



HAL
open science

Abattement des phosphates des eaux usées par adsorption sur des géomatériaux constitués de Latérite, grès et schistes ardoisiers

Sandotin Lassina Coulibaly

► **To cite this version:**

Sandotin Lassina Coulibaly. Abattement des phosphates des eaux usées par adsorption sur des géomatériaux constitués de Latérite, grès et schistes ardoisiers. Autre. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0065 . tel-01751154

HAL Id: tel-01751154

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751154>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



ÉCOLE
DOCTORALE **RP2E**



geo
Ressources

Laboratoire Géosciences et
Environnement

THÈSE en Co-Tutelle

Présentée à
L'Université de Lorraine
Pour l'obtention du grade de
Docteur
de

L'Université de Lorraine (UL) et de L'Université Nangui Abrogoua (UNA)

Disciplines : Géosciences / Sciences et Gestion de l'Environnement,

Option : Ingénierie Environnementale et Assainissement

par

Sandotin Lassina COULIBALY

Abattement des phosphates des eaux usées par adsorption sur des géomatériaux constitués de Latérite, grès et schistes ardoisiers.

Soutenue publiquement le 09 Juillet 2014 devant la commission d'examen

Mme Gabrielle KRA	Professeur, Université Houphouët Boigny	Rapporteur
M. Khalil HANNA	Professeur, Ecole Supérieure de Chimie de Rennes	Rapporteur
M. Fabien THOMAS	Directeur de recherche, CNRS, LIEC-Nancy	Examinateur
Mme Nicole LIEWIG	Chargé de recherche, CNRS, IPHC- Strasbourg	Examinateur
M. Jacques YVON	Professeur, Université de Lorraine, ENSG	Directeur de thèse
M. Lacina COULIBALY	Professeur Titulaire, Université Nangui Abrogoua	Directeur de thèse
M. Frédéric VILLIERAS	Directeur de recherche, CNRS, OTELO-Nancy	Invité

Au père tout puissant,

*À ma mère...
Aoua UEO*

« Merci maman pour ton optimisme contagieux... »

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une coopération entre l'Université de Lorraine (Nancy, France) et l'Université Nangui Abrogoua (Abidjan, Côte d'Ivoire), grâce au soutien financier des Gouvernements français et Ivoirien. Je voudrai leur exprimer ici toute ma gratitude.

Les travaux de recherche se sont déroulés au sein du Laboratoire GéoRessources (Nancy) et du Laboratoire Géoscience et Environnement (Abidjan), je tiens ici à remercier tous les membres de ces deux structures qui ont ainsi contribués à l'élaboration de la présente thèse.

Je remercie particulièrement mes directeurs de thèse. M. Jacques YVON, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie, de m'avoir ouvert les portes du Laboratoire Environnement et Minéralurgie devenue plus tard GéoRessources. En dirigeant mon travail, il m'a laissé la liberté de m'orienter en m'enrichissant de sa culture scientifique exceptionnels et de ces conseils toujours précis, notamment dans le domaine de la minéralogie. Je serais extrêmement content de pouvoir continuer de collaborer avec lui. M. Lacina COULIBALY, Professeur Titulaire à l'université Nangui Abrogoua, pour son encadrement et la confiance qu'il m'a accordée en me confiant ce sujet de thèse. Ses enseignements et les conseils précieux qu'il m'a prodigués tout au long de ces années ont été fort utiles pour la conduite de ce travail à terme.

Je tiens à remercier les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail.

À M. Fabien THOMAS, Directeur de recherche CNRS, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse. Je voudrais lui témoigner ici toute ma reconnaissance. Merci pour tes encouragements pour ta disponibilité et tes conseils.

Un grand merci à toute l'équipe « valorisation » pour les séminaires qui m'ont permis de présenter mon travail à l'équipe. Les critiques lors de ces présentations ont été enrichissantes.

Je suis très reconnaissant à I. Savané, Directeur de recherche, Université Nangui Abrogoua, pour ses encouragements et ses conseils qui ont beaucoup contribué au bon déroulement de cette thèse.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont apporté leur assistance lors des expérimentations. Il s'agit de Odile B., Angelina R., Yves W., Céline C., Renaud G., Lise S., El Aïd J., Robert J., Mukendi K., Christine J. et Pabla A.

A tous les Doctorants, Taquet N., Krapf M-E, Pasquini L., Niakaté M. R., Piriou P., Zangue H., Kassir M. Arraj T., Mbey J-A., Mariam M. pour l'ambiance amicale dans laquelle s'est déroulée cette thèse.

Je voudrais tout particulièrement remercier Taquet N. et MBey J-A. doctorants qui m'ont accompagné pendant ces années de thèse.

Mes remerciements vont aussi à l'endroit des enseignants-chercheurs (Akpo K. S., Allaly-Mangoua C. L., Ama A., Koné T. et Ouattara P. J-M.) et des Doctorants (Messous A., Tchehuié O. P., Sangaré D., Kamagaté M., Coulibaly S.) de l'équipe "Ingénierie Environnementale et Assainissement" pour leur collaboration et leurs encouragements. Spécialement à Koné T. et à son épouse Koné O., ils m'ont grandement ouvert les portes de leur demeure, merci.

Je remercie Samaké D., enseignant à l'Université de Bamako pour son aide et ses conseils.

Un très grand merci à Ndjee J.D.D., Mme Doumbia A., Mme Cantus M-O., Dr Cantus B., Pr.Michel H., Mme Michel F., Mlle Enganalim A. B. et Mlle Diegba A.

A Ouattara Z. Y., Silué K. A., Ehouman A.C.D., Yao C.F., Yéo Y., Yéo S.S., Sanogo A., Dr Coulibaly Z. et Coulibaly P. M., vous m'avez toujours soutenu dans mes moments de doute, merci pour les encouragements.

A ma fille, Bérénice Sandotin, que je n'ai pas vu grandir, merci pour ta patience et ton affection.

J'exprime ma profonde gratitude à AYEKOE C.P.Y. pour son soutien, ses encouragements et son affection.

Enfin, je voudrais remercier tous les membres de ma famille, je leur dédie cette thèse.

RESUME

Les eaux usées sont très souvent enrichies en phosphates issus des activités anthropiques, leur rejet dans le milieu naturel sans traitement adéquat entraîne une eutrophisation rapide du réseau hydrographique de surface. L'objectif de cette thèse est de caractériser et d'étudier la possibilité de rétention des phosphates des eaux sur des géomatériaux efficaces et disponibles en quantité suffisante en Côte Ivoire. A terme, ce travail permettra de valoriser des matériaux géologiques, sans intérêt minier, en produits aux applications environnementales. A cet effet la latérite le grès et le schiste ont été sélectionnés et préparés par broyage mécanique pour produire des fractions inférieures à 80 μm . Ces rétenteurs ont été analysés par diffraction des rayons-X, microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET), spectroscopie infrarouge (IR). Les analyses texturales ont été conduites par volumétrie d'adsorption du diazote (N_2) à 77K. La granularité a été déterminée par diffusion laser et par sédimentation. Les mesures de la capacité d'échange cationique (CEC), ont été effectuées par spectroscopies UV visible et par ICP-AES et ICP-MS. La synthèse de l'ensemble des données minéralogiques montre de forts pourcentages en oxydes et oxyhydroxydes de fer, d'aluminium et de calcium pour ces trois matériaux. Cette composition confère à la fraction fine des surfaces spécifiques de 34 ; 4,7 et 16,5 m^2/g respectivement pour la latérite, le grès et le schiste. De plus les charpentes minérales des ces matériaux révèlent la présence de méso et microporosité. Les rétenteurs ont ensuite été évalués dans le traitement en batch d'un effluent synthétique obtenu par dissolution du dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4), dans l'eau distillée. Les doses optimales et les temps d'équilibres ont été déterminés. Les isothermes de rétention ont ensuite été construites à 20, 30 et 40°C. L'affinité des phosphates pour les trois adsorbants est plus importante pour la latérite, ensuite le grès et enfin le schiste. L'adsorption dépend fortement du pH. Les taux de rétention des phosphates sur le grès semblent indépendants de la température. En revanche, ceux de la latérite augmentent dans le sens contraire de la température et l'inverse pour le schiste. Plusieurs modèles cinétiques (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich et de diffusion) ont été évalués, de même que les paramètres thermodynamiques. Les réactions d'adsorption sont parfaitement décrites par le modèle de pseudo-second ordre. Les données des équilibres d'adsorption permettent de définir des intervalles où l'adéquation aux modèles de Langmuir et Freundlich semble parfaite. Le mécanisme de rétention proposé suggère l'existence de deux types de sites. L'analyse par infrarouge (DRIFT) des matériaux après adsorption montre une part importante des interactions de type chimique dans la rétention des phosphates sur la latérite et le grès. L'ensemble des résultats obtenus confirme la possibilité d'utiliser la latérite, le grès et le schiste pour déphosphater les eaux. Cependant la latérite présente de plus fortes potentialités par rapport aux autres adsorbants testés.

Mots Clés: Adsorption, phosphate, cinétique, isotherme, latérite, schiste, grès.

ABSTRACT

Wastewaters are often loaded in phosphate from human activities. The discharge of such wastewater without adequate treatment leads to rapid eutrophication of water bodies. The main of the present thesis was to characterize and investigate the removal efficiency of phosphate from water by natural geological material available in large amount in Ivory Coast. Ultimately, it has ambition to valorize geological material without mining interest for environmental purposes. For this research, the laterite, sandstone and shale were selected and prepared by mechanical crushing to obtain fine fractions below 80 μm . Detailed study to characterize these three rocks powder was performed, thus several mineralogical and physico-chemical properties were determined by means of : X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS), N_2 -adsorption/desorption techniques (BET), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX), particle size distribution, cation exchange capacity and chemical analyses by atomic emission spectrometry (ICP-AES) and mass spectrometry (ICP-MS). Data shows high percentages of iron, aluminum and calcium oxides and oxyhydroxides for these three materials. This composition confer to the fine fraction the specific surface of 34; 4.7 et 16.5 m^2/g for laterite, sandstone and shale respectively. In addition, the mineral structures of these materials reveal the presence of meso-and microporosity. These materials were then evaluated in the batch treatment of synthetic liquid effluents containing pure KH_2PO_4 . The optimal dosage and equilibrium times were detected. After, isotherms were built at 20, 30 and 40°C. It was shown that phosphate affinity for the three adsorbents is more important for laterite, sandstone and shale. The absorption process is strongly depends on pH. Phosphate retention rate on sandstone seem not to depend on temperature, on the other hand, those of laterite increase on the contrary way of the temperature and vice versa for schist. Several kinetic models (pseudo first order, pseudo second order, Elovich and diffusion models) were evaluated as well as thermodynamic parameters. Absorption reactions are perfectly described by the pseudo second order. Absorption equilibrium data allow defining interval where Langmuir and Freundlich model seems perfect. The proposed retention mechanism suggests the existence of two kinds of sites. DRIFTS analyses of adsorbents after adsorption revealed chemical interaction on adsorption process onto laterite and sandstone

This study demonstrated that laterite, sandstone and shale are an effective adsorbent for phosphate removal from aqueous solution. However, laterite shows a strong potentiality compared to the two others adsorbents.

Keys words: Adsorption, phosphate kinetics, isotherm, laterite, sandstone, shale,

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ABREVIATIONS.....	ix
LISTE DES FIGURES.....	x
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
1.1. Généralité sur le phosphore.....	4
1.1.1. Historique.....	4
1.1.2. Chimie du phosphore.....	5
1.2. Le phosphore dans les effluents	7
1.2.1. Origine des phosphates des eaux usées.....	7
1.2.1.1. Phosphates provenant du métabolisme humain.....	8
1.2.1.2. Phosphates issus des produits lessiviels.....	9
1.2.1.3. Rejets industriels.....	9
1.2.1.4. Rejets agro-pastoraux (élevages et surfaces cultivées)	10
1.2.2. Formes de phosphores dans les eaux usées.....	11
1.2.2.1. Phosphore minéral.....	11
1.2.2.1.1. <i>Particules de minéraux phosphatés</i>	11
1.2.2.1.2. <i>Précipités de surface</i>	12
1.2.2.1.3. <i>Formes occluses</i>	12
1.2.2.2. Phosphore organique.....	12
1.2.3. Phosphore biodisponible (ou assimilable)	14
1.2.4. Teneur en phosphore des effluents.....	15
1.3. Phosphate et eutrophisation.....	16
1.3.1. Eutrophisation ou dystrophisation.....	16
1.3.1.1. Définition	16
1.3.1.2. Phases de l'eutrophisation.....	17
1.3.2. Impact de l'eutrophisation sur les plans d'eau.....	18
1.3.3. Impact de l'eutrophisation sur l'homme et ses activités.....	19
1.3.4. Autres impact des phosphates sur l'environnement.....	20
1.4. Limites et réglementations sur les rejets en phosphates	21
1.5. Techniques de déphosphatation des eaux.....	21
1.5.1. Déphosphatation biologique.....	21
1.5.1.1. Anabolisme des bactéries.....	22
1.5.1.2. Accumulation par la biomasse.....	25
1.5.2. La déphosphatation physico-chimique.....	26
1.5.2.1. Précipitation chimique.....	26
1.5.2.1.1. <i>Précipitation de phosphates d'aluminium</i>	27
1.5.2.1.2. <i>Précipitation de phosphates de fer</i>	28
1.5.2.1.3. <i>Précipitation de phosphates de calcium</i>	29
1.5.2.2. La flottation.....	30
1.5.2.3. L'adsorption.....	31
1.5.2.3.1. <i>Mécanismes d'adsorption</i>	31
1.5.2.3.1.1. <i>Adsorption chimique</i>	31
1.5.2.3.1.2. <i>Adsorption physique</i>	32
1.5.2.3.1.3. <i>Adsorption électrique</i>	32
1.5.2.3.2. <i>Capacité d'adsorption</i>	32
1.5.2.3.3. <i>Cinétiques d'adsorption</i>	33
1.5.2.3.4. <i>Isothermes d'adsorption</i>	36

1.5.2.3.5. Aspect thermodynamique de l'adsorption.....	40
1.5.2.3.6. Charge de surface des oxydes et leur implication dans l'adsorption des phosphates.....	41
1.5.2.3.7. Rétention des phosphates par les oxy(-hydro)xydes de fer ou d'aluminium.....	42
CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES.....	44
2.1. Collecte, préparation et caractérisation des adsorbants	44
2.1.1. Collecte et préparation des adsorbants	44
2.1.1.1. Collecte.....	44
2.1.1.2. Préparation des roches.....	45
2.1.2. Etudes des propriétés structurales et morphologiques.....	46
2.1.2.1. Granularité.....	46
2.1.2.1.1. Par sédimentation (loi de stockes)	46
2.1.2.1.2. Par diffraction laser.....	46
2.1.2.2. Analyse chimiques.....	48
2.1.2.3. Diffraction des rayons X.....	49
2.1.2.4. Spectroscopie infrarouge.....	49
2.1.2.5. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	50
2.1.2.6. Microscopie Électronique à Transmission (MET)	51
2.1.2.7. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)	51
2.1.3. Etude des propriétés texturales.....	52
2.1.3.1. Techniques expérimentales.....	52
2.1.3.2. Exploitation des données de l'adsorption.....	53
2.1.3.2.1. Calcule de la surface spécifique par la méthode BET.....	53
2.1.3.2.2. Etude de la porosité	55
2.1.4. Etudes des propriétés électrocinétiques de surfaces	57
2.2. Etude de la rétention des phosphates.....	58
2.2.1. Dispositif expérimental	58
2.2.1.1. Montage expérimental.....	58
2.2.1.2. Adsorbat utilisé.....	58
2.2.2. Etude expérimentale de la rétention des phosphates en batch.....	59
2.2.2.1. Détermination du rapport solide / liquide	59
2.2.2.2. Cinétique et influence de la variation de la concentration initiale sur l'adsorption des phosphates.....	60
2.2.2.3. Influence du pH sur l'adsorption	60
2.2.2.4. Isothermes	61
2.2.3. Dosage des phosphates.....	62
2.2.4. Analyse des supports après adsorption	62
2.2.5. Modèles et indices descriptifs de l'adsorption	62
2.2.5.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	62
2.2.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	64
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	66
3.1. ANALYSE MINERALOGIQUE, PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES ET ELECTROKINETIQUES DES ADSORBANTS POTENTIELS DE PHOSPHATES.....	66
3.1.1. Introduction.....	66
3.1.2. Latérite.....	66
3.1.2.1. Propriétés morphologiques et cristallographiques.....	66
3.1.2.1.1. Morphologie	66

3.1.2.1.1.1. <i>Macroscopie</i>	66
3.1.2.1.1.2. <i>Microscopie</i>	67
3.1.2.1.2. <i>Composition chimique</i>	75
3.1.2.1.3. <i>Analyse minéralogique qualitative</i>	75
3.1.2.1.4. <i>Analyse Infra rouge</i>	76
3.1.2.1.5. <i>Cations échangeables</i>	78
3.1.2.2. Etude de la granularité du broyat de latérite.....	78
3.1.2.2.1. <i>Granularité par sédimentation (loi de stockes)</i>	78
3.1.2.2.2. <i>Granularité par diffraction laser</i>	78
3.1.2.3. Propriétés texturales.....	79
3.1.2.4. Propriétés électrocinétiques.....	81
3.1.3. Grès.....	82
3.1.3.1. Propriétés morphologiques et cristallographiques.....	82
3.1.3.1.1. <i>Morphologie</i>	82
3.1.3.1.1.1. <i>Macroscopie</i>	82
3.1.3.1.1.2. <i>Microscopies</i>	82
3.1.3.1.2. <i>Composition chimique</i>	89
3.1.3.1.3. <i>Analyse minéralogique qualitative</i>	89
3.1.3.1.4. <i>Analyse Infra rouge</i>	90
3.1.3.1.5. <i>Cations échangeables</i>	92
3.1.3.2. Etude de la granularité du broyat de grès.....	92
3.1.3.2.1. <i>Granularité par sédimentation (loi de Stokes)</i>	92
3.1.3.2.2. <i>Granularité par diffraction laser</i>	92
3.1.3.3. Propriétés texturales.....	93
3.1.3.4. Propriétés électrocinétiques.....	95
3.1.4. Schistes ardoisier de Lomo nord.....	96
3.1.4.1. Propriétés morphologiques et cristallographiques.....	96
3.1.4.1.1. <i>Morphologie</i>	96
3.1.4.1.1.1. <i>Macroscopie</i>	96
3.1.4.1.1.2. <i>Microscopie</i>	97
3.1.4.1.2. <i>Composition chimique</i>	105
3.1.4.1.3. <i>Analyse minéralogique qualitative</i>	105
3.1.4.1.4. <i>Analyse Infrarouge</i>	106
3.1.4.1.5. <i>Cations échangeables</i>	108
3.1.4.2. Etude de la granularité du broyat de schiste.....	108
3.1.4.2.1. <i>Granularité par sédimentation (loi de Stokes)</i>	108
3.1.4.2.2. <i>Granularité par diffraction laser</i>	109
3.1.4.3. Propriétés texturales.....	110
3.1.4.4. <i>Propriétés électrocinétiques</i>	111
3.1.5. Discussion.....	112
3.1.6. Conclusion partielle.....	116
3.2. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA RETENTION DES PHOSPHATES.....	118
3.2.1. Introduction.....	118
3.2.2. Résultats des tests de rétention.....	118
3.2.2.1. Rapport optimal solide/ liquide.....	118
3.2.2.2. Effet du pH sur l'abattement des phosphates.....	119
3.2.2.3. Influence de la durée d'agitation.....	121
3.2.2.4. Influence de la concentration initiale sur l'adsorption des phosphates.....	123
3.2.2.5. Effet de la température sur l'adsorption des phosphates.....	124

3.2.2.5.1. Isothermes d'adsorption.....	124
3.2.2.5.2. Etude thermodynamique de l'adsorption des phosphates	126
3.2.2.5.3. Variation de la capacité de rétention avec la température avant et après l'atteinte de l'équilibre.....	126
3.2.2.6. Paramètres thermodynamiques	127
3.2.3. Discussion.....	129
3.2.4. Conclusion partielle.....	134
3.3. MODELISATION DE LA CINETIQUE ET DES EQUILIBRES D'ADSOPRTION DES PHOSPHATES PAR LA LATERITE ET LE GRES.	135
3.3.1. Introduction.....	135
3.3.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption des phosphates.....	135
3.3.2.1. Processus de réaction de surface.....	135
3.3.2.1.1. Modèles pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren.....	135
3.3.2.1.2. Modèle pseudo-second ordre.....	138
3.3.2.1.3. Modèle d'Elovich.....	141
3.3.2.2. Processus de diffusion.....	143
3.3.2.2.1. Modèle de diffusion externe.....	143
3.3.2.2.2. Modèle de diffusion intraparticulaire (Weber et Morris, 1963)...	144
3.3.3. Modélisation des isothermes.....	147
3.3.3.1. Constantes de dimensionnement.....	147
3.3.3.1.1. Modèle de Freundlich.....	147
3.3.3.1.2. Modèle de Langmuir.....	150
3.3.3.1.3. Modèle d'Elovich.....	153
3.3.3.2. Modèles liés aux énergies d'adsorption.....	155
3.3.3.2.1. Modèle de Temkin.....	155
3.3.3.2.2. Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)	157
3.3.4. Discussion.....	159
3.3.5. Conclusion partielle.....	163
3.4. ANALYSE DES SUPPORTS APRES ADSORPTION ET ETUDE COMPARATIVE DE LEUR PERFORMANCE.....	163
3.4.1. Caractérisation des supports après adsorption	163
3.4.1.1. Introduction.....	163
3.4.1.2. Résultats.....	163
3.4.1.2.1. Diffraction des rayons X.....	163
3.4.1.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge.....	166
3.4.2. Etude comparative des supports	169
3.4.2.1. Introduction.....	169
3.4.2.2. Résultats.....	169
3.4.2.2.1. Masse de l'adsorbant.....	169
3.4.2.2.2. Temps d'équilibre et capacité d'adsorption.....	170
3.4.2.2.3. Capacité maximum d'adsorption.....	171
3.4.2.2.4. pH.....	172
3.4.3. Discussion.....	173
3.4.4. Conclusion partielle.....	175
CONCLUSION GENERALE.....	176
REFERENCES.....	179
ANNEXES.....	201

LISTE DES ABREVIATIONS

P	: Phosphore total
H ₃ PO ₄	: Acide phosphorique
H ₂ PO ₄ ⁻ ; HPO ₄ ²⁻ ; PO ₄ ³⁻	: Anions orthophosphates
ARN	: Acide Ribonucléique
ADN	: Acide Désoxyribonucléique
NAD	: Nicotinamide Adénine Dinucléotide
FAD	: Flavine Adénine dinucléotide
ATP	: Acide Triphosphate
ADP	: Acide Diphosphate
USEPA	: United States Environmental Protection Agency
OECD	: Organisation de Coopération et de développement Economiques
CEE	: Communauté Economique Européenne
MISE	: Mission Inter-Service de l'Eau de Lorraine
INS	: Institut National de Statistique
DWAF	: Department of Water Affairs and Forestry
CCME	: Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement
CEEP	: Centre Européen d'Etude des Polyphosphates
MVS	: Matières Sèches Végétales
q	: Capacité d'adsorption
q _e	: Capacité d'adsorption à l'équilibre
Co	: Concentration Initiale
Ce	: Concentration à l'équilibre
ΔG	: enthalpie libre
ΔH	: variation de l'enthalpie
ΔS	: variation de l'entropie
M	: Moyenne
T	: Température en Kelvin
NF	: Norme Française
LASI	: Latérite de Sinématialy
GRAK	: Grès d'Akouedo
SCLN	: Schiste de Lomo Nord
S _s	: Surface Spécifique
EDS ou EDX	: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
PF	: Perte au feu
ld	: limite de détermination
g	: gramme
g	: Unité de l'accélération radiale (ACR) exprimé en g (= intensité de la pesanteur en m.s ⁻²)
PIE	: Point Isoélectrique
PCN	: Point de Charge Nulle
H	: Heure

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	: Structure des différentes formes de phosphores, blancs, noirs et rouges.....	5
Figure 1.2	: Oxacide de phosphate.....	6
Figure 1.3	: Stabilité des oxacides de phosphore selon les conditions de pH et le potentiel d'oxydoréduction du milieu (a) et dissociation de l'acide phosphorique dans l'eau (b) (Lindsay, 1979 ; Stumm et Morgan, 1996).....	7
Figure 1.4	: Quelques usages des composés phosphorés.....	8
Figure 1.5	: Cycle du phosphore dans les milieux aquatiques (D'après Syers et al., 1973 ; Emsley, 1980 in Loyer, 1997).....	13
Figure 1.6	: Mécanismes biochimiques au sein d'une bactérie déphosphatante et évolution simplifiée des concentrations en ions P, polyphosphates, acides gras volatils et polyhydroxybutyrate entre phase anaérobie et phase aérobie (Van Loodsrecht et al., 1997).....	24
Figure 1.7	: Coupe transversale d'un lit planté.....	26
Figure 1.8	: Capacité de quelques plantes utilisées pour l'abattement des phosphates des eaux (d'après Molle, 2009).....	26
Figure 1.9	: Variation de la solubilité des phosphates de Ca, Al et Fe en fonction du pH (Jenkins et al., 1971).....	28
Figure 1.10	: Variation de la concentration initiale (C_0) et de la quantité adsorbée (q) au cours de l'adsorption en batch.....	33
Figure 1.11	: Diagramme de Lennard-Jones représentant une réflexion inélastique, une chimisorption et une physisorption (Bisson, 2004).....	41
Figure 1.12	: Echange de ligands lors de l'adsorption des ion phosphates sur un oxy(hydro)xyde de fer (Stumm et al., 1980, Dubus 1997).....	43
Figure 2.1	: Situation géographique des différents sites de prélèvement des matériaux sur une esquisse géologique de la Côte d'Ivoire (adapté de Tagini, 1972).....	45
Figure 2.2	: Schéma de principe de la comparaison des isothermes par rapport à un solide de référence non poreux.....	55
Figure 2.3	: Schéma du dispositif expérimental.....	58
Figure 3.1	: Photographie d'une latérite de Sinématialy.....	67
Figure 3.2.a	: Image en électrons rétrodiffusés d'un élément figurés dans la matrice.....	69
Figure 3.2.b	: Image en électrons rétrodiffusés d'élément figurés dans la matrice (vue en roche totale).....	69
Figure 3.2.c	: Coupe (section mince polie) dans un apex d'élément figuré montrant la zonation de composition du cortex.....	70
Figure 3.2.d	: Coupe en section mince polie, image en électrons rétrodiffusés d'un élément figuré à faciès "zébrés".....	70
Figure 3.2.e	: Coupe en section mince polie, image en électrons rétrodiffusés, vue d'ensemble d'éléments figurés à faciès "zébrés".....	71
Figure 3.2.f	: Éléments figurés à nucleus au moins partiel de zircon, en clair, dans une matrice d'hydroxyde d'aluminium (plus sombre) avec un cortex enrichi en fer. (Coupe en section mince polie, image en électrons rétrodiffusés).....	71
Figure 3.3.a	: Micrographie MET de la morphologie d'une kaolinite au sein de la latérite. Validation par analyses EDX de leur identité.....	73
Figure 3.3.b	: Micrographie MET de la morphologie d'une goethite au sein de la latérite. Validation par analyses EDX de leur identité.....	74
Figure 3.4	: Diffractogramme X de poudre sur la fraction inférieure à 250 μm de la latérite broyée.....	76
Figure 3.5	: Spectre d'absorption infrarouge en réflexion diffuse de la latérite entre 500 et 4000 cm^{-1}	77
Figure 3.6	: Distribution granulaire des particules du broyat de latérite.....	79
Figure 3.7	: Isotherme d'adsorption/désorption d'azote sur la latérite à 77K (a) et sa Transformée BET (b). t-plot relatif à l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote sur la latérite à 77K (c) et distribution en taille de mésopores sur la laterite (Méthode BJH: modèle cylindrique appliquée aux branches d'adsorption et désorption à l'Azote) (d).....	80
Figure 3.8	: Evolution de la mobilité électrophoretique en fonction du pH pour la laterite dans NaClO_4 ...	81
Figure 3.9	: Photographie d'un grès d'Akouédo.....	82
Figure 3.10.a	: Vue en roche totale des éléments figurés et du ciment. Images de plaque mince polie du Grès, MEB, image en électrons rétrodiffusés.....	83
Figure 3.10.b	: Micrographie MEB de grains de quartz non arrondis et faiblement émoussés (image en électrons rétrodiffusés).....	84
Figure 3.10.c	: Images des lisières du quartz diversement corrodées et réhabitées par des goëthites.....	84
Figure 3.10.d	: Images des lisières du quartz corrodées et réhabitées par des concrétions de matières dont	

	les compositions sont compatibles avec celles d'illites ferrifères.....	85
Figure 3.11.a	: Micrographie MET de la morphologie d'un quartz au sein du grès. Validation par analyses EDX de leur identité.....	86
Figure 3.11.b	: Micrographie MET de la morphologie d'une hématite au sein du grès. Validation par analyses EDX de leur identité.....	87
Figure 3.11.c	: Micrographie MET de la morphologie d'une goethite au sein du grès. Validation par analyses EDX de leur identité.....	88
Figure 3.12	: Diffractogramme X de poudre sur la fraction inférieure à 250 µm du grès broyé.....	90
Figure 3.13	: Spectre d'absorption infrarouge en réflexion diffuse du grès d'Akouedo entre 400 et 4000 cm ⁻¹	91
Figure 3.14	: Distribution granulaire des particules du broyat de grès.....	93
Figure 3.15	: Isotherme d'adsorption/désorption d'azote sur le grès à 77K (a) et sa transformée BET (b). t-plot relatif à l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote sur le grès à 77K (c) et distribution en taille de mésopores sur le grès (Méthode BJH: modèle cylindrique appliquée aux branches d'adsorption et désorption à l'Azote)(d).....	95
Figure 3.16	: Evolution de la mobilité électrophoretique en fonction du pH pour le grès dans NaClO ₄	96
Figure 3.17	: Photographie d'un schiste de Lomo nord.....	97
Figure 3.18.a	: Image MEB en électrons rétrodiffusés sur section mince polie des cristaux au sein de l'échantillon de schiste ardoisier de Lomo nord.....	98
Figure 3.18.b	: Image MEB en électrons rétrodiffusés sur section mince polie du détail d'un cristal d'albite fragmenté en morceaux d'environ 15 µm.....	99
Figure 3.18.c	: Vue en roche totale du détail du schiste ardoisier de Lomo nord, MEB sur section mince polie, image en électrons rétrodiffusés.....	99
Figure 3.19.a	: Micrographie MET de la morphologie d'un quartz au sein du schiste ardoisier. Validation par analyses EDX de leur identité.....	100
Figure 3.19.b	: Micrographie MET de la morphologie d'une chlorite magnésienne au sein du schiste ardoisier. Validation par analyses EDX de leur identité.....	101
Figure 3.19.c	: Micrographie MET de la morphologie d'un microcline au sein du schiste ardoisier. Validation par analyses EDX de leur identité.....	102
Figure 3.19.d	: Micrographie MET de la morphologie d'une albite au sein du schiste ardoisier. Validation par analyses EDX de leur identité.....	103
Figure 3.19.e	: Micrographie MET de la morphologie d'une kaolinite au sein du schiste ardoisier. Validation par analyses EDX de leur identité.....	104
Figure 3.20	: Diffractogramme X de poudre sur la fraction inférieure à 250 µm du schiste broyé.....	106
Figure 3.21	: Spectre d'absorption infrarouge en réflexion diffuse du schiste ardoisier de Lomo-Nord entre 400 et 4000 cm ⁻¹	107
Figure 3.22	: Distribution granulaire des particules du broyat de schiste.....	109
Figure 3.23	: Isotherme d'adsorption/désorption d'azote sur le Schiste à 77K (a) et sa transformée BET (b). t-plot relatif à l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote sur le Schiste à 77K (c) et distribution en taille de mésopores sur le Schiste (Méthode BJH: modèle cylindrique appliquée aux branches d'adsorption et désorption à l'Azote) (d).....	111
Figure 3.24	: Evolution de la mobilité électrophoretique en fonction du pH et de la force ionique pour le schiste dans NaClO ₄	112
Figure 3.25	: Effet de la masse de latérite, de grès et de schiste sur le taux d'abattement des phosphates....	119
Figure 3.26	: Effet du pH sur le taux de rétention des phosphates sur la latérite (a), le grès (b) et le schiste ardoisier (c).	121
Figure 3.27	: Effet du temps de contact sur l'adsorption des phosphates la latérite (a), le grès (b) et le schiste (c).....	122
Figure 3.28	: Effet du temps de contact sur l'adsorption des phosphates à différentes concentrations initiales (2,5 ; 5 et 10 mg/L) par la latérite (a), le grès (b) et le schiste (c).	124
Figure 3.29	: Isothermes d'adsorption des phosphates à différentes températures sur la latérite (a), le grès (b) et le schiste (c)	125
Figure 3.30	: Effet de la température sur la capacité de la rétention avant l'équilibre (concentration initiale = 2,5 mg/L.) de la latérite (a) et du schiste (b).....	127
Figure 3.31	: Effet de la température sur la capacité de la rétention à l'équilibre (concentration initiale de 150 mg/L) de la latérite (a) et du schiste (b).....	128
Figure 3.32.a	: Variation de la constante d'adsorption sur la latérite (a) et le schiste (b) en fonction de la température avant l'équilibre.....	128
Figure 3.32.b	: Variation de la constante d'adsorption sur la latérite (a) et le schiste (b) en fonction de la	

	température à l'équilibre.....	127
Figure 3.33	: Linéarisation selon le pseudo-premier ordre pour l'adsorption des phosphates sur la latérite (a), le grès (b) et le schiste (c).....	137
Figure 3.34	: Linéarisation selon un pseudo-second ordre pour l'adsorption des phosphates sur la latérite (a), le grès (b) et le schiste (c).....	139
Figure 3.35	: Conformité entre les données théoriques issues des paramètres cinétiques du modèle pseudo-second ordre et les données expérimentales.....	140
Figure 3.36	: Linéarisation selon le modèle d'Elovich pour l'adsorption des phosphates sur la latérite (a), le grès (b) et le schiste (c).....	142
Figure 3.37	: Linéarisation selon le modèle de diffusion externe pour l'adsorption des phosphates par la latérite (a), le grès (b) et le schiste (c).....	144
Figure 3.38	: Linéarisation selon le modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption des phosphates sur la latérite (a), le grès (b) et le schiste (c).....	146
Figure 3.39	: Représentation linéaire selon le modèle de Freundlich pour l'adsorption des phosphates sur le schiste à 20 (a) et 30°C (b) et 40°C (c).....	149
Figure 3.40	Représentation selon le modèle Langmuir pour l'adsorption des phosphates à différentes températures (20, 30 et 40°C) sur la latérite (a), le grès (b) et le schiste (c).....	151
Figure 3.41	: Simulation des données expérimentales à partir des modèles de Langmuir et Freundlich sur la latérite à 40°C (a) ; Section en accord avec le formalisme de Langmuir (b) ; Section en accord avec le formalisme Freundlich (c) ; Section en accord avec le formalisme Langmuir (d).....	152
Figure 3.42	: Représentation linéaire selon le modèle d'Elovich pour l'adsorption des phosphates à différentes températures (20, 30 et 40°C) sur la latérite (a), le grès (b) et le schiste (c).....	154
Figure 3.43	: Représentation linéaire selon le modèle de Temkin pour l'adsorption des phosphates à différentes températures (20, 30 et 40°C) sur la latérite (a), le grès (b) et le schiste (c).....	156
Figure 3.44	: Représentation linéaire selon le modèle de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption des phosphates à différentes températures (20, 30 et 40°C) sur la latérite (a), le grès (b) et le schiste (c).....	158
Figure 3.45.a	: Diffractogramme X de la latérite réalisé avant (LAvAd) et après (LApAd) adsorption des phosphates.....	164
Figure 3.45.b	: Diffractogramme X du grès réalisé avant (GAvAd) et après adsorption GApAd) des phosphates.....	165
Figure 3.45.c	: Diffractogramme X du schiste réalisé avant (SAvAd) et après adsorption (SApAd) des phosphates.....	166
Figure 3.46.a	: Spectres infrarouge de la latérite avant (LAvAd) et après adsorption (LApAd) des phosphates.....	167
Figure 3.46.b	: Spectres infrarouge du grès avant (GAvAd) et après adsorption (GApAd) des phosphates.....	168
Figure 3.46.c	: Spectres infrarouge du schiste avant (SAvAd) et après adsorption (SAvAd) des phosphates.....	169
Figure 3.47	: Dosage de l'adsorbant pour un rendement de rétention de 75%.....	170
Figure 3.48	: Répartition des adsorbants en fonction du temps et de la capacité de rétention.....	171
Figure 3.49	: Variation des capacités maximum d'adsorption selon le formalisme de Langmuir.....	172
Figure 3.50	: Variation du taux d'abattement des phosphates en fonction des supports à pH optimum (4,5 pour la latérite, 4 pour le grès et le schiste) et à pH moyen des eaux usées domestiques (7,5).....	173

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	: Classification de l'état trophique selon l'étude de l'OCDE (1982). PL = taux moyen de phosphore total, Chl moyen = taux moyen de chlorophylle a; Chlmax = taux maximum de chlorophylle a.....	17
Tableau 1.2	: Principaux groupements fonctionnels pouvant être impliqué dans les réactions d'adsorption et réactions d'adsorption spécifiques sur les groupements hydroxyles (Sposito, 1989 ; Schindler et Stumm, 1987).....	31
Tableau 2.1	: Localisation des sites de prélèvement.....	44
Tableau 2.2	: Caractéristiques de la solution mère.....	59
Tableau 2.3	: Expression linéaires des formalismes.....	65
Tableau 3.1	: Analyse EDS en composition atomique de la zone sombre de l'élément figuré de la Figure 3.2.f	72
Tableau 3.2	: Analyse chimique des éléments majeurs de la Latérite de Sinématialy (LASI).....	75
Tableau 3.3	: Attributions des bandes de vibrations IR des groupements présents dans la latérite dans le domaine 500 - 4000 cm^{-1}	77
Tableau 3.4	: Capacité d'Echange Cationique de la poudre de latérite.....	78
Tableau 3.5	: Distribution de la taille des particules en trois fractions essentielles (sable, limon et argile) du broyat de latérite.....	78
Tableau 3.6	: Indices des analyses granulométriques du broyat de latérite.....	79
Tableau 3.7	: Analyse chimique des éléments majeurs du grès d'Akouedo (GRAK).....	89
Tableau 3.8	: Attributions des bandes de vibrations IR des groupements présents dans le grès dans le domaine 500 - 4000 cm^{-1}	91
Tableau 3.9	: Détermination de la Capacité d'Echange Cationique par la méthode cobltihexamine de la poudre de grès.....	92
Tableau 3.10	: Distribution de la taille des particules en trois fractions essentielles (sable, limon et argile) du broyat de grès.....	92
Tableau 3.11	: Indices des analyses granulométriques du broyat de grès.....	93
Tableau 3.12	: Analyse chimique des éléments majeurs du schiste de Lomo nord (SCLN).....	105
Tableau 3.13	: Attributions des bandes de vibrations IR des groupements présents dans le schiste dans le domaine 500 - 4000 cm^{-1}	107
Tableau 3.14	: Capacité d'Echange Cationique de la poudre de schiste ardoisier.....	108
Tableau 3.15	: Distribution de la taille des particules en trois fractions essentielles (sable, limon et argile) du broyat de schiste.....	108
Tableau 3.16	: Indices des analyses granulaires.....	109
Tableau 3.17	: Résumé de quelques caractéristiques des matériaux.....	117
Tableau 3.18	: Données thermodynamiques pour l'adsorption des phosphates sur la latérite et le grès.....	129
Tableau 3.19	: Paramètres cinétiques relatifs au pseudo-premier ordre.....	136
Tableau 3.20	: Paramètres cinétiques relatifs au pseudo-second ordre.....	139
Tableau 3.21	: Paramètres cinétique du modèle d'Elovich pour l'adsorption des phosphates sur la latérite, le grès et le schiste.....	141
Tableau 3.22	: Paramètres cinétique du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption des phosphates sur la latérite, le grès et le schiste.....	145
Tableau 3.23	: Paramètres liés au modèle de Freundlich.....	148
Tableau 3.24	: Paramètres liés au modèle de Langmuir.....	150
Tableau 3.25	: Paramètres liés au modèle d'Elovich.....	155
Tableau 3.26	: Paramètres liés au modèle de Temkin.....	157
Tableau 3.27	: Paramètres liés au modèle de Dubinin-Radushkevich.....	159



INTRODUCTION
GENERALE

Le développement des activités anthropiques sur les bassins versant a engendré au fil des ans, une détérioration de la qualité des ressources en eau. En effet, la forte croissance urbaine associée à l'évolution des activités industrielles et agricoles ont augmenté les besoins en eau, entraînant une production de plus en plus importante d'eaux usées. Ces eaux, très souvent rejetées dans la nature sans traitement adéquat, favorisent une introduction massive de matières organiques et d'éléments nutritifs (azote, phosphore) dans les eaux de surface et perturbent les équilibres naturels des écosystèmes aquatiques. Cette pratique a fini par inhiber le pouvoir auto épurateur des milieux naturels. La manifestation la plus visible de ce type de pollution est l'eutrophisation des cours d'eau, des lagunes et des zones littorales de faibles hydrodynamismes. Celle-ci se traduit par un développement excessif d'algues, l'augmentation de la turbidité des eaux de surface, la modification de leur couleur et la présence de nuisances olfactives (**Deronzier et Choubert, 2004**). A ces effets néfastes, s'ajoute un appauvrissement de l'eau en oxygène, avec, pour conséquence, un risque accru de mortalité chez certains organismes aquatiques. Plusieurs études ont mis en évidence un lien étroit entre la concentration en nutriments, notamment phosphatés, et l'eutrophisation (**Glennie *et al.*, 2002 ; Scheren *et al.*, 2004**). Une baisse de l'apport en phosphate réduirait donc la production végétale. Le phosphore apparaît, de ce point de vue, comme le facteur limitant idéal dans ces écosystèmes sur lequel il est possible d'agir efficacement pour freiner l'eutrophisation (**Bourdon *et al.*, 2004, Barroin 2004**). Les eaux usées étant la principale source d'introduction des phosphates dans le milieu naturel, leur déphosphatation, est une approche intéressante pour freiner l'eutrophisation et protéger les systèmes hydriques.

Par ailleurs, il existe plusieurs techniques pour baisser le taux en phosphates des eaux (**Deronzier et Choubert, 2004 ; De-Bashan et Bashan, 2004**). Les techniques physico-chimiques impliquent la précipitation par les sels métalliques de fer (FeCl_3 , FeSO_4 , FeHClO_4), d'aluminium (AlCl_3 , Al_2O_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ou de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO) (**Tchobanoglous *et al.*, 2003**). Certains polymères organo-cationiques (**Guivarch, 2001**) sont utilisés aux mêmes fins. Enfin, l'assimilation des phosphates par les bactéries et les plantes constitue la principale technique biologique (**Sidat *et al.*, 1999, El Hafiane *et al.*, 2003**). Les méthodes physiques sont dominées par l'électrodialyse (**Yeomane *et al.*, 1988**). Cependant, la précipitation par les sels métalliques n'est pas couramment utilisée en raison des difficultés de manipulation et des fortes quantités de boues chimiques produites (**Cooper *et al.*, 1993**). Quant à la déphosphatation biologique, elle ne permet qu'un abattement de 10 à 30 % selon les conditions du milieu (**Yildiz, 2004**). Enfin, toutes ces méthodes engendrent des coûts

d'exploitation élevés, peu compatibles avec les ressources d'un pays en développement. Pour tenir compte de toutes ces difficultés, des adsorbants à base de matériaux naturels durables et abondants sont étudiés pour leur capacité à adsorber les phosphates des eaux (**Drizo et al., 1999; Johansson and Gustafson, 2000; Cheung et Venkitachalam, 2000; Huang et Chriswell 2000 ; Codling et al., 2000 ; Brogowski et Renman, 2004 ; Karaca et al., 2004 ; Bellier et al., 2006 ; li et al., 2006 ; Vohla et al., 2011**).

Comme dans la plus part des pays Ouest Africains, l'eutrophisation constitue un problème environnemental majeur en Côte d'Ivoire. A Abidjan, l'envahissement de la lagune Ebrié par les communautés algales, notamment les Dinoflagellés (*Peridinium trochoideum* et *Prorocentrum micans*), les Euglénophycée (*Eutreptilla braarudi*) et les Cryptophycées (genres *Cryptomonas* et *Hemiselmis*), Chlorophycées (genres *Chlamydomonas* et *Tetraselmis*) (**Arfi et al., 1981**) se révèlent caractéristiques de l'intense apport en nutriments phosphatés des eaux usées drainées par les collecteurs vers la lagune (**Scheren et al., 2004 ; Ouattara, 2005 ; Halle et Bruzon, 2006**). Les industries déversaient dans la zone urbaine de la lagune Ebrié 12000 m³/jour d'eaux résiduaires en 1980, créant ainsi un apport de 23 tonnes de matières oxydable avec environ 39 tonnes de DCO et 15 tonnes de DBO (**Pagès et al., 1980; Arfi et al., 1981; Zabi, 1982; Broche et Peschet, 1983**). Selon **Scheren et al. (2004)** la lagune Ebrié reçoit environ 2,5 10³ T de phosphore par an dont 48 % (soit 1,2 10³ T) provient des eaux usées urbaines. Tous ces apports ont amplifié le degré d'eutrophisation des zones à faible hydrodynamisme comme les baies lagunaires (**Monde et al., 2007**).

Malgré cette forte pollution en phosphate et les coûts qu'engendrerait un traitement classique, il existe très peu d'études en Côte d'Ivoire sur la réduction des phosphates des eaux usées. Des techniques de déphosphatation biologiques utilisant des plantes (*Panicum maximum*) expérimentées par **Ouattara (2010)** ont donné des résultats satisfaisants. D'autres travaux ont été menés avec succès sur la capacité de fixation des phosphates par des argiles de Côte d'Ivoire riches en kaolinite (**Sei et al., 2002, Dable et al., 2008**). Ces recherches visent au delà de la portée environnementale, à valoriser les ressources géologiques locales dans le cadre de la déphosphatation des eaux usées en Côte d'Ivoire.

Ce travail s'inscrit donc dans ce cadre avec pour ambition de participer, dans un contexte de protection environnementale, à la valorisation du potentiel géologique de ce pays en étudiant l'abattement des phosphates par des matériaux tels que la latérite, le grès et le schiste ardoisier, susceptibles d'adsorber le phosphate contenu dans les eaux. Ces matériaux présentent divers avantages, dont le faible coût d'acquisition, la très grande disponibilité, la

possibilité d'utilisation des boues comme sources de phosphate pour les sols agricoles et, enfin, l'absence de risques qu'ils présentent pour le milieu naturel.

Tout au long de cette recherche il s'agira, (i) après avoir sélectionné et conditionné les adsorbants, de déterminer leurs caractéristiques minéralogiques, cristallographiques et texturales, (ii) d'étudier les charges développées à l'interface en fonction du pH et de la force ionique, (iii) de procéder aux tests d'adsorption des phosphates en optimisant le rapport masse adsorbant/concentration initiale en phosphate, (iv) d'étudier l'influence des paramètres extérieurs (Temps d'agitation, température, pH) sur l'adsorption des phosphates, (v) d'évaluer les mécanismes d'adsorption mis en jeu, (vi) et de faire une étude comparative de l'efficacité des adsorbants.

La présente thèse est structurée en trois chapitres. Le premier chapitre fait une synthèse de la revue de littérature sur les phosphates, leur rôle dans l'eutrophisation des plans d'eau et les techniques d'abattement existantes. Le deuxième chapitre expose l'approche méthodologique adoptée pour réaliser le travail. Dans cette partie sont rapportés les différentes techniques de caractérisations des matériaux utilisés, les techniques d'analyse chimique ainsi que les protocoles expérimentaux mis en place pour les tests d'adsorption. Le troisième chapitre présente les différents résultats obtenus et la discussion. Une conclusion générale synthétisant les principaux résultats obtenus et des perspectives de recherches mettent fin à la rédaction.

CHAPITRE 1 :

**SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE**

1.1.Généralités sur le phosphore

1.1.1. Historique

Le phosphore fut découvert par Hennig Brand en 1669. Cet alchimiste hambourgeois l'a isolé par réduction puis concentration d'urine. La forme de phosphate qui fut isolée était le phosphate blanc dont la surface cristalline s'oxyde lentement en présence de vapeur produisant une chimiluminescence d'où le nom de « *aerial noticula* » donné par Robert Boyle (1627-1691). Cependant, le terme le plus connu « Phosphore » vient du grec "phôs" qui veut dire "lumière " et de "phero" qui signifie "porter".

Le phosphore est un élément chimique non métallique abondant dans la nature. Il est le onzième constituant de la croûte terrestre (0,12%) (**Beudin, 2006**) où il se combine à d'autres éléments pour former un grand nombre de minéraux. Il fait parti des cinq éléments nutritifs essentiels (carbone, hydrogène, oxygène, azote et phosphore) à la croissance des végétaux. Dans sa phase solide, le phosphore élémentaire se présente sous trois formes allotropiques (**Figure 1.1**). Le phosphore blanc (α cubique, β hexagonal) est constitué de tétraèdres P₄. Le phosphore rouge est constitué de chaînes de tétraèdres polymérisés, moins réactif que le phosphore blanc et non-toxique, il est utilisé par l'industrie. Le phosphore noir existe sous deux formes : cristalline ou amorphe, sa forme cristalline orthorhombique ou rhomboédrique est constituée de feuillets plissés associés entre eux par des liaisons de Van der Waals. La forme la plus stable que l'on retrouve dans l'environnement est le phosphate. Ce phosphate est extrait des gisements miniers. La majorité des gisements phosphatés (5,7. 10⁹ Tonnes) renferment des phosphorites qui sont des roches phosphatées constituées essentiellement de fluoroapatite. Ils sont principalement exploités aux Etats-Unis d'Amérique (Floride, Caroline...), en Russie, en Afrique du Nord (Maroc avec $\frac{3}{4}$ des réserves mondiales, et la première entrée de devise du pays, (1000 ans de réserve) et en Océanie (**Deronzier et Choubert, 2004**).

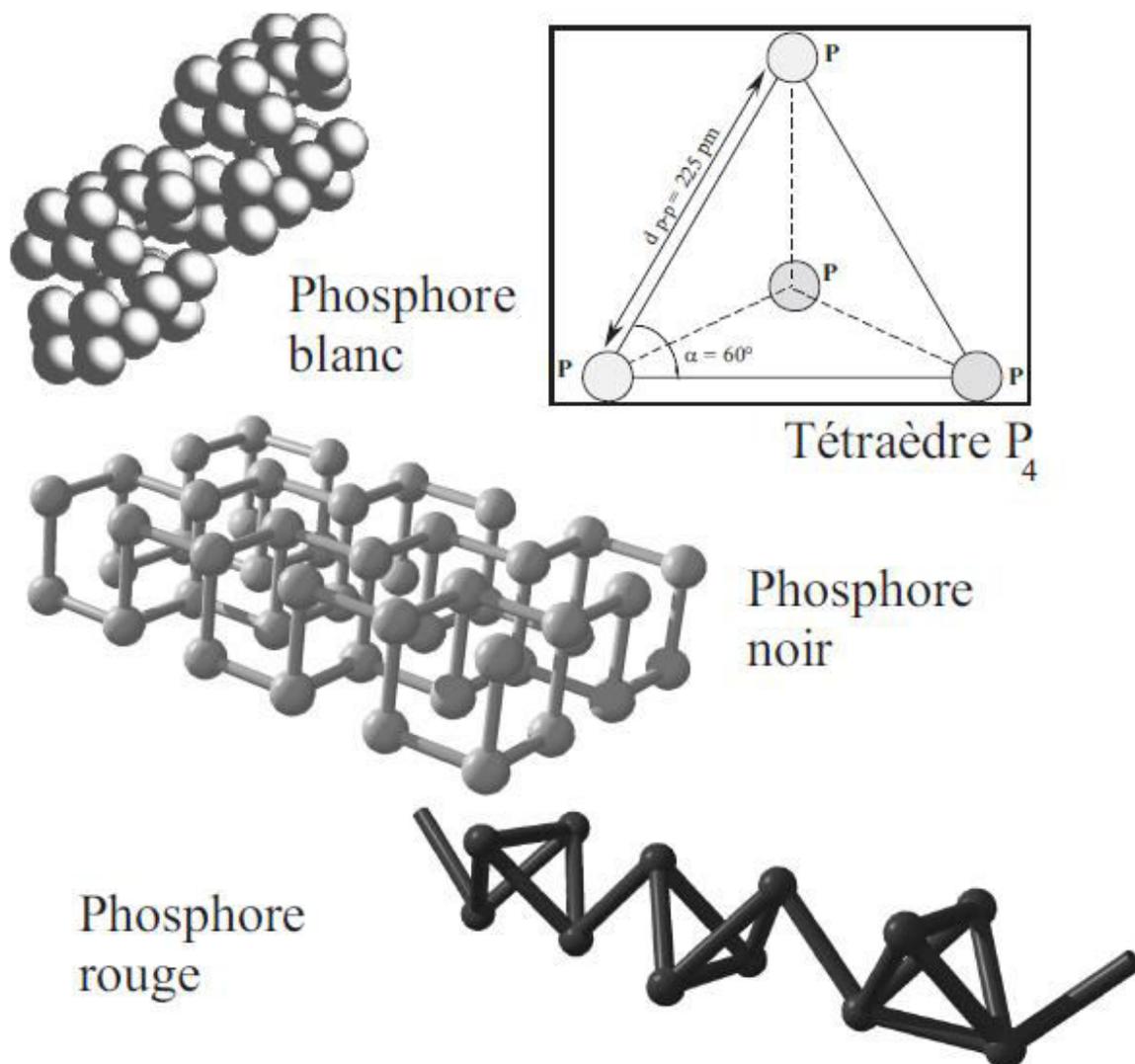


Figure 1.1 : Structures des différentes formes de phosphores, blancs, noirs et rouges

1.1.2. chimie du Phosphore

Le phosphore est un corps simple de symbole **P** et de numéro atomique 15 ; légèrement ambré, très inflammable, lumineux dans l'obscurité et de configuration électronique (état fondamental) $[Ne] 3s^2 3p^3$. La possibilité de modification de la structure électronique fondamentale $[Ne] 3s^2 3p^3$ vers l'état excité $[Ne] 3s^1 3p^3 3d^1$ explique les nombreux degrés d'oxydation possibles de l'élément (-III ; -II ; 0 ; I ; III ; V). Cet état de fait permet de synthétiser de nombreuses classes de composés dont les oxacides de phosphore (**Figure 1.2**). Tous les atomes de phosphore des oxacides ont une coordination quatre et possèdent au moins une double liaison $P=O$. Le groupement largement connu PO_4^{3-} est appelé groupement phosphate. Dans les oxacides tous les groupements phosphates comportent un groupe $P-OH$ ionisable et la caténation est le résultat de liaisons $P-O-P$ ou $P-P$. Ils comportent donc des

liaisons P—O (—Me ou H) dont la longueur moyenne varie entre 1,43Å et 1,56Å, ainsi que des liaisons de type P—O—P, dont la longueur est comprise entre 1,49Å et 1,60Å. Les acides poly-phosphoriques se dépolymérisent rapidement dans l'eau.

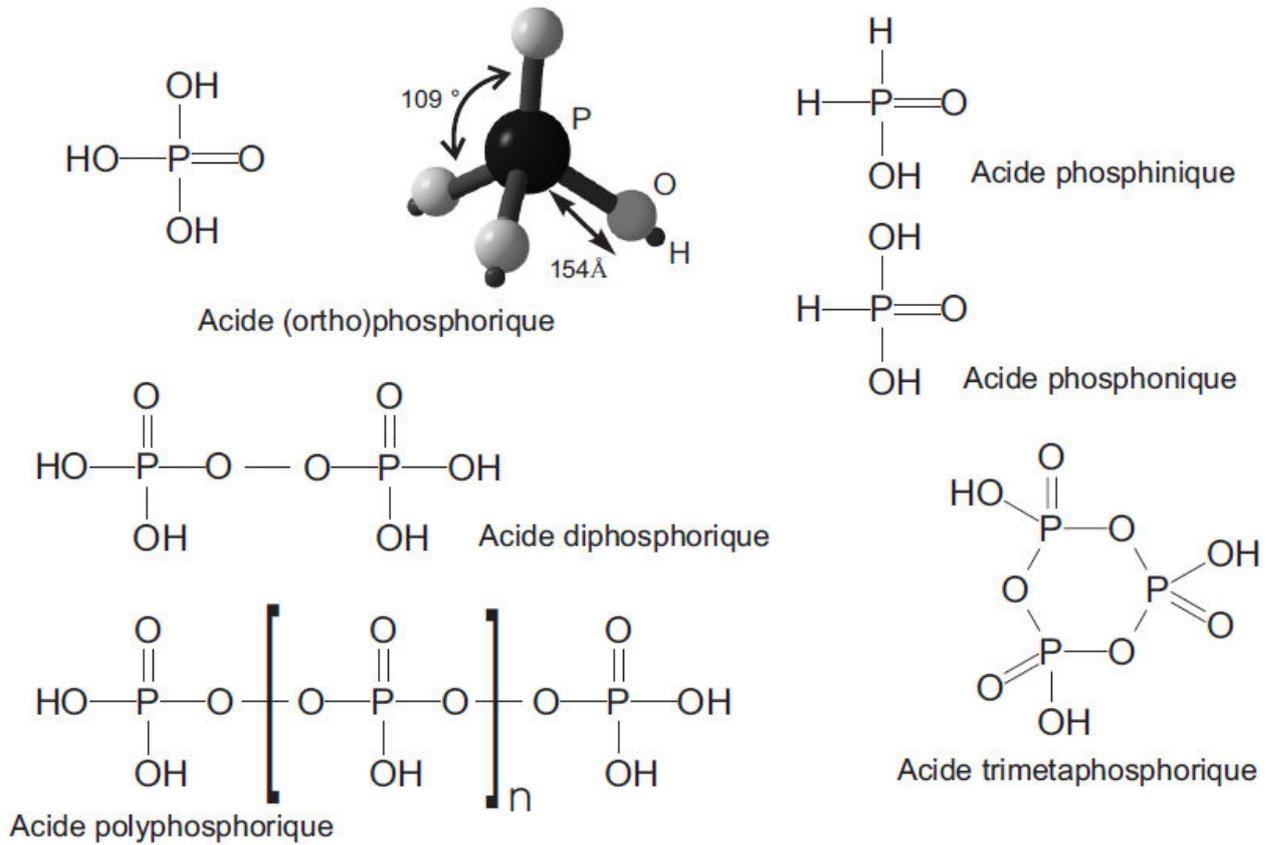


Figure 1.2: Oxacides de phosphate

L'acide phosphorique se dissocie dans l'eau selon les séquences suivantes :



La prédominance des différentes formes est donc fonction du pH du milieu (**Figure 1.3**).

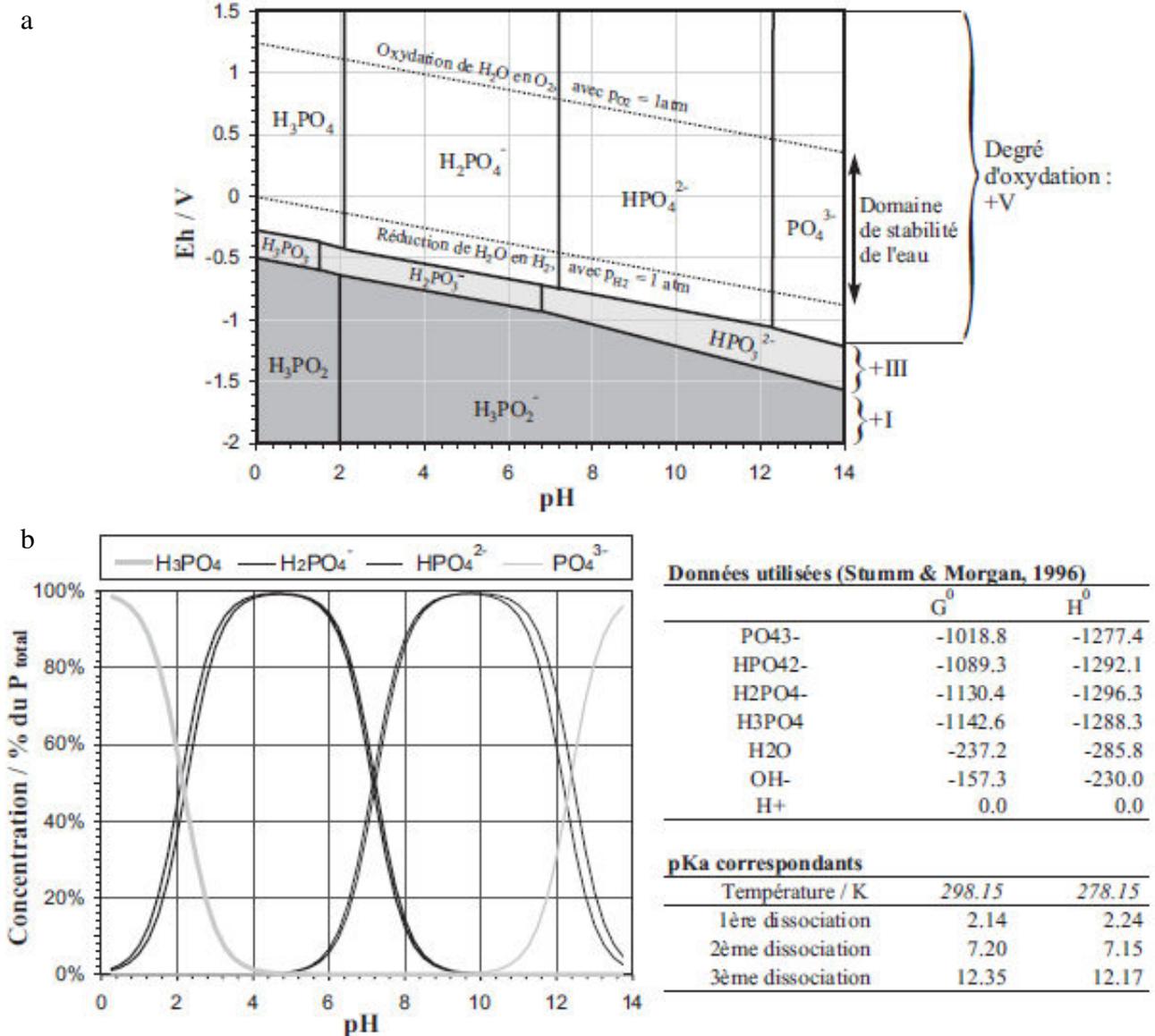


Figure 1.3: Stabilité des oxacides de phosphore selon les conditions de pH et le potentiel d'oxydoréduction du milieu (a) et dissociation de l'acide phosphorique dans l'eau (b) (Lindsay, 1979 ; Stumm et Morgan, 1996)

1.2. Le phosphore dans les effluents

1.2.1. Origine des phosphates des eaux usées

Les composés phosphorés sont utilisés dans divers domaines (**Figure 1.4**). Suivant les différents usages, les origines des phosphates des eaux usées sont classées en quatre groupes (**Stricker et Héduit, 2010**) à savoir:

- les phosphates provenant du métabolisme humain ;
- les phosphates issus des produits lessiviels ;
- les rejets industriels (usines et fabriques) ;
- et enfin les rejets agricoles (élevages et surface cultivables).

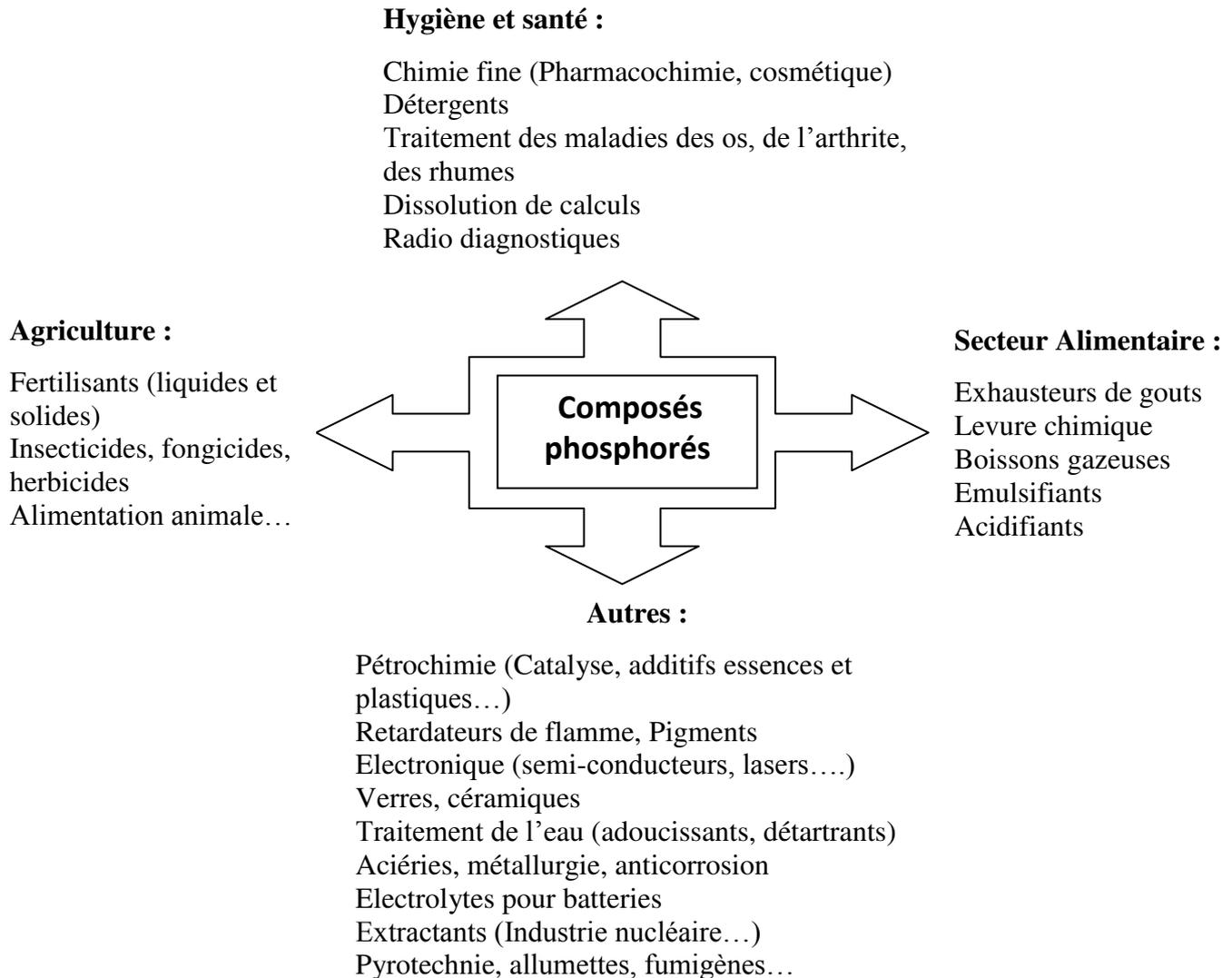


Figure 1.4: Quelques usages des composés phosphorés

1.2.1.1. Phosphates provenant du métabolisme humain

Un homme excrète entre 1 et 2 grammes de P par jour. Selon **Dernat *et al.*, (1994)**, il s'agit de l'apport principal en phosphore dans les cours d'eau. En effet, le phosphore intervient dans le processus de synthèse des protéines, le cycle de production d'énergie au sein de la cellule (7.4 Kcal/mole P) et dans la formation des os et des tissus nerveux (**USEPA, 1987**). Le phosphore est présent dans les acides nucléiques tels que l'Acide Ribonucléique (ARN) et l'Acide Désoxyribonucléique (ADN). Un brin d'ADN est constitué d'un polymère de diesters de phosphates. Le phosphore y représente environ 11 % du poids de la molécule (**Williams et Frausto da Silva, 1997**). Le phosphore est également présent dans la Nicotinamide Adénine Dinucléotide (NAD), Flavine Adénine dinucléotide (FAD), dans la molécule de l'Adénosine

Triphosphorique (ATP) et de l'Adénosine Diphosphorine (ADP). Ce sont les mono et diesters phosphatés de masse moléculaire inférieure à 1000 daltons (**Hinedi et al., 1989**). Les groupements phosphates rentrent également dans la constitution des phospholipides (lécithines, céphalines, phosphatidylinositol, etc.). Ces phospholipides sont avec les protéines membranaires les principaux constituants du plasmalemme cellulaire. Le groupement phosphate constitue la partie polaire des phospholipides. Ces molécules sont constituées d'un diester de phosphate et de deux chaînes carbonées. Le groupement PO_4 est hydrophile. En revanche, les longues chaînes lipidiques sont hydrophobes.

Ainsi la lyse cellulaire, le renouvellement permanent des cellules et le rejet des cellules mortes pourraient expliquer ce taux souvent élevé de phosphates dans les excréments.

1.2.1.2. Phosphates issus des produits lessiviels

Les produits lessiviels constituent la principale source de phosphore dans les effluents domestiques. Ils constituent plus de la moitié des phosphates déversés soit 50 à 70 % (**Banas et Lata, 2006 ; Rodier et al., 1996**). Les phosphates utilisés pour la fabrication des détergents sont surtout présents sous forme tensioactifs tel que le tripolyphosphate de sodium, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ou des anticorrosifs comme l'hexamétaphosphate de sodium (**CEEP, 2003**). Les tripolyphosphates stabilisent et dispersent la saleté et les graisses, les empêchant de précipiter sur les tissus. Ils rendent également l'eau basique, permettant ainsi de détacher la saleté acide. Plusieurs substituts des phosphates ont été testés et incorporés aux détergents ces dernières années. Mais ces produits tels que le carbonate (dit "cristaux de soude") et le silicate de sodium comme certaines zéolite (**Glennie et al., 2002**) s'avèrent moins efficaces et moins compétitifs économiquement. Par ailleurs, la législation européenne n'ayant pas inclus actuellement les détergents pour lave-vaisselle (valeur limite de 0,3 g, au 1^{er} janvier 2017), on y retrouve des teneurs élevées en phosphates. Quant aux détergents textiles, le règlement de l'UE propose de limiter la teneur en phosphore à 0,5 grammes de phosphore par cycle de lavage pour une charge normale de lave-linge.

1.2.1.3. Rejets industriels

Les effluents d'industries agro-alimentaires, d'abattoirs, de laverie industrielles, d'industries de traitement de surface et d'industries chimiques spécialisées, véhiculent une quantité de composés phosphorés à peu près équivalente à celle des eaux usées domestiques, pour des régions relativement urbanisées (**Salghi, 2007**). Le phosphore est utilisé dans divers composés actifs de certains produits, notamment les pulpes et papiers, les produits alimentaires dont les

produits laitiers, la viande, les poissons, les œufs, les produits de boulangerie et les boissons gazeuses, le phosphore est aussi utilisé dans des agents de peptisation, d'émulsification, de dispersion et d'inhibition (**Salghi, 2007**). Le phosphore est également présent dans les combustibles, les liquides hydrauliques et les dentifrices. Dans les produits pharmaceutiques, le phosphore est surtout utilisé comme inhibiteur de précipitation et de corrosion (**DWAF, 1996**). Les industries les plus impliquées dans la pollution en phosphate sont donc les usines de fabrication d'engrais, les industries agro-alimentaires et de pâte à papier. Les effluents de ces industries et l'utilisation de leurs productions favorisent donc la dissémination du phosphore dans les systèmes municipaux d'eaux usées, et, par voie de conséquence dans les systèmes hydrologiques de surface.

1.2.1.4. Rejets agro-pastoraux (élevages et surfaces cultivées)

Le lessivage des sols agricoles constitue la principale source diffuse des phosphates. Cependant, elle reste minoritaire dans la pollution des plans d'eau en phosphate tant qu'ils reçoivent des apports raisonnables (**Bowman et Savory, 1992**). Ce faible taux est lié à la faible solubilité du phosphore présent dans les sols et particulièrement des formes minérales constituées, par des phosphates de fer et d'aluminium et par l'aptitude des phosphates issus des engrais chimiques (inorganiques) à s'adsorber sur les différents constituants du sol (**Bowman et Savory, 1992**). En revanche, sur les sols sableux, une grande fraction du phosphore soluble est immédiatement lessivée. La majeure partie du phosphore appliqué comme engrais ou restitué par la décomposition de la matière organique est donc rapidement convertie en formes insolubles. Pour cette raison, on rencontre fréquemment dans les sols agricoles des concentrations de phosphore dissous inférieures à 0,01mg/L. Il faut cependant noter que l'essentiel du pouvoir adsorbant dû aux particules les plus fines (<50µm), peut être remobilisé lors de remaniement des sols par érosion naturelle, défrichage ou terrassement. Ces actions mécaniques entraînent des phénomènes de désorption du phosphore mais également le transfert de phosphore soluble de l'eau interstitielle dans la colonne d'eau (**Matejka et al., 1992**). Dans les cas de fortes érosions et de longs ruissellements sur les grandes surfaces agricoles les particules de sol agissent comme des agents de transport des formes minérales insolubles vers les eaux de surface.

Dans les zones d'élevage intensif, plus de la moitié du phosphore des cours d'eau proviendrait des excréments d'animaux. Cette forme de pollution liée à l'élevage est passée progressivement d'une source diffuse à une source ponctuelle suite à la mise aux normes progressive des bâtiments d'élevage (**Fourrie et al., 2011**). Les chemins, berges, points d'abreuvement sont

aussi des points d'émission potentiels. L'une des sources unanimement connue est le lisier de porc. Le phosphore du lisier provient principalement des fèces et se trouve lié à la fraction solide (**Gracian, 2000**). Dans les urines, cet élément est sous forme de phosphates dissous (PO_4^{2-}). Dans les fèces, il est principalement sous la forme minérale et peu soluble de mono-hydrogénéo-phosphates de calcium (CaHPO_4). Le phosphore organique provient principalement des aliments non digérés.

1.2.2. Formes de phosphores dans les eaux usées

Le phosphore dans les eaux usées est essentiellement constitué de phosphore minéral ou inorganique et de phosphore organique (**Rodier, 1996**). L'ensemble de ces deux formes constituent le phosphore total.

1.2.2.1. Phosphore minéral

Cette forme de phosphore est incluse dans des minéraux comme les apatites, les composés d'oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium, ainsi que les phosphates tricalciques associés à un calcaire actif (très peu solubles dans les milieux calcaires). Le phosphore minéral représente 30 à 98 % du phosphore total (**Sommelier et al., 1996**) et est subdivisé en trois classes : les particules de minéraux phosphatés, les précipités de surface et les formes occluses. Toutes ces formes se retrouvent soit dans les sédiments soit dans les boues de stations d'épuration.

1.2.2.1.1. Particules de minéraux phosphatés

Les particules de minéraux phosphatés sont constituées de cristaux formés avec des sels de calcium, de fer ou d'aluminium :

– Formes liées au calcium

Les différentes formes retrouvées dans les eaux se composent généralement de phosphate de calcium amorphe ou mal cristallisés (**Menar et Jenkins 1972**) qui peuvent évoluer en phosphate octocalcique $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (phosphate d'octocalcium pentahydraté) puis en apatitique $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{X})$ avec $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ (fluoroapatite, chloroapatite, hydroxyapatite) considérées comme le produit final de la réaction de précipitation (**Maurer et Boller, 1999**). Le mono-hydrogénéo-phosphate de calcium dihydraté ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), et le dihydrogénophosphate de calcium monohydraté ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ainsi que de phosphate tri calcique ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ont été identifiés.

– *Formes liées au fer*

Les phosphates de fer identifiés dans les boues issues du traitement des eaux usées et les sédiments des cours d'eaux se composent généralement de strengite ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), de vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), et de dufrenite ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). **Luedecke et al. (1989)** signale la formation d'une forte proportion de phosphate adsorbé sur les hydroxydes de fer dans les boues. Lors du traitement combiné sels de fer-chaux, on observe la précipitation de l'anapaïte ($\text{Ca}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

– *Formes liées à l'aluminium*

Comme phosphate d'aluminium, se rencontre le plus souvent la berlinite (AlPO_4), la variscite ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), et la wavellite [$(\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$]. Par ailleurs, il existe des phosphates doubles de fer et d'aluminium tel que la barrandite [$(\text{Al,Fe})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]. Enfin, on rencontre communément des représentants diversement substitués des crandallites de la forme $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5$. Les composés le plus fréquents sont la fluoroapatite et les phosphates de fer. Le phosphore lié au potassium, au sodium et à l'ammonium forme des composés qui proviennent des produits finis industriels.

1.2.2.1.2. Précipités de surface

Il s'agit des cristaux précédemment décrits mais précipités à la surface de certaines particules (**Loyer, 1997**):

- phosphates de calcium précipités sur des carbonates de calcium,
- phosphates d'aluminium précipités sur des aluminosilicates ou sur la gibbsite,
- phosphates de fer précipités sur des oxydes de fer.

1.2.2.1.3. Formes occluses

Les principales formes occluses sont les suivantes (**Loyer, 1997**):

- phosphates de calcium inclus dans des matrices de carbonate de calcium, de silice
- phosphates d'aluminium inclus dans des matrices d'oxydes de fer,
- phosphates de fer solubles en milieu réducteur et inclus dans des oxydes de fer,
- phosphates de fer, d'aluminium et phosphates doubles de fer et d'aluminium inclus dans des oxydes de fer.

1.2.2.2. Phosphore organique

Le phosphore organique correspond à la fraction que l'on retrouve dans la matière organique fraîche et l'humus. La proportion de phosphate organique varie de 25 à 30 % du phosphore

total, sur les sols cultivés, à environ 80% dans les zones dotées d'une couverture végétale permanente naturelle (forêts et prairies) (Fardeau et Conesa, 1994). Le phosphore organique devient assimilable grâce à l'action des micro-organismes et à la minéralisation de l'humus (Figure 1.5). Il est constitué par les mono et diesters phosphatés de masse moléculaire inférieure à 1000 daltons ainsi que des phospholipides (0,24 à 0,84 % du phosphore organique), des phosphatidyl-cholines, des phosphatidyl-sérines, des phosphatidyl-étanolamines, des phosphates d'inositol et des phosphonates (Chae et Tabatacaï, 1981 ; Hinedi *et al.*, 1989). Les différents isomères d'hexaphosphate d'inositol ou phytate (my-, chiro-, scyllo- et néo-inositol) sont synthétisés par les microorganismes et leur rôle dans la cristallisation de carbonate de calcium (CaCO_3) a été démontré par Grases *et al.* (2007).

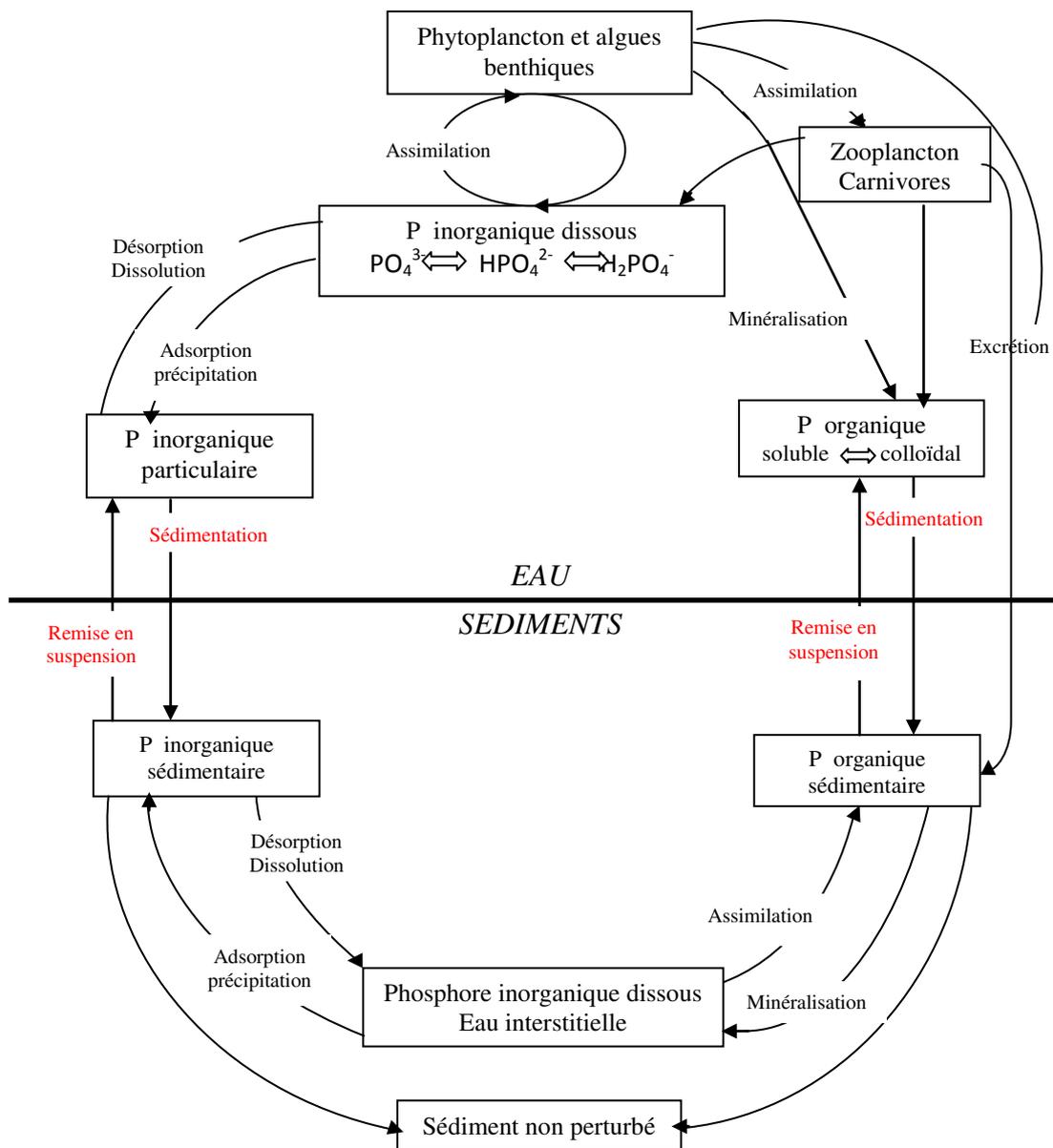


Figure 1.5 : Cycle du phosphore dans les milieux aquatiques (D'après Syers *et al.*, 1973 ; Emsley, 1980 in Loyer, 1997)

1.2.3. Phosphore biodisponible (ou assimilable)

La biodisponibilité est un concept relatif à la possibilité pour le phosphore d'être absorbé par un organisme vivant. Elle est estimée en conditions standards par des tests biologiques ou des méthodes physico-chimiques (**Beaudin, 2006**). Le phosphore dissous constitué essentiellement d'ions phosphoriques (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-), est considéré comme totalement biodisponible. En ce qui concerne les plantes, est défini comme biodisponible, le phosphore présent dans le système «sol-solution», capable d'atteindre la solution sous forme d'ions phosphates à un rythme compatible avec la vitesse d'absorption végétale, en période de pleine croissance (**Fardeau, 1993**). Les phosphates assimilables par les végétaux sont fournis grâce aux transferts provenant d'autres formes de phosphore. Ces transferts sont régis par des équilibres propres aux réactions d'échanges ioniques ou de dissolution précipitation, adsorption (physiques ou chimique). Les réactions ne sont pas instantanées et les rapports de concentrations observés entre les formes de P dépendent de la cinétique de ces diverses réactions (**Grill et al., 2007**). En outre, ces cinétiques agissant sur la disponibilité des formes de phosphate dépendent des états d'oxydation (potentiel redox) du phosphore et sont fortement influencées par le pH (**Jenkins et al., 1971**). **Molles (2003)** a largement étudié l'influence du pH sur les différentes formes anioniques des phosphates des eaux usées. La fraction mobilisable peut également provenir des liaisons faibles phosphate/support (Physisorption). Les sédiments situés au voisinage des rejets de stations d'épuration constituent un cas extrême d'enrichissement en P-biodisponible de la phase solide. Le phosphore biodisponible est particulièrement présent dans les boues biologiques sans traitement particulier et les boues chaulées (**Guivarch, 2001**). En outre, les boues issues de traitement mixte physicochimique (avec ajout de sels de fer et ou d'Aluminium) et/ou biologiques libèrent moins de phosphates après épandage ; seule la fraction lié au calcium est disponible. Le pH acide des sols peut dissoudre le complexe Ca-P et rendre ce type de phosphate rapidement biodisponible (**McCoy et al., 1986**). L'analyse de la diversité spatiale a permis d'étudier la variabilité de la biodisponibilité en fonction des sources de la phase solide à l'échelle du bassin versant (**Fourrier, 2011**). Les berges et les zones naturelles fournissent des matières solides dont la charge en P est faible et peu biodisponible. Les sources agropastorales présentent des caractéristiques différentes avec des teneurs et des biodisponibilités nettement supérieures aux précédentes. Lors des crues, les produits d'érosion, quelle que soit leur origine, se déposent dans le lit des rivières. Ils deviennent alors des pièges à phosphates qui se chargent pendant les périodes d'étiage et dans les portions de réseau polluées par les

eaux usées. La spéciation de ce phosphore particulaire en est affectée et sa biodisponibilité s'accroît largement. **Fourrier et al. (2011)** estiment que globalement, la biodisponibilité augmente de la tête du bassin à l'exutoire. Dans certains lacs, le phosphore particulaire est partiellement consommé par les algues et microorganismes ce qui se traduit par une baisse de teneur dans l'épilimnion (**Donaghay et Klos, 1985**). Au fond des lacs (thermocline et hypolimnion), les activités des organismes benthiques (bactéries, crustacés, lamellibranches, gastéropodes, arénicoles) et la désoxygénation favorisent une libération d'une autre partie du phosphore des sédiments (P-Fe) (**Donaghay et Klos, 1985 ; Fourrier et al., 2011**). Par ailleurs, dans certains milieux aquatiques, un apport hivernal, même très chargé de P-particulaire biodisponible, affecte peu, ou pas, immédiatement l'état trophique du fait d'une activité biologique faible. Inversement en été, quand le phosphore en solution tend à s'épuiser, les apports de phosphore particulaire sont en général utilisés au maximum (**Pourriot et Meybeck, 1995 ; Lazzarotto, 2007**). Dans les pays sans hiver (pays tropicaux) l'activité biologique dans les eaux est continue, tout apport en P-particulaire biodisponible affecte presque immédiatement l'état trophique (**Parinet et al., 2004**). Ainsi la perturbation que peut subir un écosystème aquatique n'est pas liée uniquement aux fortes quantités de phosphore total, mais à la quantité de phosphore dissous qu'il reçoit.

1.2.4. Teneur en phosphore des effluents

La pollution phosphorée est généralement représentée par le phosphore total (PT) composé de phosphore organique et d'orthophosphate ($P-PO_4^{3-}$). De façon générale, la concentration en phosphore total des eaux usées domestiques varie entre 7 et 25 mg./L (**Tchobanoglous et al., 2003**). Celle du phosphore organique avoisine 3 mg/L. Les concentrations en phosphore minéral ou inorganique dépassent parfois 10 mg/L (**Champroux et Toutant, 1988 ; Legros et Vilain, 2004**). **Jenkins et al. (1971)** estiment respectivement à environ 5, 3 et 1 mg/L la concentration des orthophosphates, des triphosphates et des pyrophosphates. En France, les concentrations moyennes en phosphate d'une eau résiduaire urbain (collectée par réseau séparatif) varie entre 12 et 13 mg/L pour le PT et entre 8 et 10 mg/L pour le $P-PO_4^{3-}$ (**Deronzier et Choubert, 2004**). Les phosphates représentent 60 à 85% du phosphore total avec une concentration d'autant plus élevée que le temps de séjour dans le réseau de collecte est important (**Deronzier et Choubert, 2004**). En outre, Le flux polluant en phosphate apporté par habitant est de l'ordre de 2,5 g P /Hab/j pour les réseaux unitaires et de 3,1 à 4 g P/Hab/j pour les réseaux séparatifs (**Canler et Perrin, 2007**). Une grande partie de ce flux polluant proviendrait du métabolisme humain qui excrète entre 1,3 et 4 g/L de phosphore

quotidiennement (**Satin et al., 1999 ; Deronzier et Choubert, 2004**). En Côte d'Ivoire, la plus part des études des teneurs en phosphate ont concerné les eaux des différentes lagunes, mais déjà à ce niveau des concentrations élevées en phosphates ont été mesurées par plusieurs auteurs. **Guiral et al., (1993)** ont trouvé des concentrations en phosphates proche de 13,1 mg/L dans la baie de Biétrie. Par ailleurs, d'autres effluents, tels que les lisiers de porc, les lixiviats de décharge ou encore les surnageants de digestion anaérobie des boues de station d'épuration, présentent des concentrations en phosphate comprise entre 43,9 à 293 mg/L (**Pambrun, 2005**). Dans le lisier de porc environ 70% du phosphore est sous forme minéral (**Gracian, 2000**), qui est la fraction pénalisante (biodisponible) pour les milieux récepteurs.

1.3. Phosphate et eutrophisation

La photosynthèse représente un processus au cours duquel le dioxyde de carbone et l'eau sont transformés en matière organique grâce à l'énergie de la lumière et en présence d'azote et de phosphate principalement et de quelques autres éléments en traces. Les chlorophytes effectuent la photosynthèse. Le rôle des phosphates dans la photosynthèse est fondamental, il ne saurait se dérouler sans leur participation dans les réactions biochimiques. Pour ce processus, sont définis comme éléments limitants, ceux dont une concentration trop faible dans le milieu empêche le phénomène de se produire. Dans le cas de la lutte contre l'eutrophisation des eaux continentales, qui conduit au développement excessif d'algues, le phosphore est le seul facteur limitant sur lequel il est possible d'agir efficacement (**Bourdon et al., 2004**). En effet, le phosphore et l'azote sont deux nutriments essentiels pour les plantes, et lorsque la concentration en azote est trop faible dans les eaux, l'atmosphère se révèle une source d'azote pour certaines algues capables de fixer l'azote gazeux. En revanche, pour les phosphates les apports atmosphériques sont quasi nuls. En appliquant un raisonnement identique, aux estuaires et aux zones côtières, le phosphore devrait être également le facteur limitant dans l'eutrophisation de ces milieux.

1.3.1. Eutrophisation ou dystrophisation

1.3.1.1. Définition

L'eutrophisation, selon l'**OECD (1982)** in **Ryding et Rast (1994)** est « l'enrichissement des eaux en matières nutritives (azote et phosphore). Elle entraîne une série de changements symptomatiques tels que l'accroissement de la production d'algues et de macrophytes, et la dégradation de la qualité des eaux qui les rendent impropres aux divers usages ». Ce processus accélère la sédimentation dans les plans d'eau qui se rétrécissent, se comblent et

finissent par disparaître. L'OECD a fixé en 1982 des valeurs seuils pour les concentrations en phosphore et en chlorophylle *a*, qui permettent de déterminer l'état trophique de nombreux lacs tempérés (**Tableau 1.1**). En plus de ces paramètres il faudrait tenir compte en zone tropicale du pH, de la conductivité, de l'absorbance à 250 nm et de l'indice permanganate (**Parinet *et al.*, 2004 ; Sadat *et al.*, 2011**). L'eutrophisation naturelle s'étend sur de longues périodes géologiques, mais se trouve fortement accélérée sous l'influence anthropique, ce qui pousse certains auteurs à distinguer le processus d'évolution dû à l'homme en l'appelant dystrophisation.

Tableau 1.1 : Classification de l'état trophique selon l'étude de l'OCDE (1982). PL = taux moyen de phosphore total, Chl moyen = taux moyen de chlorophylle *a*; Chlmax = taux maximum de chlorophylle *a*.

Classes des états trophiques	indices de l'état trophiques (mg/m ³)		
	P _L	Chl _{moyen}	Chl _{max}
Ultra-oligotrophe	< 4,0	<1,0	<2,5
Oligotrophe	<10,0	<2,5	<8,0
Mésotrophe	10-30	2,5-8,0	8,0 – 25
Eutrophique	35-100	8-25	25 -75
Hypereutrophe	>100	>25	>75

1.3.1.2. Phases de l'eutrophisation

Les plans d'eau constituent des milieux où se développe une chaîne de vie aquatique très complexe, qui comprend des multitudes d'organismes dépendant de l'équilibre de l'écosystème. Dans un écosystème anthropisé les différentes phases de l'eutrophisation peuvent se résumer en quatre étapes selon **Ramade (1981)**.

- Au premier stade, le lac exposé à une pollution croissante accumule dans ses eaux d'importantes quantités de sels minéraux nutritifs (azote, phosphates) drainées par des effluents d'origine diverses (eaux usées urbaines, eaux de ruissellement venant des surfaces agricoles, des stations d'élevages, des industries).
- Au deuxième stade, on assiste à une prolifération du phytoplancton en réponse à l'enrichissement des eaux en sels nutritifs en particulier phosphatés. A cette phase, l'augmentation de la biomasse se traduit par un accroissement de la turbidité. Les eaux se chargent d'une quantité considérable d'algues microscopiques et filamenteuses qui leur confèrent une couleur verdâtre. La surcharge du lac en matières végétales provoque une rapide diminution de la transparence. Alors que dans la zone oligotrophe, l'activité photosynthétique se poursuit à plus de 30 mètres de profondeur,

celle-ci va se concentrer dans les eaux eutrophes au niveau des premiers mètres au-dessous de la surface, qui seuls recevront un flux lumineux suffisant. Tous ces phénomènes vont concourir pour accroître le taux d'oxygène dissous dans les eaux superficielles du lac.

- Au troisième stade, la mort de cette masse considérable d'algues va provoquer la consommation rapide de l'oxygène contenu dans les couches profondes. Celles-ci subiront d'abord une dégradation aérobie qui sera l'œuvre de nombreuses saprophytes. La décomposition de la matière organique morte déterminera l'apparition d'un gradient vertical d'oxygène dissous ; celui-ci sera délimité horizontalement par un chimiocline, au-dessus duquel les eaux sont riches en oxygène et au-dessous pauvres ou dépourvues. A ce stade, la vitesse de dépôt des limons benthiques croît, les couches récentes sont stratifiées et de couleur plus sombres que les sédiments anciens sous-jacents par suite de leur richesse accrue en matières organiques. L'ensemble de ces modifications écologiques provoque aussi un bouleversement dans la zoocenose lacustre.
- Au dernier stade, la dystrophisation des eaux prend une allure auto-catalytique. Les vases et les eaux qui les surmontent, devenues réductrices, décomplexent les phosphates contenus dans l'ensemble matières organiques-phosphates-fer. La solubilisation des phosphates minéraux qui s'étaient accumulés dans les sédiments, va provoquer de nouvelles "explosions" de la flore algale, avec une nouvelle surcharge en matières organiques. L'ultime stade de la dystrophisation peut donc conduire à la disparition d'un plan d'eau ou laisser place à des zones marécageuses.

Le rythme de développement des différentes phases dépend de l'environnement du lac à savoir l'occupation des bassins versants, les flux et nature des polluants, la luminosité, l'hydrologie et l'hydrodynamique, la morphométrie, etc.

1.3.2. Impact de l'eutrophisation sur les plans d'eau

Le développement excessif de macrophytes ou d'espèces phytoplanctoniques dans les milieux eutrophes conduit à une réduction de la transparence, ce qui limite l'activité photosynthétique des plantes inférieures et entraîne alors l'hypoxie ou l'anoxie (manques d'oxygène dissous) (**Hill et Coetzee, 2008**). L'ensemble de ces modifications écologiques provoque aussi un bouleversement dans la zoocenose lacustre. L'appauvrissement de l'hypolimnion en oxygène se traduit par la disparition de salmonidés, des poissons nobles d'eaux propres, froides et bien oxygénées. Au contraire, les cyprinidés, espèces frustes et de régime herbivore vont profiter

de la surcharge des couches superficielles en matières végétales et ils supplanteront progressivement les salmonidés. Le déclin des espèces nobles est compensé par la forte productivité en cyprinidés. On assiste dès lors à la prolifération des cyanobactéries qui libèrent des toxines nocives pour les mammifères. L'ultime stade de la dystrophisation est marqué par l'apparition de fermentations anaérobies après déplétion totale de l'oxygène dissous dans les couches profondes (**Ramade, 1981**). Cette perte progressive de l'oxygène rend le milieu anoxique. On assiste alors à la réduction des nitrates en nitrites, puis à celle des sulfates en sulfures (H₂S), toxiques et sources de mauvaises odeurs (dégagement d'hydrogène sulfuré et d'ammoniac) (**Gross *et al.*, 2005**). C'est par exemple le cas des lacs de Yamoussoukro et des baies lagunaire ivoiriennes qui peuvent présenter des dystrophies passagères compte tenu du faible hydrodynamisme du milieu (**Dufour *et al.*, 1994 ; Monde *et al.*, 2008**).

1.3.3. Impact de l'eutrophisation sur l'homme et ses activités

L'eutrophisation des plans d'eau peut avoir des effets néfastes sur la santé humaine, l'environnement et les activités économiques des riverains. Au plan sanitaire, le développement de cyanobactéries s'accompagne de production de cyanotoxines qui peuvent agir sur le foie (hépatotoxines), sur les cellules nerveuses (neurotoxines) et sur les cellules de la peau (dermatotoxine). La présence de ces bactéries limite les activités aquatiques à cause des risques d'ingestion. Par ailleurs, le développement excessif des algues microscopiques filamenteuses et des macrophytes constitue un problème sanitaire préoccupant dans les zones tropicales, en favorisant le développement des anophèles, moustiques femelles responsables de la malaria (**Hill et Coetzee, 2008 ; Ogutu–Ohwayo *et al.*, 1997**). Ces algues rejetées sur les bords des lacs s'entassent et leur décomposition incommode les riverains. Au niveau économique, il faut noter que la présence des algues microscopiques et la masse importante des cyanobactéries élèvent les coûts de potabilisation des eaux (**Ryding et Rast, 1994**) en raison de la détérioration des filtres (taux élevé de colmatage des filtres) et d'une surconsommation de réactifs (avec une demande élevée en chlore). De plus, les toxines présentes dans les eaux brutes ou libérées lors du traitement de potabilisation ne sont pas éliminées par les traitements physico-chimiques conventionnels (coagulation, floculation, décantation et filtration). Il faut donc recourir à d'autres techniques de traitement, comme l'ozonation et la chloration. Par ailleurs, l'anoxie du milieu entraîne la libération du fer et du manganèse retenus dans les sédiments, augmentant la concentration de ces éléments dans la colonne d'eau, ce qui peut également entraver le processus de potabilisation de ces eaux par

l'altération de leur qualité organoleptique (**Bouloud *et al.*, 2001**). La production de sulfure et de nitrite (toxiques) inhibe le développement de certains producteurs primaires (plantes) et des poissons à grande sensibilité. Ceci peut provoquer un déséquilibre de la chaîne trophique (production / consommation) du plan d'eau et entraîner d'importantes conséquences écologiques avec la disparition des nombreuses espèces de poissons (**CCME, 2004**) et les déclin de la pêche et de la pisciculture. C'est le cas des baies de Cocody, Biétrie et Marcory en Côte d'Ivoire où les peuplements ichthyologiques se sont nettement dégradés depuis les années 1960 (**Dejoux, 1988**). L'encombrement dû à la prolifération des jacinthes d'eau, perturbe le captage des eaux. De plus, l'entravement des hélices par les végétaux complique la navigation et augmente ses coûts d'exploitation. Les laitues d'eau et les fougères aquatiques obstruent les canaux d'irrigations et entravent les turbines des barrages hydro-électriques.

1.3.4. Autres impacts des phosphates sur l'environnement

L'eutrophisation est l'un des effets néfastes les plus connus lié à un apport excessif de phosphate dans l'environnement, cependant, d'autres effets, moins relatés, agissent à long terme et peuvent être aussi préjudiciable à la santé des êtres vivants. Il s'agit de l'influence des phosphates sur l'acidité des sols et de l'augmentation de la mobilité des éléments traces (**Dubus, 1997**). Selon **Melamed *et al.* (1994)**, les apports massifs de phosphate contribuent à l'abaissement du point de charge nulle du sol. Ils induisent donc des risques d'acidification du sol puisque l'état de stabilité physico-chimique du sol est atteint pour un pH égal au Point de Charge Nulle (PCN) (**Dubus, 1997**). Par ailleurs, l'application de phosphate sur certains sols influence la concentration en éléments anioniques en traces, potentiellement toxiques notamment l'arséniate (**Peryea et Kammereck, 1997**). En effet, plusieurs auteurs s'accordent sur la similarité des mécanismes d'adsorption des anions orthophosphate et arséniate (AsO_4^{3-}) sur les minéraux du sol (**Roy *et al.*, 1986 ; Sposito, 1984**), une teneur en phosphate élevée entraîne une compétition entre ces deux ions dans le sol (**Peryea, 1991**). La compétition entre ces ions, la baisse du ZPC et l'augmentation de la charge nette de surface engendrée par des apports de phosphate freinent l'adsorption des ions arséniate (**Livesey et Huang, 1981; Melamed *et al.*, 1995**), on assiste dès lors à un départ d'arsenic vers les eaux souterraines et de surface. En outre, un apport élevé en fertilisant phosphaté augmente l'adsorption de l'arsenic par certaines plantes comme les abricots (**Creger et Peryea 1994**). Le phosphate et l'arséniate sont prélevés par les plantes selon le même mécanisme, un bouleversement de l'équilibre As-P dans le sol affecte donc le prélèvement des phosphates et expose la plante à une toxicité en As (**Lambkin et Alloway, 2003**).

1.4. Limites et réglementations des rejets en phosphate

Le niveau de rejet du phosphore dans les eaux naturelles est fixé selon la sensibilité du milieu receveur. On définit comme zones sensibles, celles sujettes à l'eutrophisation et où les rejets de phosphore, d'azote ou de ces deux substances doivent, s'ils sont causes de ce déséquilibre, être réduits (**Directive européenne 91 /271 CEE du 21 mai 1991, mise à jour par le Décret n° 2011-492 du 5 mai 2011 relatif au plan d'action pour le milieu marin**). En général, les valeurs recommandées varient autour de 1 mg/L pour le phosphore total et de 0,5 mg/L pour les orthophosphates, pour un pH compris entre 6 et 9 (**Louise, 2003**). Pour certains pays comme la France, le seuil réglementaire concernant le phosphore total est fixé à 2 mg/L pour une charge brute de pollution entre 600 et 6 000 kg/jour et de 1 mg/L pour une charge brute de pollution supérieure à 6000 kg/jour en zones sensibles (**MISE, 2009**). L'objectif est d'atteindre 0,8 mg/L à partir des nouveaux procédés de traitements dits clari-floculateurs (**Canler et Perret, 2004**). Selon **Comeau et Ardelean (2006)** un traitement plus efficace a permis d'obtenir dans certains cas une concentration résiduelle des orthophosphates inférieure à 0.3 mg/L avec un pH égal à 11. En Afrique où les stations ne font que des traitements primaires, les normes sont directement imposées aux gros pollueurs (entreprise chimiques). Au Sénégal les valeurs limites imposées à l'effluent avant raccordement à une station d'épuration urbaine ne peuvent dépasser 5 mg/L lorsque le flux maximal apporté par l'effluent ne dépasse pas 15 kg/j de MEST (**INS, 2001**). Selon **DWAF (1996)** les algues apparaissent dans les eaux dont la concentration en orthophosphate dépasse 0.077 mg/L. Des eaux usées plus chargées en orthophosphate sont donc potentiellement nuisibles aux milieux naturels. Selon **Meybeck (1989)**, la concentration naturelle (aussi appelée fond biogéochimique) en PO_4^{3-} des cours d'eau est inférieure à 0,025 mg/L et dépend principalement de la nature du substrat géologique.

1.5. Techniques de déphosphatation des eaux

1.5.1. Déphosphatation biologique

L'abattement biologique des phosphates peut se faire soit de façon classique en mettant en jeu l'élimination biologique du phosphore liée à l'anabolisme des bactéries (1 à 2 % en masse de P par MVS), ou soit en se fondant sur l'accumulation des phosphates par la biomasse au delà des besoins métaboliques de croissance.

1.5.1.1. Anabolisme des bactéries

Cette méthode repose sur le transfert du phosphore de la phase liquide (eau brute) vers la phase solide (boues activées) par stockage intracellulaire (**Wagner et al., 1994 ; Sidat et al., 1999**). Cette accumulation est réalisée par des bactéries déphosphatantes du genre *Acinetobacter* (**Fuhs et Chen, 1975**), *Cytophaga-flexibacter*-Bactéroïdes (**Bond et al., 1998**) *Tetrasphaera*, *Micithrix*, *Nostocoida* et *Microlunatus* ou *Lampropedia* (**Sidat et al., 1999 ; Bond et al., 1999**). Dans le procédé d'élimination biologique du phosphore par boue activée la biomasse est exposée à une alternance de conditions anaérobies et aérobies. Les bactéries déphosphatantes sont des bactéries aérobies strictes, tirant l'énergie seulement à partir de l'oxygène, ou bien des bactéries aérobies facultatives, tirant l'énergie en priorité de l'oxygène, puis des nitrates en absence d'oxygène (**Comeau, 1990 ; Comeau, 1997**). En conditions anaérobies, l'absence d'accepteur final d'électron tel que l'oxygène, ou encore le nitrite ou le nitrate, provoque un stress des bactéries. En réponse à ce stress et afin de maintenir les mécanismes de base ainsi qu'un avantage dans la compétition des populations, ces bactéries stockent de manière intracellulaire des polyhydroxy-alcanoates à partir des acides gras volatils (notamment les métabolites de fermentation des bactéries anaérobies dont la molécule type est l'acide acétique). Parallèlement, elles dégradent leurs réserves de polyphosphates intracellulaires et libèrent des orthophosphates. En phase aérobie, donc dans des conditions favorables, ces mêmes bactéries se retrouvent nanties d'une réserve de substrat qui leur évite d'entrer en compétition sévère avec les autres bactéries aérobies qui se disputent les substrats carbonés restants. Elles dégradent donc leurs réserves carbonées et stockent davantage de polyphosphates qu'elles n'en ont besoin. En effet, après avoir connu une période de stress, elles auront tendance à augmenter leurs réserves d'énergie de manière à pouvoir faire face à une nouvelle période défavorable. La partie biologique du phénomène s'explique donc par l'accumulation en phase aérobie de polyphosphates intracellulaires dont le développement est favorisé par l'alternance de phases anaérobie et aérobie. Ces biopolymères (polyphosphates, poly- β -alcanoates et glycogènes) sont utilisés par les bactéries pour leurs différents métabolismes (reproduction, nutrition et respiration). **La figure 1.6** présente le mécanisme d'action simplifié de ces bactéries selon **Van Loodsdrecht et al. (1997) in Guivarch (2001)**. L'action des dites bactéries est maximale à pH $6,8 \pm 0,7$ (**Liu et al., 1996**). Cette alternance de phase entraîne un enrichissement progressif en phosphore des boues jusqu'à des teneurs d'environ $0,38 \text{ mg P.g}^{-1} \text{ MVS}$ pour des populations déphosphatantes pures (**Wentzel et al., 1997**). L'élimination du phosphore est alors réalisée par soutirage des boues excédentaires,

dans des conditions où la libération de phosphore est évitée ou contrôlée. Selon **Yildiz (2004)** environ 30 à 50% de la charge polluante phosphatée est éliminée par les traitements biologiques classiques, soit des concentrations en sortie comprises entre 1,5 et 5 mg/L de phosphore total.

Cette technique présente de nombreuses limites. En effet, ce type de traitement ne permet généralement pas de respecter les directives fixées et très souvent un ajout de sels de fer, aluminium ou calcium est souvent réalisé pour atteindre un seuil d'abattement compatible avec les normes de rejets (**Deronzier et Choubert, 2004**). De plus, cette technique nécessite un suivi continu des différentes phases (aérobie et anaérobie) et nécessite une main d'œuvre très qualifiée ce qui induit des coûts de fonctionnement élevés. La très grande sensibilité des bactéries et la variation de la nature des eaux usées augmente les taux d'échec (**Fulkase et al., 1985 ; Yeoman et al., 1988**).

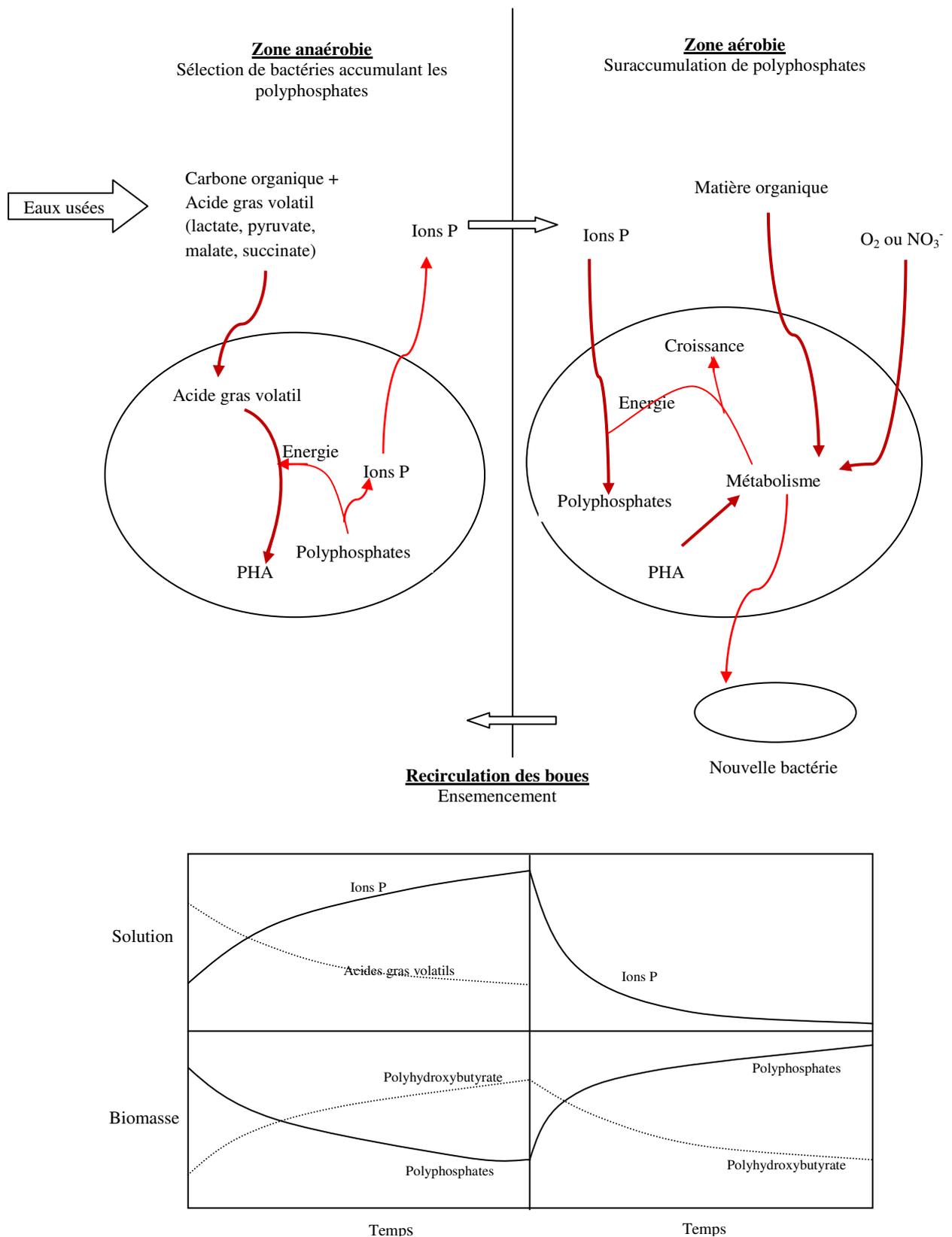


Figure 1.6 : Mécanismes biochimiques au sein d'une bactérie déphosphatante et évolution simplifiée des concentrations en ions P, polyphosphates, acides gras volatils et polyhydroxybutyrate entre phase anaérobie et phase aérobie (Van Loodsrecht *et al.*, 1997).

1.5.1.2. Accumulation par la biomasse

Les phosphates jouent un rôle très important chez les végétaux, ils contrôlent les échanges d'énergie, favorisent la croissance et la reproduction. L'adsorption du phosphate se fait sous forme d'ions phosphate (formes biodisponibles) par le système racinaire des plantes. Le prélèvement des phosphates dépend des besoins de la plantes, de l'offre en phosphates, de la surface développée par les racines et poils racinaires. Les concentrations de phosphore dans les tissus végétaux varient entre 0,1 et 0,5 % (**Castillon et Massé, 2005 ; Fardeau, 2005 ; Johnson, 1993; Morel et Fardeau, 1990**). La technique de lagunage, est inspirée des zones humides naturelles et fait appel à différents systèmes (**Brix, 1993**). Pour le système dont les végétaux sont enracinés et émergents (lit planté de végétaux) (**Figure 1.7**), les végétaux sont plantés sur un support rapporté (sable, gravier). La circulation de l'eau est assurée par un apport à la surface du filtre et un drain de collecte en fond de massif ce qui conduit à un écoulement de type vertical. Les paramètres hydrodynamiques, la température et le temps de séjour hydraulique (HRT) des eaux sont des paramètres importants dans ce type de système (**Barca, 2012**), leur maîtrise permet aux végétaux de développer un système racinaire adéquat nécessaire pour extraire des eaux les éléments nécessaires à leur croissance dont font partie les phosphates. C'est la technique la plus utilisée (**Brix, 1989 ; Dubois, 1994 ; Cooper et al., 1993 ; Vymazal, 2010 ; Ouattara, 2010**). On peut également citer le système de lits flottants où les végétaux flottent librement à la surface d'eau libre (**Chen et al., 2010**) et le système où les végétaux sont enracinés et submergés. En fonction de la technique et des conditions du milieu (ensoleillement, température, nature des eaux usées) différentes plantes sont utilisées (**Figure 1.8**). **Koné (2002)** a obtenu des abattements de phosphate de l'ordre de 98 % en utilisant la laitue d'eau en milieu tropical. Les lits plantés de roseaux à la station de traitement des eaux usées de Montromant (France) ont donné un rendement moyen de 28 % en phosphate (**Boutin et al., 2000**). Des rendements inférieurs à 20 % ont été observés par **Molle (2003)** ce qui est largement en dessous de la valeur de 80% d'abattement fixée par l'Union Européenne (European Union Directive 91/271/EEC).

Les freins à l'utilisation de cette technique sont que, d'une part, elle nécessite de très grandes surfaces et, d'autre, part elle est tributaire du cycle de production des plantes. En effet les besoins en phosphates des plantes ne sont pas uniformes toute l'année, les taux d'abattement importants n'interviennent donc qu'à une période donnée de la croissance des plantes.

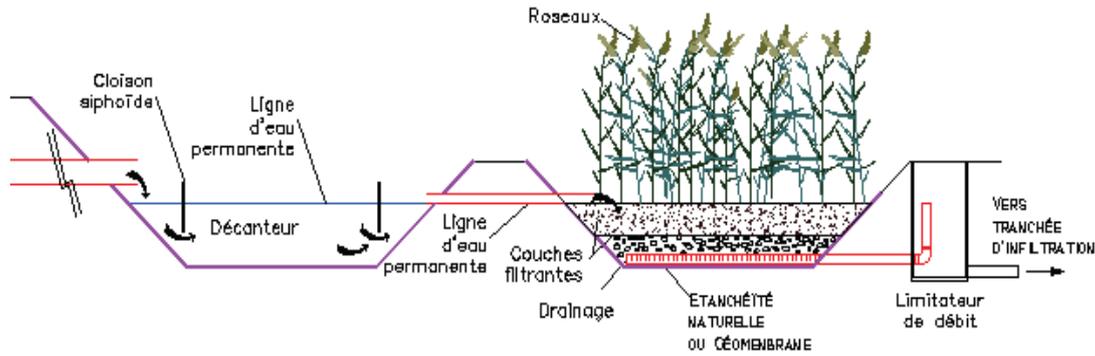


Figure 1.7: Coupe transversale d'un lit planté

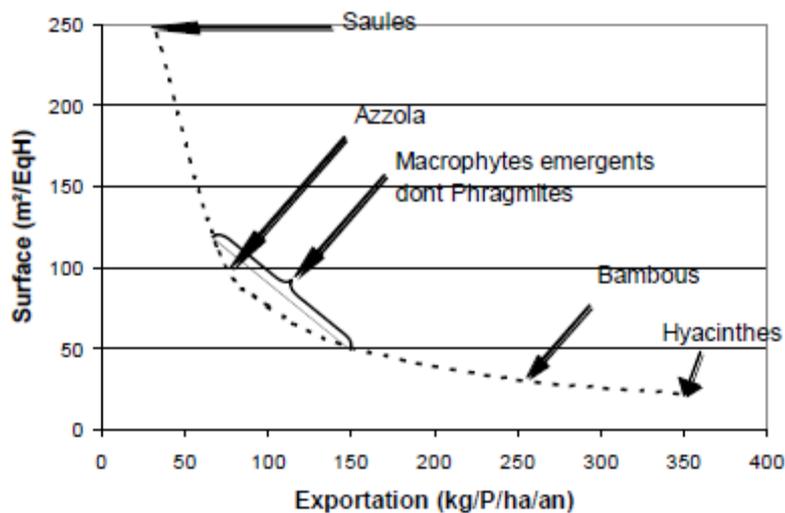


Figure 1.8 : Exportation par quelques plantes utilisées pour l'abattement des phosphates des eaux (d'après Molle, 2009).

1.5.2. La déphosphatation physico-chimique

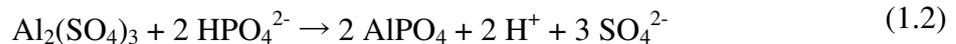
1.5.2.1. Précipitation chimique

La mise en liaison d'espèces chimiques conduit au développement de structures tridimensionnelle (néoformation de minéraux diversement cristallisés) (Sposito, 1984). L'abattement de la pollution phosphatée par cette technique consiste donc à faire réagir le phosphore dissous des eaux usées avec des sels de fer, d'aluminium, du calcium ou de magnésium pour obtenir des formes particulières qui seront ensuite séparées des eaux par filtration (Jenkins *et al.*, 1971). Le traitement du phosphate par précipitation chimiques peut être utilisé séparément ou en complément des techniques biologiques. Dans la chaîne de traitement des eaux usées, cette technique s'applique au niveau du traitement tertiaire. A ce stade, les eaux sont débarrassées des MES et de la matière organique, l'usage des réactifs est

donc optimisé. Les quantités de réactifs varient d'une station à l'autre, elles dépendent de la concentration en phosphate de l'effluent mais aussi des conditions physico-chimiques du milieu (pH, alcalinité, espèces organiques dissoutes, *etc.*) et des conditions de brassage (**Maurer et Boller, 1999**). Par ailleurs, La distribution des formes phosphatées et donc leur précipitation est gouvernée par le pH, tout comme la solubilité des précipités.

1.5.2.1.1. Précipitation de phosphates d'aluminium

En présence d'Al, le pH optimum pour la précipitation des phosphates se situe entre 6 et 6,5 (**Jenkins *et al.*, 1971**) (**Figure 1.9**). Cependant, pour une élimination plus efficace, le pH de la solution doit être légèrement supérieur pour anticiper une baisse de pH causée par un excès de sel d'aluminium. Selon **Deronzier et Choubert (2004)**, plus le ratio molaire Al/P est élevé, meilleur est le rendement. Un rendement de 95% est atteint pour un ratio molaire Al/P égal à 2,3 selon ces mêmes auteurs. Pour un abattement de la pollution phosphatée en dessous du seuil réglementaire de 2 mgP.L⁻¹, un ratio Fe ou Al/P compris entre 1.5 et 2 est cependant nécessaire (**Delgenès *et al.*, 1999**). Le sel d'aluminium le plus employé industriellement est le sulfate qui en précipitant les ions HPO₄²⁻ donne la réaction suivante :



Cependant, certaines stations de traitement devant faire face à des effluents acides utilisent l'aluminate de sodium (Na₂Al(OH)₄). Pour les deux types de sels (sulfates d'aluminium et aluminate de sodium), des réactions parasites peuvent survenir, notamment les ions aluminium peuvent précipiter parallèlement avec les ions hydroxydes et les ions carbonates de l'eau pour former des précipités d'hydroxyde d'aluminium. Ainsi, si dans les conditions de stœchiométrie, l'ion aluminium (Al³⁺) réagit avec un ion phosphate (PO₄³⁻), dans la réalité, il faut avoir recours à un dosage en excès pour tenir compte de ces réactions parallèles.

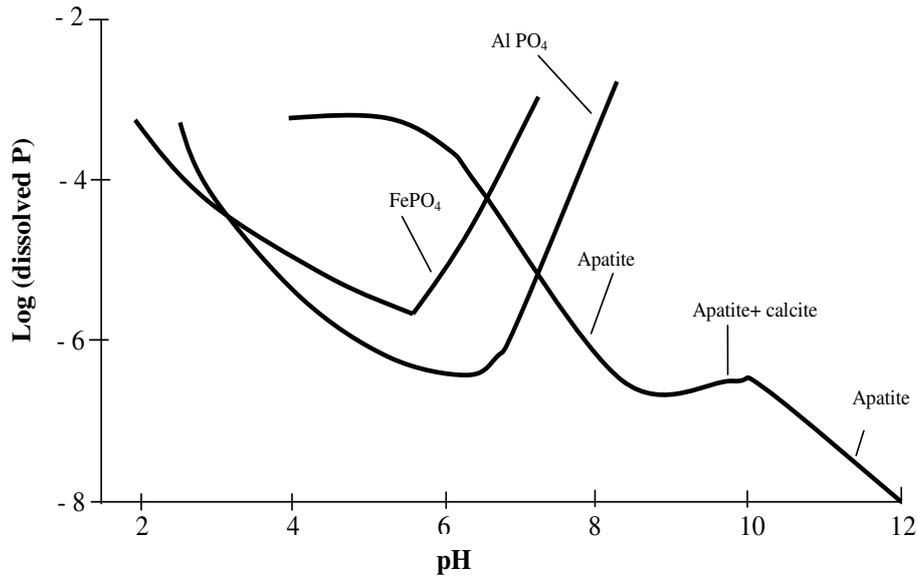
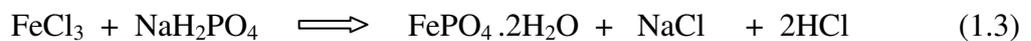


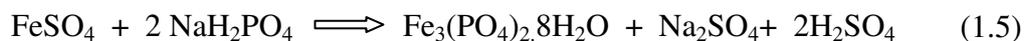
Figure 1.9 : Variation de la solubilité des phosphates de Ca, Al et Fe en fonction du pH (Jenkins *et al.*, 1971)

1.5.2.1.2. Précipitation de phosphates de fer

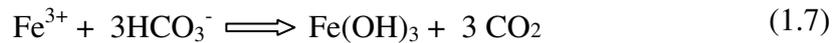
La précipitation des sels de fer avec les phosphates des eaux reste un exercice complexe du fait du double degré d'oxydation possible des ions de fer, de l'interférence possible du système des équilibres carboniques et de l'adsorption possible sur les hydroxydes. En plus de la concentration des sels de fer en solution, la connaissance de concentration en oxygène de la solution, la maîtrise du pH sont des facteurs qui gouvernent le rendement des réactions chimiques entre les sels de fer et les phosphates. Le pH optimal pour ces réactions est compris entre 5 et 6 (Jenkins *et al.*, 1971). Les sels généralement utilisés sont le chlorure ferrique (FeCl_3) et le chlorosulfate ferrique (FeClSO_4) encore appelé Clairtan. Les réactions chimiques conduisant à la formation de strengite ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) suivant les réactions suivantes :



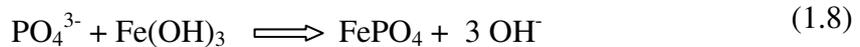
Le sulfate ferreux (FeSO_4) peut être également utilisé. Son utilisation donne lieu à la formation du précipité $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (vivianite) selon la réaction suivante :



Par ailleurs, les ions ferriques ajoutés précipitent en parallèle avec les ions hydroxydes et les ions carbonates de l'eau pour former des précipités d'hydroxydes de fer.



Ces réactions « parasites » diminuent le nombre de sites disponibles pour les phosphates (**Gomez et al., 1999 ; Long, 2000**). Ainsi, si en théorie, une mole de Fe est nécessaire pour précipiter une mole de P, en pratique, le rapport molaire à appliquer Fe/P est supérieur pour tenir compte de ces réactions « parasites ». Le dosage à appliquer est un dosage en excès comme c'est le cas avec les sels d'Aluminium. Tous ces phénomènes n'étant pas isolés, l'hydroxyde de fer produit peut réagir de nouveau avec les orthophosphates selon la réaction ci dessous. L'effet de cette réaction est l'augmentation de l'alcalinité des eaux et la réduction des orthophosphates.



Des ratios molaires Fe/P compris entre 1 à 7,5 ont été décrits comme optimum (**Deronzier et Choubert, 2004**). La quantité de fer nécessaire à précipiter le phosphore est supérieure à la quantité d'aluminium (**Jardin et Pöpel, 1996**). Les recommandations américaines font état d'un rapport molaire Al/P de 2 et Fe/P de 3 pour obtenir un abattement de 95%. Le même abattement est obtenu avec un rapport Al/P de 2,3 dans les travaux de **Deronzier et Choubert (2004)**. Le choix du réactif dépendra du prix de ce dernier et de l'utilisation des boues, l'aluminium étant considéré comme plus toxique pour un usage en agriculture (**Dernat et al., 1994**).

1.5.2.1.3. Précipitation de phosphates de calcium

Parmi les formes les plus connues de précipités de phosphates de calcium, l'hydroxyapatite est la forme la plus présente dans les effluents de type surnageant de digesteur anaérobie du fait de sa composition. La chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ utilisée pour l'abattement des phosphates produit des précipités à partir de pH 6 suivant la réaction suivante :



Mais à ce pH, le précipité obtenu (brushite) présente une solubilité résiduelle élevée, pour palier à celle-ci l'ajout d'un excès de chaux est nécessaire jusqu'à obtention d'un pH de 9 à 12. Cet excès de chaux aboutit donc à la formation de phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:



En parallèle il se forme de l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) peu soluble également dont la réaction se déclenche à partir d'un pH compris entre 9 et 10. (**Tchobanoglous et al., 2003**)



Le rapport molaire théorique (Ca/P) se situerait autour de 1,67.

En somme la précipitation chimique comme moyen de déphosphatation permet d'obtenir des rendements d'élimination de phosphate élevés et sa mise en œuvre est relativement aisée. Cependant, elle induit un coût de fonctionnement non négligeable (les réactifs employés sont introduits en excès) et une importante production de boues qui doivent ensuite être stockées et traitées.

1.5.2.2. Flottation

La flottation est un procédé de séparation de solides (espèce minérale valorisable + minéraux de la gangue) fondé sur leurs différences de propriétés superficielles dans une solution aqueuse et en présence de bulles d'air. Ce procédé peut être appliqué à la séparation solide-liquide (flottation de précipité) et à l'extraction d'ions en solution (flottation ionique). Cette méthode, initialement utilisée pour la valorisations des minerais, a été par la suite, appliquée au traitement des eaux usées pour l'enlèvement des particules fines, de certains ions et des microorganismes (**Puget *et al.*, 2000 ; Rubio *et al.*, 2002 ; Rubio *et al.*, 2007**). Cette technique permet une extraction sélective des particules en vue de leur réutilisation. Pour l'abattement des phosphates, plusieurs collecteurs ont été testés, notamment le lanthane III et l'Armac-C contenant des amines (**Anastassakis *et al.*, 2004**). Ces réactifs chimiques augmentent l'affinité des phosphates en solution pour les bulles d'air, permettant leur extraction. Le pH favorable à l'enlèvement des phosphates pour des collecteurs à base d'amines serait situé entre 10 et 12. (**Anastassakis *et al.*, 2004**). La réaction est rapide (2 min) avec des rendements pouvant atteindre 100% (**Anastassakis *et al.*, 2004**). Cette technique peut aussi venir en complément des techniques biologiques. Il s'agira dans ce cas de favoriser l'accumulation des phosphates par des algues microscopiques et ensuite de procéder à l'enlèvement de ces algues par flottaison (**Yan et Jameson, 2004**).

Cette technique bien qu'efficace du point de vu rendement, présente tout de même des limites. Les nouvelles substances introduites (collecteurs) devront être éliminées pour éviter une nouvelle pollution. Les exigences de ce second traitement en plus du coût des collecteurs constituent des arguments forts dissuasifs du point de vue économique et pourraient expliquer la faible utilisation de cette technique.

1.5.2.3. L'adsorption

L'adsorption est l'accumulation nette de matériel sur une interface. Généralement, il s'agit de l'interface entre une phase solide et une phase liquide ou gazeuse (Sposito, 1989). Ce type de réaction diffère de la précipitation car elle n'implique pas le développement d'une structure moléculaire tridimensionnelle (Sposito, 1989 ; Calvet, 1989). Le fluide (liquide/gaz) est appelé adsorbat et le solide adsorbant (Desjardin, 1988). L'adsorption implique une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes, électrostatiques ou simplement physique entre l'adsorbat et l'adsorbant (tableau 1.2). Cette technique présente l'avantage d'être durable et les rendements obtenus sont très souvent en accord avec les directives. En effet, elle offre la possibilité d'utiliser des supports naturels donc moins polluants. Et en plus, il est possible de régénérer des supports.

Tableau 1.2 : Principaux groupements fonctionnels pouvant être impliqués dans les réactions d'adsorption et réactions d'adsorption spécifiques sur les groupements hydroxyles (Sposito, 1989 ; Schindler et Stumm, 1987).

Groupement réactifs de surface		Réaction des groupements OH
Nom des groupements	Formule structurale	
Carboxyle	—COOH	Acide base $S-OH + H^+ \rightleftharpoons S-OH^{2+}$
Carbonyl	—CO—	$S-OH + OH^- \rightleftharpoons S-O^- + H_2O$
Amine	—NH ₂	Adsorption des cations métalliques M²⁺
Imidazole	Noyau Aromatique—OH	$S-OH + M^{Z+} \rightleftharpoons S-OM^{(Z-1)+} + H^+$
Phénolique	Noyau Aromatique—NH	$2S-OH + M^{Z+} \rightleftharpoons (S-O)_2^{(Z-2)+} + 2H^+$
Alcool ou Hydroxyle	—OH	$S-OH + M^{Z+} + H_2O \rightleftharpoons S-OM^{(Z-1)+} + 2 H^+$
Sulfhydryle	—SH	Echange de Ligands L⁻ $S-OH + L^- \rightleftharpoons S-L + OH^-$ $2S-OH + L^- \rightleftharpoons S_2-L^+ + OH^-$

1.5.2.3.1. Mécanismes d'adsorption

1.5.2.3.1.1. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est un processus qui résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre des molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. Dans ce cas, deux types de liaisons chimiques peuvent s'établir : il s'agit de liaisons covalentes de coordination entre atomes d'oxygène et métaux de transition par exemple ou de liaisons hydrogènes impliquant les groupements hydroxylés (OH) de la surface de l'adsorbant

et ceux des ions complexes hydroxylés de la solution (**Andreux *et al.*, 1992 ; Bellier *et al.*, 2006**). L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.

1.5.2.3.1.2. Adsorption physique

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbant sur la surface de l'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals. Une simple sédimentation du polluant ou encore un piégeage de celui-ci par diffusion inter-agrégats dans les pores de l'adsorbant peut être considéré comme une adsorption physique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible.

1.5.2.3.1.3. Adsorption électrique

Les forces qui guident ce mécanisme sont dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Comme l'adsorption physique, celle-ci se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible. Cette polarisation s'observe généralement à la surface de certaines argiles. En effet dans la structure de base des phyllosilicates, on observe souvent l'altération de la neutralité de l'édifice lorsque les cations présents sont substitués par des cations de moindre valence (Si^{4+} par Al^{3+} ou Fe^{3+} ; Al^{3+} par Mg^{2+} ou Fe^{2+} ; Mg^{2+} par Li^+). Ces substitutions « isomorphiques » vont engendrer des charges permanentes négatives dites charges réticulaires ou inhérentes au niveau des feuillets (**Brigatti *et al.*, 2006 ; Das *et al.*, 2006**). Ce sont ces charges qui seraient à la base des interactions électriques entre certains cations notamment les métaux lourds et certaines argiles (illites, vermiculites, smectites) lors de leur utilisation comme adsorbants dans le traitement des eaux usées. En revanche, une telle interaction entre les argiles et les phosphate serait moins efficace vu que les charges sont de même nature (négatives). Par ailleurs, la création d'un champ électromagnétique contrôlé lors de l'utilisation de certains adsorbants métalliques comme la limaille de fer, intensifie les interactions électriques entre cet adsorbant et les phosphates, ce qui améliore le taux d'abattement des phosphates (**Krzemieniewski *et al.*, 2004**).

1.5.2.3.2. Capacité d'adsorption (q)

La capacité d'adsorption q (mg/g) représente la quantité de polluant fixé (mg) par unité de masse de l'adsorbant (g). q dépend de la nature du polluant, de l'adsorbant, de la concentration initiale du polluant, de la durée d'agitation, du rapport adsorbant/ polluant, de la composition ionique du milieu et de la température. Cette grandeur est très importante car elle

permet d'évaluer la capacité d'un adsorbant à extraire un polluant d'un milieu contaminé. Pour déterminer la valeur de q , des expériences en suspension ou « tests en batch » sont nécessaires (**Figure 1.10**). Une solution du polluant à étudier est mise en contact avec une quantité connue de l'adsorbant et agitée. Au bout d'un temps déterminé, l'ensemble est centrifugé et le surnageant est récupéré afin de doser le polluant restant en solution. q est donc calculé par différence entre la concentration initiale (C_0) et la concentration au temps t (C_t). On estime pour simplifier cette approche, que la réduction du polluant dans la solution est due à l'adsorbant et on néglige les phénomènes éventuels de dégradation, volatilisation, précipitation et adsorption sur la paroi des tubes (**Dubus, 1997**). Cette expérience permet de voir l'évolution de la concentration du polluant en contact avec l'adsorbant tout le temps de l'agitation.

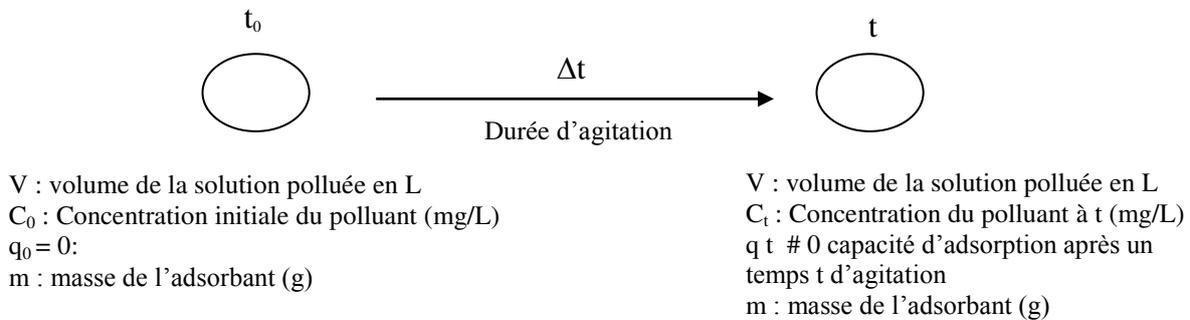


Figure 1.10 : Variation de la concentration initiale (C_0) et de la quantité adsorbée (q) au cours de l'adsorption en batch.

Si $t = 0$ $q_t = 0$

Si $t \neq 0$ $q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m}$ (1.12)

A l'équilibre la relation devient :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \tag{1.13}$$

Avec : q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre et C_e la concentration à l'équilibre.

1.5.2.3.3. Cinétiques d'adsorption

Elles sont utilisées pour suivre l'adsorption et/ou la désorption au cours du temps. C'est un préalable à l'étude des phénomènes d'équilibre. Les réactions entre les molécules et les particules rétentrices n'étant pas instantanées, ce type d'expérience peut permettre de déterminer la durée minimale d'agitation des expériences d'adsorption et de désorption

permettant d'atteindre un équilibre. En plus, la connaissance de la cinétique est également très importante pour le dimensionnement des réacteurs. L'analyse des données expérimentales de la cinétique est très souvent réalisée en ajustant les données expérimentales par des équations mathématiques établies à partir des mécanismes théoriques. Le meilleur ajustement des données expérimentales permet de quantifier les paramètres caractéristiques de ce mécanisme. Il est alors possible de comparer facilement les résultats à ceux d'autres systèmes employant le même modèle et de faire des prévisions de comportement. De façons spécifiques, la modélisation des cinétiques a pour but d'identifier des mécanismes contrôlant la vitesse d'adsorption. Les études antérieures dans le cadre de l'abattement des phosphates par adsorption ont montré que trois étapes limitant la cinétique d'adsorption sont généralement considérées (Ho et McKay, 1998; Karaca *et al.*, 2004; Feng *et al.*, 2009). Il s'agit du transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant, de la diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs et enfin de la réaction d'adsorption elle-même. Trois formalismes sont fréquemment utilisés dans la littérature pour comprendre les données expérimentales : le modèle pseudo-ordre 1, le modèle pseudo-ordre 2 et les modèles de diffusion.

- **Modèle pseudo-ordre 1**

Il est le plus ancien des modèles cinétiques, et a été proposé par Lagergren en 1898. L'hypothèse principale de cette théorie est de considérer l'adsorption comme limitée par la formation d'une liaison entre soluté et site actif et que l'adsorption est réversible. La sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La formule mathématique qui régit la cinétique dans ce cas peut être écrite comme suit :

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1 \cdot (q_{eq} - q(t)) \quad (1.14)$$

$q(t)$ est la quantité de soluté adsorbé au temps t , q_{eq} la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre et k_1 une constante cinétique.

- **Modèle pseudo-ordre 2**

Ce modèle a été développé par Ho et McKay (1998) pour traduire un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée. Pour ces auteurs, la vitesse de la réaction est directement proportionnelle au nombre de sites actifs à la surface de l'adsorbant. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption (Ho, 2006). Il suppose par ailleurs, une hétérogénéité des sites de fixation, une énergie d'adsorption constante et une indépendance du taux de recouvrement des sites et aucune interaction entre les molécules adsorbées. Le modèle peut être décrit par l'équation suivante :

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2 \cdot (q_{eq} - q(t))^2 \quad (1.15)$$

$q(t)$ est la quantité de soluté adsorbé au temps t , q_{eq} la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre et k_2 une constante cinétique.

- **Diffusion intraparticulaire**

Lorsque l'adsorption n'est pas limitée par la réaction entre soluté et site actif mais par la diffusion du soluté à l'intérieur du matériau, **Weber et Morris (1963)** ont montré que la quantité de soluté adsorbée varie en fonction de la racine carrée du temps (t) (1.16). Le modèle de Weber et Morris s'inspire des travaux plus anciens, particulièrement ceux de **Boyd et al. (1947)**.

$$q(t) = k_d \cdot t^{1/2} + C \quad (1.16)$$

k_d mg/(g.h^{1/2}) est la constante de diffusion intra-particulaire. Elle dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée, ainsi que de la taille et du nombre des pores empruntés à l'intérieur du matériau adsorbant. C (mg/g) une constante représentative de l'épaisseur de la couche limite de diffusion. Plus C est élevée, plus l'effet dû à la couche limite est important (**Kannan et Sunndaram, 2001, Karaca et al., 2004**). Si la diffusion intra-particulaire se produit, alors q_t en fonction de $t^{1/2}$ est une droite passant par l'origine du repère, dans ce cas le processus est limité seulement par la diffusion interne. En revanche, si la droite ne passe pas par l'origine, cela montre que la diffusion interne n'est pas le seul facteur limitant la cinétique de sorption. D'autres mécanismes seraient dans ce cas impliqués (**Sarkara et al., 2003 ; Srivastava et al., 2006**).

- **Modèle cinétique de diffusion externe**

La première étape de l'adsorption est la diffusion externe. Il s'agit du transfert d'un soluté de la phase liquide vers la phase solide. Cette étape peut être modélisée par l'expression suivante (**Nevskaia et al., 1999**) (1.27):

$$- \frac{dC_t}{dt} = k_{ed} \left[\frac{a}{V} \right] (C_t - C_e) \quad (1.17)$$

Avec C_e la concentration à l'équilibre du soluté en solution; a l'aire de l'interface solide/liquide et V le volume de solution. Ce modèle permet d'évaluer si la diffusion externe est un facteur limitant lors de l'adsorption (résistance de la couche limite).

- **Modèle cinétique d'Elovich**

L'équation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption activée, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis adsorbat-adsorbant (**Feng Chin et al., 2009 ; Aksas, 2013**). Le modèle d'Elovich peut être exprimé comme indiqué par l'équation 1.28 (**Yu et al., 2010**).

Où la constante α représente le taux initial d'adsorption et β une constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en g/mg et la chaleur d'adsorption.

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \exp.(-\beta q_t) \quad (1.18)$$

1.5.2.3.4. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la représentation à température constante de la quantité (q) de produit fixée à l'équilibre sur un matériau en fonction de la concentration, quantité de produit en solution à l'équilibre (C_e). Dans la pratique, l'expérience consiste à déterminer ces deux variables pour des concentrations initiales C_o différentes. L'établissement d'une isotherme d'adsorption s'accompagne très souvent d'une modélisation comme c'est le cas avec les données des cinétiques. Les principales motivations pour décrire les isothermes d'adsorption à partir des modèles sont d'une part la volonté de disposer d'un nombre limité de paramètres permettant de décrire les caractéristiques d'adsorption d'un adsorbant, sans qu'il soit nécessaire de se référer à une courbe (**Barrow, 1978**) et d'autre part, de comprendre la nature des mécanismes d'adsorption. Dans le cas de l'étude de l'abatement des phosphates, on recourt généralement à plusieurs formalismes.

- **Le formalisme de Langmuir**

Les hypothèses qui sous-tendent ce modèle sont les suivantes (**Foo, 2010**) :

- La molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant (adsorption localisée)
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule ;
- A l'adsorption maximale, seule une monocouche est formée, les molécules de l'adsorbant ne se déposent pas sur les molécules déjà adsorbées,
- La réaction d'adsorption est réversible ;
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface énergiquement homogène et pas d'interaction entre molécules adsorbées).

Ainsi à l'équilibre la relation suivante s'établit entre la concentration et la capacité d'adsorption :

$$M + S = SM, \quad (1.19)$$

La quantité de molécules fixée sur l'adsorbant à l'équilibre (SM) est notée q_e . C_e est la concentration en molécule (M) dans la solution et V le volume de la solution. Le principe de conservation de la matière indique que la somme des quantités de sites actifs libres (S) et occupés (SM) à l'équilibre est égale à la quantité de sites actifs initiale. Par ailleurs, un site ne pouvant adsorber qu'une seule molécule, cette quantité initiale de sites est égale à la capacité maximum de l'adsorbant q_m . La quantité de sites libres à l'équilibre est donc égale à la différence entre la quantité initiale de sites, q_m et la quantité de sites occupés, q_e . L'expression de la constante k_L (L/mg) permet donc d'écrire :

$$k_L = \frac{[SM]}{[S][M]} = \frac{\frac{q_e}{V}}{\frac{(q_m - q_e) * C_e}{V}} = \frac{q_e}{C_e * (q_m - q_e)} \quad (1.20)$$

Un réarrangement de l'équation précédente donne alors l'équation de Langmuir :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (1.21)$$

Cette équation peut être présentée sous deux versions après réajustement, (voir chapitre 3). Avec q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre, q_m la capacité maximale d'adsorption à l'équilibre, C_e la concentration à l'équilibre et k_L la constante de Langmuir ou encore constante d'équilibre de la réaction de fixation d'une molécule libre sur un site de l'adsorbant. L'isotherme de Langmuir présente l'avantage de prévoir l'existence d'une limite supérieure pour les fortes concentrations, elle décrit en outre, les phénomènes sous une forme analytique simple de façon satisfaisante aux gammes de concentrations peu étendues (**Ferrandon et al., 1993**), le maximum d'adsorption à faible concentration pouvant être dépassé à forte concentration (**Barrow, 1978**). De plus q_m et k_L qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de k_L est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire.

- **le formalisme de Freundlich**

Le formalisme de Freundlich conçu au départ pour relier l'adsorption des gaz à un modèle thermodynamique tenant compte d'une distribution exponentielle des énergies des sites

d'adsorption à la surface du solide, a été transposé aux équilibres liquide-solide en remplaçant la pression partielle des gaz par la concentration. Contrairement au modèle précédent, celui-ci est applicable aux surfaces hétérogènes et ne permet pas la prise en compte de la saturation du nombre de sites d'adsorption sur le matériau considéré, ainsi l'adsorption peut se poursuivre par la formation de couches multiples avec interaction entre molécules adsorbées. Ce modèle dont les constantes ne présentent aucune correspondance physique est purement mathématique. Cependant des études ont montré qu'il est possible de relier l'exposant de l'équation de Freundlich (n) à l'affinité des matériaux adsorbants pour la molécule considérée (**Fitter et Sutton, 1975 ; Weber et Morris, 1963**). Ce modèle décrit par l'équation suivante :

$$q_e = k_f C_e^{1/n_f}$$

avec q_e est la quantité adsorbée par gramme du solide à l'équilibre, C_e la concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption, k_f la constante de Freundlich (L/g) qui indique la capacité de sorption du matériau et $1/n_f$ le facteur d'hétérogénéité.

Si $(1/n)$ est égal à l'unité, l'adsorption est linéaire. Ceci signifie que les emplacements d'adsorption sont homogènes (comme dans le modèle de Langmuir) du point de vue énergie et aucune interaction n'a lieu entre l'adsorbat et l'adsorbant. Si la valeur de $1/n$ est plus petite que 1, l'adsorption est favorable. La capacité de sorption augmente dans ce cas, de nouveaux emplacements d'adsorption se produisent. Quand la valeur de $1/n$ est plus grande que 1, le lien d'adsorption devient faible; l'adsorption est défavorable en raison des diminutions de capacité d'adsorption (**kim et al., 2003**).

- **Le formalisme d'Elovich (1962)**

Pour cet auteur, le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption. Pour que cette hypothèse soit envisageable, il faut imaginer une adsorption à plusieurs couches (**Ferrandon et al., 1993 ; Karnitz et al., 2007**). A l'équilibre on arrive à :

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp(-q/q_m) \quad (1.23)$$

Avec q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre, q_m la capacité maximale d'adsorption à l'équilibre, C_e la concentration à l'équilibre et K_E la constante d'équilibre d'Elovich.

- **Le formalisme de Temkin**

Le formalisme de Temkin utilisé 1964 par **Hayward et Trapnell** possède l'avantage de pouvoir représenter les résultats sur des gammes de concentrations étendues et permet d'accéder à la variation de l'énergie d'adsorption (**Ferrandon et al., 1993**). La principale hypothèse est que le terme d'affinité diminue linéairement avec l'augmentation de

l'adsorption sur la surface du matériau. Cette baisse de l'affinité est liée aux interactions entre molécules si la surface de l'adsorbant est uniforme, dans le cas d'une surface non uniforme, ces interactions entre molécules peuvent se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface (**Temkin et Pyzhev, 1940**). L'équation qui découle de ces simplifications se présente comme suit :

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln k_0 C_e \quad (1.24)$$

Avec $k_T = k_0 \exp \Delta Q/RT$: constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et ΔQ : variation de l'énergie d'adsorption, R constante des gaz parfaits et T la température en Kelvin, θ ($\theta = q/q_m$) le degré de recouvrement des sites, q_m la capacité d'adsorption dont la valeur a été déterminée à partir des équations de Langmuir, Elovich ou Freundlich ($q_m > q$).

L'hypothèse de Tempkin se présente comme une amélioration comparé au formalisme de Langmuir, cependant le modèle de Tempkin ne décrit généralement pas de manière satisfaisante toutes les observations.

- **formalisme de Dubinin-Radushkevich (D-R)**

Certains auteurs estiment que les formalismes de Langmuir et de Freundlich ne permettent pas dans tous les cas d'avoir une idée nette des mécanismes d'adsorption contrairement à celui de D-R (**Singh et Pant, 2004**). Ce modèle suppose d'une part une adsorption sur monocouche et d'autre part que la surface de l'adsorbant est hétérogène. Il peut être utilisé pour estimer les caractéristiques de porosités apparentes et l'énergie libre d'adsorption (**Horsfall et Spiff, 2005**). La relation d'équilibre qui s'établit entre l'adsorbant et l'adsorbat peut s'exprimer indépendamment de la température à l'aide d'un potentiel d'adsorption (**Piccin et al., 2011**). Ce modèle est présenté par une courbe de type Gaussienne et peut être décrit par l'équation suivante :

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (1.25)$$

avec :

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre,

q_m : la capacité maximale d'adsorption (proche de q_m de l'équation de Langmuir),

β : constante liée à l'énergie d'adsorption ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)

ε : le potential de Polanyi

$$\varepsilon = RT \ln(1+1/C_e) \quad (1.26)$$

C_e : la concentration à l'équilibre

R : La constante des gaz parfait (kJ K^{-1})

T : Température absolue (K)

L'énergie moyenne d'adsorption E peut alors être calculée à partir de la connaissance de β par la relation suivante :

$$E = 1/(2\beta)^{1/2} \quad (1.27)$$

La valeur de E permet de prédire le type d'adsorption et si cette valeur est comprise entre 8 et 16 KJmol^{-1} , l'échange ionique est le facteur qui domine le mécanisme d'adsorption, en revanche, si E est inférieure à 8, il s'agit d'une adsorption physique et si E est supérieure à 16 KJmol^{-1} , le processus est dominé par la diffusion intraparticule (**Mahramanlioglu et al., 2002 ; Mehemet et al., 2007**).

1.5.2.3.5. Aspect thermodynamique de l'adsorption

L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine distance d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle ou plus simplement, un puits de potentiel (**Figure 1.11**) caractérisé par l'équation (37) suivante :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (1.28)$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme relatif à la variation de l'enthalpie (ΔH_{ads}) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et un autre terme exprimant la variation de l'entropie qui représente la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. Pour la physisorption et la chimisorption, le caractère spontané du processus d'adsorption implique que l'énergie de Gibbs (enthalpie libre) soit inférieure à zéro ($\Delta G_{ads} < 0$). Par ailleurs, lors de l'adsorption, la variation de l'entropie de la molécule ΔS_{ads} , est nécessairement inférieure à zéro, puisqu'un composé à l'état condensé est plus ordonné qu'en solution aqueuse. L'entropie de l'adsorbant (le solide) restant constante, l'entropie du système adsorbât-adsorbant est inférieure à zéro ($\Delta S_{ads} < 0$). Cela implique donc que la variation de l'enthalpie accompagnant la réaction d'adsorption est inférieure à zéro ($\Delta H_{ads} = \Delta G_{ads} + T\Delta S_{ads} < 0$), c'est-à-dire que le phénomène d'adsorption est exothermique. Par ailleurs, la variation de l'enthalpie est plus grande pour les ions parce que l'adsorption sur les surfaces est due à des interactions électrostatiques. En revanche, les interactions entre les molécules non polaires et les surfaces ne font intervenir que les forces de dispersion de London-Van der Waals. La variation de

l'entropie est donc plus petite pour les ions que pour les molécules non polaires, comparativement à la variation de l'enthalpie. Les molécules non ionisées mais polaires sont intermédiaires entre les ions et les molécules non polaires.

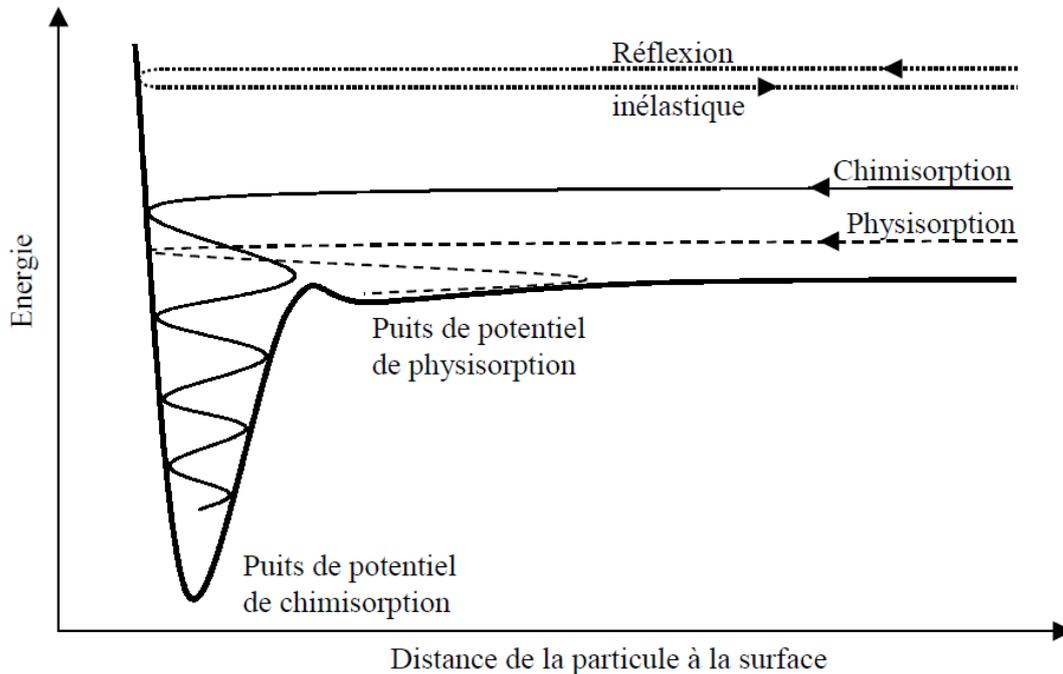


Figure 1.11 : Diagramme de Lennard-Jones représentant une réflexion inélastique, une chimisorption et une physisorption (**Bisson, 2004**).

1.5.2.3.6. Charge de surface des oxydes et leur implication dans l'adsorption des phosphates

L'adsorption des phosphates nécessite d'une part des surfaces chargées et d'autre part la présence de groupements réactifs à la surface de l'adsorbant. Le groupement OH est généralement le plus impliqué dans ces réactions. Il est présent à la surface des oxydes de fer ou d'aluminium ainsi qu'en bordure des feuillets d'argiles. Dans le cas de l'adsorption des ions phosphates, la liaison se constitue par un échange de ligands. Ces charges de surface peuvent être permanentes ou variables, dépendantes du pH. Les charges permanentes s'observent à la surface des minéraux argileux ainsi que dans des oxydes mixtes ferroso-ferriques de type (rouilles vertes) (**Refait et al., 1994 ; Trolard et al., 1997**). Elles sont dues aux substitutions isomorphiques hétérovalentes de cations au sein du réseau cristallin (paragraphe 1.5.2.3.1.3.). Les charges variables s'expliquent par le caractère amphotère des surfaces comportant des groupements OH, NH ou COOH. En effet, en milieu hydraté, les

surfaces des oxydes métalliques sont couvertes de groupes hydroxyles (**Kummert et Stumm, 1980**), nettement plus réactifs que les groupements hydroxyles de constitution (**Sposito, 1989**). Ces groupements OH sont susceptibles de s'ioniser par transfert de protons et de se comporter soit comme des acides soit comme des bases de Lewis. Les oxydes pourront donc être chargés positivement ou négativement suivant le pH. A pH élevé, ils seront globalement chargés négativement tandis que pour de faibles valeurs de pH, la charge globale sera positive. Pour un même pH, les trois formes des sites (neutre, négative ou positive) peuvent coexister simultanément sur la surface (**Herbillon, 1988**). Ces charges s'observent sur les surfaces d'oxy(-hydro)xydes de fer ou d'aluminium (**Ghose et al., 2011**). Elles se forment à la surface de minéraux bien cristallisés, mais aussi sur les phases colloïdales du fer et de l'aluminium. Les charges de surfaces variables apparaissent aussi sur les argiles, dans ce cas elles se répartissent alors en bordure des feuillet où se trouvent des atomes amphotères d'aluminium ou groupements aluminols, leur hydroxylation pour des pH inférieurs à 9 conduit à la formation de charges positives (**Sposito, 1989 ; Dubus, 1997**).

1.5.2.3.7. Rétention des phosphates par les oxy(-hydro)xydes de fer ou d'aluminium

L'adsorption du phosphore sur les surfaces d'oxy(-hydro)xydes de fer résulte d'une ou de deux liaisons covalentes. On assiste alors à la formation d'un complexe de surface binucléaire par remplacement de groupements hydroxyles (**Dubus, 1997**) (**Figure 1.12**). Quand une molécule d'anion orthophosphate s'adsorbe spécifiquement sur une surface, la charge électrique de la surface augmente et la réaction avec une molécule d'anion orthophosphate supplémentaire est donc moins aisée (**Barrow, 1990**). Il y a donc baisse de l'affinité d'une surface pour un anion orthophosphate suite à l'adsorption d'un précédent. Par ailleurs, la plus ou moins grande accessibilité des groupements OH situés sur les faces des minéraux conditionnerait l'importance de l'adsorption. **Toorent et al. (1990)** ont en effet montré que la facilité d'accès aux groupements OH mono coordonnés sur les faces {110} de la goethite expliquerait pourquoi ce minéral se présente comme un meilleur rétenteur des phosphates par rapport à l'hématite. L'adsorption des phosphates sur les oxydes d'aluminium (gibbsite) est également expliquée par la formations de complexes « mono- ou bi-pontés » (**Fitzpatrick, 1998**). Une des différences essentielles, par rapport au fer, est qu'on rencontre beaucoup plus fréquemment la forme ionique de l'aluminium. L'ion Al^{3+} se rencontre à des pH inférieurs à 5. Au dessus de ce pH, l'aluminium est hydroxylé ($Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ et $Al(OH)_4^-$), et présente une charge variable en fonction du pH (**Dubus, 1997**).

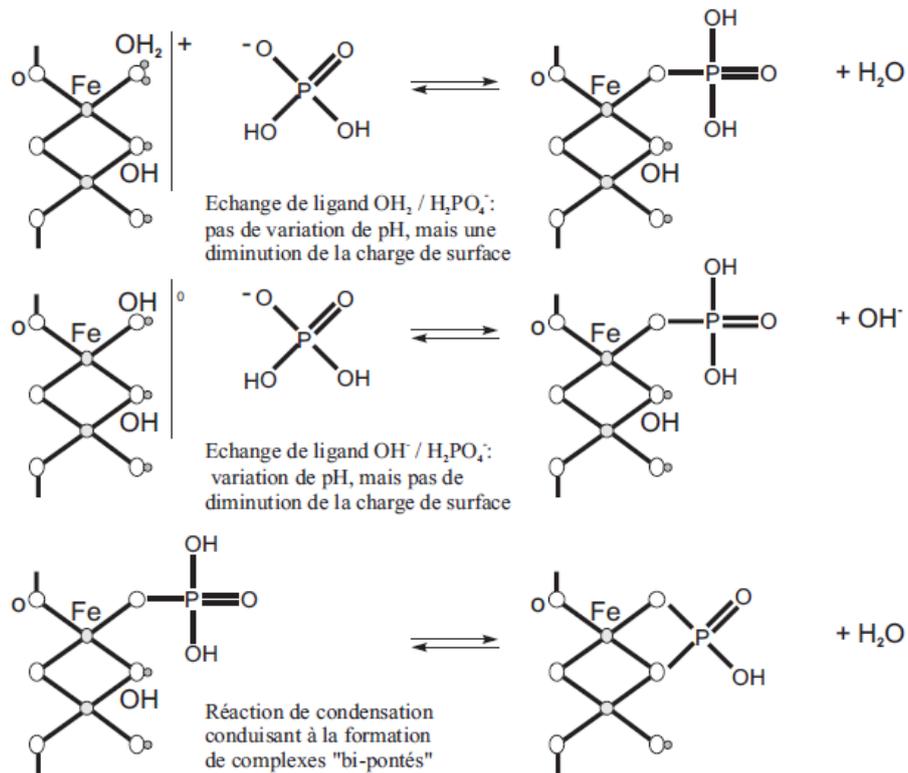


Figure 1.12 : Echange de ligands lors de l'adsorption des ion phosphates sur un oxy(hydro)xyde de fer (Stumm *et al.*, 1980, Dubus 1997).

CHAPITRE 2 :

**MATERIEL
ET
METHODES**

2.1. Collecte, préparation et caractérisation des supports

2.1.1. Collecte et préparation des supports

2.1.1.1. Collecte

Selon les études précédentes, les supports généralement utilisés lors de l'abattement des phosphate ont des taux en fer, aluminium et calcium élevés, aussi, il s'agissait pour nous de sélectionner des roches ayant en plus de ces trois éléments, une faible résistance au broyage, et disponible en quantité suffisante et à moindre coût en Côte d'Ivoire (**Tableau 2.1**). Trois roches ont été sélectionnées :

- la latérite, roche sédimentaire est issue de l'hydrolyse de roches carbonatées ou silicatées, cette roche abonde dans toute la moitié nord de la Côte d'Ivoire. Les échantillons ont été prélevée à Sinématialy, au nord de la côte d'Ivoire (**Figure 2.1**).
- le grès, roche sédimentaire est constitué en grande partie de résidus de l'altération des granites (arène granitique). Cette roche a été prélevée au Sud de la Côte d'Ivoire, dans la localité d'Akouedo (**Figure 2.1**).
- Le schiste ardoisier, est une roche métamorphique caractérisée par une schistosité bien marquée. Cette roche a été prélevée dans la région de Toumodi au centre de la Côte d'Ivoire sur le site de Lomo Nord (**Figure 2.1**).

Tableau 2.1: Localisation des sites de prélèvement.

Adsorbants	Localités
Latérite	Sinématialy (Nord)
Grès	Akouedo (Sud)
Schiste Ardoisier	Lomo Nord (Centre)

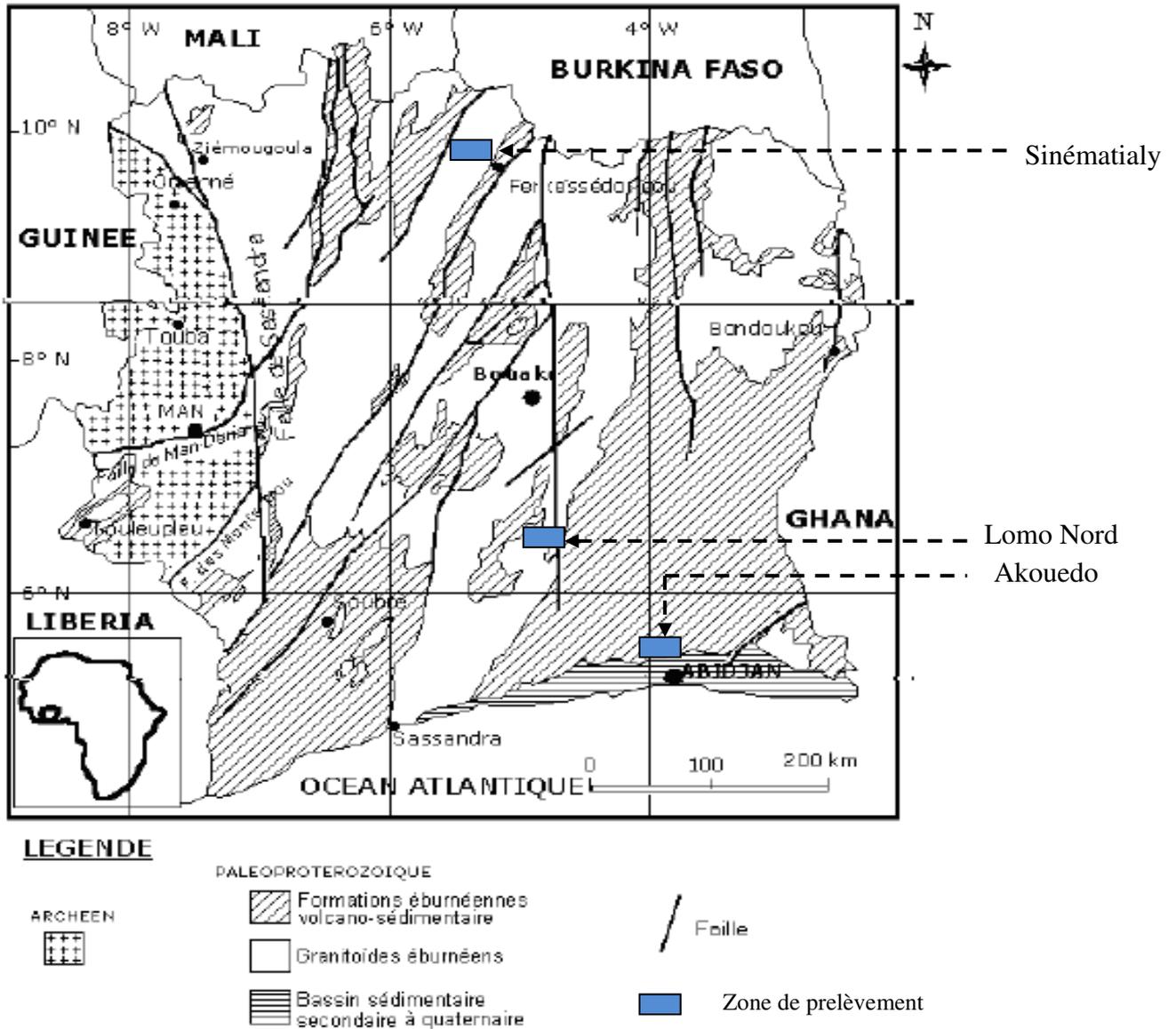


Figure 2.1: Situation géographique des différents sites de prélèvement des matériaux sur une esquisse géologique de la Côte d'Ivoire (adapté de **Tagini, 1972**)

2.1.1.2. Préparation des roches

La latérite, le grès et le schiste ont été concassés séparément, lavés puis séchés pendant 48 h. Les échantillons ont ensuite été réduits à l'aide d'un broyeur Retsch RS 100. Les broyats ont été étuvés pendant 24 heures puis tamisés pour recueillir des poudres de granularité inférieure à 250 μm à l'aide de tamis Saulas (NF.X 11.501). Cette opération de tamisage permet d'ores et déjà de réduire considérablement la quantité d'impuretés (quartz) en éliminant les grosses particules correspondantes.

2.1.2. Etudes des propriétés structurales et morphologiques

2.1.2.1. Granularité

2.1.2.1.1. Par sédimentation (loi de Stokes)

2.1.2.1.1.1. Principe

L'analyse granulaire a pour but de déterminer la distribution en taille des particules constituant les broyats de roches, en les classant en fraction (ou classes) de taille, et en mesurant la quantité de particules appartenant à chacune d'elles.

2.1.2.1.1.2. Conditions expérimentales

Dans la pratique, La dispersion des particules est assurée par addition d'une solution dispersante de pyrophosphate de sodium. L'ensemble est complété avec de l'eau oxygéné (H_2O_2 à 6%) puis homogénéisé à l'aide d'un agitateur. Les particules de diamètre supérieur à 0,005 mm sont séparées à l'aide de tamis d'ouverture de mailles différentes, et pesées. Pour les particules de diamètre inférieur à 0,05 mm, les tamis ne sont plus efficaces, leur séparation repose sur la différence de vitesse de sédimentation dans l'eau des particules de diamètres différents. La loi de Stokes relie la vitesse de sédimentation V au diamètre D_s des particules à séparer par la relation (Schegeln, 2000) :

$$V = [D_s^2(\rho_H - \rho_w) g] / 18 \eta \quad (2.1)$$

où : g est l'accélération de la pesanteur ($9.81m.s^{-1}$), ρ_H et ρ_w sont les masses volumiques des broyat de roche et de l'eau, η est la viscosité de l'eau ($8.904.10^{-4} Kg m^{-1}s^{-1}$), D_s est le diamètre de Stokes de la particule. Ce diamètre est celui de la particule sphérique qui sédimenterait à la même vitesse que la particule réelle. En première approximation, ce diamètre équivalent est supposé égal au diamètre réel. On sépare ainsi les fractions suivant l'échelle conventionnelle ci après:

- 0,06 – 2 mm : sable
- 0,06 – 0,002 mm : limon
- < 0,002 mm : argile

2.1.2.1.2. Par diffraction laser

2.1.2.1.2.1.Principe

Cette technique granulométrique permet la détermination des distributions en taille de particules solides, de suspensions et de sprays en utilisant le principe de la diffraction laser. La diffraction de la lumière laser résulte de l'interaction de la lumière avec les particules et

peut être décrite mathématiquement par la théorie de Fraunhofer ou celle de Mie. La théorie de Fraunhofer, est utilisée quand le diamètre des particules est supérieur à au moins cinq fois la longueur d'onde du faisceau incident. Dans le cas de sphères lisses, une approximation satisfaisante permet de relier l'angle de diffraction θ au diamètre d des particules et à la longueur d'onde du faisceau λ :

$$\sin \theta = 1,22 \lambda/d \quad (2.2)$$

La taille des particules est déduite de l'angle de diffraction et l'abondance des particules dans chaque classe granulaire est déduite du nombre de photons détectés à l'angle de diffraction correspondant. Pour des faibles tailles, il faut tenir compte des phénomènes de diffusion et de réfraction du rayon incident et c'est la théorie de Mie qui est appliquée. Les diamètres donnés sont ceux de sphères diffusant le visible de la même façon que les particules réelles. En première approximation, ce diamètre équivalent est aussi supposé égal au diamètre réel.

2.1.2.1.2.2. Appareillage

Le granulomètre laser Helos utilisé est un appareil sympa T C . Il est équipé d'une cuve de 450 ml, munie d'un système de dispersion SUCELL en voie humide, d'un transducteur à ultrasons intégré et d'un agitateur intégré à double palles à vitesse contrôlable, qui garantit une suspension homogène et enfin d'un système HELOS BF (banc court) ou Détecteur à Diffraction Laser qui représente le noyau du système de mesures. Il consiste en :

- une source de lumière laser Hélium Néon ($\lambda=632,8$ nm) d'une puissance de 5 mW incluant cinq lentilles de mise au point,
- une zone de mesures, où interagissent la lumière laser et les particules,
- un système optique qui convertit la lumière diffractée en une image détectable par un détecteur muni de 31 canaux hémisphériques mesurant l'intensité et la distribution de la lumière. Les données sont converties en signaux électriques par le logiciel WINDOX.

Le programme de l'ordinateur convertit ensuite les données en distribution en taille des particules. L'analyse repose sur la différence des propriétés optiques des matériaux constituant l'échantillon.

Cet appareil convient à l'analyse de distributions de taille allant de 0,1 μm à 875 μm , représentant la fourchette de mesures R1 à R5 du système HELOS (Hélium Néon Laser Optical System). Dans la pratique, les échantillons passent dans une cuve à circulation, évitant ainsi les erreurs dues à la sédimentation. Trois lentilles de focales différentes permettent d'observer des particules de taille comprise entre 0,1 μm et 600 μm .

Dans cette étude, les suspensions sont préparées à 1 g/L de solide et dispersées par sonication. Les analyses granulaires ont permis de déterminer les distributions en tailles et d'accéder au diamètre moyen des broyats.

- Moyenne (M)

$$M = (d_{16} + d_{50} + d_{84}) / 3 \quad (2.3)$$

Ici d représente le diamètre des particules. Ainsi d_{16} est le diamètre des particules correspondant à un pourcentage pondéral de 16 %.

- Coefficient d'uniformité (Cu)

$$Cu = d_{60}/d_{10} \quad (2.4)$$

2.1.2.2. Analyse chimiques

Les analyses chimiques donnent les teneurs élémentaires exprimées en équivalent oxyde pour chaque matériau. L'analyse chimique a été réalisée sur la roche totale. Les éléments majeurs constitutifs des matériaux (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Na, Ca, K, Ti, P), la perte au feu ainsi que la teneur des éléments en traces (Ba, Be, Co, Cr, Cu, Ga, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr, etc.) ont été déterminés par diverses techniques analytiques. Pour l'analyse des éléments majeurs, les échantillons ont subi une fusion au métaborate de lithium, suivie d'une mise en solution acide. La solution obtenue a été analysée directement par Spectrométrie d'Emission à Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES, Jobin-Yvon JY 70 Type II) et les éléments sont dosés par groupes. L'étalonnage a été assuré par des standards géochimiques subissant le même traitement, introduits dans les séries. Les quantités mesurées sont exprimées en pourcentage d'oxyde par rapport au poids de l'échantillon pris à 110°C pour les majeurs. L'incertitude relative est de 1% sur le total des majeurs, à répartir sur chaque élément proportionnellement à sa teneur. Les teneurs des éléments en traces ont été mesurées par Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif (ICP-MS Perkin-Elmer ELAN 5000). L'incertitude relative est de 5% au dessus de 100 ppm, 10% au voisinage de 50 ppm et peut dépasser 50% au voisinage de 15 ppm. La perte au feu (PF) a été déterminée par gravimétrie sur grillage à 1000°C après passage à l'étuve à 110°C.

Ces analyses ont été effectuées au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) à Vandoeuvre - lès- Nancy.

2.1.2.3. Diffraction des rayons X

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par les particules de la matière chargée électriquement et, principalement, par les électrons. Dans les solides cristallins où les atomes sont disposés de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusé n'est importante (ou cohérent) que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. On parle alors de diffraction. L'observation d'un rayonnement diffracté (diffraction des rayons X) est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives. Ces conditions sont exprimées par la loi de BRAGG qui relie l'angle de réflexion θ à la distance interréticulaire d :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.5)$$

Avec n l'ordre de la réflexion et λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

La diffraction des rayons X est une technique qualifiant les réseaux et éventuellement leur degré de cristallinité. L'analyse en termes de phases est une interprétation non univoque. Les phases amorphes ou très mal cristallisées ne sont pas observables par cette technique. Le seuil de détection, d'une espèce minérale ordonnée, avoisine 1 à 2 %. Les mesures ont été réalisées par réflexion sur poudre désorientée, à l'aide d'un ensemble Bruker D8 advance opérant sur raie $K\alpha$ du Co (1.789 Å) à 35 kV et 45 mA. La détermination des phases cristallines s'effectue par comparaison du diffractogramme avec ceux de références cristallines répertoriées.

2.1.2.4. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR est utilisée de façon complémentaire à la diffraction des rayons X comme outil d'analyse minéralogique et permet de détecter certaines les phases non cristallines. Cette technique repose sur le fait que dans les conditions normales de température, les groupes d'atomes (Liaisons) dans la matière sont animés de mouvements vibratoires. Quand ces liaisons sont exposées à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence avoisine celle d'une de leurs vibrations, elles entrent en résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. La spectroscopie a consisté alors à décrire les quantités d'énergie absorbées en fonction de la longueur d'onde. Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5$ mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1})
- moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1})
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

Le spectre de vibration dépend des forces interatomiques et la spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse sensible aux environnements locaux. Cette technique d'analyse est applicable à la matière quel que soit son état physique (solides cristallisés, poudres amorphes, liquides et aux gaz). Elle est sensible aux éléments de faible masse atomique.

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'échantillon est dilué dans du KBr (environ 15 % de l'échantillon) pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1}). L'appareil utilisé est un spectromètre Burker Equinox IFS 55 à transformée de fourrier. Il est équipé d'un détecteur de type MCT (Tellurure de Mercure et de Cadmium) à large bande ($6000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) et à haute sensibilité. Les spectres sont obtenus par accumulation de 200 mesures effectuées au pas de 4 cm^{-1} .

2.1.2.5. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) permet d'observer directement les matériaux. Cette technique a permis d'observer les différents minéraux présents et leur mode d'agencement lors de cette étude. La microscopie électronique à balayage (MEB) tire parti des interactions électrons-matière. L'interaction d'un faisceau électronique avec la matière solide s'accompagne de divers effets. D'une part, le pouvoir ré-émissif de la surface qui est une fonction de l'orientation de celle-ci par rapport au faisceau d'électrons et permet l'imagerie en électrons secondaires qui révèle la forme des objets. Et d'autre part, par la ré-émission par chocs élastiques qui révèle les contrastes de densité (imagerie d'électrons rétrodiffusés), et enfin la fluorescence d'émission qui révèle la composition chimique. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (Ensemble Hitachi FEG S 4800) équipé d'un spectroscope en dispersion d'énergie (Ensemble Si-Li Thermo-Noran) et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés. Le spectroscope permet l'analyse élémentaire quantitative avec une résolution spatiale maximale de 3 micromètres cube. La technique exploite la dispersion d'énergie des photons X (spectroscopie EDS). Les images ont été obtenues sur les sections minces polies non couvertes (lames minces) exploitées en microscopie visible. Pour assurer la conduction superficielle des électrons, les préparations ont subi une vaporisation de carbone.

2.1.2.6. Microscopie Électronique à Transmission (MET)

Le grand atout de cet instrument est son pouvoir de résolution. Un faisceau d'électrons, extraits d'un filament par chauffage (ou effet de champ) et accélérés par une forte tension (de l'ordre de 50.000 à 3.000.000 V) au niveau du canon, est focalisé par des champs magnétiques de l'ordre du tesla. Les électrons du faisceau réagissent avec la matière. Les interactions entre les électrons et la matière qu'ils traversent sont principalement de deux natures : élastiques ou inélastiques. Chacun de ces deux types d'interactions a une certaine probabilité de se produire, et il est possible dans ce cas de séparer les électrons en fonction de l'énergie qu'ils ont perdue dans l'échantillon à l'aide d'un filtre ou d'un analyseur d'énergie. On obtient donc deux types de renseignements : les électrons élastiques permettent d'obtenir une information sur la géométrie de l'objet (soit par diffraction, soit par imagerie), les électrons inélastiques, convenablement séparés, peuvent fournir une information chimique locale (nature de l'élément, liaisons, structure électronique locale).

Le microscope utilisé (Philips CM20) opère sous une tension d'accélération de 200 kV. Il est muni d'un canon à filament d'hexaborure de lanthane et son pouvoir séparateur direct est de 0.3 nm. Les observations sont effectuées sur des échantillons ultra-minces de quelques micromètres. Dans l'enceinte du microscope, le vide avoisine 10^{-5} à 10^{-6} torr. Les préparations ont été faites en dispersant les broyats de roches dans l'éthanol. Après ultrasonication, une goutte de suspension est prélevée puis déposée sur un film de carbone supporté par une grille de cuivre rhodié (diamètre 3 mm). Le microscope fonctionne soit en mode image soit en mode diffraction. Cette dernière technique permet de réaliser des clichés de diffraction sur des particules élémentaires. L'appareil est couplé à un spectromètre en dispersion d'énergie (EDS) qui permet l'analyse élémentaire quantitative des objets pour les éléments de masse atomique supérieure ou égale à 12.

2.1.2.7. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) d'un matériau est le nombre de charges cationiques qui se fixent à sa surface pour annuler sa charge négative. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 g de matière sèche (à 120°C). Sa mesure a été effectuée par déplacement des cations échangeables par l'ion cobalt hexammonium $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Mantin et Glaeser, 1960). La méthode consiste à mettre en suspension une masse m d'échantillon dans 30 ml de solution de cobalt-hexammonium 0,05 N. La quantité d'échantillon est déterminée de manière à ce que la charge apportée par l'échantillon soit comprise entre 1/10 et 1/3 de celle apportée par la solution. Le mélange est agité pendant 2 heures à la température constante de 30°C puis

centrifugé à 34000 g pendant 1 heure. L'ion cobalt-hexammonium dans le surnageant est ensuite dosé par colorimétrie (bande d'absorption du cobalt (III) à 473 nm) à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV 2100. Une droite d'étalonnage établie à partir de cinq solutions étalons (normalité : 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04 et 0,05 N) de cobalt-hexammonium sert de référence et permet de calculer la CEC. Le calcul de la CEC (en meq/100g) se fait alors à partir de la relation suivante :

$$CEC = \frac{(C_i - C_f) * V}{m} * 100 \quad (2.6)$$

Avec C_i concentration initiale exprimée en normalité (0,05 N), C_f concentration finale (en N) calculée à l'aide de la loi de Beer-Lambert : $A = K.C_f.l$. (A absorbance, K coefficient d'absorbance spécifique, l épaisseur de la cuve), V volume de solution (en ml), m masse de l'échantillon (en g).

Les cations déplacés au cours des divers échanges (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+}) sont dosés dans le surnageant par spectrophotométrie d'émission de flamme. L'appareil utilisé est un Perkin Elmer Analyst 800.

2.1.3. Etude des propriétés texturales

L'adsorption des gaz permet de caractériser la surface développée par un solide à l'aide d'une molécule sonde. La caractérisation de la texture d'un solide divisé comprend la détermination de sa surface spécifique et l'étude de sa porosité. La texture peut être déterminée à partir de l'exploitation des isothermes d'adsorption-désorption d'azote et de vapeur d'eau. D'autre part, les données obtenues en volumétrie continue d'adsorption d'argon ou d'azote basse pression permettent d'obtenir des informations sur la distribution des propriétés énergétiques superficielles.

2.1.3.1. Techniques expérimentales (Volumétrie point par point d'adsorption)

Le principe général de ces techniques consiste à introduire de manière discontinue ou continue des quantités connues de gaz dans l'enceinte contenant l'échantillon. L'échantillon est d'abord placé dans une ampoule sous vide statique puis dégazé afin de débarrasser la surface des espèces adsorbées. Le dégazage a été réalisé sous vide à 10^{-2} Pa sous une température à 120°C pendant 18 h. Les pertes de masse sont évaluées après dégazage. Les prises d'essai sont pour la latérite, le grès et le schiste de 2,83 ; 2,83 et 1,70 grammes

respectivement. Chaque Ampoule est ensuite placée dans un bain d'azote liquide à 77 K. Des volumes connus de ce gaz sont introduits dans l'ampoule. La pression mesurée dans un volume de référence avant contact avec l'échantillon donne le volume de gaz introduit. La pression d'équilibre ou la prise de masse après contact permettent de calculer le volume de gaz adsorbé. On procède de manière inverse par dégazages successifs pour construire l'isotherme de désorption. La construction d'une isotherme demande environ 8 heures, et comporte 100 points de mesure environ. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont réalisées à l'aide d'un adsorbomètre automatique conçu et construit au Laboratoire Environnement et Minéralurgie LEM. Il est équipé d'une pompe à vide turbomoléculaire afin d'assurer un vide dynamique de l'ordre de 0,01 Pa. La mesure de pression est assurée par deux capteurs absolus de marque Edwards dont les gammes sont complémentaires (0-10³ Pa et 0-10⁵Pa). La mesure de pression de saturation à l'azote à 77 K est effectuée en continu par un capteur indépendant de même marque 0-10⁵Pa. Le gaz utilisé est de l'azote de qualité C (pureté 99,995%) fourni par Alphagaz. L'erreur expérimentale s'élève à 0.50 m² à répartir sur 1 gramme de masse de l'échantillon utilisé pour les mesures. Le dégazage est généralement réalisé à 120°C pendant 18 h sous vide résiduel de 10⁻² Pa (**Delon et Cases, 1970 ; Michot *et al.*, 1990**).

2.1.3.2. Exploitation des données de l'adsorption

2.1.3.2.1. Calcul de la surface spécifique par la méthode BET

La méthode la plus couramment employée pour évaluer la surface spécifique S_S d'un matériau est la méthode dite de la « transformée BET » (**Brunauer, Emmet et Teller, 1938**). Cette méthode de la transformée BET repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption est réversible,
- La surface est homogène d'un point de vue énergétique,
- Les liaisons latérales sont nulles dans la couche adsorbée,
- La surface peut être recouverte, pour une pression d'équilibre P , de 0, 1, 2, ... i couches,
- Les valeurs des énergies molaires d'adsorption à partir de la deuxième couche sont égales à l'énergie molaire de liquéfaction E_L [$E_n = E_{n+1} = E_L \neq E_1$].

Bien que ces hypothèses correspondent rarement à la réalité ou ne sont pas toutes réunies, cette méthode de calcul donne des résultats cohérents. La méthode consiste en une linéarisation de l'équation BET pour des pressions relatives comprises entre 0.05 et 0.25 Pa

(Brunauer *et al.*, 1938). Ceci permet de déterminer le volume V_m nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche. Cette transformée BET est donnée par l'équation :

$$\frac{P}{V_a (P_0 - P)} = \frac{P}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2.7)$$

Avec :

V_a : Volume adsorbé à la pression relative P/P_0 ; V_m : Volume de gaz nécessaire au remplissage d'une monocouche ; C : Constante énergétique fonction exponentielle de l'énergie d'adsorption de la première couche adsorbée

Si le système étudié suit ce modèle BET, la transformée BET c'est-à-dire la courbe $\left(\frac{P}{P_0}, \frac{\frac{P}{P_0}}{V_a \cdot [1 - (\frac{P}{P_0})]} \right)$ est une droite. La pente et l'ordonnée à l'origine donnent accès à V_m et C (Equation 2.7). La relation entre le volume adsorbé à la monocouche et la surface spécifique fait intervenir l'encombrement de la molécule d'adsorbat sur la surface. Cette relation est donnée par l'équation ci-dessous :

$$S_s = \frac{\mathcal{N}^o V_m A' \cdot 10^{-16}}{V_M \cdot m} \quad (2.8)$$

Avec S_s surface spécifique, \mathcal{N}^o Nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$), m est la masse de l'adsorbant (en g), V_M Volume molaire d'un gaz parfait en cm^3 mesuré dans les conditions normales de températures et de pression ($V_M \approx 22145 \text{cm}^3$) et A' (en Å^2) l'encombrement de la molécule. Celui-ci est généralement assimilé à l'encombrement de la molécule en phase condensée.

Soit :

$$S_s = 0.2688 * \frac{V_m}{m} * A' \quad (2.9)$$

Ainsi, l'encombrement de la molécule d'azote, à 77K, pris égal à 16.26Å^2 , donne :

$$S_s (\text{m}^2/\text{g}) = 4.37 * V_m (\text{cm}^3/\text{g}) \quad (2.10)$$

2.1.3.2.2. Etude de la porosité

- *Microporosité*

Les micropores sont des pores de diamètres compris entre 0 et 20 Å (Gregg et Sing 1982). La microporosité d'un solide peut être étudiée par la méthode de De Boer *et al.* (1966), dite du t-plot. Cette méthode repose sur le fait que l'adsorption multimoléculaire idéale d'un gaz (en pratique limité au plus à 5 ou 6 couches) dépend peu de la nature physico-chimique de la surface de l'adsorbant si aucune porosité ne modifie le processus d'adsorption physique en provoquant la condensation de cet adsorbat. La comparaison de l'adsorption d'un même adsorbat sur le solide étudié et sur un solide non poreux de même constante énergétique C peut ainsi renseigner sur la porosité du solide analysé. Tout écart de l'isotherme par rapport à la courbe standard relative au solide non poreux s'interprète alors comme le signe d'une condensation capillaire ou d'une microporosité.

La méthode du t-plot consiste à porter le volume du gaz adsorbé par gramme de solide (en cm^3/g) à la pression relative P/P_0 en fonction de l'épaisseur statistique t (en Å) de la couche adsorbée sur le solide de référence non poreux à cette même pression relative (Figure 2.2).

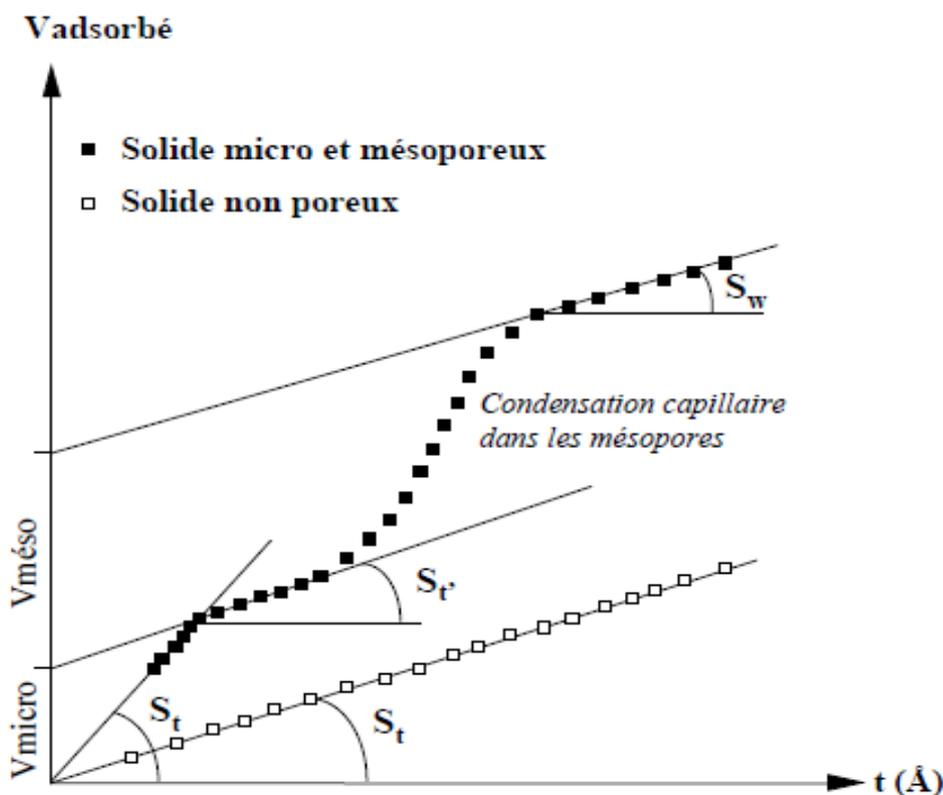


Figure 2.2 : Schéma de principe de la comparaison des isothermes par rapport à un solide de référence non poreux. Les pentes S_t , S_t' et S_w représentent respectivement la surface totale, la surface hors micropores et la surface hors mésopores.

Pour l'azote, la relation entre les pentes observées sur les courbes de t-plot et les surfaces correspondantes repose sur l'épaisseur d'une couche égale à 3.54 Å pour un agencement hexagonal compact plan des molécules en surface. Ainsi, à chaque pression relative, correspond une valeur de t. On peut donc relier les pentes (S_t , S_t' et S_w) des droites dans le repère aux surfaces spécifiques selon la relation suivante:

$$S = 15.47 \times \frac{V_{ads}}{t} \quad (2.11)$$

Avec V_{ads} (cm^3/g) volume adsorbé et t (Å) l'épaisseur de la couche d'azote adsorbé.

L'isotherme de référence retenue à l'azote, pour les échantillons étudiés au cours de ce travail est celle de **De Boer et al. (1966)**. Elle est obtenue à partir d'isothermes réalisées sur différents oxydes métalliques non poreux. Les volumes poreux (V_{gaz}) peuvent être transformés en volume géométrique à partir de la masse volumique de la forme condensée de l'adsorbat, selon la formule :

$$V (\text{cm}^3\text{liq/g}) = \frac{V_{gaz}(\text{STP/g}) \times M}{\rho \times V_{molaire}} \quad (2.12)$$

Avec M la masse molaire de l'adsorbat et ρ sa densité à la température d'adsorption ($\rho_{N_2} = 0.808\text{g/cm}^3$ à 77K et ρ_{H_2O} pris à 1 g/cm^3 à 303K).

- **Mésoporosité**

Les mésopores sont des cavités de largeur comprise entre 20 et 500Å. La présence de mésopores est généralement caractérisée par une boucle d'hystérèse entre les branches d'adsorption et de désorption. Dans cette étude, celle-ci vient de la différence de mécanismes d'adsorption et de désorption de l'azote dans les mésopores. Les méthodes de détermination de la taille des mésopores reposant sur le phénomène de condensation capillaire sont fondées sur l'équation de Gibbs-Thomson ou loi de Kelvin :

$$\ln \left[\frac{P}{P_0} \right] = - \frac{2\gamma V_M}{RT} \cdot \frac{\cos\beta}{r_p} \quad (2.13)$$

Où γ est la tension superficielle du liquide, V_M , le volume molaire du liquide, β l'angle de contact entre le ménisque et la surface de rayon r_p rayon du pore. Selon cette loi, pour une

température T donnée et pour une pression relative P/P_0 inférieure à l'unité, il existe une phase liquide dans le pore de taille inférieure au rayon critique de condensation de l'adsorbat (r_p); L'expression est applicable entre 0.42 et 0.92 en pression relative aussi bien à l'adsorption qu'à la désorption. La méthode BJH (**Barret, Joyner et Halenda, 1951**) utilisée ici, permet de calculer la distribution en taille des pores. Son principe consiste à décrire la branche de désorption par décrets de pression à partir d'une valeur de pression relative pour laquelle le système mésoporeux est saturé (en pratique $P/P_0 = 0.98$). Entre deux valeurs de pression relative, on calcule le volume désorbé dû à la décroissance de la couche t . Lorsque le volume réellement désorbé entre ces deux pressions relatives est supérieur à la valeur calculée, cela signifie que l'adsorbat s'est évaporé des pores dont le rayon apparent est compris entre les rayons de Kelvin correspondant aux deux bornes de pression relative de l'incrément. En procédant ainsi vers les faibles valeurs de pression relative et en faisant l'hypothèse sur la forme de ces pores (pores à parois parallèles dans notre cas), on obtient le spectre des distributions porales.

2.1.4. Etude des propriétés électrocinétiques

La charge de surface non compensée (charge résiduelle) d'une particule influence directement sa mobilité électrocinétique au sein d'un électrolyte. Pour mesurer cette mobilité, on utilise un Zétaphoremeter III modèle Z3000 de CAD Instrumentation. Il mesure la mobilité des particules qui est linéairement liée au potentiel zêta de particules en déterminant le taux de déplacement de ces particules dans un champ électrique connu. Les particules sont placées dans une chambre d'électrophorèse constituée de deux réservoirs cylindriques reliés à un capillaire en silice calibré et étalonné. Deux électrodes sont placées dans les deux réservoirs cylindriques. Une tension (80 V) appliquée entre les deux électrodes produit un champ électrique uniforme dans la chambre de connexion et les particules chargées se déplacent vers l'une ou l'autre des électrodes. Les trajectoires des particules sont analysées à l'aide d'un microscope visible, surmonté d'une caméra vidéo et muni d'un laser He-Ne dont le faisceau traverse horizontalement le canal de la cellule. La diffusion du faisceau laser par les particules les rend facilement visibles par la caméra. Ce dispositif est couplé à un ordinateur équipé d'un logiciel d'analyse d'images qui permet de calculer la mobilité des particules. Les mesures ont été réalisées, à la température ambiante, sur des échantillons dispersées dans des solutions de NaClO_4 à 10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-3} M, en suspension de concentration solide de 60 ± 5 mg/L. Le pH est ajusté à la valeur souhaitée par addition de NaOH ou HCl.

2.2. Etude de la rétention des phosphates

2.2.1. Dispositif expérimental

2.2.1.1. Montage expérimental

Le dispositif (**figure 2.3**) est constitué d'un réacteur cylindrique en verre de 100 ml à double enveloppe. Il est équipé d'un module d'agitation magnétique avec une vitesse de rotation fixée à 180 trs/mn. La température est régulée en alimentant la double enveloppe en eau par un cryothermostat. Le pH est mesuré à l'aide d'un ensemble Meterlab M210. Le pH est ajusté manuellement par ajout de base (NaOH 1N) ou d'acide (HCl 1N), il est contrôlé pendant la première heure par période de 5 mn et de 30 min au-delà. Après chaque contrôle le pH est ajusté si nécessaire.

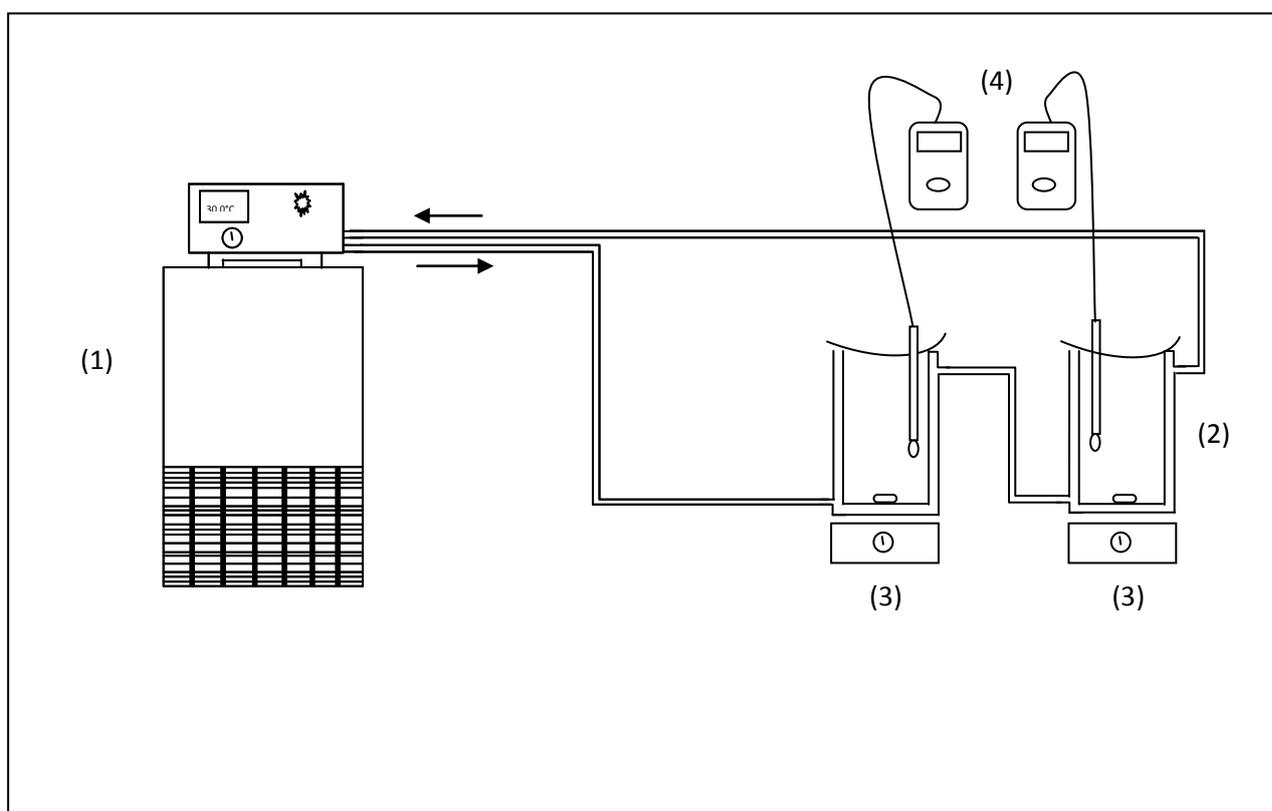


Figure 2.3: Schéma du dispositif expérimental : (1) : Cryothermostat ; (2) Réacteurs à double parois ; (3) Agitateurs magnétiques (4) pH mètres.

2.2.1.2. Adsorbat utilisé

Cette préparation est faite à partir de la synthèse des données concernant les caractéristiques de plusieurs effluents généralement utilisés lors de la recherche de nouveaux rétenteurs de phosphates (Tchobanoglous *et al.*, 2003 ; Vohla *et al.*, 2011 ; Korkusuz *et al.*, 2005, Wood et Mc Atamney, 1996 ; Johansson, 1999 ; Kim *et al.*, 2006 ; Grubb *et al.*, 2000). La solution utilisée comme source de phosphate est préparée en dissolvant de l'hydrogéno-

phosphate dans un volume d'eau distillée. Ce choix est fait d'une part, pour être très proche de la forme de phosphate biodisponible (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) présente dans les eaux usées (Nesbitt, 1986) et d'autre part à cause de la grande solubilité de l'hydrogène-phosphate à faible température (20°C). Par ailleurs, le pH de la solution est maintenu proche de celui des eaux usées domestiques (Tchobanoglous *et al.*, 2003). Le **tableau 2.2** résume les caractéristiques essentielles de la solution mère.

Tableau 2.2 : Caractéristiques de la solution mère

Masse KH_2PO_4	Concentration en phosphate (mg/L)	pH	T°C de dissolution
658,55	150	6-7	20°C

2.2.2. Etude expérimentale de la rétention des phosphates en batch

2.2.2.1. Détermination du rapport solide / liquide

Les études concernant la rétention des phosphates en batch, montrent que l'équilibre est atteint généralement entre 4 et 48 h (Akhurst *et al.*, 2006 ; Li *et al.*, 2006 ; Babatunde *et al.*, 2009). Dans cette étude pour la recherche du rapport optimal solide/liquide, le temps d'agitation correspondant au temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre a été fixé à 48 h. Pour chaque matériau (Latérite, grès et schiste) des masses de broyat comprises entre 0,1 et 10 g ont été mise en suspension dans des réacteurs à double parois contenant 50 mL de la solution de KH_2PO_4 à 5 mg/L. Pour être le plus proche possible du pH des eaux usées naturelles, le pH des solutions a été maintenu entre 6 et 7 par ajout d'acide chlorhydrique 0.1 M ou d'hydroxyde de sodium 0.1 M. L'ensemble est hermétiquement fermé et placé sous agitation magnétique à la température moyenne de 30°C pendant 48 h. Des volumes de 25 mL de chaque échantillon ont été prélevés. La phase solide est ensuite séparée de la phase liquide par centrifugation à 21859 g pendant 30 min. Le surnageant est ensuite filtré à 0,45 μm . La fraction liquide obtenue est analysée par colorimétrie. Le taux d'abattement (R) des phosphates a été obtenu par différence de masse à partir de la relation 2.14.

$$R [\%] = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2.14)$$

Avec C_0 la concentration initiale en phosphate et C_e la concentration à l'équilibre (après 24h).

Des témoins contenant seulement la solution de phosphate ont été traités dans les mêmes conditions que les expériences d'adsorption, afin de tenir compte de toute éventuelle fixation d'adsorbant sur les parois des réacteurs.

On retient par ailleurs, que le geste commun à cette méthode et à celles qui suivront sera la mise en suspension des broyats de roche dans des solutions de phosphates à concentrations connues.

2.2.2.2. Cinétique et influence de la variation de la concentration initiale sur l'adsorption des phosphates.

Cette expérience peut permettre, dans un premier temps, de déterminer la durée minimale d'agitation permettant d'atteindre l'équilibre et, d'une part, de comprendre certains mécanismes d'adsorption. Plusieurs concentrations initiales en phosphate C_0 ont été utilisées de façon à observer l'influence de ce paramètre sur les cinétiques d'adsorption. Ces concentrations en phosphate ont été choisies de sorte qu'elles couvrent la gamme de valeur généralement rencontrée dans les eaux usées. Pour cette étude, les mêmes quantités correspondantes aux doses optimales pour chaque adsorbant ont été ajoutées à 100 mL de différentes solutions de phosphate aux concentrations 1 ; 5 et 10 mg/L contenues dans les réacteurs. Ces réacteurs sont ensuite hermétiquement fermés et agités (180 trs/mn) pendant 24 h à 30° C. Le pH initial des solutions est maintenu entre 6 et 7 comme ci-dessus. Des échantillons sont prélevés de chaque réacteur à intervalle de temps réguliers compris entre [0 et 24 h], puis centrifugés, filtrés et les fractions liquides obtenues dosées par colorimétrie. Pour chaque échantillon les concentrations résiduelles de phosphate en solution mesurées, permettent de déduire la quantité de phosphate retenue à chaque instant t (q_t). La quantité de phosphate par unité de masse pour chaque matériaux à l'instant t est:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (2.15)$$

Avec q_t (mgP/g) la capacité d'adsorption après un temps t d'agitation, C_t la concentration en phosphate à l'instant t (mg/L), C_0 la concentration initiale en phosphate (mg/L), m la masse de l'adsorbant (g) et V le volume de la solution en L.

2.2.2.3. Influence du pH sur l'adsorption

Le pH ayant une grande influence sur la réactivité des matériaux, son effet a été étudié sur la rétention des phosphates. Pour ce faire des solutions de phosphates à 5 mg/L ont été préparées

par dilution de la solution mère de phosphate. Des volumes de 50 ml de cette solution ont été versés dans les réacteurs à double parois. Le pH de ces solutions a été ensuite soigneusement ajusté entre 2 et 10 par ajout d'acide chlorhydrique 0.1 M ou d'hydroxyde de sodium 0.1M. La mesure du pH a été faite à l'aide d'un pH mètre Meter Lab (Model PHM 210). Ensuite des masses constantes correspondantes aux doses optimales pour chaque matériau sont introduites dans les différentes solutions de phosphates. Le mélange est homogénéisé et agité à 180 trs/min. La température est maintenue à 30°C. Après 48 h les mélanges sont retirés puis centrifugés à 21859 g pendant 30 min. Les surnageants sont filtrés (0,45µm) et leurs concentrations en phosphate déterminées par colorimétrie. Le taux d'abattement (R) des phosphates a été obtenu comme précédemment (paragraphe 2.2.2.1).

2.2.2.4. Isothermes

Pour réaliser une isotherme d'adsorption, les échantillons sont préparés en mettant en contact une solution de phosphate de concentration initiale connue avec l'adsorbant, latérite, grès ou schiste. A l'équilibre, l'adsorbant est extrait de la solution et le phosphate résiduel en solution est dosé. Pour cette étude les masses d'adsorbants correspondants aux doses optimales pour chacun des matériaux ont été fixées et les concentrations initiales des solutions de phosphate ont été étalées sur une gamme allant de 1 à 150 mg/L. Les isothermes ont été construites à trois températures différentes 20, 30 et 40°C. Le pH des solutions a également été maintenu entre 6 et 7 et la vitesse d'agitation à 180 tr/min. Les durées d'agitation ont été fixées à partir des temps d'équilibre obtenus lors de l'étude cinétique. Les surnageants sont ensuite séparés comme précédemment et les concentrations en phosphates déterminées. La quantité des ions phosphates aux différents temps d'équilibre (q_e en mg/g de phosphore total) est calculée en utilisant la relation suivante.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2.16)$$

Avec q_e (mg/g de phosphore total) la capacité d'adsorption à l'équilibre, C_e la concentration en phosphate à l'équilibre (mg/L), C_0 la concentration initiale en phosphate (mg/L), m la masse de l'adsorbant (g) et V le volume de la solution en L.

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) ont été déterminés en utilisant les équations suivantes (Bouberka *et al.* 2005 ; Fujiwara *et al.*, 2007 ; Yoon *et al.*, 2014) :

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.17)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (2.18)$$

$$\ln k_d = \left[\frac{\Delta S^\circ}{R} \right] - \left[\frac{\Delta H^\circ}{R} \right] \frac{1}{T} \quad (2.19)$$

Où k_d est la constante de distribution ; R la constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$); et T la température absolue (K). Les valeurs de ΔH et ΔS° à partir de la pente de la droite représentant $\ln k_d$ en fonction de $1/T$.

2.2.3. Dosage des phosphates

Le dosage du phosphore en solution a été réalisé par la méthode de **Blanchet et Malaprade (1967)**, fondée sur le dosage colorimétrique du complexe molybdovanadophosphorique à 430 nm. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Shimadzu, modèle 2051 PC. Le détail de la méthode sera présenté en annexe. Afin de tester la fiabilité des résultats, trois mesures indépendantes ont été effectuées pour un même échantillon et aussi pour une même solution étalon.

2.2.4. Analyse des supports après adsorption

Après la réalisation des tests d'adsorption des isothermes à 30°C pour des solution à 150 mg/g (le pH des solutions maintenu entre 6 et 7, les temps d'agitation correspondent aux temps optimum obtenus lors des études cinétiques et la vitesse d'agitation de 180 trs/min), les solides obtenus après centrifugation et filtration (0,45µm), ont été lyophilisées pendant 24 h. Sur les poudres obtenues les différentes techniques de caractérisation (DRX et spectroscopie DRIFTS) ci-dessus décrites ont été mises en œuvre.

2.2.5. Modèles et indices descriptifs de l'adsorption

2.2.5.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les modèles cinétiques ont été largement présentés au chapitre 1, il s'agira ici de présenter les équations sous leur forme linéarisée.

- **Modèle pseudo-premier ordre**

Après intégration entre $t = 0$ et t , d'une part, et $qt = 0$, l'équation de Lagergren (Eq. 1.14) devient :

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - \frac{k_1}{(2.303)} t \quad (2.20)$$

$q(t)$ est la quantité de soluté adsorbé au temps t , q_e la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre et k_1 une constante cinétique. Le tracé de $\log(q_e - q_t)$ vs. t donne la droite avec la pente égale à $-k_1/2.303$ et l'ordonnée à l'origine égale à $\log(q_e)$.

- **Modèle pseudo-second ordre**

Le modèle pseudo-second ordre exprimé par l'équation (1.15) après intégration entre $t = 0$ et t , d'une part, et $q_t = 0$ et q_t , devient :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.21)$$

En tirant q_t de l'expression précédente on peut écrire :

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (2.22)$$

Il est alors possible de réécrire l'équation précédente sous sa forme linéaire la plus connue :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.23)$$

Les constantes peuvent être déterminées en traçant la droite t/q_t vs. t .

- **Modèle intraparticulaire**

Le modèle cinétique de Weber et Morris a l'avantage de se présenter sous une forme simple, il suffira donc de représenter q_t en fonction $t^{1/2}$ pour estimer la validité de la loi et trouver la valeur de k_d .

- **Modèle de diffusion externe**

La forme intégrée de l'équation représentant le processus de diffusion externe se présente comme suit :

$$\ln \left(\frac{C_o - C_e}{C_t - C_e} \right) = k \left(\frac{a}{V} \right) . t = k_{ed} . t \quad (2.24)$$

Le tracé de $\ln [(C_o - C_e)/(C_t - C_e)]$ en fonction du temps de contact permet donc de déterminer la valeur de k et d'évaluer si l'étape de diffusion externe est déterminante pour l'ensemble de la réaction.

ou encore
$$\ln(1-F) = -k_{fd} t \quad (2.25)$$

avec $F = (qt/q_e)$

k_{fd} est obtenu en traçant $-\ln(1-F)$ en fonction de t , si la courbe est une droite le processus d'adsorption est commandé par diffusion dans le film liquide.

- **Modèle cinétique d'Elovich**

Pour simplifier l'équation d'Elovich, **Chien and Clayton (1980)** supposent que $\alpha\beta t \gg 1$, considérant cette simplification et les conditions aux limites telle que à $t = 0$, $qt = 0$ et à $t = t$, $qt = qt$, l'équation du modèle devient :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t+t_0) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (2.26)$$

Avec $t_0 = 1/\alpha\beta$, si on considère $t \gg t_0$ l'équation précédente devient :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (2.27)$$

Où la constante α en mg/g.h représente le taux initial d'adsorption et β une constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en g/mg et la chaleur d'adsorption. La représentation de q_t en fonction $\ln(t)$ permettra de déterminer les indices.

2.2.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Le **tableau 2.3** résume les différents formalismes et leurs formes linéaires. Ces linéarisations permettent de déterminer les indices caractéristiques des isothermes d'adsorption des phosphates sur la latérite, le grès et le schiste. En ce qui concerne le formalisme de Langmuir, cinq formes linéaires existent dans la littérature (**Hamdaoui et Nafrechoux, 2007**), cependant nous n'utiliserons que la forme la plus utilisée.

Tableau 2.3 : Expressions linéaires des formalismes.

Formalismes et indices caractéristiques	Equations caractéristiques	Formes linéarisées	Fonctions
<i>Langmuir</i> $q_e ; k_L ; R_L$	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L} \frac{1}{C_e}$	$1/q_e$ vs $1/C_e$
<i>Freundlich</i> $q_e ; k_f ; n_f$	$q_e = k_f C_e^{1/n_f}$	$\ln(q_e) = \ln(k_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$	$\ln(q_e)$ vs $\ln(C_e)$
<i>Elovich</i> $q_e ; K_E$	$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp(q/q_m)$	$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = -\frac{q_e}{q_m} + \ln(K_E C_e)$	$\ln(q_e/C_e)$ vs q_e
<i>Temkin</i> $k_T ; k_0 ; \Delta Q$	$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(k_0 C_e)$	$\ln(q_e) = \frac{RT}{\Delta Q} \ln k_0 + \frac{RT}{\Delta Q} \ln(C_e)$	q_e vs $\ln(C_e)$
<i>Dubinin-Radushkevich (D-R)</i> $\beta ; q_e ; q_m ; \varepsilon$	$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$	$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2$	$\ln(q_e)$ vs ε^2

CHAPITRE 3 :

**RESULTATS
&
DISCUSSION**

3.1. COMPOSITION MINÉRALOGIQUE, PROPRIÉTÉS PHYSICOCIMIQUES ET ELECTROKINETIQUES DES ADSORBANTS POTENTIELS DE PHOSPHATES.

3.1.1. Introduction

La recherche d'adsorbants peu coûteux et moins nocifs pour l'environnement a conduit à privilégier le choix de matériaux naturels. La sélection dans un premier temps s'est faite à partir des analyses macroscopiques. Ces observations directes reposent sur la recherche de roches à base de fer, aluminium, magnésium et calcium, susceptibles de contenir des minéraux potentiellement favorable à l'adsorption des phosphates. Trois roches ont été retenues, à savoir la latérite, le grès et le schiste ardoisier. Dans cette partie, des analyses des analyses plus fines de ces trois matériaux ont été effectuées. Pour ce faire, les matériaux ont d'abord été broyés pour atteindre une granularité inférieure à 250 µm. Sur les broyats obtenus les propriétés cristalochimiques et morphométriques, les propriétés texturales ainsi que les propriétés électrocinétiques ont été déterminées. La connaissance de ces différentes caractéristiques des adsorbants choisis, a permis d'évaluer les potentialités de matériaux à retenir les phosphates et, si possible, de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de leur rétention.

3.1.2. Latérite

3.1.2.1. Propriétés morphologiques et cristalochimiques

3.1.2.1.1. Morphologie

3.1.2.1.1.1. Macroscopie

Issu de l'accumulation d'hydroxydes d'alumine et de fer qui lui confère sa couleur rouge caractéristique, la latérite utilisée pour cette étude présente un faciès conglomératique (ou gravillonnaire) avec une cuirasse ferrugineuse fortement indurée, très dense, massive et hétérogène. Elle présente des éléments figurés (50 à 70 %) ferrugineux, compacts, rouge sombre à rouge, subanguleux à émoussés (pisolithes, concrétions ou nodules plus ou moins durs et/ou rognons de quartz) qui lui confèrent un aspect gravillonnaire. De 2 à 10 mm de diamètre, ces éléments figurés présentent parfois un mince cortex rouge très sombre à noir, une matrice dure, rouge avec quelques petites tâches jaunes à bords diffus et peu contrastées. Il semble que les pisolithes, concrétions ou nodules, sont constitués soit par le dépôt et l'accumulation autour d'un noyau (généralement un grain de quartz) de sesquioxides de fer et d'aluminium (Al_2O_3). La **Figure 3.1** présente une photographie de la latérite utilisée qui provient de Sinématialy (Région de PORO, Côte d'Ivoire).



Figure 3.1: Photographie d'une latérite de Sinématialy

3.1.2.1.1.2. Microscopies

Les observations morphologiques au Microscope Electronique à Balayage (MEB) ont été faites sur lame mince. Ces analyses révèlent que la latérite se présente sous forme d'une matrice compacte où sont inclus des éléments figurés de grande taille par rapport aux constituants de la matrice, jusqu'à plus de 250 μm dans leur plus grande dimension (**Figure 3.2a et b**). Globalement, la matrice a une composition hétérogène correspondant à des mélanges d'hydroxydes de fer, d'hydroxydes d'aluminium et de kaolinite (données EDS). Les éléments figurés sont généralement polygonaux et zonés. Au cœur de ces éléments figurés, se trouvent généralement des nuclei de quartz (gris foncé sur la **Figure 3.2a et b**), séparés d'un double cortex par un vide matérialisé par les parties sombres des photographies. Le cortex est lui même zoné avec en position interne des hydroxydes d'aluminium et en position la plus externe des hydroxydes de fer. Cette dernière partie du cortex, elle-même zonée, présente plusieurs nuances de composition ou de texture. Dans certaines zones, les vacuoles observées correspondent probablement à des arrachements de quartz, vraisemblablement sous l'effet du traitement de préparation, le cortex externe à base d'hydroxydes de fer est parfois resté solidaire de la matrice (**Figure 3.2b**). Le hiatus peut évidemment résulter d'arrachements préparatifs des hydroxydes, mais révèle de toute façon une zone de moindre cohésion. La **figure 3.2c** illustre bien les nuances de composition du cortex, cette image peut être interprétée comme une coupe dans un apex d'élément figurés tels qu'ils apparaissent sur la

figure 3.2a. Les zones les plus claires sont enrichies en fer, les plus sombres enrichies en aluminium et le point noir à l'intérieur de la particule (**Figure 3.2c**) est un vide. Cette image suggère des nuances dans le rapport Fe/Al lors des différents apports à l'origine du cortex. Ce type d'élément figuré montre une surface externe très tortueuse, non émoussée, tantôt convexe, tantôt concave, ce qui indique qu'une fois constitué, le cortex n'a pas subi d'érosion notable. La particule n'a donc pas été engagée dans un long processus de transport ou de dissolution. De la même façon, on note que les nuclei de quartz ne sont pas émoussés, bien que leurs contours soient plus réguliers que ceux du cortex, donc que leur transport suppose aussi un faible temps de résidence en milieu supergène. Une autre catégorie d'éléments figurés, plus petits (env. 30 μm), présente un faciès assez particulier d'allure "zébrée" (**Figure 3.2d et e**). Les zones les plus sombres de ces faciès montrent en EDS une composition dont le rapport atomique Al/Si avoisine 1, donc très proche de celui de la kaolinite, il n'y a pas de potassium. Les zones les plus claires sont enrichies en fer. Enfin, certains éléments figurés (**Figure 3.2f**) sont très proches, du point de vue structural de ceux présentés en **figure 3.2a**, mais dont le nucleus, au moins sur la section observée, est un autre minéral détritique que le quartz : le zircon. Le point le plus important révélé par la **Figure 3.2f** est que pour la zone la plus sombre de l'élément figuré, l'analyse EDS montre que le rapport atomique Al/O est compatible avec une composition $\text{AlO}(\text{OH})$ alors que les hydroxydes d'aluminium reconnus en diffraction-X (Voir paragraphe 3.2.1.3) sont de la forme $\text{Al}(\text{OH})_3$ (**Tableau 1**).

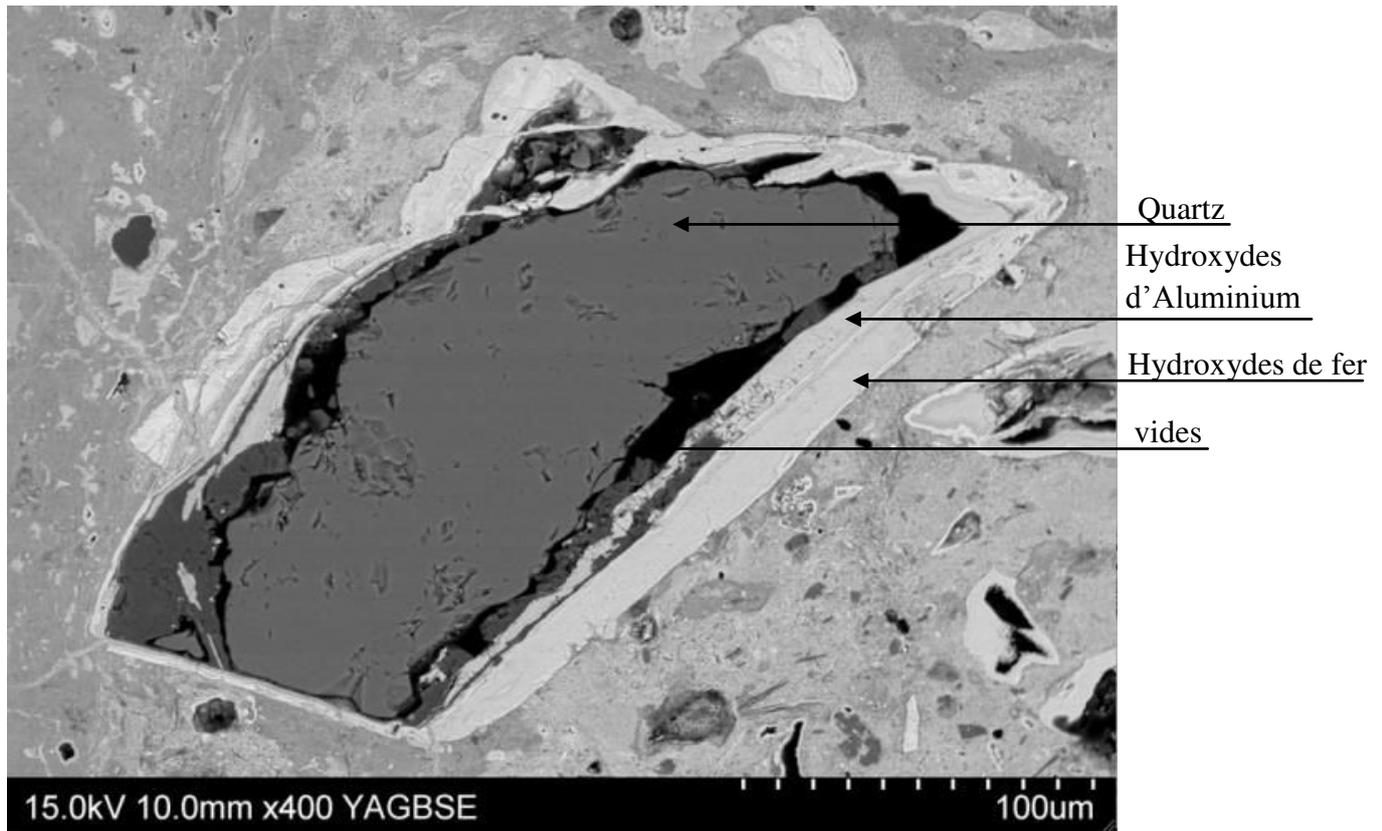


Figure 3.2.a : Image en électrons rétrodiffusés d'un élément figurés dans la matrice.

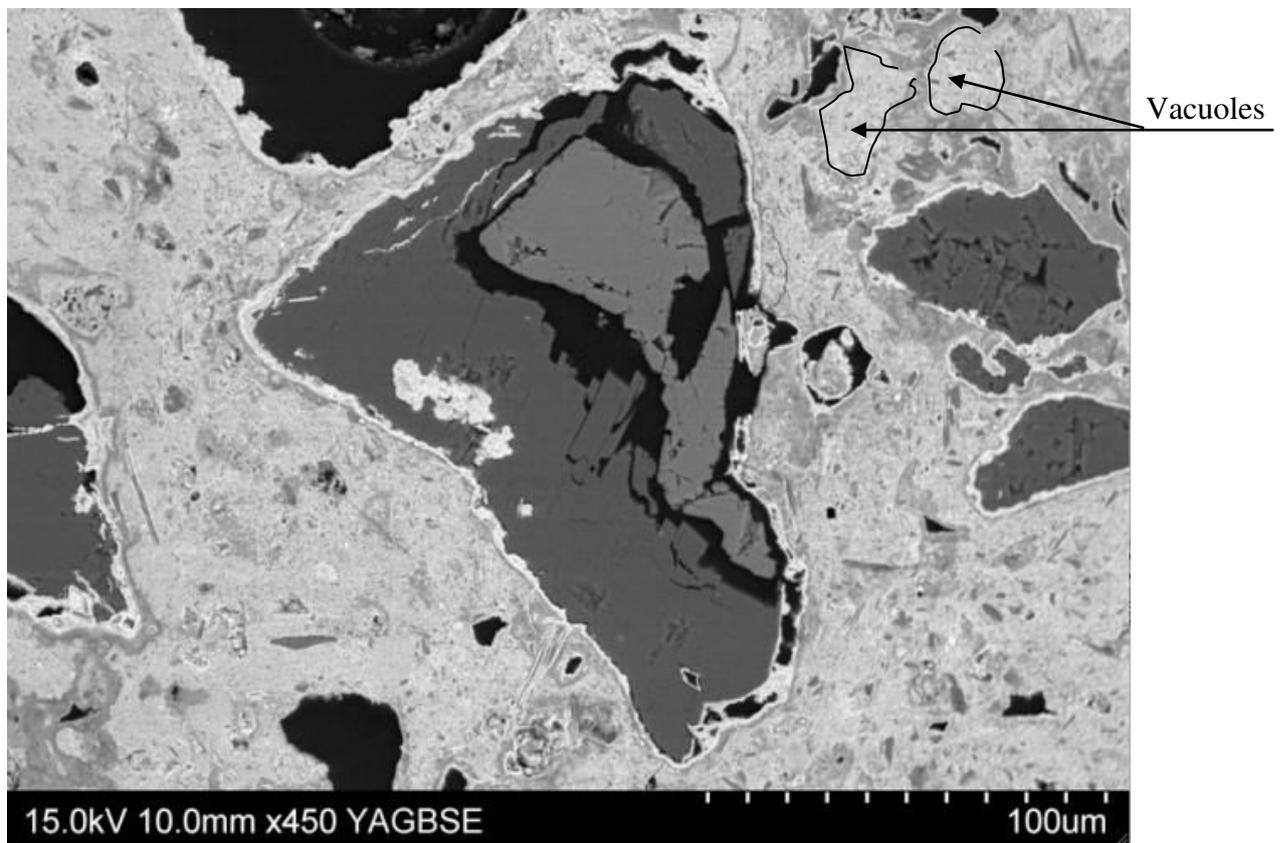


Figure 3.2.b : Image en électrons rétrodiffusés d'élément figurés dans la matrice (vue en roche totale).

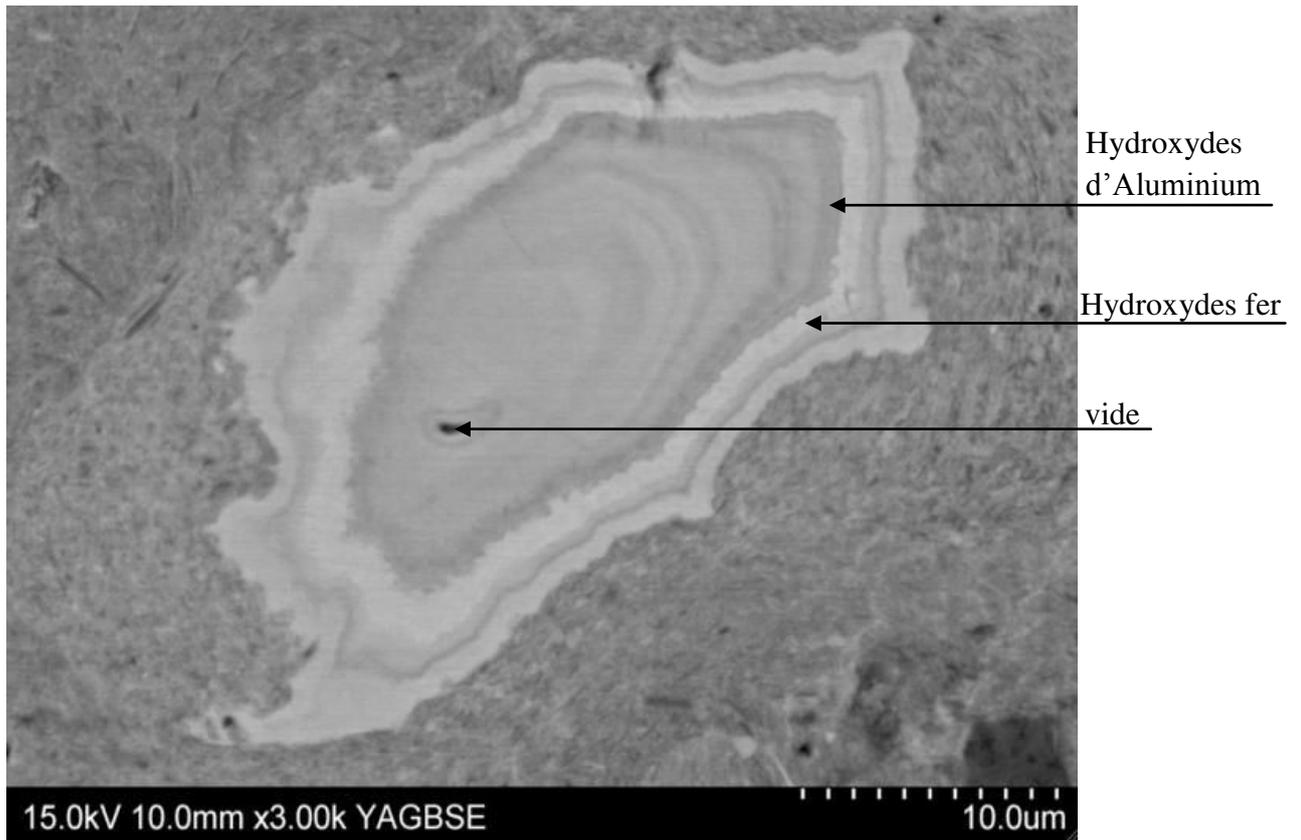


Figure 3.2.c : Coupe (section mince polie) dans un apex d'élément figuré montrant la zonation de composition du cortex.

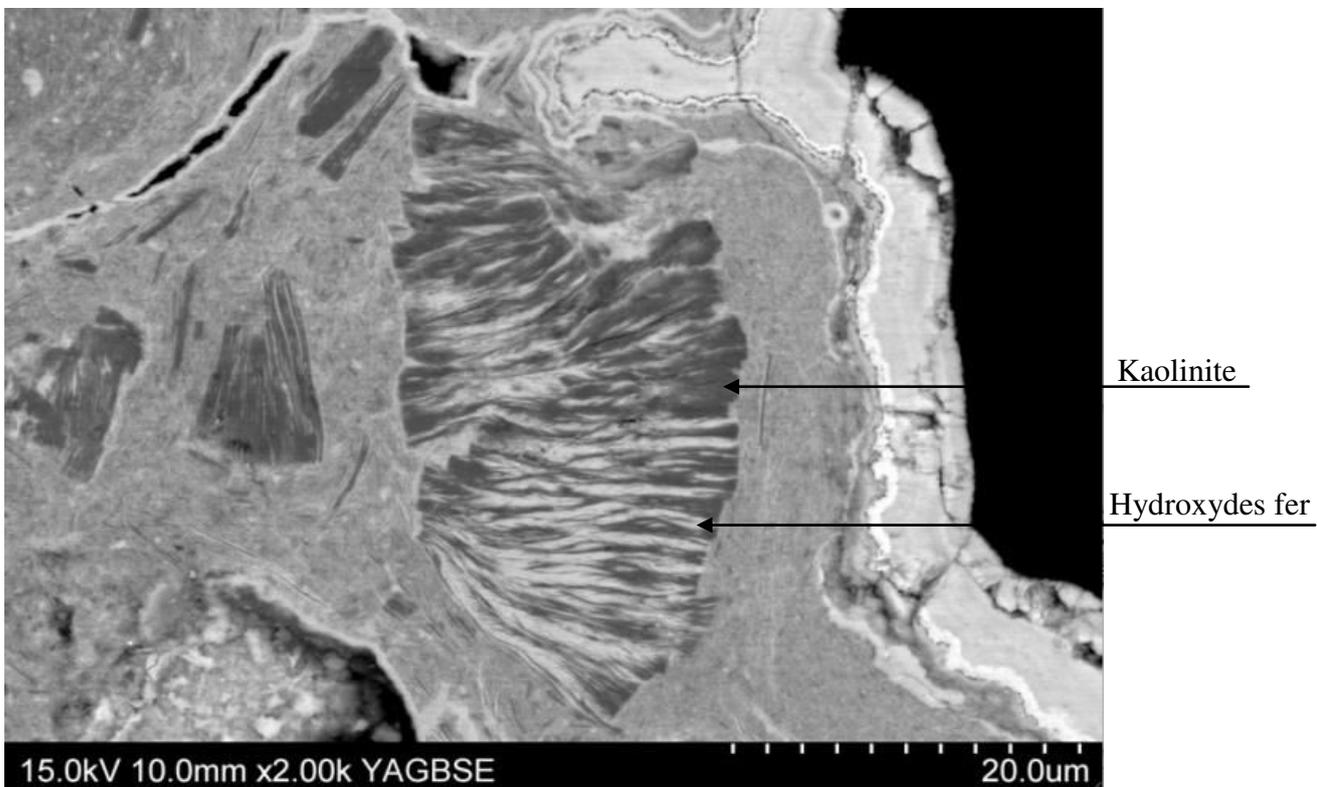


Figure 3.2.d : Coupe en section mince polie, image en électrons rétrodiffusés d'un élément figuré à faciès "zébrés"

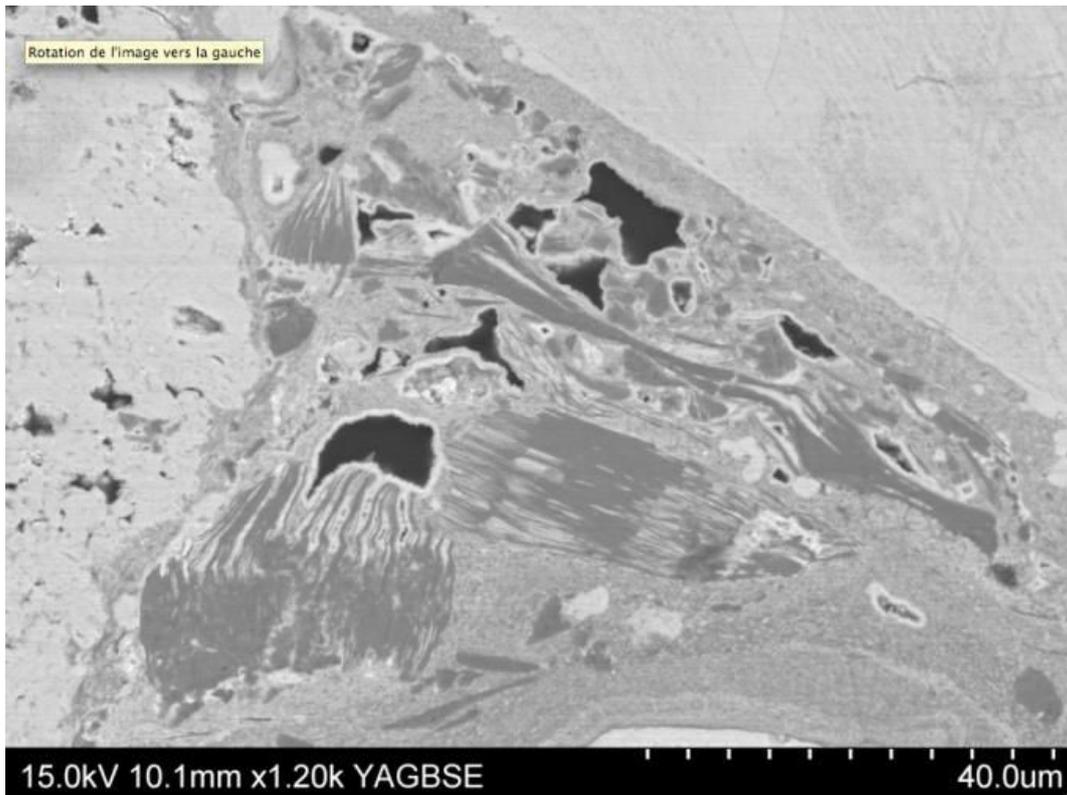


Figure 3.2.e : Coupe en section mince polie, image en électrons rétrodiffusés, vue d'ensemble d'éléments figurés à faciès "zébrés"

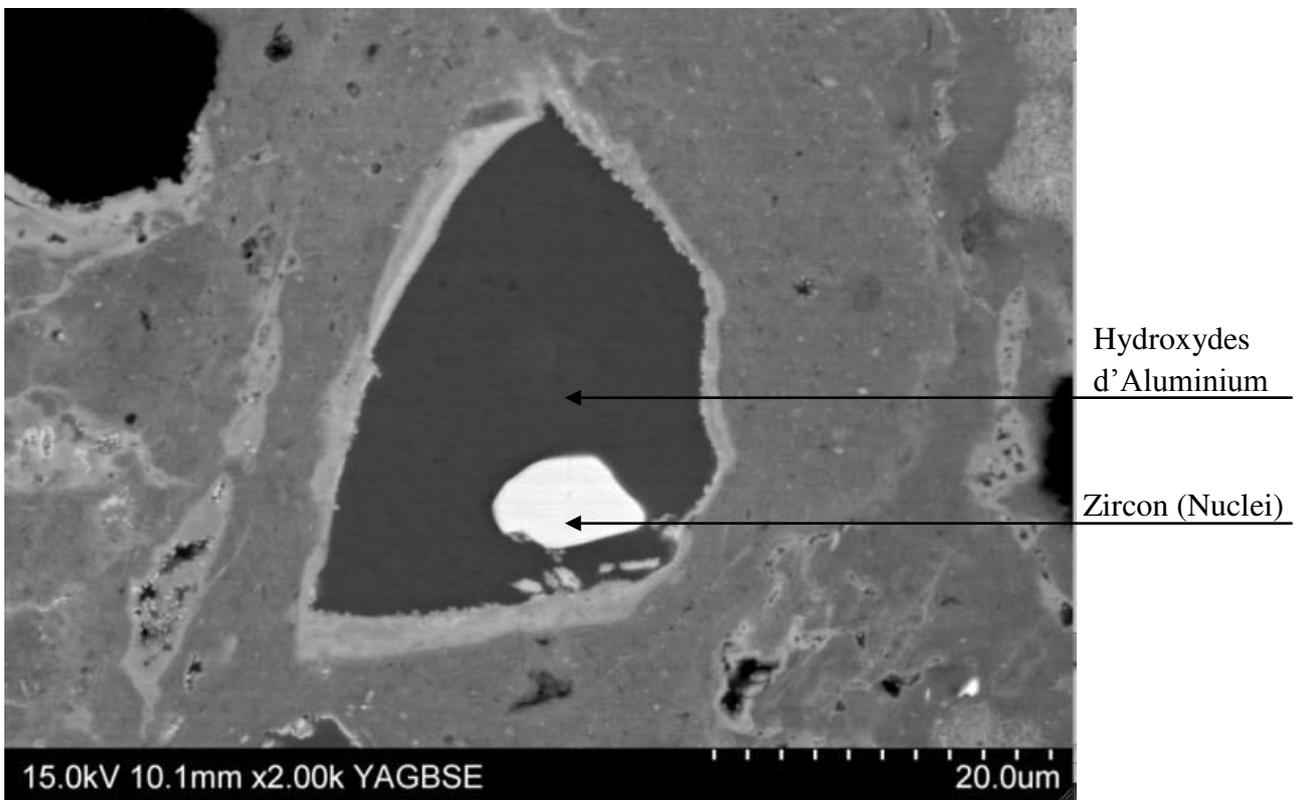


Figure 3.2.f : Eléments figurés à nucleus au moins partiel de zircon, en clair, dans une matrice d'hydroxyde d'aluminium (plus sombre) avec un cortex enrichi en fer. (Coupe en section mince polie, image en électrons rétrodiffusés).

Tableau 3.1: Analyse EDS en composition atomique de la zone sombre de l'élément figuré de la **Figure 3.2.f**

Eléments	C	O	Al	P	Fe	Total
A(%)	0.00	68.62	30.96	0.36	0.06	100

L'observation de la latérite par Microscopie Electronique à Transmission (MET) a également permis de retrouver des phases minérales identifiées précédemment au MEB (**Figure 3.3**). Ainsi, les zones les plus sombres des faciès observés au MEB pourront être attribuées à la kaolinite. Quant à l'oxyde de fer mis en évidence, il pourrait s'agir sans doute d'une goethite. La confirmation de ces déterminations viendra des analyses DRX et infrarouge (paragraphe 3.2.1.3 et 3.2.1.4).

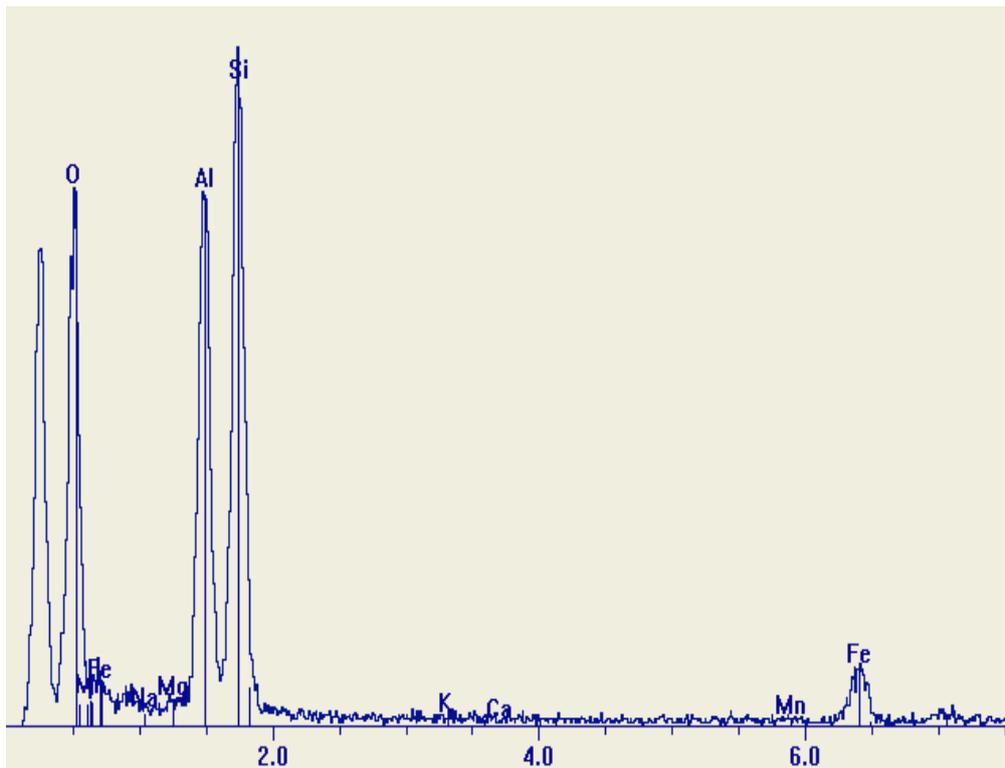
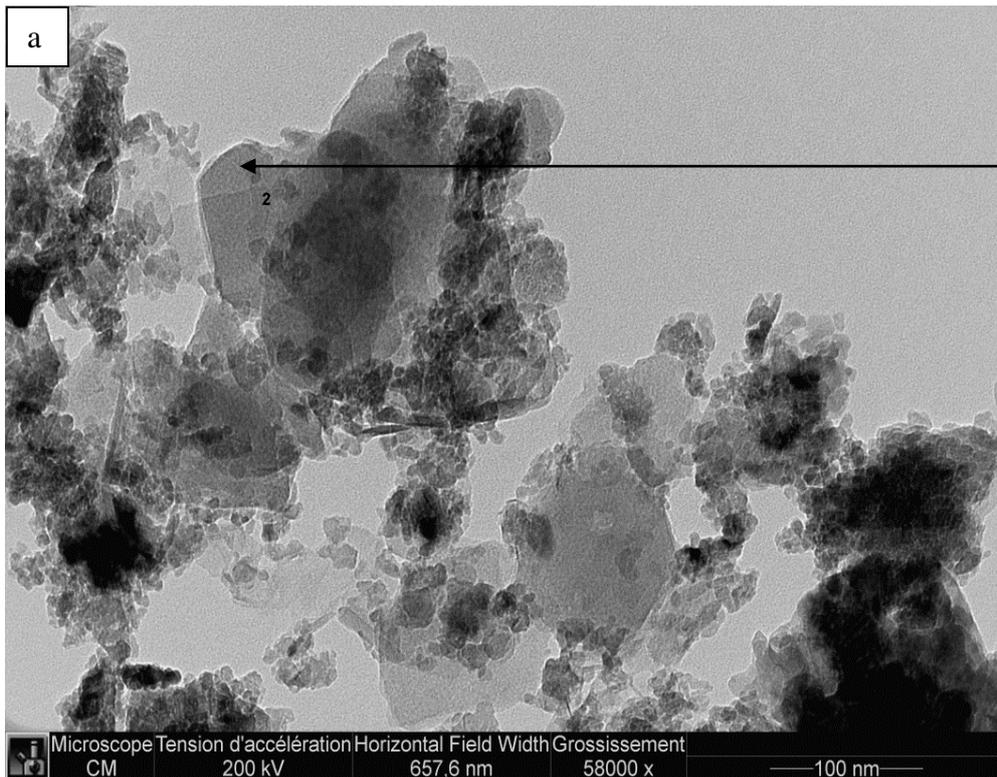
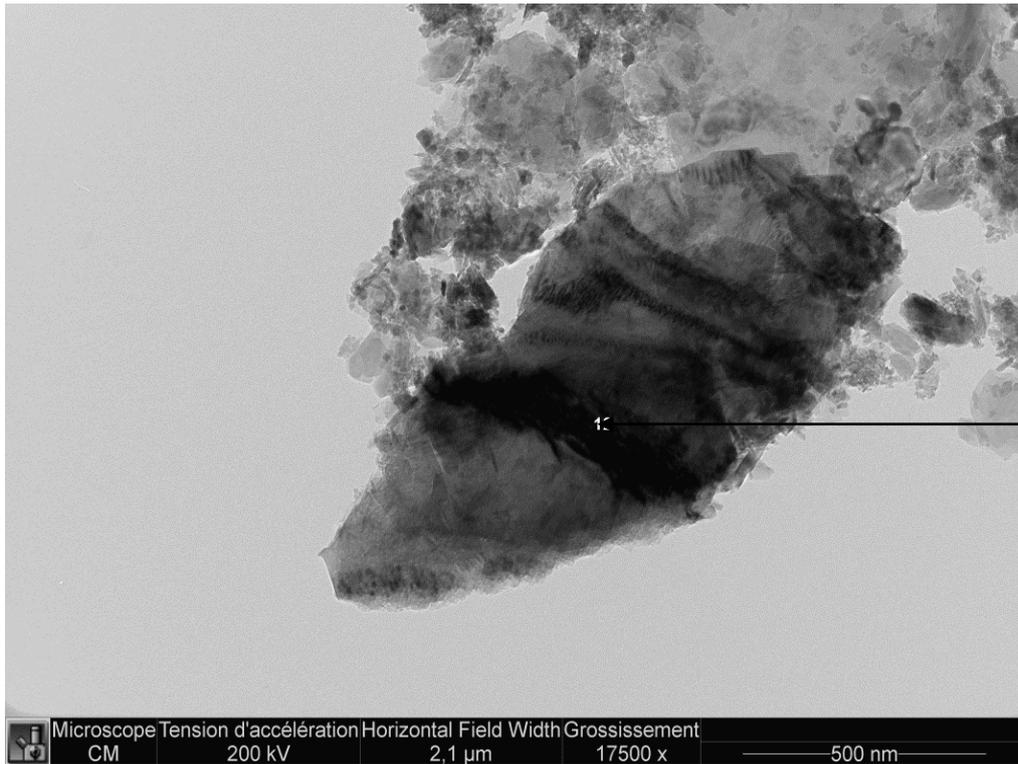


Figure 3.3.a : Micrographie MET de la morphologie d'une kaolinite au sein de la latérite.
Validation par analyses EDX de leur identité.



Particules
hexagonales
Analyse EDX :
Si, Al, O

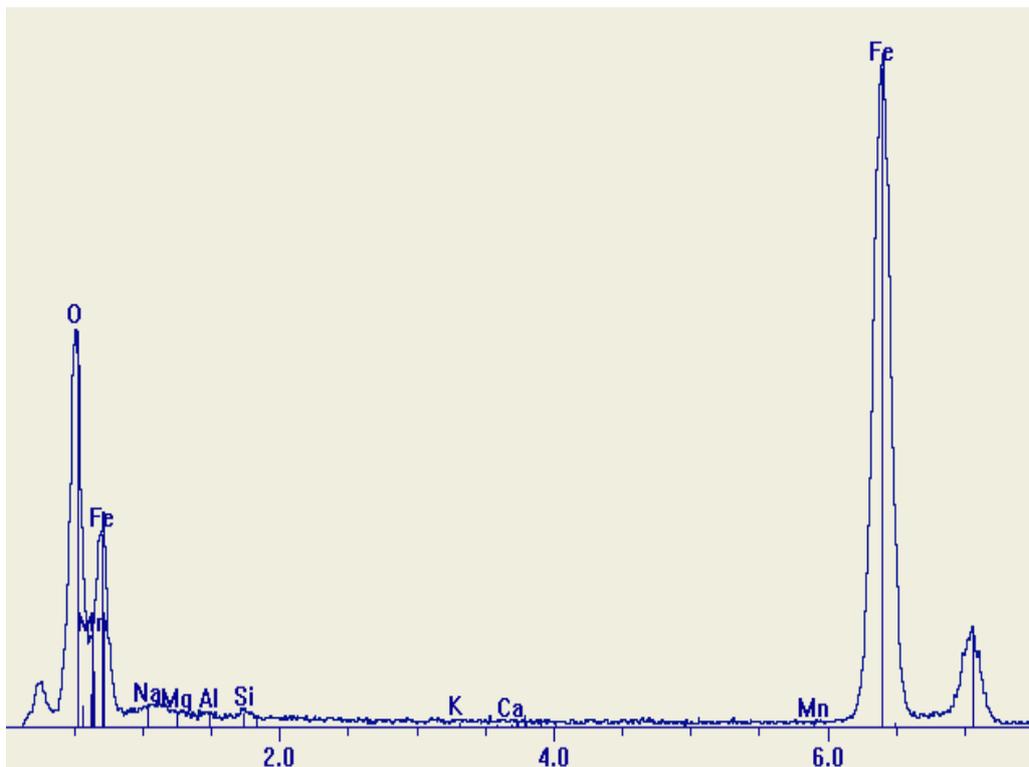


Figure 3.3.b : Micrographie MET de la morphologie d'une goethite au sein de la latérite. Validation par analyses EDX de leur identité.

3.1.2.1.2. Composition chimique

Le **tableau 3.2** présente les résultats des analyses chimiques des éléments majeurs obtenus par ICP-AES sur roche totale. L'échantillon contient une importante quantité d'oxyde de fer (45,10%), des quantités appréciables de silice (20,18%) et d'alumine (17,92%). L'oxyde de calcium est en très faible teneur (0,05%). Ces résultats laissent penser que le quartz, les aluminosilicates et les minéraux de fer sont prédominants dans l'échantillon étudié. La faible teneur en oxyde de calcium montre que les composés riches en calcium sont en faible proportion. Par ailleurs, ces observations révèlent bien l'abondance d'éléments constitutifs des minéraux potentiellement adsorbants. La silice représente seulement 20% de l'échantillon alors que le taux éléments constitutifs des minéraux potentiellement adsorbants (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO et MgO) est d'environ 63,13 %. De ces éléments, l'oxyde de fer (Fe_2O_3) reste le plus abondant suivi de l'alumine (Al_2O_3). Par ailleurs, la présence de phosphate P_2O_5 à 0,68 % confirme les résultats des analyses EDS effectuées en microscopie (MEB). La perte au feu est 14%..

Tableau 3.2 : Analyse chimique des éléments majeurs de la Latérite de Sinématialy (LASI).

Oxydes	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	PF
%	20,18	17,92	45,10	0,07	0,04	0,05	< l.d.	0,03	0,53	0,68	14,01

P.F.: Perte au Feu ; l.d.: limite de détermination

3.1.2.1.3. Analyse minéralogique qualitative

Le diagramme de diffraction-X a été réalisé sur la fraction inférieure à 250 μm du broyat de latérite. La **figure 3.4** présente le diffractogramme obtenu. Celui-ci révèle la présence de raies fines et résolues montrant qu'il s'agit d'un matériau bien cristallisé. On peut ainsi identifier six minéraux à savoir le quartz, la goethite, la kaolinite, la gibbsite et l'hématite.

Le quartz est identifié par ses pics caractéristiques à $d = 4,26$; $3,35$ (très intense) et $1,82$ Å. Les deux principales formes cristallines des oxydes et oxyhydroxydes de fer sont relativement bien présents dans ce matériau. La goethite se révèle avec ses pics à $4,16$ et $2,43$ Å et l'hématite avec ses pics à $3,37$; $2,69$; $2,20$; $1,84$ et $1,70$ Å. Quant aux hydroxydes d'aluminium, ils sont représentés par la gibbsite à $4,85$; $4,37$ et $4,31$ Å. Le seul minéral argileux présent dans ce matériau et qui a pu être identifié par cette technique est la kaolinite. Il s'agit bien d'une kaolinite désordonnée, dont les raies caractéristiques les plus remarquables

se situent à 7,19 ; 3,58 ; 2,56 ; 2,51 ; 2,34 Å. Le diffractogramme montre aussi un dôme de diffusion et une remontée aux petits angles caractéristiques des amorphes.

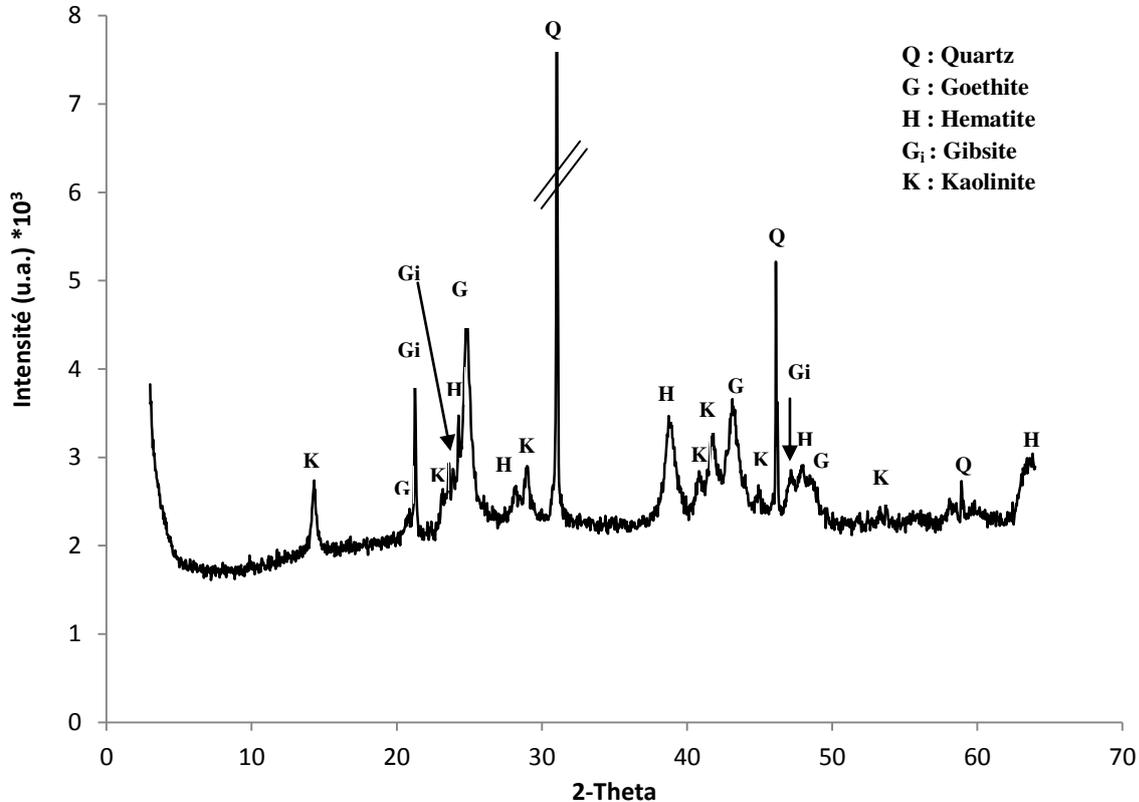


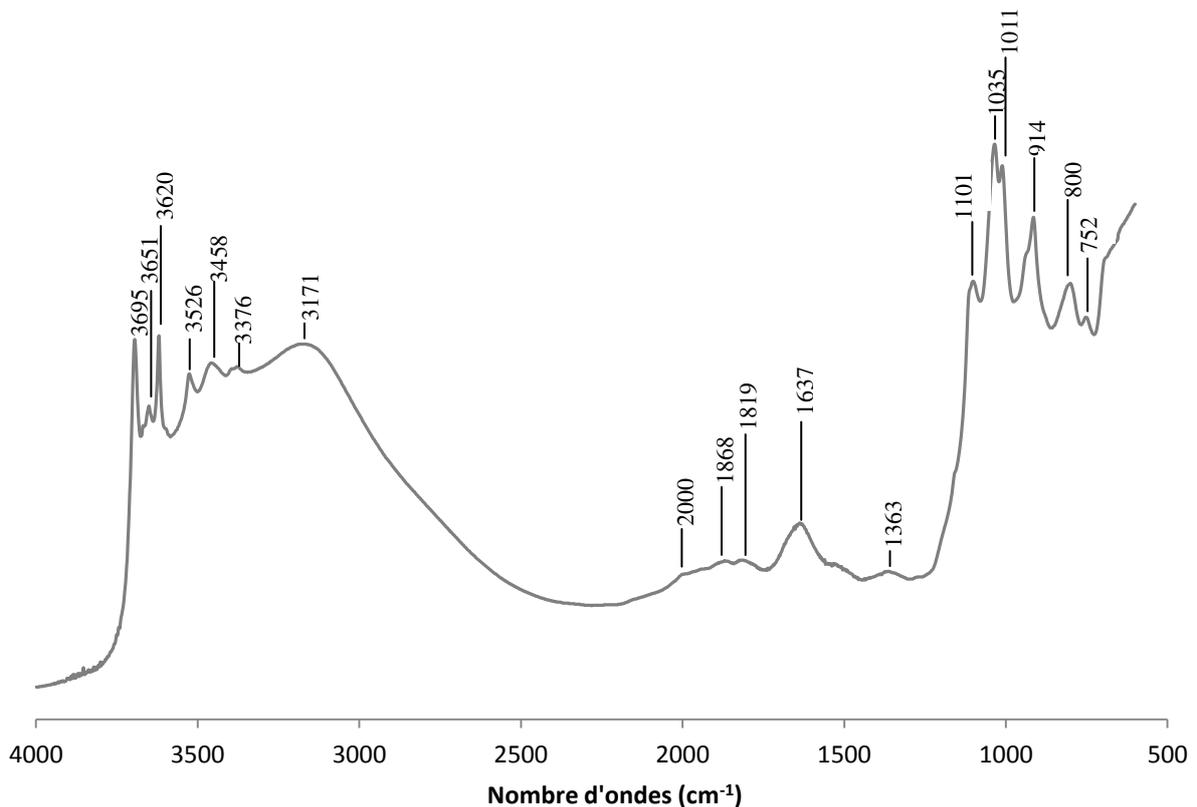
Figure 3.4 : Diffractogramme X de poudre sur la fraction inférieure à 250 μm de la latérite broyée.

3.1.2.1.4. Analyse Infrarouge

La **figure 3.5** présente le spectre d'absorption infrarouge de la latérite (spectroscopie DRIFTS). Dans le **tableau 3.3** sont consignées les positions et les attributions des bandes de vibration principales observées. Cette analyse montre un matériau qui serait constitué de trois principaux minéraux. Le spectre révèle des bandes dues aux vibrations des groupements OH (3695 ; 3651 et 3620 et 914 cm^{-1}) et SiO (1101 ; 1035 ; 1011 cm^{-1}) caractéristiques de la kaolinite. En outre, les bandes à 3526 ; 3458 ; 3399 ; 3376 ; 800 et 752 cm^{-1} peuvent être attribuées à la gibbsite. Il est à remarquer la présence de six bandes de faibles intensités comprises entre 1000 et 2000 cm^{-1} . Dans cet intervalle les bandes 2000 ; 1868 et 1819 cm^{-1} peuvent être attribuées à des harmoniques et des combinaisons des orthosilicates. Le minéral dont il s'agit ici est probablement le quartz. Quant aux bandes correspondantes à 1637 et 1363 cm^{-1} , elles sont attribuables à l'eau adsorbée et aux carbonates respectivement.

Tableau 3.3 : Attributions des bandes de vibrations IR des groupements présents dans la latérite dans le domaine 500 - 4000 cm^{-1} .

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution des bandes
3695 ; 3651 ; 3620	Vibrations d'élongation νOH attribuée à la kaolinite
3526 ; 3458 ; 3399 ; 3376	Vibrations d'élongation νOH attribuée à la Gibbsite
3171	Vibrations de déformation νOH attribuée à la goethite
2000 ; 1868 ; 1819	Déformations SiO_2 , liée au groupe des orthosilicates et à leurs harmoniques
1637	Vibration de déformation δOH de l'eau (eau d'hydratation)
1363	Vibrations d'élongation liée aux carbonates
1101 ; 1035 ; 1011	Vibrations d'élongation Si-O-Si attribuée à la Kaolinite
914	Vibration de déformation δOH (interne) liée à la Kaolinite
800 ; 752	Vibrations de déformation Al-O-H attribuée a la Gibbsite

**Figure 3.5** : Spectre d'absorption infrarouge en réflexion diffuse de la latérite entre 500 et 4000 cm^{-1} .

3.1.2.1.5. Cations échangeables

La Capacité d'échange cationique (CEC) de la latérite sur la fraction inférieure à 80 μm , ainsi que la quantité de cations échangeables fixés à sa surface ont été déterminées. Le **tableau 3.4** présente les résultats obtenus. La valeur moyenne de la CEC de la latérite est d'environ $37,71 \pm 0,01$ mEq/100g. Pour les cations échangeables, la plus forte contribution est due au sodium, suivi du calcium, du magnésium et du potassium.

Tableau 3.4 : Capacité d'Echange Cationique de la poudre de latérite

Cations échangeables (mEq/L)						CEC (mEq/100g)
Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Al ³⁺	
6,63	0,23	4,85	0,85	0	0	37,71 \pm 0,01

3.1.2.2. Etude de la granularité du broyat de latérite

3.1.2.2.1. Granularité par sédimentation (loi de stockes)

Le **tableau 3.5** présente les pourcentages des différentes fractions argileuses, sableuses et limoneuses contenues dans la poudre de latérite préparée. L'analyse granulométrique montre que la latérite concassée renferme 96,83% de limon, 0,71% d'argile et 1,16% de sable. La fraction sableuse est constituée majoritairement de grain de quartz. En effet ceux-ci présentent une grande résistance au broyage comparativement aux autres minéraux présents dans l'échantillon.

Tableau 3.5 : Distribution de la taille des particules en trois fractions essentielles (sable, limon et argile) du broyat de latérite.

Argile % ($\theta < 2\mu\text{m}$)	Limon % ($2 < \theta < 63 \mu\text{m}$)		Sable % $63 < \theta < 2.10^3 \mu\text{m}$		
	Limon grossier	Limon fin	Sable grossier	Sable fin	Sable très fin
0,71	93,66	3,17	0,01	0,88	0,28

En somme, 97,54 % du broyat de latérite est constitué de limon et d'argile, donc de particules de diamètre inférieur à 63 μm .

3.1.2.2.2. Granularité par diffraction laser

La courbe d'analyse granulométrique de l'échantillon de la poudre de latérite est représentée sur la **figure 3.6**. L'examen de cette courbe indique que l'échantillon a une distribution de

taille étalée entre 0,5 et 40 μm . La courbe de distribution montre que les particules de taille inférieure ou égale à 7 μm sont les plus nombreuses. Cette valeur est également très proche de la taille moyenne des grains du broyat de latérite qui est de 6,9 μm (**Tableau 3.5**). La valeur du coefficient d'uniformité (8,23) obtenue permet d'affirmer que ce matériau est constitué de particules non uniformes.

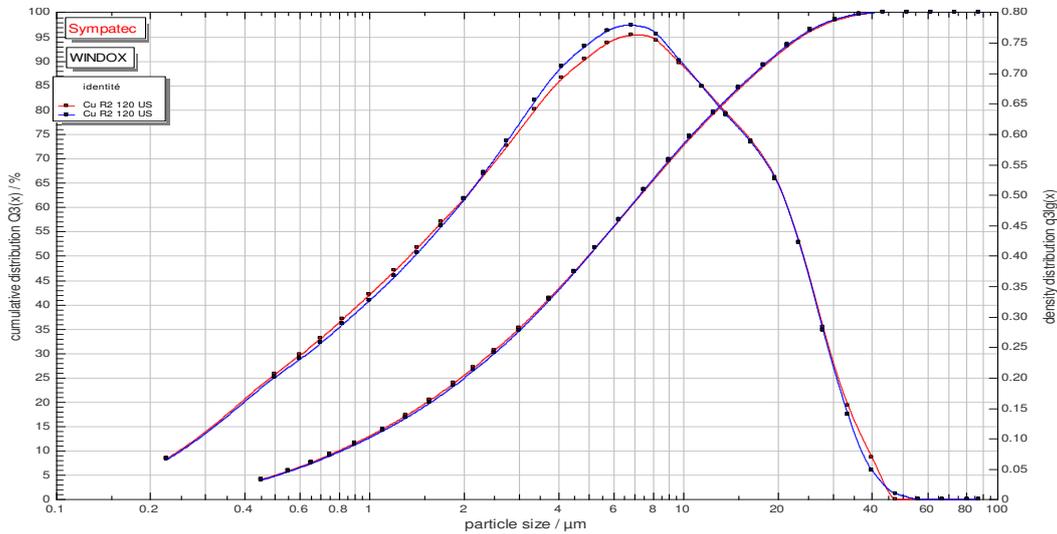


Figure 3.6 : Distribution granulométrique des particules du broyat de latérite

Tableau 3.6 : Indices des analyses granulométriques du broyat de latérite

Indices	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	Moy (μm)	Cu	Mode (μm)
Valeurs	0,82	5,01	18,71	6,99	8,23	7

3.1.2.3. Propriétés texturales

Les isothermes d'adsorption - désorption de l'azote enregistrées sur la latérite, les résultats de l'équation de Brunauer, Emmett et Teller (BET) ainsi que ceux de la méthode t-plot sont donnés sur la **figure 3.7**. L'isotherme d'adsorption-désorption peut être considérée comme une isotherme de type IV. Elle présente d'une part une hystérèse caractéristique de solides mésoporeux conformément à la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). D'autre part l'isotherme est parallèle à l'axe des ordonnées aux faibles pressions (**figure 3.7.a**) ceci indique le remplissage des micropores et la forte affinité de l'azote pour la surface de la latérite. Le traitement BET des données (**figure 3.7.b**) indique une constante énergétique de 140 et un volume adsorbé à la monocouche de 7,8 cm^3/g , soit une surface spécifique à l'azote de $34,1 \pm 0,4 \text{ m}^2/\text{g}$. La surface totale donnée par la pente à l'origine du t-plot ($33,8 \text{ m}^2/\text{g}$) (**figure 3.7.c**) est légèrement inférieure à la surface BET. Le

volume microporeux est estimé à $1,71 \text{ cm}^3/\text{g}$, soit une surface microporeuse équivalente à $6 \text{ m}^2/\text{g}$. La somme de la surface microporeuse et de la surface hors micropores ($28,6 \text{ m}^2/\text{g}$) conduit à une surface reconstituée de $34,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Par ailleurs, La distribution en tailles des pores, déterminée à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 révèle des pores de très faible taille (**Figure 3.7.d**). En effet, la distribution porale est caractérisée par l'observation de cinq pics. D'abord un pic plus résolu et intense à 36 \AA , suivi d'un autre bien résolu mais moins intense à 46 \AA , puis de trois autres de très faibles résolution et peu détectables respectivement à $58, 76$ et 108 \AA . Seul le dernier pic se situe dans le domaine de la mésoporosité. Ceci fait de cet échantillon de latérite, un matériau fortement microporeux et explique ainsi la différence observée entre la surface totale (t-plot) et la surface spécifique (BET).

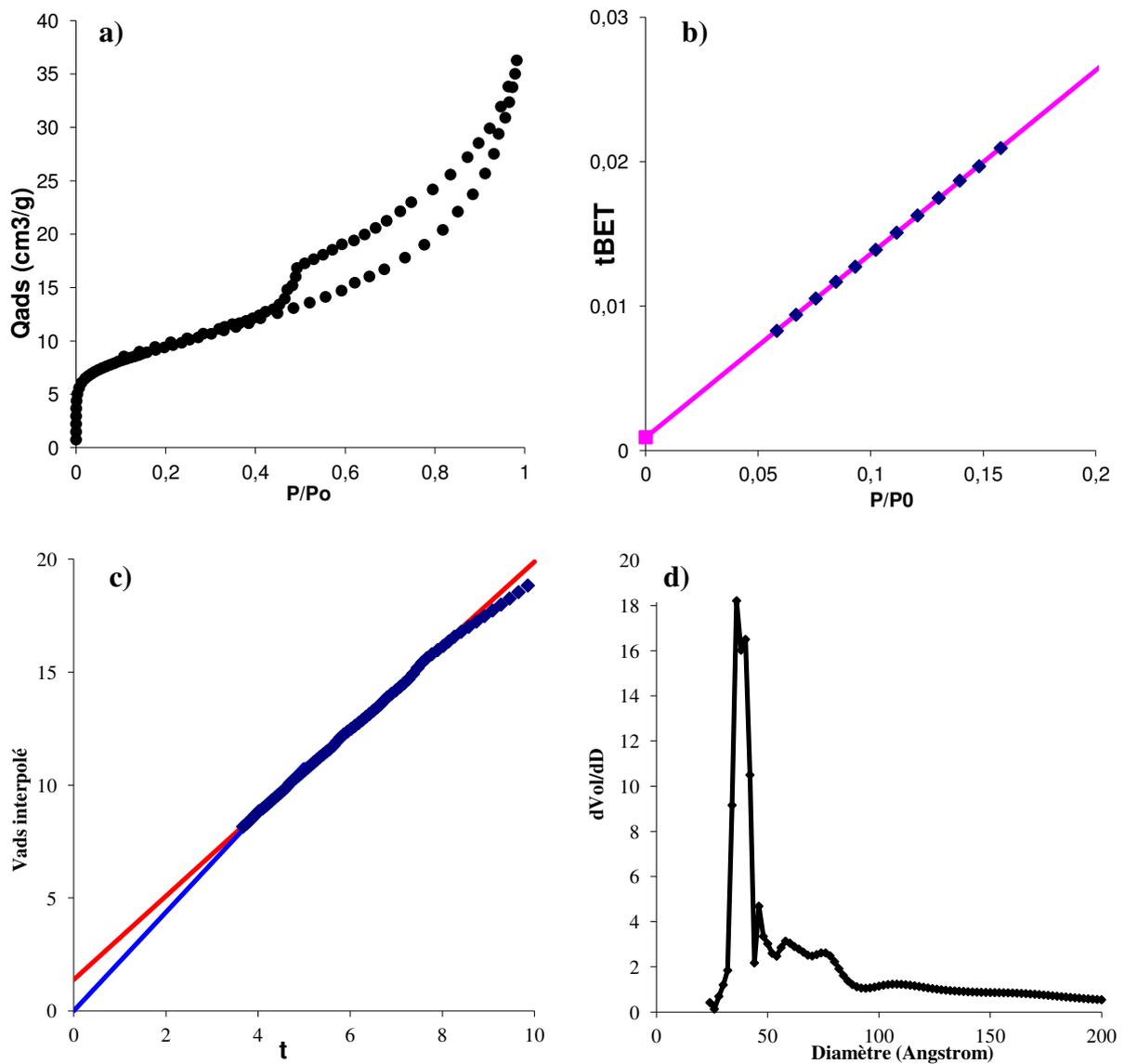


Figure 3.7 : Isotherme d'adsorption/désorption d'azote sur la latérite à 77K (a) et sa

Transformée BET (b). t-plot relatif à l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote sur la latérite à 77K (c) et distribution en taille de mésopores sur la latérite (Méthode BJH: modèle cylindrique appliquée à la branche de désorption à l'Azote) (d).

3.1.2.4. Propriétés électrocinétiques

La **figure 3.8** présente l'évolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH et de la force ionique du broyat de la latérite dans une solution de NaClO_4 . Pour les trois forces ioniques, la mobilité électrophorétique diminue avec l'augmentation du pH. Sur tout le domaine de pH étudié (pH 3– pH 11), les surfaces des particules de la latérite présentent deux types de charges. Des charges positives aux pH inférieurs à 4,8 ; 5,7 et 6,1 respectivement aux concentrations des solutions de 10^{-2} ; 10^{-3} et 10^{-1} M et négatives pour des valeurs de pH au delà. Les courbes passent toutes par un potentiel nul. Cependant elles ne se croisent pas toutes à un potentiel nul unique. Le PIE de cette latérite a pu être estimé autour de 6,8.

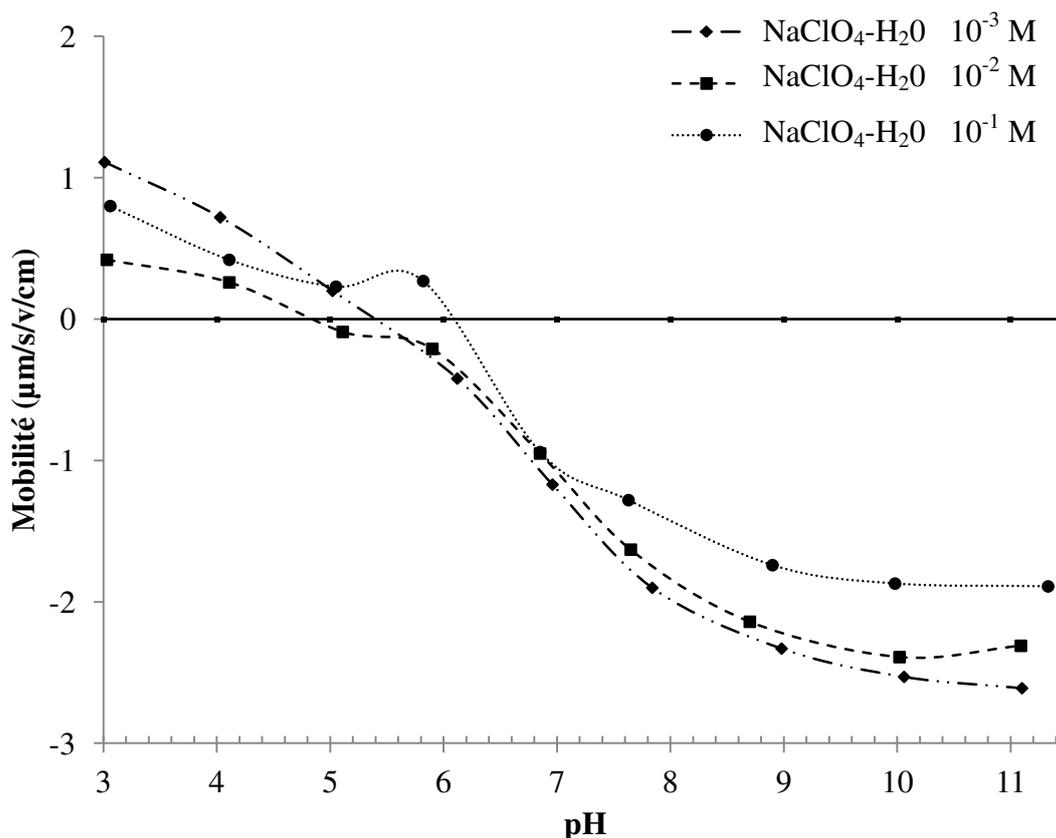


Figure 3.8 : Evolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH pour la latérite dans NaClO_4

3.1.3. Grès

3.1.3.1. Propriétés morphologiques et cristallographiques

3.1.3.1.1. Morphologie

3.1.3.1.1.1. Macroscopie

Roche détritique siliceuse, ce grès est constitué de grains détritiques de quartz de taille moyenne (de l'ordre du millimètre) cimentés par des oxydes de fer de coloration sombre ce qui lui donne une texture grenue équante (**figure 3.9**). La coloration présente une alternance de noir et blanc brillant. La structure est homogène, on constate la présence de quelque gros cristaux (de l'ordre du cm) de coloration blanche au centre et rouge sur les bords.



Figure 3.9 : Photographie d'un grès d'Akouédo

3.1.3.1.1.2. Microscopie

Les analyses ont été réalisées sur lame mince. Les observations morphologiques au Microscope Electronique à Balayage (MEB) montrent une structure homogène constituée principalement de grains de quartz tenus ensemble par un ciment (**figure 3.10.a**). Les grains de quartz sont non arrondis et faiblement émoussés (**figure 3.10.b**), ce qui indique un transport sur une faible distance, en milieu faiblement agité. Le ciment est fait d'hydroxydes de fer à composition $1\text{Fe}/2\text{O}$, soit : compatible avec des compositions $\text{FeO}(\text{OH})$ qu'il faudra confronter avec l'analyse par diffraction des rayons X (paragraphe 3.3.1.3). Cette matière présente une forte macroporosité (**figure 3.10.b**). Certaines formes s'apparentant à de la

corrosion du quartz (**figure 3.10.c et d**) pour laquelle, au vu des images, au moins deux processus peuvent être proposés :

- soit que le quartz fait l'objet d'une dissolution sous l'effet d'un stress qui n'est pas identifié et les volumes dissous sont colonisés par la goëthite (**figure 3.10.c**). La matrice à composition de goëthite se serait donc formée dans les vides laissés par la dissolution du quartz.
- soit que du potassium et du fer mobiles sont présents dans le système et ils se combinent à la silice du quartz qu'ils séquestrent pour former des illites ferrifères en concrétions dans des golfes d'altération du quartz (**figure 3.10.d**).

Dès lors, il paraît raisonnable de penser que la matrice à composition de goëthite se serait donc formée à l'issue de la dissolution du quartz. La même observation peut être faite sur la mise en place du ciment à composition d'illite. Par ailleurs, le ciment présente des contrastes de densité, les zones les moins denses sont à composition d'illite et il existe des composants dépourvus de potassium où le rapport atomique Si/Al est très proche de 1 (Kaolinite).

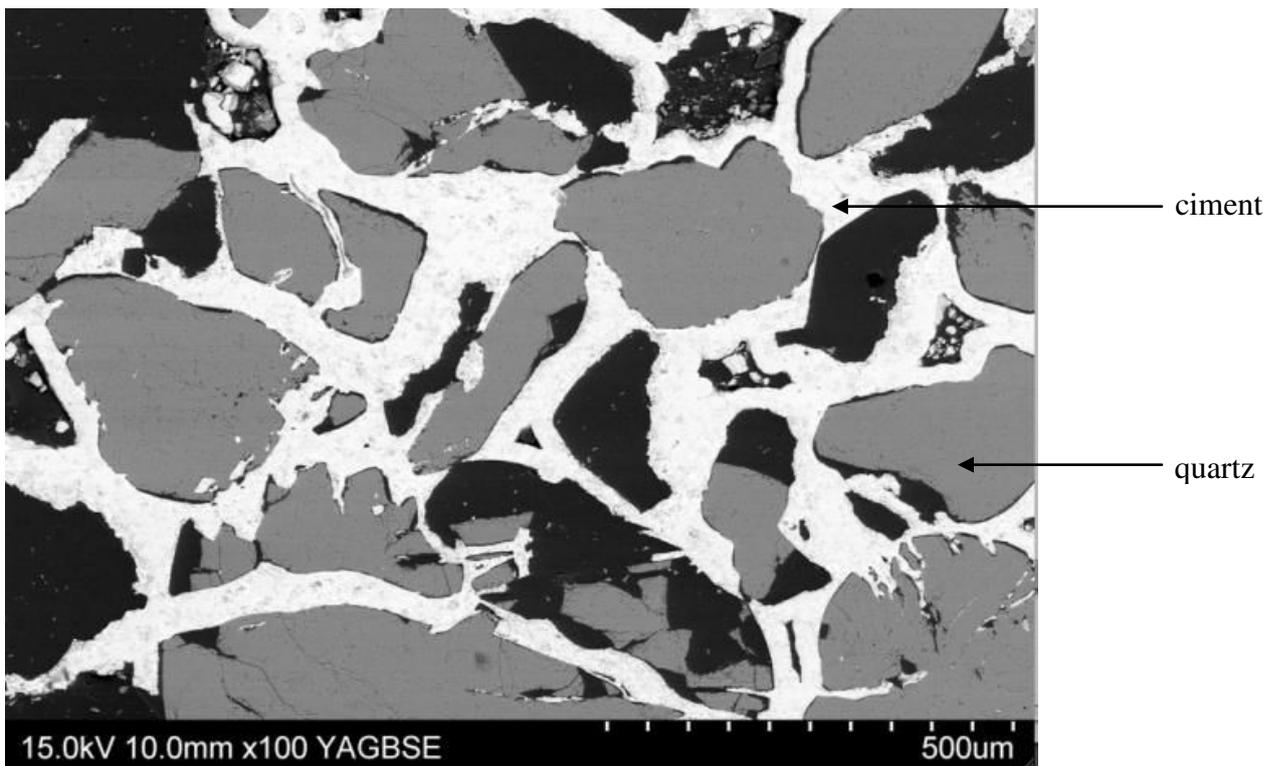


Figure 3.10.a : Vue en roche totale des éléments figurés et du ciment. Images de plaque mince polie du Grès, MEB, image en électrons rétrodiffusés.

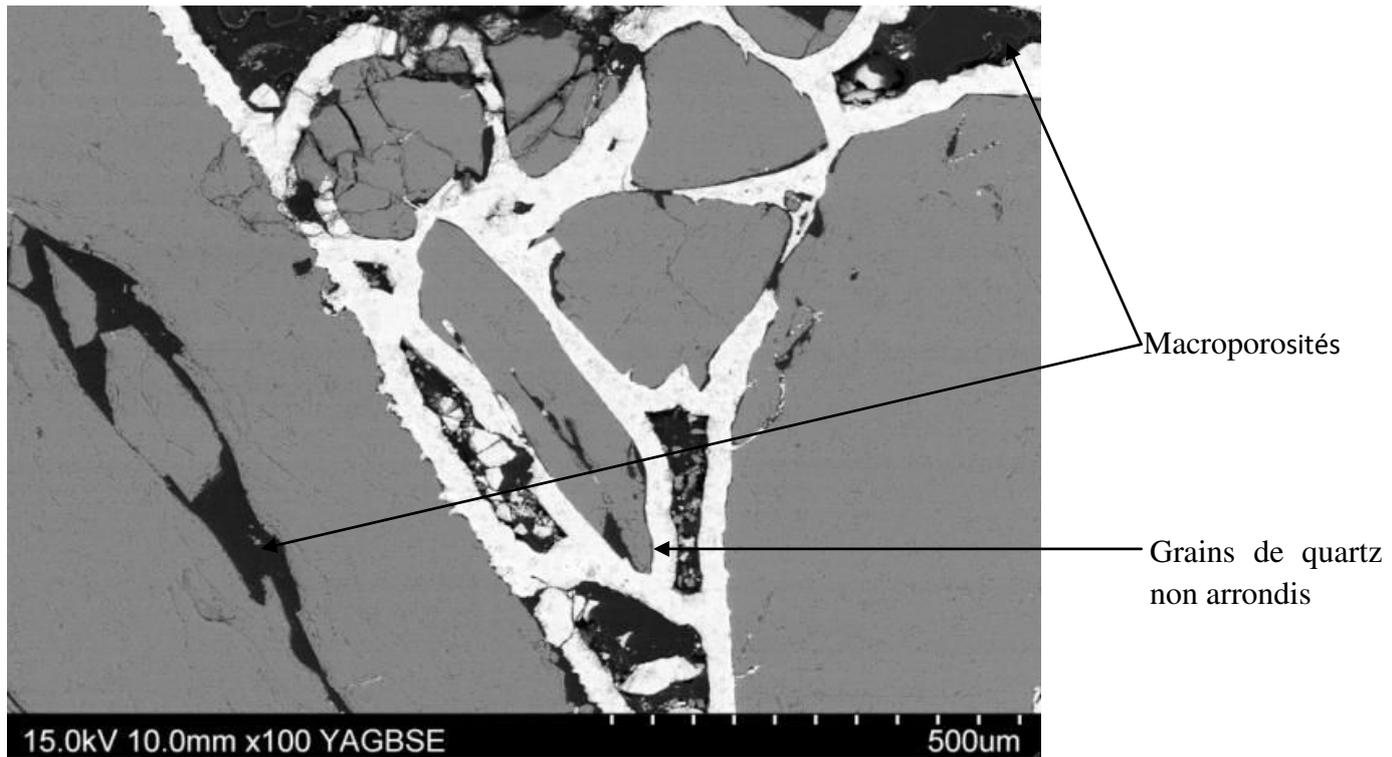


Figure 3.10.b : Micrographie MEB de grains de quartz non arrondis et faiblement émoussés (image en électrons rétrodiffusés).

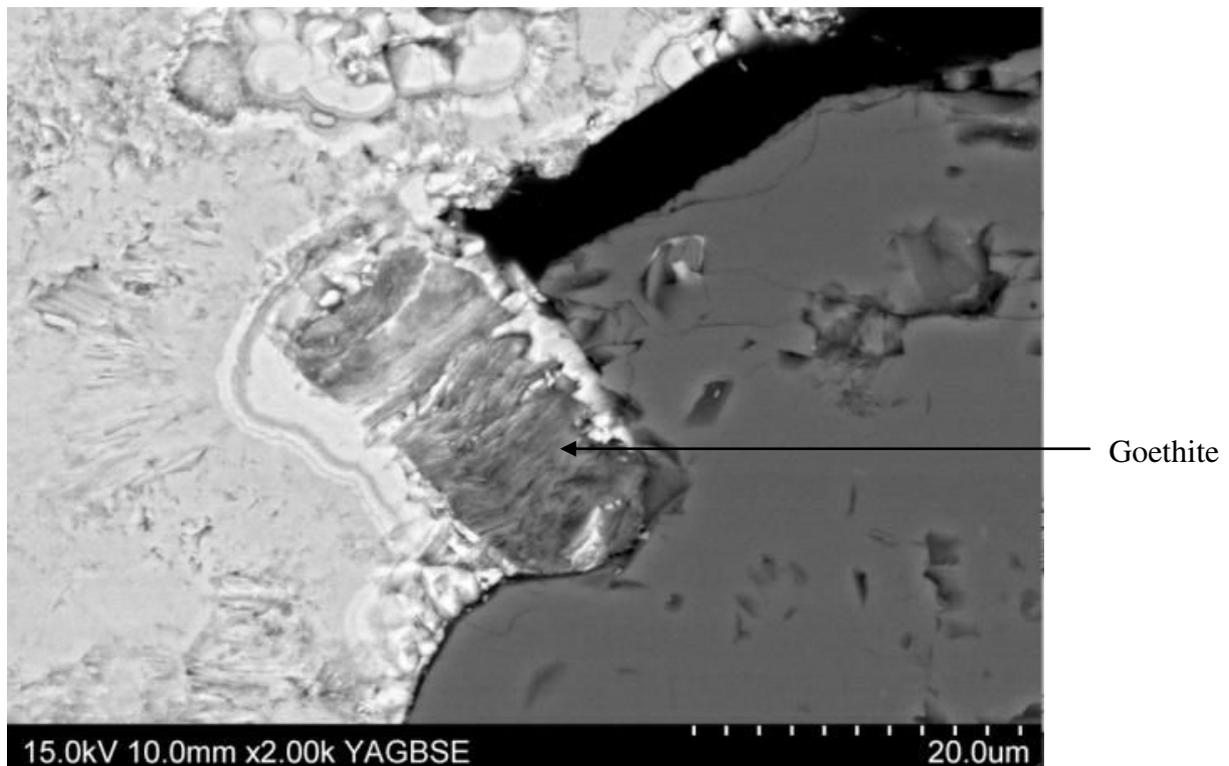


Figure 3.10.c : Images des lisières du quartz diversement corrodées et réhabitées par des goëthites.

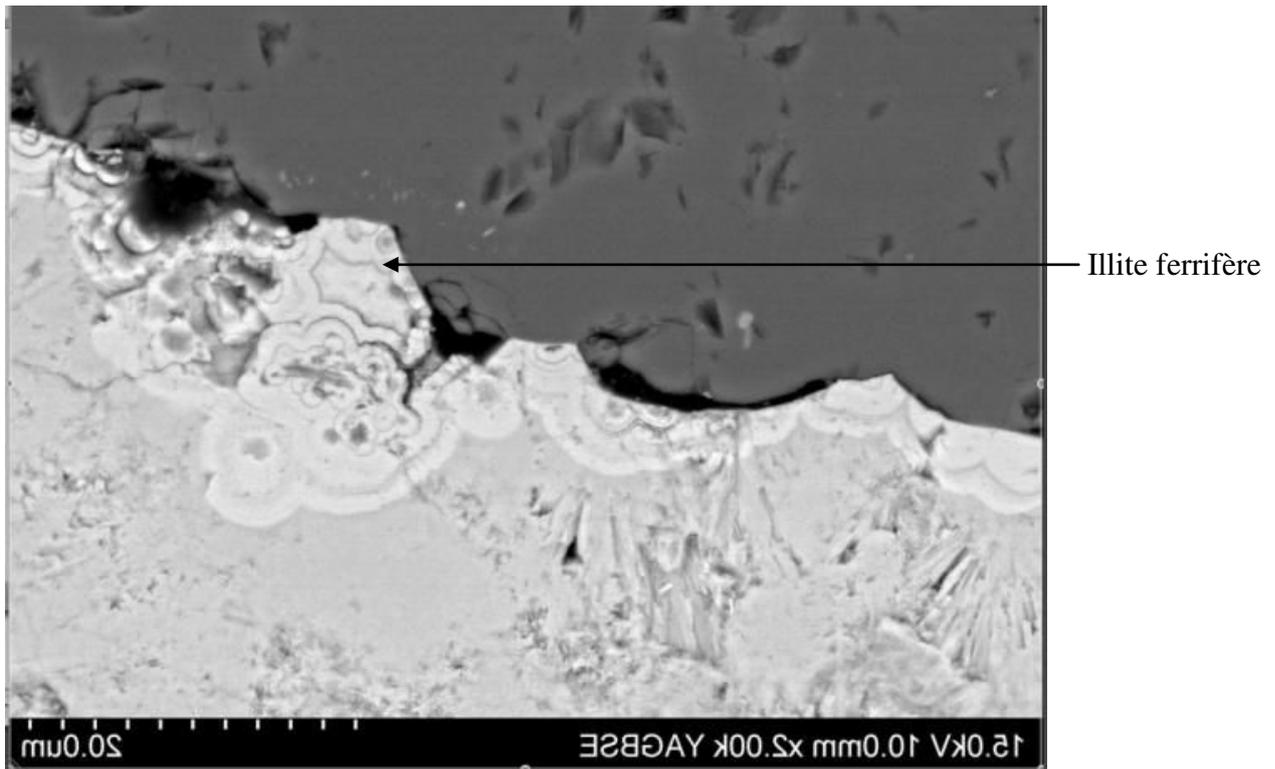
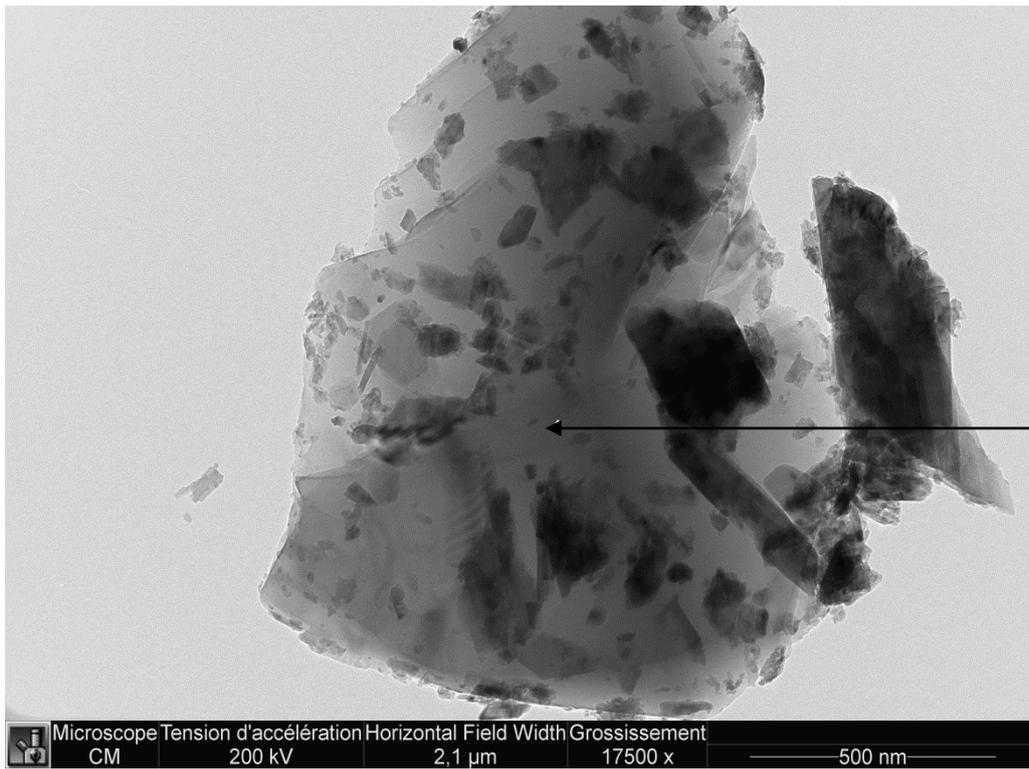


Figure 3.10.d : Images des lisières du quartz corrodées et réhabitées par des concrétions de matières dont les compositions sont compatibles avec celles d'illites ferrifères.

Des micrographies ont été réalisées au Microscope Electronique à Transmission (MET) (**Figure 3.11**). Les résultats ont révélé en plus du quartz et de la goethite, de l'hématite. Le quartz présente à sa surface des points de corrosion (tâche noire) certainement des points d'arrachages des concrétions de matière lors du broyage.



Particules
Analyse EDX : Si, O

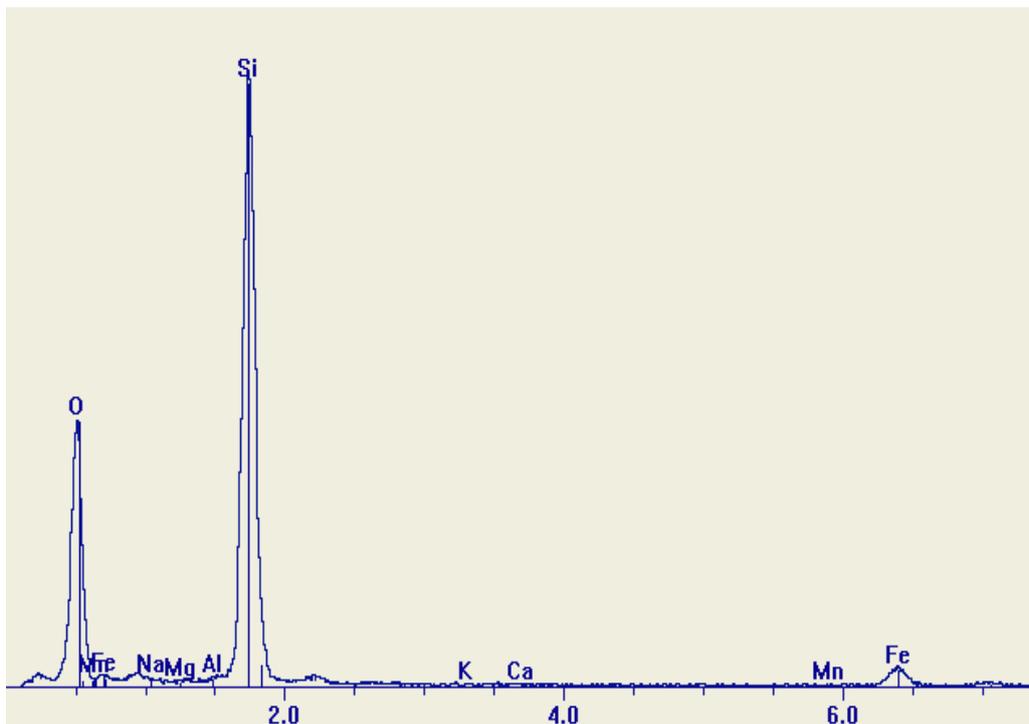
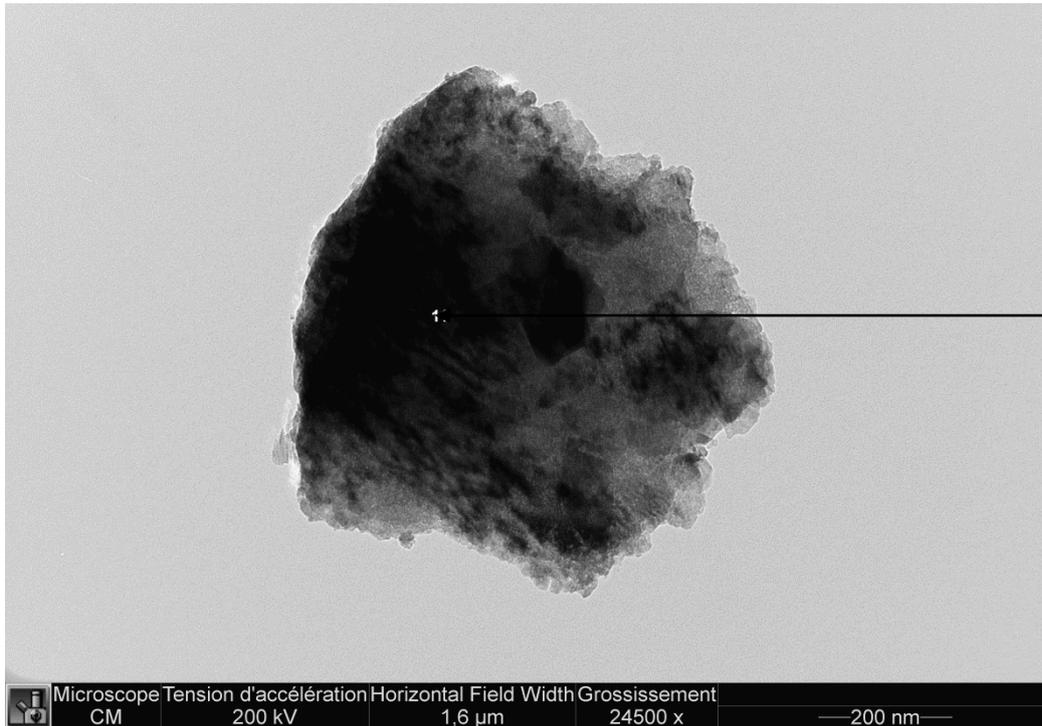


Figure 3.11.a : Micrographie MET de la morphologie d'un quartz au sein du grès. Validation par analyses EDX de leur identité.



Particule
hexagonale
Analyse EDX :
Si, O, Fe

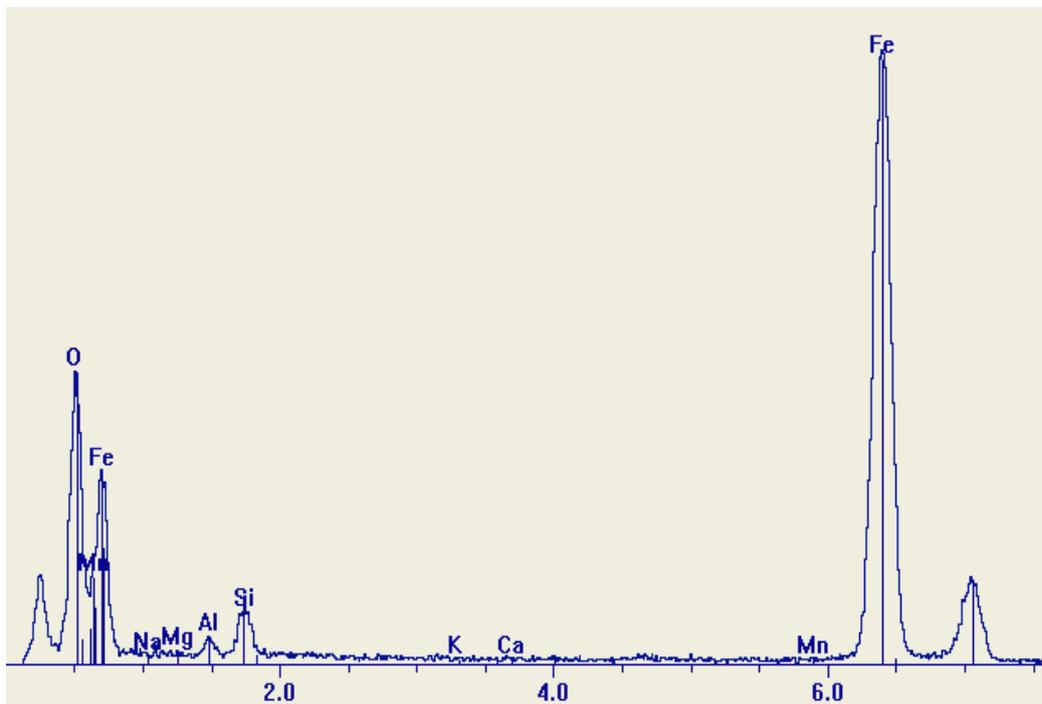
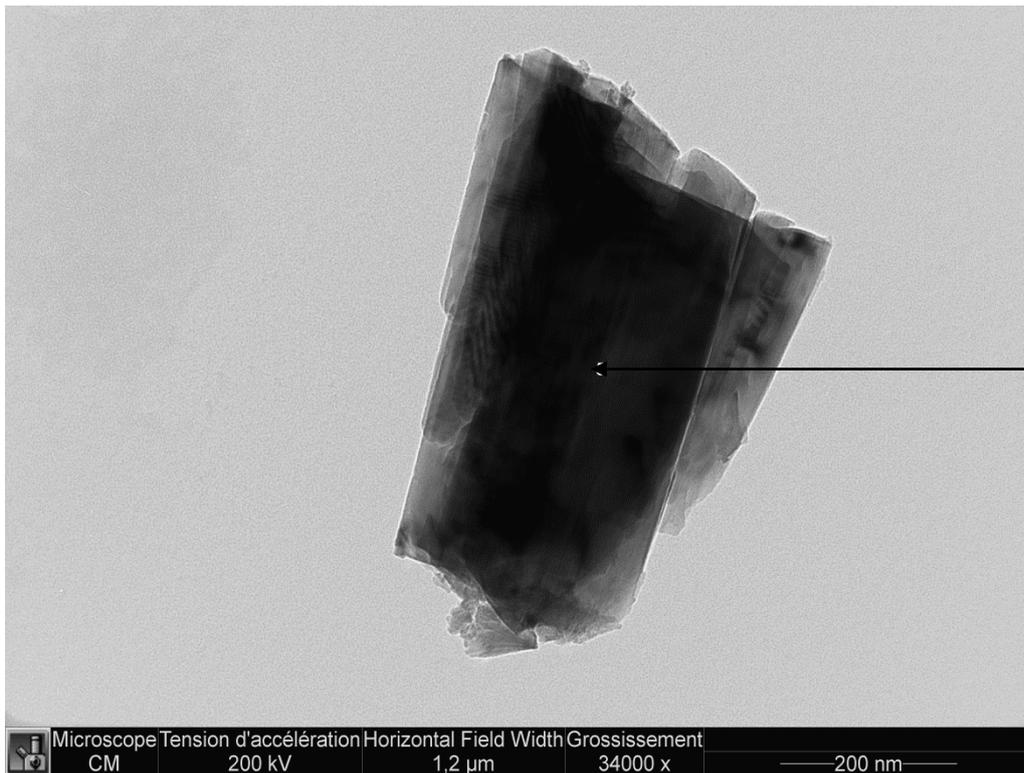


Figure 3.11.b : Micrographie MET de la morphologie d'une hématite au sein du grès. Validation par analyses EDX de leur identité.



Particule sous forme de
bâtonnet
Analyse EDX : Fe, O

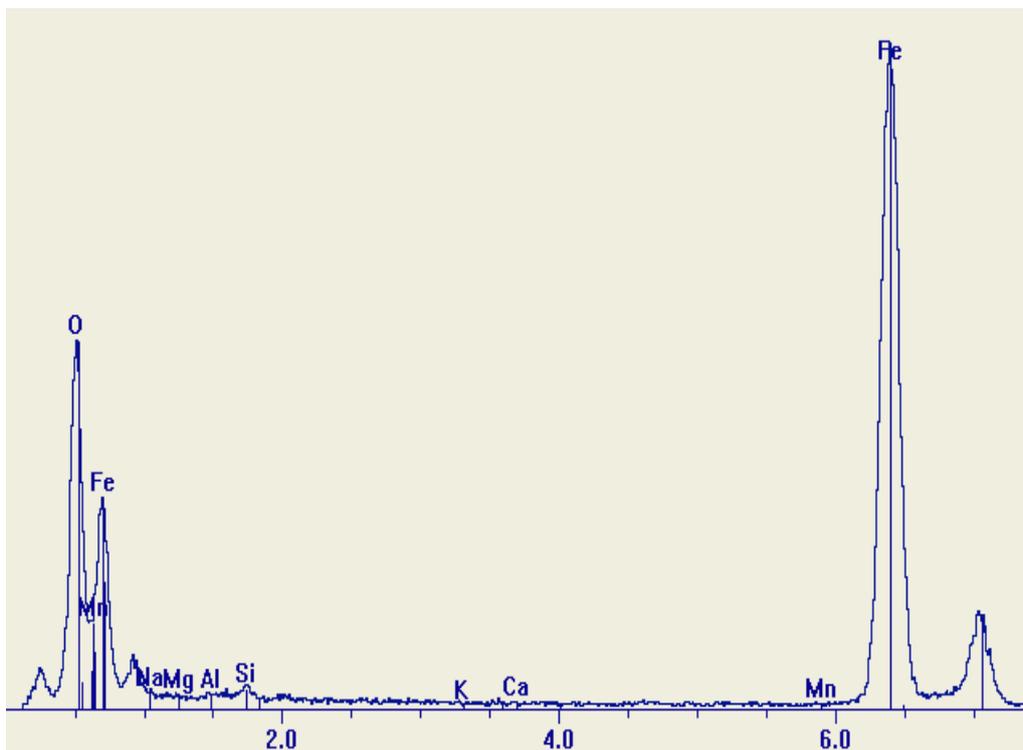


Figure 3.11.c : Micrographie MET de la morphologie d'une goethite au sein du grès.
Validation par analyses EDX de leur identité.

3.1.3.1.2. Composition chimique

Le **tableau 3.7** présente les compositions chimiques élémentaires du grès prélevé à Akouedo. Le taux d'éléments constitutifs des minéraux potentiellement adsorbants (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO et MgO) est très faible 36,58% avec une très grande proportion attribuable à l'oxyde de fer (36,01%). En revanche, la silice est très majoritaire dans cet échantillon (57,76%). Ces résultats laissent penser que le quartz et les minéraux du fer sont prédominants dans l'échantillon étudié. En plus, ils corroborent les observations faites au MEB, qui révèlent des cristaux de quartz dans une matrice qui serait constituée d'oxy-hydroxyde de fer.

Tableau 3.7 : Analyse chimique des éléments majeurs du grès d'Akouedo (GRAK)

Oxydes	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	PF
%	57,76	0,57	36,01	0,01	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,05	0,12	4,39

P.F.: Perte au Feu ; l.d.: limite de détermination

3.1.3.1.3. Analyse minéralogique qualitative

Le diagramme de diffraction des rayons X des phases du grès d'Akouedo a été réalisé sur des poudres de moins de 250 μm . Le diffractogramme obtenu est présenté à la **figure 3.12**. Contrairement au composé précédent, le grès d'Akouedo présente très peu de phases. Le quartz est le minéral le plus abondant. Ses raies caractéristiques ont été observées à 4,25 ; 3,34 ; 2,45 ; 2,28 ; 2,13 ; 1,98 et 1,82 Å. En outre, ce matériau renferme un oxyhydroxyde de fer, la goethite (4,98 ; 4,17 ; 3,38 ; 2,58, 2,49 et 1,72 Å) et un oxyde de fer, l'hématite (3,68 ; 2,70 ; 2,51 ; 1,84 et 1,70 Å).

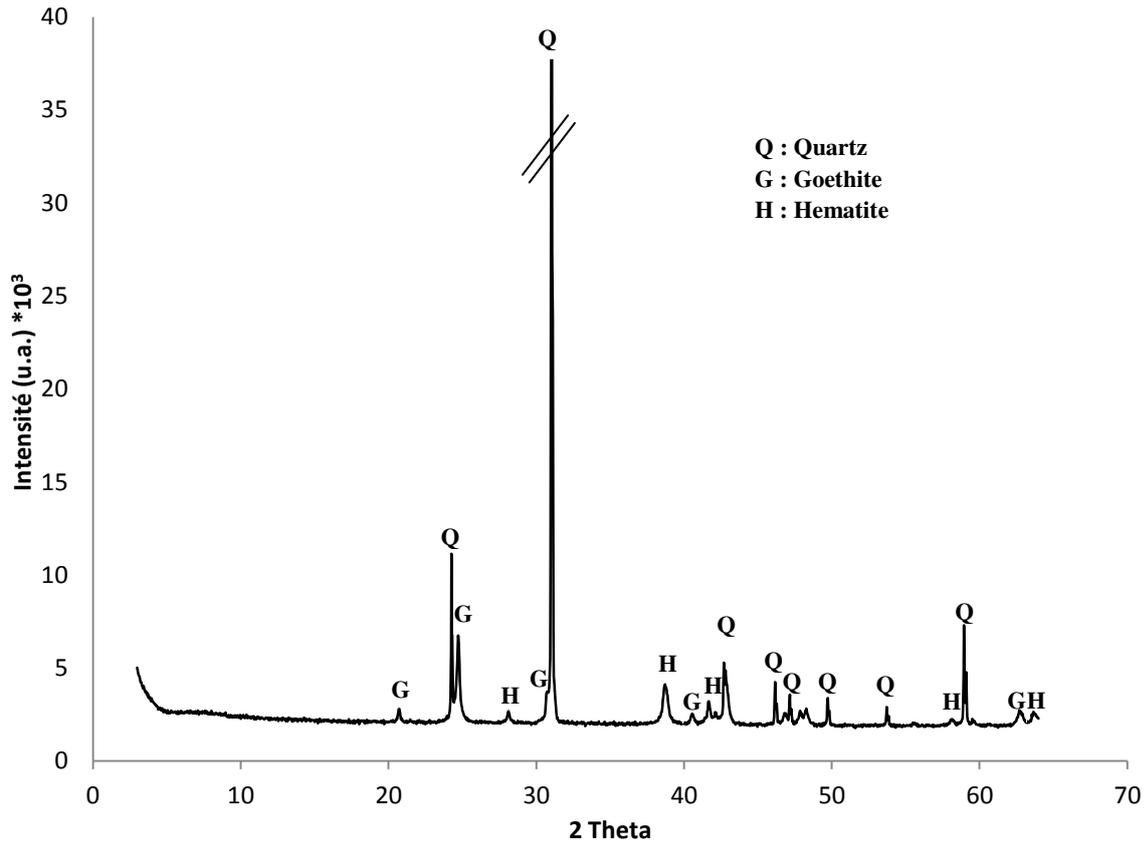


Figure 3.12 : Diffractogramme X de poudre sur la fraction inférieure à 250 μm du grès broyé.

3.1.3.1.4. Analyse Infra rouge

Le spectre de l'échantillon de grès d'Akouedo obtenu par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (spectroscopie DRIFTS) est présenté par la **figure 3.13**. Le **tableau 3.8** résume les positions et les attributions des bandes principales. L'observation du spectre d'adsorption montre de nombreuses bandes bien définies sur la moitié droite du spectre (2300 à 1000 cm^{-1}). Dans cette région spectrale, la bande à 2135 serait attribuable aux vibrations d'élongation asymétrique des carbonates liés à la calcite. Les autres bandes à 1993 ; 1870 ; 1793 ; 1684 ; 1612 ; 1523 ; 1492 ; 1160 ; 1105 ; 1054 pourraient être liées aux liaisons Si-O du quartz et ses harmoniques (**Farmer, 1974 ; Igisu et al., 2006**). La bande à 3155 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'élongation des OH du réseau de la goethite d'après **Rochester et Topham (1979)**. **Mendelovici et al. (1979)** attribuent la bande à 899 cm^{-1} aux vibrations de déformation des OH liés à la goethite. Les trois premières bandes de faibles intensités à 3694 ; 3651 et 3620 cm^{-1} en début de spectres sont bien connues pour être des bandes caractéristiques de la kaolinite selon **Schroeder (2002)**. Les bandes à 799 et 695 sont caractéristiques du quartz. Et la bande à 695 attribuable au vibration de déformation de Si-O rend compte de la cristallinité du quartz contenu dans ce matériau (**Saika et al., 2008**).

Tableau 3.8 : Attributions des bandes de vibrations IR des groupements présents dans le grès dans le domaine 500 - 4000 cm^{-1} .

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution des bandes
3694 ; 3651 et 3620	Vibrations d'élongation νOH attribuée à la kaolinite
3155	Vibration de déformation δOH attribuée à la goethite
2238	Silicate
2135	Vibration d'élongation asymétrique des carbonates liés à la calcite
1993 ; 1870 ; 1793 ; 1684 ; 1612 ; 1523 ; 1492 ; 1160 ; 1054	Vibrations d'élongation Si-O lié au quartz et ses harmoniques
1105	Vibration d'élongation Si-O-Si attribuée à la kaolinite
899	Vibration de déformation δOH attribuée à la goethite
799 et 695	quartz

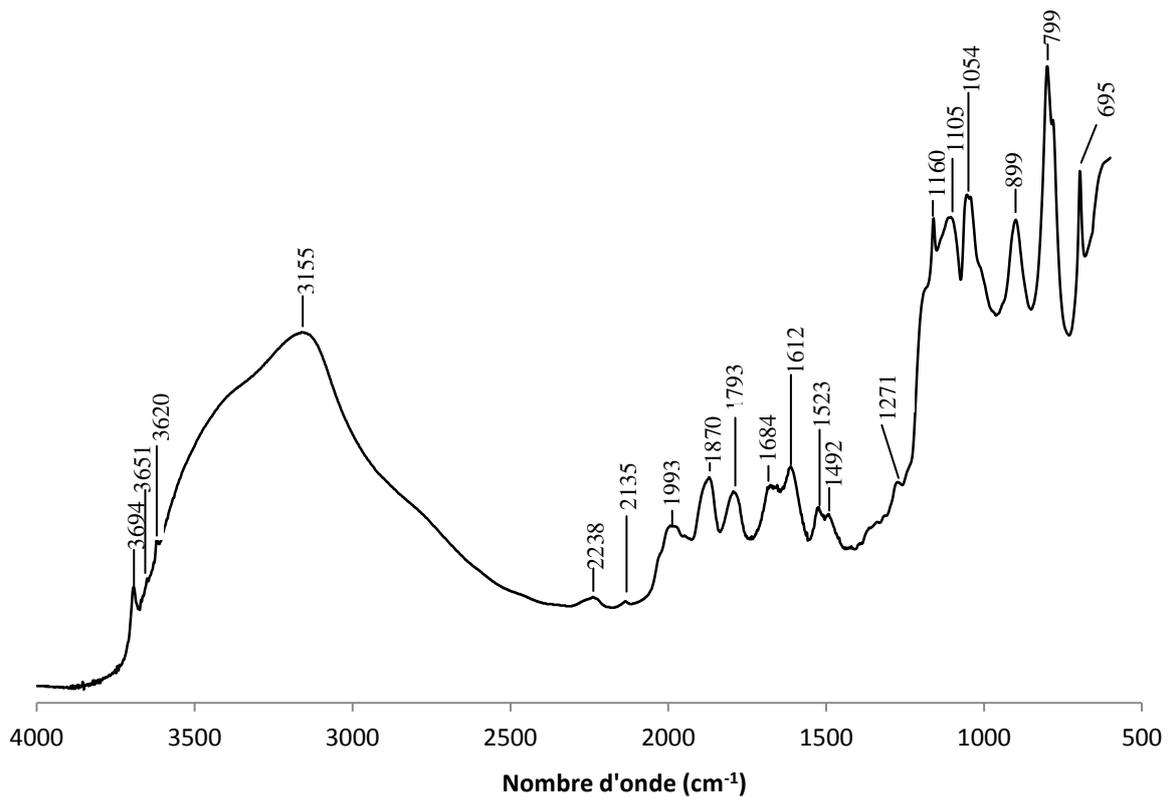


Figure 3.13 : Spectre d'absorption infrarouge en réflexion diffuse du grès d'Akouedo entre 400 et 4000 cm^{-1} .

3.1.3.1.5. Cations échangeables

Les CEC mesurées sur la fraction à moins 250 μm du grès sont présentées dans le **tableau 3.9**. La valeur moyenne de la CEC obtenue pour le grès étudié est d'environ $36,368 \pm 0,002$ mEq/100g. La contribution des cations échangeables se fait dans l'ordre suivant : Sodium, ensuite calcium puis magnésium et potassium.

Tableau 3.9 : Détermination de la Capacité d'Echange Cationique par la méthode cobaltihexamine de la poudre de grès.

Cations échangeables (mEq/L)						CEC (mEq/100g)
Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Al ³⁺	
5,98	0,17	4,98	1	0	0	36,368 \pm 0,002

3.1.3.2. Etude de la granularité du broyat de grès

3.1.3.2.1. Granularité par sédimentation (loi de Stokes)

Les données sur la granularité par sédimentation du broyat de grès sont résumées dans le **tableau 3.10**. L'examen de ce tableau montre que l'échantillon est constitué, en masse, de 97,21% de fraction limoneuse, d'argile à 0,62% et de sable 0,98% en masse. La fraction sableuse constituée de grain de quartz est en plus faible quantité, ceci proviendrait du fait que lors du broyage les grains de quartz plus grossiers et plus résistants au broyage étaient plus facilement éliminés par tamisage par rapport aux oxydes de fer moins résistants servant de matrice dans le grès. La somme des pourcentages argiles limon est approximativement de 97,83 % indiquant que la très grande majorité des particules ont une taille inférieure à 63 μm .

Tableau 3.10 : Distribution de la taille des particules en trois fractions essentielles (sable, limon et argile) du broyat de grès

Argile % ($\theta < 2\mu\text{m}$)	Limon % ($2 < \theta < 63 \mu\text{m}$)		Sable % $63 < \theta < 2.10^3 \mu\text{m}$		
	Limon grossier	Limon fin	Sable grossier	Sable fin	Sable très fin
0,62	93,66	3,53	0,02	0,67	0,29

3.1.3.2.2. Granularité par diffraction laser

Les indices granulaires et la distribution de taille des particules constituant le broyat de grès sont portés respectivement dans le **Tableau 3.11** et sur la **figure 3.14**. A l'analyse de la

courbe des tailles cumulées on constate un étalement compris entre 0,5 et 5 μm . De plus, 90% des particules ont une taille inférieure à 30 μm . La courbe de distribution gaussienne est centrée sur 22,5 μm , montrant ainsi que les particules de cette tailles sont majoritaire dans l'échantillon. Par ailleurs, la moyenne en tailles de particule est d'environ 11,87 μm avec un coefficient d'uniformité (Cu) très largement supérieur à 2. Cette valeur de Cu est d'environ 19,89 si bien qu'il est possible de dire que le broyat de grès est constitué de particules à granularités très variées même si leur taille reste comprise dans un intervalle restreint.

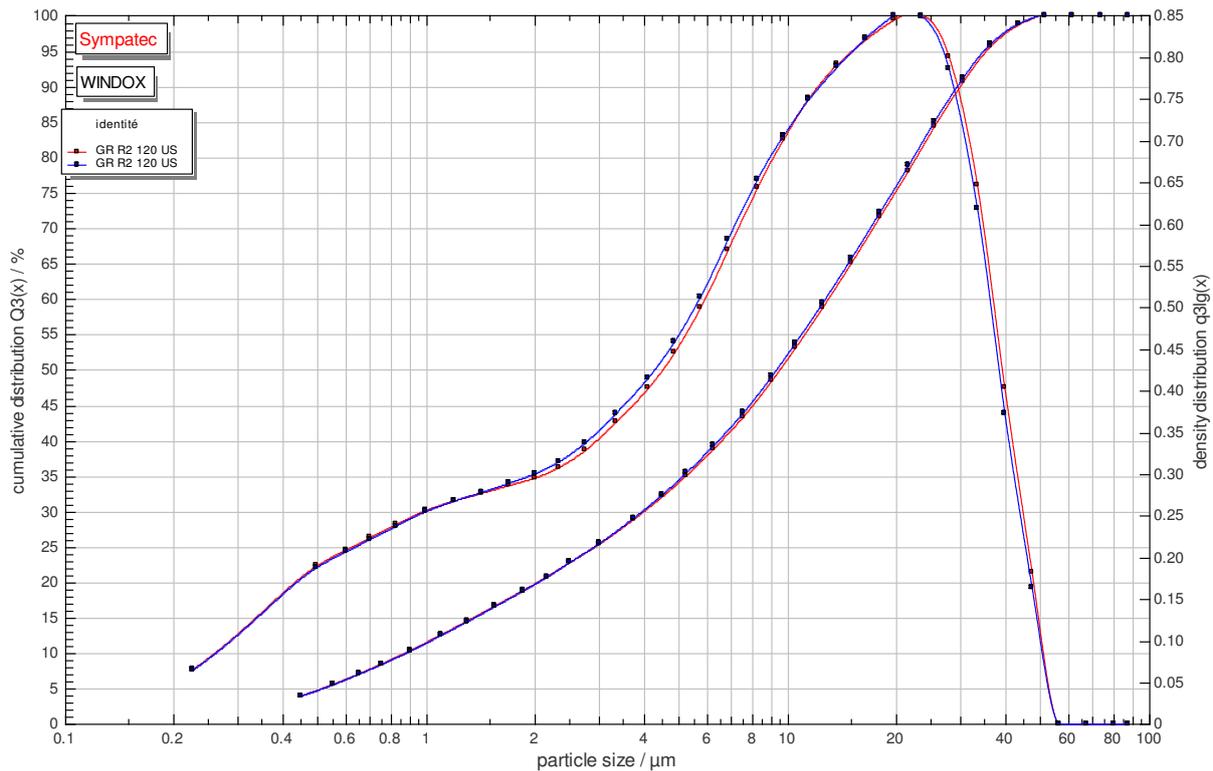


Figure 3.14 : Distribution granulaire des particules du broyat de grès

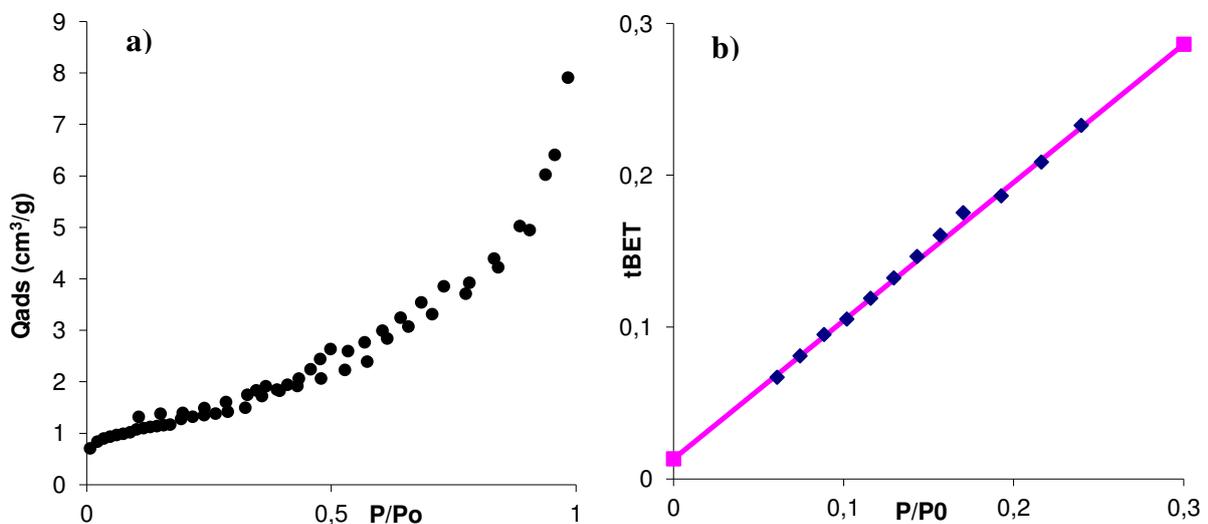
Tableau 3.11 : Indices des analyses granulométriques du broyat de grès

Indices	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	M (μm)	Cu	Mode (μm)
Valeurs	0,88	9,3	29,56	11,87	19,89	22,5

3.1.3.3. Propriétés texturales

La **figure 3.15** présente les courbes relatives à l'étude texturales du grès. L'identification du type d'isotherme conformément à la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) est difficile à établir. Cependant il est possible de constater que les branches d'adsorption-désorption de l'isotherme semblent confondues jusqu'à la pression $P/P_0 = 0,5$ au-delà de laquelle il est constaté une légère hystérèse (**figures 3.15.a**) suggérant

ainsi une isotherme de type IV. La présence de l'hystérèse dénote que l'échantillon de grès est mésoporeux. Cette observation confirme celles faites aux MEB (cf. **figure 3.10.b**). La transformée BET (**figures 3.15.b**) montre que le volume adsorbé à la monocouche (V_m) est de $1,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ avec une surface spécifique S_{BET} de $4,7 \pm 0,6 \text{ m}^2/\text{g}$ et une constante énergétique propre à l'énergie normale d'adsorption de 69,6. La méthode t-plot (**figures 3.15.c**) montre une surface microporeuse très faible environ $\frac{1}{4}$ de la surface totale qui est de $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Il importe de noter comme dans le cas de l'échantillon de la latérite que la surface spécifique BET est légèrement supérieure à celle de la surface t-plot. Ce résultat pourrait être expliqué par la présence de micropore dans le matériau. L'examen de la courbe de distribution porale du broyat de grès (**figures 3.15.d**) montre la présence des pores s'étalant depuis le domaine de la microporosité jusqu'à la mésoporosité. Ceci confirme la présence de micropore. En outre, la distribution met en évidence trois modes dont deux dans le domaine de la microporosité ($\phi < 100 \text{ \AA}$) aux diamètres 36 et 48 \AA . Ces deux pics sont plus résolus et intenses. En revanche, le mode situé dans le domaine de la mésoporosité présente un pic non résolu, son maximum se situe à 104 \AA avec des pores de tailles comprises entre 100 et 360 \AA .



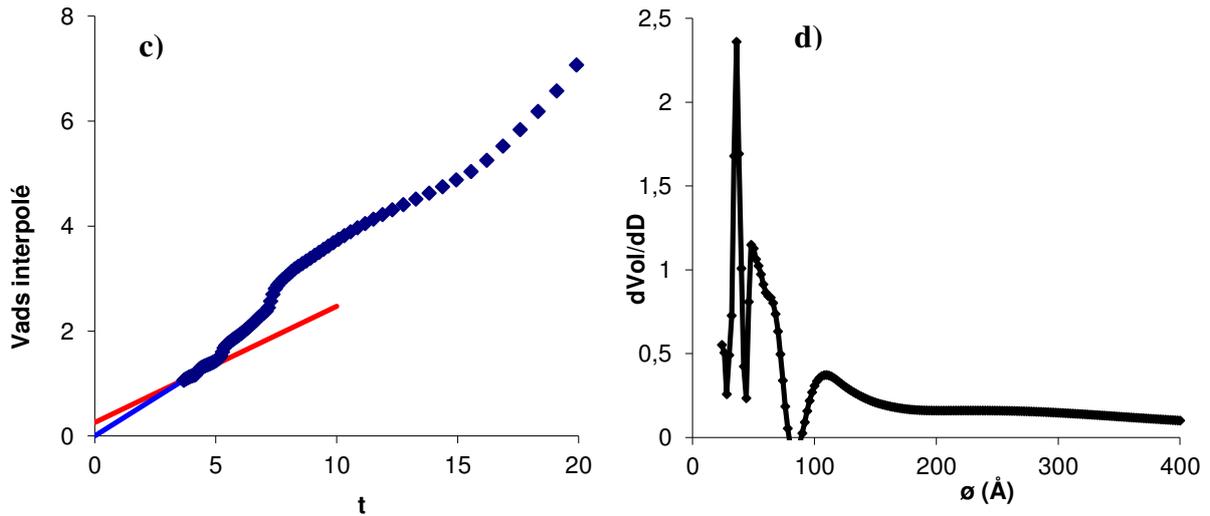


Figure 3.15 : Isotherme d'adsorption/désorption d'azote sur le grès à 77K (a) et sa transformée BET (b). t-plot relatif à l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote sur le grès à 77K (c) et distribution en taille de mésopores sur le grès (Méthode BJH: modèle cylindrique appliquée à la branche de désorption à l'Azote)(d).

3.1.3.4. Propriétés électrocinétiques

Les résultats de l'étude de la mobilité électrophorétique en fonction du pH et de la force ionique sur des particules de broyat de grès sont présentés par la **figure 3.16**. Les mesures montrent que les courbes évoluent entre + 2 et - 3 $\mu\text{m/s/v/cm}$ et présentent toutes, un potentiel nul. Cependant, seules les courbes obtenues aux concentrations de 10^{-1} et 10^{-2} M donnent un PIE unique autour de 4,3. La courbe obtenue pour une concentration de 10^{-3} M donne un PIE à 5,4. Au vu de ce qui précède, le PIE du grès serait situé entre 4,3 et 5,4.

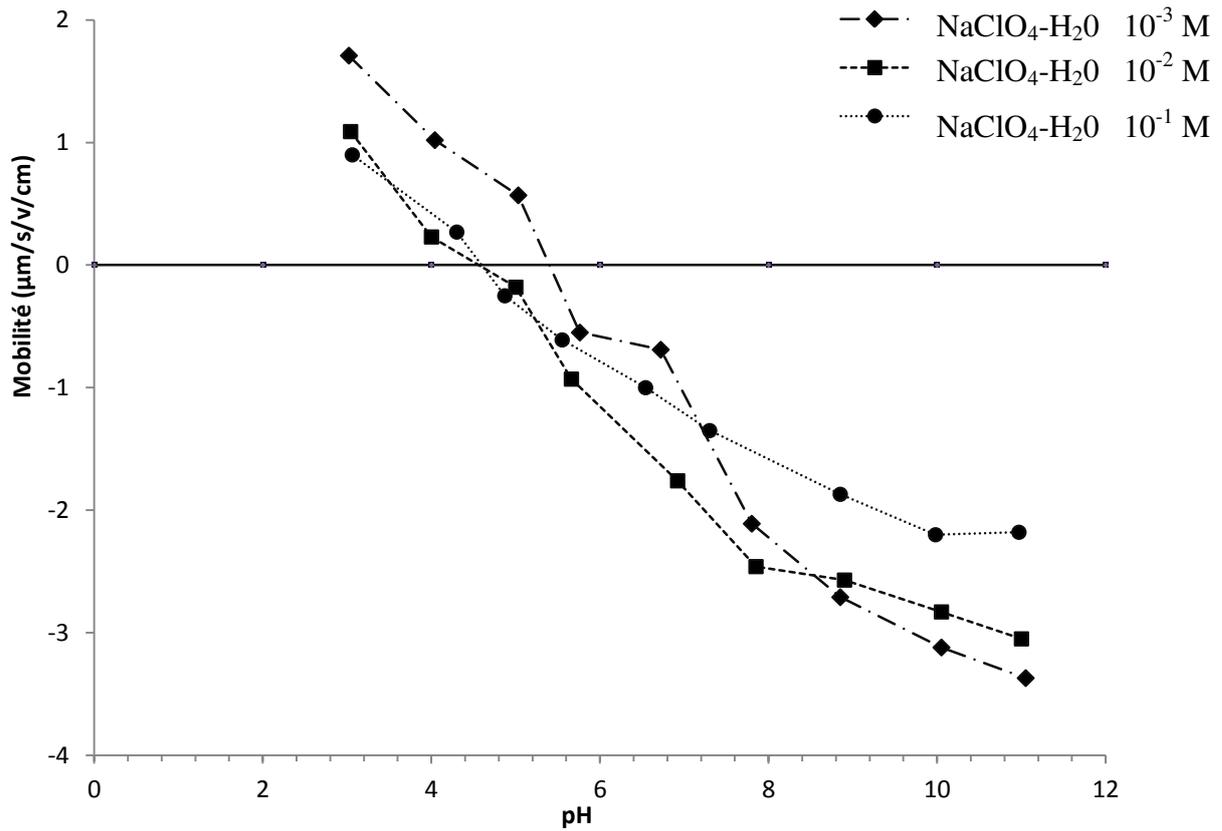


Figure 3.16 : Evolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH pour le grès dans NaClO_4 .

3.1.4. Schiste ardoisier

3.1.4.1. Propriétés morphologiques et cristallographiques

3.1.4.1.1. Morphologie

3.1.4.1.1.1. Macroscopie

Cette roche métamorphique d'origine sédimentaire est caractérisée par une schistosité bien marquée (seulement visible sur la roche mère avant l'échantillonnage). Les minéraux sont invisibles à l'œil nu. Cette roche gris sombre à noir présente un aspect légèrement satiné et une structure fine et homogène (**Figure 3.17**). Elle se laisse facilement disloquer suivant les lignes de schistosité donnant des feuillets compacts de dimensions variables avec des surfaces de délitage bien lisse.



Figure 3.17 : Photographie d'un schiste de Lomo nord.

3.1.4.1.1.2. Microscopies

L'échantillon qui a servi à réaliser la lame mince (**figure 3.17**) ne montre pas réellement les caractéristiques d'un schiste, la schistosité est très peu marquée et la composition minérale montre très peu de phyllites, mais une forte abondance de feldspaths fragmentés, non altérés. Des images en mode électrons rétrodiffusés de sections minces polies sont données à la **figure 3.18**. Sur la **figure 3.18.a**, les cristaux les plus clairs sont des apatites (env. 30 μm en section). Les cristaux à trois nuances de gris de la partie inférieure droite sont des feldspaths, la nuance la plus sombre est à composition d'albite (pôle Na), la nuance intermédiaires à composition d'orthose (pôle K) et la nuance la plus claire et la plus dense, à composition de celsiane (pôle Ba). La **figure 3.18.b** montre le détail d'un cristal d'albite fragmenté en morceaux d'environ 15 μm , les lisières des grains de feldspaths sont souvent plus réfléchissantes que leurs cœurs, ce qui indique une possible réaction ayant entraîné une substitution conduisant à une augmentation locale de densité. La particule très réfléchissante d'environ 10 μm est un cristal d'apatite, les plus petites particules très réfléchissantes sont des monazites, des sphènes, au moins partiellement transformés en leucoxènes et des zircons. Les minéraux phylliteux apparaissant en baguettes sur la coupe sont principalement des chlorites magnésiennes. La **Figure 3.18.c** montre plus en détail certains caractères évoqués plus haut. De ce fait, elle confirme la présence de feldspaths à composition ternaire hétérogène (révélée par les nuances de gris dans les sections de feldspaths) et dont, au moins, les pôles albitiques ont réagi en surface donnant localement en section une lisière à composition plus dense (plus claire sur les

images en EDS). Cette densité est probablement antérieure à l'épisode de fragmentation observée, compte tenu de ce que les lèvres de rupture ne montrent pas d'augmentation de densité, contrairement aux limites des grains. On observe aussi dans le quart supérieur gauche de cette figure, une ébauche d'éventail, il s'agit du faciès le plus commun sous lequel se présentent ici les chlorites magnésiennes.

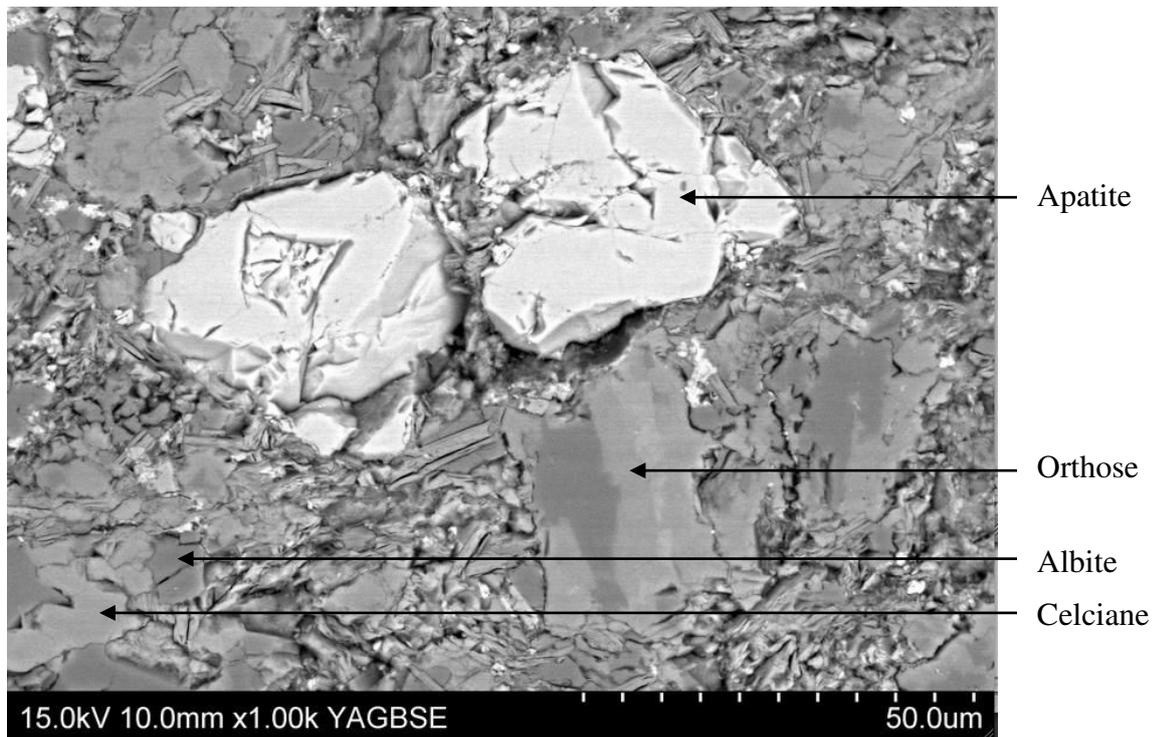


Figure 3.18.a : Image MEB en électrons rétrodiffusés sur section mince polie des cristaux au sein de l'échantillon de schiste ardoisier de Lomo nord.

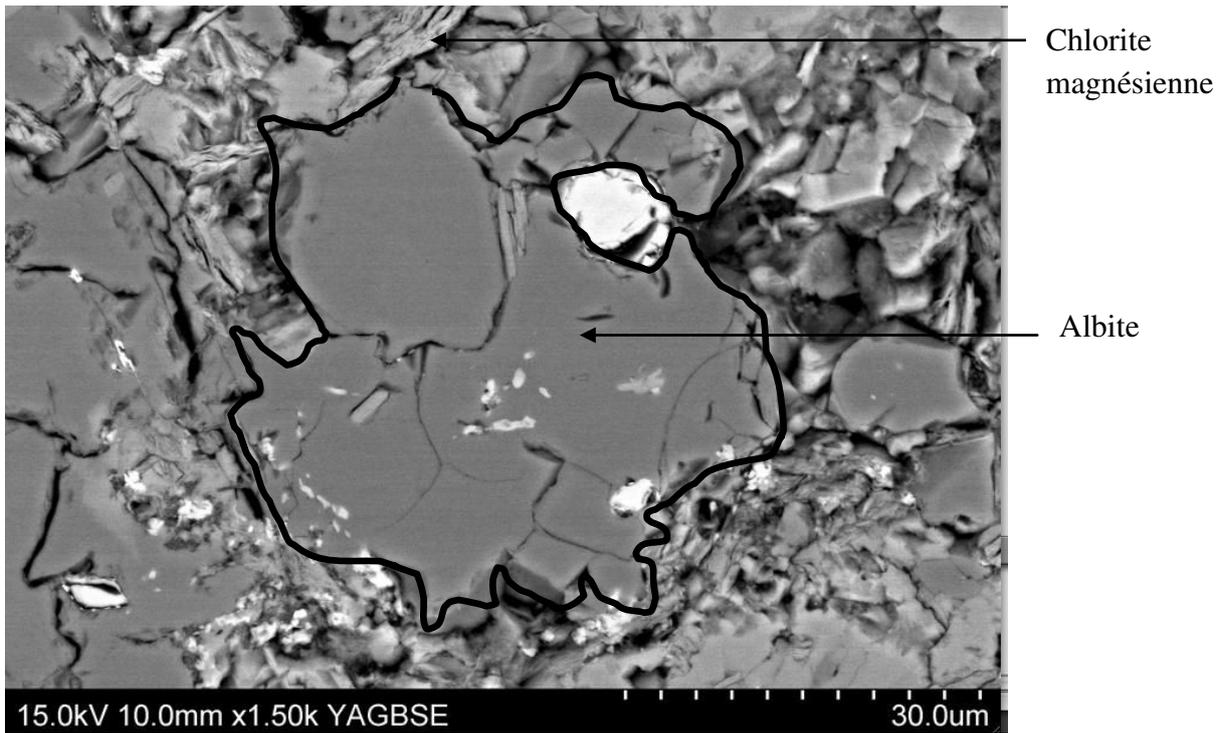


Figure 3.18.b : Image MEB en électrons rétrodiffusés sur section mince polie du détail d'un cristal d'albite fragmenté en morceaux d'environ 15 μm .

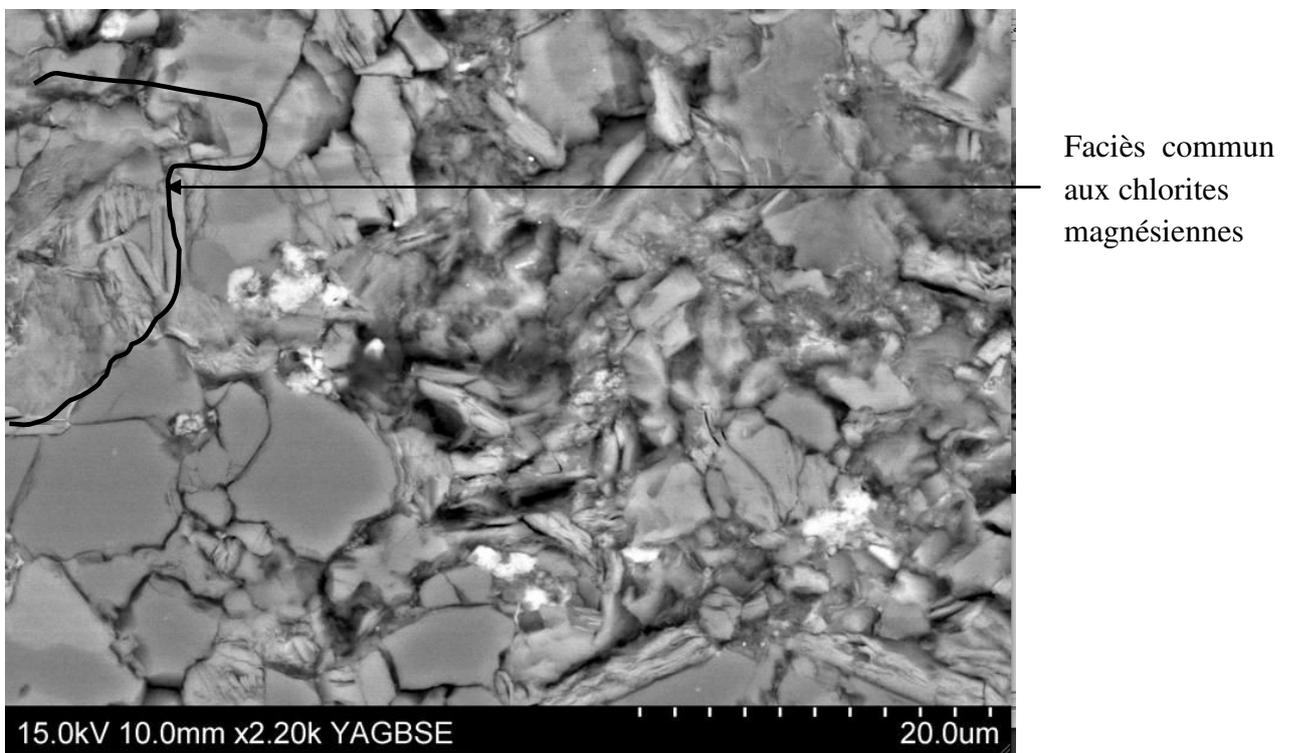
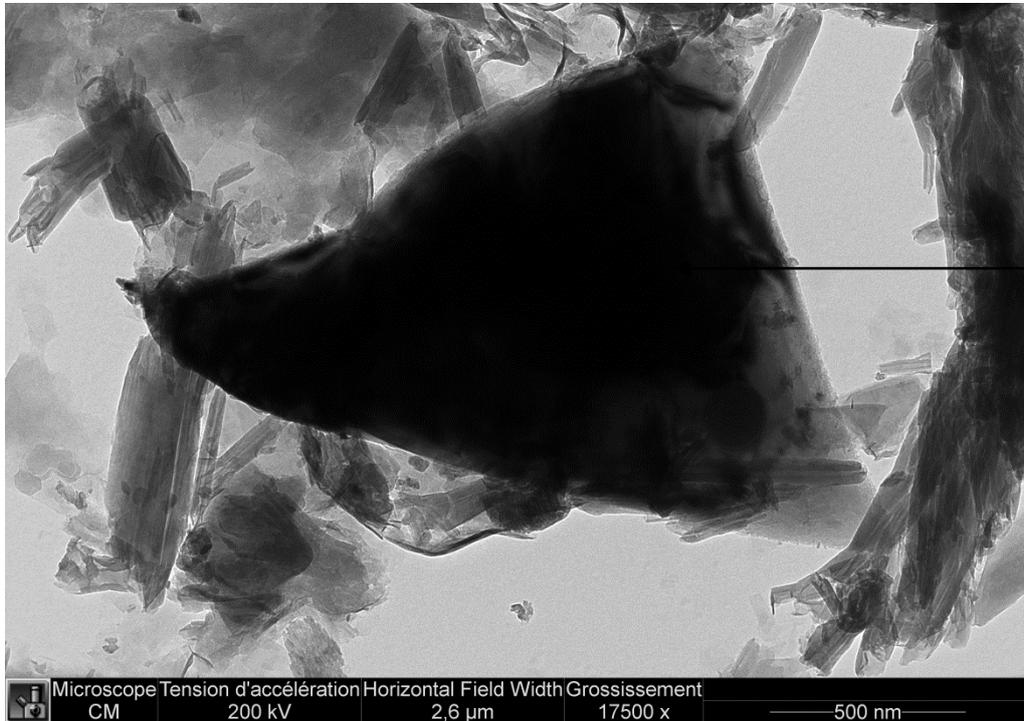


Figure 3.18.c : Vue en roche totale du détail du schiste ardoisier de Lomo nord, MEB sur section mince polie, image en électrons rétrodiffusés.

L'échantillon de schiste a également fait l'objet d'une observation au microscope électronique en transmission. Les minéraux reconnus à partir de leur morphologie ont été confirmés par analyse EDX (**figure 3.19**).



Particule triangulaire
Analyse EDX : Si, O

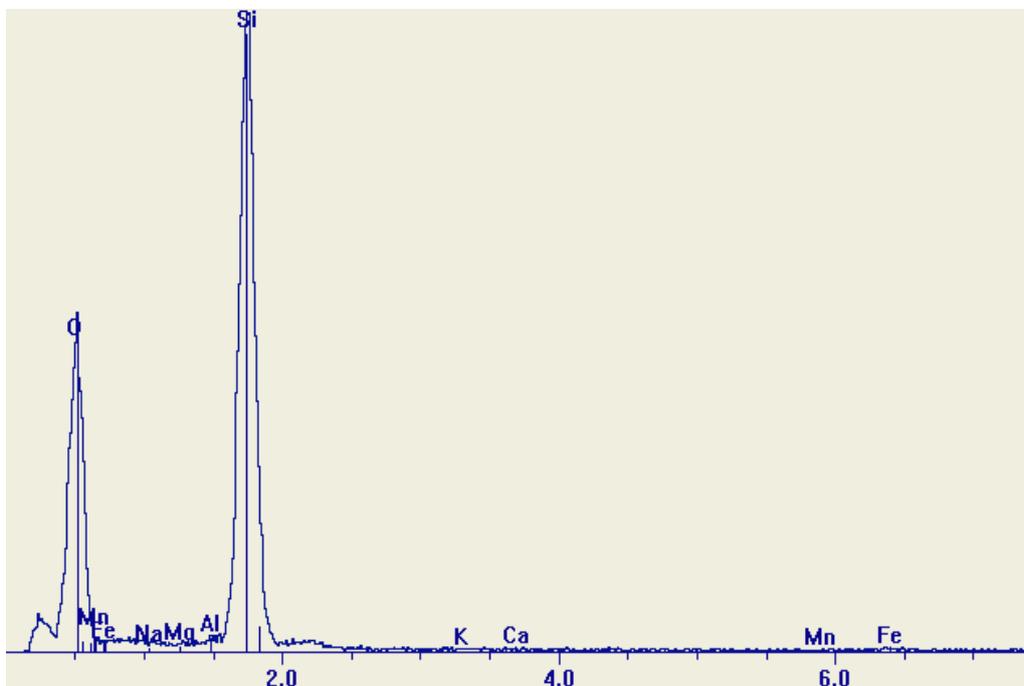
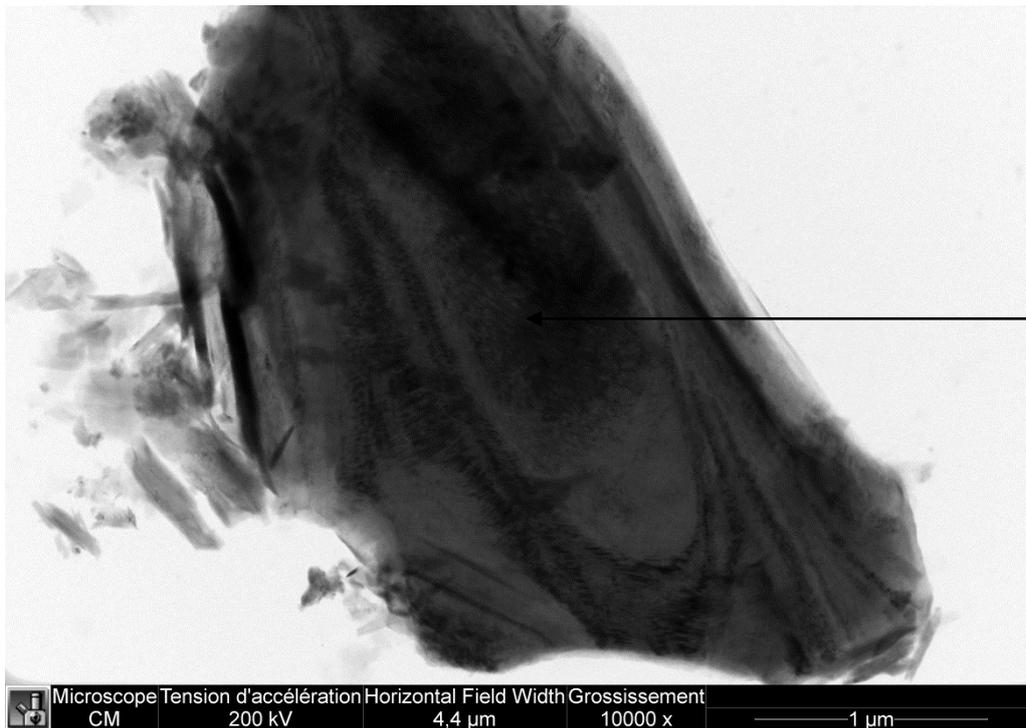


Figure 3.19.a : Micrographie MET de la morphologie d'un quartz au sein du schiste ardoisier. Validation par analyses EDX de leur identité.



Particules
rectangulaires
irrégulières
Analyse EDX : Mg,
Fe, Al, Si, O

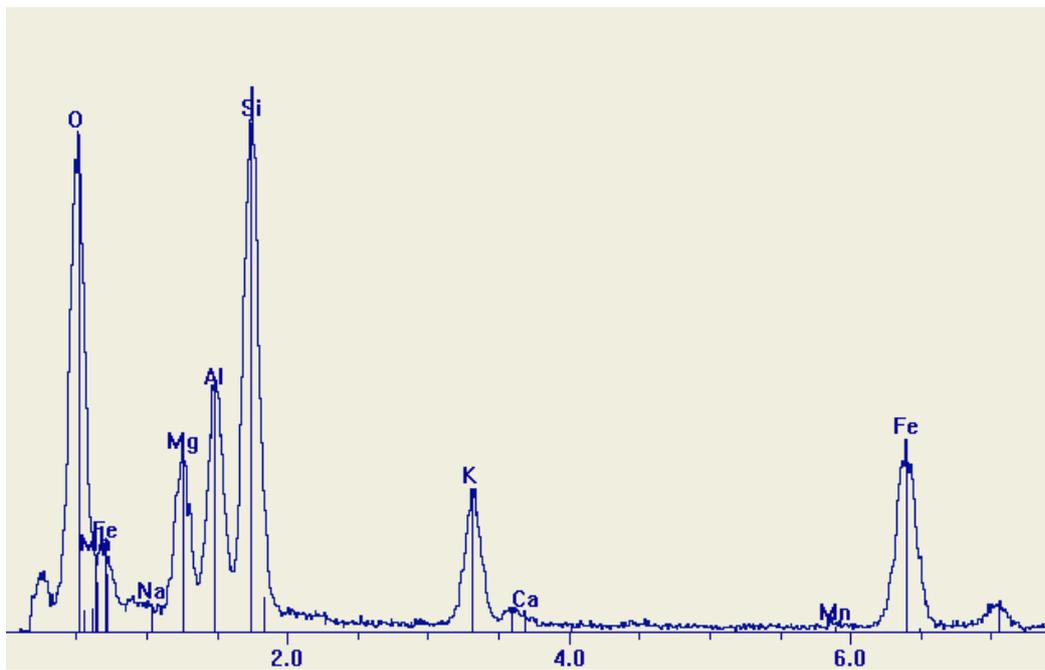
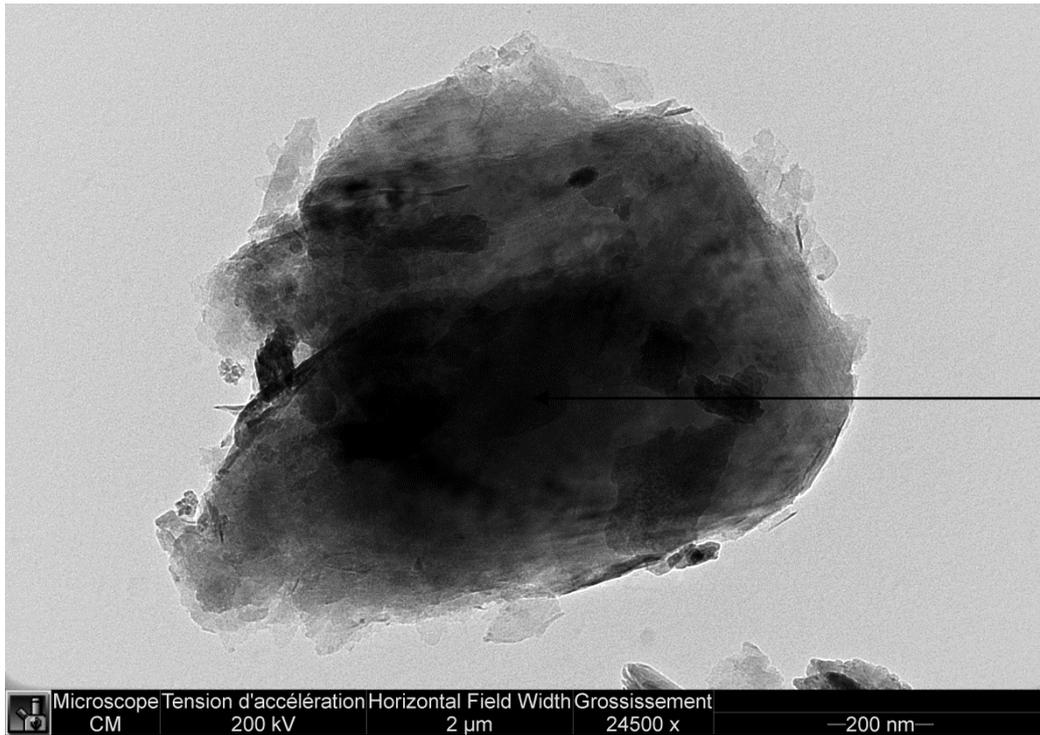


Figure 3.19.b : Micrographie MET de la morphologie d'un chlorite magnésienne au sein du schiste ardoisier. Validation par analyses EDX de leur identité.



Particules
rectangulaires
irrégulières
Analyse EDX : Si,
O, K, Al

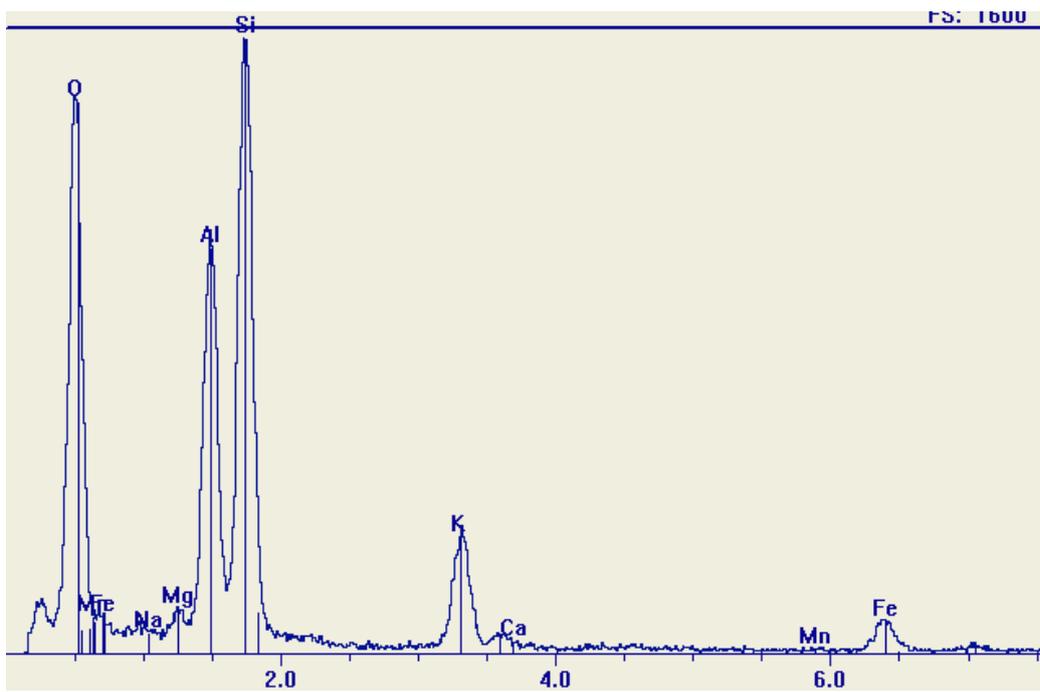
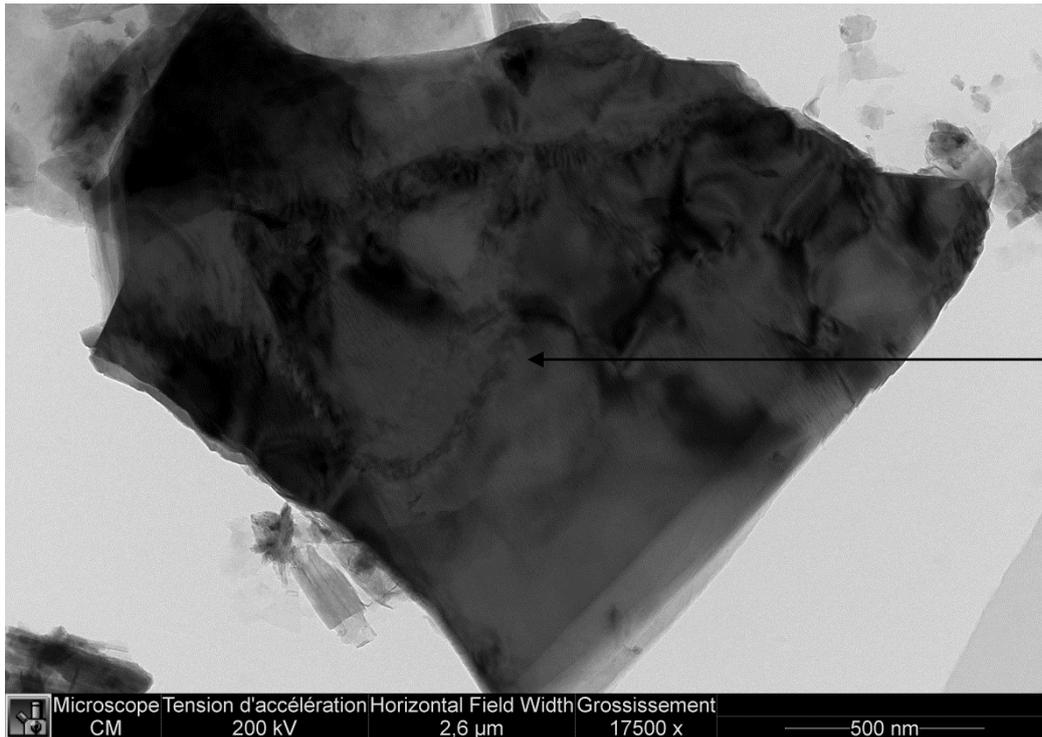


Figure 3.19.c : Micrographie MET de la morphologie d'un microcline au sein du schiste ardoisier. Validation par analyses EDX de leur identité.



Particules sous forme
rectangulaire
Analyse EDX :
Si, O, Al, Na

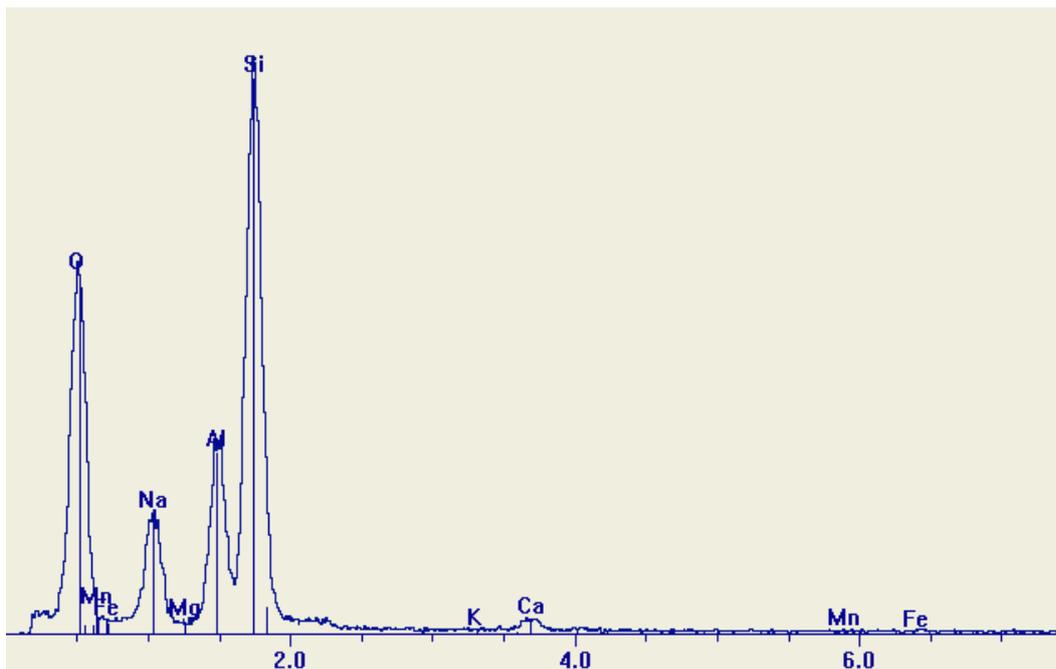
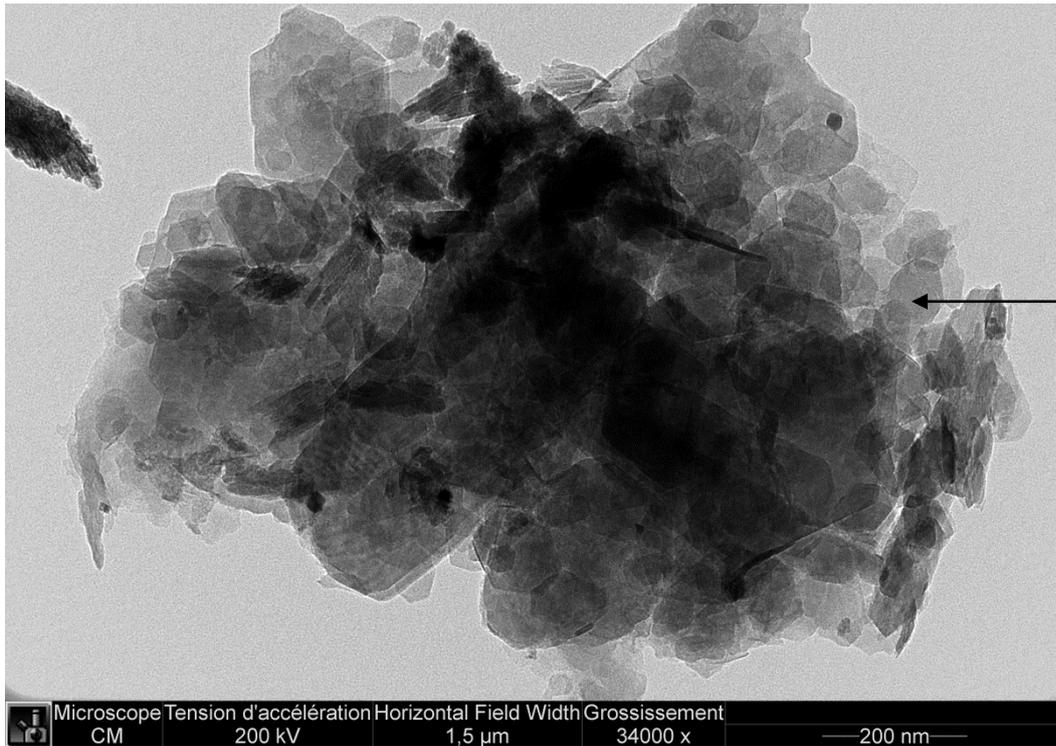


Figure 3.19.d : Micrographie MET de la morphologie d'une albite au sein du schiste ardoisier. Validation par analyses EDX de leur identité.



Amas de petites
plaquettes
hexagonales.
Analyse EDX :
Si, O, Al

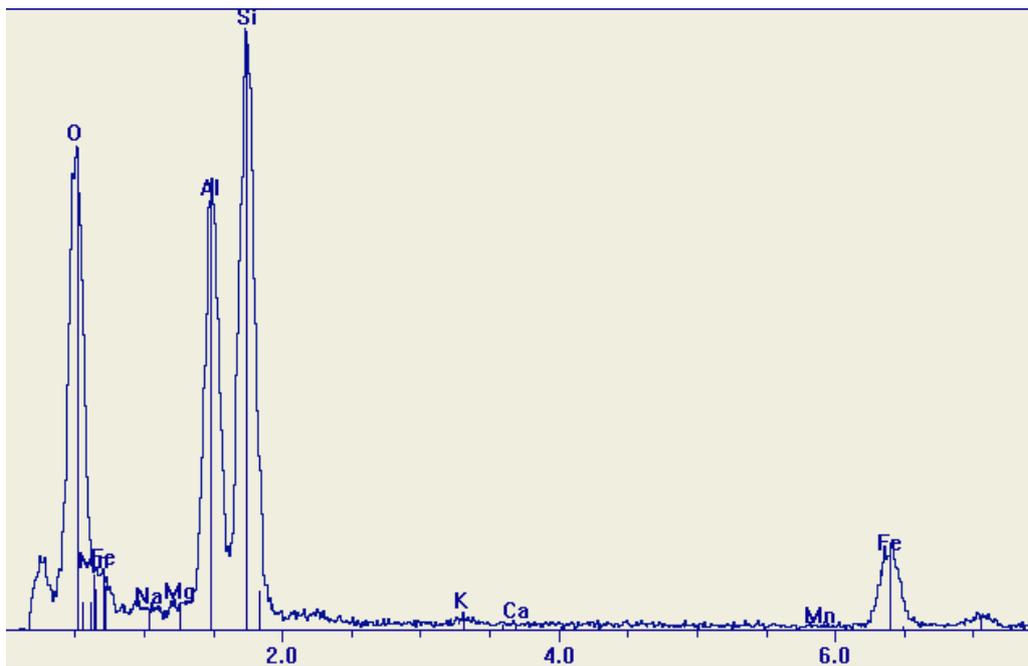


Figure 3.19.e : Micrographie MET de la morphologie d'une kaolinite au sein du schiste ardoisier. Validation par analyses EDX de leur identité.

3.1.4.1.2. Composition chimique

Les données de l'analyse de la composition chimique élémentaire par ICP-AES du schiste utilisé lors de cette étude sont résumées dans le **tableau 3.12**. L'élément le plus abondant ici est la silice (SiO_2 : 55,43 %) suivi de l'alumine (Al_2O_3 : 15,46 %) et de l'oxyde de fer (Fe_2O_3 : 9,21 %) ensuite viennent les autres oxydes (MnO ; MgO ; CaO ; Na_2O ; K_2O ; TiO_2) dans des proportions très faibles comprises entre 0,29 et 3,13%. le taux d'éléments constitutifs des minéraux potentiellement adsorbants est de 27,98 %. Ce support renferme de l'oxyde de calcium avec un taux de 2,34 %. Cet élément pourrait jouer un rôle très important lors du processus de déphosphatation. La présence de phosphate (P_2O_5) serait certainement liée à l'apatite révélée par la microscopie. En outre, on peut déjà lever le doute sur l'ébauche d'éventail, que présente la **figure 3.19.c** au vue du taux élevé d'oxyde de magnésium et dire qu'il s'agit bien d'une chlorite magnésienne.

Tableau 3.12: Analyse chimique des éléments majeurs du schiste de Lomo nord (SCLN).

Oxydes	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	PF
%	55,43	15,46	9,21	0,29	2,92	2,34	2,09	3,13	1,01	0,56	7,52

P.F.: Perte au Feu

3.1.4.1.3. Analyse minéralogique qualitative

Le résultat de la diffraction des rayons X sur le broyat de schiste est présenté à la figure **figure 3.20**. Ce schiste renferme cinq principaux minéraux. D'abord le quartz bien cristallisés avec des raies à 4,25 ; 3,34 ; 2,46 ; 2,28 ; 2,23 ; 2,12 et 1,82 Å. Ensuite, viennent l'Albite (raie à 6,36 ; 4,02 ; 3,77 ; 3,60 ; 3,21 ; 3,19 ; 2,92 Å) et le microcline (raie à 6,46 ; 3,29 ; 3,24 et 2,16 Å) deux minéraux de la famille des feldspaths. Un autre minéral communément présent dans les schistes, le chlorite est identifiable grâce à ses pics caractéristiques à 14,38 ; 7,20 ; 4,81, 4,58 ; 3,6 Å. Les pics à 7,2 ; 3,6 et 2,46 révèle la présence de kaolinite. Les pics à 7,2 et 3,6 sont commune aux deux minéraux (chlorites et kaolinite). Enfin, la dolomite est détectée par un pic à 2,89 Å.

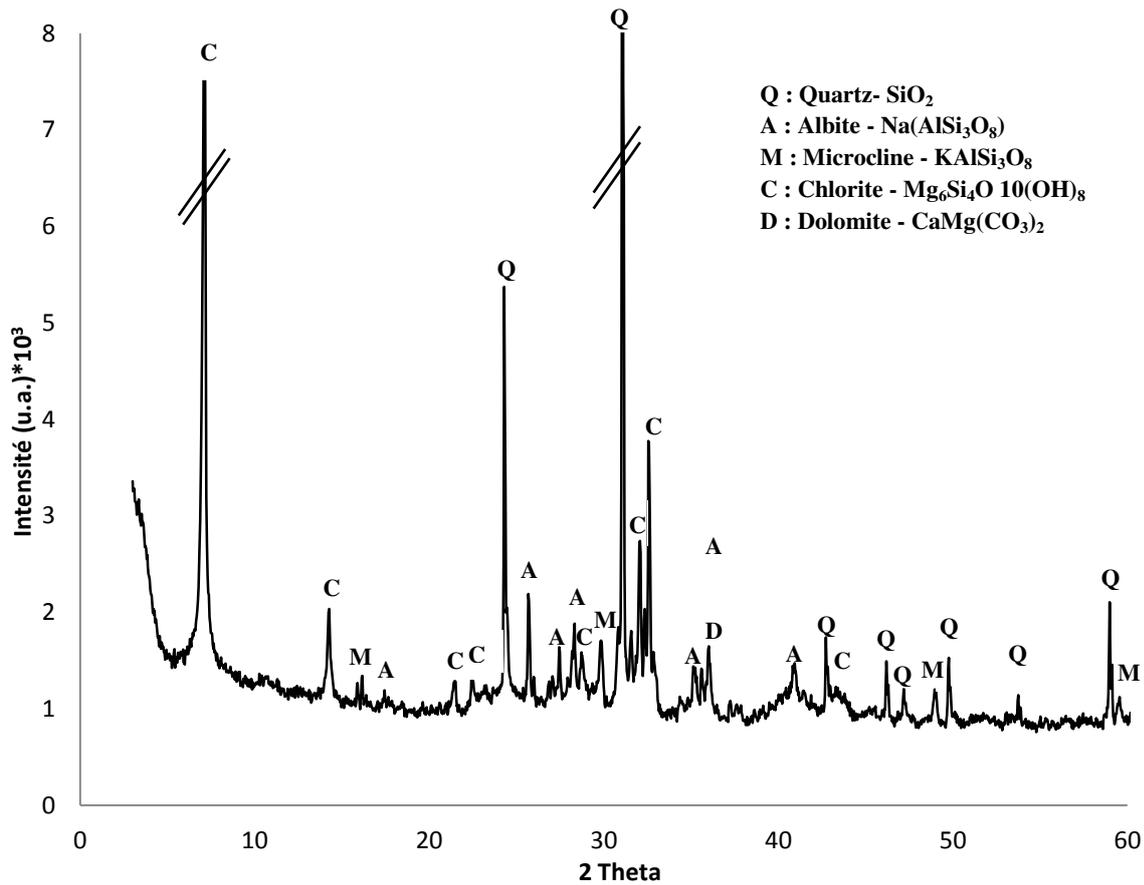


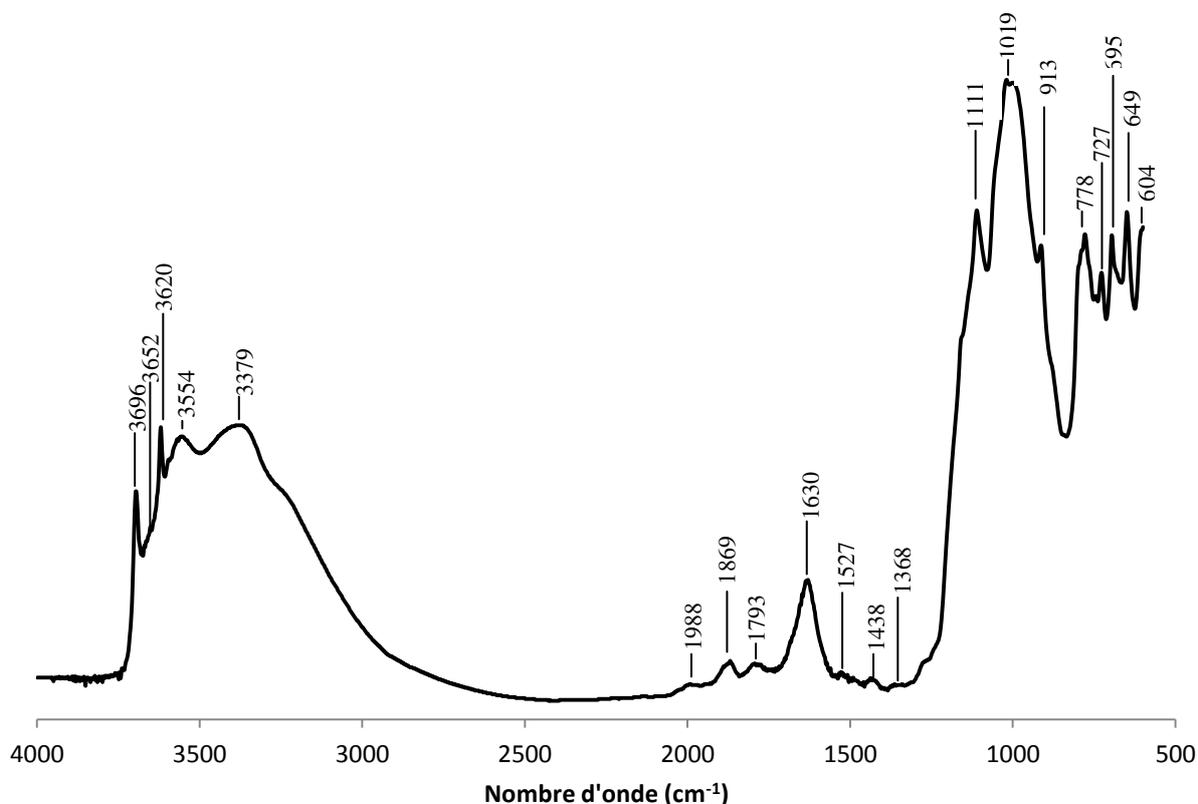
Figure 3.20 : Diffractogramme X de poudre sur la fraction inférieure à 250 μm du schiste broyé.

3.1.4.1.4. Analyse Infrarouge

Le spectre d'absorption infrarouge présenté par la **figure 3.21** montre les différents minéraux constituant l'échantillon de schiste étudié. Au total cet échantillon renfermerait sept minéraux (**Tableau 3.13**). La kaolinite montre des pics d'absorption liés aux vibrations d'élongation du proton dont les bandes d'absorption apparaissent vers 3696 ; 3652 et 3620 cm^{-1} . Les vibrations de déformation des OH liés à la kaolinite sont aussi observées à 913 cm^{-1} (**Schroeder, 2002**). Les vibrations d'élongation OH à 3596 et à 3554 puis à 3379 cm^{-1} peuvent être attribuées respectivement à la chlorite et à la gibbsite (**Farmer 1974 ; Schroeder, 2002**). Cet échantillon présente également plusieurs bandes de faibles intensités (1988, 1869 ; 1793 ; 1527 ; 1111 cm^{-1}) pouvant être attribuées aux harmoniques du quartz (**Farmer, 1974 ; Igisu et al., 2006**). Les bandes à 778 ; 695 ont été identifiées par **Saikia et al. (2008)** comme des bandes propres aux vibrations de déformation du quartz. Par ailleurs, les bandes observées à 744 ; 727 et 649 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations de déformation Si-O liées à l'albite.

Tableau 3.13: Attributions des bandes de vibrations IR des groupements présents dans le schiste dans le domaine 500 - 4000 cm^{-1} .

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution des bandes
3696 ; 3652 et 3620	Vibrations d'élongation νOH attribuée à la kaolinite
3596 ; 3554	Vibrations d'élongation νOH attribuée à la chlorite
3379	Vibration d'élongation νOH attribuée à la gibbsite
1988 ; 1869 ; 1793 ; 1527 ; 1111	Vibrations d'élongation Si-O et ses harmoniques attribuée au quartz
1630	Vibration de déformation δOH de l'eau (eau d'hydratation)
1438 ; 1368	Vibrations d'élongation liée aux carbonates
1019	Vibration d'élongation Si-O liée à la Kaolinite
913	Vibration de déformation δOH (interne) liée à la Kaolinite
778 ; 695	Quartz
744 ; 727	Vibrations de déformation Si-O liée à l'albite
649	Vibration de déformation Si-O liée à l'albite
604	Vibration de déformation PO_4 lié aux apatites

**Figure 3.21:** Spectre d'absorption infrarouge en réflexion diffuse du schiste ardoisier de Lomo-Nord entre 400 et 4000 cm^{-1} .

3.1.4.1.5. Cations échangeables

Les mesures de la CEC effectuées sur la fraction à 250 μm du schiste sont présentées dans le **tableau 3.14**. La valeur moyenne de la CEC se situe autour de $33,13 \pm 0,01$ mEq/100g. Pour les cations échangés, l'ordre suivant est privilégié : Sodium, ensuite calcium puis magnésium et potassium.

Tableau 3.14 : Capacité d'Echange Cationique de la poudre de schiste ardoisier.

Cations échangeables (mEq/L)						CEC (mEq/100g)
Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Al ³⁺	
5,67	0,16	4,28	0,92	0	0	33,13 \pm 0,01

3.1.4.2. Etude de la granularité du broyat de schiste

3.1.4.2.1. Granularité par sédimentation (loi de Stokes)

La distribution granulaire mesurée par sédimentation du broyat de schiste est donnée dans le **tableau 3.15**. L'échantillon contient une importante quantité de limon (95,24%). Les fractions argileuses et sableuses sont respectivement de 2,3% et de 1,18%. Bien que le quartz constituant la majorité de la fraction sableuse soit résistant au broyage, il présente un taux tout de même appréciable dans l'échantillon. Ceci proviendrait assurément de la structure fine de la roche de départ.

Tableau 3.15 : Distribution de la taille des particules en trois fractions essentielles (sable, limon et argile) du broyat de schiste.

Argile % ($\theta < 2\mu\text{m}$)	Limon % ($2 < \theta < 63\mu\text{m}$)		Sable % $63 < \theta < 2.10^3\mu\text{m}$		
	Limon grossier	Limon fin	Sable grossier	Sable fin	Sable très fin
2.3	88.7	6.54	0.08	0.78	0.32

L'analyse de la granularité par sédimentation révèle que 97,54% des particules du broyat de schiste ont un diamètre inférieur à 63 μm . Cette texture limon-argileuse de l'échantillon permet de considérer le matériaux dans la suite de l'étude comme ayant une granularité de 50 μm . Ceci a permis d'ailleurs de procéder à l'analyse granulaire par diffraction laser, le granulomètre utilisé sur la lentille R2, n'opérant que sur des particules de tailles comprise entre 0,25 et 87,5 μm .

3.1.4.2.2. Granularité par diffraction laser

L'analyse de la granularité par sédimentation révèle que 97,54% des particules du broyat de schiste ont un diamètre inférieur à 50 µm. Cette texture limoneuse- argileuse de l'échantillon permet de considérer le matériaux dans la suite de l'étude comme ayant une granularité de 50 µm. Ceci a permis d'ailleurs de procéder à l'analyse granulaire par diffraction laser, le granulomètre utilisé sur la lentille R2, n'opérant que sur des particules de tailles comprise entre 0,25 et 87,5 µm.

Les pourcentages cumulés en fonction des tailles des particules ont permis d'obtenir les courbes de la **figure 3.22**. Ces courbes révèlent une bonne distribution unimodale qui s'étale entre 0,5 et 40 µm. Cette fraction représente environ 99 % des particules. La taille moyenne des grains de ce broyat est de 6,54 µm (**Tableau 3.16**). Les particules de tailles inférieures au mode représentent 65 % de la masse de l'échantillon. Le coefficient d'uniformité est de 5,36 on en déduit que le broyage n'a pas produit des grains de taille uniforme.

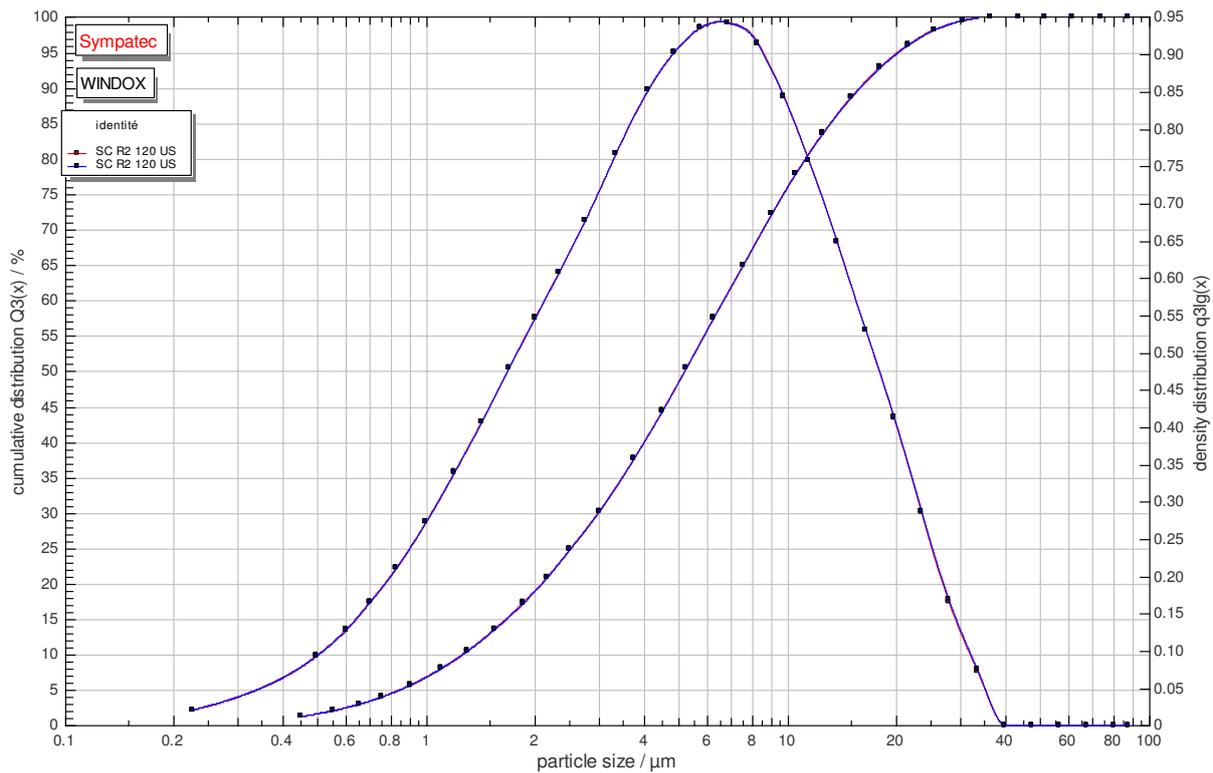


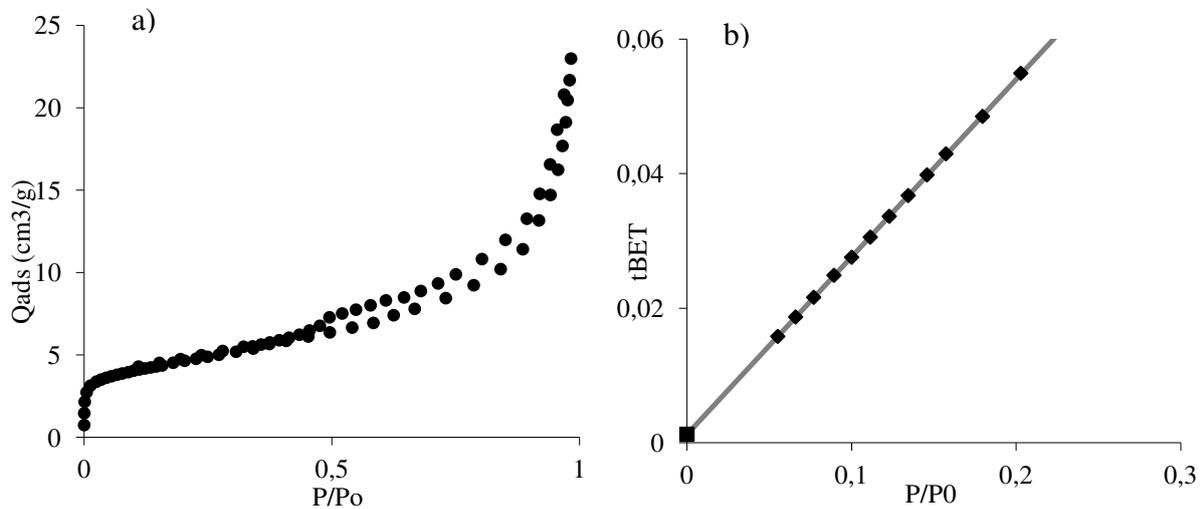
Figure 3.22 : Distribution granulaire des particules du broyat de schiste

Tableau 3.16 : Indices des analyses granulaires

Indices	d ₁₀ (µm)	d ₅₀ (µm)	d ₉₀ (µm)	M (µm)	Cu	Mode (µm)
Valeurs	1,26	5,21	15,99	6,54	5,36	6,5

3.1.4.3. Propriétés texturales

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote ont été réalisées sur le broyat de schistes. La **figure 3.23** présente les résultats obtenus. L'allure de l'isotherme d'adsorption-désorption (**figure 3.23.a**) renvoie à une isotherme de type IV selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) mettant en exergue la présence de mésoporosité. En plus le parallélisme des isothermes avec l'axe des ordonnées aux faibles pressions $p/p_0 < 0,02$ révèle la présence de microporosité dans le matériau. La surface spécifique S_{BET} indique une valeur de $16,5 \pm 0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ avec un volume adsorbé à la monocouche (V_m) $3,8 \text{ cm}^3/\text{g}$. La constante énergétique propre à l'énergie normale d'adsorption est de $211,5$ (**figure 3.23.b**). La microporosité révélée par le comportement de la courbe en début d'adsorption correspond à un équivalent surface estimé à partir de la méthode t-plot de $4,1 \text{ m}^2/\text{g}$ (**figure 3.23.c**). La surface totale estimée à partir de la même méthode est de $16,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ce qui reste supérieur à la surface BET. Cette différence s'explique aisément par la présence de microporosité. En application de la méthode BJH (**figure 3.23.d**), il ressort une distribution de la taille des pores sur l'intervalle $[24 ; 480 \text{ \AA}]$. Cette distribution dénote un maximum à 38 \AA dans le domaine de la microporosité et trois maxima dans le domaine de la mésoporosité qui se situent à $102 ; 182$ et 304 \AA .



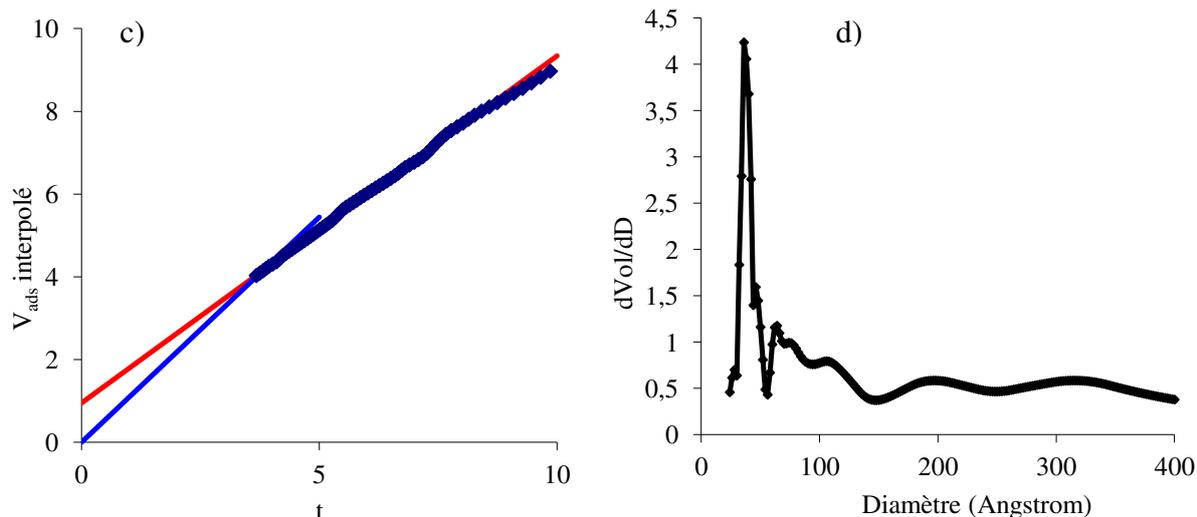


Figure 3.23 : Isotherme d'adsorption/désorption d'azote sur le Schiste à 77K (a) et sa transformée BET (b). t-plot relatif à l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote sur le Schiste à 77K (c) et distribution en taille de mésopores sur le Schiste (Méthode BJH: modèle cylindrique appliquée à la branche de désorption à l'Azote) (d).

3.1.4.4. Propriétés électrocinétiques

La figure 3.24 représente la variation de la mobilité des particules du broyat de schiste en dispersion aqueuse en fonction du pH et de la concentration de la solution. La mobilité électrophorétique demeure négative sur tout l'intervalle de pH exploré quelque soit la concentration. De plus l'ordre de grandeur de la mobilité décroît de -1 à $-3 \mu\text{m/s/v/cm}$. Ceci dénote qu'il n'existe pas de point isoélectrique pour ce matériau et par conséquent sa surface globale reste chargée négativement quelque soit le pH du milieu. Par ailleurs, la mobilité décroît avec l'augmentation de la concentration. Cette évolution de la mobilité électrophorétique avec la force ionique est attribuée à l'effet d'écran exercé par les contre ions de l'électrolyte.

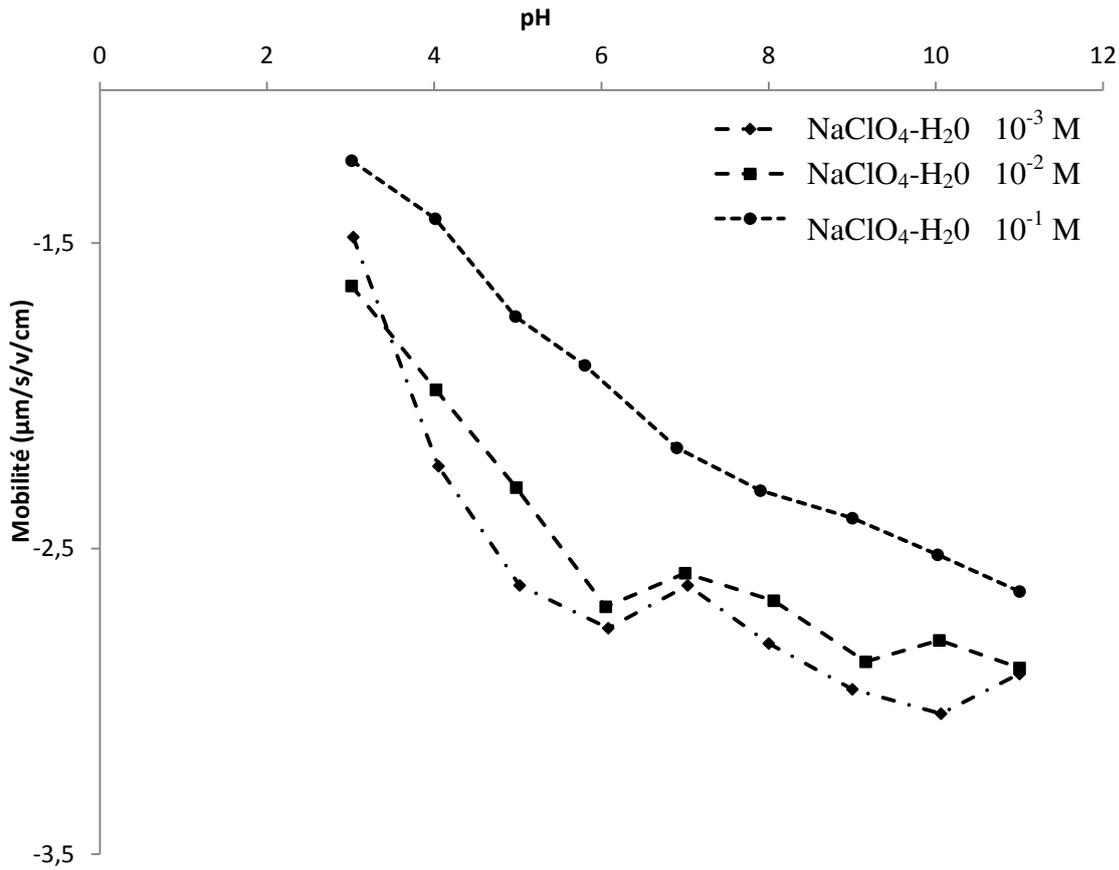


Figure 3.24 : Evolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH et de la force ionique pour le schiste dans NaClO₄.

3.1.5. Discussion

La rétention de polluant d'une solution par un adsorbant est un processus qui conduit à un équilibre. Aussi l'atteinte de cet équilibre dépend non seulement du polluant et du solvant mais aussi de la nature de l'adsorbant. Selon **Sarkar *et al.* (2006)**, c'est surtout la composition physico chimique, les propriétés de surface et la distribution porale de l'adsorbant qui sont des caractéristiques essentielles qui déterminent un bon rétenteur.

L'analyse cristallographique des supports utilisés dans le cadre de la présente étude révèle pour l'échantillon brut de la latérite, un matériau essentiellement composé de quartz, kaolinite, goethite, hématite. Ces phases minérales à l'exception de la gibbsite sont couramment présentes dans les latérites selon **Gidigasú (1974)**, **Mendelovici *et al.* (1979)**, **Mbumbia *et al.* (2000)** et **Dodoo *et al.* (2013)**. Certains auteurs estiment que la minéralogie de ce matériau serait liée à sa genèse, du fait que la latérite de Côte d'Ivoire proviendrait de l'altération du granite et des phyllithes **Gidigasú (1971)**. L'échantillon de grès est composé en majorité de quartz et dans une moindre mesure de goethite et d'hématite qui en constituent le

ciment. Cette composition est caractéristique des grès ferrugineux dont la présence sur le plateau continental ivoirien avait été signalée par **Martin (1977) et Monde *et al*, (2008)**. Le schiste tel qu'il se présente sur la lame mince ne montre pas de plan de schistosité dans la mesure où le carreau ayant servi à la confectionner, a été découpé sur un plan de clivage. Toutefois, l'affleurement qui a fait l'objet du prélèvement sur le terrain, présente des plans de schistosité bien définis. Dans ce schiste apparaissent majoritairement des petits cristaux de quartz, de l'Albite, de la microcline, de la chlorite et de la dolomite. De plus, la composition chimique de cette roche étudiée est quasi similaire à celle des schistes carbonés, reportée par **Kabran (1988)**.

La microstructure des matériaux, a également fait l'objet d'investigation. Il ressort que la latérite de Sinématialy est un assemblage de composés figurés dans une matrice hétérogène d'hydroxydes de fer d'hydroxydes d'aluminium et de kaolinite. Les éléments figurés sont des concrétions d'hydroxydes d'aluminium et d'hydroxydes de fer formant un cortex autour de nuclei de minéraux détritiques (principalement du quartz). Entre les nuclei et le cortex un hiatus matérialisé par un vide est observé. Ce hiatus révèle obligatoirement une zone de moindre cohésion entre le cortex et le nucleus. Cette faible cohésion pourrait être exploitée pour améliorer le produit et augmenter ses propriétés rétentrices. En effet on peut facilement imaginer que seuls les hydroxydes et la kaolinite ont un pouvoir rétenteur, à l'inverse du quartz. Compte tenu de la particularité structurale des éléments figurés, un broyage ménagé devrait facilement libérer le quartz qui serait alors éliminable dans une fraction grossière, par criblage. Ce traitement permettrait d'augmenter encore la surface spécifique déjà élevée ($34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Les observations morphologiques de l'échantillon de grès au MEB et au MET corroborent celles faites à l'échelle macroscopique. Ces observations montrent clairement une très forte teneur en quartz grossier. Ce quartz est très peu réactif dans les phénomènes d'adsorption, et se prêterait très mal à l'usage comme adsorbant des phosphates, seuls les minéraux de la phase cimentaire conviendraient à cette application. En outre, les possibilités d'extraire cette phase cimentaire restent bien limitées. En effet, si dans le broyat obtenu il arrive que certains grains de quartz soient déchaussés de la matrice cimentaire, aucune méthode physique vraiment réaliste ne permet d'envisager une amélioration de ce produit quant à une éventuelle amélioration de sa capacité adsorptive des phosphates. En revanche, sa forte macroporosité dont l'ordre de grandeur des diamètres d'accès avoisine les $100 \mu\text{m}$ pourrait être un atout lors de la rétention des phosphates.

L'analyse de la minéralogie du schiste révèle la présence de d'Albite, de chlorites, de kaolinite et de dolomites qui sont des minéraux potentiellement favorables à la rétention des phosphates selon plusieurs auteurs. Les études réalisées par **Lake et MacIntyre (1977)** sur des minéraux argileux comme la montmorillonite, la kaolinite, l'illite et la chlorite démontrent que ce dernier minéral présente plus d'affinité pour les phosphates que les trois précédents. Il ressort aussi que les sols riches en feldspath potassique et en dolomite présentent un fort potentiel de rétention des phosphates d'après les travaux de **Barbo et Sven (2007)** et **Hanna et al. (2008)**. Par ailleurs, les minéraux de type apatites et monazites (des minéraux phosphatés) sont contenus dans la roche devant servir d'adsorbant de phosphates, par conséquent, ce contenu devra être pris en compte dans les bilans de rétention. En effet, les composés apatitiques peuvent être attaqués par les composés carboxyliques, ou polycarboxyliques à courtes chaînes (oxaliques, citriques) et ainsi libérer dans le milieu, les phosphates contenus dans les apatites. Toutefois, des études récentes ont montré que des apatites peuvent être valablement utilisées pour l'abattement des phosphates des eaux usées avec des capacités de rétention parfois supérieures aux oxydes de fer communément décrites comme des matériaux idéaux (**Bellier et al., 2006 ; Molle et al., 2005**). La relativement forte surface spécifique de ce matériau ($16,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) au vu de sa composition minéralogique pourrait provenir de la kaolinite ou/et de la chlorite. En effet, **Eslinger et Peaver (1988)** ont montré que ces deux minéraux pouvaient présenter des surfaces spécifiques relativement élevées ($>15 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

Les résultats des analyses chimiques élémentaires réalisées sur des échantillons prélevés sur chacune de ces roches montrent bien une présence élevée d'oxydes de fer, d'aluminium et de magnésium. Dans la cuirasse latéritique, la silice représente seulement 20% de l'échantillon alors que le taux des sesquioxydes (**Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO et MgO**) est d'environ 63,13%. En revanche, les deux autres roches sont plus riches en silice avec respectivement 57,76 % et 55,43% de **SiO_2** pour le grès et les schistes. Comparativement au schiste, le taux de sesquioxydes est tout de même élevé dans les grès avec 36,58% cependant il est de 27,98% pour l'échantillon de schiste ardoisier. Notons que le taux de **CaO** est de 2,34% dans les schistes. Pour ces trois roches la composition chimique notamment en oxyde de fer, d'aluminium et de calcium, généralement utilisée comme critère de sélection (**Edzwald et al., 1976 ; Arias et al., 2001, 2006 ; Johansson and Gustafsson, 2000**), reste quasi identique à celle de la plupart des adsorbants utilisés dans la littérature (**Cucarella et Renman, 2009**). Les valeurs de la perte au feu mesurées au cours de cette analyse sont certainement dues

d'une part aux variations de l'hydratation de l'échantillon et d'autre part à la déhydroxylation de la kaolinite et des hydroxydes.

Les faibles valeurs des capacités d'échanges cationiques (CEC) des broyats obtenus sont en accord avec leur minéralogie étant donné que les matériaux ne comportent pas de minéraux argileux gonflants de type smectite. De plus, les faibles proportions en oxydes de sodium et oxydes de calcium valident l'absence de ces phases en quantité importante. La sélectivité issue de la contribution de chaque cation aux valeurs finales de la CEC de la latérite, du grès et du schiste est très proche de celle de la kaolinite selon les travaux de **Lima (2005)**. De ce fait, il se pourrait que les CEC de ces matériaux soient attribuées en grande partie à la kaolinite qu'elle renferme du moins en ce qui concerne la latérite et le schiste.

L'analyse granulairre décrit trois matériaux ayant une texture limon-argileuse avec des particules de tailles très variées. Ceci peut être lié au mode de broyage ou à la nature des minéraux constituants. En effet les minéraux résistants comme le quartz sont rapidement éliminés lors du tamisage qui suit le broyage. Ce qui réduit le pourcentage de sable en fin de préparation.

Une des caractéristiques importantes dans le choix des matériaux destinés à la rétention des polluants est le point isoélectrique (PIE). Ce point permet d'évaluer la charge de surface des particules en fonction des conditions du milieu notamment le pH. Pour des matériaux hétérogènes il est souvent difficile de définir un PIE unique à différentes forces ioniques. Ces matériaux sont en effet constitués de plusieurs phases qui présentent des PIE différents (**Sverjensky, 1994**). Lors des analyses il se présente souvent des difficultés liées à la représentativité de ces minéraux dans les prises, donc le problème d'homogénéité. Ceci ajouté à l'erreur lié à l'appareil de mesure pourrait expliquer pourquoi les différentes courbes de la mobilité électrophorétique à différentes concentration en fonction du pH ne se coupent pas toute en un PIE unique pour la latérite et le grès. En tenant compte de ces facteurs, le point isoélectrique de la latérite a pu être déterminé à 6,8. Ce résultat est différent de celui reporté par **Sarkar et al. (2006)** relatif à une latérite Bankura, à l'ouest de l'Inde. La variation de la mobilité en fonction du pH obtenue par ces auteurs révèle un PIE de 3,98. Néanmoins, le résultat de cette étude est en parfait accord avec celui reporté par **Maji et al. (2007)** sur une latérite de Midnapore, à l'ouest du Bengale en Inde, montrant un PIE de 6,96. Pour le grès, les analyses montrent un PIE compris entre 4,3 et 5,4 ce résultat correspond bien à celui qu'on pourrait attendre d'un tel matériau en accord avec les conclusions faites par **Parks (1965)**. Cet auteur estime que le PIE d'un oxyhydroxyde mixte se situe entre les deux pH de charge nulle des composants du système. Sachant que ce grès est constitué de quartz et d'oxyde de fer

ayant respectivement des PIE d'environ 2,9 et 8,2 respectivement (**Sverjensky, 1994**), le PIE de ce système binaire avec ses deux composants devrait donc se trouver entre ces deux valeurs, ce qui est le cas. Par ailleurs, la charge de surface du quartz a certainement tendance à baisser la charge globale de l'ensemble du matériau. Ceci est en accord avec les observations faites par **Anderson et Benjamin (1985)** qui ont montré que dans un solide, la variation du rapport Si/Fe de 0 à 0,35, entraîne une baisse du PIE qui passe de 8 à 4. **Schwertmann et Fechter (1982)** ont expliqué ce comportement en proposant qu'en solution le silicium dissous s'associe à la surface de certains oxydes de fer et modifie leurs caractéristiques de surface transformant des groupements accepteurs de protons (FeOH) en groupement donneurs de protons (SiOH). Quant au Schiste, sa charge de surface reste globalement négative quelque soit le pH et la force ionique. Des résultats semblables ont été observés sur la smectite de type 2 : 1 par **Thomas et al. (1999)**.

3.1.6. Conclusion partielle

Cette section de notre étude a porté sur les caractérisations de trois matériaux géologiques provenant de Côte d'Ivoire (**Tableau 1.17**). La latérite provient du nord dans la localité de Sinématialy, le grès prélevé au sud, à Akouedo et le schiste ardoisier de Lomo-Nord échantillonnée dans la région de Toumodi, au centre du pays. Ces matériaux ont subi des traitements mécaniques pour donner des fractions fines de tailles inférieures à 85 μ m. Celles-ci ont été soumises à différentes analyses afin d'évaluer leur potentialité comme rétenteur de phosphates en milieu aqueux. L'analyse des résultats permet de retenir que la latérite, le grès et le schiste renferment des taux très élevés (surtout en ce qui concerne la latérite) en oxydes, oxyhydroxydes de fer, des porteurs d'aluminium, de calcium et de magnésium. Ces sesquioxides possèdent des groupements OH qui sont capables de s'ioniser en milieu aqueux et devenir de véritables pièges pour les phosphates en solution. Les surfaces spécifiques des broyats sont de 34 ; 4,7 et 16,5 m²/g respectivement pour la latérite, le grès et le schiste. Ces surfaces spécifiques restent supérieures à celles de la plupart des matériaux utilisés dans des études similaires antérieures et qui ont donné des capacités de rétention appréciables. De plus les méso et microporosités que présentent les charpentes minérales de ces matériaux peuvent être des atouts lors de la rétention des phosphates. En effet ces structures sont souvent présentées comme des zones à fortes énergies d'interaction. Et enfin l'étude électrocinétique qui donne une information précieuse sur la charge de surface des matériaux en fonction du pH de la solution permet de définir la gamme de pH propice à la rétention des phosphates.

En somme, les propriétés que présentent la latérite, le grès et le schiste font d'eux des matériaux potentiellement valorisables pour la réduction de la pollution phosphatée des eaux. Les résultats de ce chapitre permettront de mieux comprendre, d'interpréter et de décrire convenablement les mécanismes d'adsorption et/ou de retentions mis en jeux lors de l'abattement des phosphates.

Tableau 3.17: Résumé de quelques caractéristiques des matériaux

		Latérites	grès	schiste
Minéralogie		<ul style="list-style-type: none"> • quartz • kaolinite • goethite • hématite • gibbsite 	<ul style="list-style-type: none"> • quartz • goethite • hématite • illite • Kaolinite 	<ul style="list-style-type: none"> • apatite • Albite • orthose • celsiane • monazite • chlorite • microcline • kaolinite • dolomite • Gibbsite
PIE		≈ 6,8	4,3 - 5,4	-
CEC (mEq/100g)		37,71± 0,01	36,368 ± 0,002	33,13± 0,01
Granularité	Moyenne (µm)	6,9	11,87	6,54
	d ₁₀ (µm)	0,82	0,88	1,26
	d ₉₀ (µm)	18,71	29,56	15,99
	Cu	8,23	19,89	6,5
Texture	S _s BET (m ² /g)	34,1 ± 0,4	4,7± 0,6	16,5± 0,4
	V _{mono} BET (cm ³ /g)	7,8	1,1	3,8
	S _{micro tplot} (m ² /g)	6,0	1,1	4,1
Composition chimique	SiO ₂ (%)	20,18	57,76	55,43
	Al ₂ O ₃ (%)	17,92	0,57	15,46
	Fe ₂ O ₃ (%)	45,10	36,01	9,21
	CaO (%)	-	0,05	2,34

3.2. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA RETENTION DES PHOSPHATES

3.2.1. Introduction

A la suite du paragraphe 3.1, qui permet de dire au vu de leur caractérisation, que la latérite, le grès et le schiste présentent un fort potentiel de rétention des phosphates, ce paragraphe présente les résultats de l'étude des propriétés d'adsorption en solution aqueuse des phosphates sur nos trois adsorbants. La solution de phosphate est préparée en laboratoire et les tests d'adsorption sont réalisés en batch. D'abord, l'effet de la masse des adsorbants sur la rétention des phosphates a été étudié afin de déterminer les doses optimales. Puis, l'impact de la variation du pH sur le taux d'abattement a été déterminé. Ensuite, les études sur la cinétique de rétention ont été réalisées pour différentes gammes de concentrations. L'ambition de cette étape du travail était d'une part de déterminer les vitesses apparentes de rétention des phosphates sur les différents matériaux à des concentrations initiales différentes en phosphate, correspondant à celles généralement rencontrées dans les eaux usées domestiques, et d'autre part d'interpréter les résultats de façon à déterminer les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Enfin, les propriétés d'adsorption à l'équilibre ont été étudiées à partir de la construction d'isothermes d'adsorption à différentes températures pour les trois matériaux utilisés afin de déterminer leurs capacités d'adsorption et d'identifier les mécanismes d'adsorption mis en jeu. L'influence de la température a été également abordée de façon plus fine par une approche thermodynamique.

3.2.2. Résultats des tests de rétention

3.2.2.1. Rapport optimal solide/ liquide

L'effet de la masse des matériaux sur l'abattement des phosphates a été étudié à température ambiante ($\approx 30^{\circ}\text{C}$) sur les broyats de latérite, grès et schiste. La concentration initiale en phosphates a été fixée à 5 mg/L, le pH de la solution maintenu à $6,5 \pm 0,5$ pour être le plus proche possible de celui généralement observé dans le cas des eaux usées domestiques. La vitesse d'agitation est maintenue à 180 trs/min. La **figure 3.25** présente l'évolution des taux d'abattement des phosphates en fonction du rapport solide / liquide (g/L). Les quantités varient de 1 à 120 mg/L. Les différentes courbes obtenues présentent deux phases. La première phase comprise entre 0 et 50 g/L, 0 et 45 g/L et entre 0 et 96 g/L pour la latérite, le grès et le schiste respectivement montre un accroissement exponentiel (pente forte) du taux de rétention des phosphates avec l'augmentation de la masse des adsorbants jusqu'à une valeur maximale. Les rendements passent de 0 à plus de 80% pour les deux premiers matériaux (pentes fortes) et de 0 à 75 % (pente douce) pour le schiste. A la seconde phase, un plateau

est observé pour ce qui concerne la latérite et le grès, de sorte que l'ajout d'adsorbant fait observer une très faible variation du taux de rétention. En revanche, pour le schiste, le taux de rétention chute au delà de 96 g/L. Par ailleurs, il faut environ 15 mg/L de latérite pour obtenir 88 % d'abattement des phosphates, au delà de ce rapport, un ajout de latérite jusqu'à 35 mg/L augmente le rendement de rétention de seulement 10 % le rendement de rétention. De ce fait, il serait judicieux de fixer le rapport optimal solide / liquide de la latérite à 15 g/L pour ce qui concerne la rétention des phosphates. Selon le même raisonnement, les rapports relevés pour le grès et le schiste sont fixés à 30 et 96 g/L respectivement.

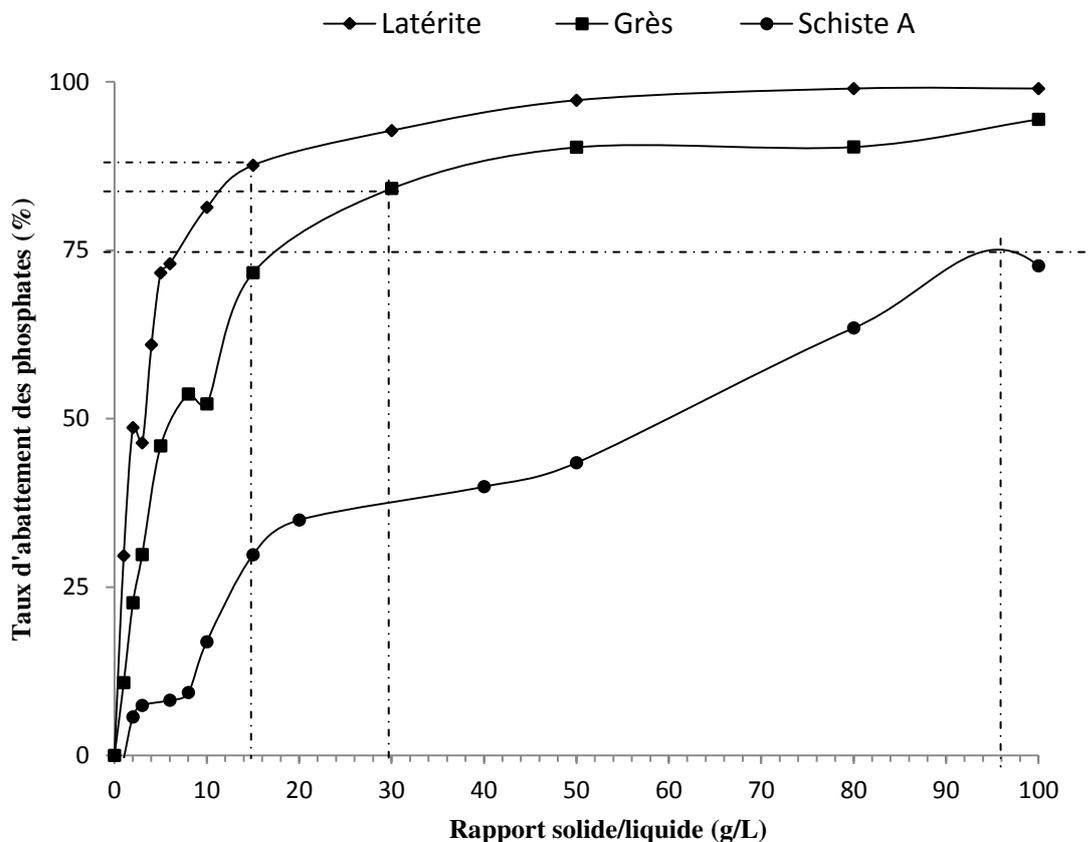
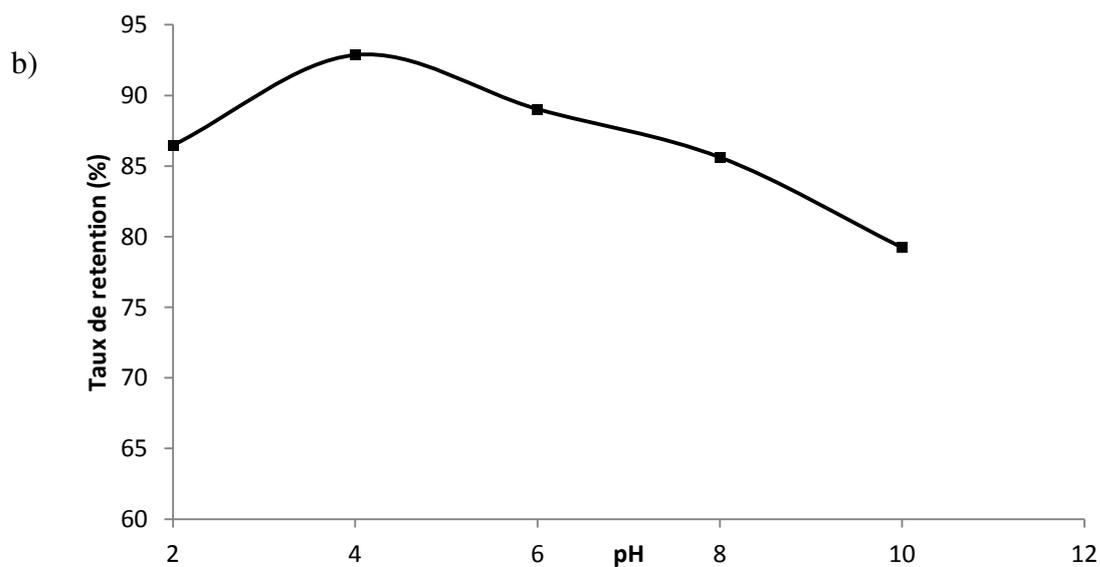
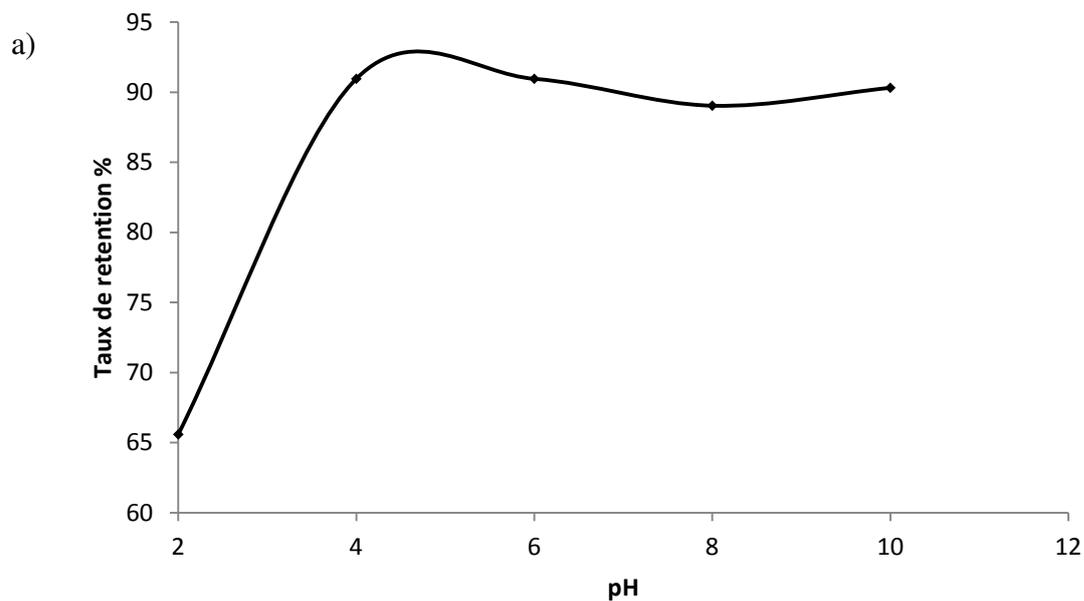


Figure 3.25 : Effet de la masse de latérite, de grès et de schiste sur le taux d'abattement des phosphates. Concentration initiale en phosphates = 5 mg/L; Volume de solution = 100 mL ; Vitesse d'agitation = 180 tr/min ; pH = 6 -7 ; Température = 303.15 K.

3.2.2.2. Effet du pH sur l'abattement des phosphates

L'influence du pH sur le taux d'abattement des phosphates pour des valeurs comprises entre 2 et 10 a été étudiée sur les trois supports. La **figure 3.26** présente les résultats obtenus. Durant l'essai sur la latérite (**figure 3.26.a**), le taux de rétention augmente dans un premier temps avec le pH. Ce taux passe de 65 à 92,5 %, pour un pH compris entre 2 à 4,5. Dans un second temps, une légère baisse de la sorption est observée jusqu'à pH 10, avec un rendement qui

passé de 92,5 % à 90,3%. Le profil d'évolution du taux de rétention des phosphates par le grès est similaire à celui de la latérite (**Figure 3.26.b**). Cependant, le taux d'adsorption maximal est atteint à pH 4 environ, pour un rendement de 93% puis, baisse avec l'augmentation du pH jusqu'à atteindre 79,2% à pH 10. Le profil d'évolution du taux de rétention des phosphates par le schiste présente une allure différente (**figure 3.26.c**). Le rendement est négatif entre pH 2 et 2,4. La sorption débute au delà de pH 2,4 et croît parallèlement avec l'augmentation du pH pour atteindre 75 % à pH 4. Ensuite un quasi-plateau s'établit entre pH 4 et 10 avec un taux moyen de 60 %. Au delà de pH 10, la sorption baisse pour atteindre 8 % à pH 12.



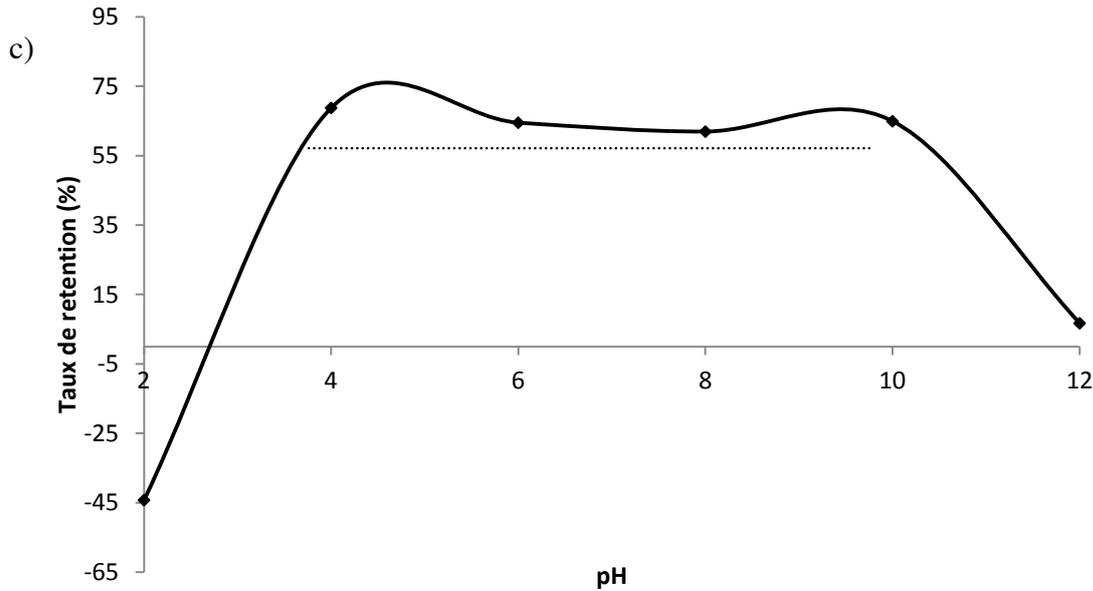


Figure 3.26 : Effet du pH sur le taux de rétention des phosphates sur la latérite (a), le grès (b) et le schiste ardoisier (c).

3.2.2.3. Influence de la durée d'agitation

La durée de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour atteindre l'équilibre a été déterminée avec une concentration initiale en phosphate de 5 mg/L. L'évolution de la quantité de phosphate adsorbée en fonction de la durée d'agitation est reportée sur la **figure 3.27**. Pour les trois adsorbants, les courbes présentent les mêmes allures. La capacité de rétention croît avec l'augmentation du temps de réaction en suivant trois pentes différentes. La première pente correspond à une étape très rapide qui se situe dans les tous premiers instants de la réaction. La capacité de rétention (q) passe de 0 à 0,17 ; 0,12 et 0,035 mg/g de phosphate total pour la latérite, le grès et le schiste respectivement après 15 min d'agitation. La deuxième phase, moins rapide que la précédente, se fait progressivement jusqu'à ce que les valeurs de q atteignent une valeur maximale après 6 h pour la latérite ($q_m = 0,28$ mg /g de phosphate total), 4 heures pour le grès ($q_m = 0,14$ mg/g de phosphate total) et 10 h pour le schiste ($q_m = 0,046$ mg/g de phosphate total). Ces valeurs correspondent aux temps d'équilibres. La troisième étape correspond à une phase stationnaire très lente avec des valeurs de Δq proche de 0. Elle représente la phase d'équilibre.

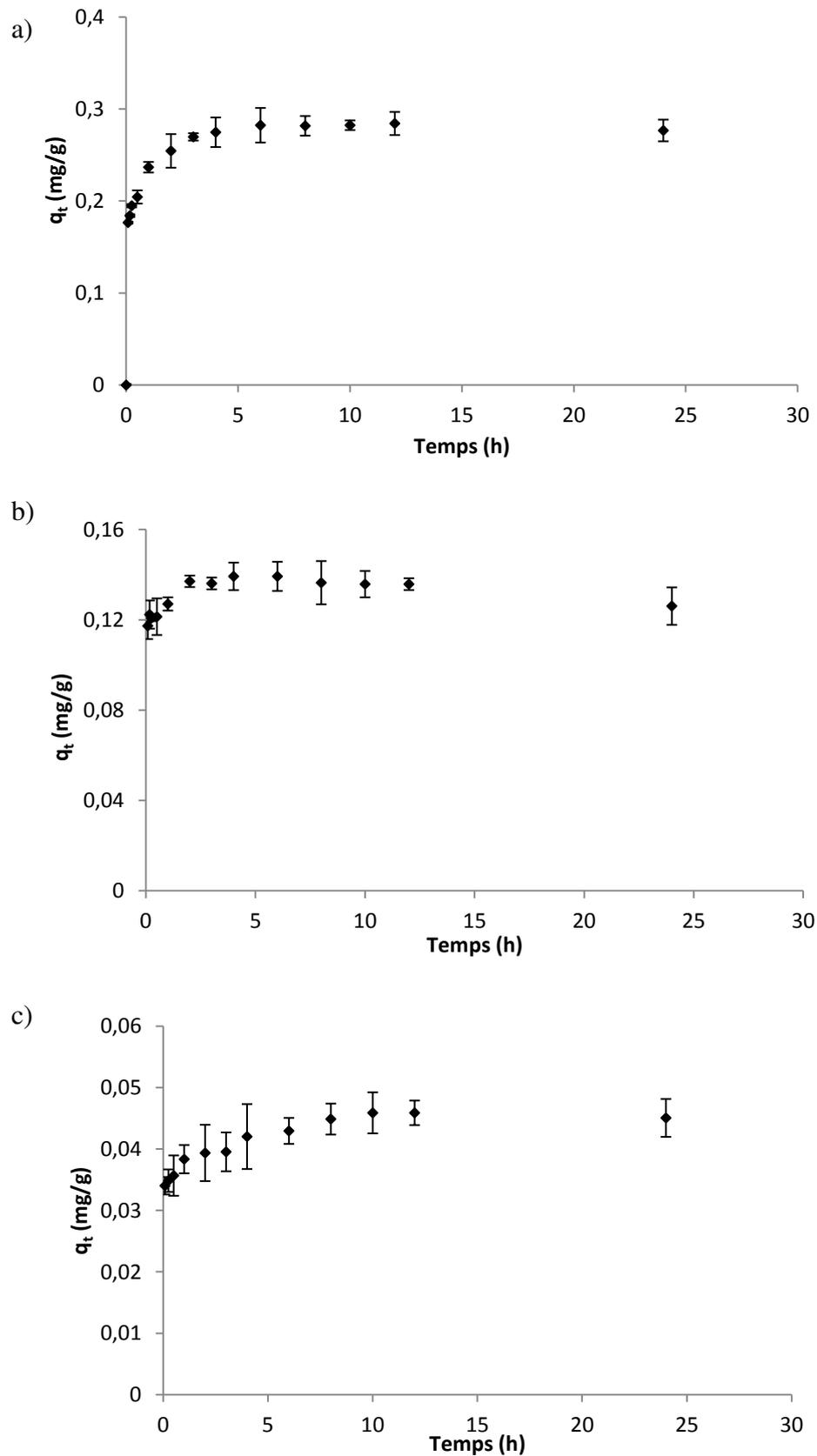
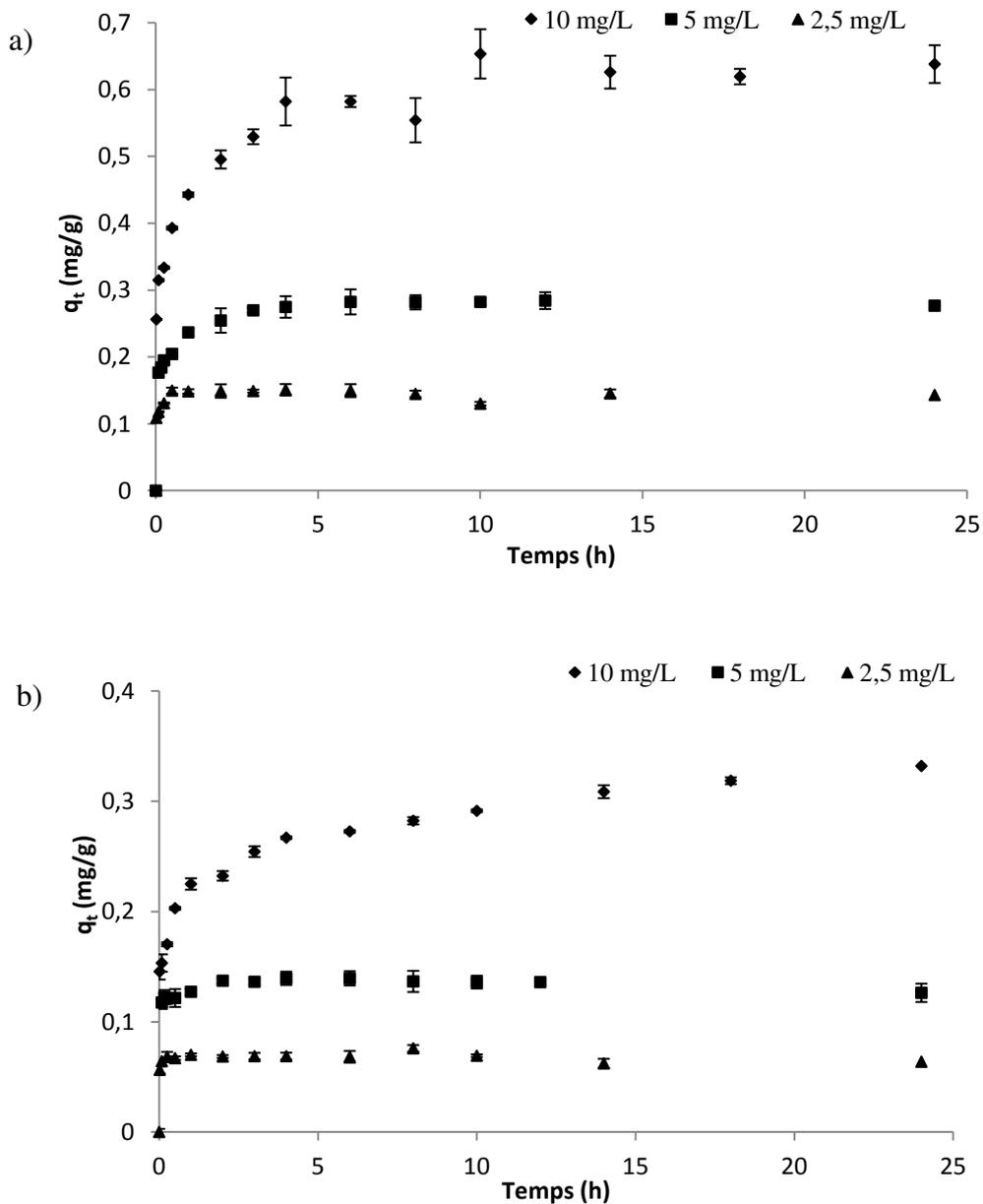


Figure 3.27: Effet du temps de contact sur l'adsorption des phosphates la latérite (a), le grès (b) et le schiste (c). Concentration initiale en phosphates = 5 mg/L; Volume de solution = 100 mL ; Vitesse d'agitation = 180 tr/min ; pH = 6 -7 ; Température = 303.15 K.

3.2.2.4. Influence de la concentration initiale sur l'adsorption des phosphates

La **figure 3.28** montre l'effet de la concentration initiale en phosphate sur son taux de rétention à différents temps de contact. L'allure des cinétiques est globalement identique pour les trois adsorbants. Elle présente les mêmes phases que celle des courbes décrites précédemment (Paragraphe 4.2.3). Pour les trois adsorbants, les capacités de rétention à l'équilibre croissent avec l'augmentation de la concentration initiale et le temps de contact. Les ordres de grandeurs sont pour la latérite de 0,14 ; 0,28 et 0,62 mg/g de phosphate total, pour le grès de 0,05 ; 0,014 et 0,27 mg/g de phosphate total, pour le schiste de 0,023 ; 0,046 et 0,072 mg/g pour des concentrations initiales de 2,5 ; 5 et 10 mg/L respectivement.



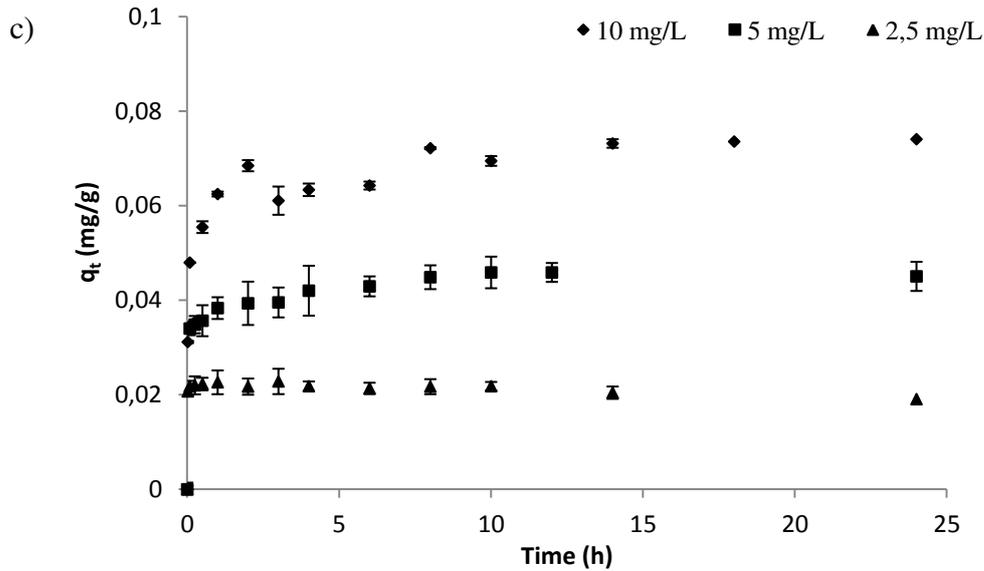


Figure 3.28 : Effet du temps de contact sur l'adsorption des phosphates à différentes concentrations initiales (2,5 ; 5 et 10 mg/L) par la latérite (a), le grès (b) et le schiste (c). Volume de solution = 100 mL; Vitesse d'agitation = 180 tr/min; pH = 6-7; Température = 303.15 K.

3.2.2.5. Effet de la température sur l'adsorption des phosphates

3.2.2.5.1. Isothermes d'adsorption

La **figure 3.29** présente les isothermes d'adsorption. Les temps d'équilibre ont été choisis conformément aux résultats présentés dans le paragraphe 4.2.3. Il ressort une variation diphasique des courbes. On distingue une première phase comprise entre 0 et 80 mg/L, correspondant à une augmentation progressive de la capacité d'adsorption parallèlement à la concentration d'équilibre jusqu'à un maximum. On observe ensuite une seconde phase matérialisée par un plateau plus ou moins bien établi en fonction du support et de la température dans le réacteur correspondant à l'état d'équilibre. Aux faibles concentrations d'équilibre entre 0 et 5 mg/L (voir encadré figure 4.5), aucune tendance liée à l'influence de la température sur la capacité de rétention ne semble se dessiner. Au delà de 5 mg/L, trois comportements différents émergent en fonction du support. Sur la latérite, la capacité de rétention des phosphates diminue avec l'augmentation de la température. Pour une concentration de départ de 100 mg/L, q_e décline de 2,27 à 1,8 puis à 1,4 mg P/g pour des températures de 20, 30 et 40°C respectivement. Sur le grès aucune influence ne semble apparaître. En revanche, sur le schiste, c'est plutôt une augmentation de la capacité de rétention qui est observée avec la hausse de la température. Pour une concentration initiale de 40mg/L, les valeurs de q_e passent graduellement de 0,1 à 0,17 puis à 0,20 mg/g de phosphate total pour des températures de 20, 30 et 40°C respectivement.

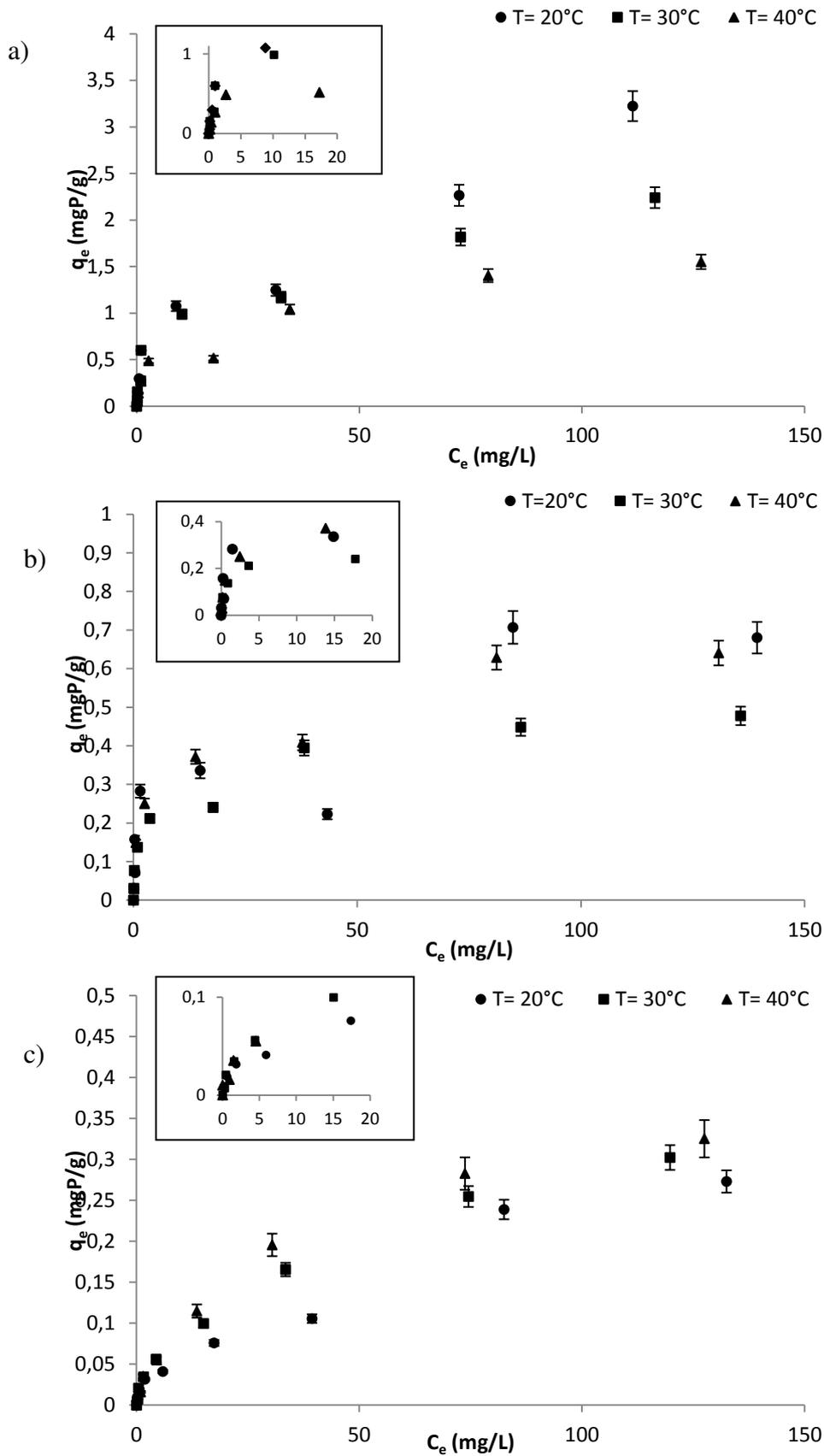


Figure 3.29 : Isothermes d'adsorption des phosphates à différentes températures sur la latérite (a), le grès (b) et le schiste (c).

3.2.2.5.2. Etude thermodynamique de l'adsorption des phosphates en solution aqueuses

L'analyse de l'influence de la température sur l'adsorption des phosphates par les supports (latérite, grès et schiste) à différentes concentrations a été complétée par une approche thermodynamique des données afin de déterminer le processus de rétention avant et après l'équilibre. Ainsi, les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) ont été calculés. L'équation de Van't Hoff servant aux calculs et la démarche expérimentale ont été présentées au chapitre 2. Des concentrations initiales en phosphate total de 2,5 et 150 mg/L ont été utilisées dans les conditions optimales de temps d'agitation et de dosage de l'adsorbant, comme défini précédemment (paragraphe 3.2.2.1-4). Le pH des solutions est maintenu entre 6 et 7 à 20, 30 et 40 °C. Lors de l'étude des isothermes, seule la rétention des phosphates par la latérite et le schiste semblait être influencée par la température. Cette partie ne concernera donc que ces deux supports.

3.2.2.5.3. Variation de la capacité de rétention avec la température avant et après l'atteinte de l'équilibre

Les **figures 3.30 et 3.31** présentent l'effet de la température respectivement avant l'équilibre (Concentration initiale = 2,5 mg/L de phosphate total) et après l'équilibre des isothermes (Concentration initiale = 150 mg/L de phosphate total). Il ressort que les variations des capacités de rétention sont plus faibles à basse concentration (avant l'atteinte de l'équilibre) par rapport à celles obtenues à plus forte concentration (après l'équilibre) quand la température croît.

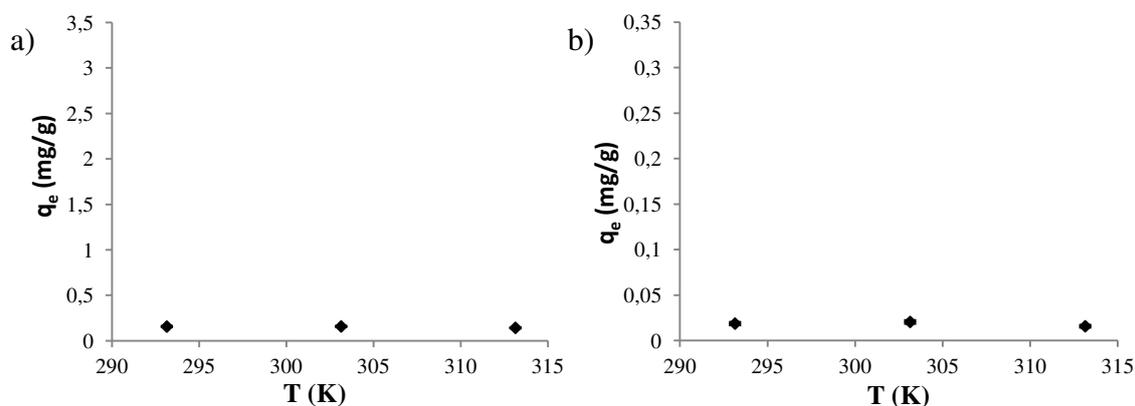


Figure 3.30 : Effet de la température sur la capacité de rétention avant l'équilibre (concentration initiale = 2,5 mg/L.) de la latérite (a) et du schiste (b).

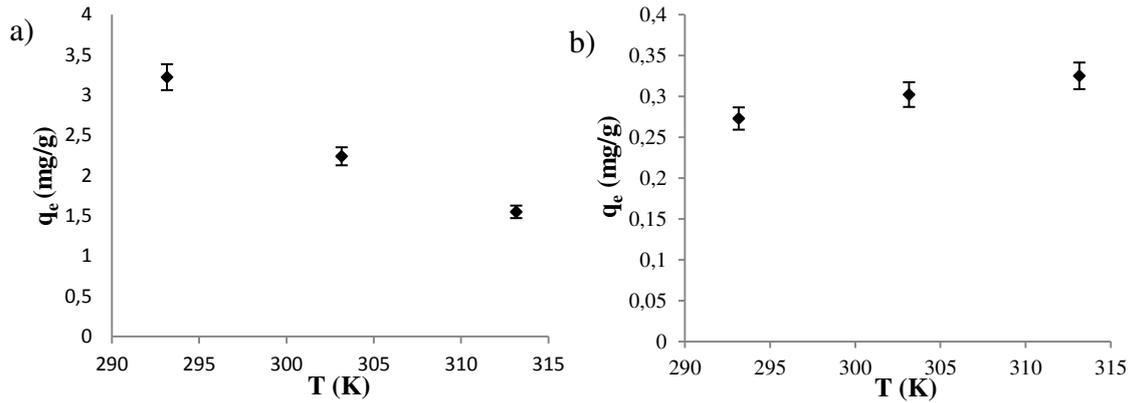
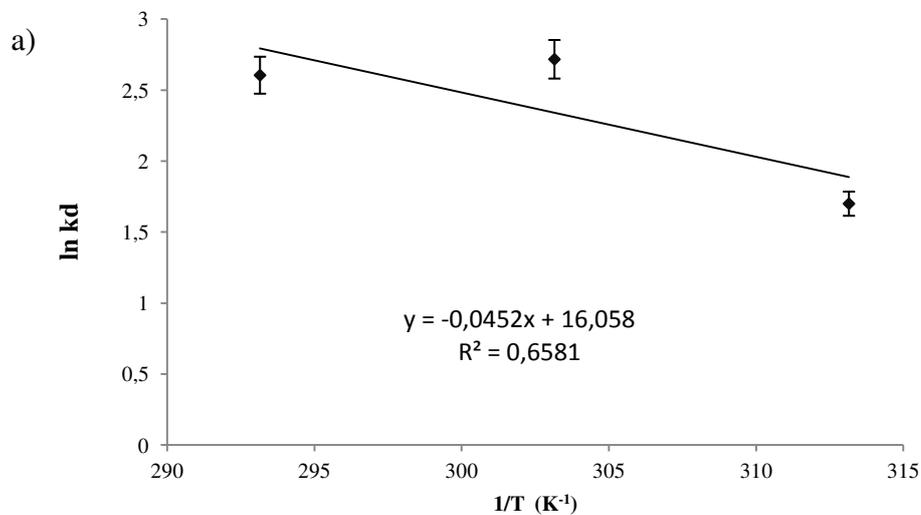


Figure 3.31 : Effet de la température sur la capacité de rétention à l'équilibre (concentration initiale de 150 mg/L) de la latérite (a) et du schiste (b).

3.2.2.6. Paramètres thermodynamiques

Le tracé du $\ln K_d$ en fonction $1/T$ présenté par la **figure 3.32** donne une droite de pente $\Delta H_0/R$ et une ordonnée à l'origine $\Delta S_0/R$. Les valeurs obtenues sont présentées dans le **tableau 3.18**. En ce qui concerne la latérite, les valeurs de l'enthalpie libre standard (ΔG) sont positives à après l'équilibre. Elles sont de 2,06 ; 3,25 et 4,45 KJ/mole à 20 ; 30 et 40°C respectivement. En revanche ΔG est négative à faible concentration (avant l'équilibre), avec -39,28 , -40,6 et 41,96 KJ/mol classé dans le même ordre de température que précédemment. L'enthalpie et l'entropie standard (ΔH et ΔS) sont respectivement de $0,38 \cdot 10^{-3}$ et de 0,134 kJ/mol aux faibles concentrations et de -32,82 et -0,119 kJ/mol aux fortes concentrations.

Pour le schiste, les valeurs respectives de ΔH et ΔS sont négatives avant l'équilibre (-20,63 et -0,06 KJ/mol) et positives après l'équilibre (8,22 et 0,015 KJ/mol). Il en est de même pour les valeurs de l'enthalpie libre standard ΔG .



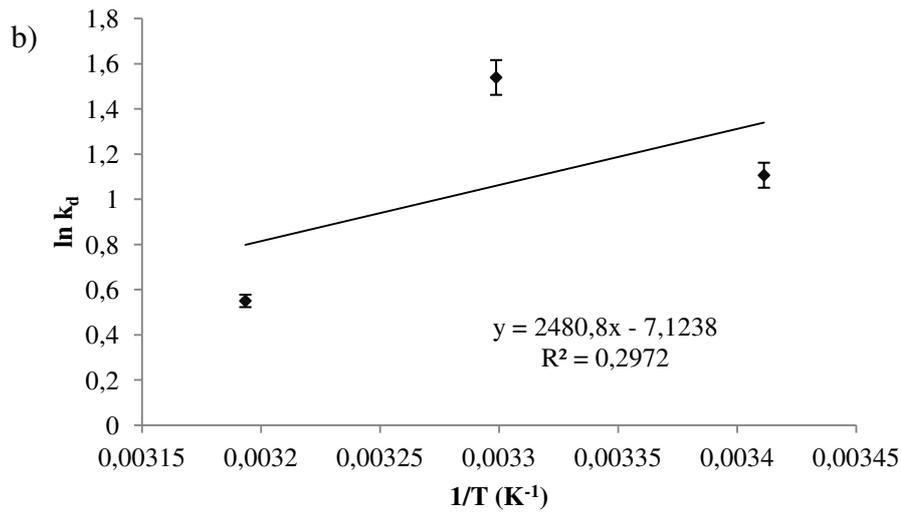


Figure 3.32.a : Variation de la constante d'adsorption sur la latérite (a) et le schiste (b) en fonction de la température avant l'équilibre.

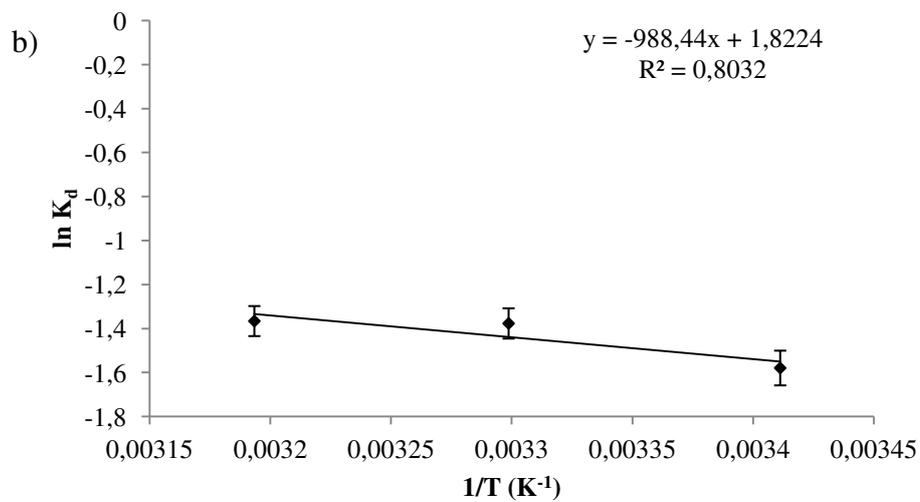
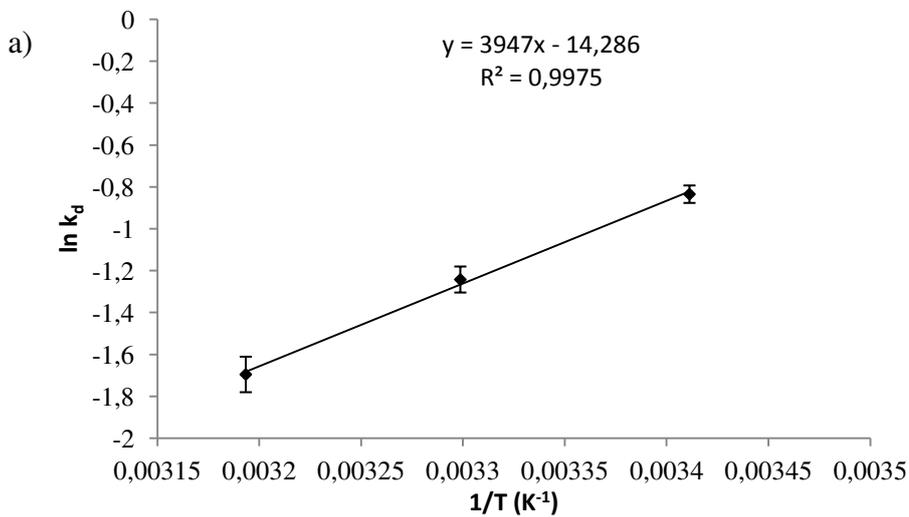


Figure 3.32.b : Variation de la constante d'adsorption sur la latérite (a) et le schiste (b) en fonction de la température à l'équilibre.

Tableau 3.18 : Données thermodynamiques pour l'adsorption des phosphates sur la latérite et le grès.

Supports	Concentrations Initiales (mg/L)	k_d	Températures (°C)	Paramètres thermodynamiques (kJ/mol)			
				ΔG	ΔH	ΔS	R^2
Latérite							
<i>Avant l'équilibre</i>	2,5	13,53	20	-39,28	$0,38 \cdot 10^{-3}$	0,134	0,66
		15,14	30	-40,6			
		5,48	40	-41,96			
<i>A l'équilibre</i>	150	0,43	20	2,06	-32,82	-0,119	0,99
		0,289	30	3,25			
		0,184	40	4,45			
Schiste							
<i>Avant l'équilibre</i>	2,5	3,02	20	-3,04	-20,63	-0,06	0,30
		4,66	30	-2,44			
		1,73	40	-1,84			
<i>A l'équilibre</i>	150	0,21	20	3,82	8,22	0,015	0,80
		0,25	30	3,67			
		0,26	40	3,52			

3.2.3. Discussion

La recherche du meilleur rapport masse d'adsorbant/taux de rétention a mis en évidence deux phases dans la rétention des phosphates sur la latérite, le grès et le schiste. Une première phase où le rendement augmente au fur et à mesure que la masse de support croît. Et une seconde étape où la variation du rendement reste presque nulle malgré l'apport croissant en adsorbant. Des tendances similaires ont été reportées dans la littérature pour l'interaction des phosphates avec divers matériaux (**Babatunde et al., 2009 ; Yoon et al., 2014**). Le comportement des matériaux à la première phase résulte vraisemblablement du fait que la surface de contact offerte est d'autant plus importante que la masse utilisée est grande, ce qui favoriserait l'adsorption d'importantes quantités de phosphate. Au-delà des maxima observés correspondant au début de la seconde phase, l'ajout d'adsorbant conduit à un dépôt dans les réacteurs qui se traduit par une agglutination des particules des adsorbants. Cette agrégation des particules provoque un recouvrement des surfaces rendant moins disponibles les sites d'adsorption. En plus du dépôt observé, des flocons se forment en suspension dans le réacteur concernant le broyat de schiste, ce qui conduirait à une saturation du milieu qui expliquerait la baisse de rétention observée après un dosage de 96 mg/L pour ce matériau.

L'allure des profils du pH de la latérite et du grès ressemblent à celle observée lors de l'adsorption des phosphates sur des boues rouges issues du processus Bayer (**Li et al., 2006**).

La première phase d'augmentation du taux de rétention avec le pH [2 ; 4] peut être attribuée à la mise en solution progressive des formes anioniques ($\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ et HPO_4^-) par dissociation de l'acide phosphorique (H_3PO_4). En effet, seules ces formes sont adsorbables par les matériaux. Or, lorsque le pH est faible, la proportion de ces formes est très faible en solution, de ce fait même si la charge de surface des matériaux est positive (voir chapitre 3, paragraphe 3.2.4), donc favorable à leur rétention, le taux de rétention reste limité par la disponibilité des formes anioniques. La seconde étape correspondant à la réduction du taux d'adsorption peut être due à deux phénomènes. Dans le domaine de pH allant de 4 à 7 se situe le PIE des deux matériaux ($\text{PIE}_{\text{latérite}} \approx 6,8$; $\text{PIE}_{\text{grès}} \approx 4,3-5,4$). Or la charge de surface est globalement négative pour des valeurs de pH supérieures au PIE. Il apparaît donc plus de charges négatives que de charges positives à la surface des matériaux. De ce fait il existe moins de charges favorables à la rétention des phosphates. De plus au delà de pH 7, la prédominance des ions hydroxydes engendre une compétition avec les phosphates, pour les sites positifs encore disponibles sur les particules de latérite et de grès. Ces deux phénomènes auraient donc contribué à la réduction du taux d'abatement des phosphates sur la latérite et le grès.

En ce qui concerne le schiste, l'augmentation de la concentration (correspondant à un taux de rétention négatif) entre pH 2 et 2,4 pourrait s'expliquer par la dissolution des apatites, éventuellement des monazites, contenues dans cette roche (Voir chapitre 3) libérant les phosphates en solution. En effet, les apatites commencent à se dissoudre à des pH inférieurs à 5 (Valsami *et al.*, 1998 ; Guidry, 2002 ; Dorozhkin, 2012). L'augmentation du taux de rétention au pH compris entre 2,4 et 4 peut être due d'une part, au fait que la dissolution des apatites s'estompe avec la baisse de l'acidité du milieu et d'autre part que le phénomène de rétention des phosphates par les autres minéraux présents dans le schiste soit devenu plus important. Le plateau observé entre pH 4 et pH 10 peut être attribué à la très grande différence entre les PIE des différents minéraux constituant le matériau. En effet, le schiste est une mixture de plusieurs minéraux ayant chacun un PIE propre. Il s'agit de la kaolinite, l'Albite, la chlorite, la gibbsite, le microcline et le quartz, leur PIE couvre la plage de 2,8 (quartz et Kaolinite) à 10 (gibbsite). Ceci dénote que sur cette plage de pH, ces minéraux présentent des charges de surfaces différentes. Si au cours de l'augmentation du pH, des charges négatives apparaissent sur la surface de certains minéraux ayant dépassé leur PIE, pour d'autres, le nombre de charges positives continue d'augmenter, ce qui crée une sorte d'équilibre dans la disparition des charges négatives et l'apparition des charges positives, de sorte que le nombre de sites d'adsorption reste pratiquement constant et par conséquent le taux d'abatement aussi. Ceci traduirait le plateau observé. Au delà de pH 10, les charges négatives dominent car le

PIE le plus élevé (celui de la gibbsite) vient d'être franchi. D'où l'importante baisse du taux de rétention entre pH 10 et 11. En tenant compte de l'ensemble de ces résultats, il ressort que la rétention des phosphates dépend fortement du pH de la solution de départ. Des observations similaires ont été faites par **Li et al. (2006)**. Le pH influence non seulement la spéciation des phosphates en solution mais aussi, la nature des charges de surface des minéraux constitutifs des trois matériaux étudiés. Cette forte influence du pH sur la rétention des phosphates par les trois supports suggère des interactions de type électrostatique (attraction/répulsion), chimique et/ou échange de ligand.

L'adsorption des phosphates sur les broyats de latérite, grès et schiste montre une cinétique en trois étapes qui aboutit à un équilibre en 6, 4 et 10 h pour la latérite, le grès et le schiste, respectivement. Ces temps d'équilibre sont supérieurs à ceux obtenus par **Chmielewka et al. (2013)** concernant la cinétique de rétention des phosphates sur des matériaux d'origine naturelle ($t_{\text{équilibre}}$ inférieur à 60 min) tels que la montmorillonite, la zéolite, l'alginate. En revanche, ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles mentionnées par **Akhurst et al. (2006)** lors de l'adsorption des phosphates sur des supports à base de bauxite ($4 \text{ h} < t_{\text{équilibre}} < 12 \text{ h}$). Par ailleurs, les deux premières phases montrent une cinétique d'adsorption rapide, ce qui témoigne de la grande réactivité des trois matériaux. Ces deux phases seraient selon toutes vraisemblances tributaires des sites facilement accessibles tels que les surfaces externes des particules et les macro-pores, ou correspondraient à la fixation des ions phosphates sur les sites les plus réactifs (adsorption instantanée). Quant à la dernière phase, plus lente, elle serait caractéristique d'une rétention des phosphates après diffusion des ions dans les méso- et micropores (adsorption graduelle).

La comparaison des capacités de rétention (q) selon la variation des concentrations initiales en phosphate montre que le processus de rétention des phosphates sur les différents supports est influencé par ce paramètre. Ceci pourrait être lié à l'augmentation du gradient de concentration tel que suggéré pour les interactions du fluorure avec le latérite par **Sarkar et al., (2006)**. En effet l'augmentation des ions phosphate en solution donne plus de chance de collision entre ceux-ci et les sites actifs.

La plupart des isothermes obtenues ici sont de type L. Ce type d'isotherme suggère que l'adsorption se fait par occupation progressive des sites disponibles jusqu'à saturation. Il ne se produit donc plus de rétention une fois que ces sites sont occupés (établissement de la monocouche). Cette observation est en accord avec les travaux de **Barrow (1990)** selon lesquels quand un anion orthophosphate s'adsorbe spécifiquement sur une surface, la charge électrique de la surface augmente et la réaction avec une molécule d'anion orthophosphate

supplémentaire devient moins aisée. Il y a donc baisse de l'affinité d'une surface pour l'anion orthophosphate avec son adsorption. Par ailleurs les isothermes des trois matériaux aux différentes températures montrent qu'aux faibles concentrations comprises entre 0 et 5 mg/L, la température n'influence pas la capacité de rétention. Cela résulterait probablement du fait que les gradients de concentrations sont faibles. De plus, la très grande disponibilité des sites d'adsorption ne nécessiterait pas de fortes variations d'énergie pour la rétention des phosphates. Au delà de 5 mg/L, trois comportements différents se présentent en fonction du support. Dans un premier temps, la capacité de rétention des phosphates diminue avec l'augmentation de la température. Ce phénomène est en accord avec la loi d'Arrhenius selon **Belaid et Kacha (2010)**, et laisse supposer que la réaction de surface est exothermique et donc que chaque augmentation de la température défavorise son déroulement. La physisorption est dans ce cas le mécanisme dominant. Selon **Saha et al. (2010)** cette baisse de la capacité d'adsorption résulterait de ce que l'augmentation de la température favoriserait la diminution de l'épaisseur de la couche limite en raison de la tendance des ions phosphate adsorbés à revenir en solution. Il est raisonnable aussi de penser qu'une augmentation de la température induit un déplacement des domaines de prédominance des espèces impliquées dans la rétention des phosphates (Fe^{3+} , FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^\circ$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ vers les pH. On a par ailleurs, une apparition des espèces neutres (FeOH_2° , FeOH_3°) due à la diminution de la constante diélectrique de l'eau avec l'élévation de la température (**Chivot, 2004**). Sur le grès aucune influence ne semble apparaître, laissant ainsi croire que la température n'a pas d'effet sur l'adsorption des phosphates par ce support ou du moins une variation de 20°C semble trop faible pour révéler une différence significative. En revanche, sur le schiste, la capacité de rétention croît avec la température. La rétention des phosphates sur le schiste pourrait donc être de nature endothermique. Ceci indique que, probablement, la chimisorption serait le mécanisme dominant dans l'adsorption des phosphates par le schiste de Lomo nord. Ce résultat est en accord avec ceux de **Zeng et al. (2004)**. **Mehmet et al., (2007)** expliquant ce phénomène par le fait que l'augmentation de la température s'accompagne d'une plus grande mobilité des ions en solution, celle-ci augmenterait par conséquent l'énergie cinétique des particules et la fréquence de collision entre les ions et la surface des matériaux, le taux de sorption s'en trouve ainsi augmenté. Par ailleurs, le phénomène inverse de ce qui a été observé sur la latérite pour le même adsorbat, laisse penser que les variations des taux de rétention des phosphates seraient plutôt liées aux caractéristiques cristallographiques des adsorbants.

L'évaluation des paramètres thermodynamiques indique des valeurs de l'enthalpie libre standard (ΔG), d'enthalpie et l'entropie standard (ΔH et ΔS) proche de celles obtenues par **Yoon et al. (2014)**. Les valeurs de l'enthalpie libre standard (ΔG) sont positives à forte concentration et négatives à faible concentration en ce qui concerne la latérite. Ceci indique que le processus d'élimination des phosphates par la latérite est probablement spontané loin de l'équilibre (**Fujiwara et al., 2007**). Les valeurs d'enthalpie et l'entropie standard (ΔH et ΔS) sont supérieures à zéro avant l'équilibre et inférieures après l'équilibre, ce qui montre que l'adsorption est de nature endothermique et que la fixation des phosphates se fait de façon aléatoire lorsque le gradient de concentration en solution est faible. En revanche, lorsque la concentration est élevée permettant d'approcher la capacité maximale d'adsorption du matériau, l'adsorption est dominée par un processus exothermique, le processus d'adsorption change et l'ordre de distribution des ions phosphates sur la latérite augmente par rapport à celui dans la solution (**Sawalha et al., 2007**).

Dans le cas du schiste, l'adsorption des ions est spontanée et exothermique et la valeur négative de la variation de l'entropie montre une interaction rapide entre les phosphates et le schiste avant l'équilibre. Après l'équilibre toutes les valeurs liées aux paramètres thermodynamiques sont positives indiquant d'une part la nature endothermique de l'adsorption et d'autre part l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide/liquide de la rétention des ions phosphates sur le schiste.

Par ailleurs, il est connu que la valeur de l'enthalpie d'adsorption est comprise entre 40 et 120 kJ/mol. Toutes les valeurs de ΔH obtenues lors de cette étude sont inférieures à la valeur limite de la chimisorption. Numériquement, il apparaît donc que les mécanismes de sorption entre les phosphates et les deux supports (latérite et schistes) sont dominés par un processus de nature physique. Des résultats semblables ont été notés lors de la fixation des phosphates sur des oxydes hydratés de Niobium (**Rodrigues et al., 2010**) et sur des nanoparticules d'oxyde de fer magnétique (**Yoon et al., 2014**).

Plusieurs travaux existent sur l'étude des mécanismes d'adsorption des phosphates à une concentration généralement proche de l'équilibre (**Mezenner et Bensmaili, 2009** ; **Yan et al., 2010** ; **Zhang et al., 2013** ; **Yoon et al., 2014**). Cependant, celles concernant une analyse thermodynamiques de l'adsorption avant l'équilibre sont rares. Cette étude aura donc permis de montrer que deux processus (endothermique et exothermique) différents peuvent gouverner le processus d'adsorption des phosphates pour un même matériau.

3.2.4. Conclusion partielle

Cette étude a montré que la latérite, le grès et le schiste ardoisier de Côte d'Ivoire sont des substrats efficaces pour la rétention des phosphates des eaux. Les doses optimales sont respectivement de 15, 30 et 96 g/L pour une concentration initiale en phosphate de 5 mg/L. L'analyse du rendement de rétention avec la variation du pH montre une relation évidente entre ces deux entités. Ceci a permis d'en déduire un pH optimal de rétention situé autour de 4,5 pour la latérite, de 4 pour le grès et sur une plage comprise entre 4 et 10 pour le schiste. Elle laisse supposer la possibilité que des interactions de type électrostatique (attraction / répulsion), chimique et/ou échange de ligand se produisent lors de la rétention des phosphates sur ces trois matériaux.

Par ailleurs, l'étude des cinétiques indique que le temps optimal nécessaire pour atteindre l'équilibre serait de 4, 6 et 10 heures d'agitation respectivement pour le grès, la latérite et le schiste ardoisier. Elle a également permis de montrer, dans le cas de ces matériaux, que la capacité de rétention augmentait avec la concentration initiale. Le processus d'adsorption des phosphates par la latérite, le grès et le schiste est fortement tributaire de la concentration initiale en phosphates et donc de l'état d'équilibre du système (adsorbat- adsorbant).

Cette étude a également montré qu'une variation de la température de plus de 10°C influence l'adsorption des phosphates sur la latérite et le schiste, cet effet est pratiquement indécélable pour le grès. Nous avons montré aussi que le processus de rétention n'était pas identique tout au long de l'adsorption sur la latérite et le schiste, il pouvait passer d'un processus endothermique à exothermique et vice versa selon le gradient de température. Par ailleurs, les données numériques concernant les chaleurs de rétention indiquent que la physisorption semble être le processus dominant lors de l'abattement des phosphates par la latérite et le schiste.

3.3. MODELISATION DE LA CINÉTIQUE ET DES ÉQUILIBRES D'ADSORPTION DES PHOSPHATES PAR LA LATÉRITE ET LE GRÈS.

3.3.1. Introduction

L'utilisation des modèles permet dans un premier temps de décrire les relations Quantité-Intensité entre les supports et les adsorbats et d'autre part de faciliter le dimensionnement des systèmes pouvant être mis en place dans le cas d'une application à l'échelle du terrain. Bien entendu, l'approche des mécanismes par modélisation reste une approche simplifiée car il apparaît peut-être probable de pouvoir les étudier dans des conditions réelles qui intégreraient la complexité des adsorbants (physique et chimique), les variations dans le temps et l'espace des adsorbats et leur complexité chimique. La description des isothermes et des cinétiques permet en outre de disposer d'un nombre limité de paramètres permettant de décrire les caractéristiques d'adsorption d'un support, sans qu'il soit nécessaire de se référer à une courbe (**Barrow, 1978**). L'objectif de cette étape du travail est donc de déterminer ces paramètres caractéristiques de l'adsorption des phosphates sur les trois supports (latérite, grès et schiste). Il s'agira donc de préciser l'étape (ou les étapes) déterminante(s) de la sorption, les facteurs affectant les vitesses des réactions, de préciser les constantes des vitesses apparentes et enfin de définir la nature des phénomènes d'adsorption.

3.3.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption des phosphates

Les données cinétiques, révèlent une forte incidence de la concentration initiale sur les valeurs des paramètres d'équilibre (Vitesse apparente et temps d'équilibre). Pour comprendre ce qu'implique cette variation de la concentration initiale sur l'équilibre et les indices cinétiques, les modèles relatifs aux équilibres et à la cinétique seront testés aux différentes gammes de concentrations initiales suivantes 2,5 ; 5 et 10 mg/L de phosphore total. Toutes les équations relatives aux différents formalismes ont été présentées au chapitre 2. **Autres conditions opératoires** : Masse d'adsorbant correspondant aux doses optimales = 1,5 ; 3 et 10 g respectivement pour la latérite, le grès et le schiste ardoisier ; Volume de solution = 100 ml ; Vitesse d'agitation = 180 tr/mn ; pH = 6 -7 ; Température = 303.15 K.

3.3.2.1. Processus de réaction de surface

3.3.2.1.1. Modèles pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren

La **figure 3.33** montre l'application du modèle de cinétique de pseudo-premier ordre à l'adsorption des phosphates sur les trois supports étudiés. Les quantités adsorbées q_e , les

constantes de pseudo-premier ordre k_1 et les coefficients de régression R pour les trois concentrations utilisées sont données au **tableau 3.19**. A l'application du modèle de Lagergen, les points théoriques obtenus ne semblent pas suivre une droite. Les valeurs de R comprises entre 0,86 et 0,008 sont relativement faibles. De plus les valeurs théoriques des capacités de rétention des phosphates à l'équilibre sont faibles par rapport aux valeurs expérimentales. Il ressort donc que le transfert des phosphates ne peut pas être décrit par une loi du premier ordre. Autrement dit, la vitesse de la réaction ne dépend pas uniquement de la concentration de phosphate en solution.

Tableau 3.19 : Paramètres cinétiques relatifs au pseudo-premier ordre.

	C_0 (mg/L)	$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g de P)	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g de P)	$k_1(\text{h}^{-1})$	R
Latérite	2.5	0.150	0.003	0.020	0.80
	5	0.283	0.100	0.669	0.86
	10	0.583	0.202	0.604	0.71
Grès	2.5	0.069	0.0071	0.553	0.45
	5	0.139	0.037	1.669	0.92
	10	0.267	0.1618	0.132	0.90
Schiste	2.5	0,022	$8,3 \times 10^{-4}$	3×10^{-3}	$8,3 \times 10^{-3}$
	5	0,046	0,013	0,245	0,98
	10	0,069	0,024	0,221	0,80

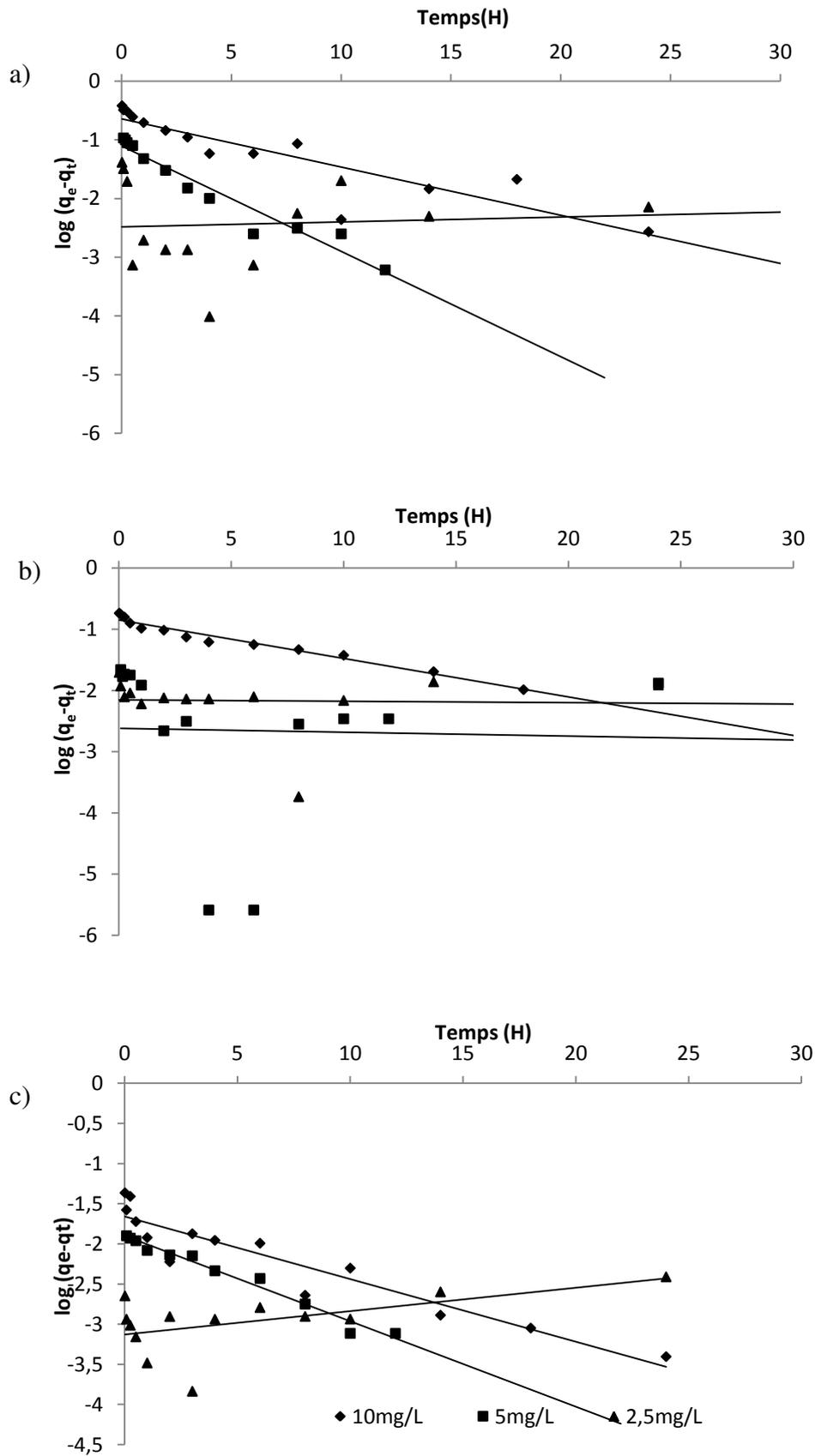
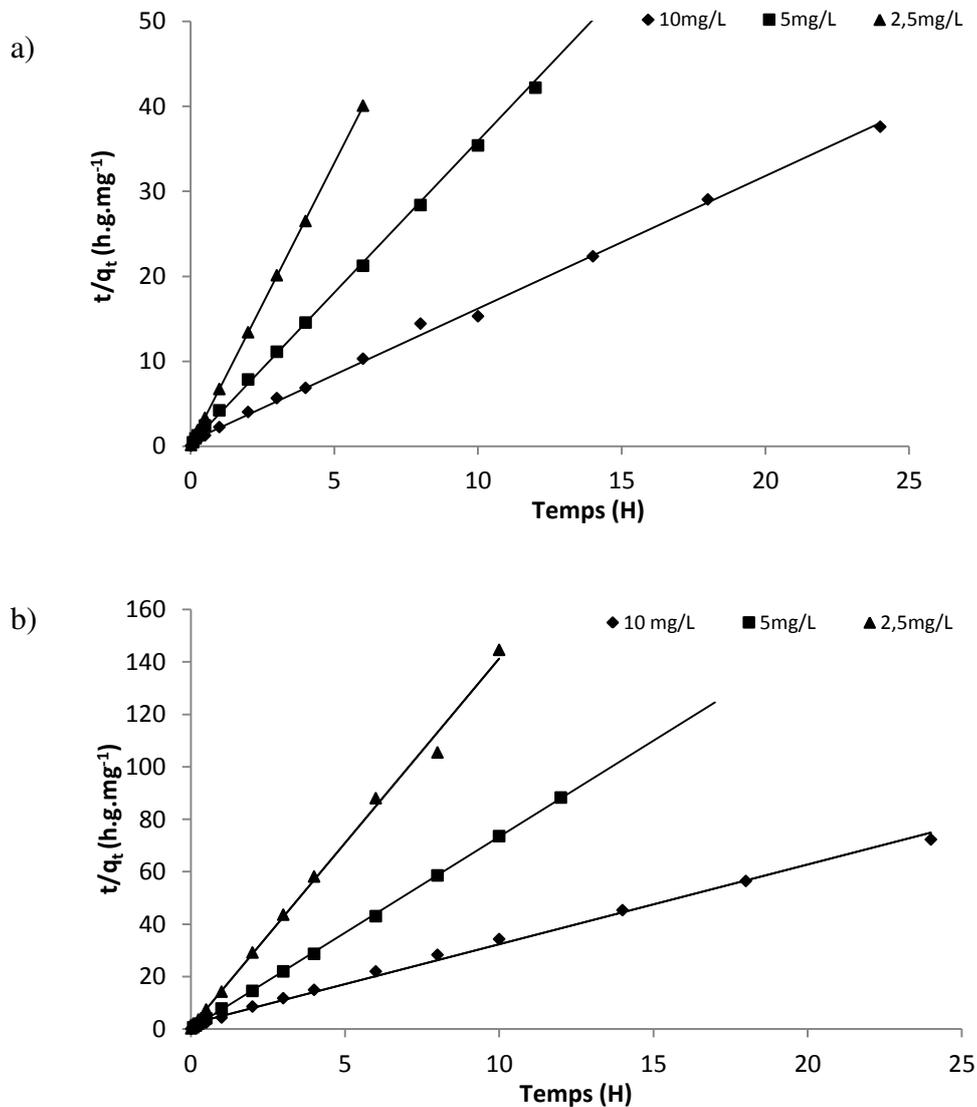


Figure 3.33 : Linéarisation selon le pseudo-premier ordre pour l'adsorption des phosphates sur la latérite (a), le grès (b) et le schiste (c).

3.3.2.1.2. Modèle pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre a été testé sur les données expérimentales issues de l'adsorption des phosphates sur la latérite, le grès et le schiste. Les résultats sont présentés en **figure 3.34** et les différents indices inhérents au modèle sont présentés dans le **tableau 3.20**. L'analyse des résultats montre dans l'ensemble une bonne similitude entre les valeurs de q_e expérimentales et celles de q_e calculées à partir des données du modèle. Par ailleurs, les valeurs des coefficients de corrélation sont très proche de 1, montrant ainsi la conformité des données théoriques avec celles obtenues lors des tests en batch. Le tracé des courbes d'adsorption (**Figure 3.35**) à partir des paramètres obtenus à l'aide du modèle montre bien la conformité entre la simulation et l'expérimentation. Le modèle pseudo-second ordre est donc adapté pour décrire l'adsorption des phosphates sur nos trois supports.



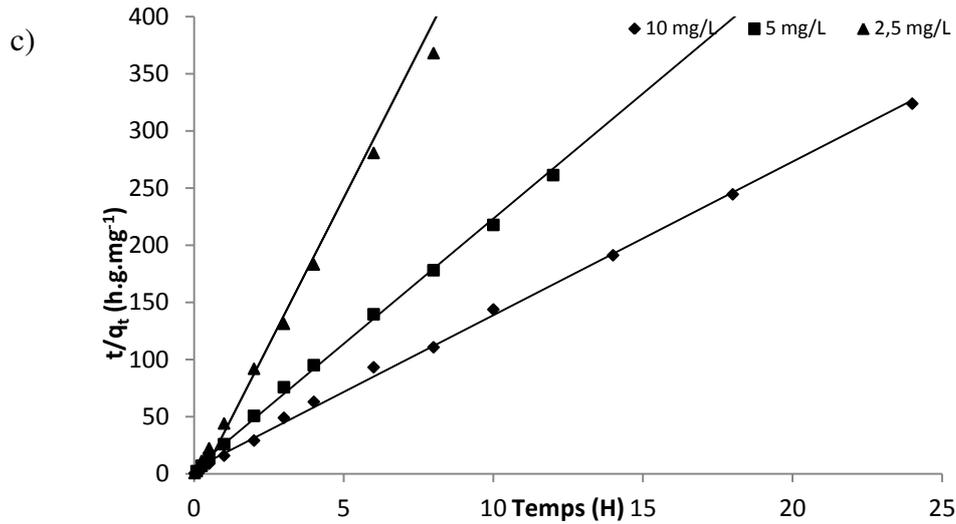


Figure 3.34 : Linéarisation selon un pseudo-second ordre pour l’adsorption des phosphates sur la latérite (a), le grès (b) et le schiste (c).

Tableau 3.20 : Paramètres cinétiques relatifs au pseudo-second ordre

	C_o (mg/L)	$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g de P)	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g de P)	k_2	h ($\text{mg g}^{-1}\text{h}^{-1}$)	R
Latérite	2.5	0.150	0.150	414.03	0,106	1.00
	5	0.282	0.280	46.83	0,2717	1.00
	10	0.583	0.641	4.013	0,606	1.00
Grès	2.5	0.069	0.071	375.61	1,9346	0.998
	5	0.139	0.137	604.75	0,0886	1.000
	10	0.267	0.329	4.78	0,5275	0.998
Schiste	2.5	0,022	0,023	5290,66	4,567	0,999
	5	0,046	0,046	114,39	4,1919	0,999
	10	0,069	0,074	39,47	0,3707	0,999

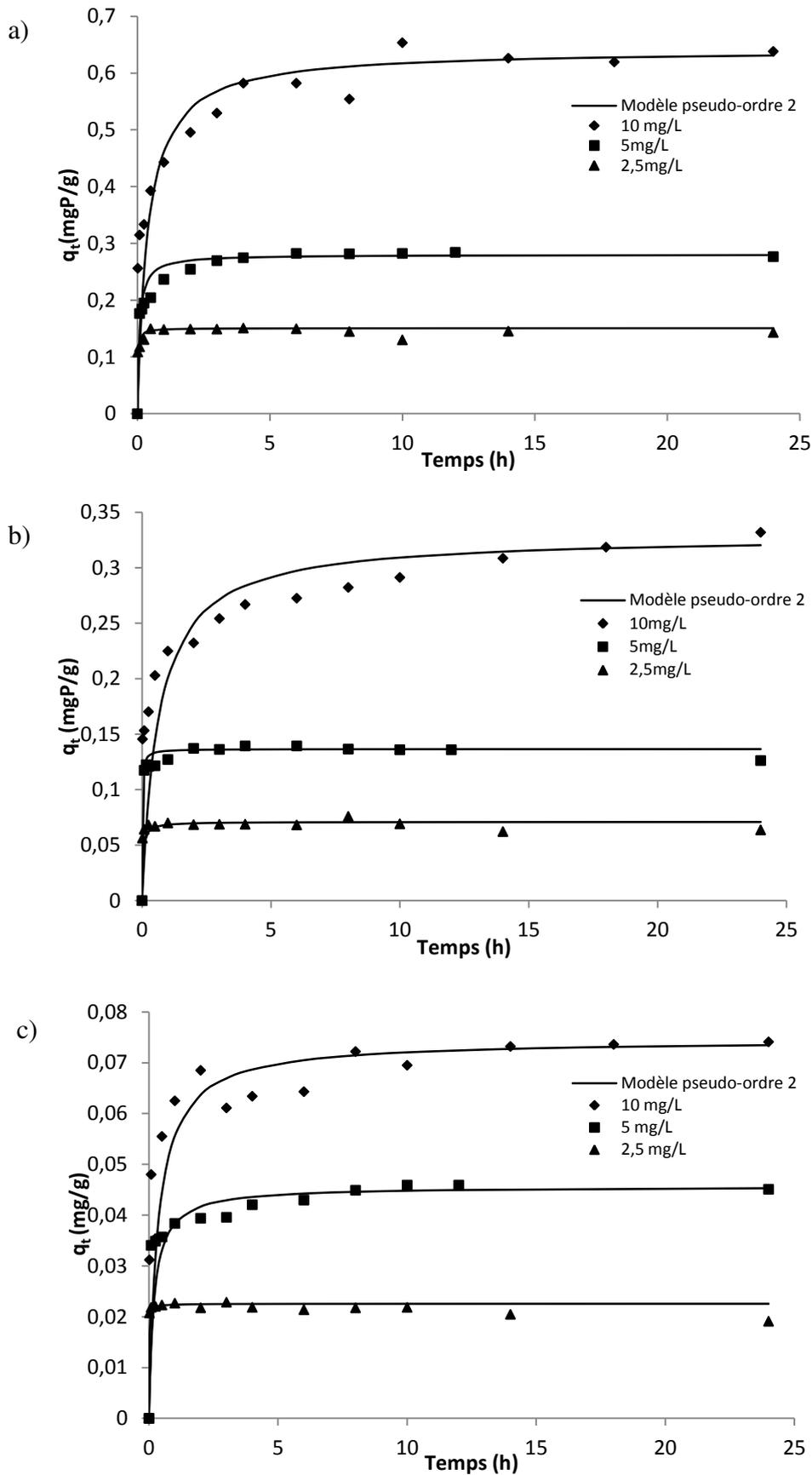


Figure 3.35 : Conformité entre les données théoriques issues des paramètres cinétiques du modèle pseudo-second ordre et les données expérimentales, Latérite (a), grès (b), schiste (c).

3.3.2.1.3. Modèle d'Elovich

La **figure 3.36** présente les résultats de l'application de la linéarisation du modèle d'Elovich à partir des données expérimentales. Les différents paramètres liés à ce modèle sont résumés dans le **tableau 3.21**. A vu des différents coefficients de régression, il vient que le modèle n'est pas applicable sur toutes les gammes de concentrations initiales. Les valeurs de R obtenues pour la latérite et le schiste varient de 0,26 à 0,63 pour une concentration initiale en phosphate de 2,5 mg/L et de 0,83 à 0,98 pour des concentrations de 5 et 10 mg/L. En revanche, pour le grès, le coefficient de corrélation est élevé (0,99) pour une concentration de départ de 2,5mg/L et faible ($0,48 < R < 0,55$) pour des concentrations de 5 et 10 mg/L.

Tableau 3.21 : Paramètres cinétique du modèle d'Elovich pour l'adsorption des phosphates sur la latérite, le grès et le schiste.

C_0 (mg/L)	Latérite			grès			schiste		
	α (mg/g.h)	β (g/mg)	R	α (mg/g.h)	β (g/mg)	R	α (mg/g.h)	β (g/mg)	R
2.5	$3,07 \times 10^{12}$	250	0.53	$6,87 \times 10^{25}$	1000	0.99	ND	10^5	0,26
5	$1,69 \times 10^{22}$	44,64	0.96	$4,37 \times 10^{141}$	294,11	0.55	$12,7 \times 10^3$	0,0454	0,93
10	139,47	16,81	0.98	35,21	31,65	0.48	91,04	169,5	0,96

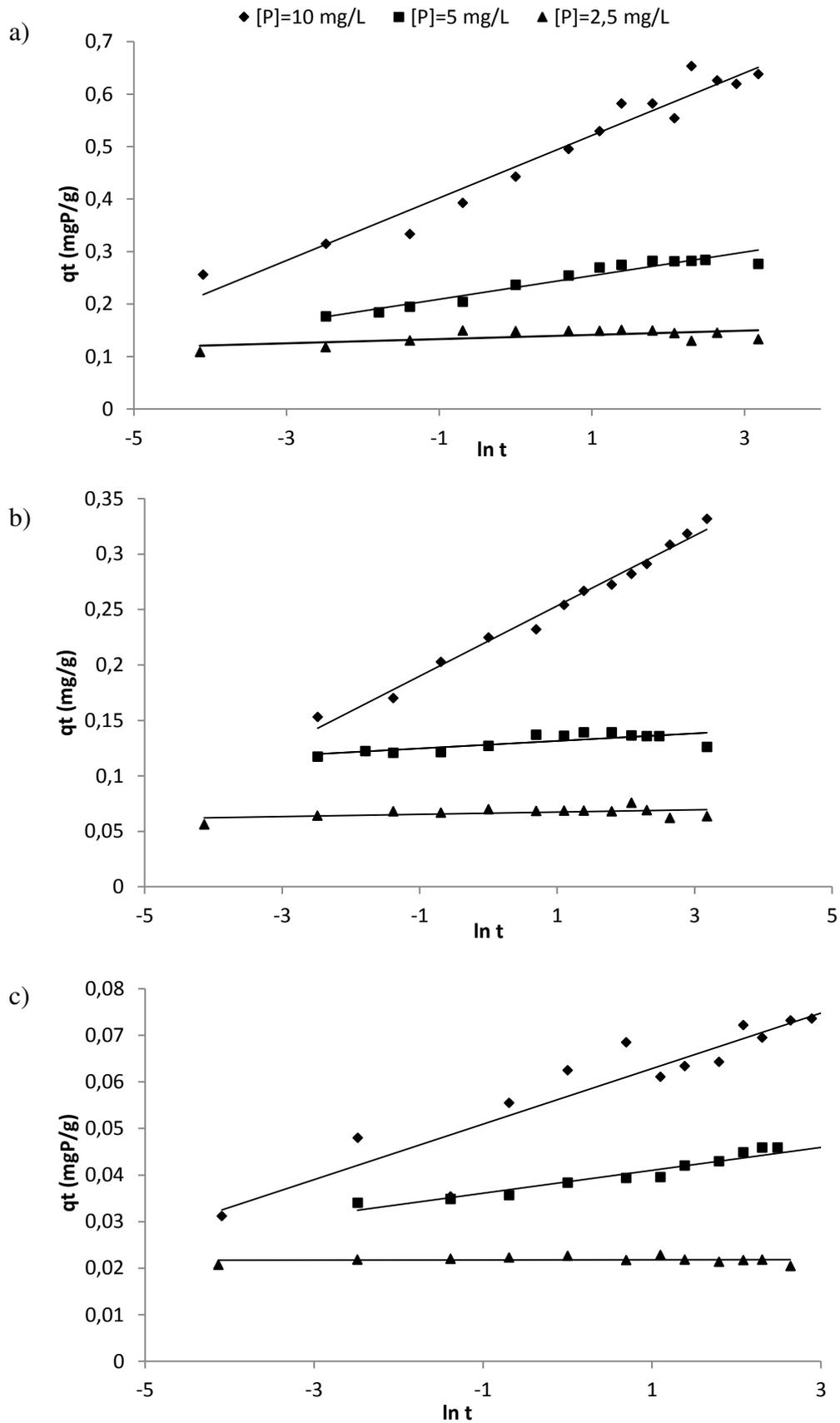
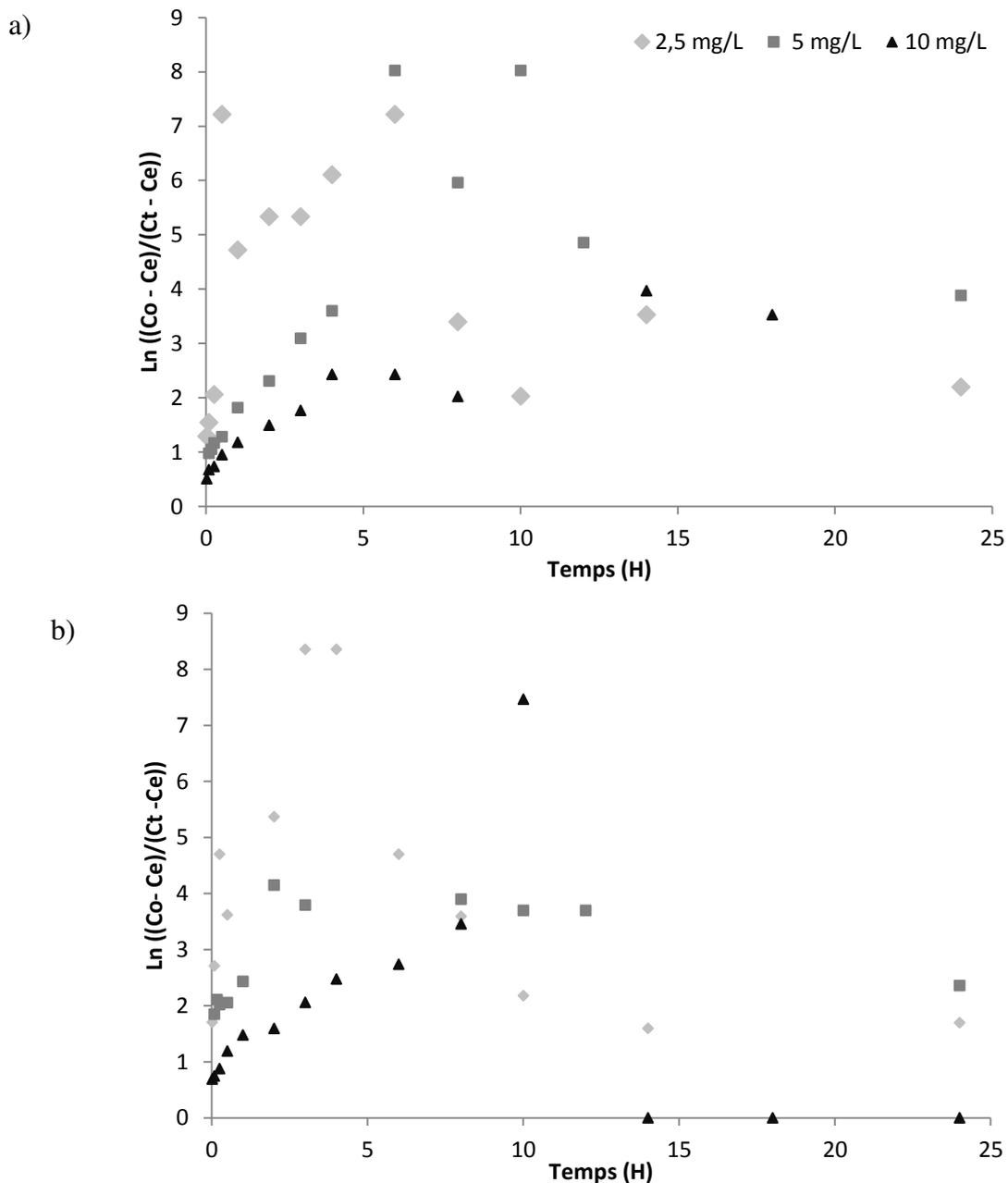


Figure 3.36 : Linéarisation selon le modèle d'Elovich pour l'adsorption des phosphates sur la latérite (a), le grès (b) et le schiste (c).

3.3.2.2. Processus de diffusion

3.3.2.2.1. Modèle de diffusion externe

La **figure 3.37** présente les tracés de ce modèle pour la gamme de concentrations en phosphate utilisée (2,5 ; 5 et 10 mg/L) sur les trois supports. Les graphes obtenus ne sont pas des droites, de plus ils ne passent pas par l'origine du repère et enfin les valeurs de R sont très faibles par rapport à 1 ($R \ll 1$). Il est donc clair que les points expérimentaux ne s'ajustent pas sur l'équation de ce modèle.



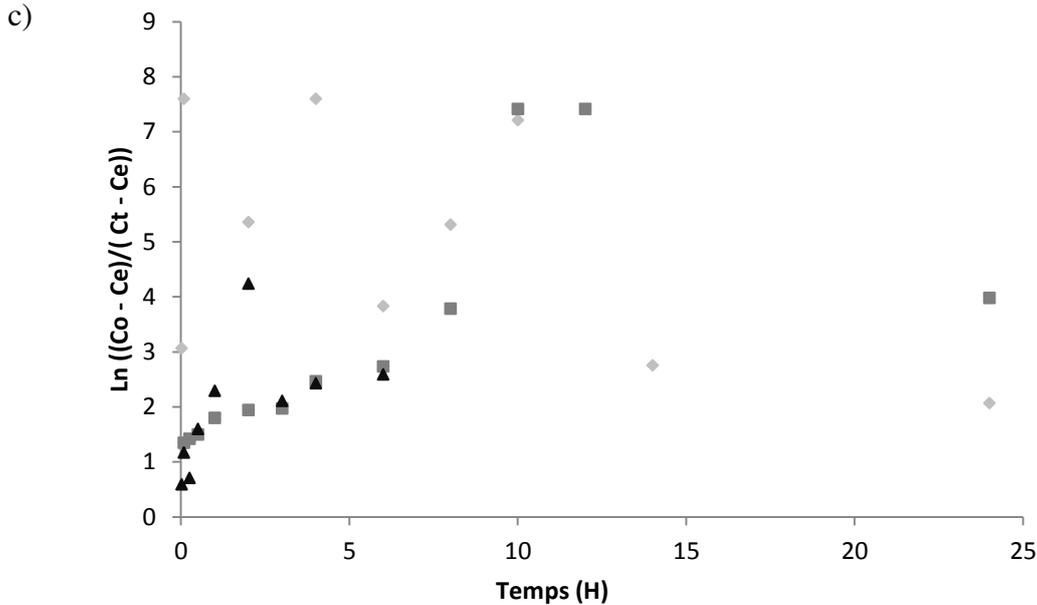


Figure 3.37: Linéarisation selon le modèle de diffusion externe pour l'adsorption des phosphates par la latérite (a), le grès (b) et par le schiste (c).

3.3.2.2.2. Modèle de diffusion intraparticulaire (Weber et Morris, 1963).

Selon la **figure 3.38**, l'ensemble des droites tracées issues de la fonction $q_t = f(t^{1/2})$ ne passent pas par l'origine. En plus, les valeurs de R, relativement faibles (**Tableau 3.22**), montrent que la diffusion des ions phosphates dans les pores de nos matériaux n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption. Les graphes obtenus font ressortir des multi linéarités suggérant plusieurs étapes dans le processus de sorption dont le nombre diffère selon le cas. Sur toutes les courbes des **figure 3.38.a et b**, deux étapes sont observées, tandis que, sur la **figure 3.38.c** les deux étapes sont observées uniquement pour la forte concentration (10 mg/L). Ces multi linéarités révélées par ce modèle indiquent au moins la présence de deux étapes intervenant dans le processus de rétention des phosphates. En revanche, une seule étape est identifiée pour les plus faibles concentrations (5 et 2,5mg/L) de la **figure 3.38.c**. Ce qui suggère une rétention à la surface des particules du schiste. Dans tous les cas la première étape, plus rapide, peut être considérée comme la fixation sur les sites réactifs à la surface des matériaux (adsorption instantanée) et la seconde étape la plus lente comme la diffusion des ions phosphates à l'intérieur des pores (adsorption graduelle). Pour étudier l'influence de la diffusion intraparticulaire sur la cinétique globale, il faut donc revoir les conditions expérimentales. En effet, l'expérimentation a été menée dans des conditions optimales donc favorables. Ceci signifie qu'un léger excès d'adsorbant a été utilisé, ne permettant pas de révéler la contribution de la diffusion intraparticulaire. La masse importante de matériau offre

un grand nombre de sites en surface des particules où l'adsorption des phosphates est trop rapide pour que la diffusion intraparticulaire se développe. On observe par ailleurs, une augmentation du coefficient de diffusion avec l'augmentation de la concentration initiale. Pour des concentrations initiales en phosphate allant de 2,5 à 10 mg/L, les valeurs des coefficients de diffusion (k_d) varient de 0,003 à 0,0077 mg/h^{1/2}g, de 0,0004 à 0,0381 mg/h^{1/2}g, de 2×10^{-5} à 0,0074 mg/h^{1/2}g respectivement pour la latérite, le grès et le schiste.

Tableau 3.22: Paramètres cinétique du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption des phosphates sur la latérite, le grès et le schiste.

Latérite				Grès			Schiste		
C_0 (mg/L)	k_d (mg/h ^{1/2} g)	C	R	k_d (mg/h ^{1/2} g)	C	R	k_d (mg/h ^{1/2} g)	C	R
2.5	0.003	0.13	0.28	0.0004	0.066	0.138	2×10^{-5}	0,0219	0,62
5	0.024	0.20	0.83	0.003	0.124	0.520	0,0074	0,0454	0,92
10	0.077	0.34	0.90	0.0381	0.167	0.958	0,0074	0,0454	0,82

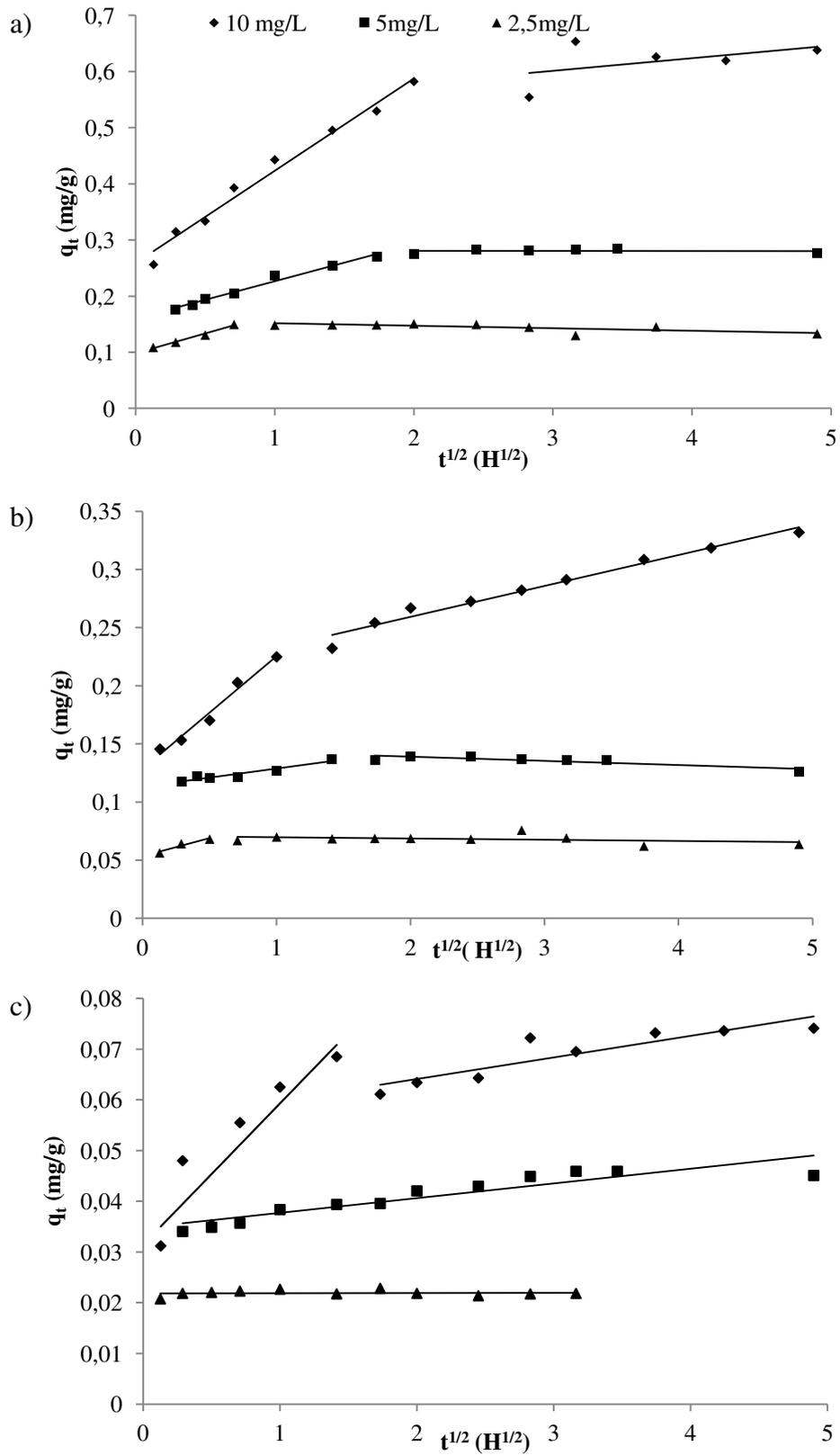


Figure 3.38 : Linéarisation selon le modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption des phosphates sur la latérite (a), le grès (b) et le schiste (c).

3.3.3. Modélisation des isothermes

Afin d'étudier plus finement les phénomènes d'adsorption des ions phosphates sur les trois matériaux, une modélisation des isothermes a été réalisée. Les données brutes recueillies sur trois gammes de températures (20, 30 et 40°C) ont été testées à l'aide de modèles mono-soluté à deux paramètres. Les autres modèles à plus de deux paramètres n'ont pas été étudiés ici car ils dérivent des modèles simples de Langmuir et de Freundlich (**Limousin *et al.*, 2007**), et ont été élaborés dans des cas spécifiques.

3.3.3.1. Constantes de dimensionnement

Les modèles de Langmuir et Freundlich sont les plus fréquemment utilisés et celui d'Elovich dans une moindre mesure, pour l'adsorption des polluants sur les matériaux poreux. Cependant ces formalismes reposent sur des hypothèses souvent irréalistes. Au vu de la complexité des matériaux, il faut noter que l'application de ces trois formalismes aux données expérimentales de cette étude est purement mathématique ne donnant lieu à aucune implication mécanistique. Ils permettront cependant d'associer une équation mathématique aux données expérimentales avec des constantes caractéristiques permettant d'une part, une extrapolation pour des gammes de concentrations et de températures non étudiés dans le cas d'un dimensionnement pour une étude à grande échelle et d'autre part de faire des études comparées.

3.3.3.1.1. Modèle de Freundlich

Les linéarisations des isothermes d'adsorption pour les différentes gammes de températures ont été obtenues à partir des données expérimentales. La **figure 3.39** présente un exemple relatif aux données d'adsorption des phosphates sur le schiste. Les autres figures sont présentées en annexes. Les pentes et ordonnées à l'origine de ces droites ont permis de calculer les paramètres de Freundlich (K_F et n) en plus des coefficients de corrélation qui sont résumés dans le **tableau 3.23**. Pour tous les adsorbants et les gammes de températures considérées, les coefficients de corrélation R sont compris entre 0,95 et 0,99. Ces valeurs sont relativement élevées. De ce fait les données expérimentales peuvent être parfaitement alignées sur le modèle de Freundlich. Les facteurs d'hétérogénéité ($1/nf$) sont tous inférieurs à 1. Ce qui signifie que le couple adsorbant-adsorbant est favorable à l'adsorption. Par ailleurs, le facteur d'hétérogénéité diminue de 0,48 à 0,44 lorsque la température passe de 20 à 40°C pour la latérite. En revanche, pour le grès et le schiste il passe de 0,38 à 0,31 et de 0,48 à 0,68 respectivement quand la température croît de 20 à 30°C. Ceci confirme que l'adsorption des

phosphates par la latérite est favorisée par une basse température contrairement au grès et au schiste. Cette affinité entre l'adsorbat et les matériaux, dépendante de la température est également confirmée par les valeurs de K_F . La valeur maximale de K_F pour la latérite est atteinte à 20°C pendant que celles du grès et du schiste sont atteintes à 40°C.

Tableau 3.23 : Paramètres liés au modèle de Freundlich.

Températures	Constantes	Adsorbants		
		Latérite	Grès	Schiste
20°C	n_f	2,05	3,14	2,07
	K_F (mg/g)	0,32	0,11	0,02
	R	0,952	0,950	0,989
30°C	n_f	2,20	3,07	1,78
	K_F (mg/g)	0,30	0,12	0,02
	R	0,952	0,970	0,983
40°C	n_f	2,25	2,64	1,70
	K_F (mg/g)	0,20	0,14	0,02
	R	0,961	0,945	0,989

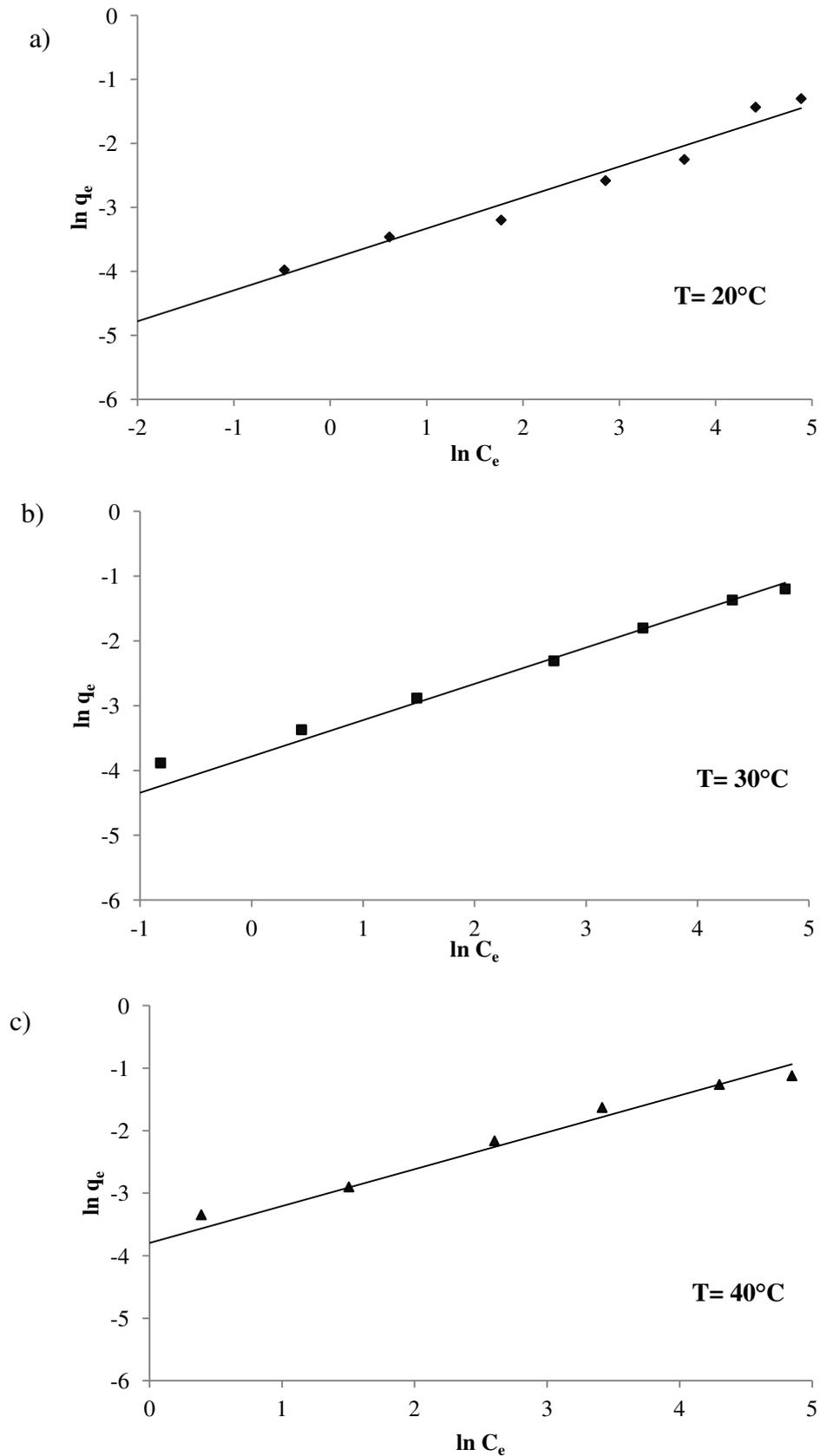


Figure 3.39 : Représentation linéaire selon le modèle de Freundlich pour l'adsorption des phosphates sur le schiste à 20 (a), 30 (b) et 40°C (c).

3.3.3.1.2. Modèle de Langmuir

L'application du modèle de Langmuir aux données expérimentales issues de l'adsorption des phosphates par la latérite, le grès et le schiste conduit à des formes linéaires dont un exemple est présenté en **figure 3.40**. Le **tableau 3.24** résume les paramètres liés au modèle. On remarque que toutes les valeurs de R sont supérieures à 0,90. La meilleure corrélation est obtenue à 40°C pour la latérite (R = 0,988) et le schiste (R = 0,979) et à 30°C pour le grès (R = 0,993). Les isothermes à 20°C, ont des valeurs de q_m expérimentale ($q_{m,Exp}$) qui sont loin de celles obtenues à partir du modèle de Langmuir. En revanche, les isothermes à 30 et 40 °C montrent une très bonne adéquation entre les deux valeurs de q_m . Ce résultat semble difficile à expliquer dans la mesure où ce facteur n'intervient pas directement dans la formulation mathématique du modèle. Pour les deux autres gammes de température (30 et 40°C), on peut dire que le modèle de Langmuir est compatible avec les données expérimentales.

Tableau 3.24 : Paramètres liés au modèle de Langmuir

Températures	Constantes	Adsorbants		
		Latérite	Grès	Schiste
20°C	$q_{m,Exp}$ (mg/g)	3,22	0,71	0,273
	$q_{m,L}$ (mg/g)	5,30	0,29	0,067
	K_L (L/mg)	0,098	2,54	1,18
	R	0,900	0,957	0,960
30°C	$q_{m,Exp}$ (mg/g)	2,24	0,48	0,30
	$q_{m,L}$ (mg/g)	1,751	0,32	0,25
	K_L (L/mg)	0,37	1,48	0,12
	R	0,930	0,993	0,946
40°C	$q_{m,Exp}$ (mg/g)	1,55	0,64	0,32
	$q_{m,L}$ (mg/g)	1,42	0,79	0,30
	K_L (L/mg)	0,22	0,33	0,07
	R	0,988	0,961	0,979

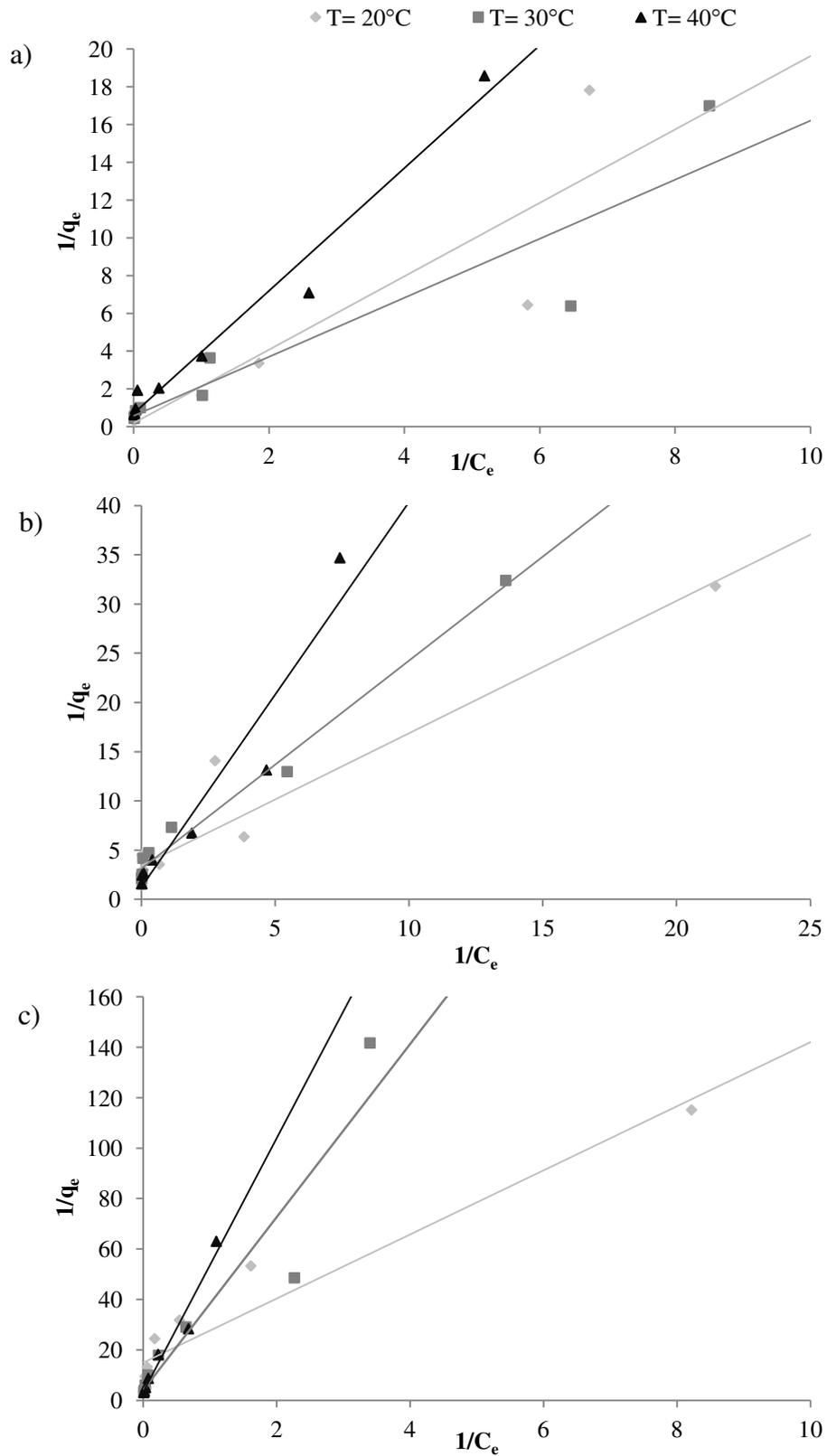


Figure 3.40 : Représentation selon le modèle Langmuir pour l'adsorption des phosphates à différentes températures (20, 30 et 40°C) sur la latérite (a), le grès (b) et le schiste (c).

Les constantes déterminées à partir des linéarisations ont été réintroduites dans les équations de départ inhérentes aux deux modèles afin de simuler les données expérimentales. Les résultats de la simulation sur la latérite sont présentés en **figure 3.41**. L'accord entre la simulation et l'expérience est acceptable pour les deux formalismes étudiés confirmant ainsi les coefficients de corrélations élevés obtenus lors de la linéarisation. Une approche plus fine permet de définir trois intervalles où l'affinité pour chaque modèle semble parfaite. Ainsi :

- Pour la portion de la courbe où les concentrations à l'équilibre sont comprises entre 0,2 et 10 mg/L, le modèle de Langmuir semble le mieux décrire l'isotherme (**Figure 3.41.b**) ;
- Pour C_e compris entre 10 et 75 mg/L la courbe du modèle de Freundlich et celle des données expérimentales se superposent parfaitement (**Figure 3.41.c**) ;
- Au delà d'une concentration à l'équilibre de 75 mg/L, les données semblent suivre le modèle de Langmuir (**Figure 3.41.d**).

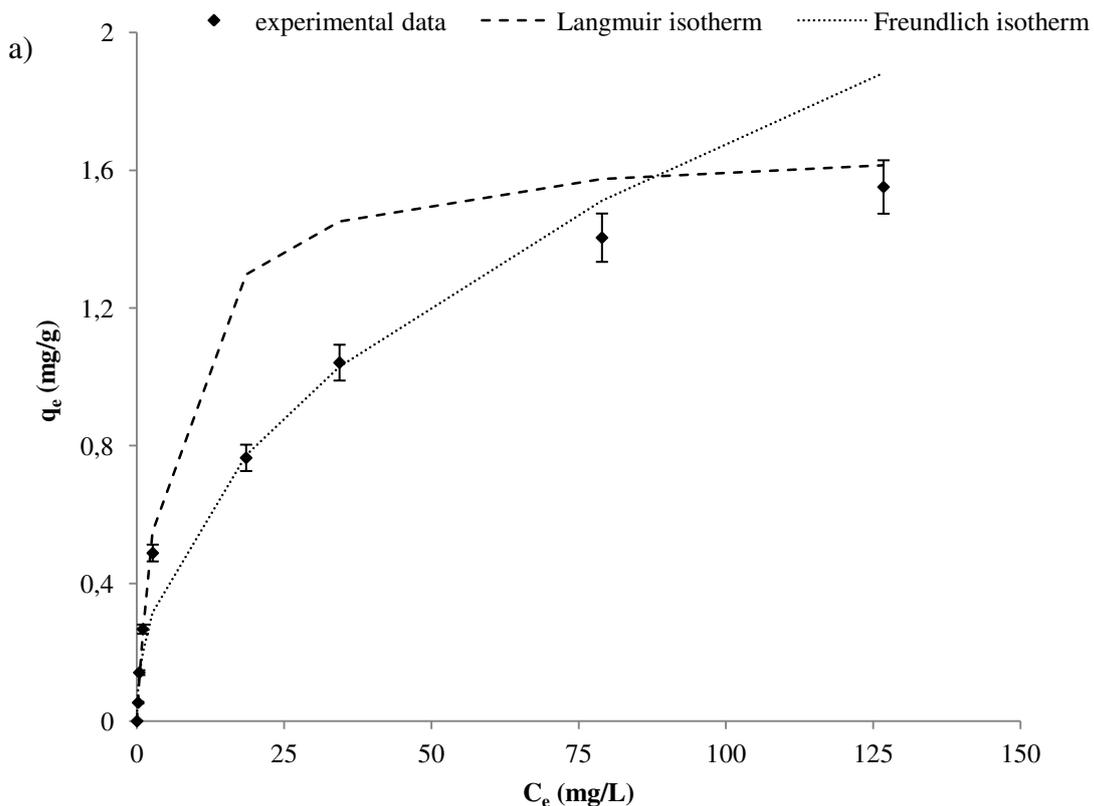


Figure 3.41.a : Simulation des données expérimentales à partir des modèles de Langmuir et Freundlich sur la latérite à 40°C.

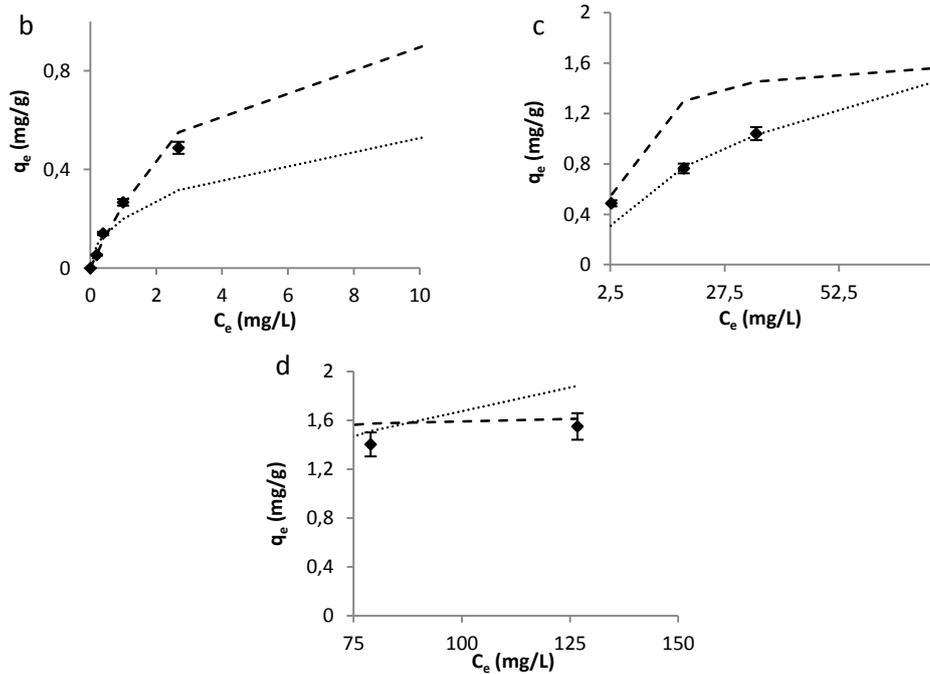


Figure 3.41.b: Simulation des données expérimentales à partir des modèles de Langmuir et Freundlich sur la latérite à 40°C (a) ; Section en accord avec le formalisme de Langmuir (b) ; Section en accord avec le formalisme Freundlich (c) ; Section en accord avec le formalisme Langmuir (d).

3.3.3.1.3. Modèle d'Elovich

La **figure 3.42** présente le tracé de la linéarisation selon le modèle d'Elovich. Les valeurs de constantes liées au modèle ainsi que celles de R sont présentées dans le **tableau 3.25**. Les valeurs de coefficients de corrélation sont faibles. Elles varient de 0,71 à 0,87 ; de 0,75 à 0,86 et de 0,68 à 0,87 respectivement pour la latérite, le grès et le schiste. Les écarts entre $q_{m,Exp}$ et $q_{m,E}$ (obtenue à partir de l'équation d'Elovich) sont grands. Par exemple dans le cas de l'isotherme à 20°C relatif à la latérite, $q_{m,Exp}$ est 4 fois supérieure $q_{m,E}$. En se fondant, d'une part sur les valeurs des coefficients de corrélation R, et d'autre part sur les écarts entre $q_{m,E}$ et $q_{m,Exp}$, il apparaît clairement que le modèle d'Elovich ne permet pas une description adéquate des données expérimentales.

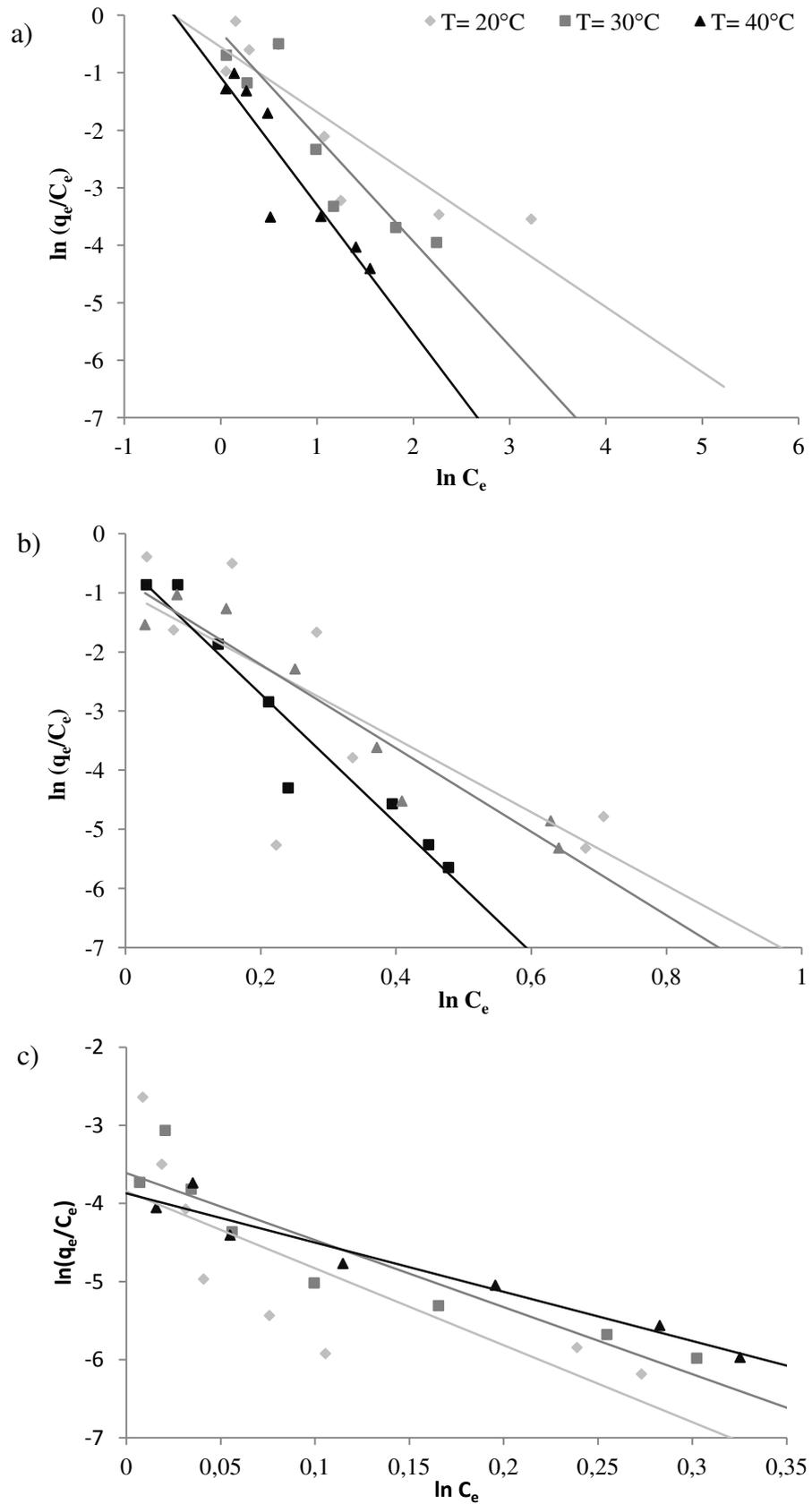


Figure 3.42 : Représentation linéaire selon le modèle d'Elovich pour l'adsorption des phosphates à différentes températures (20, 30 et 40°C) sur la latérite (a), le grès (b) et le schiste (c).

Tableau 3.25: Paramètres liés au modèle d'Elovich.

Températures	Constantes	Adsorbants		
		Latérite	Grès	Schiste
20°C	$q_{m\text{ Exp}}(\text{mg/g})$	3,22	0,71	0,27
	$q_{m\text{ E}}(\text{mg/g})$	0,88	0,16	0,10
	$K_E(\text{L/mg})$	0,65	2,30	0,21
	R	0,877	0,757	0,681
30°C	$q_{m\text{ Exp}}(\text{mg/g})$	2,24	0,48	0,30
	$q_{m\text{ E}}(\text{mg/g})$	0,55	0,09	0,12
	$K_E(\text{L/mg})$	1,36	6,47	0,23
	R	0,727	0,867	0,827
40°C	$q_{m\text{ Exp}}(\text{mg/g})$	1,55	0,64	0,32
	$q_{m\text{ E}}(\text{mg/g})$	0,45	0,14	0,16
	$K_E(\text{L/mg})$	0,76	3,17	0,23
	R	0,716	0,819	0,872

3.3.3.2. Modèles liés aux énergies d'adsorption

Ces deux modèles mettent en exergue la variation de l'énergie d'adsorption et tiennent compte de l'hétérogénéité du matériau, ce qui est réaliste. Ils peuvent donc raisonnablement être utilisés pour faire des déductions quand au processus impliqué dans la rétention des phosphates sur les trois supports étudiés.

3.3.3.2.1. Modèle de Temkin

Les constantes obtenues à partir du tracé de la forme linéaire du modèle de Temkin (**Figure 3.43**) sont présentées dans le **tableau 3.26**. Le tableau, montre que les coefficients de régression linéaire sont tous supérieurs à 0,90 sauf pour les isothermes à 20°C relatives au grès (0,852) et au schiste (0,855). Ce modèle peut donc valablement être utilisé pour interpréter les isothermes. En ce qui concerne la latérite, la variation de l'énergie d'adsorption (ΔQ) est de 1,09 KJ/mol à 20 °C, elle diminue de moitié et se situe entre 0,508 et 0,504 lorsque la température se situe entre 30 et 40°C. En revanche, ΔQ croit avec l'augmentation de la température pour les deux autres matériaux. Elle passe de 0,32 à 0,78 et de 0,15 à 0,44 respectivement pour le grès et le schiste. Ces variations de l'énergie d'adsorption obtenue à partir de ce modèle confirment le résultat obtenu lors de l'analyse de l'effet de la température.

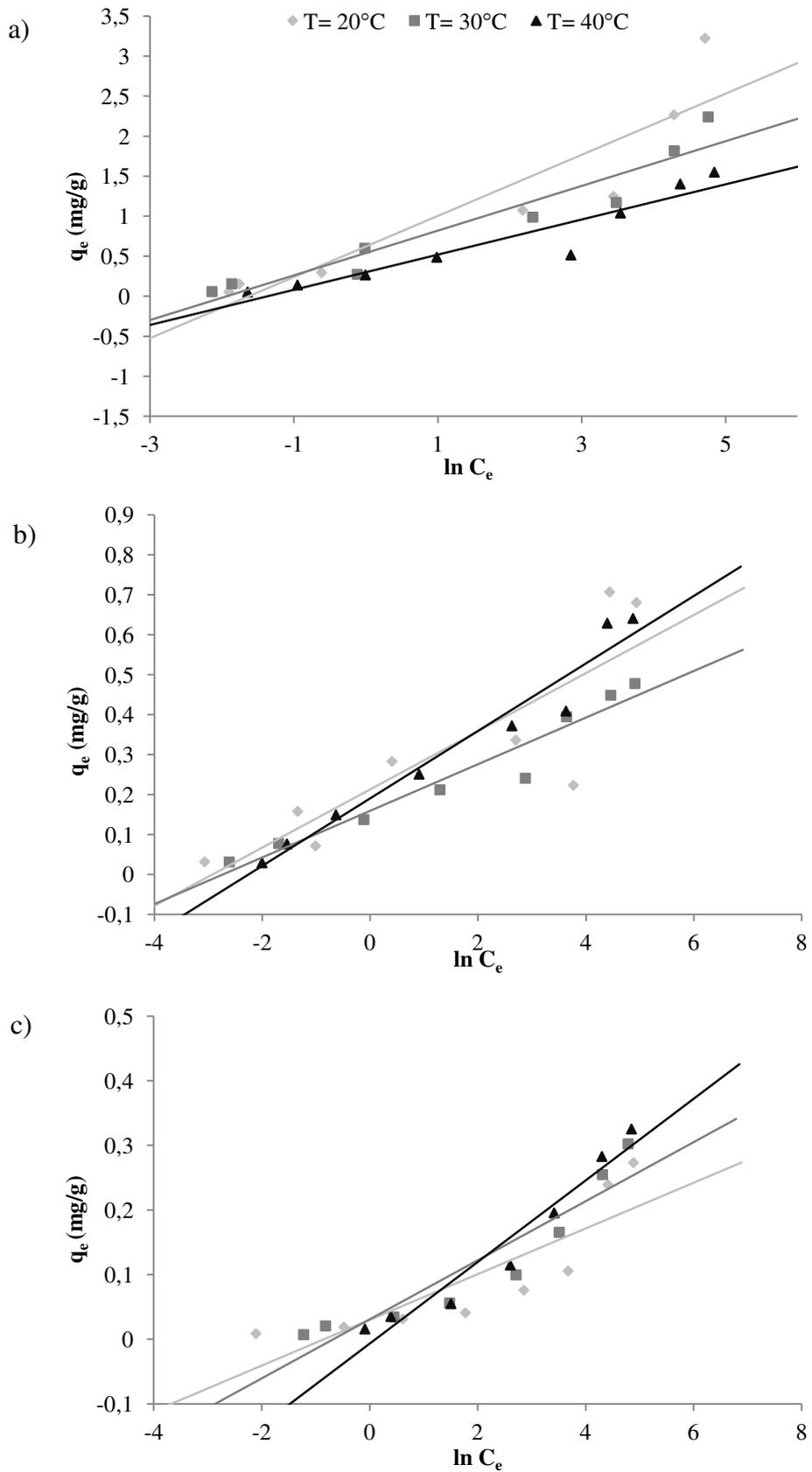


Figure 3.43 : Représentation linéaire selon le modèle de Temkin pour l'adsorption des phosphates à différentes températures (20, 30 et 40°C) sur la latérite (a), le grès (b) et le schiste (c).

Tableau 3.26: Paramètres liés au modèle de Temkin

Températures	Constantes	Adsorbants		
		Latérite	Grès	Schiste
20°C	ΔQ (KJ/mol)	1,09	0,32	0,15
	K_T (L/mg)	5,09	18,52	2,35
	R	0,920	0,852	0,855
30°C	ΔQ (KJ/mol)	0,508	0,45	0,40
	K_T (L/mg)	6,93	15,32	1,96
	R	0,955	0,971	0,935
40°C	ΔQ (KJ/mol)	0,544	0,78	0,44
	K_T (L/mg)	3,91	85,22	1,11
	R	0,947	0,979	0,971

3.3.3.2.2. Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Les paramètres issus de l'application du modèle de D-R (**Figure 3.44**) sont présentés dans le **tableau 3.27**. Les valeurs des constantes de D-R (β) liées à l'énergie d'adsorption sont comprises entre 0,016 et 0,019 ; 0,011 et 0,014 et 0,016 et 0,032 mol²/KJ² pour la latérite, le grès et le schiste respectivement. D'autres part, la capacité d'adsorption maximale de D-R ($q_{\max,D-R}$) croît avec l'augmentation de la température pour le grès et le schiste. En revanche, pour la latérite, le modèle montre plutôt une baisse de $q_{\max,D-R}$ avec l'augmentation de la température. Cependant, les valeurs de $q_{\max,D-R}$ s'écartent énormément des valeurs expérimentales des q_m pour les faibles températures (20 et 30 °C) tandis qu'elles sont très proches pour les isothermes à 40 °C. De plus, les coefficients de corrélation à 40 °C sont compris entre 0,961 et 0,976 donc proches de 1. Ceci dénote que le modèles d'isotherme de D-R ne peut être applicable à toutes les gammes de température. Les isothermes à 40°C pour la rétention des phosphates sur la latérite, le grès et le schiste sont donc les seules favorables selon le modèle de D-R. Par ailleurs à cette température, l'énergie moyenne d'adsorption est respectivement de 5,26, 5,81 et 3,72 KJ/mol pour la latérite, le grès et le schiste respectivement.

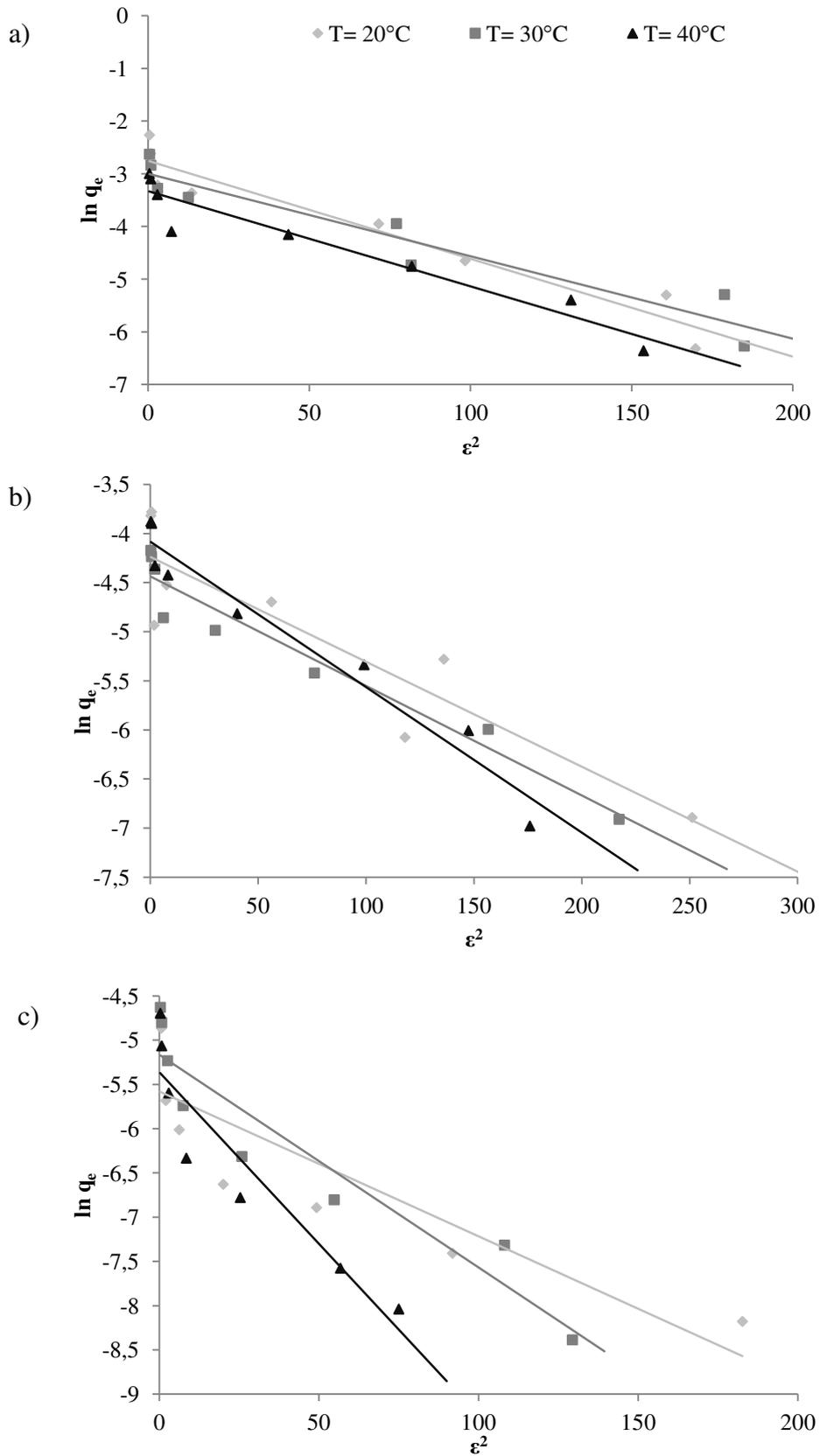


Figure 3.44 : Représentation linéaire selon le modèle de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption des phosphates à différentes températures (20, 30 et 40°C) sur la latérite (a), le grès (b) et le schiste (c).

Tableau 3.27 : Paramètres liés au modèle de Dubinin-Radushkevich.

Températures	Constantes	Adsorbants		
		Latérite	Grès	Schiste
20°C	$q_{m \text{ Exp}}(\text{mg/g})$	3,22	0,71	0,27
	$q_{m \text{ D-R}}(\text{mg/g})$	1,97	0,45	0,12
	$\beta (\text{mol}^2/\text{KJ}^{-2})$	0,019	0,011	0,016
	E (KJ/mol)	5,18	6,68	5,52
	R	0,964	0,907	0,874
30°C	$q_{m \text{ Exp}}(\text{mg/g})$	2,24	0,48	0,30
	$q_{m \text{ D-R}}(\text{mg/g})$	1,55	0,37	0,18
	$\beta (\text{mol}^2/\text{KJ}^{-2})$	0,016	0,011	0,024
	E (KJ/mol)	5,66	6,68	4,55
	R	0,957	0,972	0,949
40°C	$q_{m \text{ Exp}}(\text{mg/g})$	1,55	0,64	0,32
	$q_{m \text{ D-R}}(\text{mg/g})$	1,11	0,52	0,25
	$\beta (\text{mol}^2/\text{KJ}^{-2})$	0,018	0,014	0,036
	E (KJ/mol)	5,26	5,81	3,72
	R	0,961	0,976	0,972

3.3.4. Discussion

L'application des trois différents modèles de réaction de surface montre que le modèle pseudo second ordre décrit mieux totalité des résultats expérimentaux. Le modèle cinétique d'Elovich ne permet qu'une interprétation d'une partie des résultats. Quant au modèle de Lagergren (modèle pseudo premier ordre) il ne s'accorde pas aux données expérimentales. Ceci montre que le transfert des phosphates ne peut pas être décrit par une loi du premier ordre. Autrement dit, la vitesse de la réaction ne dépend pas uniquement de la concentration de phosphate en solution. La conformité au modèle pseudo second ordre suggère que la chimisorption serait le mécanisme dominant lors de la rétention des phosphates. Des cinétiques similaires ont été rapportées par **Mezenner et Bensmaili (2009)** pour l'adsorption des phosphates sur un mélange d'hydroxyde de fer et de broyat de coquilles d'œufs. Pour certains auteurs tels que **Crini et Badot (2008)** l'adéquation de ce modèle à décrire des cinétiques sur des matériaux complexes s'expliqueraient essentiellement par l'hétérogénéité réelle des sites de complexation pris en compte par le modèle. Ce qui est en accord avec la nature de nos matériaux. Par ailleurs, l'augmentation de la constante de vitesse (k_2) avec la diminution de la concentration initiale, signifierait que cette constante est étroitement liée à la concentration à

l'équilibre puisque cette dernière dépend de la concentration initiale en phosphate. Cette observation est en accord avec les tendances observées lors du tracé des courbes expérimentales (Paragraphe 3.1). Les valeurs du taux initial d'adsorption (h) observé, indiquent que le transfert de masse lors du processus d'adsorption est plus important pour les fortes concentrations. Ceci dénote qu'il existerait une résistance extérieure au transfert de masse dû au film externe (accès à la couche limite de diffusion de Gouy-Chapman) et qui contrôlerait la vitesse du processus de rétention aux faibles concentrations. Cette résistance externe diminuant avec le l'augmentation du gradient de concentration laisse penser que le transfert de masse à travers le film externe n'est pas une étape limitant de la rétention. Ce résultat sera vérifié avec l'application des modèles de diffusion.

Le modèle cinétique d'Elovich qui comprend une constante β liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption a été testé. L'application du modèle cinétique d'Elovich n'est possible que pour une gamme limitée de concentrations initiales. Le phénomène de chimisorption activée ne serait donc impliqué que pour la gamme de concentration de 5 à 10 mg/L en ce qui concerne la latérite et le schiste. Pour le grès il ne serait effectif que pour une concentration initiale de 2,5 mg/L. Ce résultat ne confirme pas les conclusions tirées de l'application du modèle pseudo second ordre, mais il permet de confirmer l'existence d'une chimisorption activée selon **Feng *et al.* (2009)** qui pourrait expliquer les secondes phases observées sur les courbes de cinétique.

Afin de connaître l'implication de la diffusion dans le processus de rétention des phosphates les modèles de diffusion internes et externes ont été appliqués. Les points expérimentaux ne s'ajustent pas sur l'équation du modèle de diffusion externe. Par conséquent, la diffusion externe des phosphates dans le film autour des particules des adsorbants (couche limite) ne limiterait pas le processus d'adsorption. Ceci voudrait dire que la vitesse d'agitation appliquée lors des essais en batch suffit à rompre la résistance exercée par la couche limite au transfert des ions phosphates à la surface des matériaux. Quant au second modèle, les résultats ne montrent pas un bon accord. Ce qui suggère que le transfert des ions phosphate à travers les pores des matériaux influence très peu la cinétique globale de la rétention. En revanche, ce modèle révèle clairement deux étapes intervenant dans la rétention des phosphates. Des étapes semblables ont été observées par **Chmielewska *et al.* (2013)**. Ces auteurs estiment que la première étape peut être attribuée au temps nécessaire pour la diffusion des ions de la solution vers la surface des particules, elle est la plus rapide. La seconde étape correspondrait à une adsorption graduelle, qui est souvent propre au mécanisme de diffusion et qui

s'apparente à la rétention dans les canaux ou les pores des matériaux, c'est la plus lente. Le coefficient de diffusion k_d augmente avec la concentration initiale, indiquant qu'à forte concentration, le transfert des ions phosphates vers les sites actifs à l'intérieur des pores par diffusion accélère ce processus ou que ce dernier est spontanément plus rapide. **Karaca et al. (2004)** expliquent cette augmentation de k_d avec l'augmentation de la concentration par l'intensification des forces motrices créées par les interactions entre les ions phosphates. Ces forces réduiraient la diffusion externe et favoriseraient la diffusion intraparticulaire. Et comme pour chaque matériau et pour chaque concentration initiale donnée la vitesse d'agitation est la même, on peut conclure que l'augmentation de la concentration change la vitesse de diffusion propre des ions phosphates. Ces résultats montrent, par ailleurs, que les ions phosphates diffusent plus rapidement dans la latérite, ensuite le grès et le schiste. Ce qui est en accord avec les données de la caractérisation (Chapitre 4) qui montrent une distribution en méso et micropores croissant dans le même ordre.

Relativement à l'étude des équilibres d'adsorption, les résultats montrent la conformité aux modèles de Langmuir et de Freundlich simultanément pour l'adsorption des phosphates. Des observations semblables ont été rapportées par **Sarkar et al. (2006)** et **Chen et al. (2007)** lors de l'étude de la fixation du fluor contenu dans les eaux de boisson sur la latérite, des phosphates et sur des cendres respectivement. Les paramètres du modèle de Langmuir confirment la baisse de la capacité d'adsorption maximale (q_m) avec l'augmentation de la température pour la latérite indiquant selon **Sugiyama et Hama (2013)** que l'énergie nécessaire à l'adsorption des phosphates sur ce matériau est facilement accessible à faible température. En revanche, cette énergie est disponible à forte température pour le schiste. Une approche plus fine des résultats de la simulation des modèles sur les données expérimentales de l'adsorption des phosphates sur la latérite, montre que le modèle de Langmuir s'adapte mieux aux faible et très forte température. Pendant que celle de Freundlich présente une excellente affinité aux concentrations intermédiaires. Ces observations sont contraires à celles de **Sanyal et al. (1993)** notamment aux fortes concentrations pour lesquelles ils estiment que la modélisation de Freundlich est meilleure que celle de Langmuir. Les variations d'énergie d'adsorption (ΔQ) à partir du modèle de Temkin sont en accord avec les données expérimentales. Plus la capacité d'adsorption est élevée plus la variation d'énergie d'adsorption est grande. Le modèle Dubinin-Radushkevich (D-R) montre que la constante (β) est totalement indépendantes de la température ce qui est en accord avec les travaux de **Piccin et al. (2011)**. Par ailleurs, le modèle d'isotherme de D-R ne peut être applicable à toutes les gammes de température. Les isothermes à 40°C pour la rétention des phosphates sur la

latérite, le grès et le schiste sont les seules favorables au modèle de D-R. Les valeurs des énergies moyennes d'adsorption (E) sont toutes inférieures à la valeur limite de 8 KJ /mol, ce qui indique selon **Mahramanlioglu *et al.*, (2002)** que l'adsorption physique (due aux forces de Van der Waals) est certainement le processus dominant à cette température (40° C).

3.3.5. Conclusion partielle

Cette étude a porté sur la modélisation de la sorption des ions phosphates sur trois supports naturels. De tous les modèles cinétiques testés sur les données expérimentales, seule le modèle pseudo second ordre décrit la totalité de nos résultats. La vitesse globale d'adsorption sur la latérite, le grès et le schiste semble donc limitée par l'adsorption des phosphates sur les sites actifs. Les sites actifs sont certainement ceux localisés aux surfaces des oxyhydroxydes de fer et d'aluminium suite à l'ionisation des groupements OH. Cependant une analyse des adsorbants après contact avec les phosphates confirmera ou non cette hypothèse (voir paragraphe 3.4). La diffusion vers les sites dans les pores des supports ne semble pas être un facteur limitant, dans la mesure où le modèle de diffusion intraparticulaire ne s'applique pas sur la totalité de nos données. Cependant, cette étude montre que la sorption des phosphates sur la latérite, le grès et le schiste s'accompagne d'une diffusion intraparticulaire et donc de la contribution de sites actifs à l'intérieur des pores surtout pour les fortes concentrations. Ceci permet d'imaginer le scénario suivant : une fois les adsorbants en contact avec la solution de phosphate, les sites de surface et les mésopores sont rapidement occupés par les ions phosphates, puis l'équilibre est atteint en ce qui concerne les solutions à faible concentration en phosphate. En revanche pour les solutions à forte concentration en phosphate l'adsorption se poursuit, les ions phosphates encore en solution migrent vers les pores moins facilement accessibles mais beaucoup plus nombreux (micropores) induisant ainsi une capacité d'adsorption beaucoup plus élevée.

Les isothermes d'adsorption semblent être convenablement décrites par les isothermes de Langmuir et de Freundlich, ce qui permet de définir une fonction mathématique par intervalle reliant q_e et C_e . La linéarisation de l'isotherme de Temkin a permis d'évaluer la variation d'énergie (ΔQ) lors de l'adsorption des ions phosphates (pour une mole de P). Elle a aussi mis en évidence la variabilité de ΔQ avec la température et confirme ainsi les résultats de l'étude thermodynamique. La détermination de l'énergie moyenne d'adsorption à partir du modèle de Dubinin-Radushkevich n'a été possible qu'à 40°C. Cette énergie moyenne permet en outre d'identifier la physisorption comme processus dominant lors de l'adsorption des phosphates à cette température.

3.4. ANALYSE DES SUPPORTS APRES ADSORPTION ET ETUDE COMPARATIVE DE LEUR PERFORMANCE

Cette partie présente, d'une part, les résultats de la caractérisation des supports après adsorption et, d'autre part, une brève étude comparative des performances des matériaux.

3.4.1. Caractérisation des supports après adsorption

3.4.1.1.Introduction

L'étude des cinétiques et des équilibres d'adsorption a permis, d'une part, de déterminer les quantités de phosphates échangées entre la solution et les particules solides de latérite, grès et de schiste et, d'autre part, de proposer des mécanismes pouvant intervenir dans la sorption des phosphates sur ces trois matériaux. Toutefois, pour mieux comprendre l'évolution du système adsorbant-adsorbat, déceler toutes modifications structurales et examiner les altérations morphologiques des solides, les résultats précédents issus des expériences de fixation doivent être confrontés à la caractérisation physico-chimique des poudres. Pour cela, les solides récupérés après contact avec les ions phosphates ont été caractérisés selon deux techniques : diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie d'absorption infrarouge (spectroscopie DRIFTS).

3.4.1.2.Résultats

3.4.1.2.1. Diffraction des rayons X

Les diffractogramme-X des trois solides obtenus après adsorption (**Figure 3.45**) montrent des différences par rapport à ceux des solides qui n'ont pas été mis en contact avec les phosphates. Aucune nouvelle phase cristalline autre que celles présentes sur les témoins n'a été observée. Cependant des variations d'intensité des pics indiquent que les dimensions apparentes des cristallites ou leurs orientations spontanées ont subi des modifications. Un agrandissement de certaines zones du diffractogramme de la latérite montre, par exemple, la diminution d'intensité des réflexions de la goethite (4,16 Å) et de la gibbsite (2,28 Å). Sur le grès, ce sont les pics correspondants au quartz et à la goethite qui ont baissés d'intensité. Le diffractogramme du schiste montre des baisses d'intensité au niveau des pics de la chlorite (14,33 Å) de la kaolinite (7,20 Å), du microcline (4,25 Å) et du quartz (3,34 Å).

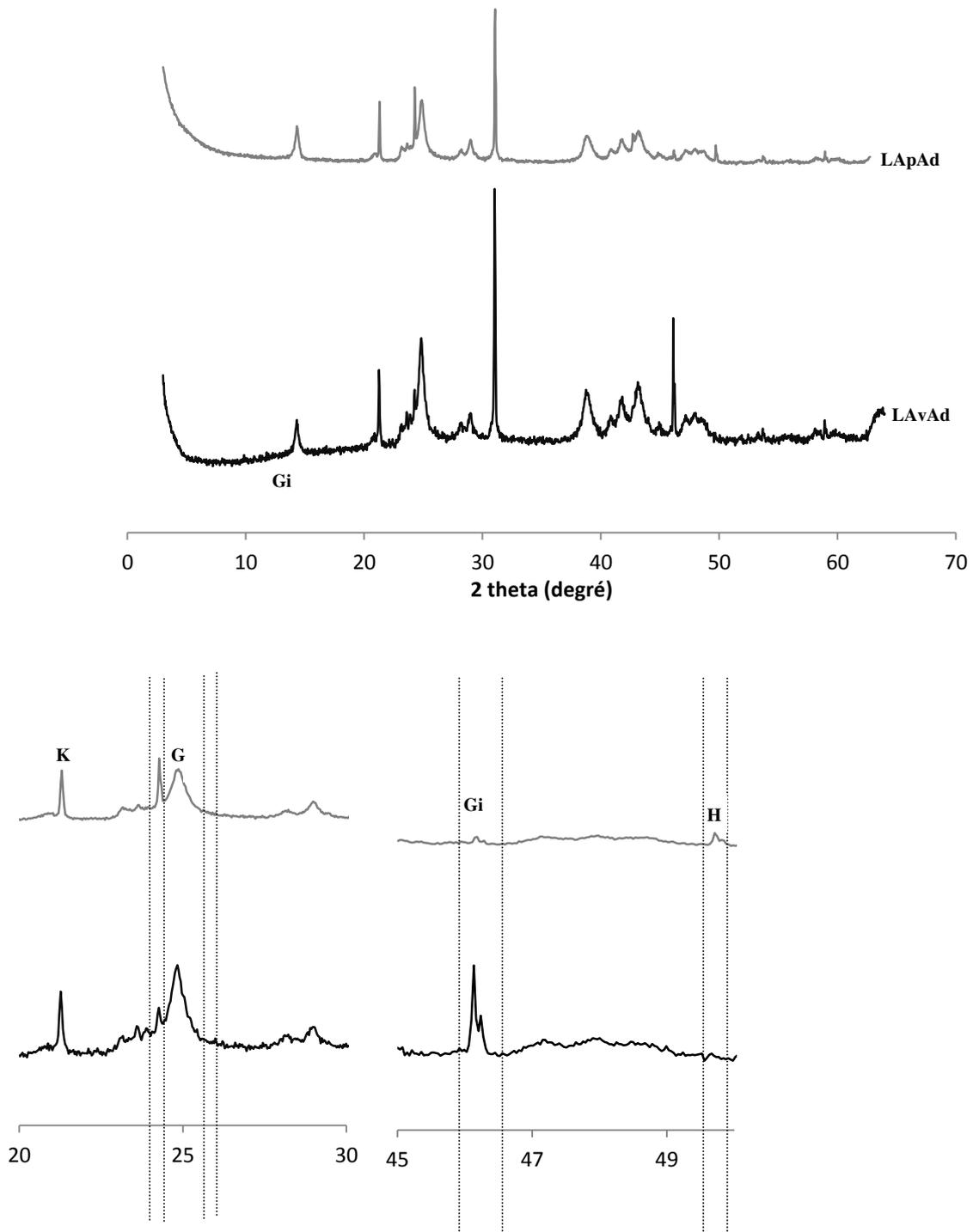


Figure 3.45.a : Diffractogramme X de la latérite réalisé avant (LAvAd) et après (LApAd) adsorption des phosphates. K : kaolinite, Gi : Gibbsite ; H : hématite ; G : goethite.

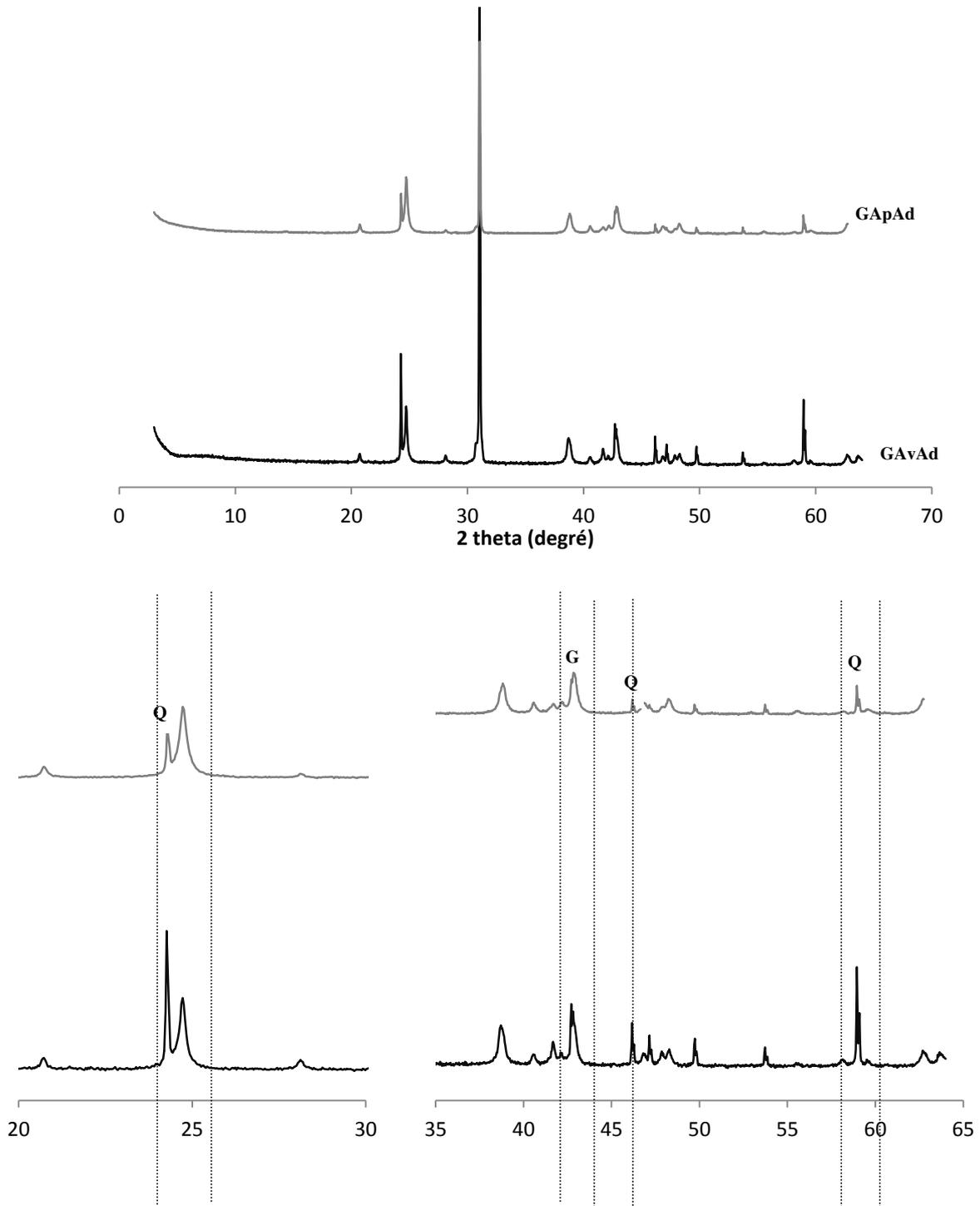


Figure 3.45.b : Diffractogramme X du grès réalisé avant (GAvAd) et après adsorption (GApAd) des phosphates : Q : quartz ; G : goethite.

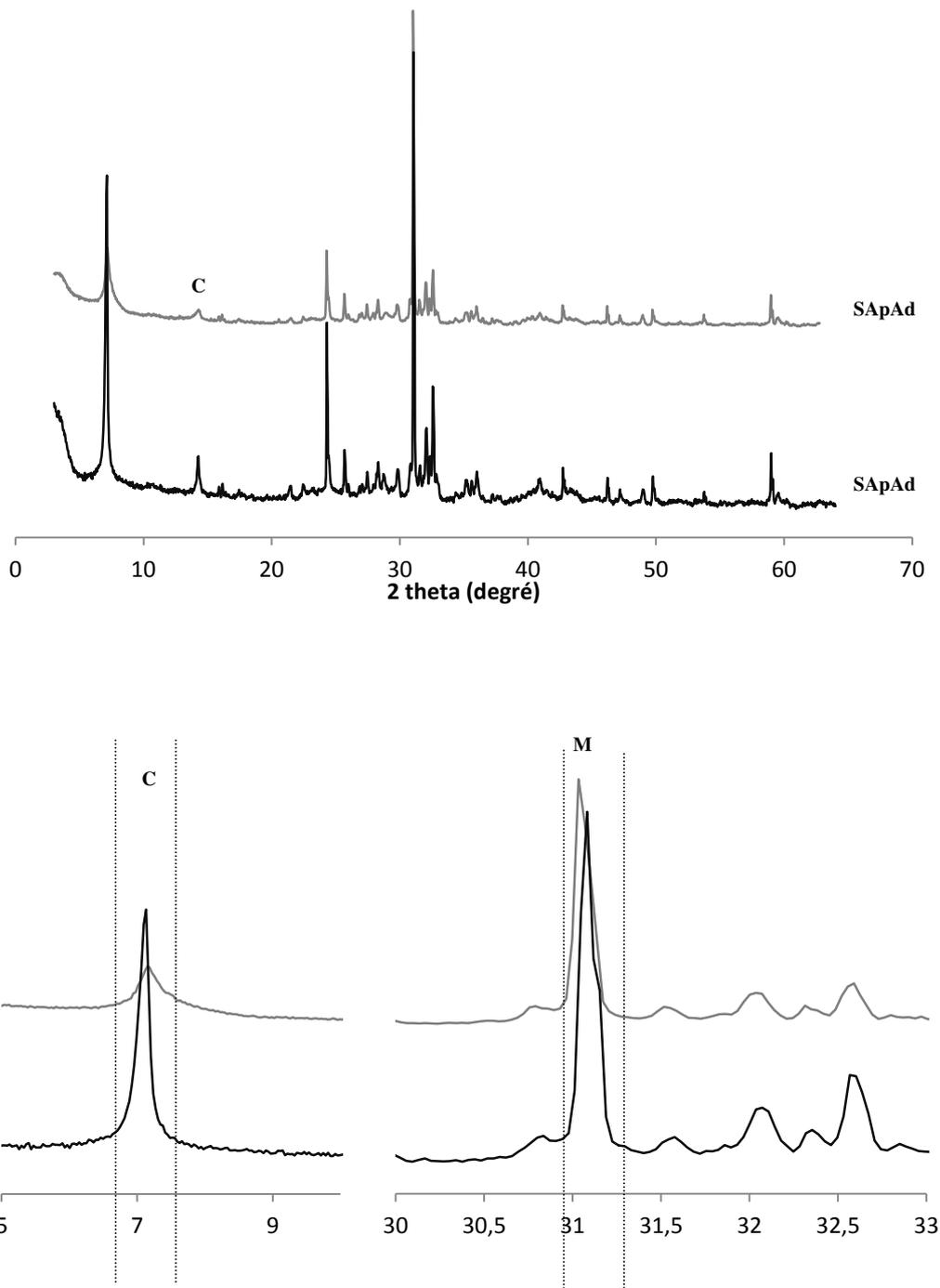


Figure 3.45.c : Diffractogramme X du schiste réalisé avant (SAvAd) et après adsorption (SApAd) des phosphates : C : chlorite ; M : Microcline.

3.4.1.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge

Les spectres infrarouges de la latérite, du grès et du schiste examinés avant et après adsorption des phosphates sont présentés à la **figure 3.46**. Ces spectres montrent des variations dans les principaux domaines d'absorption des ions phosphate entre 400 et 700 (ν_4 PO₄) et entre 800 et

1300 cm^{-1} (ν_1 et ν_3 PO_4). Les bandes de vibration caractéristiques du broyat de schiste de départ restent inchangées après adsorption. En ce qui concerne la latérite seul un léger changement a été observé dans l'intensité de la bande située à 1035 cm^{-1} attribuable aux bandes d'élongation PO_4 et de déformation OH. Cette bande est moins importante après adsorption par rapport à celle du matériau seul. En revanche, pour le grès, en plus de l'intensification de certaines bandes existantes, des bandes supplémentaires se manifestent. En effets, quatre bandes supplémentaires apparaissent à 2921, 2851, 1040, 1012 et 673 cm^{-1} ; les trois dernières bandes sont attribuables aux vibrations des groupement phosphates (**Farmer, 1974 ; Ray *et al.*, 2013**). Dans le même matériau, on observe une intensification de bande à 900 cm^{-1} qui serait liée aux élongations des PO_4 des liaisons AlPO_4 . La bande à 623 cm^{-1} d'intensité faible, montre tout de même une perturbation du spectre à ce niveau. De nombreux travaux attribuent cette bande aux déformations antisymétriques (O-P-O) des phosphates. Par ailleurs, une modification des bandes liées au quartz (799 et 695 cm^{-1}) et la disparition de celle à 781 cm^{-1} sur le grès après adsorption ont été observées.

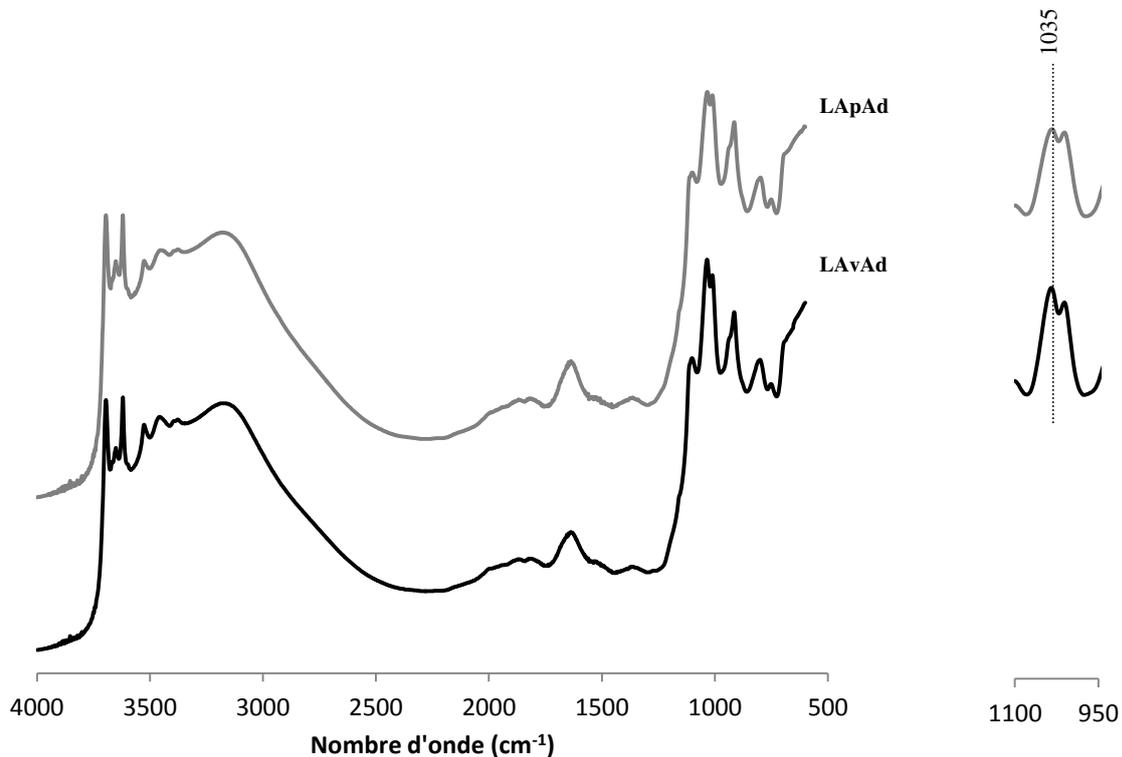


Figure 3.46.a : Spectres infrarouge de la latérite avant (LAvAd) et après adsorption (LApAd) des phosphates

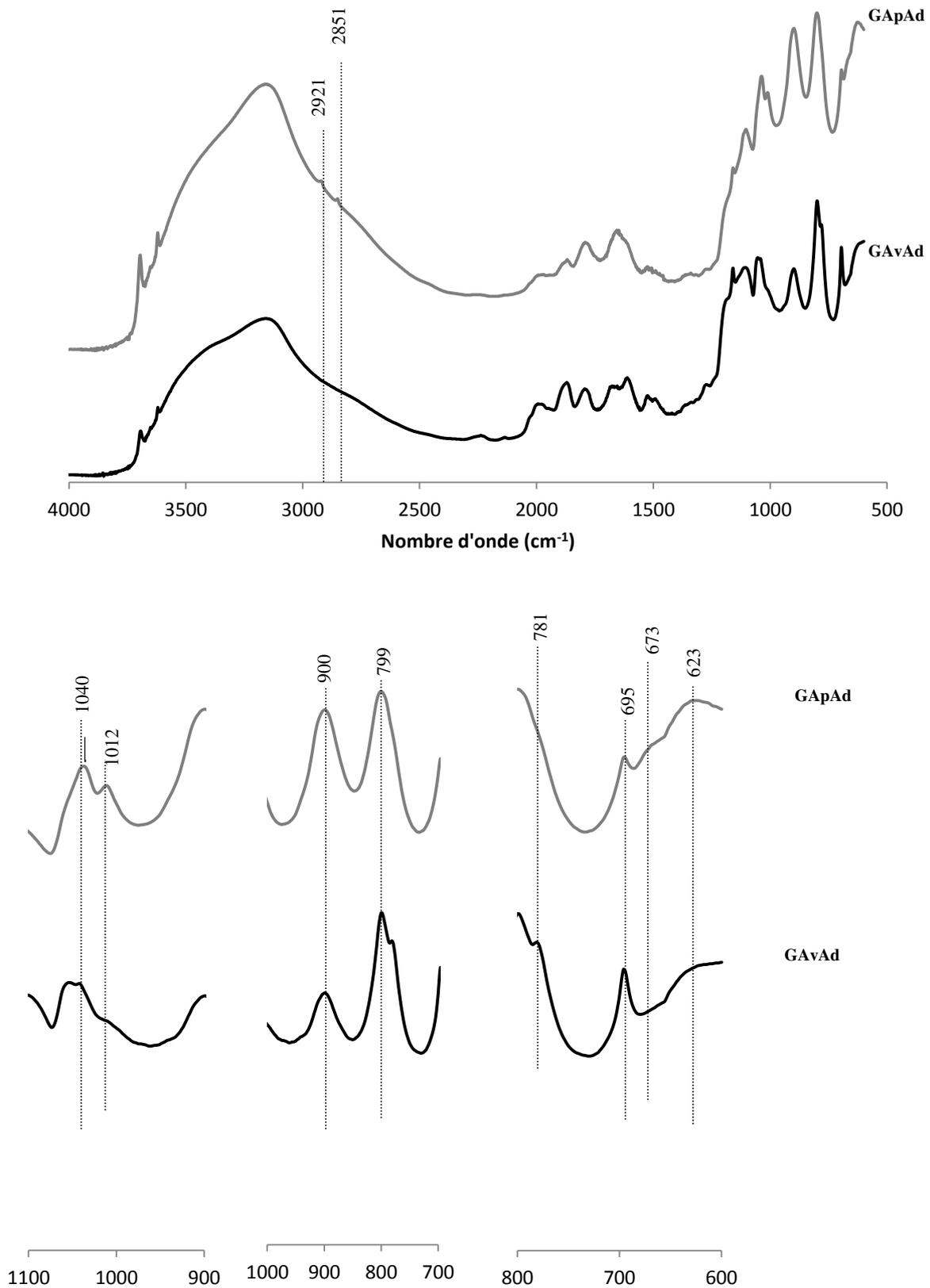


Figure 3.46.b : Spectres infrarouge du grès avant (GAvAd) et après adsorption (GApAd) des phosphates

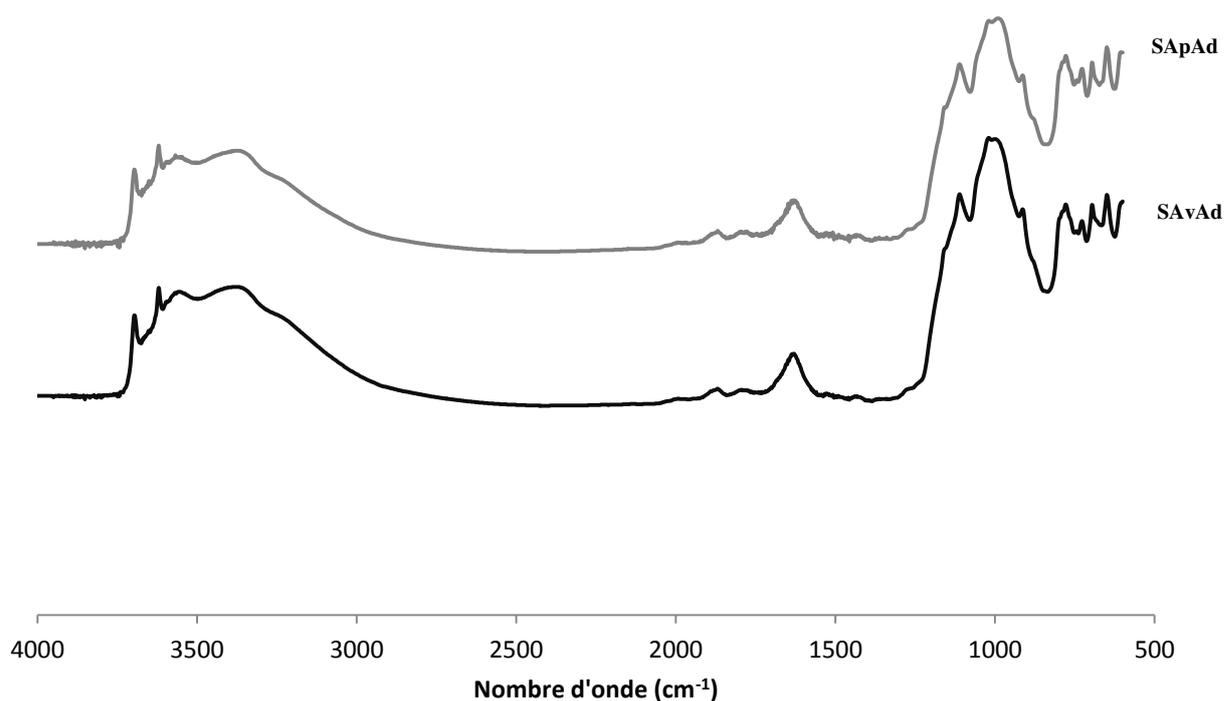


Figure 3.46.c : Spectres infrarouge du schiste avant (SAvAd) et après adsorption (SApAd) des phosphates.

3.4.2. Etude comparative des supports

3.4.2.1. Introduction

Les chapitres précédents ont révélé une variabilité des rendements d'adsorption selon les supports. Il serait donc intéressant de comparer les performances des différents adsorbants testés dans le présent travail. L'étude comparative prendra en compte la masse de l'adsorbant, le temps d'équilibre, la capacité d'adsorption et enfin l'influence du pH.

3.4.2.2. Résultats

3.4.2.2.1. Masse de l'adsorbant

La **figure 3.47** présente le dosage pour un abattement de 75% de la pollution phosphatée. Les masses d'adsorbant nécessaires dans un volume d'un litre sont respectivement de 7, 18 et 98 g pour la latérite, le grès et le schiste. Il faut une masse de schiste 14 fois supérieure à celle de la latérite pour atteindre le même taux d'abattement en phosphate. L'ordre d'efficacité pour les trois supports peut être le suivant : Latérite > grès > schiste.

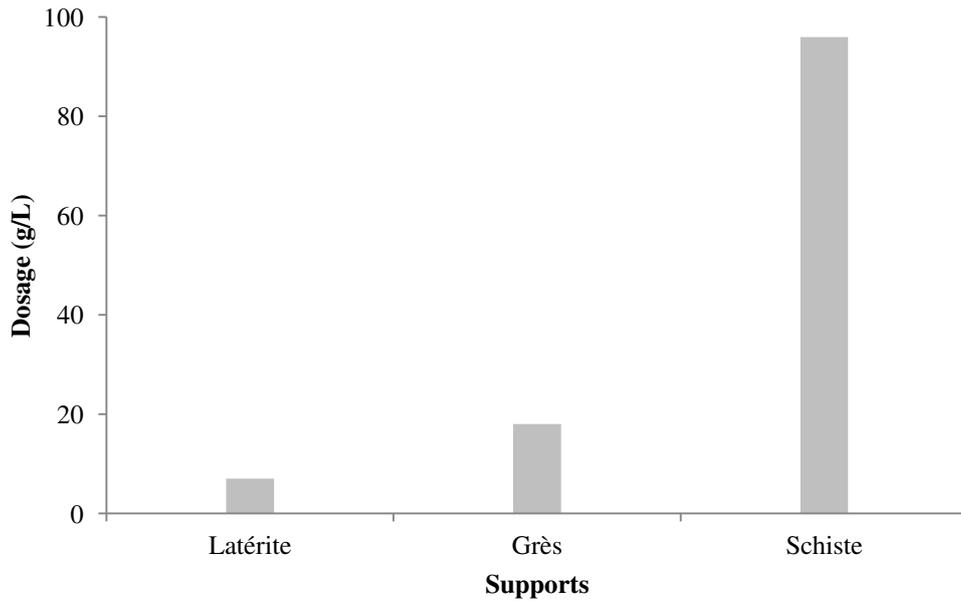


Figure 3.47 : Dosage de l'adsorbant pour un rendement de rétention de 75%.

3.4.2.2.2. Temps d'équilibre et capacité d'adsorption

Les temps d'équilibre ont été répartis pour les différents dosages optimums selon la capacité d'adsorption (**figure 3.48**). Nous constatons un temps d'équilibre relativement plus court, dans le cas du grès : 4 heures. Ce temps est de 6 heures pour la latérite et de 10 heures pour le schiste. Par ailleurs, la comparaison des efficacités de rétention des phosphates sur les différents adsorbants aux temps d'équilibre montre de façon générale une bonne adsorbabilité sur la latérite et le grès avec une supériorité remarquée pour la latérite (0,28 mg/g de phosphore total). Le schiste nécessite un temps de contact plus long qui aboutit à une faible quantité de phosphate retenue (0,046 mg/L) relativement aux deux autres matériaux. Ce résultat est confirmé par le rapport quantité adsorbée/temps. Il est respectivement de 0,04, 0,035 et de 0,005 mg/g.h de phosphore total pour la latérite, le grès et le schiste.

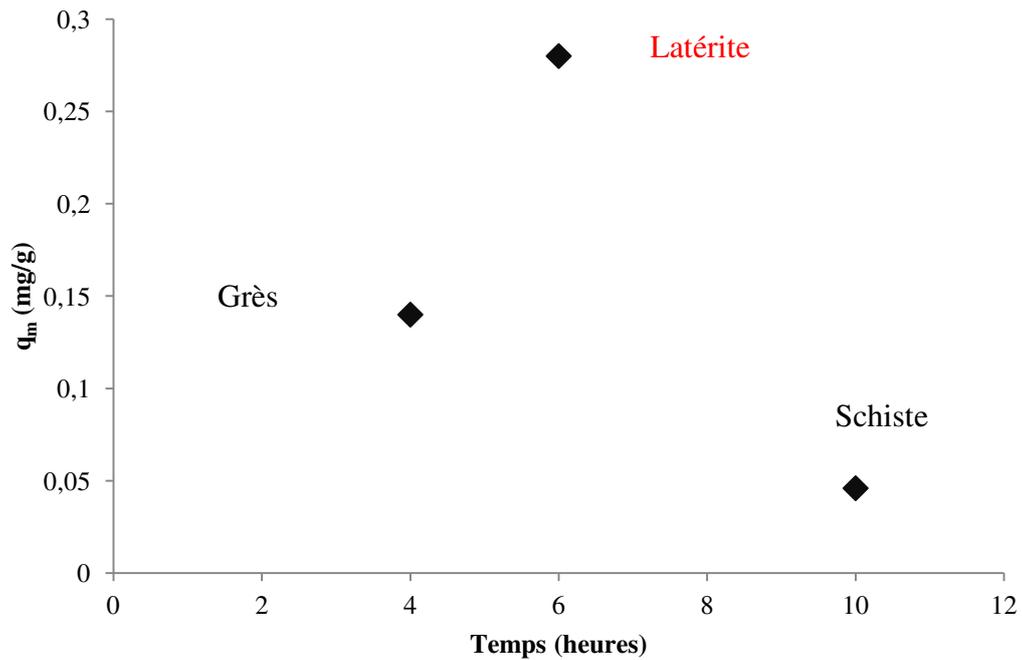


Figure 3.48 : Répartition des adsorbants en fonction du temps et de la capacité de rétention.

3.4.2.2.3. Capacité maximum d'adsorption

Les capacités maximum présentées à la **figure 3.49** sont issues du traitement des isothermes par le formalisme de Langmuir, pour 20, 30 et 40°C. A ces différentes températures, les capacités maximales obtenues pour la latérite sont supérieures à celles des deux autres matériaux. Elles sont comprises entre 1,4 et 5,3 mg/g de phosphore total. Cependant le grès (0,29 à 0,79 mg/g) présente de bien meilleurs résultats que le schiste (0,06 à 0,3 mg/g).

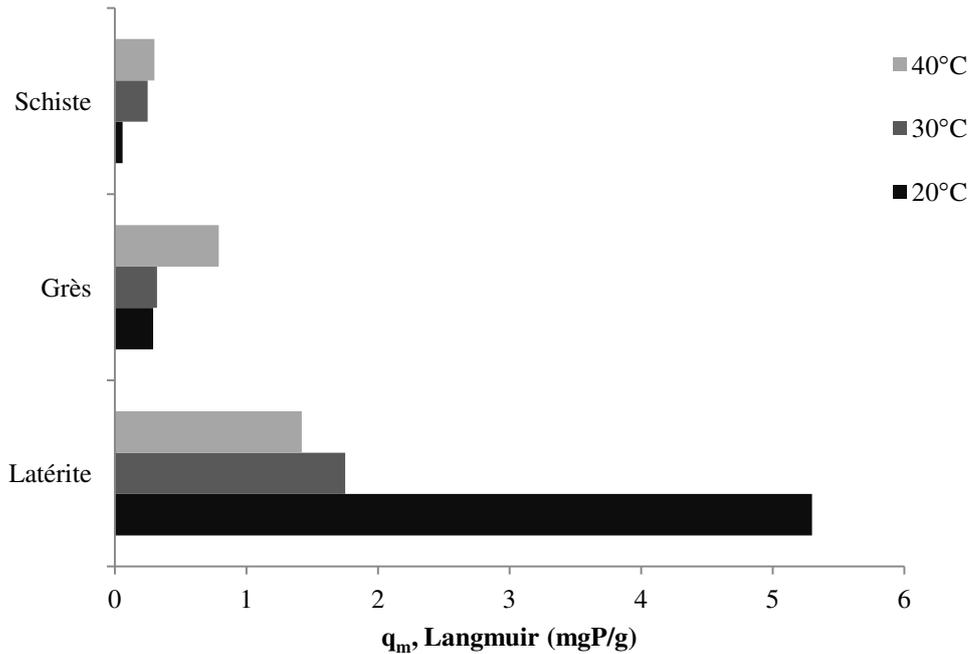


Figure 3.49 : Variation des capacités maximum d'adsorption selon le formalisme de Langmuir

3.4.2.2.4. pH

Les mesures ont révélé que la nature du milieu joue un rôle très important dans la fixation des phosphates. La rétention maximale sur les trois supports correspond à un pH optimal de 4,5 pour la latérite et de 4 pour le grès et le schiste (**Figure 3.50**). Les efficacités de rétention (E_R) liées à ces pH, pour les trois adsorbants se présentent dans l'ordre suivant : E_R (schiste) < E_R (grès) < E_R (latérite). Par ailleurs, le pH moyen des eaux usées domestiques auxquelles sont destinés ces adsorbants est de 7,5. A ce pH l'ordre d'efficacité demeure le même avec 90, 86 et 62 % d'abattement pour la latérite le grès et le schiste respectivement.

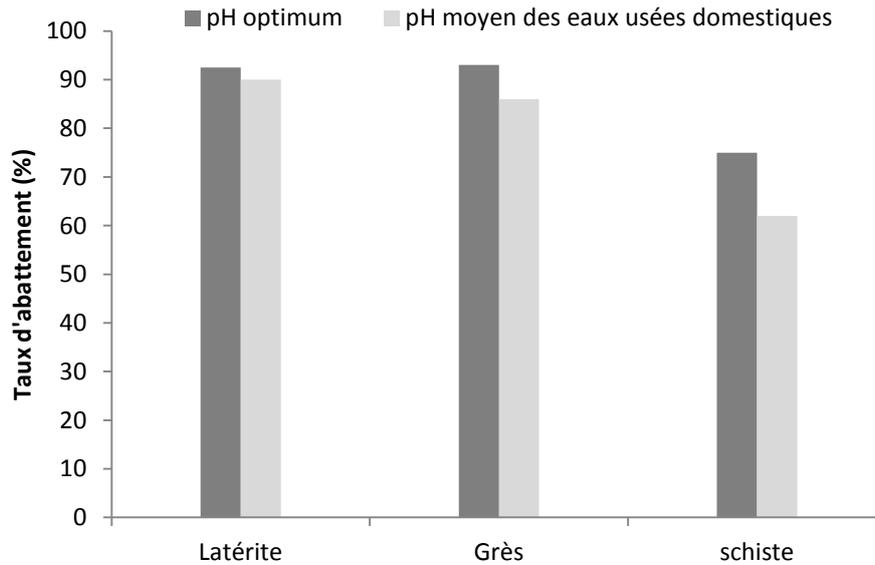


Figure 3.50 : Variation du taux d'abattement des phosphates en fonction des supports à pH optimum (4,5 pour la latérite, 4 pour le grès et le schiste) et à pH moyen des eaux usées domestiques (7,5).

3.4.3. Discussion

Les solides issus des expériences d'adsorption ont été analysés par diffraction des rayons X et par spectroscopie d'absorption infrarouge. Les diffractogramme-X obtenus sur les trois poudres (latérite, grès et schiste) après contact avec les phosphates ne montrent aucune phase cristallisée nouvelle. Aux questions de sensibilité près, ceci montre que les interactions entre les phosphates et les trois matériaux n'ont pas produit des composés cristallins. En revanche, les intensités de certains pics, notamment de la gibbsite, du quartz, de la goethite, de la chlorite, et de la kaolinite diminuent, ce qui traduit une réduction quantitative de ces phases en suspension. On pourrait donc penser qu'une fois en solution, l'eau induit un désordre structural qui affecte la cristallinité de ces minéraux entraînant leur dissolution (**Gardner, 1970 ; Peryea et Kittrick, 1988**). Ceci aurait pour conséquence de créer à la surface des matériaux des charges qui contribueraient à la rétention de phosphates. Dans la latérite on constate la disparition presque totale de la gibbsite. Cette disparition totale de la gibbsite est en accord avec les travaux de **Dietzel et Böhme (2000)**. En effet, selon ces auteurs la gibbsite contenue dans la bauxite tend à se dissoudre en milieu aqueux. En milieu acide, cette dissolution libérerait de Al^{3+} . En revanche, en milieu basique, l'attaque de la gibbsite produirait des ions $Al(OH)_4^-$. Par ailleurs, la baisse d'intensité de la bande caractéristique de la cristallinité du quartz ($695cm^{-1}$) indique soit que les molécules d'eau affecteraient la

structure cristalline du quartz ou que cette modification résulterait du recouvrement de sa surface par les phosphates en solution.

La spectrométrie FTIR sur des matériaux après adsorption montre des variations de l'intensité des bandes sur le grès et la latérite. Des modifications semblables avaient été observées par **Elzinga et Sparks (2007)** et **Luengo et al. (2006)** pour l'adsorption des phosphates sur des oxydes de fer (hématite et goethite). Ces résultats suggèrent que l'adsorption des ions phosphate induit une réorganisation structurale des hydroxydes de surface. En effet, la diminution de la charge de surface avec l'adsorption des ions phosphate pourrait induire un transfert de proton vers les sites de surface, conduisant à des espèces de surface favorisant ainsi leur (surface) hydratation. L'apparition de nouvelles bandes indique clairement qu'il y a eu interaction entre la surface des matériaux et les phosphates en solution. L'hétérogénéité des matériaux révèle plusieurs types de bandes. Ainsi des bandes caractéristiques des liaisons de types phosphates aluminium ont été observées (1040 et 900 cm^{-1}). Des bandes similaires apparaissent dans l'étude menée par **Zheng et al. (2012)** sur l'adsorption des phosphates par des oxydes d'aluminium. La bande à 1012 cm^{-1} , typique des liaisons fer-phosphates a été plusieurs fois mise en évidence sur des adsorbants à base de fer (**Persson et al., 1996 ; Luengo et al., 2006 ; Kubicki et al., 2012.**) et indiqueraient selon ces mêmes auteurs la possibilité de formation de quatre types de complexes (FeHPO_4^+ ; $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$; FeO_2PO_2 ; $\text{FeO}_2(\text{OH})\text{PO}_2^-$). Le spectre IR du schiste ne montre pas de changement visible avant ni après adsorption des phosphates. Ceci pourrait être attribué d'une part au faible pouvoir adsorbant de ce matériau et d'autre part à la présence de minéraux phosphatés dans le matériau naturel. Cette présence produirait un recouvrement des bandes attribuables aux nouvelles liaisons phosphates-solide. Par ailleurs, il est connu que les bandes de déformation des hydroxydes de surface recouvrent grandement celle des élongations P-O dans la région spectrale 1000-1080 cm^{-1} . On peut donc raisonnablement penser que les liaisons phosphate-adsorbant résultant de l'adsorption des phosphates sur le schiste existent mais ont subi un effet d'écran ou sont simplement chevauchées par les bandes dues aux groupements phosphates de départ.

L'étude comparative montre que les trois matériaux ayant servi de support de rétention des phosphates ne présentent ni les mêmes capacités ni les mêmes efficacités. La latérite semble être le meilleur adsorbant pour les phosphates. En outre, la réactivité des trois matrices vis-à-vis des ions phosphates, en ce qui concerne la capacité de rétention, est classée selon la séquence suivante : Latérite < grès \leq schiste. On remarquera, que cette séquence est identique à celle déjà observée pour le pH et la capacité maximale de Langmuir. L'efficacité de la latérite résulte probablement de sa composition chimique et minéralogique. En effet, elle

contient beaucoup plus de particules renfermant des oxyhydroxydes de fer et d'aluminium comparativement aux deux autres matériaux. Or l'analyse des adsorbants après adsorption montre une grande affinité entre ces hydroxydes et les phosphates. De plus, la surface spécifique de la latérite est sept fois supérieure à celle du grès et deux fois à celle du schiste. Cette très grande variabilité de l'aire spécifique aurait une grande influence sur la répartition des sites actifs et donc sur la capacité de rétention des phosphates comme l'ont constaté **Ruan et Gilkes (1996)** lors de leur travaux sur une goethite alumineuse synthétique.

Un bon adsorbant se caractérise par une bonne capacité de rétention, mais aussi par un temps d'équilibre acceptable. De ce point de vue, la capacité d'adsorption sur le temps de réaction montre un bon rapport pour la latérite. Il en est de même pour le rapport dose optimale / capacité de rétention. Ces rapports sont très intéressants surtout dans le cas d'une étude économique.

3.4.4. Conclusion partielle

Cette étude a permis d'une part de caractériser les supports après adsorption et d'autre part de faire une étude comparative des propriétés de rétention des adsorbants. L'analyse des supports à l'issue des tests d'adsorption en batch montre qu'aucun nouveau minéral n'a été formé au cours de la rétention des phosphates. Les composés formés sont tous amorphes. Les variations d'intensité des pics en DRX montrent des modifications quantitatives des minéraux présents. L'apparition de bandes dues aux interactions phosphate-aluminium, d'une part et phosphate-fer d'autre part, montre clairement l'impact des hydroxydes de fer et d'aluminium sur la rétention des phosphates par la latérite et le grès. L'efficacité de rétention des trois matrices vis-à-vis des ions phosphates se fait selon l'ordre latérite, grès et schiste. Cette étude montre que l'adsorption des phosphates est plus importante sur la latérite comparativement aux deux autres adsorbants. Le rapport capacité de rétention / temps d'équilibre est plus intéressant dans l'ordre pour la latérite, le grès et le schiste. De plus, la masse de support nécessaire (dose optimale) pour l'abattement des phosphates est moindre pour la latérite que pour les deux autres supports et enfin, elle se présente comme le matériau le plus abondant naturellement. Pour une utilisation à grande échelle la latérite serait le meilleur choix pour abattre les phosphates comparativement aux deux autres adsorbants.



CONCLUSION GENERALE

Ce travail, qui s'inscrit dans le cadre de la valorisation du potentiel géologique de la Côte d'Ivoire, a porté sur l'abattement des phosphates des eaux par des matériaux tels que la latérite, le grès et le schiste ardoisier.

La première partie du travail a permis de déterminer les propriétés cristalochimiques, morphométriques, texturales et électrocinétiques sur les fractions fines des trois matériaux. Les résultats montrent des structures hétérogènes présentant des méso et micropores sur ces trois matériaux. Les valeurs des surfaces spécifiques sont estimées à 4,7 , 16,5 et 34 m²/g respectivement pour le grès, le schiste et la latérite. Les matériaux étudiés renferment, particulièrement pour la latérite, des taux très élevés en oxydes, oxyhydroxydes de fer, et des porteurs d'aluminium, de calcium et de magnésium. Ces sesquioxydes contiennent des fonctions superficielles comprenant de l'oxygène et peuvent jouer un rôle déterminant dans la rétention des phosphates. Relativement à l'électrocinétique, il ressort que la latérite, le grès et le schiste présentent des charges de surfaces favorables à la rétention des phosphates des eaux de pH inférieur à 5,4 et 6,8 respectivement.

La deuxième partie du travail est relative aux tests de rétention des phosphate en batch. Un dispositif expérimental comprenant un système de régulation de la température a été mis en place. Cette étude a montré que la latérite, le grès et le schiste ardoisier de Côte d'Ivoire sont des substrats efficaces pour la rétention des phosphates des eaux. Pour une concentration initiale en phosphate de 5mg/L les doses optimales sont de 15, 30 et 96 g/L pour la latérite, le grès et le schiste respectivement. Le pH optimal de rétention est de 4 pour le grès, de 4,5 pour la latérite, et compris entre 4 et 10 pour le schiste. Des interactions électrostatiques (attraction / répulsion), chimiques et/ou échanges de ligand se produiraient lors de la rétention des phosphates par ces trois matériaux. Par ailleurs, l'étude des cinétiques indique que le temps optimal nécessaire pour atteindre l'équilibre serait de 4, 6 et 10 heures d'agitation respectivement pour le grès, la latérite et le schiste ardoisier. En outre, le processus d'adsorption des phosphates par la latérite, le grès et le schiste est fortement tributaire de la concentration initiale en phosphates et donc de l'état d'équilibre du système (adsorbat-adsorbant). Cette étude a également montré qu'une variation de la température de plus de 10°C influence l'adsorption des phosphates par la latérite et le schiste uniquement. Concernant le processus de rétention, il peut passer d'un processus endothermique à exothermique et vice versa selon le gradient de température. Par ailleurs, la physisorption semble être le processus dominant lors de l'abattement des phosphates par la latérite et le schiste. La modélisation du processus de rétention des phosphates a été examinée à partir de différents modèles issus de la littérature. De tous les modèles cinétiques testés sur les données

expérimentales, seul le modèle pseudo second ordre décrit la totalité de nos résultats. La vitesse globale d'adsorption sur la latérite, le grès et le schiste semble donc limitée par l'adsorption des phosphates sur les sites actifs. La diffusion vers les sites dans les pores des supports ne semble pas être un facteur limitant, dans la mesure où le modèle de diffusion intraparticulaire ne s'applique pas sur la totalité des données. Cependant, cette étude montre que la sorption des phosphates sur la latérite, le grès et le schiste s'accompagne d'une diffusion intraparticulaire et donc de la contribution de sites actifs à l'intérieur des pores surtout pour les concentrations élevées. En effet, une fois les adsorbants en contact avec la solution de phosphate, les sites de surface et les mésopores sont rapidement occupés par les ions phosphates, puis l'équilibre est atteint en ce qui concerne les solutions à faible concentration en phosphate. En revanche, pour les solutions à forte concentration en phosphate l'adsorption se poursuit, les ions phosphates encore en solution migrent vers les pores moins facilement accessibles mais beaucoup plus nombreux (micropores) induisant ainsi une capacité d'adsorption beaucoup plus élevée. Les isothermes d'adsorption semblent être convenablement décrites par les isothermes de Langmuir et de Freundlich, ce qui permet de définir une fonction mathématique par intervalle reliant q_e et C_e . La linéarisation de l'isotherme de Temkin a permis de mettre en évidence la variabilité de ΔQ avec la température et confirme ainsi les résultats de l'étude thermodynamique. La détermination de l'énergie moyenne d'adsorption à partir du modèle de Dubinin-Radushkevich permet en outre d'identifier la physisorption comme processus dominant lors de l'adsorption des phosphates à cette température.

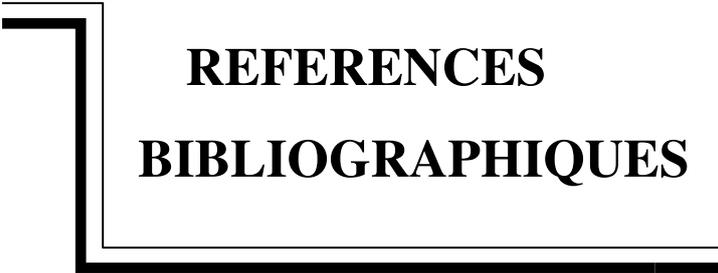
La caractérisation des supports après adsorption des phosphates par DRX et DRIFT a permis de montrer qu'aucun nouveau minéral n'a été formé au cours de la rétention des phosphates. Les composés formés sont tous amorphes. Les variations d'intensité des pics en DRX montrent des modifications quantitatives des minéraux présents. L'apparition de bandes dues aux interactions phosphate-aluminium, d'une part et phosphate-fer d'autre part, montre que les sites actifs participant à la rétention des phosphates sont localisés sur les hydroxydes de fer et d'aluminium.

L'efficacité de rétention des trois matrices vis-à-vis des ions phosphates se fait selon l'ordre latérite, grès et schiste. Le rapport capacité de rétention / temps d'équilibre est plus important dans l'ordre pour la latérite, le grès et le schiste. De plus, la masse de support nécessaire (dose optimale) pour l'abattement des phosphates est moindre pour la latérite que pour les deux autres supports.

L'ensemble de ces résultats obtenus nous permet de confirmer la possibilité d'utiliser la latérite, le grès et le schiste pour l'abattement des phosphates des eaux, en plus de leur disponibilité et du moindre coût de préparation.

Au vu de tout ce qui précède, des investigations supplémentaires sont nécessaires pour poursuivre l'optimisation de l'utilisation de ces matériaux. Il s'agira :

- d'étudier l'amélioration des performances rétentrices des matériaux. Il pourrait être envisagé de procéder à un broyage ménagé qui devrait facilement libérer le quartz qui serait alors éliminable dans une fraction grossière, par criblage. Ce traitement permettrait d'augmenter d'une part la teneur en sesquioxyde et d'autre part la surface spécifique.
- d'effectuer des tests d'adsorption sur colonne à partir de la sélection d'une granularité optimale.
- de procéder à une application sur eaux usées réelles à l'échelle de laboratoire afin d'appréhender les effets de compétition dues à la charge organique.
- d'étudier la désorption afin d'envisager la re-concentration des phosphates retenus sur les matériaux, en vue de leur utilisation sur des surfaces agricoles.



REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- Akhurst D., Jones G. B., Clarck M., McConchie D. (2006)** Phosphate removal from aqueous solution using neutralized Bauxite Refinery Residues (BauxolTM). *Environ. Chem.*, 3 : 65 – 74.
- Aksas H. (2013)** Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat, génie des procédés. Université M'hamed Bougara-Boumerdes, Algérie. 158p.
- Anastassakis G. N., Karageorgiou K., Paschalis M. (2004)** Removal of phosphate species solution by flotation. Proceedings of the "Rewas'04: Global Symposium on Recycling, Waste treatment and Clean Technology" Madrid (Spain), September 26 – 29.
- Anderson P. R., Benjamin M. M. (1985)** Effect of silicon on the crystallization and adsorption properties of ferric oxides. *Environ. Sci. Technol.* 19: 1048 – 1053.
- Andreux F., Portal J. M., Schiavon M., Bertin G (1992)** The binding of atrazine and its dealkylated derivatives to humic-like polymers derive. *Catechol. Sci. Total Environ.*, (117/118) : 207 – 217.
- Arfi R., Dufour P., Mayer D. (1981)** Phytoplankton et pollution: premières études en baie de Biétry (Côte d'Ivoire). Traitement mathématique des données. *Oceanologica Acta*, pp. 319 – 329.
- Arias C. A., Da Sylva-Carballal J., Garcia-Rio L., Mejuto J and Nunez A. (2006)** Retention of phosphorus by iron and aluminum oxides-coated quartz particles. *J. Colloid. Interface Sci.* 295: 65 – 70.
- Arias C.A., Del Bubba M., Brix H. (2001)** Phosphorus removal by sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds. *Water Res.* 35: 1159 – 1168.
- Babatunde A.O., Zhao Y.Q., Burke A.M., Morris M.A., Hanrahan J.P. (2009)** Characterization of aluminium-based water treatment residual for potential phosphorus removal in engineered wetlands. *Environ. Pollut.* 157 : 2830 – 2836.
- Banas D., Lata J-C. (2006)** Les phosphates. *in* le livre blanc des polluants de l'habitat. C. Zeilas, 6p.
- Barbo U., Sven S. (2007)** Forms and retention of phosphorus in an illite-clay soil profile with a history of fertilisation with pig manure and mineral fertilizers. *Geoderma* 137, 455 – 465

- Barca C. (2012)** Steel slag filters to upgrade phosphorus removal in small wastewater treatment plants. Thèse de doctorat en génie des procédés de l'Ecole des Mines de Nantes, 233 p.
- Barret E. P., Joyner L. G., Hallenda P. P. (1951)** The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computation from nitrogen isotherms. *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 : 373 – 380.
- Barroin G. (2004)** Phosphore, azote, carbone du facteur limitant au facteur de maîtrise. *Le Courrier de l'environnement de l'INRA*, 52 : 1 – 25.
- Barrow N. J. (1978)** The description of phosphate adsorption curves. *J. Soil Sci.*, 29 : 447 – 462.
- Barrow N. J. (1990)** Relating chemical processes to management systems. Proceedings of Phosphorus requirements for sustainable agriculture in Asia and Oceania ; March 1999, 199 – 209.
- Beaudin I. (2006)** La mobilité du phosphore. Centre de Référence en Agriculture et Agroalimentaire du Québec (C.R.A.A.Q.), 143 p.
- Belaid K. D., Kacha S. (2010)** Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *J. Wat. Sc.*, 24 (2) : 131 – 144.
- Bellier N., Chazarenc F., Comeau Y. (2006)** Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite. *Wat. Res.* 40 : 2965 – 2971.
- Bisson R. (2004)** Interaction de l'hydrogène atomique avec les surfaces de silicium: réalisation du système expérimental, caractérisation et premier résultats. Thèse de l'Ecole Polytechnique (France), en Sciences Physiques *Spécialité* : Interaction particule-surface, 202 p.
- Blanchet M. L., Malaprade L. (1967)** Méthode rapide de dosage des principaux éléments d'une roche silicatée, *chimie analytique* 49 (1) 11 – 26.
- Bond P. L., Keller J., Blackall L. L. (1998)** Characterisation of enhanced biological phosphorus removal activated sludges with dissimilar phosphorus removal performances. *Wat. Sci. Technol.*, 37 : 567 – 571.
- Bond P. L., Keller J., Blackall L. L. (1999)** Bio-P and non-bio-P bacteria identification by a novel microbial approach. *Wat. Sci. Technol.*, 39 : 13 – 20.

- Bouberka Z., Kacha S., Kameche M., Elmaleh S., Derriche Z. (2005)** Sorption study of an acid dye from aqueous solutions using modified clays. *J. Hazard. Mater.*, B119, 117–124
- Bouloud A., Foutlane A., Bouchich L. (2001)** Eutrophisation des retenues des barrages et production d'eau potable. *Revue HTE*, 119: 21– 24.
- Bourdon C., Choubert J. M., Comeau Y., Héduit A. (2004)** Toward the Use of the BAP Test to Predict the Performance of Enhanced Biological Phosphorus Removal in Municipal WWTP, Ottawa, 29 October, University of Ottawa and Carleton University, 77 p.
- Boutin C., Esser D., Molle P., Liénard A. (2000)** Les filtres et lits plantés de roseaux en traitement d'eaux usées domestiques. Perspectives pour le traitement d'eaux pluviales. *Cemagref & SINT*, 12 p.
- Bowman R. A., Savory D. J., (1992)** Phosphorus distribution in calcareous soil profiles of the Central Plains. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56 : 423 – 426.
- Boyd G.E., Adamson A.W., Myres L.S. (1947)** Kinetics of ionic exchange adsorption processes. *J. Am. Chem.*, 69 : 2836 – 2848.
- Brigatti M. F., Galan E., Theng B. K. G. (2006)** Structure and mineralogy of clay minerals. *In Handbook of clay science*, Edited by Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G., 1 : 309 – 377.
- Brix H. (1993)** Wastewater treatment in constructed wetlands : System design, removal processes and treatment performance. *In*. *Constructed Wetlands for Water Quality improvement*. Ed Gerald A., Moshiri, Ph.D., pp.9 – 22.
- Brix H., Schierup H. H. (1989)** the use of macrophytes in water pollution control. *Wat. Sci. Tech.*, 21 : 1665 – 1668.
- Broche J., Peschet J. L. (1983)**. Enquête sur les pollutions actuelles et potentielles en Côte d'Ivoire. In: P. Dufour et J.M. Chantraine (Eds), Réseau national d'observation de la qualité des eaux marines et lagunaires en Côte-d'Ivoire. Paris, Orstom et ministère de l'Environnement, 451 p.
- Brogowski Z., Renman G. (2004)** Characterization of opoka as a basis for its use in wastewater treatment. *Polish J Environ Stud* 13 : 15 – 20.
- Brunauer S., Emmet P. H., Teller E. (1938)** Adsorption of gases in multimolecular layer. *J. Amer. Chem Soc.* 60: 309 – 319.

- Calvet R. (1989)** Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Persp.*, 83 : 145 – 177.
- Canler J. P., Perret J. M. (2007)** Les clari-floculateurs plus particulièrement utilisés en traitement tertiaire. Edition CEMAGREF ISBN : 978 2 85362 671 7, Document technique FANDAE N°35, 80 p.
- Castillon P., Massé J. (2005)** Richesse du sol : une notion relative. Dans « Fertilisation P-K: raisonner pour agir », ARVALIS Institut du Végétal, p10 – 11.
- CCME (Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement) (2004)** Recommandations canadiennes pour la protection de la vie aquatique : le phosphore : cadre canadien d'orientation pour la gestion des réseaux hydrographiques. *Winnipeg*, 7 p.
- CEEP (Centre Europeen d'Etude des Polyphosphates) (2003)** Rapid hydrolysis of detergent phosphates in sewage. *SCOPE Newsletter*, 49 : 2 – 3.
- Chae Y. M., Tabatabai M. A. (1981)** Sulfolipid and phospholipid in soils and sewage sludge in Iowa. *Soil Sci. Society of America J.*, 45 : 20 – 25.
- Champoux A., Toutant C. (1988)** Eléments d'hydrologie. Les éditions le Griphon d'argile 220 p.
- Chen J., Kong H., Wu D., Chen X., Zhang D., Sun Z.(2007)** Phosphate immobilization from aqueous solution by fly ashes in relation to their composition. *J. Hazard. Mat.*, B (139) : 293 – 300.
- Chen X., Chen X., Wana X., Wengb B., Huang Q. (2010)** Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) waste as an adsorbent for phosphorus removal from swine wastewater. *Biores. Techn.*, 101: 9025 – 9030.
- Cheung K. C., Venkitachalam T. H. (2000)** Improving phosphate removal of sand infiltration system using alkaline fly ash. *Chemosphere* 41 : 243 – 249.
- Chien S. H., Clayton W. R. (1980)** Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Sci. Society America J.*, 44 : 265 – 268.
- Chivot J. (2004)** Thermodynamiques des produits de corrosion. Andra, 142 p.
- Chmielewska E., Hodossyova R., Bujdos M. (2013)** Kinetic and thermodynamic studies for phosphate removal using natural adsorption Materials. *Pol J. Environ Stud.*, 22 (5) : 1307 – 1316.

- Codling E. E., Chaney R. L., Mulchi C. L. (2000)** Use of aluminum and iron-rich residues to immobilize phosphorus in poultry litter and litter-amended soils. *J Environ Qual.*, 29 : 1924 – 1931.
- Comeau Y. (1990)** La déphosphatation biologique, métabolisme microbien. *Sciences et Techniques de l'eau*, 23 (1) : 47 – 60.
- Comeau Y. (1990)** La déphosphatation biologique, procédés et conception, *Sciences et Techniques de l'eau*, 23 (2) : 199 – 216.
- Comeau Y. (1997)** Procédés et conception de filières de déphosphatation biologique. Journées internationales d'étude des eaux : la déphosphatation des eaux usées, Liège, Palais des congrès, 22-23 mai 1997, CEBEDOC éditeur.
- Comeau Y. et Ardelean F. (2006)** Déphosphatation des boues de la pisciculture des Alleghany à saint Damien-De-Buckland par chaulage. Société de Recherche et de Développement en Aquaculture Continentale (SORDAC) 82 p.
- Cooper P., Dee T., Yang G. (1993)** Nutrient removal-methods of meeting the EC urban wastewater directive. Paper presented at the 4th Annual Conference on Industrial Wastewater Treatment, Esher, Surrey. 10 March 1993.
- Creger T.L., Peryea F.J. (1994)** Phosphate fertilizer enhances arsenic uptake by apricot liners grown in lead-arsenate-enriched soil. *Hort. Sc.* 29 (2) : 88 – 92.
- Crini G., Badot P. M. (2008)** Application of Chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies : A review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.* 33 : 399 – 447.
- Cucarella V., Renman G. (2009)** Phosphorus sorption capacity of filter materials used for on-site wastewater treatment. Determined in batch Experiments – A comparative study. *J. Environ. Qual.*, 38 : 381 – 392.
- Dable P. J. M. R., Adjoumani Y. J., Yao B., Ado G. (2008)** Wastewater dephosphorization using crude clays. *Interna. J. Envi. Sc. and Tech.*, 5 (1) : 35 – 42.
- Das J., Patra B. S., Baliarsingh N., Parida K. M. (2006)** Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. *App. Clay Sc.* 32(3-4) : 252 – 260.

- De Boer J. H., Lippens B. C., Linsen B. G., Brokhoff J. C. P., Van Der Heuvel A., Osinga T. J. (1966)** The t-curve of multimolecular N₂ adsorption. *J. Colloid Interf. Sci.*, 21 : 405 – 414.
- De-Bashan L. E, Bashan Y. (2004)** Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Wat. Res.*, 38 (19) : 4222 – 4246.
- Dejoux C. (1988)** La pollution des eaux continentales africaines. Office de la recherche scientifique et technique outre mer, 513 p.
- Delgenès J. P., Bernet N., Dabert P., Moletta R. (1999)** Phosphorus removal from wastewaters. *Proceedings of Biotechnology in Environmental Protection Biodepol'99 – Rennes / France*, 26–27 octobre 1999, pp 111 – 118.
- Delon J.F., Yvon J., Vauquelin M. (1983)** Incorporation des argiles des charentes dans les pâtes de grès de cirâmes, l'industrie céramique, 179 p.
- Dernat M., Elmerich P., Pouillot M. (1994)** Vers une optimisation de la déphosphatation physico-chimique. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, 182 : 34 – 38.
- Deronzier G., Choubert J. M. (2004)** Traitement de phosphore dans des petites stations d'épuration à boue activée. Comparaisons techniques et économiques des voies de traitement biologique et physico-chimique, Edition CEMAGREF, Document technique FNDAE n°29, 49 p.
- Desjardin R. (1988)** Le traitement des eaux. Deuxième édition, Ecole polytechnique de Montréal ed., 304p.
- Dietzel M., Böhme G. (2000)** Dissolution of Gibbsite in open and closed systems: Experimental data and a new kinetic approach. *J. Conf. abs.* 5 (2) : 351. September 3rd -8th 2000, Goldschmidt Oxford, UK.
- Dodoo-Arhin D., Konadu D. S., Annan E., Buabeng F. P., Yaya A., Agyei-Tuffour B. (2013)** Fabrication and Characterisation of Ghanaian Bauxite Red Mud-Clay Composite Bricks for Construction Applications. *American J. Mat. Sc.*, 3(5), 110 – 119.
- Donaghay P. L., Klos E. (1985)** Physical, chemical and biological responses to simulated wind and tidal mixing experimental marine ecosystems. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 26 : 35 – 45.

- Dorozhkin S. V. (2012)** Dissolution mechanism of calcium apatite in acids: A review of literature. *World J. Methodol.*, 2(1) : 1 – 17.
- Drizo A., Frost C. A., Grace J., Smith K. A. (1999)** Physico-chemical screening of phosphate removing substrates for use in constructed wetland systems. *Wat. Res.*, 33 (17) : 3595 – 3602.
- Dubois J.P. (1994)** Uptake of macroelements by the helophyte *Phalaris arundinacea L.* *Aquatic Sciences* 56 (1) : 70 – 79.
- Dubus L. (1997)** La rétention du phosphore dans les sols: principes d'étude, modélisation, mécanismes et compartiments du sol impliqués. ORSTOM, documents scientifiques et techniques, 76 p.
- Dufour P., Kouassi A. M., Lanusse A. (1994)** Les pollutions. Environnement et ressources aquatiques en Côte d'Ivoire. Tome II les milieux lagunaires, IRD édition ISBN : 2-7099-1136 1 : 309 – 333.
- DWAF (1996)** South African Water Quality Guidelines - Agricultural Water Use: Aquaculture (2nd edition). Edited by S. Holmes, CSIR Environmental service, 209 p.
- Edzwald J. K., Toensing D. C., Leung M. C. (1976)** Phosphate Adsorption Reactions with Clay Minerals. *Environ. Sc. and Techn.* 10 : 485 – 490.
- EL Hafiane F., Rami A., EL Hamouri B. (2003)** Mécanismes d'élimination de l'azote et du phosphore dans un chenal algal à haut rendement. *J. Wat. Sc.* 16 (2) : 157 – 172.
- Elzinga E. J., Sparks L. D. (2007)** Phosphate adsorption onto hematite: An in situ ATR-FTIR investigation of the effects of pH and loading level on the mode of phosphate surface complexation. *J. Col. and Interf. Sci.* 308 : 53 – 70.
- Emsley J. (1980)** The phosphorus cycle. *The Handbook of environmental chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1 (A) : 147 – 167.
- Eslinger E., Peaver D. (1988)** Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short Course Notes N° 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, 404 p.
- Fardeau J. C. (1993)** Available soil phosphate: its representation by a functional multiple compartment model. *Agronomie* 13 : 317 – 331.

- Fardeau J. C. (2005)** Dynamique du phosphore et du potassium dans le système sol-plante. Dans « Fertilisation P-K : raisonner pour agir », ARVALIS Institut du Végétal, p. 12–19.
- Fardeau J. C., Conesa A. P. (1994)** Le phosphore. In : Pédologie. Tome 2 : constituants et propriétés du sol. 2^e édition / M. Bonneau et B. Souchier. Edditions Paris: Masson, pp. 557 – 566.
- Farmer VC (1974)** In the infrared spectra of minerals. Edited by VC Farmer, Mineral Society, London; 331 p.
- Feng-Chin W., Ru-Ling T., Ruey-Shin J. (2009)** Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chem. Eng. J.*, 150 : 366 – 373.
- Ferrandon O., Bouarane H., Mazet M. (1993)** Contribution à l'étude de la validité des différents modèles utilisés lors de l'adsorption des solutés sur charbon actif. *Revue des sciences de l'eau* 8 : 183 – 200.
- Fitter A. H., Sutton C. D., (1975)** The use of the Freundlich isotherm for soil phosphate sorption data. *J. Soil Sci.* 26 : 241 – 246.
- Fitzpatrick A. J. (1998)** Adsorption of arsenate and phosphate on Gibbsite from artificial seawater. Thesis submitted to the faculty of Graduate studie and research in partial fulfillment of requirements of the degree of Master of Science, Canada, 110 p.
- Foo K. Y., Hameed B. H. (2010)** Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156: 2–10.
- Fourrier L., Butler F. L., Castillon P., Hanocq D., Fougère M., Levasseur P., Gascuel C., Dorioz J. M., Morel C., Raison C., Aubert C. (2011)** Le phosphore d'origine agricole : diagnostics et solutions pour limiter les transferts vers le milieu aquatique. *Innovations Agronomiques* 17 : 15 – 32.
- Fuhs G. W., Chen M. (1975)** Microbiological basis of phosphate removal in the activated sludge process for the treatment of water. *Microbiol. Ecol.*, 2 : 119 – 138.
- Fujiwara K., Ramesh A., Maki T., Hasegawa H., Ueda K. (2007)** Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified cross linked Chitosan resin. *J. Hazar. Mat.*, 146 : 39 – 50.

- Fulkase T., Shibata M., Miyaji Y. (1985)** Factors affecting biological removal of phosphorus. *Wat. Sci. Technol.*, 17 : 187 – 198.
- Gardner L. R. (1970)** A chemical model for the origin of gibbsite from kaolinite. *The American Mineralogist* 55: 1380– 1389.
- Ghose, S. K., Waychunas G. A., Trainor T. P., Engad P. J. (2011)** Hydrated goethite (alpha-FeOOH) (100) interface structure: Ordered water and surface functional. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 74 (7) : 1943 – 1953.
- Gidigas M. D. (1971)** The importance of soil genesis in the engineering classification of Ghana soils. *Eng Geol.* 5 : 117 – 161.
- Gidigas M. D. (1974)** Degree of weathering in the identification of laterite materials for engineering purposes- A review. *Eng. Geol.*, 8: 213 – 266.
- Glennie E .B., Littlejohn C., Gendebien A., Hayes A., Palfrey R., Sivil D., Wright K. (2002)** Phosphate and alternative detergent builders - Final report. EU Environment Directorate, WRc plc, Ref: UC 4011/12565-0, 172 p.
- Gomez E., Durillon C., Rofes G., Picot B. (1999)** Phosphate adsorption and release from sediments of brackish lagoons: pH, O₂ and loading influence. *Wat. Res.*, 33 : 2437 – 2447.
- Gracian C. (2000)** Phosphore et lisier de porc : Solution et gestion des boues. *Techni porc* (23) 3 : 7 – 16.
- Grases F., Perelló J., Isern B., Costa B. A. (2007)** Myo-inositol hexakisphosphate (phytate) inhibits calcium carbonate crystallisation in hard water. *Water SA.*, 33 (5) : 749 – 753.
- Gregg S. G., Sing K. S. W. (1982)** Adsorption, surface area and porosity. 2nd edition, Academic Press, London, 303 p.
- Grill J-J., Mourel M., Simonnet E. (2007)** Fonction de limitation du transfert du phosphore. *CORPEN*, 53p.
- Gross A., Shmueli O., Weil A., Ronen Z. (2005)** Environmental impacts associated with greywater reuse for irrigation in small (isolated) communities. *Water Eng. Liq. Irrigat.*, 39 : 22 – 28.
- Grubb D.G., Guimaraes M.S., Valencia R. (2000)** Phosphate immobilization using an acidic type F fly ash. *J. Hazard. Mater.*, 76 : 217 – 236.

- Guidry M. W. (2002)** Apatite dissolution kinetics and the long term phosphorus cycle. Thèse de doctorat en Oceanographie de l'Université d'Hawai, 160 p.
- Guiral D., Kouassi A.M., Arfi R. (1993)** Estimation des niveaux de pollution organique et bactérienne des eaux à proximité des berges de la ville d'Abidjan. *J. Ivoir. Océanol. Limnol.*, II (1) : 1–18.
- Guivarch A. (2001)** Valeur fertilisante à court terme du phosphore des boues de stations d'épuration urbaines. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France 306 pp + annexes.
- Halle B., Bruzon V. (2006)** Profile environnemental de la Côte d'Ivoire; Rapport final, Commission Européenne. *Agrifor Consult*, 133p.
- Hamdaoui O., Naffrechoux E. (2007)** Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *J. Hazard. Mater.*, 147 : 381 – 394.
- Hanna A.A., Sherief M. A., Elenin A. R. M. M. (2008)** Phosphate removal from wastewater by calcite and dolomite ores. *Phospho. Res. Bullet.* 22:7-12
- Hayward D. O., Trapnell B. M. W. (1964)** Chemisorption, 2nd Ed. London, Butterworth and Co. Ltd.
- Herbillon A. J. (1988)** Introduction to the surface charge properties of iron oxides and oxidic soils. p. 252-266. *In*: Iron in soils and clay minerals, Stucki, Goodman and Schwertmann (eds.).
- Hill P. M., Coetzee J. A. (2008)** Integrated control of water hyacinth in Africa. *EPPO Bulletin* 38 : 452 – 457.
- Hinedi Z. R., Chang A. C., Lee R. W. K. (1989a)** Characterization of phosphorus in sludge extracts using phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Envir. Qual.* 18 : 323 – 329.
- Hinedi Z. R., Chang A. C., Yesinowski J. P. (1989b)** Phosphorus-31 magic angle spinning nuclear magnetic resonance of wastewater sludge and sludge-amended soil. *Soil Sci. Society America J.* 53 : 1053 – 1056.
- Ho Y. S. (2006)** Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.*, B (136) : 681 – 689.

- Ho Y. S., McKay G. (1998)** Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.*, 70 (2) : 115 – 124.
- Horsfall J. M., Spiff A. I. (2005)** Equilibrium sorption study of Al^{3+} , Co^{2+} and Ag^+ in aqueous solutions by fluted pumpkin waste biomass. *Acta Chim. Slov.* 52 : 174 – 181.
- Huang S. H., Chiswell B. (2000)** Phosphate removal from wastewater using spent alum sludge. *Wat. Sci. Technol.*, 42 (3–4) : 295 – 300.
- Igisu M., Nakashima S., Ueno Y., Stanley M. Awramiks S. M. , Maruyama S. (2006)** In Situ Infrared Microspectroscopy of 850 Million-Year-Old Prokaryotic Fossils. *Applied Spectroscopy* 60 (10) : 1111 – 1121.
- INS (Institut Sénégalais de Normalisation) (2001)** Eaux usées, norme de rejet. INS Dakar, 10 p.
- Jardin N., Pöpel H. J. (1996)** Behaviour of waste activated sludge from enhanced biological phosphorus removal during sludge treatment. *Water Environ. Res.* 68 (6): 965 –973.
- Jenkins D., Ferguson J. F., Menar A. B. (1971)** Chemical processes for phosphorus removal. *Wat. Res.*, 5 : 369–389.
- Johansson L., (1999)** Blast furnace slag as phosphorus sorbents column studies. *Sci. Total Environ.*, 229 : 89 – 97.
- Johansson L., Gustafsson J. P. (2000)** Phosphate removal using blast furnace slags and opoka-mechanisms. *Wat. Res.*, 34 (1) : 259 – 265.
- Johnson P.A.; Vaidyanathan L., (1993)** Foliar phosphate applications to potatoes. *Journal Of The Science Of Food & Agriculture.* 63 (1) : 124.
- Kabran P.K.B. (1988)** Pétrographie et géochimie des formations précambriennes de la région d’Odienné (Nord-Ouest de la Côte d’Ivoire). Typologie du volcanisme birimien - tendances évolutives du magmatisme Eburnéen - Géochimie de l’Uranium et du Thorium dans les granitoïdes. Thèse en Sciences naturelles de l’Université d’Abidjan, Côte d’Ivoire 349 p.
- Kannan N., Sundaram M. M. (2001)** Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study. *Dyes Pigments*, 51 : 25 – 40.
- Karaca S., Gürses A., Ejder M., Açıkyıldız M. (2004)** Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite. *J. colloid. interface Sci.*, 277 : 257 – 263.

- Karnitz J. O., Vinicius A. G. L., Ju´lio C. P. M., Botaro V. R., Sacramento M. T.M., Pereira de Freitas G. R., Gil L. F. (2007)** Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Biores. Technol.*, 98 : 1291 – 1297.
- Kim C., Lee Y., Ong S.K. (2003)** Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils. *Chemosphere* 51 : 845 – 853.
- Kim E.H., Yim S.B., Jung H.C., Lee E.J. (2006)** Hydroxyapatite crystallization from a highly concentrated phosphate solution using powdered converter slag as a seed material. *J. Hazard. Mater.*, 136 (3) : 690 – 697.
- Koné D. (2002)** Epuration des eaux par lagunage à microphytes et à macrophytes en Afrique de l’ouest et du centre : Etat des lieux, performance épuratoires et critères de dimensionnement. Thèse de doctorat en sciences et ingénierie de l’environnement. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, 170 p.
- Korkusuz E.A., Beklioglu M., Demirer G.N., (2005)** Comparison of the treatment performances of blast furnace slag-based and gravel-based vertical flow wetlands operated identically for domestic wastewater treatment in Turkey. *Ecol. Eng.*, 24 : 187 – 200.
- Krzemieniewski M., Dębowski M., Janczukowicz W., Pesta J. (2004)** The influence of different intensity electromagnetic fields on phosphorus and COD removal from domestic wastewater in steel packing systems. *Polish J. Environ. Stud.*, 13 (4) : 381 – 387.
- Kubicki J. D., Paul K. W., Kabalan L., Zhu Q., Mroziak M. K., Aryanpour M., Pierre-Louis A-M., Strongin D. R. (2012)** ATR-FTIR and Density Functional Theory Study of the Structures, Energetics, and Vibrational Spectra of Phosphate Adsorbed onto Goethite. *Langmuir*, 28 : 14573 – 14587.
- Kummert R., Stumm W. (1980)** The surface complexation of organic acids on hydrous Al_2O_3 . *J. Coll. Int. Sci.*, 75 : 373 – 385.
- Lake C. A.; MacIntyre G. W. (1977)** Phosphate and Tripolyphosphate Adsorption by Clay Minerals and Estuarine Sediments. Virginia Water Resources Research Center Bulletin 109, 58p.
- Lambkin D. C, Alloway B. J. (2003)** Arsenate-induced phosphate release from soils and its effect on plant phosphorus. *Wat. Air Soil Poll.*, 144 : 41 – 56.

- Lazzarotto J., Dominik J., Dorioz J.M., (2007)** Spéciation et biodisponibilité du phosphore particulaire dans les sédiments et les matières en suspensions des eaux de surface. *Oceanis* 33 : 147 – 163.
- Legros A., Vilain N. (2004)** L'élimination du phosphore présent dans les eaux résiduaires urbaines. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, 274:52 – 54.
- Li Y., Liu C., Luan Z., Peng X., Zhu C., Chen Z., Zhang Z., Fan J., Jia Z.(2006)** Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. *J. Hazard. Mater. B* (137) : 374 – 383.
- Lima D. J. S. (2005)** Etude pétrographique et cristallographique du kaolin de la Rivière Capim-Parà , Brésil. Thèse de doctorat en Géoscience de l'Institut National Polytechnique de Lorraine. France, 219 p.
- Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M. (2007)** Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement - *Applied Geochemistry*, 22 : 249 – 275.
- Lindsay W. B. (1979)** Chemical equilibria in soils. John Wiley & Sons Ltd., New York. 449 pages.
- Liu W. T., Mino T., Mastsuo T., Nakamura K. (1996)** Biological phosphorus removal processes effect of pH on aerobic substrate metabolism. *Wat. Sci. Technol.*, 34 : 25 – 32.
- Livesey N. T., Huang P. M. (1981)** Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions. *Soil Sci.*, 131 : 88 – 94.
- Louise St L. (2003)** Gestion des systèmes de traitement des eaux usées. Service correctionnel du Canada N°318-6, 10 p.
- Loyer A. F. (1997)** Les formes de phosphore particulaire et sédimentaire en environnement côtier. Méthodes d'analyse, biodisponibilité, échange. Thèse en chimie appliquée *spécialité* chimie marine, de l'université de Bretagne occidentale, France 336 p.
- Luedecke C., Slawomir W., Hermanowicz W., Jenkins D. (1989)** Precipitation of ferric phosphate in activated sludge: a chemical model and its verification. *Wat. Sci. Technol.*, 21: 325 – 337.

- Luengo C., Brigante M., Antelo J.; Avena M. (2006)** Kinetics of Phosphate Adsorption of Goethite: Comparing Batch Adsorption and ATR-IR Measurements. *J. Colloid Interf. Sci.* 300 : 511 – 518.
- Mahramanlioglu M., Kizilcikli I., Bicer I. O. (2002)** Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth. *Journal of Fluorine Chemistry* 115:41–47.
- Maji S. K. , Pal A., Pal T., Adak A. (2007)** Adsorption thermodynamics of arsenic on laterite soil. *J. Surface Sc. Technol.*, 22 (3-4) : 161 – 176.
- Mantin I., Glaeser R. (1960)** Fixation des ions cobalt hexamine par les montmorillonites acides. *Bulletin du Groupe Français des Argiles*, 50 : 83 – 88.
- Martin L. (1977)** Morphologie, sédimentologie et paléogéographie au quaternaire récent du plateau continental ivoirien. Thèse de l'Université de Paris VI. 269 p.
- Matejka G., Feuillade G., Heulot I., Lemehaute P., Mazet M. (1992)** Les échanges de phosphore à l'interface eau-sédiments. Etudes et mémoires. *Tribune de l'eau*, 556: 19–25.
- Maurer M., Boller M. (1999)** Modelling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal. *Wat. Sci. Technol.*, 39 : 147 – 163.
- Mbumbia L., Mertens de Wilmars A., Tirlocq J. (2000)** Performance characteristics of lateritic soil bricks fired at low temperatures: a case study of Cameroon. *Construc. Build. Mater.* 14 : 121-131.
- McCoy J. L., Sikora J., Weil R. R. (1986)** Plant availability of phosphorus in sewage sludge compost. *J. Environ. Qual.* 15: 403 – 409.
- Mehmet E. A., Sukru D., Celalettin O., Mustafa K. (2007)** Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *J. Hazard. Mat.*, 141: 77 – 85.
- Melamed R., Jurinak J. J., Dudley L. M. (1994)** Anion exclusion-pore water velocity interaction affecting transport of bromide through an Oxisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58 : 1405 – 1410.
- Melamed R., Jurinak J. J., Dudley L. M., (1995)** Effect of adsorbed phosphate on transport of arsenate through an oxisol. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 59 : 1289 – 1294.
- Menar A. B., Jenkins D. (1972)** Calcium phosphate precipitation in wastewater treatment. *Environmental Protection Agency*. R 2-72-064 (PB 216605).

- Mendelovici E., Yariv S.H., Villalba R. (1979)** Aluminum-bearing goethite in Venezuelan laterite. *Clays and Clay Miner.*, 27 (5) : 368 – 372.
- Mezener N. Y., Bensmaili A. (2009)** Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chem. Eng. J.*, 147 : 87 – 96.
- Meybeck M. (1989)** The quality of rivers: from pristine stage to global pollution. *Palaeogeogr. Palaeocl.*, 75, 283-309.
- Michot L., Francois M., Cases J. M. (1990)** Surface heterogeneity studied by a quasi-equilibrium gas adsorption procedure, *Langmuir*, 6, 677 – 681.
- Mission Inter Services de l'eau de Lorraine (MISE) (2009)** Rejet des eaux usées. Guide de l'eau, 5 p.
- Molle P. (2003)** Filtres plantés de roseaux: Limites hydrauliques et rétention du phosphore. *Thèse de doctorat* Génie des procédés. Université de Montpellier-Cemagref, France, 267 p.
- Molle P. (2009)** Traitement de l'azote et du phosphore par filtres plantés de roseaux. Journée technique quels choix d'assainissement collectif en zone rurales, 23 Septembre, Le Man, France, 35 p.
- Molle P., Lienard A., Grasmick A., Iwema A., Kabbabi A. (2005)** Apatite as an interesting seed to remove phosphorus from wastewater in constructed wetlands. *Wat. Sci. Technol.* 51: 193 – 203.
- Monde S., Affian K., Amani E. M., Wognin V. A., Coulibaly A. S. et Aka K. (2007)** Analyse temporelle de l'hydrodynamisme du secteur estuarien de la lagune Ebrié à Abidjan (Côte d'Ivoire). Impact de la variabilité climatique. *Revue CAMES – Série A (Sciences et Médecine)*, 5 : 32 – 38.
- Mondes S., Akobé C. A., Digbehi B. Z., Aka K. (2008)** Morphodynamisme des environnements à Beach-rocks du plateau continental de Côte d'Ivoire (golfe de Guinée). *Afri. Sc.*, 4 (3) : 591 – 614.
- Morel J. L. et Fardeau J. C. (1990)** Pouvoir fixateur des sols vis-à-vis du phosphore : conséquence sur la fertilisation phosphatée. *Perspectives Agricoles*, 147 : 65 – 72.
- Nesbitt, J. B. (1986)** Phosphorus removal-the state of the art. *J.Wat. Pollut. Contr. Feder.*, 41, 701–713.

- Nevskaia D.M., Santianes A., Munoz V., Guerrero-Ruizi A. (1999)** Interaction of Aqueous Solutions of Phenol with Commercial Activated Carbons: An Adsorption and Kinetic Study. *Carbon* 37 (7) : 1065 – 1074.
- OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques) (1982)** Eutrophisation des eaux. Méthodes de surveillance, d'évaluation et de lutte, Organisation de Coopération et de Développement Economiques, Paris, 164 p.
- Ogutu-Ohwayo R., Hecky R. E., Cohen S. A., Kauf L. (1997)** Human Impacts on the African Great Lakes. *Environm. Biol.of Fishes* 50 : 117 – 137.
- Ouattara P. J.-M. (2005)** Fonctionnement des grands collecteurs d'eaux pluviales dans cinq communes d'Abidjan-Nord (Abobo, Adjamé, Attécoubé, Cocody et Yopougon) et auto-épuration des eaux usées dans le collecteur Gouro. Mémoire de DEA en Sciences et Gestion de l'Environnement, Université d'Abobo-Adjamé, Côte d'Ivoire, 66p.
- Ouattara P. J.-M. (2010)** Epuration des eaux résiduaires urbaines par un marais artificiel planté avec *Panicum maximum* (Jacquin, 1781) : performances épuratoires et structure de la faune du substrat. Thèse de doctorat en sciences et gestion de l'environnement, Université d'Abobo Adjamé, Abidjan, Côte d'Ivoire, 165 p.
- Pages J., Lemasson L., Dufour P. (1980)** Eléments nutritifs et production primaire dans les lagunes de Côte d'Ivoire. Cycle annuel. *Arch. Sci. Centre Rech. Océanogra.*, 1 – 60.
- Pambrun V. (2005)** Analyse et modélisation de la nitrification partielle et de la précipitation concomitante du phosphore dans un réacteur à alimentation séquentielle. Thèse de doctorat Génie des Procédés et de l'Environnement, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France, 287 p.
- Parinet B., Lhote A., Legube B. (2004)** Principal Component Analysis: an appropriate tool for water quality evaluation and management – Application to A tropical lake system. *Ecol. Model.*, 178 : 295 – 311.
- Parks G.A. (1965)** The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.*, 65: 177 – 198.
- Persson P., Nilsson N., Sjöberg S. (1996)** Structure and Bonding of Orthophosphate Ions at the Iron Oxide-Aqueous Interface. *J. Colloid Interf. Sci.* 177 : 263–275.
- Peryea F. J. (1991)** Phosphate-induced release of arsenic from soils contaminated with lead arsenate. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 55 : 1301 – 1306.

- Peryea F. J., Kammereck R. (1997)** Phosphate enhanced movement of arsenic out of lead arsenate-contaminated topsoil and through uncontaminated subsoil. *Wat. Air Soil Pollut.*, 93 : 243 – 254.
- Peryea F. J. et Kittrick J. A. (1988)** Relative solubility of corundum, Gibbsite, Boehmite and diaspre at standard state conditions. *Clays and clays Mine.* 36 (5): 391 – 396.
- Piccin J. S., Dotto G. L., Pinto L. A. A.(2011)** Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C Red N° 40 binding by Chitosan. *Br. J. chemic. Eng.*, 2 : 295 – 304.
- Pourriot R., Meybeck M. (1995)** Limnologie Générale. Collection Ecologie. Vol. 25 Paris: Masson, 956 p.
- Puget F. P., Melo M. V., Massarani G. (2000)** Wastewater treatment by flotation. *Br. J. chemic. Eng.*, 17 (4-7) : 407 – 414.
- Ramade F. (1981)** Eléments d'écologie : écologie appliquée. 4ème édition, Paris, Ed. Mc Graw Hill, 578 p.
- Ray L. F., Andrés L., Yunfei X., Granja A., Scholz R., Lima R. M. F. (2013)** Vibrational spectroscopy of the phosphate mineral kovdorskite – $Mg_2PO_4(OH)3H_2O$. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectr.* 114 : 309 – 315
- Refait P., Drissi H., Marie Y., Gtnin J.-M. R. (1994)** The substitution of Fe^{+2} ions by Ni^{2+} ions in green rust one compounds. *Hyperfines Interact.*, 90 : 389 – 394.
- Rochester C. H., Topham S. A. (1979)** Infrared study of surface hydroxyl groups on goethite. *J.C.S. Faraday I.*, 75 : 591 – 602.
- Rodier J., Bazin C., Broutin J. P., Chambon P., Champsaur H., Rodi L. (1996)** L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduares, eau de mer ; 8e édition, Dunod, Paris, 1383 p.
- Rodrigues L. A., Caetano M. L. Silva P. D. (2010).** Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of phosphate onto hydrous niobium oxide prepared by reverse microemulsion method. *Adsorption* 16 : 173 –181.
- Roy W. R., Hassett J. J., Griffin R. A. (1986)** Competitive interactions of phosphate and molybdate on arsenate adsorption. *Soil Sci.* 142 : 203 – 210.
- Ruan H. D., Gilkes R. J. (1996)** Kinetics of phosphate sorption and desorption by synthetic aluminous goethite before and after thermal transformation to hematite. *Clay Miner.* 31: 63 – 74.

- Rubio J., Carissimi E., Rosa J.J. (2007)** Flotation in water and wastewater treatment and reuse: recent trends in Brazil. *Int. J. Environ. Pollut.*, 30 (2) : 193 – 207.
- Rubio J., Souza M.L., Smith R.W. (2002)** Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Eng.*, 15 : 139 – 155.
- Ryding S. O., Rast W. (1994)** Le contrôle de l'eutrophisation des lacs et des réservoirs. Edition Masson, 294 p.
- Sadat A. W., N'Goran E. B. Z., Sorho S., Parinet B. (2011)** Multivariate analysis for assessment of physicochemical quality of water of a tropical lake system: case of Yamoussoukro lakes (Côte d'Ivoire). *J. Appl. Biosci.*, 38 : 2573 – 2585.
- Saha P., Chowdhury S., Gupta S., Kumar I. (2010)** Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin. *Chem. Eng. J.*, 165 : 874 – 882.
- Saikia B. J., Parthasarathy G., Sarmah N. C. (2008)** Fourier transform infrared spectroscopic estimation of crystallinity in SiO₂ based rocks. *Indian Academy of Sciences. Bull. Mater. Sci.*, 31 (5) : 775 – 779.
- Salghi R. (2007)** Différentes filières de traitement des eaux. Université IBN ZOHR. ENSA, 8 p.
- Sarkar M., Banerjee A., Pramanick P. P., Sarkar A. R. (2006)** Use of laterite for the removal of fluoride from contaminated drinking water. *J. colloid. inter. Sci.*, 302: 432 – 441.
- Sarkara M., Acharya P.M., Bhattacharya B. (2003)** Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. *J. Coll. Int. Sci.*, 266 (1) : 28 – 32.
- Sanyal S. K., De Datta S. K., Chan P. Y. (1993)** Phosphate sorption-desorption behavior of some acidic soils of south and Southeast Asia. *Soil Sci. Soc. Am.J.*, 25: 937 – 945.
- Satin M., Selmi B., Bourrier R. (1999)** Guide technique de l'assainissement 2^e Edition, Editions du Moniteur, 680 p.
- Sawalha M. F., Peralta-Videa J. R., Romero-Gonzalez J., Duarte-Gardea M., Gardea-Torresdey J. L. (2007)** Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) by leaves of saltbush. *J. Chem. Thermodynamics* 39: 488 – 492.

- Schegeln M. (2000)** Adsorption du cobalt et du zinc sur l'hectorite et le quartz, à la nucléation hétérogène de phyllosilicates. *Thèse de doctorat en Géophysique, Géochimie, Géomécanique de l'Université Joseph Fourier – Greoble 1, France*, 241p.
- Scheren P. A. G. M., Kroeze C., Janssen F. J. J. G., Hordijk L., Ptasiniski K. J. (2004)** Integrated water pollution assessment of Ebrié Lagoon, Ivory Coast, West Africa. *J. Marine Syst.*, 44 : 1 – 17.
- Schindler D. W., Stumm W. (1987)** The surface chemistry of oxides, hydroxides and oxides minerals. *Aquatic surface chemistry*, Wiley Interscience, New York, pp 83 –110.
- Schroeder P.A. (2002)** Infrared Spectroscopy in clay science: In CMS Workshop Lectures, Vol. 11, Teaching Clay Science, A. Rule and S. Guggenheim, eds., The Clay Mineral Society, Aurora, CO, 181 – 206.
- Schwertmann U., Fechter H. (1982)** The point of zero charge of natural and synthetic ferrihydrite and its relation to adsorbed silicate. *Clay Miner.* 17: 471 – 476.
- Sei J., Jumas J. C., Olivier-Fourcade J., Quiquampoix H., Staunton S. (2002)** Role of iron oxides in the phosphate adsorption properties of kaolinites from the Ivory Coast . *Clays and Clay Min.*, 50: 217 –222.
- Sidat M., Bux F., Kasan H. C. (1999)** Polyphosphate accumulation by bacteria isolated from activated sludge. *Water SA.*, 25 (2) : 175 – 180.
- Sidat M., Kasan H. C., Bux F. (1999)** Laboratory-scale investigation of biological phosphate removal from municipal wastewater. *Water SA.*, 25 (4) : 459 – 462.
- Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R., Rouquerol J., Siemienwska T. (1985)** Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Applied Chemistry* 57: 603 – 619.
- Singh T. S., Pant K. K. (2004)** Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina. *Sep. Purifi.Technol.*, 36 : 139 – 147.
- Sommelier L., Morel J. L., Morel C., Wiart J. (1996)** La valeur phosphatée des boues résiduares des stations d'épuration urbaines. *Collection ADEME « valorisation agricole des boues de stations dépuraton »*. 172 p.

- Sposito G. (1984)** The surface chemistry of soils, tome 1. Oxford University Press, New York. 234 pages.
- Sposito G. (1989)** The chemistry of soils. Oxford University Press, New York. 267 pages.
- Srivastava V. C., Swamy M. M., Malli D., Prasad B., Mishra I. M. (2006)** Adsorptive removal of phenol by Bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics. *Coll. Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272 (1-2) : 89 – 104.
- Stricker A. E., Héduit A. (2010)** Phosphore des eaux usées : état des lieux et perspectives. CEMAGREF et ONEMA, document techniques, 54 p.
- Stumm W., Kummert R., Sigg L. (1980)** A ligand exchange model for adsorption of organic and inorganic ligands at hydrous oxide interface. *Croat. Chem. Acta*, 53 : 291 – 312.
- Stumm W., Morgan J. J. (1996)** Aquatic chemistry. John Wiley & Sons Ltd., New York. 1022 pages.
- Sugiyama S., Hama T. (2013)** Effects of water temperature on phosphate adsorption onto sediments in an agricultural drainage canal in a paddy-field district. *Ecol. Eng.*, 61 : 94 – 99.
- Sverjensky D. A. (1994)** Zero-point-of-charge prediction from crystal chemistry and solvation theory. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 58 (14) : 3123 – 3129.
- Syers J. K., Harris R. F., Armstrong D. E. (1973)** Phosphate chemistry in lake sediments. *J. Environ. Qual.*, 2 (1) : 1 – 14.
- Tagini B. (1972)** Carte géologique établie au 1/2 000 000. Service cartographique ORSTOM, Université de Cocody et en collaboration avec la SODEMI , 1p.
- Tchobanoglous G., Burton F. L., Stensel H. D. (2003)**. Wastewater engineering, treatment and reuse; Inc., 4th ed/Rev 1818 p.
- Tempkin M. J., Pyzhev V. (1940)** Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physicochimica USSR* 12:217–222.
- Thomas F., Michot L. J., Vantelon D., Montargès E., Prélot B., Cruchaudet M., Delon J.F. (1999)** Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Colloids and Surfaces, A: Physicochem. Eng. Aspects*, 159 : 351 – 358.

- Toorent J., Schertmann U., Barrow, V. (1990)** Phosphates adsorption and desorption by goethites differing in crystal morphology. *Soil Sci. Soc. of America J.*, 54 : 1007 – 1012.
- Trolard F., Genin J.-M., Abdelmoula M., Bourrié G., Humbert B., Herbillon A. (1997)** Identification of green rust mineral in a reductomorphic soil by Mössbauer and Raman spectroscopies. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 61 (5) : 1107 – 1111.
- Tsakiridis P.E., Agatzini-Leonardou S., Oustadakis P. (2004)** Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. *J. Hazard. Mat. B* (116) : 103 – 110.
- USEPA (1987)** Phosphorus removal. United States Environmental Protection Agency, 127p.
- Valsami-Jones E., Ragnarsdottir K.V., Putnis A., Bosbach D., Kemp A.J., Cressey G. (1998)** The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2–7. *Chem. Geo.*, 151(1–4) : 215 – 233.
- Van Loosdrecht M. C. M., Hooijmans C. M., Brdjanovic D., Heijnen J. J. (1997)** Biological phosphate removal processes. *Appl. Microb. Biotech.*, 48 : 189 – 296.
- Vohla C., Koiva M., Bavorb H. J., Chazarenc F., Manderet U. (2011)** Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands - A review. *Ecol. Eng.*, 37 : 70 – 89.
- Vymazal J. (2010)** Constructed wetlands for wastewater Treatment; a Review. *Wat. Res.*, 2 : 530 – 549.
- Wagner M. A. R., Lemmer H., Manz W., Schleifer K. H. (1994)** Probing activated sludge with fluorescently labeled rRNA targeted oligonucleotides. *Wat. Sci. Technol.*, 29 : 15 – 23.
- Weber W. J., Morris J. C. (1963)** Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89 : 31 – 60.
- Wentzel M. C., Ubisi M. F., Ekama G. A. (1997)** Heterotrophic active biomass component of activated sludge mixed liquor. *Wat. Sci. Tech.*, 37 (4-5) : 79 – 87.
- Williams R. J. P., Frausto D. Silva J. J. R. (1997)** The natural selection of the chemical elements. Clarendon Press, Oxford, 672 p.
- Wood R. B., McAtamney C. F. (1996)** Constructed wetlands for waste water treatment: the use of laterite in the bed medium in phosphorus and heavy metal removal. *Hydrobiologia*, 340 : 323 – 331.

- Yan L-G., Xu Y. Y., Yu H. Q., Xin X. D., Wei Q., Du B. (2010)** Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites. *J. Hazard. Mat.*, 179 : 244 – 250.
- Yan Y., Jameson G. J. (2004)** Application of the Jameson Cell technology for algae and phosphorus removal from maturation ponds. *Int. J. Miner. Process.*, 73 : 23 – 28.
- Yeoman S., Stephenson T., Lester J. N., Perry R. (1988)** The removal of phosphorus during wastewater treatment: a review. *Environ. Pollut.*, 49 : 183 – 233.
- Yildiz E. (2004)** Phosphate removal from water by fly ash using cross flow microfiltration. *Sep. Purif. Technol.*, 35:241–252.
- Yoon S.Y., Lee C. G., Park J. A., Kim J. H., Kim S. B. (2014)** Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles. *Chem. Eng. J.*, 236 : 341 – 347.
- Yu C. H., Wu C. H., Ho T. H., Andy Hong P. K. (2010)** Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO₂, UV/oxidant and UV/TiO₂/oxidant systems: A comparative study. *Chem. Eng. J.*, 158 (3) : 578 – 583.
- Zabi G. S. (1982).** Les peuplements benthiques lagunaires liés à la pollution en zone urbaine d'Abidjan (Côte d'Ivoire). Actes Symposium International sur les lagunes côtières, Scor/Labo/Unesco, Bordeaux, septembre 1981 : 441 – 455.
- Zeng L., Li X., Liu J. (2004)** Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings. *Wat. Res.*38 : 1318 – 1326
- Zhang Y., Lv X., Kou X. Y. (2013)** Kinetics and thermodynamic investigation of phosphate adsorption on AlCl₃. *Adv. Mat.s Res.*, 683 : 530 – 533.
- Zheng T.T., Sun X. Z., Yang X. F., Holmgren A. (2012)** Sorption of phosphate onto mesoporous γ -alumina studied with in-situ ATR-FTIR spectroscopy. *Chemistry Central J.*, 6 : 26.

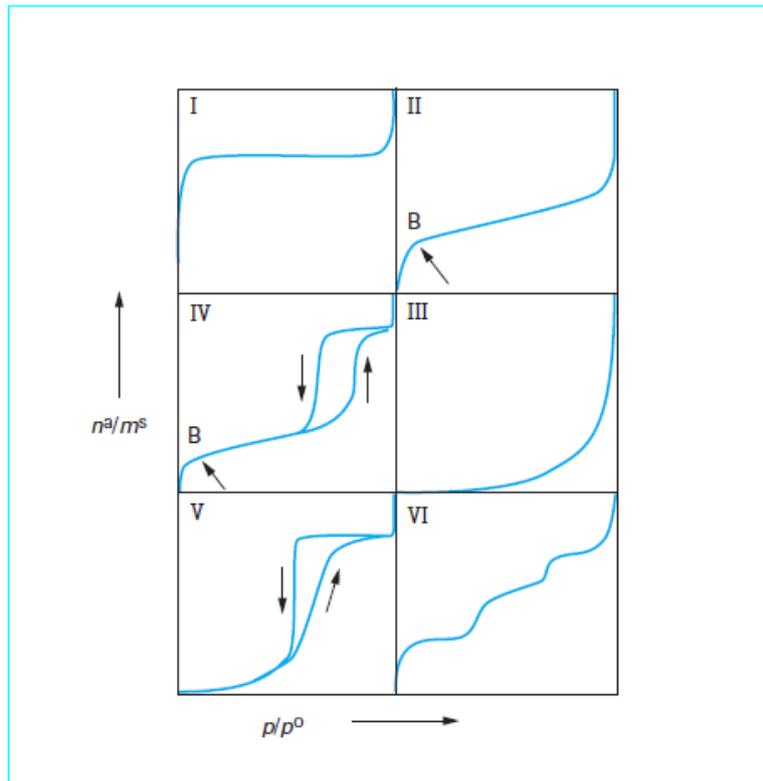
A decorative graphic element consisting of a thick black L-shaped line. It starts with a horizontal segment on the left, then turns 90 degrees downward, and then turns 90 degrees rightward to end with a horizontal segment on the right.

ANNEXES

Annexe 1

Classification des isothermes d'adsorption physique donnée par l'IUPAC

(Rouquerol *et al.*, 2003)



Classification des isothermes d'adsorption physique donnée par l'IUPAC

L'isotherme d'adsorption du **type I** est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des **micropores qui se remplissent** à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.

L'isotherme d'adsorption du **type IV** a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses (inférieures à 0,42 dans le cas de l'adsorption de diazote à 77 K) ; pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion) : cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible : on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

L'isotherme d'adsorption du **type II** est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une **adsorption multimoléculaire**.

Les isothermes d'adsorption du **type III et V** sont beaucoup plus rares : elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbable sont faibles, est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.

L'isotherme d'adsorption à marches, du **type VI**, a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

Annexe 2 :

Donner expérimentales de l'adsorption de diazote sur la latérite

P/P0	Vads	P/P0	Tbet	P/P0	Vads	P/P0	Tbet
2,439E-06	0,7599679	2,439E-06	3,2093E-06	0,8505744	22,11051	0,8505744	0,25744742
7,9111E-06	1,492833	7,9111E-06	5,2994E-06	0,8840056	23,73562	0,8840056	0,32108307
2,4738E-05	2,228112	2,4738E-05	1,1103E-05	0,911337	25,68284	0,911337	0,40021516
8,4462E-05	2,962801	8,4462E-05	2,851E-05	0,9309791	27,52299	0,9309791	0,4900763
0,00031666	3,68907	0,00031666	8,5865E-05	0,9414993	29,39488	0,9414993	0,54750394
0,00106404	4,394597	0,00106404	0,00024238	0,9562426	30,90692	0,9562426	0,70706746
0,00299979	5,045268	0,00299979	0,00059636	0,9650297	32,36296	0,9650297	0,85269376
0,00681214	5,612416	0,00681214	0,00122209	0,9723002	33,76565	0,9723002	1,03955777
0,01222825	6,104716	0,01222825	0,00202788	0,9781342	35,01923	0,9781342	1,27739873
0,02028409	6,492112	0,02028409	0,00318911	0,9818475	36,28157	0,9818475	1,49080734
0,02703349	6,72247	0,02703349	0,00413309	0,9632211	33,82631	0,9632211	0,77423469
0,03429638	6,931523	0,03429638	0,00512361	0,9466377	31,94189	0,9466377	0,55537797
0,04175753	7,129043	0,04175753	0,00611263	0,9216298	29,91542	0,9216298	0,3931067
0,0498962	7,302167	0,0498962	0,00719192	0,8968219	28,53587	0,8968219	0,30459836
0,05823746	7,464195	0,05823746	0,00828472	0,8721885	27,20982	0,8721885	0,25079262
0,06679155	7,617533	0,06679155	0,00939569	0,8342639	25,57874	0,8342639	0,19679189
0,07555172	7,765467	0,07555172	0,01052432	0,7947983	24,18895	0,7947983	0,16012493
0,08452246	7,906963	0,08452246	0,01167655	0,7468846	22,99185	0,7468846	0,1283397
0,0930645	8,064185	0,0930645	0,01272469	0,7222977	22,13924	0,7222977	0,11748273
0,1021923	8,193866	0,1021923	0,0138914	0,6919574	21,25136	0,6919574	0,10570167
0,1114556	8,318348	0,1114556	0,01507946	0,667291	20,5839	0,667291	0,09743681
0,1207365	8,440744	0,1207365	0,01626817	0,6428202	19,96905	0,6428202	0,09012499
0,130148	8,557164	0,130148	0,01748486	0,6191529	19,40984	0,6191529	0,08375781
0,1395334	8,679052	0,1395334	0,01868409	0,5923153	19,05226	0,5923153	0,07625741
0,1481073	8,834669	0,1481073	0,01967892	0,5710415	18,53859	0,5710415	0,07180847
0,1577432	8,944033	0,1577432	0,02093981	0,5500816	18,0724	0,5500816	0,06765152
0,1771011	9,168753	0,1771011	0,02347278	0,529388	17,6556	0,529388	0,06371308
0,1963423	9,39286	0,1963423	0,02601027	0,5094501	17,26567	0,5094501	0,06014992
0,2156694	9,617468	0,2156694	0,02859095	0,4921693	16,83104	0,4921693	0,05758172
0,2349863	9,835407	0,2349863	0,03123065	0,4892799	16,02991	0,4892799	0,05976451
0,2527719	10,12792	0,2527719	0,03340068	0,4820512	15,20303	0,4820512	0,06121758
0,2722459	10,33795	0,2722459	0,03618614	0,4706715	14,8048	0,4706715	0,06006066
0,3012786	10,67267	0,3012786	0,04040091	0,4650023	13,967	0,4650023	0,06223004
0,3292561	10,99337	0,3292561	0,04465255	0,4529597	13,41816	0,4529597	0,06170882
0,3560376	11,31289	0,3560376	0,04887219	0,439428	12,97231	0,439428	0,06042811
0,3846854	11,66306	0,3846854	0,05360385	0,4221366	12,73835	0,4221366	0,05734752
0,4108219	12,12756	0,4108219	0,05749546	0,4080549	12,39631	0,4080549	0,05560896
0,4487299	12,60616	0,4487299	0,06457104	0,3932608	12,12137	0,3932608	0,05347206
0,4843744	13,08004	0,4843744	0,07181872	0,3786048	11,87949	0,3786048	0,05128855
0,5204548	13,59198	0,5204548	0,07984923	0,3642545	11,67127	0,3642545	0,04909118
0,5557869	14,12866	0,5557869	0,08855559	0,3482175	11,57716	0,3482175	0,04614725
0,5913993	14,71151	0,5913993	0,09838399	0,3310148	11,32237	0,3310148	0,04370122
0,6208847	15,45363	0,6208847	0,10597639	0,3187497	11,13692	0,3187497	0,04201245
0,6535428	16,03848	0,6535428	0,1176146	0,2832141	10,6863	0,2832141	0,03697414
0,6867515	16,71168	0,6867515	0,13118691	0,247618	10,25005	0,247618	0,03210834
0,7328621	17,80004	0,7328621	0,1541224	0,2109169	9,879318	0,2109169	0,02705588
0,7759405	19,01101	0,7759405	0,18216287	0,1758678	9,439507	0,1758678	0,02260685
0,8171508	20,40061	0,8171508	0,21906147	0,1410381	8,999487	0,1410381	0,01824504

Annexe 3 :

Donner expérimentales de l'adsorption de diazote sur le grès

P/P0	Vads	P/P0	Tbet	P/P0	Vads	P/P0	Tbet
0,00673774	0,7070981	0,00673774	0,00959336	0,3658118	1,91475	0,3658118	0,30125029
0,02167995	0,8383448	0,02167995	0,0264335	0,3462097	1,834272	0,3462097	0,28869351
0,03452409	0,8989162	0,03452409	0,03977971	0,328154	1,748426	0,328154	0,27935774
0,04743747	0,9348019	0,04743747	0,05327316	0,284442	1,607754	0,284442	0,24724601
0,06084924	0,9670873	0,06084924	0,06699682	0,2401932	1,490842	0,2401932	0,21204396
0,07432707	0,9905709	0,07432707	0,08105949	0,1960245	1,396234	0,1960245	0,17462617
0,08844216	1,019784	0,08844216	0,09514083	0,1505947	1,380898	0,1505947	0,12839057
0,1018475	1,076547	0,1018475	0,10533369	0,1060313	1,319731	0,1060313	0,0898724
0,1158136	1,1006	0,1158136	0,11901076				
0,1294611	1,123138	0,1294611	0,13240915				
0,1431389	1,139797	0,1431389	0,14656145				
0,1567733	1,157908	0,1567733	0,16056604				
0,1702237	1,169554	0,1702237	0,17540369				
0,1926242	1,279454	0,1926242	0,18647063				
0,2162412	1,321863	0,2162412	0,20872264				
0,2396691	1,353609	0,2396691	0,23287141				
0,2630399	1,382864	0,2630399	0,25810605				
0,2879812	1,41943	0,2879812	0,28494346				
0,3238955	1,497069	0,3238955	0,31999948				
0,3578773	1,723639	0,3578773	0,32334773				
0,3940476	1,826955	0,3940476	0,35594453				
0,4302427	1,919598	0,4302427	0,39338095				
0,4786138	2,064744	0,4786138	0,44458978				
0,5273628	2,231758	0,5273628	0,49995911				
0,5729018	2,392827	0,5729018	0,56058458				
0,6138145	2,841855	0,6138145	0,55929285				
0,6571565	3,074129	0,6571565	0,62352059				
0,7057573	3,314995	0,7057573	0,7235471				
0,7743666	3,713062	0,7743666	0,92429589				
0,8405668	4,225686	0,8405668	1,24765999				
0,9048849	4,948403	0,9048849	1,92255517				
0,9561949	6,410332	0,9561949	3,40518902				
0,9831688	7,911202	0,9831688	7,38364034				
0,9371978	6,025695	0,9371978	2,4765623				
0,8849186	5,026845	0,8849186	1,52968741				
0,8322403	4,395099	0,8322403	1,12873616				
0,7817163	3,924727	0,7817163	0,91246961				
0,7296076	3,856221	0,7296076	0,69973396				
0,6834953	3,543622	0,6834953	0,60940776				
0,6411467	3,246912	0,6411467	0,55026254				
0,6040843	2,994742	0,6040843	0,5094897				
0,5677118	2,768154	0,5677118	0,47442142				
0,5336905	2,597097	0,5336905	0,44068375				
0,4979504	2,637203	0,4979504	0,37609356				
0,4768841	2,443747	0,4768841	0,37304282				
0,4573058	2,244745	0,4573058	0,37539157				
0,4332756	2,063027	0,4332756	0,37058464				
0,4101186	1,943593	0,4101186	0,35771688				
0,3886246	1,84905	0,3886246	0,34377451				

Annexe 4 :

Donner expérimentales de l'adsorption de diazote sur le schiste ardoisier

P/P0	Vads	P/P0	Tbet	P/P0	Vads	P/P0	Tbet
9,8461E-06	0,7294818	9,8461E-06	1,3498E-05	0,9197437	14,76599	0,9197437	0,77611329
0,00010929	1,450017	0,00010929	7,538E-05	0,8936426	13,25541	0,8936426	0,63387407
0,00106328	2,141057	0,00106328	0,00049714	0,850444	11,97256	0,850444	0,47495762
0,00485163	2,715242	0,00485163	0,00179552	0,803096	10,80688	0,803096	0,3774093
0,012625	3,122086	0,012625	0,00409548	0,7503324	9,877542	0,7503324	0,30425844
0,02476769	3,366564	0,02476769	0,00754381	0,7144353	9,325541	0,7144353	0,26827756
0,03440316	3,492956	0,03440316	0,01020022	0,6795997	8,866454	0,6795997	0,23922706
0,04463299	3,60084	0,04463299	0,01297424	0,6456851	8,476657	0,6456851	0,2149843
0,05516437	3,69573	0,05516437	0,015798	0,60899	8,295176	0,60899	0,18775724
0,06600922	3,782029	0,06600922	0,0186869	0,5780007	8,000101	0,5780007	0,17120686
0,07699626	3,861763	0,07699626	0,02160133	0,5486581	7,733567	0,5486581	0,15718688
0,0893448	3,943902	0,0893448	0,0248765	0,5208787	7,502527	0,5208787	0,14490506
0,1000641	4,034299	0,1000641	0,02756123	0,4950949	7,268857	0,4950949	0,13490019
0,1113934	4,103868	0,1113934	0,03054615	0,4756335	6,753556	0,4756335	0,13430896
0,1229158	4,165747	0,1229158	0,03364136	0,454834	6,470788	0,454834	0,12893386
0,1344247	4,227992	0,1344247	0,03673162	0,4344364	6,214351	0,4344364	0,12360868
0,145847	4,290254	0,145847	0,03979961	0,4135223	6,031785	0,4135223	0,11689652
0,1573598	4,349541	0,1573598	0,04293468	0,3937694	5,880277	0,3937694	0,11046033
0,1795785	4,513315	0,1795785	0,04849776	0,3746979	5,746263	0,3746979	0,10428116
0,2028155	4,633405	0,2028155	0,05490881	0,3570791	5,616602	0,3570791	0,09888564
0,2259076	4,753929	0,2259076	0,06138826	0,3400103	5,505607	0,3400103	0,09357282
0,2491215	4,872505	0,2491215	0,06809093	0,3218687	5,485979	0,3218687	0,08651887
0,2720355	4,99649	0,2720355	0,07479118	0,2795165	5,226641	0,2795165	0,0742268
0,3066616	5,181938	0,3066616	0,08535362	0,2366326	4,973174	0,2366326	0,06233146
0,3412266	5,372123	0,3412266	0,09641861	0,1943243	4,733414	0,1943243	0,05095565
0,373668	5,64835	0,373668	0,10562329	0,1517909	4,503664	0,1517909	0,03973533
0,4078699	5,841981	0,4078699	0,1179083	0,1097262	4,280151	0,1097262	0,0287957
0,4523979	6,104218	0,4523979	0,13533977				
0,4958255	6,355364	0,4958255	0,15474177				
0,5410323	6,647152	0,5410323	0,17733949				
0,5838293	6,929066	0,5838293	0,20246021				
0,6247199	7,397139	0,6247199	0,22504327				
0,6672189	7,784665	0,6672189	0,25755487				
0,7299913	8,433695	0,7299913	0,32056938				
0,7864161	9,218556	0,7864161	0,39941189				
0,8407566	10,19414	0,8407566	0,51791471				
0,8854166	11,40395	0,8854166	0,67759571				
0,917948	13,15195	0,917948	0,85062621				
0,9413038	14,69579	0,9413038	1,09125661				
0,9565855	16,22824	0,9565855	1,35774299				
0,9654848	17,67296	0,9654848	1,58279895				
0,972258	19,11311	0,972258	1,83363293				
0,975906	20,45757	0,975906	1,97990812				
0,9799203	21,66562	0,9799203	2,25248762				
0,9826734	22,97657	0,9826734	2,46837224				
0,9687337	20,79027	0,9687337	1,49027971				
0,9547465	18,66074	0,9547465	1,13059494				
0,9405811	16,5525	0,9405811	0,95633058				

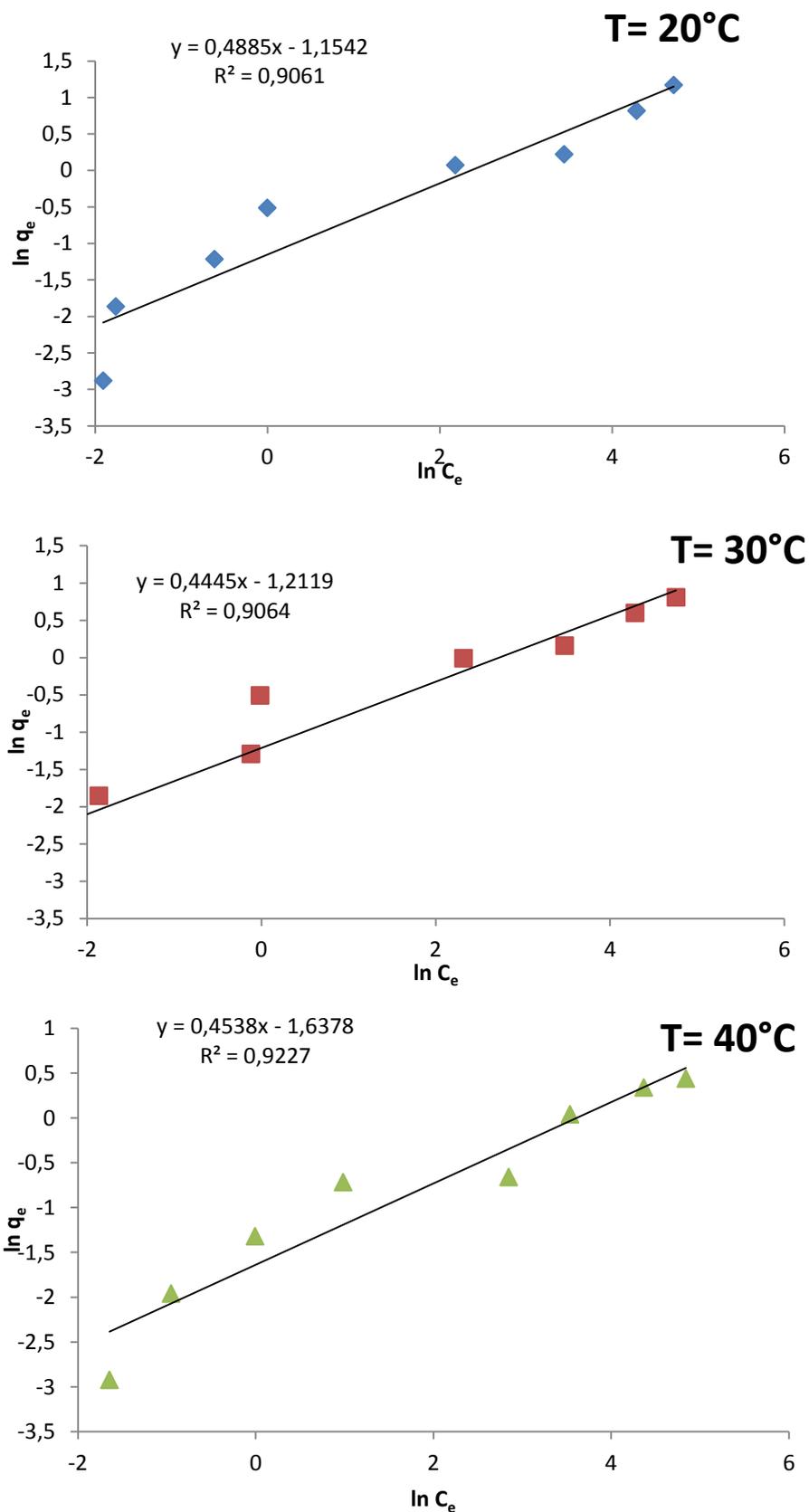
Annexe 5 :

Résultats analyse chimique éléments traces et terres rares

Latérite		Grès		Schiste	
	µg/g		µg/g		µg/g
As	32,9	As	4,38	As	3,52
Ba	30,5	Ba	2,2	Ba	1608
Be	< l.d.	Be	< l.d.	Be	2,23
Bi	0,24	Bi	< l.d.	Bi	0,16
Cd	0,2	Cd	< l.d.	Cd	0,2
Ce	38,9	Ce	3,48	Ce	122
Co	12,8	Co	9,69	Co	39,9
Cr	1131	Cr	5,8	Cr	126
Cs	0,39	Cs	< l.d.	Cs	1,87
Cu	63,1	Cu	8,2	Cu	73,4
Dy	1,97	Dy	0,225	Dy	5,64
Er	1,13	Er	0,122	Er	2,51
Eu	0,623	Eu	0,083	Eu	3,36
Ga	34,9	Ga	0,47	Ga	22,9
Gd	2,07	Gd	0,245	Gd	8,95
Ge	1,47	Ge	1,79	Ge	2,06
Hf	4,79	Hf	1,04	Hf	6,25
Ho	0,379	Ho	0,042	Ho	0,961
In	0,18	In	< l.d.	In	< l.d.
La	18,3	La	1,46	La	57
Lu	0,198	Lu	0,023	Lu	0,348
Mo	10,6	Mo	< l.d.	Mo	1,02
Nb	10,9	Nb	0,6	Nb	15
Nd	13	Nd	1,61	Nd	66,8
Ni	4,9	Ni	< l.d.	Ni	79
Pb	31,1	Pb	3,95	Pb	14,4
Pr	3,72	Pr	0,403	Pr	16,8
Rb	4,4	Rb	0,31	Rb	81,3
Sb	2,75	Sb	< l.d.	Sb	0,55
Sm	2,59	Sm	0,388	Sm	12,5
Sn	3,3	Sn	0,6	Sn	2,17
Sr	12,1	Sr	< l.d.	Sr	551
Ta	0,96	Ta	0,15	Ta	0,95
Tb	0,335	Tb	0,039	Tb	1,15
Th	11,8	Th	0,58	Th	13,5
Tm	0,184	Tm	0,02	Tm	0,341
U	9,22	U	1,38	U	3,58
V	1014	V	8,2	V	184
W	46,7	W	547	W	81
Y	9,19	Y	1,04	Y	28,7
Yb	1,34	Yb	0,154	Yb	2,23
Zn	47,7	Zn	< l.d.	Zn	101
Zr	195	Zr	47,4	Zr	267

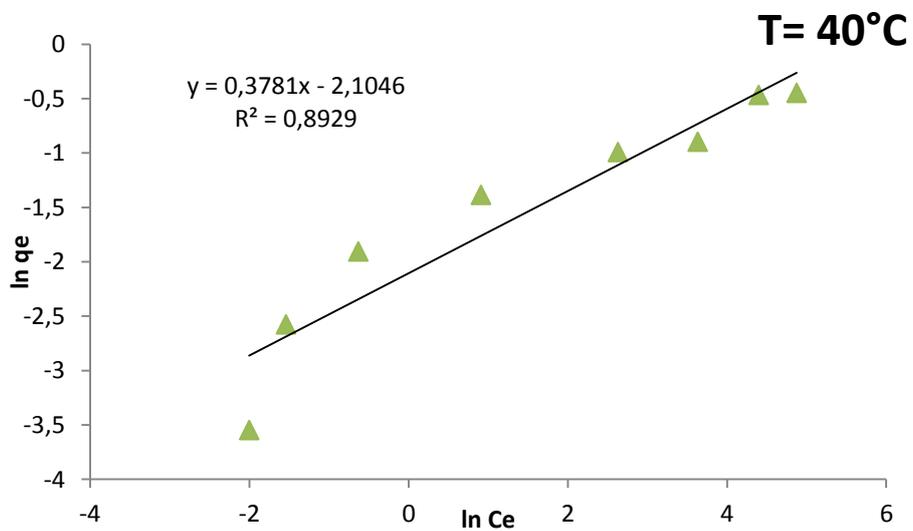
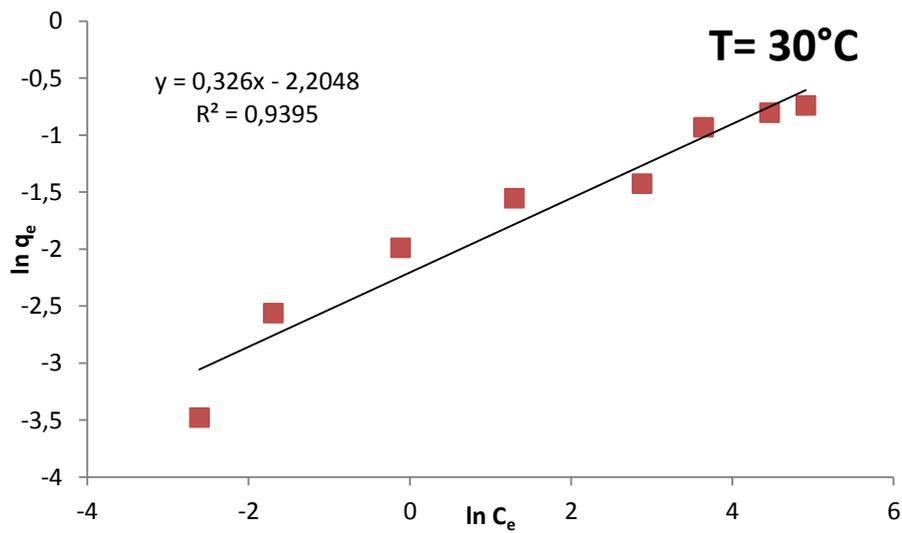
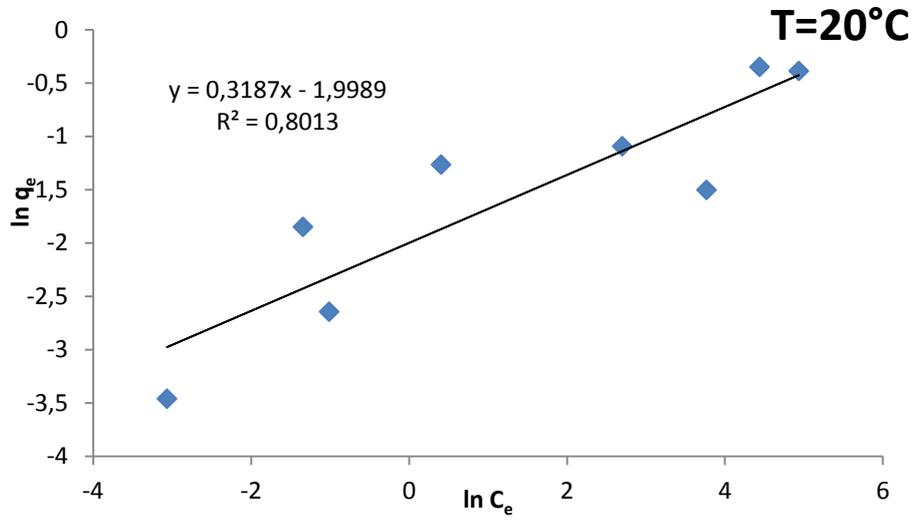
Annexe 6 :

Représentation linéaire selon le modèle de Freundlich pour l'adsorption des phosphates sur la latérite.



Annexe 7:

Représentation linéaire selon le modèle de Freundlich pour l'adsorption des phosphates sur le grès.

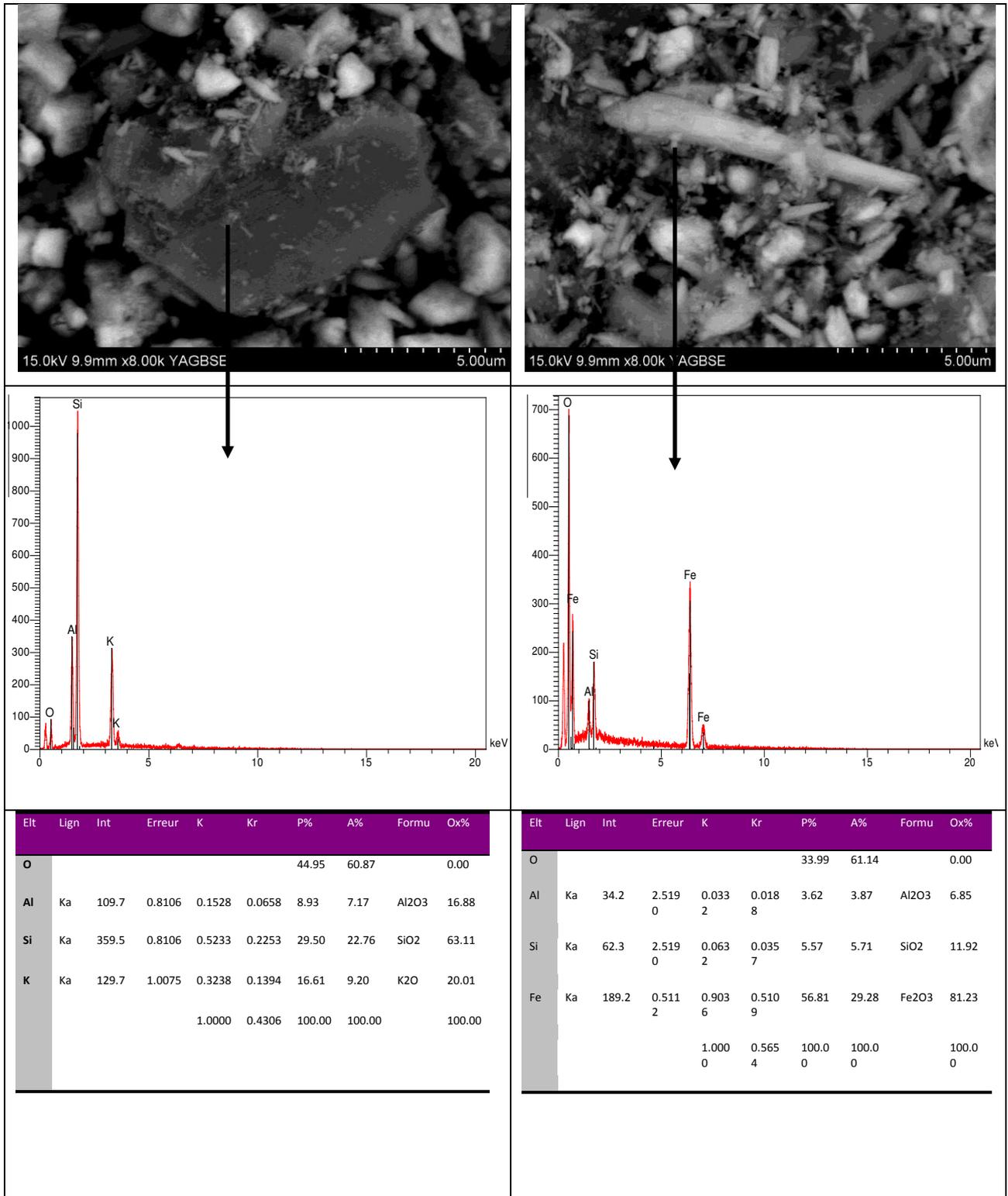


Annexe 8 :

Micrographie MEB du grès avant (A) et après (B) adsorption

A

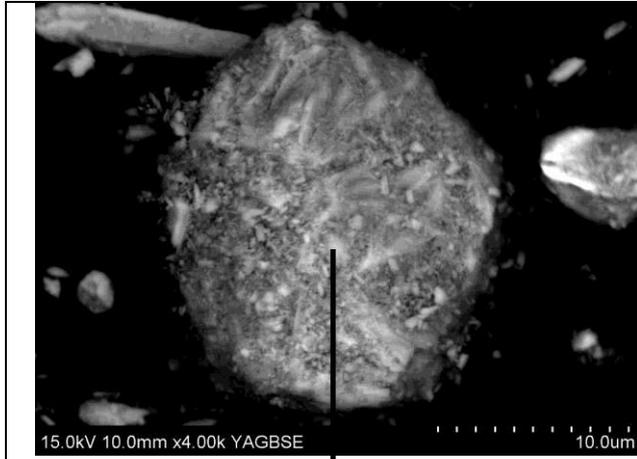
B



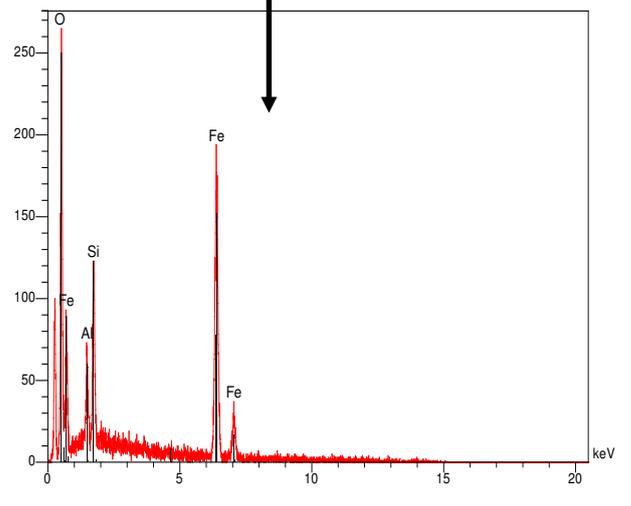
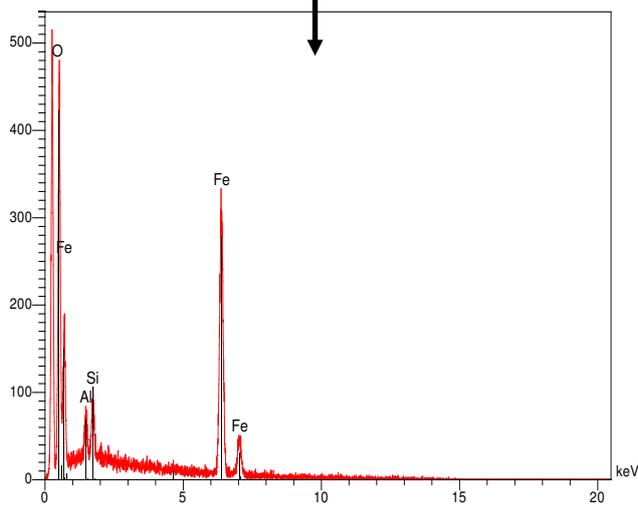
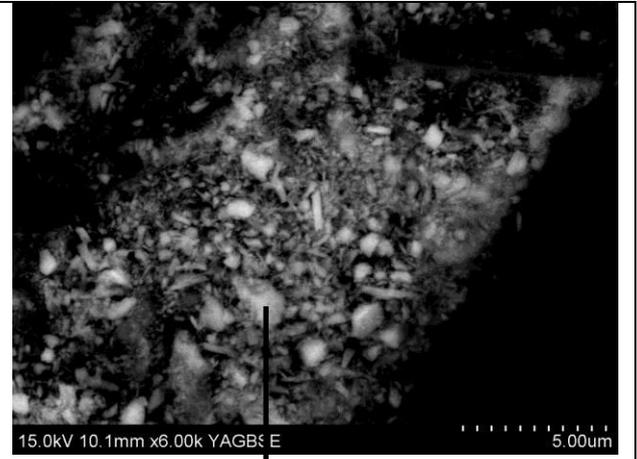
Annexe 9 :

Micrographie MEB du grès avant (A) et après (B) adsorption

A



B



Elt	Ligne	Int	Erreur	K	Kr	P%	A%	For	Ox%
O						32.53	60.68		0.00
Al	Ka	27.6	2.0282	0.0236	0.0140	2.76	3.05	Al ₂ O ₃	5.22
Si	Ka	38.4	2.0282	0.0343	0.0203	3.20	3.40	SiO ₂	6.84
Fe	Ka	223.9	0.6491	0.9421	0.5583	61.51	32.87	Fe ₂ O ₃	87.94
				1.000	0.592	100.0	100.0		100.00

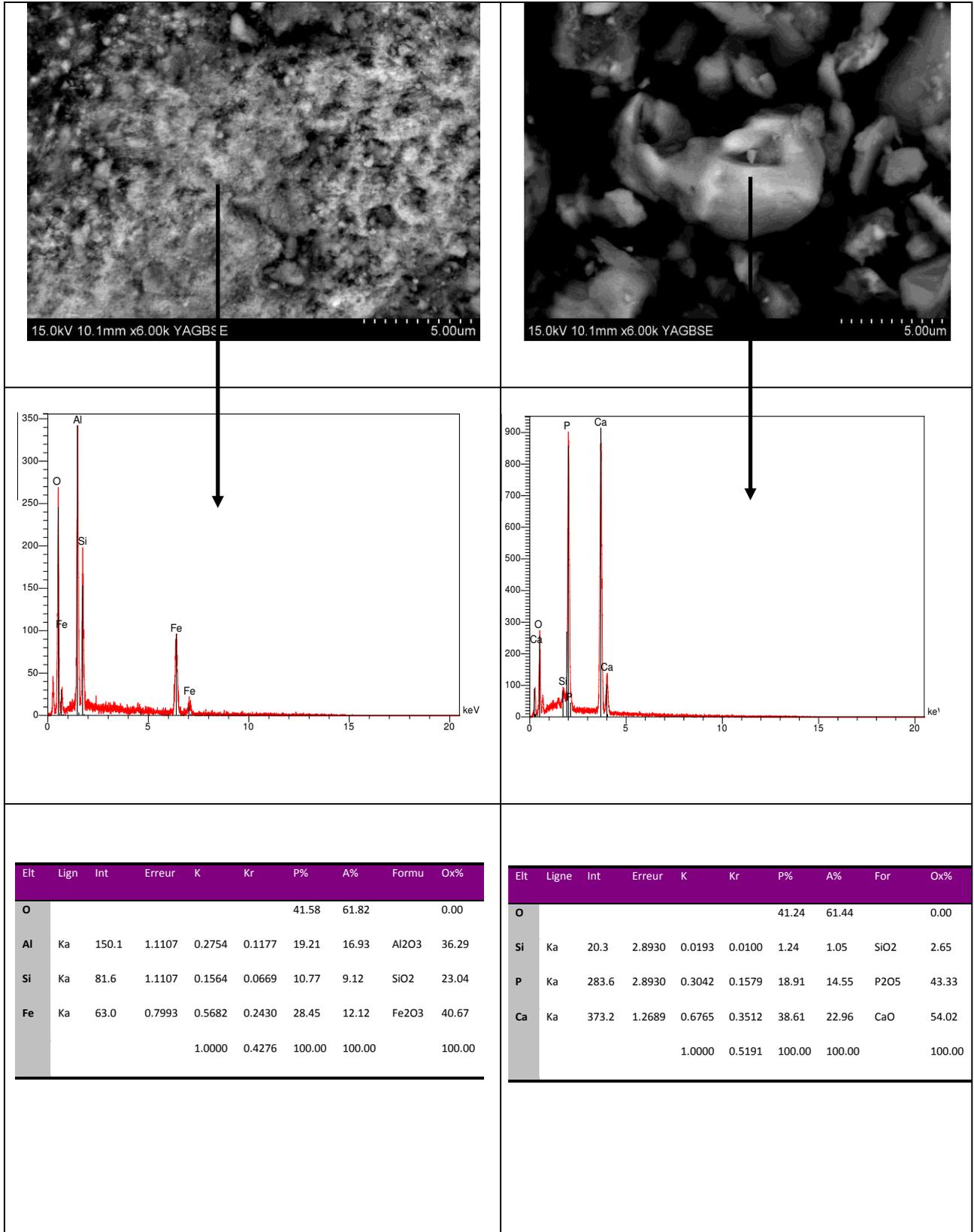
Elt	Lign	Int	Erreur	K	Kr	P%	A%	For	Ox%
O						34.5	61.32		0.00
Al	Ka	28.2	0.9983	0.0364	0.020	3.88	4.08	Al ₂ O ₃	7.32
Si	Ka	55.9	0.9983	0.0756	0.042	6.52	6.60	SiO ₂	13.96
Fe	Ka	139.6	0.5385	0.8880	0.493	55.0	28.00	Fe ₂ O ₃	78.72
				1.000	0.555	100.	100.0		100.0

Annexe 10 :

Micrographie MEB du schiste avant (A) et après (B) adsorption

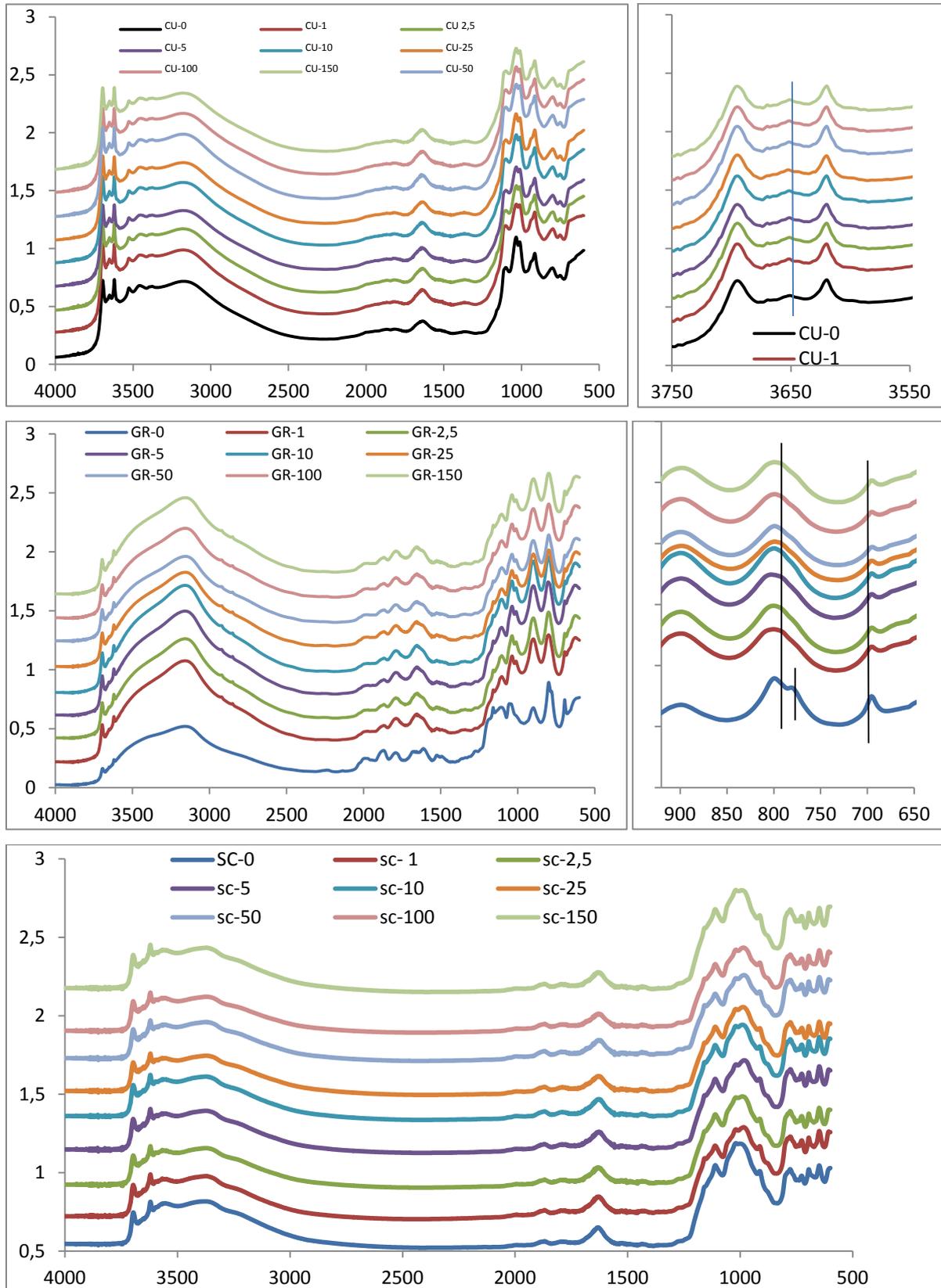
A

B



Annexe 11 :

Spectres infrarouge (DRIFT) de la latérite du grès et du schiste après adsorption des phosphates et à différentes teneurs en phosphate.



TITRE : Abatement des phosphates des eaux usées par adsorption sur des géomatériaux constitués de latérite, de grès et de schistes ardoisiers

RESUME

Les eaux usées sont très souvent enrichies en phosphates issus des activités anthropiques, leur rejet dans le milieu naturel sans traitement adéquat entraîne une eutrophisation rapide du réseau hydrographique de surface. L'objectif de cette thèse est de caractériser et d'étudier la possibilité de rétention des phosphates des eaux sur des géomatériaux efficaces et disponibles en quantité suffisante en Côte Ivoire. A terme, ce travail permettra de valoriser des matériaux géologiques, sans intérêt minier, en produits aux applications environnementales. A cet effet la latérite le grès et le schiste ont été sélectionnés et préparés par broyage mécanique pour produire des fractions inférieures à 80 μm . Ces rétenteurs ont été analysés par diffraction des rayons-X, microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET), spectroscopie infrarouge (IR). Les analyses texturales ont été conduites par volumétrie d'adsorption du diazote (N_2) à 77K. La granularité a été déterminée par diffusion laser et par sédimentation. Les mesures de la capacité d'échange cationique (CEC), ont été effectuées par spectroscopies UV visible et par ICP-AES et ICP-MS. La synthèse de l'ensemble des données minéralogiques montre de forts pourcentages en oxydes et oxyhydroxydes de fer, d'aluminium et de calcium pour ces trois matériaux. Cette composition confère à la fraction fine des surfaces spécifiques de 34 ; 4,7 et 16,5 m^2/g respectivement pour la latérite, le grès et le schiste. De plus les charpentes minérales des ces matériaux révèlent la présence de méso et microporosité. Les rétenteurs ont ensuite été évalués dans le traitement en batch d'un effluent synthétique obtenu par dissolution du dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4), dans l'eau distillée. Les doses optimales et les temps d'équilibres ont été déterminés. Les isothermes de rétention ont ensuite été construites à 20, 30 et 40°C. L'affinité des phosphates pour les trois adsorbants est plus importante pour la latérite, ensuite le grès et enfin le schiste. L'adsorption dépend fortement du pH. Les taux de rétention des phosphates sur le grès semblent indépendants de la température. En revanche, ceux de la latérite augmentent dans le sens contraire de la température et l'inverse pour le schiste. Plusieurs modèles cinétiques (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich et de diffusion) ont été évalués, de même que les paramètres thermodynamiques. Les réactions d'adsorption sont parfaitement décrites par le modèle de pseudo-second ordre. Les données des équilibres d'adsorption permettent de définir des intervalles où l'adéquation aux modèles de Langmuir et Freundlich semble parfaite. Le mécanisme de rétention proposé suggère l'existence de deux types de sites. L'analyse par infrarouge (DRIFT) des matériaux après adsorption montre une part importante des interactions de type chimique dans la rétention des phosphates sur la latérite et le grès. L'ensemble des résultats obtenus confirme la possibilité d'utiliser la latérite, le grès et le schiste pour déphosphater les eaux. Cependant la latérite présente de plus fortes potentialités par rapport aux autres adsorbants testés.

Mots Clés: Adsorption, phosphate, cinétique, isotherme, latérite, schiste, grès.

TITLE: Phosphorus retention from wastewater by adsorption onto laterite, sandstone and shale.

ABSTRACT

Wastewaters are often loaded in phosphate from human activities. The discharge of such wastewater without adequate treatment leads to rapid eutrophication of water bodies. The main of the present thesis was to characterize and investigate the removal efficiency of phosphate from water by natural geological material available in large amount in Ivory Coast. Ultimately, it has ambition to valorize geological material without mining interest for environmental purposes. For this research, the laterite, sandstone and shale were selected and prepared by mechanical crushing to obtain fine fractions below 80 μm . Detailed study to characterize these three rocks powder was performed, thus several mineralogical and physico-chemical properties were determined by means of : X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS), N_2 -adsorption/desorption techniques (BET), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX), particle size distribution, cation exchange capacity and chemical analyses by atomic emission spectrometry (ICP-AES) and mass spectrometry (ICP-MS). Data shows high percentages of iron, aluminum and calcium oxides and oxyhydroxides for these three materials. This composition confer to the fine fraction the specific surface of 34; 4.7 et 16.5 m^2/g for laterite, sandstone and shale respectively. In addition, the mineral structures of these materials reveal the presence of meso-and microporosity. These materials were then evaluated in the batch treatment of synthetic liquid effluents containing pure KH_2PO_4 . The optimal dosage and equilibrium times were detected. After, isotherms were built at 20, 30 and 40°C. It was shown that phosphate affinity for the three adsorbents is more important for laterite, sandstone and shale. The absorption process is strongly depends on pH. Phosphate retention rate on sandstone seem not to depend on temperature, on the other hand, those of laterite increase on the contrary way of the temperature and vice versa for schist. Several kinetic models (pseudo first order, pseudo second order, Elovich and diffusion models) were evaluated as well as thermodynamic parameters. Absorption reactions are perfectly described by the pseudo second order. Absorption equilibrium data allow defining interval where Langmuir and Freundlich model seems perfect. The proposed retention mechanism suggests the existence of two kinds of sites. DRIFTS analyses of adsorbents after adsorption revealed chemical interaction on adsorption process onto laterite and sandstone

This study demonstrated that laterite, sandstone and shale are an effective adsorbent for phosphate removal from aqueous solution. However, laterite shows a strong potentiality compared to the two others adsorbents.

Keys words: Adsorption, phosphate kinetics, isotherm, laterite, sandstone, shale,