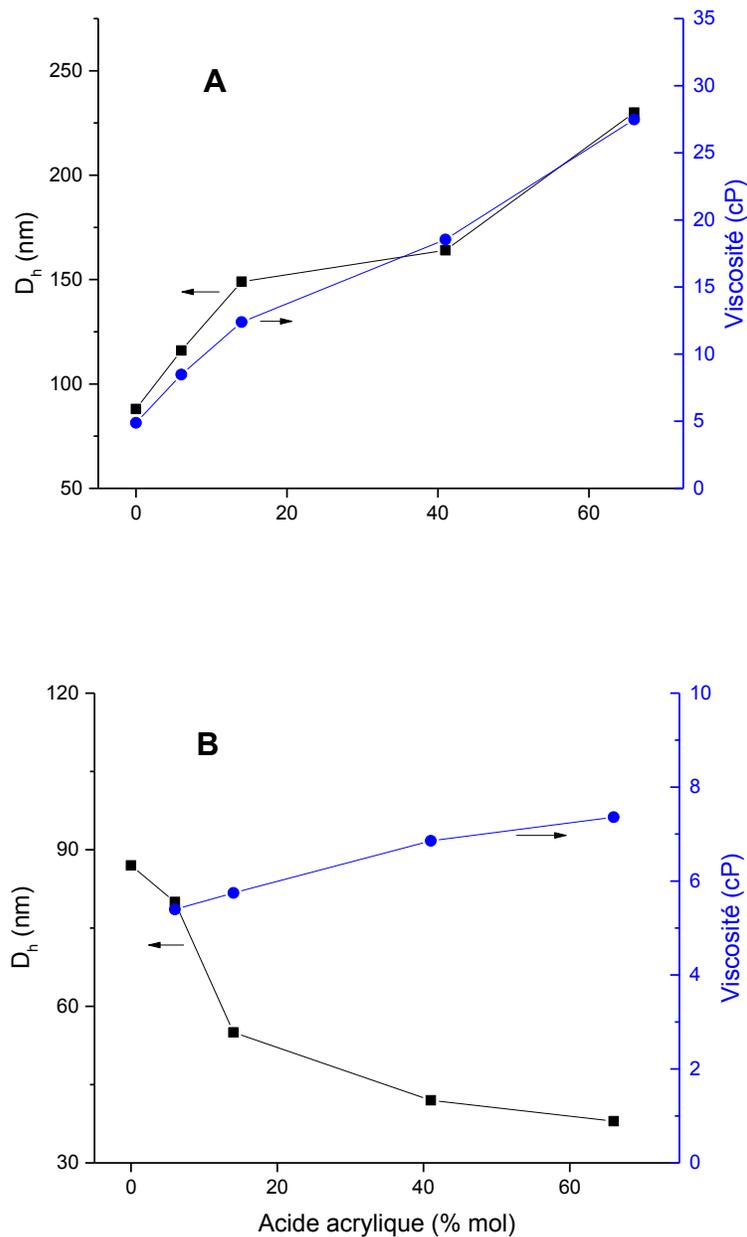


Figure 3.13 Corrélation entre la taille des polymères et leur viscosité, en solution dans l'eau déionisée (A) et en solution dans le TBS (B), à 2000 ppm.

Ces analyses nous permettent de proposer un mécanisme pour le comportement des copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique en solution. On peut retrouver une proposition graphique de ce mécanisme à la figure 3.14. Ce mécanisme se veut aussi être une explication

du comportement macroscopique des copolymères visible par les analyses d'efficacité de floculation. On peut tout d'abord voir que l'hydrolyse du polyacrylamide introduit des charges négatives par le groupement fonctionnel de l'acide acrylique. Lorsque ces charges sont présentes, la taille de la chaîne de polymère en dans l'eau déionisée va augmenter dû aux répulsions électrostatiques entre les fonctions acides déprotonnées.

La théorie et la littérature^{7, 10, 12} voudraient que les chaînes de polymère ayant ainsi augmenté leur taille puissent augmenter le nombre d'interactions de pont hydrogène avec des particules colloïdales en suspension et ainsi augmenter l'efficacité de floculation. Bien que la taille des chaînes des copolymères en solution soit augmentée dans l'eau (figure 3.13 A), l'efficacité de floculation n'est en rien améliorée (figure 3.8). De plus, lorsque les chaînes des copolymères anioniques sont mises en solution tampon salin, tel que le TBS, un changement de conformation est adopté. Les cations en solution vont faire écran aux charges négatives des fonctions déprotonnées de l'acide acrylique et ainsi réduire la taille de la chaîne de copolymère. La taille de la chaîne de polymère peut même adopter une conformation plus petite que l'homopolymère d'acrylamide (figure 3.12 B), par la condensation des charges sur la chaîne en solution. Cette observation s'apparente à l'effet de «salting-out». Cet effet correspond au repliement d'une macromolécule en présence de sel. Ce repliement peut aller jusqu'à la précipitation ou la séparation de phase en présence élevée de sels. Le mécanisme proposé pour le comportement des copolymères anioniques en solution est très important pour comprendre le phénomène de floculation avec ces polymères et pour mieux choisir les polymères à utiliser pour la floculation de suspensions colloïdales.

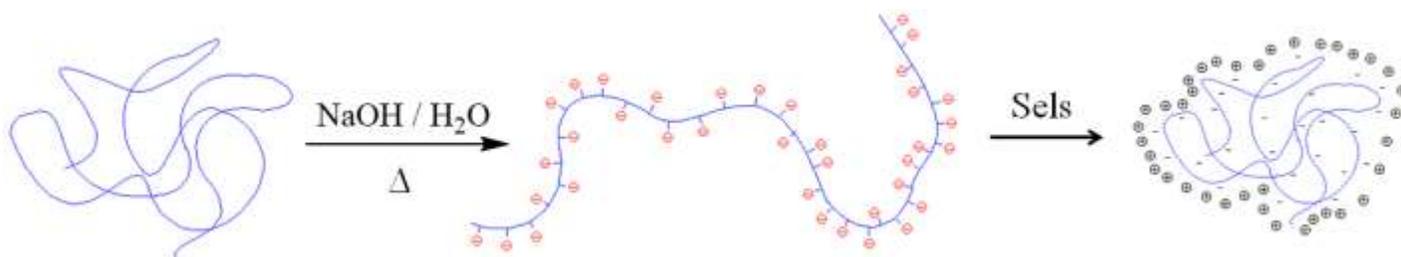


Figure 3.14 Proposition graphique de mécanisme pour le comportement des P(AA-co-AM) en solution.

Il est aussi intéressant de savoir que les copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique sont largement utilisés pour effectuer de la floculation dans des applications industrielles, tel que l'exploitation des sables bitumineux. Dans de tels systèmes industriels, l'eau utilisée présente une concentration substantielle de sels (voir tableau 2.15) et donc l'utilisation de P(AM-co-AA) en assumant une conformation de chaîne plus étendue que celle du P(AM) semble tout à fait erronée. On retrouve pourtant largement cette conception dans la littérature et plusieurs attribuent même une amélioration de l'efficacité de floculation à l'introduction de charge dans les polymères d'acrylamide.^{9, 11, 28, 35} Dans la grande majorité de ces publications, les copolymères utilisées sont fournis par différentes compagnies et sont utilisés directement, sans purification ou caractérisation supplémentaires. Les informations caractéristiques (masses molaires et densités de charge) présentées de ces polymères sont celles fournies par les différentes compagnies. Il est toutefois impossible d'obtenir les résultats de ces analyses par les compagnies, pour les lots de polymère utilisés, car ces analyses ne sont pas effectuées comme contrôle de la qualité sur les lots produits. Seules des analyses de viscosité sont effectuées comme analyse de conformité. Les valeurs ainsi données par les compagnies, pour ce qui a trait aux masses molaires et aux densités de charge, ne sont pas vérifiées. Toutefois, plusieurs auteurs utilisent ces valeurs pour tirer leurs conclusions. Ces critiques face à la littérature ne se veulent pas être une dénégation unilatérale des conclusions tirées, mais plus un avertissement quant à l'interprétation et à l'extrapolation des résultats.

Les copolymères anioniques ont été testés sur les résidus miniers pour en connaître l'efficacité de floculation. Les résultats sont présentés à la figure 3.15. On peut y voir une grande différence par rapport aux analyses effectuées sur les suspensions colloïdales de kaolin. L'efficacité de floculation diminue drastiquement en fonction de l'augmentation du pourcentage molaire d'acide acrylique. Il est toutefois à noter que malgré la très lente floculation, il y a quand même la formation d'agrégats lors des analyses. Il serait intéressant de faire des études plus approfondies pour connaître la cause du maintien en suspension de ces agrégats et donc de la diminution de l'efficacité de floculation.

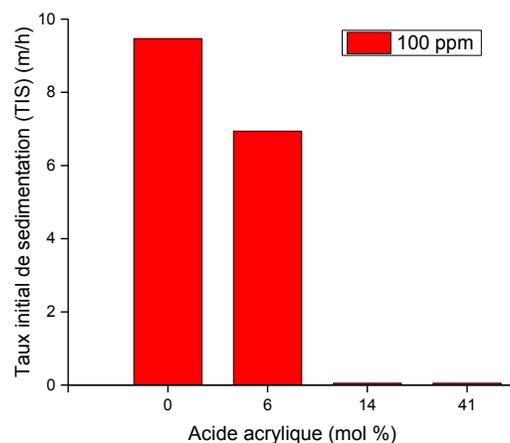


Figure 3.15 Analyses d'efficacité de floculation pour une série de P(AM-co-AA) de différents pourcentages molaires d'acide acrylique, sur une suspension à 5 % (p/p) de matière solide des résidus miniers, dans de l'eau synthétique d'extraction.

3.3 Étude de l'effet de la charge cationique

Dans le but d'améliorer la compréhension de l'effet des charges des polymères sur le phénomène de floculation, des polymères cationiques ont été synthétisés puis testés pour en connaître l'efficacité de floculation. L'hypothèse initiale derrière l'utilisation des polymères cationiques est basée sur la nature anionique des particules colloïdales, tel que le kaolin, en solution aqueuse. L'hypothèse est donc qu'il y aurait attraction électrostatique entre les charges positives sur la chaîne de polymère et les charges négatives à la surface des particules. Ces attractions électrostatiques, si elles constituent l'interaction prédominante, permettraient de former des agrégats et d'améliorer la floculation de la suspension colloïdale. Pour mettre à l'essai cette hypothèse, des copolymères d'acrylamide et de chlorure de diallyldiméthylammonium ont été synthétisés, avec différents pourcentages molaires de chlorure de diallyldiméthylammonium, afin de varier la densité des charges cationiques sur les chaînes de polymères. Ces copolymères cationiques ont par la suite été mélangés à une suspension de kaolin pour tester leur efficacité de floculation.

Les différents polymères ainsi que leurs résultats de floculation sont présentés au tableau 3.1. Différentes conclusions peuvent être tirées de cette série de copolymères cationiques (P(DADMAC-co-AM) – 5 à 50). Tout d'abord, l'augmentation du pourcentage

molare de chlorure de diallyldiméthylammonium génère une diminution de la masse molaire des copolymères synthétisés et ce pour les mêmes concentrations de monomères et d'amorceur, lors de la synthèse (figure 3.16 et tableau 2.4). Cette corrélation s'explique par la différence de réactivité entre les monomères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide.²⁰ La réactivité plus faible du chlorure de diallyldiméthylammonium peut s'expliquer par les répulsions électrostatiques entre les charges positives du monomère. La corrélation de l'efficacité de floculation avec le pourcentage molaire de chlorure de diallyldiméthylammonium pose donc un problème. Le tableau 3.1 montre que l'augmentation du pourcentage molaire de chlorure de diallyldiméthylammonium diminue l'efficacité de floculation, mais la masse molaire aussi diminue. Les résultats présentés précédemment, sur les polymères neutres, démontrent une grande importance de la masse molaire sur l'efficacité de floculation. La question est donc de savoir s'il s'agit de la charge cationique ou de la masse molaire qui influence les résultats d'efficacité de floculation. Afin de répondre à ce questionnement, une nouvelle série de copolymères cationiques a été synthétisée et testée pour l'efficacité de floculation. Ces résultats sont présentés au tableau 3.1 (P(DADMAC-co-AM) – A à C). Les copolymères cationiques ont tous des pourcentages molaires de chlorure de diallyldiméthylammonium semblables, mais des masses molaires différentes. L'augmentation de la masse molaire induit une augmentation de l'efficacité de floculation. Ces résultats nous permettent d'affirmer que la masse molaire a un plus grand effet que les charges cationiques sur l'efficacité de floculation.

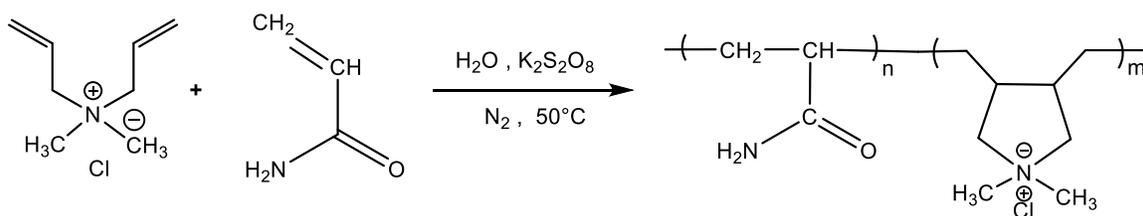


Figure 3.16 Polymérisation de copolymères d'acrylamide et de DADMAC.

Tableau 3.1 Analyses d'efficacité de floculation de copolymères de DADMAC et d'acrylamide, avec différents pourcentages molaires de DADMAC.

Copolymère	[DADMAC] copolymère (% mol)	TIS (m/h)	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	ID
PAM	0	3.0	3 154 000	4 254 000	1.35
P(DADMAC-co-AM) - 5	6	2.1	2 755 000	3 115 300	1.13
P(DADMAC-co-AM) - 10	16	1.8	1 153 000	1 517 500	1.32
P(DADMAC-co-AM) - 20	28	0.6	1 047 600	1 316 700	1.26
P(DADMAC-co-AM) - 30	56	0.5	534 300	720 900	1.35
P(DADMAC-co-AM) - 50	62	0.2	341 300	448 200	1.31
P(DADMAC-co-AM) - A	12	0.6	984 200	1 271 700	1.29
P(DADMAC-co-AM) - B	6	2.1	2 755 000	3 115 300	1.13
P(DADMAC-co-AM) - C	5	3.1	3 720 000	3 840 700	1.03

Les résultats présentés au tableau 3.1 (série P(DADMAC-co-AM) – A à C) ne permettent toutefois pas de quantifier l'effet des charges cationiques sur l'efficacité de floculation. Dans ce but, la même stratégie qu'avec les copolymères anioniques a été adoptée, c'est-à-dire la modification post-polymérisation pour introduire des charges cationiques. De cette manière, tous les polymères ont une masse molaire très semblable, puisqu'ils viennent tous du même polymère. Des travaux initiaux ont été effectués pour modifier cationiquement le PAM, en se basant sur la littérature.^{36, 37, 38} Toutefois, de nombreux problèmes ont été rencontrés dans la purification et la caractérisation des produits de modification. Ces problèmes provenant majoritairement de l'incompatibilité de solubilité entre le PAM et les réactifs utilisés pour introduire des charges cationiques sur le polymère. Il fut donc décidé de changer le type de polymère utilisé pour faire les modifications cationiques. Le poly(4-vinyl

pyridine) a été sélectionné, car il est soluble dans les solvants organiques pour effectuer sa modification et son produit cationique est soluble dans l'eau. Une série de copolymères cationiques de P(4VP) ont alors été synthétisés (figure 3.17) et testés pour leur efficacité de floculation. Le pourcentage molaire de modification cationique est indiqué comme étant le pourcentage molaire d'amine quaternaire sur le P(4VP) modifié, déterminé par RMN. Les résultats sont présentés à la figure 3.18. À titre comparatif, un polymère neutre (PAM) de masse molaire semblable (130 000 Da vs 160 000 Da pour le P(4VP)) a aussi été testé. Il fut impossible d'utiliser le P(4VP) non modifié comme référence neutre, car il faut au moins 20 % mol d'amine quaternaire pour que les polymères de P(4VP) soient solubles à température ambiante dans de l'eau distillée (pH ~ 7). Les résultats de floculation, présentés à la figure 3.18, montrent que l'augmentation de la densité des charges cationiques n'augmente pas l'efficacité de floculation. De plus, si l'on compare avec le polymère neutre (PAM-130K), les copolymères cationiques ont une efficacité de floculation inférieure par rapport au polymère neutre. Ces résultats sont dans la même lignée que les résultats présentés aux tableaux 3.1 et 3.2, avec les copolymères d'acrylamide et de chlorure de diallyldiméthylammonium. Il est donc possible d'affirmer que l'introduction de charges cationiques sur les polymères n'améliore pas leur efficacité de floculation, par rapport à un polymère neutre.

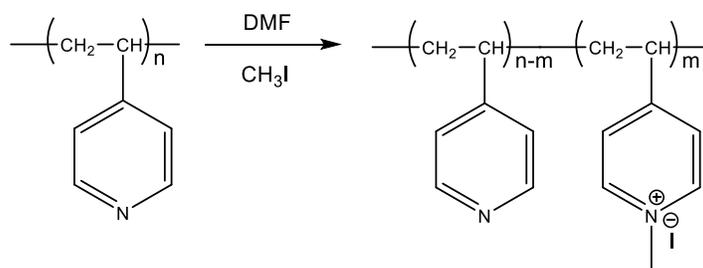


Figure 3.17 Schéma de la modification cationique du poly(4-vinyl pyridine)

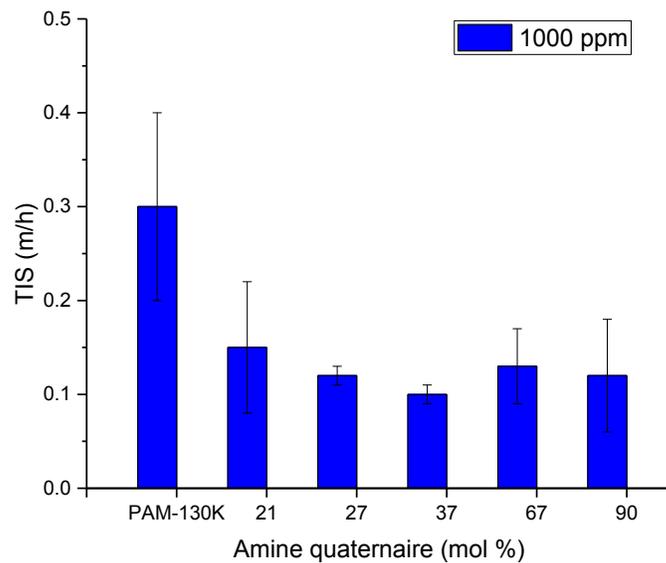


Figure 3.18 Analyses d'efficacité de flocculation pour une série de P(4VP-co-1M-4VP) de différents pourcentages molaires de 1-méthyl-4-vinylpyridinium, sur une suspension à 8 % (p/p) de kaolin dans de l'eau distillée.

4 - Optimisation de la déshydratation des résidus miniers par l'utilisation de copolymères amphiphiles

4.1 N-alkylacrylamides hydrophobes

Dans l'optique d'améliorer la déshydratation des résidus miniers matures produits par l'exploitation des sables bitumineux, la synthèse de copolymères amphiphiles a été effectuée. L'idée derrière l'utilisation des copolymères amphiphiles est de combiner les propriétés des différents domaines hydrophiles et hydrophobes. Dans l'hypothèse d'utilisation de copolymères amphiphiles pour déshydrater les résidus miniers, les domaines hydrophiles permettraient de se lier à la surface des particules colloïdales, par différents mécanismes précédemment énoncés, et les domaines hydrophobes permettraient une répulsion de l'eau présente dans les résidus miniers de par des interactions répulsives de nature hydrophobe. Une partie de l'eau pourrait donc être expulsée des résidus miniers, améliorant ainsi la déshydratation de ces derniers.

4.1.1 Synthèses des copolymères

Le choix des différents monomères à copolymériser a été basé sur les différentes propriétés recherchées et le coût des monomères, étant donné la vocation industrielle du projet, mais aussi en gardant une approche systématique dans le raisonnement scientifique. Le monomère hydrophile sélectionné fut l'acrylamide, respectant le critère du faible coût et sachant que le PAM agit comme un bon flocculant. Bien que la floculation ne soit pas étudiée dans cette partie de l'étude, il est bon de garder en tête que le polymère qui pourrait être utilisé comme agent de déshydratation serait aussi utilisé d'abord comme flocculant. Le choix des monomères hydrophobes s'est avéré un peu plus compliqué. L'idée initiale était d'utiliser du styrène comme monomère hydrophobe à copolymériser avec l'acrylamide, en s'inspirant des travaux précédemment effectués dans notre groupe.¹⁴

Toutefois, la synthèse de ce type de copolymères s'est avérée infructueuse, afin d'obtenir des polymères de haute masse molaire et avec un bon contrôle sur les proportions de comonomères dans les copolymères. Le styrène étant très hydrophobe, il ne fut pas possible d'effectuer la copolymérisation sans émulsion dans l'eau, comme avec l'acrylamide. L'utilisation d'autres solvants permettant la copolymérisation (MeOH ou DMSO) n'a pas permis d'atteindre les propriétés de copolymères souhaitées, soit la masse molaire élevée et des ratios molaires de styrène permettant au copolymère d'être soluble dans l'eau. La stratégie dans le choix des monomères hydrophobes a alors été modifiée. Le choix a été fait en augmentant systématiquement l'hydrophobicité des monomères par rapport au monomère hydrophile, l'acrylamide. Une série de comonomères dérivés de l'acrylamide ont été choisis (figure 4.1), dont le N,N-diméthylacrylamide, le N-éthylacrylamide et le N,N-diéthylacrylamide et le N-phénylacrylamide. Il est plus facile de copolymériser les comonomères ayant la même nature structurale.

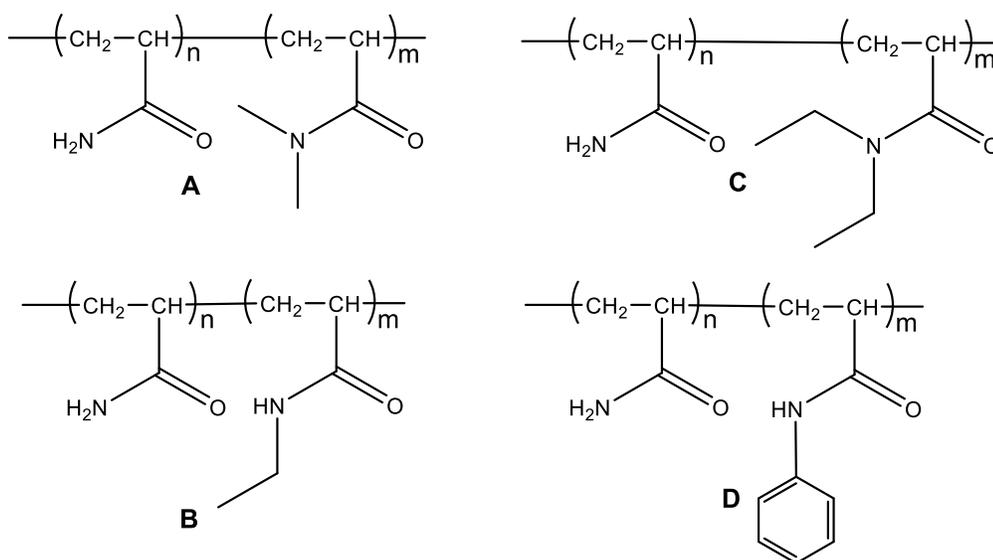


Figure 4.1 Copolymères amphiphiles d'acrylamide et de N-alkylacrylamides. A : Poly(acrylamide-co-diméthylacrylamide) (P(AM-co-DMA)), B : Poly(acrylamide-co-éthylacrylamide) (P(AM-co-EA)), C : Poly(acrylamide-co-diéthylacrylamide) (P(AM-co-DEA)), D : Poly(acrylamide-co-phénylacrylamide) (P(AM-co-PhAM)).

Les copolymères synthétisés ont par la suite été caractérisés pour en connaître leur masse molaire et le ratio molaire de comonomère dans les copolymères. Les résultats sont présentés au tableau 4.1.

Tableau 4.1 Caractérisation des pourcentages molaires des différents comonomères et des masses molaires des copolymères.

Copolymère	[comonomère] dans la réaction (% mol)	[comonomère] copolymère (% mol)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	ID
P(AM-co-DMA-15%)	10	15	998 500	1 870 000	1.87
P(AM-co-DMA-21%)	20	21	1 161 200	2 046 000	1.76
P(AM-co-DMA-39%)	40	39	3 466 000	4 279 000	1.23
P(AM-co-EA-11%)	10	11	1 397 700	1 460 700	1.05
P(AM-co-EA-22%)	20	22	628 400	677 000	1.08
P(AM-co-EA-40%)	40	40	1 549 700	1 739 000	1.12
P(AM-co-DEA-11%)	10	11	1 470 000	1 672 000	1.14
P(AM-co-DEA-21%)	20	21	890 600	1 050 000	1.18
P(AM-co-DEA-43%)	40	43	500 400	547 800	1.09
P(AM-co-PhAM-7%)	5	7	1 095 000	1 168 700	1.07
P(AM-co-PhAM-10%)	8	10	660 600	721 700	1.09
P(AM-co-PhAM-12%)	10	12	693 100	775 100	1.12

4.1.2 Test de déshydratation des résidus miniers avec les copolymères amphiphiles

Les propriétés de déshydratation des copolymères ont par la suite été testées sur les résidus miniers matures. Pour comprendre les figures présentant la déshydratation nette et donc l'efficacité de déshydratation, il faut se reporter à l'équation 3. La valeur de déshydratation nette qui est utilisée afin de comparer l'efficacité de déshydratation des différents polymères représente le pourcentage d'eau qui est extrait des résidus miniers matures. On tient compte du volume d'eau qui est ajouté aux résidus miniers par l'injection de la solution polymère, afin de savoir si l'eau qui est récupérée provient de la solution polymère ou des résidus miniers matures. Si la valeur de déshydratation nette est négative, l'eau récupérée

provient de la solution de polymère et si la valeur est positive, l'eau récupérée est celle extraite des résidus miniers matures.

$$\begin{aligned}
 & \text{Déshydratation nette (\%)} \\
 & = 100 \times \left(\frac{\text{Volume récupéré après filtration} - \text{Volume ajouté par la solution de polymère}}{\text{Volume d'eau présent dans les résidus miniers}} \right)
 \end{aligned}
 \tag{Équation 3}$$

Afin de voir la contribution des domaines hydrophobes à la déshydratation des résidus miniers, il est nécessaire d'avoir un comparatif sans les domaines hydrophobes. Dans cette optique, la série d'homopolymères d'acrylamide, précédemment testés pour leur propriété de floculation, ont été testés pour leur efficacité de déshydratation. Les résultats sont présentés à la figure 4.2. On peut y voir que l'augmentation de la masse molaire des polyacrylamides n'a qu'une faible influence sur leur efficacité de déshydratation. Il est vrai que le PAM-6 a la meilleure efficacité de déshydratation de la série des polyacrylamides étudiés, mais la différence est relativement faible par rapport aux autres. Il est donc possible de conclure que la masse molaire des polyacrylamides n'a que peu d'influence sur la déshydratation des résidus miniers matures. Bien qu'aucun des polyacrylamides n'ait montré d'amélioration de déshydratation des résidus miniers, ce qui se caractériserait par des valeurs positives de déshydratation nette, le PAM-6 est celui qui présente le moins d'effet négatif sur la déshydratation. Cet effet négatif de déshydratation peut provenir des contraintes expérimentales de la mesure. Il faut savoir que les polymères en solution ont une grande viscosité et il est difficile de quantifier l'efficacité de mélange du polymère avec les résidus miniers. Bien que tous les tests ont été effectués en mélangeant de la même manière afin d'assurer un maximum de fiabilité lors de la comparaison, il est difficile de statuer si le mélange était efficace. De plus, les tests de déshydratation ont été effectués sur une durée de 24 heures dû à une limitation du matériel de filtration et au grand nombre de mesures à effectuer. Il serait intéressant d'observer ces tests de déshydratation sur une plus longue période afin de voir si une valeur de déshydratation nette serait possible avec ces polymères.

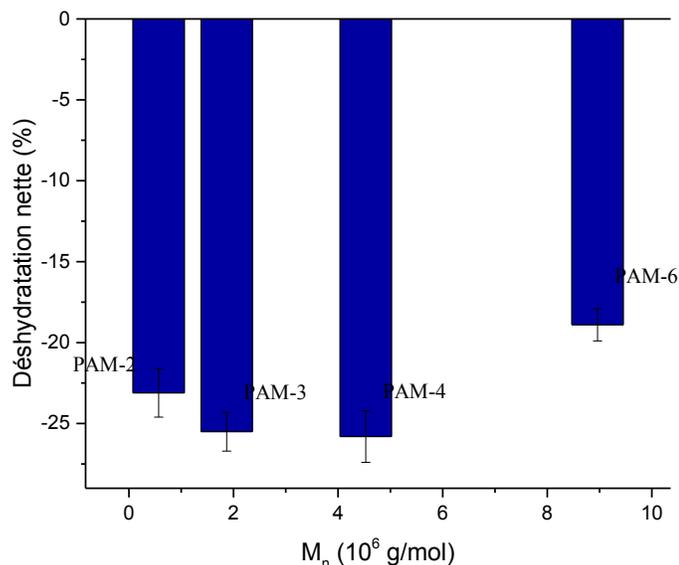


Figure 4.2 Résultats de déshydratation des résidus miniers matures avec une série d’homopolymère d’acrylamide de différentes masses molaires, à une concentration de 1000 ppm.

À titre comparatif, le PAM-3 a été sélectionné dans la série des polyacrylamides, car il a une masse molaire semblable aux des copolymères synthétisés. Bien que nous ayons démontré que la masse molaire n’a que peu d’effet sur l’efficacité de déshydratation, il est souhaitable d’avoir des polymères de masse semblable pour être en mesure d’associer entièrement les différences dans l’efficacité de déshydratation aux domaines hydrophobes, d’où le choix du PAM-3. Il est utilisé comme référence pour les tests de déshydratation des copolymères synthétisés.

Un autre phénomène qu’il est important de considérer est la dilution. L’équation de déshydratation nette (équation 3) prend déjà en compte le volume d’eau qui est ajouté lors de l’injection de la solution de polymère. Toutefois, les résultats de déshydratation nette ne permettent pas de distinguer l’effet des polymères versus celui de la dilution des résidus miniers, sur le volume d’eau récupérée. Pour ce faire, les mêmes analyses de déshydratation ont été effectuées, injectant le même volume que pour les solutions de polymère, mais simplement avec de l’eau. Les résultats sont présentés au tableau 4.2. Il est à noter que la

concentration de la solution mère utilisée a une influence sur les valeurs de déshydratation, car des volumes différents seront ajoutés pour obtenir la même concentration finale de polymère dans les résidus miniers. La concentration de polymère dans les résidus miniers est calculée par rapport à la teneur en matières solides des résidus miniers (tableau 4.2 et section 2.5).

Les valeurs de déshydratation nette avec les polymères doivent donc être inférieures à celles présentées au tableau 4.2, pour qu'un polymère ait un effet supérieur à la dilution sur la déshydratation, et ce pour les mêmes concentrations finales et les mêmes concentrations de solution mère utilisées. Si la valeur de déshydratation nette n'est pas significativement différente pour un polymère, il s'agira donc d'un effet de dilution. Finalement, si la valeur est plus élevée que celles présentées au tableau 4.2, le polymère en question n'aura qu'aggravé la situation. Il est important de savoir qu'un blanc a été effectué avec seulement les résidus miniers matures (MFT) et aucune quantité d'eau n'a été récupérée.

Tableau 4.2 Effet de la dilution sur les résultats de déshydratation nette.

Volume de solution polymère injectée (mL)	Déshydratation nette (%)	Écart-type (%)	Concentration de polymère à partir d'une solution mère 2000 ppm (ppm)	Concentration de polymère à partir d'une solution mère 4000 ppm (ppm)
18.3	-8.9	1.7	n/a ^a	1000
36.5	-20.1	0.9	1000	2000

a : cette analyse n'a pas été effectuée.

Il est à noter que bien que la dilution des résidus miniers matures soit à l'origine d'une partie de l'eau qui est récupérée lors des tests de déshydratation, l'eau récupérée des analyses présentées au tableau 4.2 présentait une grande quantité de matières solides résiduelles. L'eau récupérée ne répond donc pas au critère de traitement que l'industrie désire. En contrepartie, pour la très grande majorité des polymères testés, l'eau récupérée était claire et présentait très peu de matières solides résiduelles. Donc, bien que l'effet des polymères soit négatif sur la quantité d'eau récupérée, il y a clairement un effet sur la rétention des matières solides résiduelles dans les résidus miniers, permettant de récupérer une eau d'une qualité plus intéressante pour l'industrie.

Poly(acrylamide-co-diméthylacrylamide) : Plusieurs copolymères ont été synthétisés afin de varier le ratio molaire de diméthylacrylamide dans les copolymères (figure 4.1 et tableau 4.1). Les pourcentages molaires désirés de diméthylacrylamide sont assez bien respectés dans les produits de synthèse. Les masses molaires sont assez élevées pour les copolymères synthétisés, de l'ordre du million à plusieurs millions de g/mol.

Les copolymères de diméthylacrylamide et d'acrylamide ont par la suite été testés pour connaître leur efficacité de déshydratation. Les résultats sont présentés à la figure 4.3. En analysant cette figure, on observe que les copolymères de diméthylacrylamide et d'acrylamide sont plus efficaces que l'homopolymère d'acrylamide pour déshydrater les résidus miniers matures. On observe aussi que bien que le P(AM-co-DMA-39%) a une masse molaire plus élevée que les autres copolymères, l'efficacité de déshydratation n'est pas différente. Cela vient supporter notre hypothèse que la masse molaire n'a que peu d'influence sur l'efficacité de déshydratation.

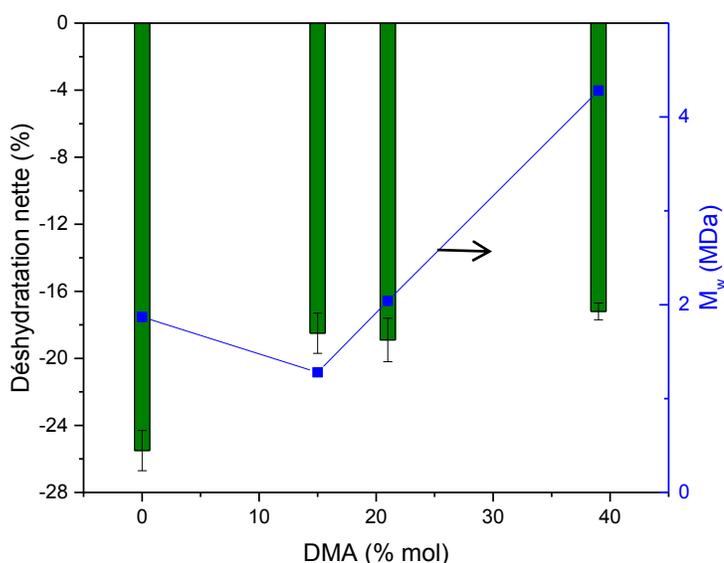


Figure 4.3 Résultats de déshydratation des résidus miniers matures avec différents polymères d'acrylamide et de diméthylacrylamide à une concentration de 1000 ppm, avec corrélation de la masse molaire des polymères. La concentration de la solution de polymère mère était de 2000 ppm.

Des analyses ont aussi été effectuées afin de connaître l'effet de la concentration de polymère sur l'efficacité de déshydratation. Les résultats sont présentés à la figure 4.4 pour le P(AM-co-DMA-39%). On peut y voir que l'augmentation de la concentration de polymère diminue l'efficacité de déshydratation des résidus miniers. Bien que les écart-types se chevauchent légèrement, on voit quand même une diminution du pourcentage de déshydratation nette et donc de l'efficacité de déshydratation. Aucun mécanisme n'est proposé dans la littérature quant au lien entre la concentration de polymère et l'efficacité de déshydratation. Une hypothèse qui pourrait être mise de l'avant pour expliquer ce phénomène est que le polymère soit responsable de la conservation de cette eau dans le mélange, très probablement dû à sa solvation.

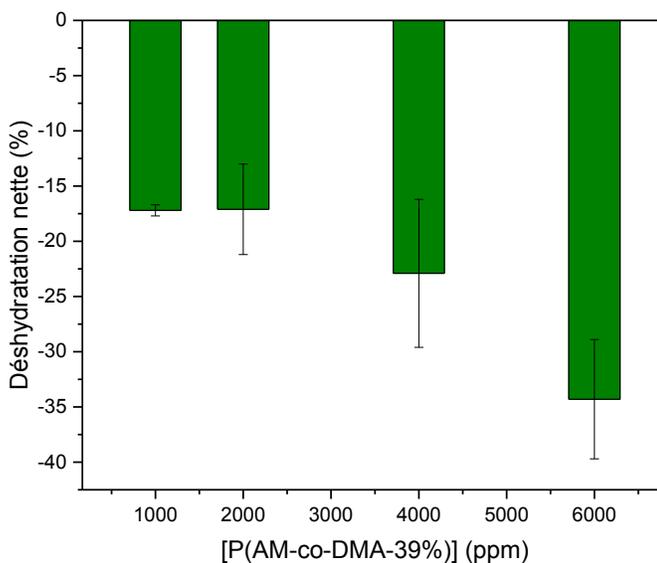


Figure 4.4 Résultats de déshydratation des résidus miniers matures pour une série de concentrations avec le P(AM-co-DMA-39%), avec des solutions mère à 2000 ppm et à 4000 ppm.

(Note : La concentration de 6000 ppm est obtenue à partir d'une solution mère de 4000 ppm, car les concentrations de polymère sont exprimées par rapport à la concentration de matières solides (voir section 2.5))

Pour la suite des travaux avec les copolymères amphiphiles de la famille des acrylamides, une concentration de 1000 ppm de polymère est donc choisie pour comparer les polymères, sachant que des concentrations plus élevées ne sont pas favorables à l'amélioration de l'efficacité de déshydratation, car elles introduisent plus d'eau dans le système.

Poly(acrylamide-co-éthylacrylamide) : Dans l'optique de comparer l'hydrophobicité des comonomères utilisés, le N-éthylacrylamide a été sélectionné. Bien que le N-éthylacrylamide présente la même masse molaire que le N,N-diméthylacrylamide, le premier est composé d'une amine secondaire au lieu d'une tertiaire, tel que le N,N-diméthylacrylamide. Cette différence permet au N-éthylacrylamide d'offrir un hydrogène supplémentaire aux échanges avec le milieu, par des liaisons hydrogènes par exemple. Plusieurs copolymères ont été synthétisés afin de varier le ratio molaire d'éthylacrylamide dans les copolymères (figure 4.1 et tableau 4.1). Les pourcentages molaires désirés d'éthylacrylamide sont assez bien respectés dans les produits de synthèse. On y voit aussi des masses molaires assez élevées pour deux des copolymères synthétisés, soit de l'ordre du million de g/mol.

Les copolymères d'éthylacrylamide et d'acrylamide ont par la suite été testés pour connaître leur efficacité de déshydratation. La figure 4.5 présente les résultats d'efficacité de déshydratation. La masse molaire des différents polymères présentés à la figure 4.5 varie relativement peu, ce qui minimise encore plus la faible contribution de la masse molaire à la déshydratation.

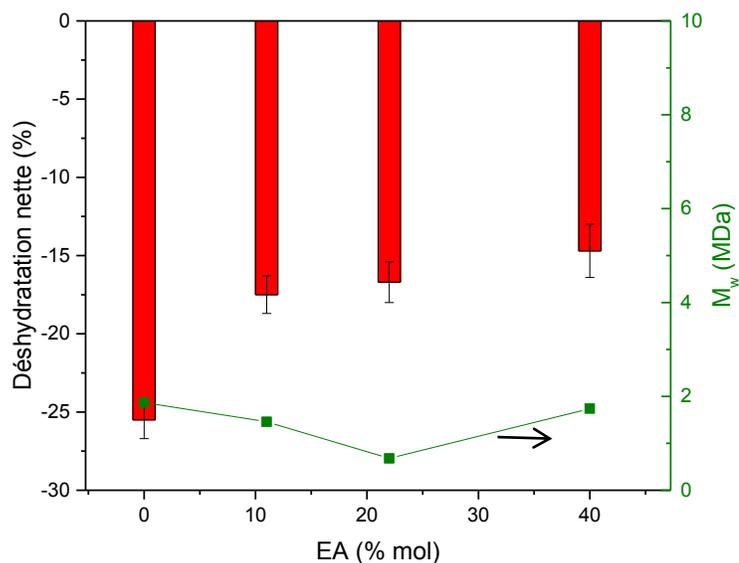


Figure 4.5 Résultats de déshydratation des résidus miniers matures avec différents polymères d’acrylamide et d’éthylacrylamide à une concentration de 1000 ppm, avec corrélation de la masse molaire des polymères.

En analysant la figure 4.5, on observe que les copolymères d’éthylacrylamide et d’acrylamide sont significativement plus efficaces que l’homopolymère d’acrylamide pour déshydrater les résidus miniers matures. Il y a aussi une légère augmentation de l’efficacité de déshydratation en fonction de l’augmentation du ratio molaire d’éthylacrylamide (de 11 à 40 % mol). Toutefois, les écart-types se chevauchant légèrement, il n’est pas possible de dire que cette tendance est significative.

Poly(acrylamide-co-diéthylacrylamide) : Plusieurs copolymères ont été synthétisés afin de varier le ratio molaire de diéthylacrylamide dans les copolymères (figure 4.1 et tableau 4.1). Les pourcentages molaires désirés de diéthylacrylamide sont assez bien respectés dans les produits de synthèse. On y voit aussi des masses molaires assez élevées pour deux des copolymères synthétisés, soit de l’ordre du million de g/mol. Le N,N-diéthylacrylamide est un monomère plus hydrophobe que les deux précédents monomères, de par ses deux chaînes alkyles sur l’amine tertiaire.

Les copolymères de diéthylacrylamide et d'acrylamide ont par la suite été testés pour connaître leur efficacité de déshydratation. La figure 4.6 présente les résultats d'efficacité de déshydratation. La masse molaire des différents polymères présentés à la figure 4.6 varie relativement peu, ce qui minimise encore plus la faible contribution de la masse molaire à la déshydratation. En analysant la figure 4.6, on observe que les copolymères de diéthylacrylamide et d'acrylamide sont significativement plus efficaces que l'homopolymère d'acrylamide pour déshydrater les résidus miniers matures.

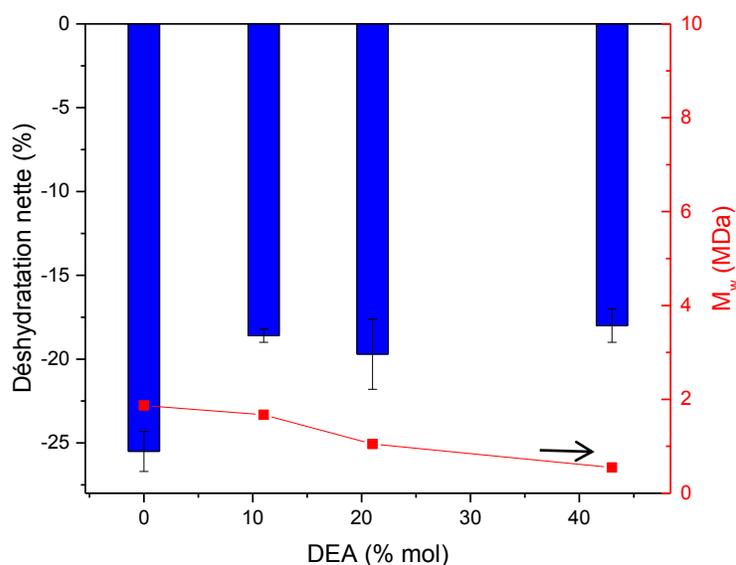


Figure 4.6 Résultats de déshydratation des résidus miniers matures avec différents polymères d'acrylamide et de diéthylacrylamide à une concentration de 1000 ppm, avec corrélation de la masse molaire des polymères.

Poly(acrylamide-co-phénylacrylamide) : Dans l'optique de tester la limite d'hydrophobicité des monomères de la famille des acrylamides, le N-phénylacrylamide a été sélectionné. Plusieurs copolymères ont été synthétisés afin de varier le ratio molaire de phénylacrylamide dans les copolymères (figure 4.1 et tableau 4.1). Les masses molaires sont assez élevées et semblables entre les copolymères synthétisés. On peut aussi y voir que les pourcentages molaires désirés de phénylacrylamide sont assez bien respectés dans les produits de synthèse, mais qu'ils sont aussi beaucoup plus faibles que ceux des précédents monomères hydrophobes. Cela s'explique par le fait que le N-phénylacrylamide est le monomère le plus

hydrophobe de la famille des acrylamides, qui fut utilisé dans cette étude. Cette différence de polarité induit des limitations de solubilité des copolymères formés. Le pourcentage molaire limite de phénylacrylamide dans un copolymère d'acrylamide se situe environ à 15 % mol. Passé ce ratio molaire, les copolymères sont insolubles dans l'eau et ce pour une gamme de température allant de 5 à 80 °C.

Les copolymères de phénylacrylamide et d'acrylamide ont par la suite été testés pour connaître leur efficacité de déshydratation. La figure 4.7 présente les résultats d'efficacité de déshydratation. La masse molaire des différents polymères présentés à la figure 4.7 varie relativement peu, ce qui minimise encore plus la faible contribution de la masse molaire à la déshydratation. En analysant la figure 4.7, on observe que les copolymères de phénylacrylamide et d'acrylamide sont significativement plus efficaces que l'homopolymère d'acrylamide pour déshydrater les résidus miniers matures.

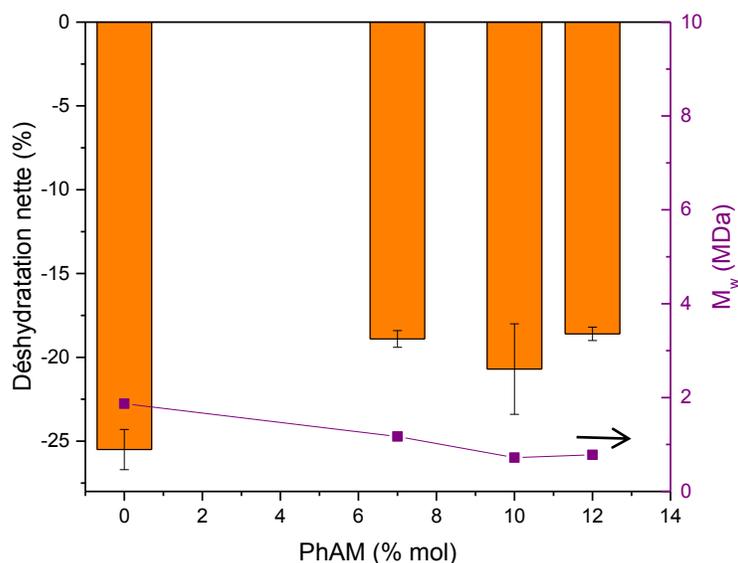


Figure 4.7 Résultats de déshydratation des résidus miniers matures avec différents polymères d'acrylamide et de phénylacrylamide à une concentration de 1000 ppm, avec corrélation de la masse molaire des polymères.

Plusieurs conclusions se dégagent des travaux effectués sur l'effet de la déshydratation des résidus miniers par l'ajout de copolymères amphiphiles de la famille des acrylamides. Tout d'abord, il faut voir que l'efficacité de déshydratation, à l'opposé de l'efficacité de floculation, est peu influencée par la masse molaire des polymères, et ce pour une gamme de masses molaires variant de 500 kDa jusqu'à presque 9 MDa. De plus, tous les homopolymères d'acrylamide testés se sont avérés être de mauvais agents de déshydratation, conservant même plus d'eau dans le système. En comparaison, tous les copolymères amphiphiles de la famille des acrylamides qui furent testés se sont avérés être de bien meilleurs agents de déshydratation que les homopolymères d'acrylamides. Toutefois, il n'y a pas de corrélation visible entre l'augmentation de l'hydrophobicité des comonomères et leur efficacité de déshydratation, tel que l'hypothèse initiale le proposait. Plusieurs polymères présentent tout de même une amélioration de l'efficacité de déshydratation, ayant des valeurs de déshydratation nettement significativement supérieures à celles de l'effet de la dilution. Ces copolymères sont présentés à la figure 4.8.

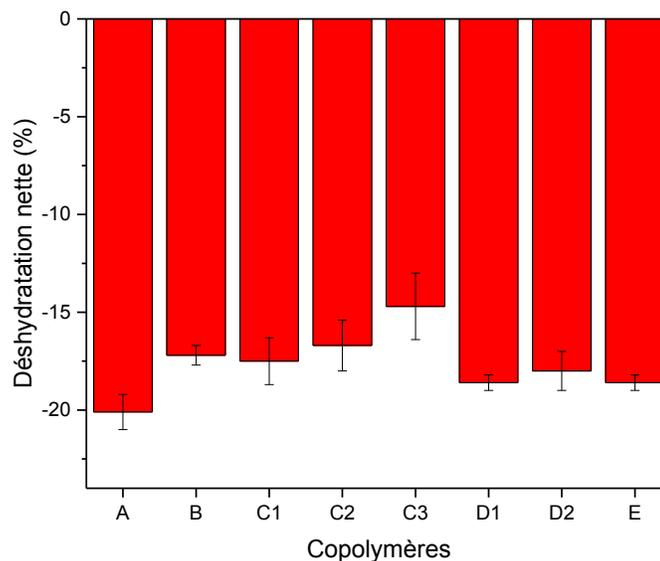


Figure 4.8 Résultats de l'efficacité de déshydratation pour les copolymères amphiphiles d'acrylamide et de N-alkylacrylamide ayant un effet déshydratant sur les résidus miniers. A : dilution (36.5 mL), B : P(AM-co-DMA-39%), C1 : P(AM-co-EA-11%), C2 : P(AM-co-EA-22%), C3 : P(AM-co-EA-40%), D1 : P(AM-co-DEA-11%), D2 : P(AM-co-DEA-43%), E : P(AM-co-PhAM-12%). Concentration de 1000 ppm à partir de solutions mères à 2000 ppm.

4.2 Thermosensibilité des copolymères d'acrylamide et d'acrylonitrile en solution aqueuse

Toujours dans l'optique d'utiliser les copolymères amphiphiles afin de déshydrater les résidus miniers, une nouvelle propriété de ces copolymères a été étudiée, soit la thermosensibilité. La thermosensibilité des polymères est un phénomène bien documenté dans la littérature.^{14, 39, 40, 41} Cette propriété est souvent observable par une séparation de phase des chaînes de polymère en solution. Les chaînes de polymères en solution vont passer d'un bon solvant, où les chaînes sont étendues, à un mauvais solvant, où les chaînes sont repliées pour former un globule compact, dû à la variation de température. Cette transition est habituellement observable par le passage d'une solution limpide à une solution trouble ou l'inverse. La figure 4.9 montre un diagramme de phases mettant en relation la température et la composition de la solution, qui est aussi parfois associée à la concentration. On peut y voir

deux zones marquées du chiffre 2, qui indique les conditions où il y a la formation de 2 phases. Deux comportements distincts peuvent être observés pour les polymères thermosensibles. Certains polymères présentent les deux comportements, mais il est plus répandu de voir un seul comportement pour un polymère donné. Les lignes du diagramme de phase présenté à la figure 4.9 délimitent les gammes de température et de composition auxquelles il y a séparation de phase. Les points composant ces lignes de séparation de phase sont appelés points de trouble. Toutefois, le minima ou maxima des courbes est connus respectivement, sous le nom de *Lower Critical Solution Temperature* (LCST) ou de *Upper Critical Solution Temperature* (UCST). Un abus de langage est parfois fait dans la littérature en confondant les termes point de trouble et LCST ou UCST. Il est important de les distinguer, car une valeur de UCST ou de LCST est une valeur caractéristique d'un système donné pour toutes les gammes de composition, alors que qu'un point de trouble est caractéristique d'une composition donnée. Dans ce mémoire, les résultats présentés exhibent des comportements de type UCST, mais les valeurs de transitions présentées sont des points troubles, car les valeurs d'UCST pour les systèmes étudiés n'ont pas été déterminées.

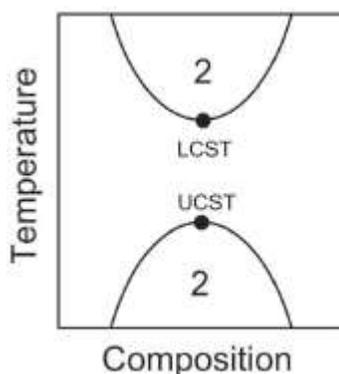


Figure 4.9 Diagramme de phases pour des polymères thermosensibles.⁴¹

Pour bien comprendre le mécanisme qui mène à la séparation de phases des polymères thermosensibles, il faut retourner aux paramètres thermodynamiques de l'énergie de Gibbs de mélange. L'équation 4 montre une version simple de la relation entre ces paramètres. Pour les polymères thermosensibles hydrosolubles, les contributions enthalpiques (ΔH_m) proviennent principalement des groupements polaires qui interagissent avec les molécules d'eau par interaction dipôle-dipôle ou par liaisons hydrogène.⁴¹ Les contributions entropiques (ΔS_m), outre l'entropie configurationnelle, sont quant à elles principalement dues aux domaines

hydrophobes du polymère et proviennent de l'orientation défavorable que les molécules d'eau doivent adopter au voisinage de ces domaines hydrophobes.

Pour la grande majorité des cas, un polymère thermosensible de type LCST est un polymère qui est soluble à basse température et lorsqu'on augmente la température, une séparation de phase se produit. C'est donc qu'aux températures sous la LCST, le ΔG_m est négatif et aux températures supérieures à la LCST, le ΔG_m est positif. Un polymère de type UCST est à contrario un polymère insoluble à basse température et lorsqu'on augmente la température, il se solubilise pour former une solution. C'est donc qu'aux températures sous la UCST, le ΔG_m est positif et aux températures supérieures à la UCST, le ΔG_m est négatif. ⁴¹⁻⁴²

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Équation 4

Dans le cadre du projet, un des types de polymère thermosensible s'avèrerait intéressant. Un polymère thermosensible de type UCST pourrait être injecté dans des résidus miniers à haute température, où il est soluble, et en refroidissant, il effectuerait une séparation de phase. Il serait ainsi intéressant de voir l'effet que le polymère dans son état hydrophobe, soit en dessous de la température de point trouble, pourrait avoir sur la déshydratation des résidus miniers.

La thermosensibilité, bien qu'étant un caractère répandu chez les copolymères amphiphiles, n'est pas présente pour tous les copolymères. Des exemples de cela sont les copolymères de la famille des acrylamides présentés dans la section précédente, qui ne sont pas thermosensibles. Il a donc fallu sélectionner un type de copolymère avec une thermosensibilité de type UCST afin de vérifier l'hypothèse de déshydratation des résidus miniers par des copolymères thermosensibles. Pour cette raison, des copolymères d'acrylamide et d'acrylonitrile ont été synthétisés. Ces comonomères ont été sélectionnés car ils sont connus pour présenter une thermosensibilité de type UCST.^{23, 41} en plus d'être des monomères peu coûteux et abondants, afin de conserver les possibilités d'applications industrielles. La figure 4.10 présente le schéma de synthèse des copolymères d'acrylamide et

d'acrylonitrile. Le tableau 4.3 présente quant à lui les résultats des caractérisations de ces copolymères. La stratégie de synthèse adoptée s'est inspirée de travaux de la littérature²³ afin de tenter de reproduire la thermosensibilité des copolymères. Toutefois, certains paramètres expérimentaux ont été modifiés (concentrations en monomères et en amorceur) afin d'augmenter substantiellement la masse molaire des copolymères produits. On peut voir au tableau 4.3 que les copolymères ont tous des masses molaires de plusieurs centaines de milliers de g/mol, soit dix fois plus élevé que les copolymères présentés dans la littérature.^{23, 41}

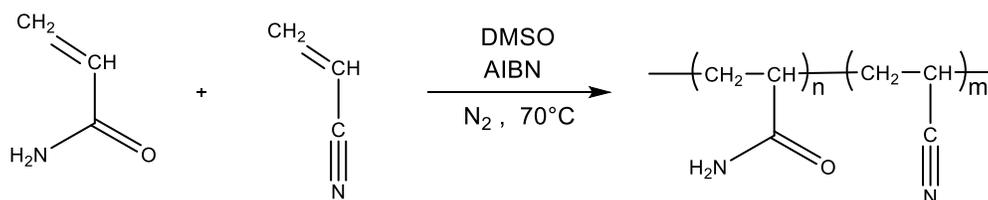


Figure 4.10 Schéma de la polymérisation de copolymères d'acrylamide et de l'acrylonitrile.

Tableau 4.3 Analyse des masses molaires et des pourcentages molaires d'acrylonitrile pour les copolymères d'acrylonitrile et d'acrylamide.

Copolymère	[AN] monomère (% mol)	[AN] copolymère (% mol)	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	ID	Température de point trouble (°C)
P(AM-co-AN-8%)	22	8	393 100	429 700	1.09	< 6
P(AM-co-AN-16%)	32	16	395 993	538 800	1.36	< 6
P(AM-co-AN-27%)	30	27	581 500	594 700	1.02	27
P(AM-co-AN-33%)	40	33	483 200	613 100	1.27	n/a

Afin de confirmer la thermosensibilité des copolymères d'acrylamide et d'acrylonitrile, des analyses de transmission de la lumière en fonction de la température ont été effectuées. La figure 4.11 présente les résultats pour ces copolymères dans une solution de NaCl à 0.1M. On peut voir une augmentation de la transmittance avec l'augmentation de la température pour 3 des 4 copolymères. Les températures de point trouble sont présentées au tableau 4.3. La

température de point trouble est déterminée comme étant la température à laquelle la solution présente 50% de sa transmittance maximale.⁴¹ Pour les copolymères avec 8 et 16% mol d'acrylonitrile, cette valeur est inférieure à la capacité de mesure de l'instrument, soit 6 °C. Pour le copolymère avec 27 % mol d'acrylonitrile, la température de point trouble est de 27 °C. Finalement, pour le dernier copolymère, soit celui avec 33% d'acrylonitrile, il ne semble pas présenter de transition qui pourrait être associée à une température de point trouble, bien que la transmittance augmente avec la température.

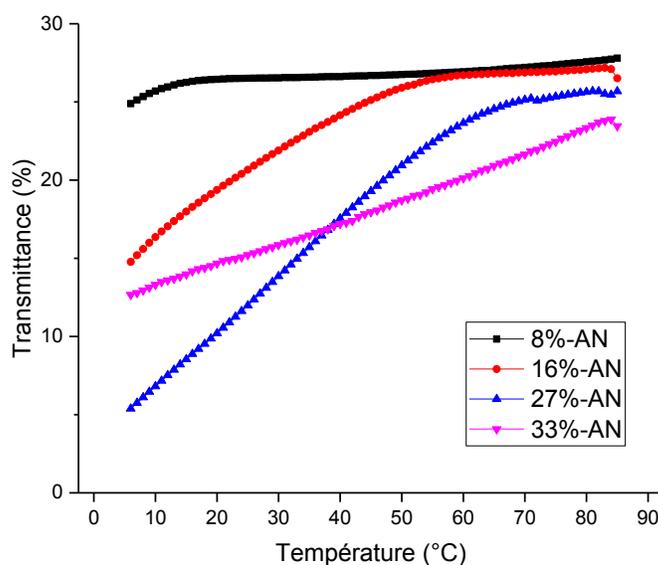


Figure 4.11 Analyse de thermosensibilité des copolymères d'acrylamide et d'acrylonitrile en solution (2.5 mg/mL) de NaCl (0.1M) à un taux de refroidissement de 0.5 °C/min.

La figure 4.12 présente le même type d'analyses que celles présentées à la figure 4.11, mais seulement dans l'eau cette fois-ci et pour des concentrations en polymère deux fois plus élevées. On peut voir que les copolymères de 8 à 27 % mol d'acrylonitrile ont des températures de point trouble inférieures à 6 °C. Quant au copolymère avec 33 % mol d'acrylonitrile, la transmittance augmente encore avec la température, mais sans présenter de croissance abrupte et de plateaux normalement associés avec une température de point trouble. Ces analyses permettent de voir de l'effet de sel qui influence la solvation des polymères en solution et donc leur comportement thermosensible.⁴²

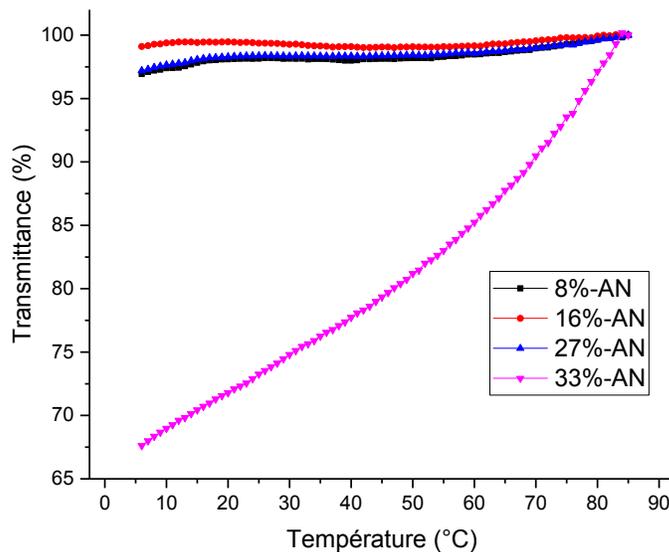


Figure 4.12 Analyse de thermosensibilité des copolymères d’acrylamide et d’acrylonitrile en solution (5.0 mg/mL) dans de l’eau distillée, à un taux de refroidissement de 0.5 °C/min.

À partir des analyses de transmission de la lumière en fonction de la température, un des copolymères a été sélectionné afin d’étudier l’effet d’un polymère thermosensible de type UCST sur la déshydratation des résidus miniers. Le copolymère avec 27 % mol d’acrylonitrile a été sélectionné principalement dû à sa température de point trouble qui est intermédiaire et accessible par des analyses à des températures relativement peu élevées. Dans le but d’observer l’effet de thermosensibilité, le copolymère est injecté à partir d’une solution à 70 °C sur les résidus miniers à température ambiante. La solution est donc presque au maximum de sa transmittance lors de l’injection et refroidie dans les résidus miniers. Des tests de concentration ont d’abord été conduits pour voir la concentration optimale à laquelle conduire davantage de tests. Les résultats sont présentés à la figure 4.13. On peut y voir une diminution de l’efficacité de déshydratation avec l’augmentation de la concentration, au même titre que ce qui avait été observé avec le P(AM-co-DMA-39%) à la figure 4.4. À partir de ces analyses, une concentration de 1000 ppm a été sélectionnée pour les analyses subséquentes.

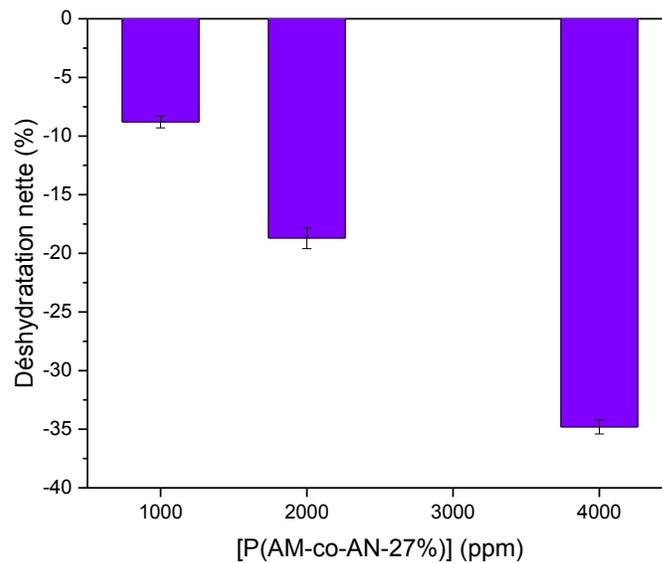


Figure 4.13 Résultats de déshydratation des résidus miniers matures pour une série de concentrations avec le P(AM-co-AN-27%), avec une solution mère à 4000 ppm et injectée à 70 °C.

Bien que la température de point trouble était observable seulement en solution de NaCl 0.1M, un des tests de déshydratation a tout de même été fait seulement dans l'eau, en plus de celui effectué avec une solution de NaCl 0.1M. En effet, il y a déjà une grande concentration de sels dans les résidus miniers (voir tableau 2.15) et donc il est intéressant de voir si la solution de NaCl est vraiment nécessaire pour que la thermosensibilité du copolymère s'effectue dans les résidus miniers. La comparaison du copolymère avec 27 % mol d'acrylonitrile dans les deux solutions et d'un homopolymère d'acrylamide est présentée au tableau 4.4.

Tableau 4.4 Résultats de l'efficacité de déshydratation des résidus miniers matures avec les polymères d'acrylamide et d'acrylonitrile.

Polymère	Solvant	Déshydratation nette (%)^a	Écart-type (%)
PAM-3	H ₂ O	-9.2	0.9
P(AM-co-AN-27%)	H ₂ O	-8.8	0.5
P(AM-co-AN-27%)	0.1 NaCl dans H ₂ O	-10.9	0.9

^a Concentration de 1000 ppm à partir de solutions mères de 4000 ppm et injecté à 70 °C.

On peut voir qu'il y a relativement peu de différence dans l'efficacité de déshydratation entre les différents tests. Le copolymère avec 27 % mol d'acrylonitrile donne des résultats semblables qu'il soit injecté en solution dans l'eau ou dans le NaCl 0.1M. De plus, ces résultats ne sont pas significativement différents de ceux de l'homopolymère d'acrylamide et du résultat de dilution (tableau 4.2). Toutefois, il serait intéressant de voir si l'effet espéré des copolymères thermosensibles de type UCST n'est pas observable parce que la séparation de phases des polymères n'a pas d'effet ou parce que la température des tests n'est pas suffisamment basse pour que la séparation de phases se produise davantage. Il se peut aussi que le type de copolymère thermosensible utilisé ne convienne pas au traitement des résidus miniers. Il faudrait alors identifier d'autres copolymères thermosensibles comme candidats à des futures analyses.

5 - Conclusion

5.1 Synthèses de polymères

Une série d'homopolymères d'acrylamide de différentes masses molaires ont été synthétisés, en variant les concentrations des monomères et des amorceurs. Par la suite, un des polyacrylamides de haute masse molaire a été hydrolysé en milieu basique afin de synthétiser une série de copolymère d'acrylamide et d'acide acrylique, avec différents ratios d'acide acrylique. Les copolymères ainsi synthétisés sont par la suite utilisés comme polymère anionique à des pH plus grand que le pK_a de l'acide acrylique. Différents polymères ont été synthétisés afin d'obtenir des copolymères anioniques. La modification cationique du polyacrylamide s'est avérée difficile à effectuer et c'est pourquoi la copolymérisation de l'acrylamide et du chlorure de diallyldiméthylammonium (DADMAC) a été effectuée. Plusieurs copolymères ont été synthétisés avec différents ratios de DADMAC, mais avec peu de contrôle sur les masses molaires, dû à la grande différence de réactivité entre l'acrylamide et le DADMAC. Pour pallier cette situation, la modification cationique du poly(4-vinyl pyridine) a été effectuée pour produire une série de copolymères de poly(4-vinyl pyridine-co-1-méthyl-4-vinylpyridinium) avec différents pourcentages d'amine quaternaire.

Subséquentement, des copolymères amphiphiles ont été synthétisés, utilisant l'acrylamide comme monomère hydrophile et différents monomères plus hydrophobes, tels que le N,N-diméthylacrylamide, le N,N-diéthylacrylamide, le N-éthylacrylamide, le N-phénylacrylamide et l'acrylonitrile. Des séries de ces copolymères ont été synthétisées en variant les ratios de monomères dans les copolymères.

Tous les protocoles utilisés pour les différentes synthèses et polymérisations s'avèrent fonctionner efficacement, avec des rendements élevés et la capacité de produire plusieurs grammes, voire des dizaines de grammes, à la fois.

5.2 Étude de la floculation

Les différents polymères de polyacrylamides, de poly(acrylamide-co-acide acrylique), de poly(acrylamide-co-DADMAC) et poly(4-vinyl pyridine-co-1-méthyle-4-vinylpyridinium)

ont été utilisés comme flocculants afin de comprendre l'influence de la masse molaire, pour les premiers, et des charges anioniques et cationiques, pour les autres, sur l'efficacité de floculation. En utilisant un système modèle de particules de kaolin en suspension et des échantillons dilués de résidus miniers de l'exploitation des sables bitumineux de l'Alberta, les polymères synthétisés ont été testés pour observer leur efficacité de floculation. La série d'homopolymères d'acrylamide de masses molaires variées a permis de confirmer la grande influence de la masse molaire des polymères sur leur efficacité de floculation. De plus, cette série de polyacrylamides a permis de déterminer une masse molaire minimale d'environ 6.8 MDa pour avoir une efficacité de floculation maximale en utilisant des polyacrylamides et des suspensions colloïdales à forte concentration en kaolin.

Par la suite, la série de copolymères d'acrylamide avec différents ratios d'acide acrylique, mais de masses molaires semblables, a permis de conclure que la charge anionique avait peu d'influence sur l'efficacité de floculation. De plus, il a été possible de conclure que ce type de polymère ne se comporte pas tel que prévu par la littérature en présence de sels. Un mécanisme a été proposé pour expliquer cette différence. L'introduction de charges anioniques sur un polyacrylamide permet d'augmenter la taille de la chaîne de polymère dans l'eau, ainsi que la viscosité de la solution polymère. Toutefois, l'introduction de sels (NaCl) dans la solution de polymère vient diminuer la taille de la chaîne de polymère en solution, ainsi que sa viscosité. L'utilisation de ces copolymères dans le but d'exploiter l'extension de la chaîne afin d'améliorer l'efficacité de floculation est donc erronée, dans le cas où des sels sont présents, tel que dans les résidus miniers des sables bitumineux.

Finalement, les deux séries de copolymères cationiques ont permis de conclure que les charges cationiques ne permettent pas d'améliorer l'efficacité de floculation et que la masse molaire demeure le paramètre dominant qui influence l'efficacité de floculation.

5.3 Étude de la déshydratation

Différents copolymères amphiphiles ont été utilisés afin d'étudier l'effet du caractère amphiphile des copolymères sur l'efficacité de déshydratation. Certains copolymères amphiphiles ont pu être identifiés comme améliorant l'efficacité de déshydratation des résidus miniers des sables bitumineux de l'Alberta, comparativement aux homopolymères

d'acrylamide. Il ne fut toutefois pas possible de tracer de tendance entre la balance hydrophile/hydrophobe des copolymères et leur efficacité de déshydratation des résidus miniers.

Les copolymères d'acrylamide et d'acrylonitrile ont été synthétisés afin de voir si leur thermosensibilité de type UCST était conservée, en ayant une masse molaire plus élevée. Les copolymères thermosensibles de type UCST sont utilisés dans cette étude afin de voir si la séparation de phases produite par la thermosensibilité des copolymères pourrait améliorer l'efficacité de déshydratation des résidus miniers. Bien que des copolymères thermosensibles de type UCST avec des masses molaires 10 fois plus élevées ont été synthétisés, les résultats préliminaires n'ont pas montré l'amélioration souhaitée de l'efficacité de déshydratation.

5.3 Perspectives

Il serait utile de synthétiser d'autres copolymères d'acrylamide avec d'autres monomères hydrophobes de la famille des acrylamides et peut-être même des acrylates, afin d'avoir une meilleure idée de l'effet que l'utilisation de polymères amphiphiles a sur l'efficacité de déshydratation.

Il serait intéressant de poursuivre les travaux préliminaires sur les copolymères thermosensibles de type UCST. Un plus grand nombre de copolymères d'acrylamide et d'acrylonitrile pourrait être synthétisé en tentant d'augmenter la température d'UCST de ces polymères. De plus, d'autres copolymères thermosensibles avec d'autres monomères pourraient être testés afin d'avoir un portrait plus étendu sur l'effet des polymères de type UCST sur l'efficacité de déshydratation.

Il serait utile de pouvoir cibler un polymère qui améliore la déshydratation des résidus miniers et de le synthétiser en appliquant les conclusions tirées en vue d'obtenir un bon polymère pour la floculation. L'objectif est d'avoir à la fois un polymère qui améliore la floculation et la déshydratation des résidus miniers. Ce type de polymère serait d'un grand intérêt pour l'industrie afin de résoudre plusieurs problématiques environnementales que l'exploitation des sables bitumineux cause présentement et par le fait même de réduire l'empreinte environnementale de cette industrie.

6 - Bibliographie

1. Kasperski, K. L.; Mikula, R. J., Waste Streams of Mined Oil Sands: Characteristics and Remediation, *Elements* **2011**, 7, 387.
2. Masliyah, J.; Zhou, Z.; Xu, Z.; Czarnecki, J.; Hamza, H., Understanding Water-Based Bitumen Extraction from Athabasca Oil Sands, *Can. J. Chem. Eng.* **2004**, 82, 628.
3. BGC Engineering Inc., *Oil Sands Tailings Technology Review*, Oil Sands Research and Information Network, University of Alberta, School of Energy and the Environment, Edmonton, Alberta, OSRIN Report No. TR-1, p 136.
4. Rao, F.; Liu, Q., Froth Treatment in Athabasca Oil Sands Bitumen Recovery Process : A Review, *Energy and Fuel* **2013**, 27, 7199.
5. Shaw, D. J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 4 ed.; Elsevier: Great Britain, 1992; p 306.
6. Smith-Palmer, T.; Pelton, R., Flocculation of Particles, In *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Taylor and Francis, Ed. 2006; p 2584.
7. Bolto, B.; Gregory, J., Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research* **2007**, 41 (11), 2301.
8. Israelachvili, J., *Intermolecular and Surface Forces*, 2 ed.; Academic Press: San Diego, 1991; p 450.
9. Pillai, J. *Flocculants and Coagulants : The Keys to Water and Waste Management in Aggregate Production*; Nalco: 1997.
10. Moss, N.; Dymond, B., *Flocculation : Theory and application*, Ciba Specialty Chemicals, Ed. UK.
11. Li, H. H.; Long, J.; Xu, Z. H.; Masliyah, J. H., Effect of molecular weight and charge density on the performance of polyacrylamide in low-grade oil sand ore processing, *Can. J. Chem. Eng.* **2008**, 86 (2), 177.
12. Yuan, X. S.; Shaw, W., Novel Processes for treatment of Syncrude fine transition and marine ore tailings, *Canadian Metallurgical Quarterly* **2007**, 46 (3), 265.
13. Wang, X. Y.; Feng, X. H.; Xu, Z. H.; Masliyah, J. H., Polymer Aids for Settling and Filtration of Oil Sands Tailings, *Can. J. Chem. Eng.* **2010**, 88 (3), 403.

14. Nichifor, M.; Zhu, X. X., The use of N-alkylacrylamide-styrene copolymers as thermally reversible dispersants/flocculants for emulsions and suspensions. *Colloid Polym. Sci.* **2003**, *281* (11), 1034.
15. Zarras, P.; Vogl, O., Polycationic Salts. 3. Synthesis, Styrene Based Trialkylammonium Salts and Their Polymerization, *J. Macro. Sci. Part A* **2000**, *37* (8), 817.
16. Kim, H.-J.; Kweon, H.-J.; Eun, Y.-C.; Cho, S.-Y., US pat 7,244,791 B2, **2007**.
17. Kolodny, E. R.; Booth, R. B. CA pat 616967, **1961**.
18. Higushi, M.; Senju, R., Kinetic Aspects of Alkaline Hydrolysis of Poly(acrylamide), *Polymer Journal* **1972**, *3* (3), 370.
19. Dautzenberg, H.; Gornitz, E.; Jaeger, W., Synthesis and characterization of poly(diallyldimethylammonium chloride) in a broad range of molecular weight, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, (199), 1561.
20. Wandrey, C. H.; Jaeger, W., Copolymerization of dimethyl diallyl ammonium chloride and acryl amide, *Acta Polymerica* **1985**, *2* (36), 100.
21. Klimchuk, K. A.; Hocking, M. B.; Lowen, S., Water-Soluble Acrylamide Copolymers. VIII. Preparation and Characterization of Polyacrylamide-co-N-t-butylacrylamide, *J. Poly. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1960.
22. Hocking, M. B.; Klimchuk, K. A.; Lowen, S., Water-Soluble Acrylamide Copolymers. VI. Preparation and Characterization of Poly[N,N-dimethylacrylamide-co-acrylamide] and Control Polyacrylamides, *J. Poly. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3128.
23. Zhang, H.; Tong, X.; Zhao, Y., Diverse thermoresponsive behaviors of uncharged UCST block copolymer micelles in physiological medium. *Langmuir* **2014**, *30* (38), 11433.
24. Mori, S.; Barth, H. G., *Size Exclusion Chromatography*, Springer: Berlin, 2010.
25. Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A., Refractive index increments. In *Polymer Handbook*, 4th ed.; Wiley, J., Ed. 1999; p 557.
26. Brand, F.; Dautzenberg, H.; Jaeger, W.; Hahn, M., Polyelectrolytes with various charge densities : Synthesis and characterization of diallyldimethylammonium chloride-acrylamide copolymers, *Angew. Makromol. Chem.* **1997**, (248), 41.
27. Sedgwick, A. *Settling procedure*; Total Canada Co.: **2013**.

28. Ji, Y.; Lu, Q.; Liu, Q.; Zeng, H., Effect of solution salinity on settling of mineral tailings by polymer flocculants, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2013**, 430, 29.
29. Yuan, X. S.; Siman, R., *OSTC Procedures for Validation Final*, OSTC, Ed. **2012**.
30. Brandt, L.; Tan, X.; Liu, Q. *Characterization of Mature Fines Tailings (MFT)*; IOSI: University of Alberta, **2014**.
31. Muller, G.; Laine, J. P.; Fenyó, J. C., High-Molecular-Weight Hydrolyzed Polyacrylamides. II. Potentiometric Titrations, *J. Polym. Sci. : Polym.Chem. Ed* **1979**, 17, 193.
32. Zhu, Z.; Li, T.; Lu, J. J.; Wang, D. S.; Yao, C. H., Characterization of kaolin flocs formed by polyacrylamide as flocculation aids. *Int. J. Min. Process.* **2009**, 91 (3-4), 94.
33. Moudgil, B. M.; Behl, S.; Mehta, V., Effect of particle size in flocculation. In *Dispersion and Aggregation : Fundamentals and Applications* **1994**, AIChE Ed., USA, 419.
34. Somasundaran, P.; Vasudevan, T. V.; Tjipangandjara, K. F., Enhanced Flocculation and Dispersion of Colloidal Suspensions through Manipulation of Polymer Conformation. In *Dispersion and Aggregation : Fundamentals and Applications* **1994**, AIChE Ed., USA, 403.
35. Xiao, H.; Liu, Z.; Wiseman, N., Synergetic Effect of Cationic Polymer Microparticles and Anionic Polymer on Fine Clay Flocculation, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, (216), 409.
36. Fujimura, K.; Tanaka, K., US pat 3, 790, 529, **1974**.
37. Phillips, K. G.; Ballweber, E. G.; Hurlock, J. R., US pat 4, 179, 424, **1979**.
38. Grimm, O.; Rauch, H., US pat 2, 328, 901, **1943**.
39. Li, H. J.; Long, J.; Xu, Z. H.; Masliyah, J. H., Flocculation of kaolinite clay suspensions using a temperature-sensitive polymer. *AIChE Journal* **2007**, 53 (2), 479
40. Croucher, M. D.; Hair, M. L., Upper and Lower Critical Flocculation Temperatures in Sterically Stabilized Nonaqueous Dispersions, *Macromolecules* **1978**, 11 (5), 874.
41. Seuring, J.; Agarwal, S., Polymers with Upper Critical Solution Temperature in Aqueous Solution. *Macrom. Rapid Comm.* **2012**, 33 (22), 1898.

42. Zhang, Y.; Furyk, S.; Bergbreiter, D. E.; Cremer, P. S., Specific Ion Effects on the Water Solubility of Macromolecules : PNIPAM and the Hofmeister Series. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, (127), 14505.

