HAL
open science

Traitement de la pollution phosphorée des effluents résiduaires urbains par des matériaux de Côte d'Ivoire constitués de schiste ardoisier, grès et latérite : approches en réacteur homogène, en mode hydrodynamique contrôlé et en réacteur micro-pilote de terrain

Dan Eude Kpannieu

To cite this version:

Dan Eude Kpannieu. Traitement de la pollution phosphorée des effluents résiduaires urbains par des matériaux de Côte d'Ivoire constitués de schiste ardoisier, grès et latérite : approches en réacteur homogène, en mode hydrodynamique contrôlé et en réacteur micro-pilote de terrain. Chimie analytique. Université de Lorraine; Université Nangui Abrogoua (Abidjan), 2018. Français. NNT : 2018LORR0133 . tel-01921180

HAL Id: tel-01921180

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01921180

Submitted on 20 Oct 2020

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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

THÈSE en Cotutelle
Présentée à **l'Université de Lorraine**

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE ET DOCTEUR DE L'UNIVERSITE NANGUI ABROGOUA
Mention : Chimie, Université de Lorraine
Mention : Ingénierie Environnementale et Assainissement, Université Nangui Abrogoua
Ecole doctorale : SESAMES
Collegium : Sciences et technologies
Par

Dan Eude Baudouin KPANNIEU

Soutenue le 18 octobre 2018

Traitement de la pollution phosphorée des effluents résiduaires urbains par des matériaux de Côte d'Ivoire constitués de schiste ardoisier, grès et latérite : approches en réacteur homogène, en mode hydrodynamique contrôlé et en réacteur micro-pilote de terrain

---

Membres du jury :

M. Khalil Hanna, Professeur, Université de Rennes	Rapporteur
Mme Véronique Deluchat, Professeur, Université de Limoges	Rapporteur
Mme Vanessa Prevot, Directrice de Recherche, Université Clermont Auvergne	Examinateur
Mme Martine Mallet, Maître de Conférences, Université de Lorraine	Directrice de thèse
M. Lacina Coulibaly, Professeur, Président de l'Université de Man	Directeur de thèse
M. Christian Ruby, Professeur, Université de Lorraine	Codirecteur de thèse

---

LCPME - Laboratoire de Chimie-Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement
UMR 7564 CNRS - UNIVERSITE DE LORRAINE
405, rue de Vandoeuvre - 54600 Villers-lès-Nancy

THÈSE en Cotutelle
Présentée à **l'Université de Lorraine**

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE ET DOCTEUR DE L'UNIVERSITE NANGUI ABROGOUA
Mention : Chimie, Université de Lorraine
Mention : Ingénierie Environnementale et Assainissement, Université Nangui Abrogoua
Ecole doctorale : SESAMES
Collegium : Sciences et technologies
Par

Dan Eude Baudouin KPANNIEU

Soutenue le 18 octobre 2018

Traitement de la pollution phosphorée des effluents résiduaires urbains par des matériaux de Côte d'Ivoire constitués de schiste ardoisier, grès et latérite : approches en réacteur homogène, en mode hydrodynamique contrôlé et en réacteur micro-pilote de terrain

Membres du jury :

M. Khalil Hanna, Professeur, Université de Rennes	Rapporteur
Mme Véronique Deluchat, Professeur, Université de Limoges	Rapporteur
Mme Vanessa Prevot, Directrice de Recherche, Université Clermont Auvergne	Examinateur
Mme Martine Mallet, Maître de Conférences, Université de Lorraine	Directrice de thèse
M. Lacina Coulibaly, Professeur, Président de l'Université de Man	Directeur de thèse
M. Christian Ruby, Professeur, Université de Lorraine	Codirecteur de thèse

LCPME - Laboratoire de Chimie-Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement
UMR 7564 CNRS - UNIVERSITE DE LORRAINE
405, rue de Vandoeuvre - 54600 Villers-lès-Nancy

« Le Seigneur est mon berger je ne manquerai de rien. »

Psaumes 23 verset 1

A ma mère et mon père

A Ivan et Olivia Kpannieu

A ma famille…

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé en cotutelle entre l'Université Nangui Abrogoua (Côte d'Ivoire) et l'Université de Lorraine (France). Les travaux ont été développés en alternance entre le Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME, UMR 7564 CNRS – Université de Lorraine, Villers-Lès-Nancy) et le Laboratoire d'Environnement et Biologie Aquatique (LEBA – Université Nangui Abrogoua, Abidjan) respectivement sous la direction du Directeur de Recherche Alain WALCARIUS et du Professeur Ouattara ALLASSANE que je remercie pour m'avoir accueilli au sein de leurs différents locaux. Ce travail a été possible grâce au financement du Service de Coopération et d'Action Culturelle (SCAC) de l'ambassade de France en Côte d'Ivoire, de Campus France et du gouvernement Ivoirien. J'adresse mes sincères remerciements à toutes ces institutions.

Ma reconnaissance s'adresse aux personnes qui ont rendu la réalisation de cette thèse de doctorat possible, et bien plus encore à ceux qui l'ont rendue agréable. Cette longue relation entre ma thèse et moi a connu ses hauts et ses bas, mais j'y ai pris en grande majorité un plaisir énorme. J'adresse mes sincères remerciements au Président de l'Université Nangui Abrogoua le Professeur Yao TANO, qui a suivi tous mes dossiers de cotutelle, et qui de plus m'a offert un ordinateur portable pour mes travaux de thèse. Je souhaite remercier chaleureusement les rapporteurs de cette thèse qui ont accepté de juger ce travail à savoir Monsieur Khalil HANNA, Professeur à l'Université de Rennes et Madame Véronique DELUCHAT, Professeur à l'Université de Limoges. Je suis également très reconnaissant envers Madame Vanessa PREVOT, Directrice de recherche à l'Université Clermont Auvergne qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury. Cette thèse a été encadrée par Madame Martine MALLET, Maître de conférences de l'Université de Lorraine et directrice de cette thèse ainsi que par Monsieur Lacina COULIBALY, Professeur de l'Université Nangui Abrogoua par ailleurs Président de l'Université de Man (Côte d'Ivoire) directeur de cette thèse ; et Monsieur Christian RUBY, Professeur de l'Université de Lorraine, co-directeur. Ce travail n'aurait pu voir le jour sans leur confiance. Je leur suis très reconnaissant pour le soutien constant, de la période d'apprentissage à la recherche, aux expériences en laboratoire jusqu'à la phase finale de la rédaction de cette thèse. Ils ont mis à ma disposition les moyens nécessaires à cette étude. Je leur suis également reconnaissant pour les conseils, leur disponibilité et leurs multiples corrections et critiques qui ont permis à ce travail de prendre forme.

Particulièrement au Professeur Lacina COULIBALY pour avoir guidé mes premiers pas dans la recherche depuis la maîtrise des Sciences et Techniques de l'Eau, et pour m'avoir laissé la possibilité de proposer un sujet d'intérêt général pour la Côte d'Ivoire. Il m'a donc laissé la liberté de m'orienter en m'enrichissant de sa culture scientifique exceptionnelle. Un merci particulier aux Professeurs Martine MALLET et Christian RUBY pour les nombreux efforts

effectués pour m'accueillir en France durant mes différents séjours. Cela n'a pas été facile mais ils ont mis tous les moyens nécessaires à ma disposition pour que ce travail de thèse se déroule dans les meilleures conditions. Je serai exceptionnellement heureux de pouvoir continuer à collaborer avec vous.

Madame Martine MALLET, je voudrais vous exprimer ma gratitude, car vous êtes allée au-delà votre rôle en tant que Directrice de thèse, vous m'avez appris la rigueur dans la vie, l'humilité et enfin vous m'avez donné le goût de la recherche scientifique. Je ne sais comment vous être reconnaissant, mais sachez madame que je ne vous oublierai jamais.

A vous Professeur Christian RUBY, malgré vos nombreuses charges, vous trouvez toujours du temps pour moi, les discussions scientifiques avec vous m'ont énormément enrichi, merci infiniment pour tout.

J'en profite également pour remercier Claire GENOIS pour toutes les analyses ICP effectuées me permettant de gagner du temps ainsi que pour sa générosité et sa disponibilité. En ce qui concerne les analyses du solide, je remercie Messieurs Jaafar GHANBAJA, Grégoire HERZOG et Ghouti MEDJAHDI pour leurs contributions respectives en MET, MEB, et DRX. Je remercie les membres de l'équipe de Chimie et Spectrochimie des Interfaces – CSI du LCPME et notamment Monsieur Mustapha ABDELMOULA pour m'avoir fait connaitre la spectrométrie Mössbauer, pour les diverses analyses d'échantillons effectuées tout au long de ce travail et pour sa sympathie. Cédric CARTERET pour ses apports scientifiques en BET et Aurélien RENARD, pour les analyses XPS, qui a toujours su trouver du temps dans son calendrier bien rempli. Merci à Manuel DOSSOT avec qui j'ai partagé le même bureau durant ma période de rédaction pour sa sympathie, son esprit calme et son humilité contagieuse. Je remercie tous les enseignants du LEBA et particulièrement l'équipe "Ingénierie Environnementale et Assainissement" (Koné TIANGOUA, Aman MESSOU, Lydie ALLALY-MANGOUA., Coulibaly SANDOTIN, Béatrice AMA., Sylvain APKO) pour leur collaboration et leurs encouragements. Je tiens à remercier particulièrement le Docteur Koné TIANGOUA grâce à qui j'ai eu le plaisir de connaitre le LCPME. Au Docteur Norbert KOUADIO à qui je voudrais dire un merci infini pour m'avoir soutenu moralement et financièrement à un certain moment de cette thèse en Côte d'Ivoire où j'étais gagné par le découragement. Cher ainé tu m'as apporté une aide sans précédent que je ne saurais oublier, merci infiniment.

Nous n'oublierons pas nos amis étudiants pour leurs encouragements et l'atmosphère de convivialité qu'ils ont développée au cours de cette thèse, en particulier, Mian EBA, Kamagaté MAHAMADOU, Oulai TOKPA, Audrey KOMENAN, Arsène OULAGUEI, Eric YAPI ; Nadi FOUA BI, Kaseimibin YEO, Clémence KOUASSI, Caroline THOTOH, David N'GUESSAN, Kouakou N'ZUE , Yoh COULIBALY, Jean ADOUKO pour leur gentillesse et leur sens de l'amitié. Particulièrement aux membres du Conseil des Etudiants de l'Université

Nangui Abrogoua (CEUNA) merci pour la confiance que vous m'avez faite en me confiant la présidence dudit conseil. Cette lourde tâche m'a donné des ailes qui m'ont permis de donner le meilleur de moi durant cette thèse afin de montrer le bon exemple à tous les étudiants de notre université. Aux personnels techniques et administratifs du LCPME, (Marie TERCIER, Christelle CHABAUT, Jean-Paul MOULIN) merci pour votre apport inestimable dans cette thèse. Un merci particulier à Jean-Paul MOULIN que j'appelle affectueusement le barbu, qui a conçu toutes les colonnes de laboratoire sur lesquelles les expériences en réacteur colonne ont eu lieu, merci infiniment pour ta gentillesse et ton sens de l'humour qui m'a permis de me sentir chez moi dans ce laboratoire.

A mes amis de Nancy (Thiery KUME, N'GUESSAN Specy, Stéphanie GILLE, Mansour SANE, Fabrice BOGNON, Honorine TUAILLON) merci pour votre ambiance familiale qui m'a permis de ne pas me sentir seul ; Un merci particulier à Stéphanie GILLE « ma dentiste » pour sa gentillesse, son amour et son affection qui m'ont été d'un apport inestimable durant mes moments d'incertitude.

À mes enfants Dan Olivia KPANNIEU et Dan Ivan KPANNIEU, que je n'ai pas vu grandir, qui ont certainement souffert de mon absence pendant mes nombreux séjours en France, merci pour leur patience et leur affection, je voudrais les assurer de mon amour et ma reconnaissance.

Nous ne saurions terminer sans adresser une note particulière à notre famille notamment :

Dan Jacques KPANNIEU, mon père pour son soutien tant financier que moral ; Thérèse KPANNIEU, ma mère pour ses prières qui m'ont été bénéfiques durant tout mon cursus universitaire ; Elisabeth GOME., ma grand-mère pour son hospitalité et son apport financier ; Hyacinthe MEKE., mon oncle pour son encouragement et sa sympathie ; Vilasco KPANNIEU, Sosthène KPANNIEU, Bédel KPANNIEU, Sauveur AVENIE, Emmanuel GOZOUA, Franck ASSOUKRO, Raïssa KPANNIEU, Prisca KPANNIEU, Christelle KPANNIEU et Sephora KPANNIEU, mes frères et sœurs pour leur soutien et leur encouragement.

Sans oublier, TOI qui penses avoir été oublié !

Que l'Eternel DIEU vous bénisse et vous accorde longévité, prospérité dans vos différentes entreprises.

Dan Eude KPANNIEU

Résumé

Les travaux présentés dans ce mémoire sont principalement consacrés à l'étude des processus d'adsorption des ions phosphate par des matériaux naturels de Côte d'Ivoire : le schiste ardoisier; le grès et la latérite. L'objectif final est une application de ces matériaux comme massifs filtrants de marais artificiels pour la déphosphatation des ERU (Eaux Résiduaires Urbaines (ERU)). Dans un premier temps, la réactivité des ions phosphate a été abordée vis-à-vis du schiste en réacteurs « batch » et colonne. L'influence de différents paramètres physicochimiques a été caractérisée. La capacité d'adsorption diminue avec la dose de schiste qui augmente. Elle dépend du pH et diminue lorsque celui-ci augmente dans la gamme 2-11 puis ré-augmente au-delà. Une corrélation entre concentration aqueuse en ions calcium, magnésium, aluminium et fer issus de la dissolution du schiste et concentration en ions phosphate en solution a été établie. Une cinétique de pseudo-second ordre a été mise en évidence et les isothermes ont été décrites à partir du modèle de Langmuir. Les expériences réalisées en réacteur colonne, pour une concentration initiale en ions phosphate de 25 mg L^{-1} et à un débit de 0,23 ml min^{-1} présentent une percée à V/Vp = 17 correspondant à une capacité de sorption de 0,2 mg g^{-1}en accord avec les expériences en réacteur « batch ». Un réacteur micro-pilote de type marais artificiel à écoulement vertical saturé garni de schiste ardoisier a été développé et les performances vis-à-vis des ions phosphates, de l'azote, des MES (Matières En Suspension) et de la matière organique ont été évaluées. L'influence de la granulométrie du massif filtrant et de la densité de culture du *panicum maximum* sur la performance de ce micro-pilote a été établie. Le filtre de schiste de granulométrie la plus fine présente une performance épuratoire légèrement supérieure. Le débit d'infiltration dans les filtres diminue après traitement de l'ERU et le taux de colmatage est moins élevé pour les filtres plantés. La densité de culture la plus élevée conduit à une performance épuratoire légèrement plus favorable. La capacité d'adsorption des ions phosphates liée aux plantes seules est faible, confirmant l'importance du choix du massif filtrant. La réactivité des ions phosphate a été finalement étudiée vis-à-vis du grès et de la latérite en réacteurs « batch » et colonne. Le statut du fer, en substitution dans des argiles pour le schiste et sous forme d'hématite et goethite dans la latérite et le grès influence la réactivité du matériau. L'ordre d'efficacité des adsorbants a été établi comme suit : latérite ≥ grès ≥ schiste. Ces trois matériaux offrent des perspectives intéressantes en tant que massifs filtrants de marais à flux vertical saturé.

Mots clés : schiste ardoisier ; grès ; latérite ; phosphate ; eau résiduaire urbaine ; adsorption ;

Abstract

This thesis is devoted to the study of phosphate ions adsorption processes by natural minerals of Ivory Coast, *i.e.* shale, sandstone and laterite mainly. Phosphate sorption by shale was first investigated in batch and column experiments. Batch experiments allowed the assessment of the influence of initial phosphate concentration, sorbent dosage, contact time, and pH on phosphate removal. The phosphate removal efficiency increased with increasing shale dosage while phosphate uptake decreased. Phosphate uptake strongly depended on pH, decreasing first with increasing pH in the range of 2-11 and then increasing at the highest pH value of 12. A correlation between aqueous Ca, Mg, Al, and Fe concentrations and phosphate uptake was observed. The kinetics was well described using the pseudo-second order model and isotherms with Langmuir sorption model. Column experiments with a flow rate of 1 ml min^{-1} and 25 mg L^{-1} initial phosphate concentration showed a breakthrough point at V/Vp of ~17 corresponding to a phosphate uptake of 0.2 mg g^{-1} in agreement with batch experiments. The performance of shale was evaluated as filter material in (Vertical Flow Constructed Wetland) VFCW in removal of phosphate ions, nitrogen, suspended solids, and organic compounds, using municipal wastewater. The influence of both shale granulometry and plants density was evaluated. The shale with the finest particle size offers a slightly higher efficiency. The flow rate decreased after wastewater treatment and the fooling is less pronounced for planted VFCW. The filter with the highest plant density offers only slightly higher efficiency towards phosphate and nitrate removal. The phosphate sorption capacity of the plants is negligible confirming the importance in the choice of the filter medium. Finally, phosphate removal by shale was compared to sandstone and laterite in both batch and column experiments. The different chemical compositions of the materials influence strongly the reactivity towards phosphate ions. It is supposed that the status of iron in the material, *i.e.* in substitution in clays in shale and occurring as hematite and goethite in laterite and sandstone, explained the differences of reactivity. Both batch and column experiments revealed that phosphate uptake decreased in the following ranking order laterite > sandstone > shale. These three materials appear as promising filter materials in VFCW.

Key words: shale; sandstone; laterite; phosphate; wastewater; adsorption; batch; column ; micro-pilot.

TABLE DES MATIERES

LISTE DE FIGURES 17
LISTE DES TABLEAUX 21
PRODUCTION SCIENTIFIQUE 25
INTRODUCTION GENERALE 27
PARTIE 1 : BIBLIOGRAPHIE 33
1.1. Le phosphore 35
1.1.1. Le cycle du phosphore 35
1.1.2. Les formes de phosphore dans les eaux usées 36
1.2. L'eutrophisation 37
1.2.1. Définition 37
1.2.2. Les étapes du processus d'eutrophisation 38
1.2.3. Les conséquences de l'eutrophisation 39
a) Impacts sur l'écosystème 39
b) Effets socioéconomiques 39
c) Législation 40
1.3. Les procédés de traitement des ions phosphate dans les eaux usées 41
1.3.1. Les traitements physico-chimiques 42
a) Précipitation P-Fe 42
b) Précipitation P-Al 43
c) Précipitation P-Ca 43
d) Précipitation P-Mg 44
1.3.2. Les traitements biologiques 45
1.3.3. Les traitements passifs de type marais artificiels 46
a) Présentation générale : Les marais à flux horizontal et à flux vertical 46
b) Les mécanismes d'élimination des phosphates 50
1.3.4. Les matériaux réactifs pour la déphosphatation 54
a) Les matériaux naturels 54
b) Les matériaux de synthèse 55
c) Les co-produits industriels 56
1.4. Etude des équilibres d'adsorption 58
1.4.1. L'adsorption 58

a) Physisorption *58*
b) Chimisorption *58*
c) Complexation de surface *58*
1.4.2. La capacité d'adsorption 60
1.4.3 Les isothermes d'adsorption 60
a) Isotherme de Langmuir *62*
b) Isotherme de Freundlich *62*
1.4.4. Cinétique d'adsorption 63
a) Le modèle de pseudo premier ordre *65*
b) Le modèle de pseudo second ordre *66*
1.5. Conclusion 66
PARTIE 2 : MATERIEL ET METHODES 69
2.1. Caractérisation physique, chimique et biologique des adsorbants 71
2.1.1. Echantillonnage et préparation des échantillons de roches 71
2.1.2. Caractérisation physique des géomatériaux 72
a) Propriétés liées à la granulométrie *72*
b) Conductivité hydraulique *73*
c) Propriétés de structure *74*
2.1.3. Les techniques de caractérisation physicochimique des géomatériaux 75
a) Diffraction des Rayons X (DRX) *75*
b) Spectrométrie Mössbauer du fer *76*
c) Autres techniques d'analyse du solide *77*
2.1.4. Les analyses en solution 80
a) Spectroscopie d'émission atomique de plasma à couplage inductif (ICP-AES) *80*
b) Autres analyses chimiques en solution *80*
c) Dénombrement des bactéries *81*
2.2. Déroulement des expériences d'adsorption des ions phosphate 82
2.2.1. Expériences en réacteur batch 82
a) Influence de la dose d'adsorbant *82*
b) Influence du pH *83*
c) Cinétique d'adsorption *83*
d) Isothermes d'adsorption *83*

2.2.2. Expériences en réacteur colonne 84
2.2.3. Expériences en réacteur micro-pilote 86
a) Mise en place des filtres *86*
b) Mise en place du micro-pilote *88*
c) Principaux paramètres de fonctionnement du micro-pilote *88*
d) Déroulement des expériences de filtration *89*
PARTIE 3 : ADSORPTION DES ANIONS PHOSPHATE EN REACTEUR « BATCH » ET COLONNE PAR LE SCHISTE ARDOISIER 93
3.1 Caractérisation des propriétés physicochimiques 95
3.1.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 95
3.1.2. Composition chimique élémentaire 95
3.1.3. Diffraction des Rayons X (DRX) 96
3.1.4. Spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe 97
3.2. Expériences d'adsorption des anions phosphates en réacteur « batch » 98
3.2.1. Influence de la granulométrie et la dose d'adsorbant 98
3.2.2. Influence de la dose d'adsorbant et de la concentration initiale en phosphate 100
3.2.3. Influence de la concentration initiale en ions phosphate et du temps de contact 101
3.2.4. Concentration des ions en solution en fonction du pH 102
3.2.5. Effet du pH sur l'adsorption de phosphate 104
3.2.6. Cinétique d'adsorption 105
3.2.7. Isothermes d'adsorption des ions phosphate sur le schiste ardoisier 107
3.3. Expériences d'adsorption des ions phosphates en réacteur colonne 110
3.3.1. Evolution du pH en sortie de la colonne en fonction du temps 110
3.3.2. Courbes de percée 111
3.3.3. Suivie des concentrations en anions phosphate et cations métalliques en fonction du temps 113
Conclusion 115
PARTIE 4 : EXPERIENCE EN REACTEUR MICRO-PILOTE DE TERRAIN SUR LE SCHISTE ARDOISIER 117
4.1. Performance épuratoire du micro-pilote 119
4.1.1. Propriétés physiques et structurales liées à la granulométrie 119
4.1.2. Caractéristiques physico-chimiques et bactériologiques de l'ERU d'alimentation du micro-pilote 120

4.1.3. Test hydrodynamique 121
4.1.4. Analyses in situ (pH, température, potentiel redox) 121
4.1.5. MES, DCO et DBO_5 124
4.1.6. Composés azotés (Azote total kjeldahl (NTK) et ions ammonium (NH_4^+) 126
4.1.7. Composés phosphorés (Phosphore total (Pt) et ions orthophosphates ($P\text{-}PO_4^{3-}$) . 128
4.1.8. Bactéries Clostridium Perfringens et Escherichia Coli 130
4.1.9. Synthèse des résultats 131
4.2. Performance épuratoire du micro-pilote planté de *Panicum maximum* 132
4.2.1. Test hydrodynamique 132
4.2.2. Etude de la croissance de *Panicum maximum* 133
..... 134
4. 2.3 Analyses in situ : suivi de la température, du pH, du potentiel redox 135
4.2.4. Influence de la matière particulaire et organique : MES, DCO et DBO_5 137
4.2.5. Influence des composés azotés : Azote total kjeldahl (NTK) et ammonium (NH_4^+) 139
4.2.6. Influence des composés phosphorés : Phosphore total (Pt) et Orthophosphates ($P\text{-}PO_4^{3-}$) 141
4.2.7. Influence des bactéries : *Clostridium Perfringens* et *Escherichia Coli* 143
4.2.8. Synthèse des résultats 144
Conclusion 145
PARTIE 5 : COMPARAISON DU POUVOIR ADSORBANT DU GRES ET DE LA LATERITE AU SCHISTE ARDOISIER POUR L'ELIMINATION DES ANIONS PHOSPHATE EN REACTEURS « BATCH » ET COLONNE 147
5.1. Caractérisation des propriétés physicochimiques de la latérite et du grès 149
5.1.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 149
5.1.2. Composition chimique élémentaire 149
5.1.3. Diffraction des Rayons X (DRX) 150
5.1.4. Spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe 151
5.2. Expériences d'adsorption des anions phosphates en réacteur « batch » 153
5.2.1. Influence de la dose d'adsorbant 153
5.2.2. Effet du pH sur l'adsorption des anions phosphate 155
5.2.3. Concentration des ions en solution en fonction du pH 156
5.2.4. Cinétique d'adsorption des ions phosphate 159

5.2.5 Modélisation des cinétiques 160
5.2.6. Isothermes d'adsorption des ions phosphate..... 161
5.3. Adsorption des ions phosphate en conditions hydrodynamiques : Expériences en réacteur colonne 163
5.3.1. Propriétés physiques et structurales liées à la granulométrie 163
5.3.2. Evolution du pH en sortie de colonne 164
5.3.3. Courbes de percée 165
5.3. 4. Suivi des concentrations en fonction du temps 166
5.4. Comparaison technico-économique d'un marais artificiel mettant en œuvre le grès, la latérite, le schiste et la pouzzolane-ferrihydrite..... 168
Conclusion..... 170
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 173
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 181
ANNEXE 203

LISTE DE FIGURES

Figure 1.1: Schéma illustrant le cycle du phosphore **(Pinay *et coll*., 2017)** 35
Figure 1.2 : Diagramme de spéciation en fonction du pH **(Jenkins *et coll*, 1971)**. 37
Figure 1.3 : Courbe de relargage et de réadsorption du phosphore **(Deronzier et Choubert 2004)**..... 45
Figure 1.4 : Schéma d'un marais à flux horizontal en coupe transversale (Gagnon, 2012). 47
Figure 1.5: Schéma d'un marais à flux vertical **(Gagnon, 2012)**. 49
Figure 1.6 : cycle du phosphore simplifié dans un marais artificiel **(Kadlec et Walace , 2008)**..... 51
Figure 1.7 : Surface en m^2 par EH pour une rétention du phosphore par les végétaux **(Molle et *coll*., 2012)**. 53
Figure 1.8 : Configurations moléculaires possibles des complexes de sphère interne de phosphate protoné à l'interface eau-ferrihydrite : (a) binucléaires bidentés monoprotonnés, (b) binucléaires bidentés diprotonnés, (c) mononucléaires monodentés monoprotonnés, (d) mononucléaires monodentés diprotonnés, (e) binucléaires monodentés non protonnés avec liaisons hydrogène avec le groupe hydroxyle de la ferrihydrite, (f) binucléaires monodentés monoprotonnés avec liaisons hydrogène avec le groupe hydroxyle de la ferrihydrite et (g) binucléaires monodentés diprotonnés avec liaisons hydrogène avec le groupe hydroxyle de la ferrihydrite (Arai et Sparks, 2001). 59
Figure 1.9 : Les quatre principaux types d'isothermes d'adsorption **(Limousin *et coll*., 2007).** 61
Figure 1. 10 : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un

matériau microporeux **(Hai *et coll.*, 2017).** 64

Figure 2. 1 : Carte de la Côte d'Ivoire (situation géographique du site de prélèvement des géomateriaux) (a) ; campagne de prélèvement des géomatériaux (b). 71
Figure 2. 2 : Photo des blocs des trois géomatériaux. 72
Figure 2. 3 : Rayonnement X incident diffracté par les couches d'atomes dans un matériau cristallin (Wilson, 1987). 75
Figure 2. 4 : Schéma d'un spectromètre Mössbauer en transmission avec ses trois principaux éléments : une source oscillante, un collimateur et un détecteur (Wilson, 1987). 77
Figure 2. 5 : représentation schématique (a) et photo (b) des expériences en réacteur colonne. 84
Figure 2. 6 : Schémas d'intégration par le calcul des capacités d'adsorption ; calculée à partir de la norme industrielle et appelée méthode A (a) et calculée sur la totalité de la courbe et appelée méthode B (b) (Barthelemy, 2012). 86
Figure 2. 7 : Photo des étapes de mise en place des filtres ; couche inférieure de gravier (15/25 mm) (a); géotextile de séparation de la couche de gravier et celle du schiste (b); couche de schiste (c). 87
Figure 2. 8 : Représentation schématique du filtre. 87
Figure 2. 9 : Photo (a) et vue schématique (b) du micro-pilote installé à l'Université Nangui Abrogoua ; A : récipient de stockage des eaux usées ; B : filtres ; C : tuyauterie d'alimentation des filtres ; D : robinet de prélèvement. 88
Figure 2. 10 : Photo du filtre à sable alimenté en eau usée brute (a), remplissage du récipient de stockage d'eau usée (b), prélèvement des échantillons d'eau à traiter (c). 90
Figure 2. 11 : Photo d'un filtre planté de *panicum maximum* 91

Figure 3. 1 : Images de la surface d'un échantillon de schiste ardoisier obtenues par MEB... 95
Figure 3. 2 : Diffractogramme X de poudre d'un échantillon de schiste ardoisier. 96
Figure 3. 3 : Spectre Mössbauer du ^{57}Fe d'un échantillon de schiste ardoisier (T = 12 K). ... 97
Figure 3. 4 : Influence de la dose de schiste à différentes granulométries sur le taux d'abattement (a), la capacité d'adsorption (b) et évolution simultanée du taux d'abattement et de la capacité d'adsorption pour le schiste sous forme de poudre (c) ([PO_4^{3-}] initiale : 25,0 ± 2,0 mg L^{-1} , pH = 6,5 -7,0, T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm). 99
Figure 3. 5 : Influence de la concentration initiale en phosphate sur le taux d'abattement des ions phosphate (a) et la capacité d'adsorption (b) en fonction de la concentration du schiste sous forme de poudre (pH = 6,5-7, T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm). 100
Figure 3. 6 : Influence de la concentration initiale en phosphate (5,0 ± 0,3mg L^{-1}; 25,0 ± 2,0 mg L^{-1}) sur le taux d'abattement (a) et la capacité d'adsorption (b) des anions phosphate en fonction du temps (pH = 6,5-7, dose de schiste : 80 g L^{-1}, T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm). 101
Figure 3. 7 : Concentration en ions Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe total, et Al^{3+} en fonction du pH pour une concentration initiale en ions phosphate de à 25 mg L^{-1} et dans l'eau ultra pure (PO_4 = 0 mg L^{-}

^{1}) ; (dose de schiste : 80 g L^{-1}, T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm). 103
Figure 3. 8 : Effet du pH sur l'adsorption des anions phosphate pour une solution de phosphate à 25 mg L^{-1} (dose de schiste : 80 g L^{-1} , vitesse d'agitation : 300 rpm , T~25°C). 104
Figure 3. 9 : Courbes linéarisées selon le modèle de pseudo second ordre pour décrire l'adsorption des ions phosphate par le schiste à deux concentrations initiales (5,0 ± 0,3 mg L^{-1} ; 25,0 ± 2,0 mg L^{-1}) (pH=6,5-7, dose de schiste : 80 g L^{-1} et T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm). 106
Figure 3. 10 : Isotherme d'adsorption des ions phosphate sur le schiste ardoisier (a), courbe ajustée à l'aide des modèles de Langmuir et de Freundlich (b), Courbe linéarisée à l'aide du modèle de Langmuir (c) (pH = 6,5-7, dose de schiste : 80 g L^{-1} et T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm). 109
Figure 3. 11 : Evolution du pH en sortie de colonne (C1) au cours du temps ; Débit initial = 0,235 mL min^{-1}. 111
Figure 3. 12 : Courbe de percée des anions phosphate pour un débit initial de 0,20 ± 0,04 mL min^{-1} (colonne C1). 112
Figure 3. 13 : Evolution des concentrations en ions Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+} et PO_4^{3-} en fonction du temps pour un débit initial de 0, 20 ± 0,04 mL min^{-1}. 114

Figure 4. 1 : Evolution en fonction du temps du pH (a), de la température (b) et du potentiel redox (c) de l'ERU et des filtrats de schiste de granulométrie 1-2 mm (SCH 1-2) et 3-4 mm (SCH 3-4) en fonction du temps. 122
Figure 4. 2 : Evolution en fonction du temps des Matières En Suspension (MES) (a), de la demande chimique en oxygène (DCO) (b) et de la demande biochimique en oxygène (DBO_5) (c) de l'ERU et des filtrats de schiste de granulométrie 1-2 mm (SCH 1-2) et 3-4 mm (SCH 3-4). 124
Figure 4. 3 : Evolution en fonction du temps de la concentration en azote total kjeldahl (NTK) (a) et en ions ammonium (NH_4^+) (b) de l'ERU et des filtrats de schiste de granulométrie 1-2 mm (SCH 1-2) et 3-4 mm (SCH 3-4). 127
Figure 4. 4 : Evolution en fonction du temps de la concentration en phosphore total (Pt) (a) et en anions orthophosphates ($P\text{-}PO_4^{3-}$) (b) de l'ERU et des filtrats de schiste de granulométrie 1-2 mm (SCH 1-2) et 3-4 mm (SCH 3-4). 129
Figure 4. 5 : Evolution du nombre de colonies et *Clostridium perfringens* (a) et d'Escherichia Coli (b) de l'ERU et des filtrats de schiste de granulométrie 1-2 mm (SCH 1-2) et 3-4 mm (SCH 3-4). 130
Figure 4. 6 : Croissance des tiges de *Panicum maximum*, P1 : filtre planté de 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté de 20 tiges m^{-2}. 134
Figure 4. 7 : Evolution en fonction du temps de la température (a), du pH (b), et du potentiel redox (c) de l'ERU, des filtrats de filtres plantés de *Panicum maximum* et du témoin en fonction du temps. P1 : filtre planté avec 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté avec 20 tiges m^{-2} et SCH1-2 : filtre non planté (témoin). 135
Figure 4. 8 : Evolution en fonction du temps de la concentration en matières en suspension (MES) (a), de la DCO (b) et de la DBO (c) de l'ERU, des filtrats de filtres plantés de *Panicum*

maximum et du témoin. P1 : filtre planté avec 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté avec 20 tiges m^{-2} et SCH1-2 : filtre non planté (témoin). 138
Figure 4. 9 *:* Evolution en fonction du temps de la concentration en azote NTK (a) et en ions NH_4^+ (b) de l'ERU, des filtrats de filtres plantés de *Panicum maximum* et du témoin. P1 : filtre planté avec 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté avec 20 tiges m^{-2}et SCH1-2 : filtre non planté (témoin). 140
Figure 4. 10 : Evolution en fonction du temps de la concentration en phosphore total Pt (a) en et ions orthophosphate P-PO_4^{3-}(b) de l'ERU, des filtrats de filtres plantés deP*panicum maximum* et du témoin dans le temps. P1 : filtre planté avec 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté avec 20 tiges m^{-2} et SCH1-2 : filtre non planté (témoin). 141
Figure 4. 11 : Evolution du nombre de colonies de *Clostridium perfringens* (a) et *d'Escherichia Coli* (b) de l'ERU et des filtrats de filtres plantés de *Panicum maximum* et du témoin en fonction du temps. P1 : filtre planté avec 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté avec 20 tiges m^{-2} et SCH1-2 : filtre non planté (témoin)..... 143

Figure 5. 1 : Images MEB de la surface d'un échantillon de grès (a), latérite (b) et de schiste ardoisier (c). 149
Figure 5. 2 : Diffractogrammes des rayons X (DRX) du grès et de la latérite, ND : Non Défini; G: goethite; H : Hématite; Q : Quartz. 150
Figure 5. 3 : Spectres Mössbauer d'échantillons de grès, de latérite (à 9 K) et de schiste (à 12 K)..... 151
Figure 5. 4 : Taux d'abattement (a) et capacité d'adsorption des anions phosphate (b) pour des échantillons de grès, latérite et de schiste, en fonction de la dose d'adsorbant ([PO_4^{3-}] initiale ~ 25 mg L^{-1}; pH ~ 7, T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm)..... 154
Figure 5. 5 : Evolution de la concentration des anions phosphate en fonction du pH après réaction avec des échantillons de grès, de latérite et de schiste ([PO_4^{3-}] initiale ~ 25 mg L^{-1}; [schiste] : 80 g L^{-1} [grès, latérite] : 8 g L^{-1} T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm..... 155
Figure 5. 6 : Concentration en ions Ca, Mg, Al et Fe en solution dans des expériences témoins et après réaction avec une solution initiale de phosphate à 25 mg L^{-1} avec du grès, de la latérite et du schiste ([adsorbant] :80 g L^{-1}; pH ~ 7, T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm). 158
Figure 5. 7 : Effet du temps de contact sur le taux d'abattement (a) et la capacité d'adsorption (b) des ions phosphate par la latérite et le grès ([PO_4^{3-}] initiale ~ 25 mg L^{-1}; pH ~ 7, dose de matériaux : 8 g L^{-1} T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm)..... 159
Figure 5. 8 : Modélisation de la cinétique d'adsorption des ions phosphate par le grès et la latérite (8 g L^{-1}) en utilisant le modèle de pseudo-second ordre ([PO_4^{3-}] initiale ~ 25 mg L^{-1}; pH ~ 7, dose de matériaux : 8 g L^{-1} , T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm). 161
Figure 5. 9 : Courbes d'isotherme d'adsorption des anions du phosphate de la latérite et du grès (dose des matériaux :8 g L^{-1} , T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm)..... 162
Figure 5. 10 : Evolution du pH en sortie de colonne remplie de latérite et de grès. 165
Figure 5. 11 : Courbe de percée des anions phosphate pour le grès et la latérite (ϕ 1-2 mm) et pour un débit initial de 1,01 ± 0,01 mL min^{-1}. 166

Figure 5. 12 : Evolution des concentrations en ions Ca, Mg, Al et PO_4^{3-} en fonction du temps dans les colonnes garnies de latérite et de grès (ϕ 1-2 mm). 168

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Valeurs limites et flux journaliers des polluants en Côte d'Ivoire selon la réglementation des rejets et émissions des installations classées pour la protection de l'Environnement **(Ministère de l'Environnement, des Eaux et Forêt, 2008)**..... 41
Tableau 1.2 : Principaux composés de phosphates de fer (**Comeau *et coll.,* 2006**). 42
Tableau 1.3 : Principaux précipités de phosphate de calcium (Cabanes, 2006). 43
Tableau 1.4 : Données expérimentales relatives à l'adsorption des anions phosphate par des matériaux naturels **(Vohla *et coll.,* 2011)** ; R : taux d'abattement, q_{max} : capacité d'adsorption maximale, t : temps de contact. 55
Tableau 1.5 : Données expérimentales relatives à l'adsorption des anions phosphate par les matériaux de synthèse (Vohla *et coll.,* 2011) ; R : taux d'abattement, q_{max} : capacité d'adsorption maximale, t : temps de contact. 56
Tableau 1.6 : Données expérimentales relatives à l'adsorption des anions phosphate par des coproduits industriels **(Vohla *et coll.,* 2011)** *;* R : taux abattement, q_{max} : capacité d'adsorption maximale, t : temps de contact. 57

Tableau 2. 1 : Coefficient de perméabilité de quelques matériaux granulaires naturels (**Gill *et coll.* 2004)**..... 74

Tableau 3. 1 : Composition chimique élémentaire en % de poids sec d'un échantillon de schiste ardoisier *****Perte au Feu. 95
Tableau 3.2 : Paramètres Mössbauer du ^{57}Fe du spectre présenté sur la figure 3 : déplacement isométrique (CS) relatif à α-Fe (profil Lorentzien), éclatement quadripolaire (Δ pour D1 et D2 ou déplacement quadripolaire Ɛ pour S1 et S2) (profil Lorentzien**)**, contribution relative (C.R.), champ hyperfin (H). 98
Tableau 3. 3 : Paramètres cinétiques relatifs au modèle de pseudo second ordre déterminés à partir de la figure 3.9. 106
Tableau 3. 4 : Paramètres relatifs aux modèles d'isothermes de Langmuir et Freundlich. .. 110

Tableau 4. 1 : Propriétés physiques et structurales du schiste de granulométrie 1-2 mm et 3-4 mm. d_{10} et d_{60} : diamètre laissant passer 10 % et 60 % des particules respectivement ; CU : Coefficient d'Uniformité ; K* : conductivité hydraulique ; ρ_{app*}: masse volumique apparente. 119
Tableau 4. 2 : Données physico-chimiques mesurées dans de l'Eau Résiduaire Urbaine (ERU). P. Redox : Potentiel redox ; MES : Matière En Suspension ; DCO : Demande Chimique en Oxygène ; DBO_5 : Demande Biochimique en Oxygène sur 5 jours ; Pt :

Phosphore total ; NTK : azote total Kjeldahl ; P-PO_4^{3-} : Ions orthophosphate ; *C. Perfringens : Clostridium perfringens ; E.coli : Escherichia coli.* NE* (nombre d'échantillon). 120
Tableau 4. 3 : Paramètres issus du test hydrodynamique appliqué aux filtres de granulométrie 1-2 mm (SCH1-2) et 3-4 mm (SCH3-4) avant et après application d'ERU. 121
Tableau 4. 4 : valeurs minimales, maximales et moyennes de la température, du pH et du potentiel redox déterminés pour l'ERU et les filtrats de schiste de granulométrie 1-2 mm (SCH 1-2) et 3-4 mm (SCH 3-4). 123
Tableau 4. 5 : Concentrations minimales, maximales et moyennes et taux d'abattement (R) des Matières En Suspension (MES), de la Demande Chimique en Oxygène (DCO), de la Demande Biochimique en Oxygène sur 5 jours (DBO_5) déterminés dans l'ERU et pour les filtrats de schiste de granulométrie 1-2 mm (SCH 1-2) et 3-4 mm (SCH 3-4). 126
Tableau 4. 6 : Concentrations minimales, maximales, moyennes et taux d'abattement en azote total kjeldahl (NTK) et en ions ammonium (NH_4^+) déterminés dans l'ERU et dans les filtrats de schiste de granulométrie 1-2 mm (SCH 1-2) et 3-4 mm (SCH 3-4). 127
Tableau 4. 7 : Concentrations minimales, maximales, moyennes et taux d'abattement (R) en phosphore total (Pt) et en anions orthophosphates (P-PO_4^{3-}) déterminés dans l'ERU et dans les filtrats de schiste de granulométrie 1-2 mm (SCH 1-2) et 3-4 mm (SCH 3-4). 129
Tableau 4. 8 : Nombre de colonies minimales, maximales, moyennes et taux d'abattement de *Clostridium perfringens* et d'*Escherichia Coli* de l'ERU et des filtrats de schiste de granulométrie 1-2 mm (SCH 1-2) et 3-4 mm (SCH 3-4). 131
Tableau 4. 9 : Synthèse des résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la granulométrie du schiste ardoisier sur la performance épuratoire du micro-pilote..... 132
Tableau 4. 10 : Débit d'infiltration, volume d'eau restitué et taux de colmatage lors du test hydrodynamique réalisé sur les filtres plantés de *Panicum maximum* et du filtre témoin, P1 : filtre planté avec 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté avec 20 tiges m^{-2}et SCH1-2 : filtre non planté (témoin). 133
Tableau 4. 11 : Valeurs minimales, maximales et moyennes de la température, du pH et du potentiel redox des filtrats de filtres plantés de *Panicum maximum* et du filtre témoin. P1 : filtre planté avec 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté avec 20 tiges m^{-2} et SCH1-2 : filtre non planté (témoin), nombre de mesures pour chaque paramètre étudié : 40..... 136
Tableau 4. 12 : Concentrations minimales, maximales, moyennes et taux d'abattement des MES, de la DCO et de la DBO_5 des filtrats de filtres plantés de *Panicum maximum* et du filtre témoin. P1 : filtre planté avec 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté avec 20 tiges m^{-2} et SCH1-2 : filtre non planté (témoin), nombre de mesures pour chaque paramètre étudié : 14..... 139
Tableau 4. 13 : Concentrations minimales, maximales, moyennes et taux d'abattement en azote NTK et en ions NH_4^+ des filtrats de filtres plantés de *Panicum maximum* et du filtre témoin. P1 : filtre planté avec 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté avec 20 tiges m^{-2} et SCH1-2 : filtre non planté (témoin), nombre de mesures pour chaque paramètre étudié : 14. 140
Tableau 4. 14 : Concentrations minimales, maximales, moyennes et taux d'abattement en phosphore total Pt et en ions orthophosphate P-PO_4^{-3} des filtrats de filtres plantés de *Panicum maximum* et du filtre témoin, P1 : filtre planté avec 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté avec 20 tiges m^{-2} et SCH1-2 : filtre non planté (témoin), nombre de mesures pour chaque paramètre étudié :

14. 143
Tableau 4. 15 : Nombre de colonies minimales, maximales, moyennes et taux d'abattement d'*E. Coli* et *C. Perfringens* des filtrats de filtres plantés de *Panicum maximum* et du filtre témoin. P1 : filtre planté avec 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté avec 20 tiges m^{-2} et SCH1-2 : filtre non planté (témoin), nombre de mesures pour chaque paramètre étudié : 14. 144
Tableau 4. 16 : Synthèse des résultats de l'influence de la densité de culture de *Panicum maximum* sur la performance épuratoire du micro-pilote, NE* (nombre d'échantillons), R (taux d'abattement). 145

Tableau 5. 1 : Composition chimique élémentaire en pourcentage de poids sec d'un échantillon de latérite, de grès et de schiste ardoisier de Côte d'Ivoire. PF*: Perte au Feu, LD : Limite de Détection. 150
Tableau 5. 2 : Paramètres Mössbauer du ^{57}Fe des spectres présentés sur la figure 5.3 : déplacement isométrique (CS) relatif à α-Fe (profil Lorentzien), éclatement quadripolaire (Δ pour D1 et D2 ou Ɛ pour S1, S2 et S3) (profil Lorentzien**)**, contribution relative (C.R.), champ hyperfin (H). 152
Tableau 5. 3 : Paramètres issus du modèle cinétique de pseudo-second ordre pour décrire l'adsorption des ions phosphate sur le grès et la latérite ($[PO_4^{3-}]_{initiale}$ ~ 25 mg L^{-1}; pH ~ 7). 161
Tableau 5. 4 : Propriétés physiques et structurales du grès, de la latérite et du schiste, de granulométrie 1-2 mm. d_{10} et d_{60} : diamètre laissant passer 10 % et 60 % des particules respectivement ; CU : Coefficient d'Uniformité ; K* **:** conductivité hydraulique ; ρ_{app*}: masse volumique apparente. 164
Tableau 5. 5 : paramètres technico-économiques d'un marais artificiel mettant en œuvre le grès, la latérite, le schiste et la pouzzolane-ferrihydrite. 170

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Publications dans une revue internationale avec comité de lecture

Kpannieu D.E., Mallet M., Coulibaly L., Abdelmoula M., Ruby C. (2018). Phosphate removal from water by naturally occurring shale, sandstone and laterite: the role of iron oxides and soluble species. *https://doi.org/10.1016/j.crte.2018.09.004*

Kpannieu D.E., Coulibaly L., Abdelmoula M., Ruby C., Mallet M. (2018). Removal of phosphate by shale in homogeneous reactor and hydrodynamic conditions: the key role of soluble species. *Clays and Clay Minerals, Accepté.*

Communications avec actes dans un congrès international

Kpannieu D.E., Mallet M., Coulibaly L., Abdelmoula M., Ruby C., Elimination des anions phosphate des effluents urbains par des géomatériaux de côte d'ivoire. *CPC 2016. Nancy (France) 17-20 Octobre, 2016*

Kpannieu D.E., Mallet M., Coulibaly L., Abdelmoula M., Ruby C., sorption des anions phosphate par des géomatériaux de côte d'ivoire (schiste ardoisier, grès, latérite). *39èmes Journées du Groupe Francophone de Spectrométrie Mössbauer, Béni-Mellal (Maroc) 18-19 mai 2017.*

Kpannieu D.E., Mallet M., M. Abdelmoula, L. Coulibaly, Ruby C. Shale of Côte d'Ivoire as a filtration material for phosphate removal from waste water. *ICC 2017, Granada (Espagne), 17-21 Juillet 2017*

D.E. Kpannieu, M. Mallet, L. Coulibaly, M. Abdelmoula & C. Ruby. Traitement de la pollution phosphorée des effluents résiduaires urbains par des matériaux de Côte d'Ivoire constitués de schiste ardoisier, grès et latérite. *Journée des Doctorants-Groupe Français des Argiles(GFA) IMPMC Paris-(France)15 mai 2018.*

INTRODUCTION GENERALE

La protection de l'environnement et l'assainissement s'inscrivent actuellement parmi les priorités des pays d'Afrique sub-saharienne et en particulier de la Côte d'Ivoire **(ONU, 1992 ; Gauthier, 2015)**. Pour promouvoir une politique respectueuse de l'environnement, la Côte d'Ivoire a pris de fermes engagements traduits par l'adoption du Plan National d'Action pour l'Environnement (PNAE), du code de l'environnement et du code de l'eau (**CEPICI, 2005)**. Cependant, au cours des dernières décennies, la Côte d'Ivoire à l'instar des pays de l'Afrique occidentale, a connu une urbanisation accrue et une forte croissance démographique. En effet le taux annuel de croissance de la population est estimé à près de 5 % dans les capitales des pays de l'Afrique sub-saharienne (**INS, 2001 ; Collignon et Vézina, 2000 ; Seidl et Mouchel, 2003**). Toutefois, ces populations génèrent d'importants volumes d'eaux usées qui ne sont quasiment pas traités avant leur rejet dans le milieu naturel (**Dongo, 2001 ; Ouattara, 2005 ; Le Jallé et Désille, 2008)**. Par exemple, dans la capitale économique ivoirienne, Abidjan, le volume quotidien d'eaux usées collectées est environ 190 000 m^3. De plus, les quatre stations de traitement des boues activées installées à Abidjan ne fonctionnent plus **(Yao et *coll.*, 2009)**. Ainsi, les eaux usées d'Abidjan ne subissent pas de traitements avant leur rejet dans la lagune d'Ebrié (**Yao et *coll.*, 2009 ; Tuo *et coll.*, 2012)**. Par conséquent, le degré élevé de pollution de la lagune d'Ebrié la rend dangereuse à la fois pour les humains qui habitent près de la lagune et pour la pratique d'activités lucratives et la pêche **(OMS, 2004 ; Koffi *et coll.*, 2009 ; Akpo *et coll.*, 2016).**

L'un des impacts environnementaux importants du traitement limité des eaux usées est l'introduction d'excès de phosphore et d'azote dans la lagune d'Ebrié **(Scheren *et coll.*, 2003)**, conduisant à un état eutrophisation clairement mis en évidence par l'invasion des algues, des plantes aquatiques et des bactéries d'origine fécale **(Scheren *et coll.*, 2003 ; Yao *et coll.*, 2009 ; Kpannieu, 2008 ; Adingra et Kouassi 2011 ; Akpo et *coll.*, 2016)**.

L'eutrophisation désigne l'évolution qui accompagne le vieillissement d'un milieu aquatique de l'état oligotrophe (peu nourri) à l'état eutrophe (bien nourri). Cela se manifeste par la prolifération excessive de végétaux dont la respiration nocturne puis la décomposition provoquent une diminution notable de la teneur en oxygène dans les eaux. Il s'ensuit, entre autres, une diversité animale et végétale amoindrie et des conséquences économiques, voire vitales (alimentation en eau potable, agricole...) **(Molle *et coll.*, 2011 ; Satin et Bechir, 1999 ; Ryding et Rast, 1994)**. Plusieurs études ont montré que les activités domestiques sont à l'origine d'une forte introduction de phosphore et d'azote responsables de l'eutrophisation

dans le milieu lagunaire Ebrié **(Scheren *et coll.*, 2003 ; Yao *et coll.*, 2009 ; Adingra et Kouassi, 2011)**. Cependant pour lutter efficacement contre l'eutrophisation, il est nécessaire de connaître le rôle de chaque nutriment dans le processus et de dépolluer les eaux usées en conséquence au niveau des rejets.

Le phosphore est identifié par de nombreuses études (**Vitousek et Farrington, 1997 ; Aerts et Chapin, 2000 ; Comeau et Ardelean, 2006 ; Barroin, 2007)** comme le facteur limitant de l'eutrophisation des eaux douces et saumâtres, sur lequel il est possible d'agir efficacement **(Comeau *et coll.*, 1986)**. La teneur totale en phosphore des effluents et des cours d'eau qui se déversent directement dans les plans d'eau est réglementée par les autorités nationales et internationales, avec des limites maximales allant de 0,1 à 2,0 mg L^{-1} de phosphore total, une limite moyenne de 1,0 mg L^{-1} étant généralement acceptée (**Tykesson, 2005)**.

Le traitement biologique du phosphore et les précipitations chimiques sont les méthodes les plus courantes pour l'élimination du phosphore des eaux usées. En ce qui concerne les traitements par précipitation chimique, les produits chimiques les plus souvent utilisés sont les sels d'aluminium ou de fer **(Deronzier et Choubert, 2004)**. Cependant, la technique de précipitation chimique implique le contrôle continu des paramètres chimiques. De plus, l'élimination et le traitement des boues de précipités représentent un coût supplémentaire à l'achat de produit chimique **(Deronzier et Choubert, 2004 ; IEW, 2007)**. Par ailleurs, la technique de déphosphatation biologique est quant à elle assez complexe à mettre en œuvre et inadaptée aux besoins des pays en développement. En effet, elle exige le contrôle continu des phases aérobies/anaérobies, ce qui demande l'emploi de personnel qualifié entrainant de ce fait des coûts d'exploitation élevés **(Barca, 2012)**. Les contraintes ci-dessus mentionnées, empêchent l'utilisation de telles méthodes dans les pays en développement comme la Côte d'Ivoire mais également dans les petites communes des pays développés.

Par conséquent, il apparaît donc nécessaire d'explorer de nouvelles technologies d'épuration des eaux usées domestiques, fiables et adaptées aux réalités de ces pays. Dans ce contexte il semble donc judicieux d'envisager des techniques simples, faciles à mettre en place, peu coûteuses et efficaces.

Au cours de ces dernières décennies, le traitement des eaux usées par marais artificiels s'est développé et a été reconnu comme alternative au traitement conventionnel (biologique et

chimique) des eaux usées (**Kadlec et Wallace, 2008 ; Vymazal, 2011)**. Les marais artificiels, sont des systèmes dont le principe repose sur l'utilisation conjointe de plantes et d'un milieu granulaire constituant le massif filtrant. **(Gagnon, 2012 ; Dong *et coll.*, 2014)**.

Le procédé de marais artificiel est une technique d'épuration écologique qui présente de nombreux avantages en termes de coût d'investissement mais surtout de coût d'exploitation pour les petites collectivités (< 2000 EH) et les pays en développement **(Ouattara, 2011 ; Molle *et coll.*, 2011)**. Les marais artificiels sont généralement constitués de lits filtrants (graviers, pouzzolane ou encore de sable) et de plantes adaptées au milieu hydrique. Ces plantes jouent également un rôle dans la dépollution en colonisant le milieu et en développant un important système racinaire. Ce procédé permet d'atteindre des rendements épuratoires en Matière En Suspension (MES), en Demande Chimique en Oxygène (DCO) et en Demande Biochimique en Oxygène (DBO_5) très élevés **(Molle *et coll.*, 2005 ; Liénard *et coll.*, 2010 ; Ouattara *et coll.*, 2008)**. Cependant, cette technologie a démontré certaines limites vis-à-vis du traitement de la pollution phosphorée. En effet, la rétention du phosphore par ces matériaux ne dépassant pas 20% sur le long terme, ce qui est insuffisant pour le rejet des eaux traitées dans des zones sensibles à l'eutrophisation **(Molle *et coll.*, 2011)**. Diverses solutions existent pour améliorer l'élimination du phosphore par les marais artificiels, telles que l'utilisation de sels métalliques ou encore de matériaux réactifs implantés dans un filtre saturé en eau **(Arias et *coll.*, 2001 ; Vohla *et coll.*, 2011)**.

Concernant la problématique du traitement des eaux usées en phosphore en Côte d'Ivoire, l'approvisionnement des marais en matériaux réactifs tels que le schiste ardoisier, le grès ou encore de la curasse latéritique, roches abondantes sur le territoire Ivoirien et sans intérêt minier avéré, pourrait être envisagé pour optimiser le procédé de déphosphatation par les marais artificiels **(Harouiya *et coll.*, 2008 ; Vohla *et coll.*, 2011)**. En effet, ces matériaux sont riches en (oxyhydr)oxydes de fer, d'aluminium, de calcium et de magnésium et présentent une bonne affinité pour le phosphore **(Johansson, 2006 ; Drizo *et coll.*, 2006 ; Pratt et Shilton, 2010 ; Vohla *et coll.*, 2011)**. Cependant, le choix du matériau pour la déphosphatation, outre l'aspect économique, nécessite dans un premier temps des méthodes d'évaluation en laboratoire suivies de tests à l'échelle pilote ou en conditions réelles.

Dans le contexte de cette thèse, il s'agira d'étudier la faisabilité d'utiliser ces trois roches comme massif filtrant d'un marais artificiel pour la déphosphatation des eaux

résiduaires urbaines (ERU). Le travail est structuré en cinq parties.

La première partie fait une synthèse de la revue de littérature sur le phosphore dans l'environnement, les méthodes de traitements physicochimiques, biologiques et par les marais artificiels. Cette partie se termine par un état de l'art concernant les matériaux réactifs pour la déphosphatation.

La deuxième partie traite du matériel et des méthodes mis en œuvre pour atteindre les objectifs. Il s'agit dans cette partie de présenter les différentes techniques de caractérisation des matériaux utilisés, les techniques d'analyse chimique et microbiologique, ainsi que les protocoles expérimentaux mis en place pour les expériences d'adsorption.

La troisième partie concerne l'étude de l'adsorption des anions phosphate par le schiste ardoisier en réacteurs « batch » et colonne. Cette partie prend en compte les caractéristiques physico-chimiques du schiste ardoisier. De manière plus précise il s'agit (i) en réacteur batch, d'étudier l'influence des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption des anions phosphate, la cinétique d'adsorption et les isothermes d'adsorption ; (ii) en réacteur colonne, d'étudier l'évolution du pH et du débit, d'étudier l'influence du temps de rétention hydraulique (HRT) sur l'adsorption des anions phosphate, de déterminer la capacité d'adsorption du matériau.

La quatrième partie traite de l'étude du micro-pilote de type filtre planté de *Panicum maximum* à écoulement vertical saturé et garni de schiste ardoisier. Il s'agit plus spécifiquement, (i) d'examiner l'effet de la granulométrie du schiste sur le fonctionnement du filtre en vue de déterminer la granulométrie optimale pour la mise en œuvre de ce système (ii) de déterminer l'influence de la densité de culture de *P. maximum* sur la croissance des plantes, l'hydraulique des réacteurs, la capacité du système à réduire les charges organiques, nutritives et bactériologiques des eaux résiduaires urbaines (ERU).

La cinquième partie traite de l'adsorption des anions phosphate par le grès et la latérite en réacteur batch et colonne. De manière plus précise, le pouvoir adsorbant du grès et de la latérite vis-à-vis des anions phosphate sera comparé à celui du schiste ardoisier afin de déterminer l'adsorbant le plus efficace.

PARTIE 1 : BIBLIOGRAPHIE

1.1. Le phosphore

1.1.1. Le cycle du phosphore

Le phosphore ($_{15}P$) est un élément chimique non métallique abondant dans la nature. Il est le onzième constituant de la croûte terrestre (0,12%) et est de la famille des pnictogènes (15ème groupe du tableau périodique) avec un degré d'oxydation qui varie entre – III à +V (**Beaudin, 2006**). Dans la nature, le phosphore se combine à d'autres éléments pour former un grand nombre de minéraux. Il convient de noter que la première source de phosphore est l'érosion des sols et l'altération des roches telle que l'apatite {$Ca_5(PO_4)_3OH$}. Après érosion de ces roches, le phosphore est drainé vers les cours d'eau ou les océans par ruissellement **(Pinay *et coll.*, 2017).**

En milieu rural, les principales sources de phosphore proviennent des engrais (organiques et inorganiques). Les particules de sols, chargées en matières fertilisantes, sont entraînées vers les cours d'eau. Les plantes assimilent alors le phosphate sous sa forme inorganique (principalement les ions phosphate sous la forme de H_2PO^{4-} et HPO_4^{2-}) pour leur croissance. Les humains, les organismes vivants tels que les herbivores et carnivores assimilent également le phosphate et le rejettent dans leurs excréments ou lors de leur décomposition. Le phosphate est alors réintroduit dans les cours d'eau et les réseaux d'eaux usées **(Pellerin et *coll.*, 2005).** La figure 1.1 ci-dessous illustre le cycle du phosphore, résumant les différentes sources et modes de transport de ce polluant vers l'aquifère.

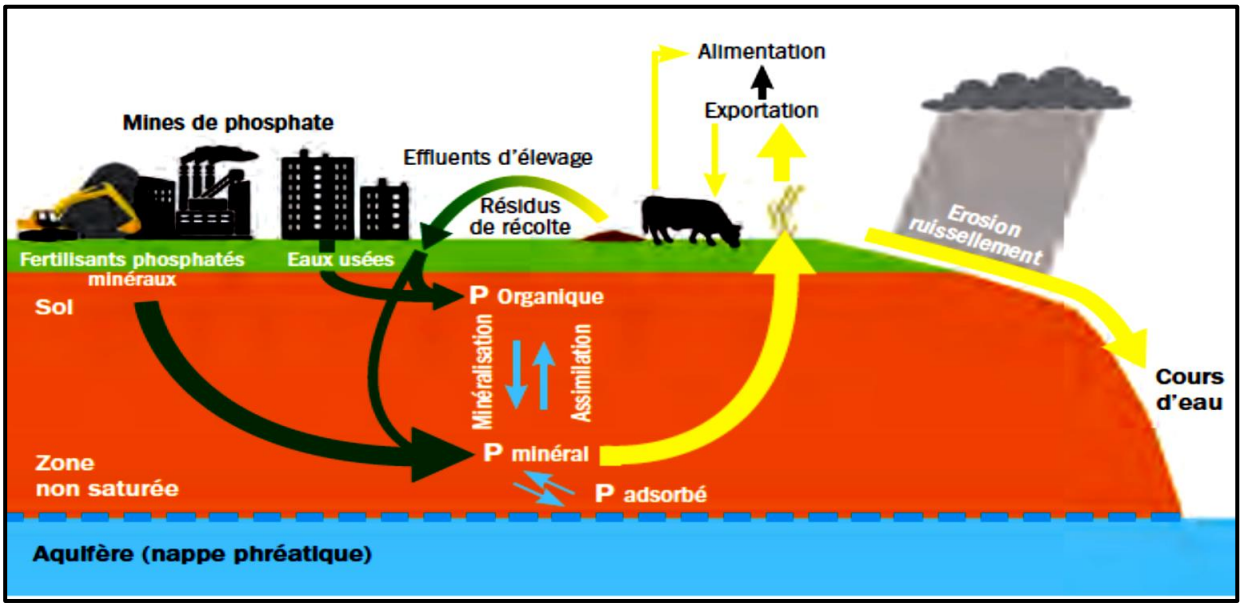


Figure 1.1: Schéma illustrant le cycle du phosphore **(Pinay *et coll.*, 2017)**

En milieu urbain, le phosphore provient principalement des eaux usées municipales. Il est principalement issu du métabolisme humain, des lessives, des rejets industriels et agricoles **(Deronzier et Choubert, 2004)**.

1.1.2. Les formes de phosphore dans les eaux usées

Le phosphore inorganique est composé de phosphore insoluble dans l'eau tel que les ions orthophosphates (PO_4^{3-}) appelés aussi forme inorganique simple, ions libres ou associés à de la matière organique sous forme de colloïdes, des différents anions de l'acide phosphorique ($H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-}) et de polyphosphates. Les polyphosphates sont aussi appelés phosphore inorganique condensé, ils représentent 45 % du phosphore total. Le phosphore organique quant à lui est composé de phospholipides, de phosphoprotéines, d'acides nucléiques (ADN, ARN), de polysaccharides-phosphates et de phosphore soluble comme le glucose-1-phosphate, l'adénosine diphosphate, l'inositol mono- et hexa-phosphate, les glycérophosphates, et la phosphocréatine **(SNITER, 2009)**. Le phosphore organique ne représente qu'environ 10 % du phosphore total.

Dans les eaux usées le phosphore existe également sous deux formes principales, la forme minérale appelée aussi phosphore inorganique et le phosphore organique. L'ensemble de ces deux formes constitue le phosphore total (P_t). Chacune de ces formes présente une réactivité et une affinité différentes pour les processus de précipitation chimique, d'adsorption et de déphosphatation biologique. Par conséquent, l'efficacité des techniques d'élimination du phosphore dépend considérablement de la forme sous laquelle celui-ci se trouve **(Rodier, 1996)**. Cependant, la forme de phosphore la plus répandue est la forme inorganique simple en raison de la dégradation biologique de la forme inorganique condensée à l'état solide par les micro-organismes.

L'acide phosphorique (H_3PO_4) est un triacide caractérisé par les constantes d'acidité suivantes à 25° C :

$$H_3PO_4 + OH^- \Leftrightarrow H_2PO_4 + H_2O \qquad pKa_1 = 2{,}1 \qquad \text{Equation 1.1}$$

$$H_2PO_4^- + OH^- \Leftrightarrow HPO_4^{2-} + H_2O \qquad pKa_2 = 7{,}2 \qquad \text{Equation 1.2}$$

$$HPO_4^{2-} + OH^- \Leftrightarrow HPO_4^{2-} + H_2O \qquad pKa_3 = 12{,}5 \qquad \text{Equation 1.3}$$

La figure 1.2 donne une représentation de la répartition des espèces du phosphate en fonction du pH. D'après cette figure, les espèces majoritaires aux pH des eaux usées (pH ~ 5-8) sont les formes HPO_4^{2-} et $H_2PO_4^-$.

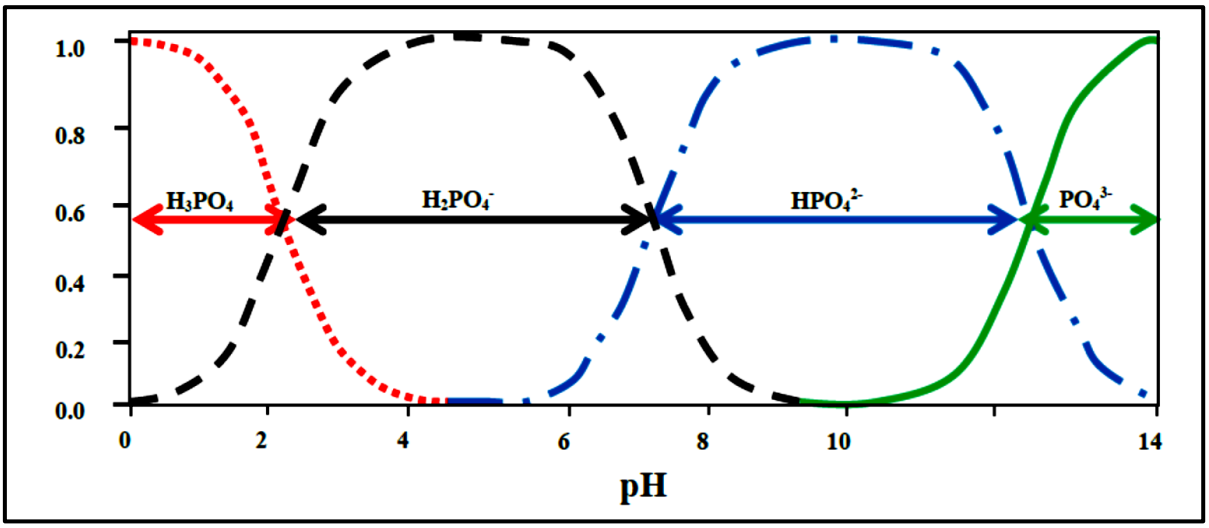


Figure 1.2 : Diagramme de spéciation en fonction du pH **(Jenkins *et coll*, 1971)**.

1.2. L'eutrophisation

Le phosphore est un nutriment essentiel pour la croissance des végétaux. Cependant, rejeté excessivement dans les cours d'eau comme les rivières, les lacs ou encore les lagunes, il provoque une croissance excessive des algues et plantes aquatiques, entraînant alors la dégradation de la qualité du milieu aquatique **(Pinay et *Coll.*, 2017).** En effet, les algues et les plantes aquatiques limitent le transfert d'oxygène dans la couche d'eau **(Satin et Béchir, 1999)**. De plus, lorsque les algues et les plantes aquatiques se dégradent, elles tombent au fond des plans d'eau et leur décomposition induit un dégagement de mauvaises odeurs et une diminution de la profondeur des plans d'eau respectifs.

1.2.1. Définition

L'eutrophisation est définie comme le passage d'un état oligotrophe (du grec *oligo* : "peu" et *trophein* : "nourrir") à un état eutrophe (du grec *eu* : "bien, vrai" et *trophein* : "nourrir") des milieux aquatiques **(Ryding et Rast, 1994)**. Dans un milieu eutrophe, la photosynthèse (équation 1.4) est fortement réduite par l'apport insuffisant de lumière, le milieu aquatique est également moins oxygéné ce qui entraîne la disparition des espèces

aquatiques les plus sensibles. Par manque de lumière, la plante adsorbe le peu d'oxygène du milieu et rejette le CO_2 (respiration) qui est un gaz à effet de serre.

Dans les cas extrêmes, des conditions anaérobies s'ensuivent, favorisant la croissance de bactéries qui produisent des toxines mortelles pour les oiseaux et les mammifères **(Comeau *et coll.*, 1986)**. La consommation d'eau eutrophe peut causer des maladies en raison de la présence des toxines de cyanobactéries.

$$6CO_2 + 6H_2O \underset{\text{Respiration}}{\overset{\text{Photosynthèse}}{\Leftrightarrow}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \qquad \text{Equation 1.4}$$

L'eutrophisation peut se produire dans tout système aquatique, les rivières, les lacs et les milieux marins.

1.2.2. Les étapes du processus d'eutrophisation

L'eutrophisation est un processus complexe, elle est un indicateur des structures des communautés biologiques aquatiques, de leur adaptation aux changements survenant dans le milieu. Selon **Browne (2011),** l'eutrophisation peut être décrite en quatre étapes principales :

1) La première étape correspond à l'augmentation excessive du niveau de nutriments dans l'écosystème aquatique.

2) Dans la deuxième étape, on observe une forte augmentation de la productivité biologique conduisant à la prolifération des algues et plantes aquatiques. Une couche épaisse d'algues flottantes est formée.

3) La troisième étape correspond à la mort et à la décomposition des algues et plantes aquatiques. Au cours de cette étape, la teneur en oxygène dissous s'épuise en raison de l'absence de lumière qui empêche la photosynthèse.

4) La quatrième étape est liée à l'apport continu d'eau riche en nutriments et à la dégradation supplémentaire de la qualité de l'eau. Il y a également libération de sulfure d'hydrogène et d'ammoniaque issus de la décomposition de la biomasse végétale morte.

1.2.3. Les conséquences de l'eutrophisation

De nos jours, l'eutrophisation est devenue un problème environnemental mondial ; en quelques décennies, beaucoup de plans d'eaux se sont dégradés sous l'effet de l'eutrophisation. L'effet de l'eutrophisation ne se limite pas aux caractéristiques écologiques des plans d'eau, mais peut également provoquer des problèmes socio-économiques **(Pinay et *Coll.*, 2017).**

a) Impacts sur l'écosystème

Les impacts de l'eutrophisation sur l'écosystème se situent à différents niveaux. Tout d'abord, la croissance intensive des algues provoque le remplacement des coraux par des algues filamenteuses et des macroalgues **(Foden *et coll.*, 2011**). Les booms algaux et les macroalgues circonscrivent la pénétration de la lumière et entravent ainsi le processus de photosynthèse. L'hypoxie de fond de plan d'eau conduit alors à la diminution des espèces aquatiques. L'eutrophisation est également une menace écologique pour la vie benthique (marine) dans de nombreuses zones côtières, principalement en raison des conditions d'hypoxie et d'anoxie qui en résultent. Les cyanobactéries sont les espèces les plus nuisibles, elles peuvent causer de nombreuses nuisances ou une altération de l'environnement, comme la production d'hépatotoxines et de neurotoxines qui peuvent provoquer la mort des poissons et aussi des êtres humains **(Chorus et Bartram, 1999)**.

b) Effets socioéconomiques

La valeur touristique d'un plan d'eau et des régions côtières est tout d'abord réduite quand ceux-ci sont eutrophes, en raison de l'odeur désagréable et de l'aspect inesthétique dû à la présence d'un excès d'algues. La limitation des activités touristiques a alors un impact sur les revenus des communes/villes concernées. Quant aux activités de pêche, celles-ci subissent également les effets néfastes de l'eutrophisation à cause de toxicité des neurotoxines libérées par les algues qui tuent les poissons et les mollusques **(Lester et Birkett, 1999)**. Si l'eau est destinée à la consommation humaine, les coûts de traitement seront augmentés à cause de la dégradation des filtres par la biomasse algale dans les stations de traitement d'eau, ce qui et nécessite un nettoyage fréquent et les produits chimiques pour la désinfection. Toutes ces conséquences montrent la nécessité de lutter contre l'eutrophisation.

Plusieurs auteurs s'accordent sur le fait que la déphosphatation des eaux usées est la

méthode principale de lutte contre cette problématique environnementale **(Comeau et Ardelean, 2006 ; Vohla *et coll.*, 2011)**. Par conséquent, la législation sur le rejet de phosphore dans l'environnement est devenue plus stricte de nos jours.

c) Législation

La législation sur le rejet des eaux usées diffère souvent d'un pays à un autre. Les valeurs recommandées varient autour de 1 mg L^{-1} pour le phosphore total et de 0,5 mg L^{-1} pour les ions orthophosphate pour une gamme de pH comprise entre 6 et 9 (**Louise, 2003)**. Dans certains pays européens (France, Suède), ces limites sont plus sévères et les concentrations en phosphore total doivent être inférieures à 0,5 mg L^{-1}, sachant que les concentrations en phosphore d'eaux usées municipales varient généralement de 4 à 16 mg L^{-1} **(Metcalf et Eddy, 2003)**. Toutefois la directive européenne 271/91/EEC du 21 mai 1991, impose, dans les zones définies comme sensibles à l'eutrophisation par chaque état, qu'après épuration, les eaux rejetées doivent contenir des concentrations de phosphore total (moyenne annuelle) inférieures à :

- 2 mg L^{-1} pour les agglomérations de 10000 à 100000 Equivalent Habitant (E.H.)
- 1 mg L^{-1} pour les agglomérations de plus de 100000 E. H.

La directive européenne du 21 mai 1991 définit l'Equivalent-Habitant comme la charge organique biodégradable ayant une demande biochimique d'oxygène en cinq jours (DBO_5) équivalant à 60 g par jour (1 EH = 60 g de DBO_5 $jour^{-1}$ soit 21,6 kg de DBO_5 an^{-1}). Cette unité de mesure se base sur la quantité moyenne de pollution émise par personne et par jour. L'EH est également une mesure permettant d'évaluer la capacité d'une station d'épuration, c'est-à-dire la charge polluante théorique maximale pour laquelle la station a été conçue.

Les agglomérations situées dans les bassins versants des zones sensibles et qui contribuent à leur pollution, doivent également mettre en place des traitements plus performants. Toutefois cette directive n'est imposée qu'aux villes de plus de 10000 E. H., or celles-ci sont déjà équipées de stations de traitement performantes. Les petites agglomérations ne sont pas soumises à ces normes et la plupart d'entre elles n'ont pas les moyens financiers pour leur mise en place. Cependant des arrêtés préfectoraux exigent des concentrations maximales dans les eaux traitées ou des rendements minimum dans de nombreuses installations de cette gamme de capacité, qui sont alors équipées de systèmes de traitement conformément à l'arrêté du 21 juillet 2015 relatif au traitement des eaux usées en France.

En Côte d'Ivoire, le rejet des polluants dans les plans d'eaux est régi par la loi n° 98-755 du

23 décembre 1998 portant Code de l'Eau (**CEPICI, 2005)**. Le **Ministère de l'Environnement, des Eaux et Forêts (2008)** a fixé les valeurs limites et flux journaliers des polluants en Côte d'Ivoire selon la réglementation des rejets et émissions des installations classées pour la protection de l'environnement. Le tableau 1.1 ci-dessous fait la synthèse de ces valeurs limites de rejet et les flux journaliers admis. Ainsi, pour un flux journalier supérieur à 100 kg j^{-1} d'azote total, la valeur limite admise susceptible d'être rejetée dans la nature est de 50 mg L^{-1}. En ce qui concerne le phosphore total, la valeur limite admise est de 15 mg L^{-1} pour un flux journalier de plus de 30 kg j^{-1}.

PARAMETRES	Valeurs limites	Flux journalier admis
pH	6,5-8,5	---
Température	< 40	---
MES	150 mg L^{-1} 50 mg L^{-1}	Flux < 15 kg j^{-1} Flux > 15 kg j^{-1}
DCO	500 mg L^{-1} 300 mg L^{-1}	Flux < 150 kg j^{-1} Flux > 150 kg j^{-1}
DBO_5	150 mg L^{-1} 100mg L^{-1}	Flux < 50 kg j^{-1} Flux > 50 kg j^{-1}
Azote total	50 mg L^{-1}	Flux > 100 kg j^{-1}
Phosphore total	15 mg L^{-1}	Flux > 30 kg j^{-1}
Huiles et graisses	30 mg L^{-1} 10 mg L^{-1}	Flux < 5 kg j^{-1} Flux > 5 kg j^{-1}
Cuivre	0,5 mg L^{-1}	Flux >0,02 kg j^{-1}
Fer	0,5 mg L^{-1}	Flux >0,02 kg j^{-1}

Tableau 1.1 : Valeurs limites et flux journaliers des polluants en Côte d'Ivoire selon la réglementation des rejets et émissions des installations classées pour la protection de l'Environnement **(Ministère de l'Environnement, des Eaux et Forêt, 2008)**.

1.3. Les procédés de traitement des ions phosphate dans les eaux usées

Dans les stations d'épuration, le traitement du phosphore fait partie des traitements tertiaires, c'est-à-dire qu'ils sont réalisés après les traitements primaires et secondaires qui concernent essentiellement l'élimination des matières en suspension et de la matière organique. Les techniques classiques les plus utilisées sont les traitements physico-chimiques et le traitement biologique. Cependant ces dernières décennies, des traitements passifs (marais artificiel) ont fait leur apparition, ces traitements sont basés sur l'utilisation de matériaux solides réactifs vis-à-vis du phosphore **(Gaïd, 2008)**. Dans ce paragraphe, les traitements classiques seront présentés, suivis des traitements passifs.

1.3.1. Les traitements physico-chimiques

Le traitement le plus utilisé pour la déphosphatation dans les stations d'épuration de nos jours utilise un processus physicochimique. Il consiste à précipiter chimiquement l'anion phosphate en ajoutant des sels de métaux dans l'eau à traiter. Le précipité formé est alors séparé de la solution par filtration ou par décantation. Des étapes supplémentaires peuvent être nécessaires lorsque les particules sont trop fines. Il s'agit notamment de la coagulation et de la floculation. Les principaux réactifs pour la précipitation des anions phosphate sont des sels d'ions trivalents tels que des sels de fer (Fe^{III}), d'aluminium (Al^{III}) et des sels d'ions divalents tels que des sels de calcium (Ca^{II}) et de magnésium (Mg^{II}) **(Hauduc et *coll.*, 2015).**

a) Précipitation P-Fe

Les sels de fer (III) sont très utilisés pour la précipitation des anions phosphate. La précipitation est dépendante du pH, de la nature du composé ferrique, du temps de contact entre les ions fer et phosphate. En présence des ions phosphate, le fer (III) réagit pour former un précipité. En conditions aérobies et avec un sel ferreux, il y'aura dans un premier temps une réaction d'oxydation du fer (II) en fer (III) suivie de la précipitation du fer (III) avec les ions phosphate **(Hauduc *et coll.*, 2015)**. La précipitation des anions phosphate est optimale pour des valeurs de pH comprises entre 6 et 6,5. Les sels de fer généralement utilisés sont des sels de chlorure ferrique ($FeCl_3$) et de sulfate ferreux ($FeSO_4$) **(Deronzier et Choubert, 2004)**. Le sel de chlorure de fer (III) ($FeCl_3$) réagit avec l'anion phosphate selon l'équation suivante :

$$FeCl_3(s) + PO_4^{3-}(aq) \rightarrow FePO_4(s) + 3Cl^-(aq) \qquad \text{Equation 1.5}$$

Cette réaction produit des phosphates de fer insolubles (tableau 1.2) tels que le strengite ($FePO_4$) avec un produit de solubilité K_s = 9,91.10^{-16} ou la vivianite ($Fe_3(PO_4)_2$) avec un produit de solubilité, K_s =1 0^{-36} (**Stumm et Morgan, 1996 ; De-Bashan et Bashan, 2004)**.

Précipité	Formule Chimique	Référence bibliographique
Strengite	$FePO_4H_2O$	**Stumm et Morgan (1996)**
	$Fe_{2,5}PO_4(OH)_{4,5}$	**Fytianos *et al* (1998)**
	$Fe_{1,6}H_2PO_4(HO)_{3,8}$	**Fytianos *et al* (1998)**
Vivianite	$Fe_3(PO_4)_2$	**Stumm et Morgan (1996)**

Tableau 1.2 : Principaux composés de phosphates de fer (**Comeau *et coll.*, 2006**).

b) Précipitation P-Al

La précipitation des ions phosphate par les sels d'aluminium est généralement effectuée par ajout de sulfate d'alumine ($Al_2(SO_4)_3 18H_2O$), d'aluminate de soude ($Na_2OAl_2O_3$) ou d'alun ($Al_2(SO_4)_3,14H_2O$). Le solide formé est composé d'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$) et de phosphate d'alumine ($AlPO_4$) dont les produits de solubilité sont 3,0 10^{-34} et 9,84 10^{-21} respectivement. Compte tenu des équilibres acido-basiques des différentes espèces en solution, la précipitation est optimale pour des pH compris entre 6 et 6,5 **(Lewandowski *et coll.*, 2003** ; **Deronzier et Choubert, 2004)** et le précipité de phosphate d'aluminium est obtenu suivant l'équation suivante :

$$Al_2(SO_4)_3,14H_2O(s) + 2PO_4^{3-}(aq) \rightarrow 2AlPO_4(s) + 3SO_4^{2-}(aq) + 14H_2O \qquad \text{Equation 1.6}$$

Cependant il est nécessaire de suivre la quantité d'aluminium restituée dans le milieu récepteur en raison des risques potentiels de neurotoxicité, telles que la maladie d'Alzheimer **(Yang *et coll.*, 2006b)**.

c) Précipitation P-Ca

Le chlorure de calcium ($CaCl_2$) est généralement utilisé en présence d'une base de type hydroxyde de potassium (KOH) ou de calcium ($Ca(OH)_2$). Les différentes formes de précipités de phosphates de calcium sont rapportées dans le tableau 1.3. La réaction de précipitation des anions phosphate par le calcium dépend du ratio molaire Ca/P (tableau 1.3).

Précipité	**Abréviation**	**Formule Chimique**	**Ca/P (mole/mole)**
Hydroxyapatite	HAP	$Ca_5(PO_4)_3(OH)_2$	1,67
Fluoroapatite	FAP	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	1,67
Phosphate octocalcique	OCP	$Ca_4H(PO_4)_3$	1,33
Phosphate tricalcique	TCP	$Ca_3(PO_4)_2$	1,5
Phosphate dicalcique	DCP	$Ca_2(HPO_4)$	1
Phosphate monocalcique	ACP	$Ca(H_2PO_4)_2$	0,5

Tableau 1.3 : Principaux précipités de phosphate de calcium **(Cabanes, 2006)**.

En effet pour un rapport Ca/P de la solution initiale de ~ 1,67, la précipitation homogène devient effective pour un pH de 8,5-9. D'autres paramètres tels que la température, la force ionique, le pH, les concentrations en calcium et phosphore auront un impact plus ou

moins significatif sur la précipitation des phosphates de calcium. L'hydroxyapatite et la fluoroapatite sont généralement les principaux phosphates de calcium formés, le plus stable des phosphates de calcium étant l'hydroxyapatite ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$) de produit de solubilité $K_s = 2{,}07.10^{-33}$ (**Cabanes, 2006)**. L'équation ci-dessous décrit la formation de l'hydroxyapatite après précipitation de l'anion phosphate par l'ion calcium :

$$5Ca^{2+}(aq) + 3PO_4^{3-}(aq) + OH^-(aq) \rightarrow Ca_5(PO_4)_3(OH)(s) \qquad \text{Equation 1.7}$$

Par ailleurs d'autres précipités de phosphate de calcium peuvent être formés dans les mêmes conditions lorsque le pH est supérieur à 9 en raison de la présence d'ions carbonate et en particulier la calcite ($CaCO_3$) **(Cai *et coll.*, 2012)**.

On observe la formation d'hydroxyapatite (*équation 1.7*) dans des conditions de pH neutre des eaux naturelles, en présence de bactéries et pour des concentrations minimales en phosphore comprises entre 50 mg L^{-1} et 100 mg L^{-1}de calcium.

d) Précipitation P-Mg

Les sels de magnésium sont peu utilisés pour précipiter les ions phosphate en raison de leur coût élevé. Cependant ces sels sont intéressants car ils permettent en plus des ions phosphate, d'éliminer également l'azote ammoniacal et le magnésium (**Lee *et coll.*, 2003)** selon l'équation suivante :

$$Mg^{2+}NH_4^{+} + PO_4^{3-} + 6H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4,6H_2O(s) \qquad \text{Equation 1.8}$$

Il se forme un composé cristallin blanc constitué de magnésium et de phosphate d'ammonium appelé struvite ($MgNH_4\ PO_4$, $6H_2O$) **(Quintana *et coll.*, 2008)**.

En résumé, le procédé de précipitation chimique implique le contrôle continu des paramètres physicochimiques (pH, concentration en ions phosphate, alcalinité, concentration en sel de fond et température) qui génèrent les équilibres de dissolution-précipitation des sels de phosphate. De plus, l'élimination et le traitement des boues de précipité représentent un coût élevé. Ce procédé est très utilisé et bien adapté pour les grandes communes mais est toutefois trop coûteux pour les petites communes et les pays en développement **(Niang, 2000)**.

1.3.2. Les traitements biologiques

Le traitement biologique du phosphore des eaux usées dépend de la suraccumulation du phosphore par les bactéries, le phosphore étant stocké sous forme de polyphosphates à l'intérieur de leurs cellules. Ces polyphosphates sont produits à la suite d'un stress créé par l'alternance de phases anaérobies / aérobies. La fonction principale de la phase anaérobie est non seulement de permettre l'accumulation des polyphosphates avec des acides gras volatils par les bactéries, mais aussi de leur permettre d'utiliser le phosphate comme réserve d'énergie (**Henze *et coll.*, 2015; Deronzier et Choubert 2004)**. Lorsque les bactéries sont en phase anaérobie, elles dégradent en effet leurs réserves de polyphosphates stockés et libèrent des ions orthophosphates en solution. En phase aérobie, elles suraccumulent leurs réserves d'énergie (polyphosphates) de manière plus conséquente à ce qu'elles ont libéré en anaérobie (figure 1.3).

Cette méthode de traitement, bien qu'elle présente des rendements relativement élevés (50 à 70%) est complexe dans sa mise en œuvre et est inadaptée aux besoins des pays en développement. En effet, elle exige notamment le contrôle continu des phases aérobies / anaérobies ce qui demande l'emploi de personnel qualifié et entraine des coûts d'exploitation conséquents **(Barca, 2012)**.

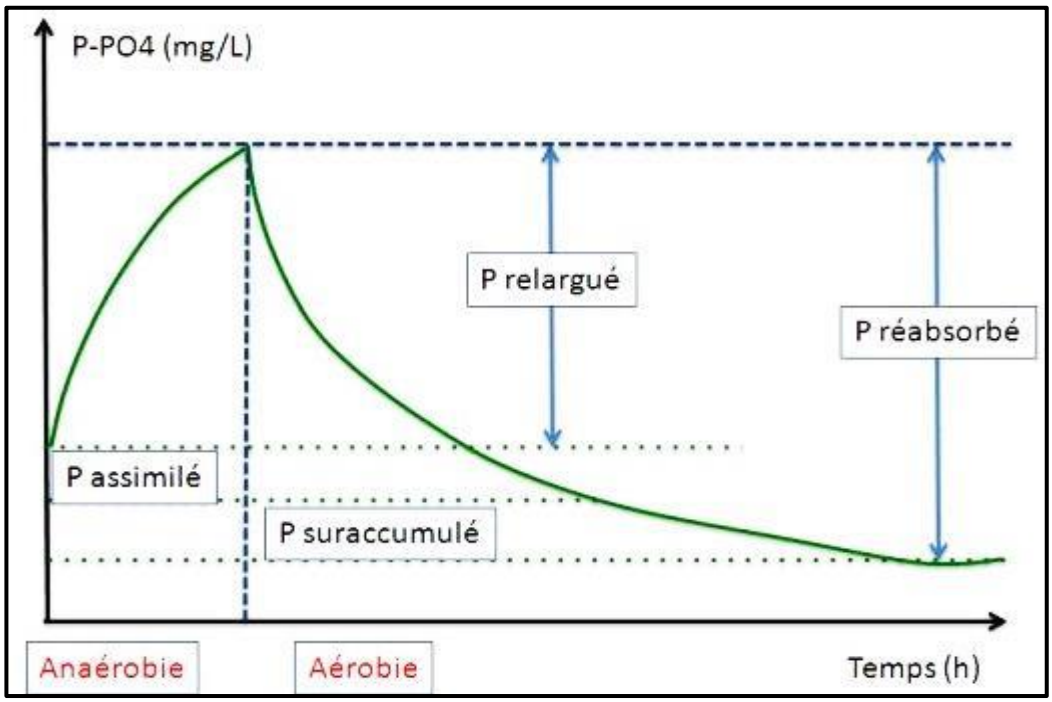


Figure 1.3 : Courbe de relargage et de réadsorption du phosphore **(Deronzier et Choubert**

2004).

1.3.3. Les traitements passifs de type marais artificiels

Au cours des dernières décennies, le traitement des eaux usées par les marais artificiels (ou Filtres Plantés de Roseaux, FPR) s'est considérablement développé et a été reconnu comme alternative au traitement conventionnel (biologique et chimique) des eaux usées (**Kadlec et Wallace, 2008 ; Vymazal, 2011)**. Dans ce paragraphe, l'intérêt de l'utilisation des marais artificiels pour le traitement des eaux usées est présenté.

a) Présentation générale : Les marais à flux horizontal et à flux vertical

Les marais artificiels, également connus sous le nom de « Constructed Wetlands (CWs) » sont des systèmes d'ingénierie conçus pour traiter divers types d'effluents en reproduisant les processus de dépollution qui interviennent dans les milieux naturels **(Dong *et coll.*, 2014)**. Les marais artificiels sont généralement constitués de lits filtrants de graviers, de pouzzolane ou encore de sable. Des plantes adaptées à ces conditions hydriques et jouant le rôle d'espèces dépolluantes sont introduites et colonisent alors ce milieu en développant un important système racinaire. Le traitement des eaux usées s'effectue alors au moyen d'une combinaison de processus physiques, chimiques et biologiques et en particulier des processus de sédimentation, de précipitation, d'adsorption sur les particules du sol ou encore d'assimilation par les plantes et de transformations microbiologiques.

La conception d'un marais artificiel est soumise à un certain nombre de contraintes, dont la nature du sol, le niveau de remplissage dans le marais, la superficie du bassin tributaire ainsi que la superficie de terrain disponible. Des investigations relativement poussées concernant ces différents paramètres sont donc nécessaires préalablement à la mise en place d'un marais artificiel **(Werckmann et Esser, 2005)**.

Le traitement des eaux usées par marais artificiels peut être classé selon le type de plantes et également selon le type d'écoulement d'eau. On peut trouver alors des marais composés de plantes émergentes, de plantes submergées ou semi-aquatiques ou encore de plantes flottantes. Les marais peuvent être à écoulement horizontal ou vertical. La sélection du type d'écoulement dépend principalement du polluant que l'on souhaite traiter, de la localisation géographique du site et du coût de traitement **(Vymazal *et coll.*, 1998)**.

❖ ***Les marais à flux horizontal***

Le marais à flux horizontal est le plus fréquemment rencontré. Ce type de procédé permet en effet de traiter des eaux polluées de nature très variée provenant par exemple de l'agriculture, de l'industrie agroalimentaire, de sources non ponctuelles de pollution telles que les bassins d'orage **(Comeau et Ardelean, 2006)** ou encore du ruissellement des eaux de routes **(Shutes *et coll*, 2001 ; Ladislas *et coll.*, 2010)**. Ce type de marais traite également des eaux usées domestiques et des eaux industrielles **(Kadlec *et* Wallace, 2008)**. L'alimentation des marais à flux horizontal s'effectue généralement avec un effluent secondaire ou tertiaire**.**

Il est généralement constitué de gravier grossier (gabion d'alimentation et d'évacuation), de sable grossier ou fin et de roseaux (figure 1.4). Deux types de flux peuvent être mis en place dans ce type de marais : le flux surfacique et le flux sous surfacique.

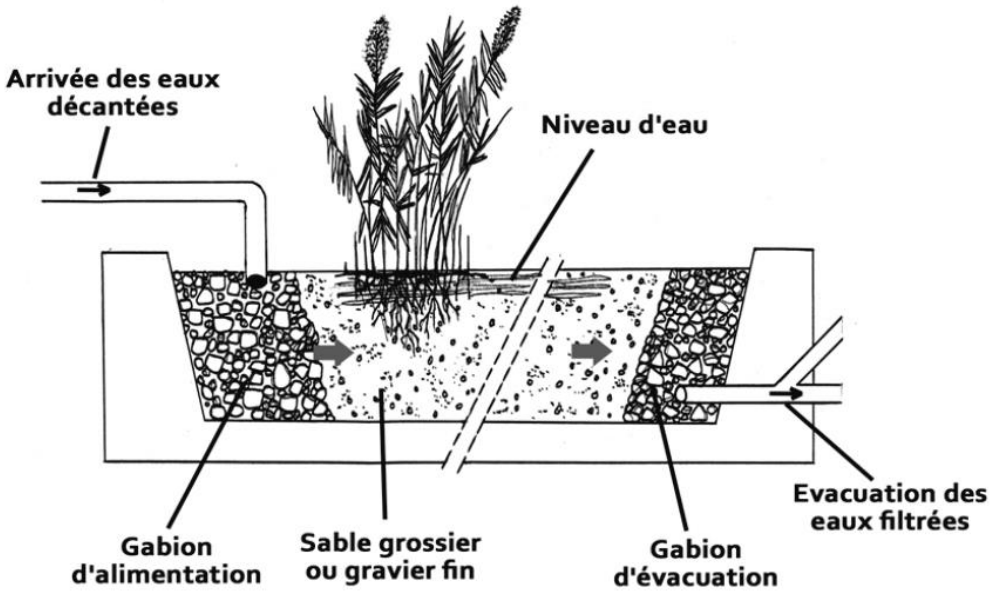


Figure 1.4 : Schéma d'un marais à flux horizontal en coupe transversale **(Gagnon, 2012).**

❖ ***Marais horizontaux à flux surfacique***

L'appellation de type surfacique à flux horizontal signifie que l'eau passe au-dessus de la surface du sol et le flux est régi de manière horizontale de l'entrée vers la sortie du bassin. L'alimentation des marais surfaciques est effectuée en continu ou par intermittence. Le marais horizontal à flux surfacique se caractérise par un bassin d'eau libre dont les plantes peuvent être flottantes ou enracinées en fond de bassin. La couche supérieure est aérobie tandis que les eaux profondes et le substrat sont généralement anaérobies. Ce type de marais est généralement utilisé pour les traitements tertiaires d'effluent de stations de traitement conventionnelles **(Kadlec, 1999 ; Vymazal, 2008)**. Ils sont efficaces dans l'élimination des

matières organiques, dans la dégradation et l'élimination des MES à travers leur filtration et leur sédimentation **(Kadlec, 2000)**. Les taux d'abattement obtenus sont voisins de 70% pour les MES, la DCO, la (DBO) et les agents pathogènes **(Kadlec et Wallace, 2008)**. L'efficacité d'élimination de l'azote est généralement de 40 % à 50 % **(Vymazal, 2007)**. Cependant, dans ce système, l'élimination du phosphore est limitée par le peu de contact entre la colonne d'eau et le massif filtrant et aussi par le faible pouvoir adsorbant des matériaux utilisés **(Vymazal, 2011)**. Les processus biologiques et physico-chimiques observés dans ce type de marais sont très proches, voire comparables à ceux des marais naturels. Il est le moins coûteux à mettre en œuvre et s'adapte bien aux climats tropicaux et subtropicaux car l'eau à traiter est en contact direct avec l'air ambiant chaud favorisant ainsi l'épuration des eaux usées. L'inconvénient de ce système est qu'il nécessite une surface d'implantation élevée.

- ***Marais horizontaux à flux sous surfacique***

Le marais horizontal à flux sous surfacique est constitué d'un lit de sable, gravier ou roche concassée enraciné de plantes. L'appellation de type sous surfacique à flux horizontal signifie que l'écoulement s'effectue horizontalement sous la surface du marais. L'alimentation des marais sous surfacique est effectuée comme précédemment en continu ou par intermittence. Ce filtre est largement utilisé dans les pays aux climats froids car l'eau usée à traiter passe sous la surface, et est donc moins sensible au gel **(Gagnon, 2012**). Le taux d'abattement de l'azote avec ce type de marais est voisin de 45 % et celui du phosphore total, d'environ 65 % **(Vymazal, 2007)**. De plus, selon **Puigagut *et coll.*, (2007)** ce type marais permet des taux d'abattement proches de 75, et 66 % pour la DBO_5 et la DCO respectivement. Les matières organiques sont facilement dégradables **(Vymazal et Kröpfelová, 2009)**. Par contre, ce type de marais a des limitations pour l'élimination des MES. De ce fait, l'alimentation de ce marais doit être effectuée avec un effluent secondaire ou un effluent tertiaire.

- ***Les marais à flux vertical***

Ce type de marais artificiel est constitué de plusieurs couches de graviers dont la granulométrie est croissante suivant la profondeur du filtre. La couche surfacique (constituée de gravier ou de sable) permet une bonne répartition des effluents tandis que le fond du bassin (constitué de gros graviers) (figure 1.5) permet le drainage des effluents traités **(Kadlec *et* Wallace, 2008)**. Ce marais est efficace pour le traitement des MES, de la matière organique et

également de la pollution microbienne **(Vymazal, 2002 ; Ouattara, 2011**). Toutefois le traitement de la pollution azotée (notamment la dénitrification) peut saverer limité en raison du taux d'oxygène dissous élevé **(Seidel, 1976 ; Liénard *et coll.*, 1987)**. L'alimentation des marais à flux vertical peut être effectuée avec un effluent primaire.

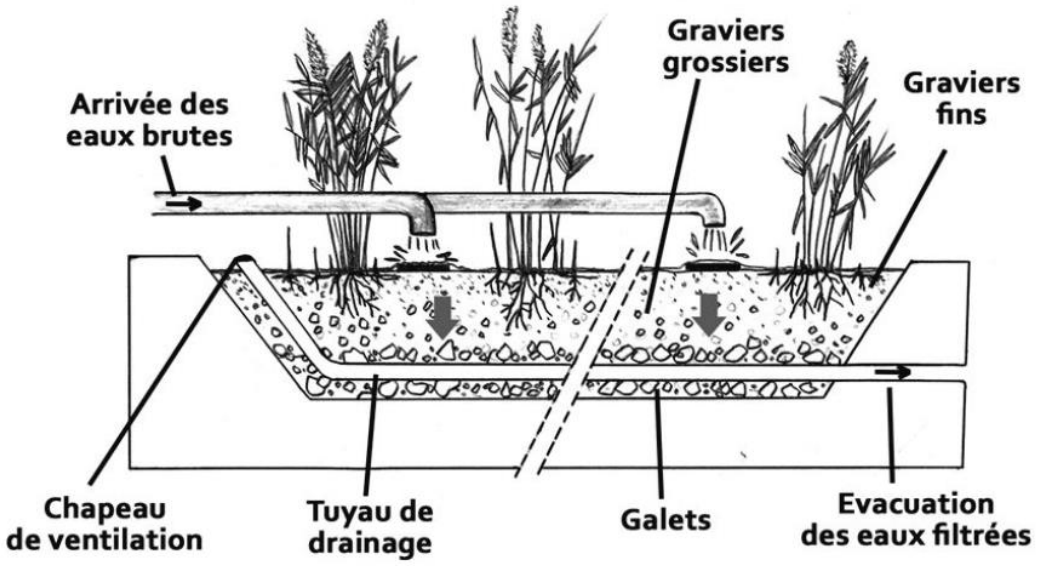


Figure 1.5: Schéma d'un marais à flux vertical **(Gagnon, 2012)**.

Le marais à flux vertical saturé est un cas spécifique de marais à flux vertical dans lequel le massif filtrant est saturé en eau. Comparativement au marais à flux vertical ordinaire, il favorise un temps de séjour le plus grand possible par rapport au volume de réacteur. Les eaux usées sont alimentées à travers toute la surface via un système de distribution et passent à travers le massif filtrant verticalement ce qui leur confère un taux d'oxygénation élevé. La profondeur de ce type de marais est généralement inférieure à 0,6 m, ce qui nécessite une petite surface pour sa mise en œuvre ainsi qu'une faible quantité de matériau. Ce type de marais vertical est par ailleurs l'équivalent du marais horizontal à flux sous surfacique en terme de configuration et aussi de temps de contact. Cependant il reste plus efficace que le marais horizontal à flux sous surfacique en terme de traitement de polluants. En effet selon une étude comparative de l'efficacité des marais artificiels (**Dong *et coll*, 2014)** effectuée sur les eaux usées municipales, des taux d'abattement de la DBO_5 et de la DCO de ~75 % et ~66

% ont été respectivement rapportés avec un marais horizontal à flux sous surfacique. Dans cette même étude et avec un marais à flux vertical saturé, des taux d'abattement respectifs de ~89 % et ~65 % ont été obtenus pour la DBO_5 et DCO. Dans une autre étude effectuée sur un marais à flux vertical saturé, **Puigagut *et coll.*, (2007)** confirment l'élimination des matières organiques par ce système à des taux de 75 à 93 % et de 64 à 82 % respectivement pour la DBO_5 et la DCO. Cette élimination efficace de la matière organique par le marais à flux vertical saturé est attribuable à un transfert plus important de l'oxygène dissous de la couche de surface vers la profondeur **(Kadlec et Wallace, 2008)**. En revanche la dénitrification se produit très peu dans ces systèmes **(Vymazal, 2007)**. Toutefois plusieurs études confirment l'efficacité de l'élimination de l'azote total Kjeldahl (NTK) et NH_4^+ en raison de l'oxygénation plus élevée dans les lits ce qui améliore la nitrification (**Li *et coll.*, 2008 ; Truong *et coll.*, 2011**). En ce qui concerne l'élimination du phosphore total, **Vymazal, (2007)** rapporte un taux d'abattement de 60 % pour le traitement d'une eau usée municipale. Par ailleurs ce pourcentage d'élimination du phosphore est encore amélioré si le massif filtrant est constitué de matériaux à base de fer, calcium, aluminium et/ou magnésium (**Johansson , 2006 ; Vohla *et coll.*, 2011 ; Molle, 2012)**.

b) Les mécanismes d'élimination des phosphates

L'élimination des anions phosphate par marais artificiel fait donc appel à des mécanismes de nature physique, physicochimique (adsorption, précipitation) et ou biologique (assimilation végétale et par les microorganismes). La figure 1.6 ci-dessous présente le cycle du phosphore dans un marais artificiel et met en évidence les différents mécanismes intervenants.

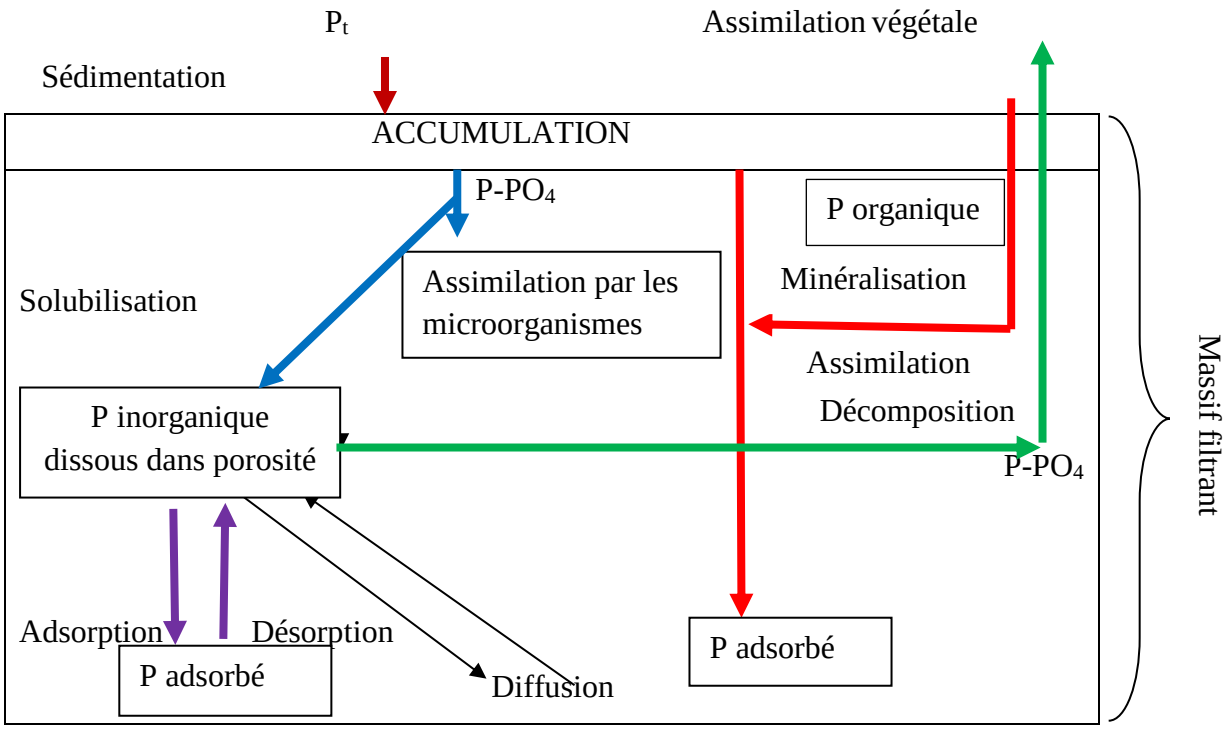


Figure 1.6 : cycle du phosphore simplifié dans un marais artificiel **(Kadlec et Walace , 2008)**.

On remarque qu'une partie du phosphore total (Pt) apporté au marais artificiel par l'eau usée sera accumulée à la surface du filtre par sédimentation. Une fois à l'intérieur du massif filtrant le phosphore est en partie assimilé par les microorganismes et également dissous dans les pores du massif donnant lieu à des équilibres d'adsorption / désorption. Une partie du phosphore est également assimilée par les végétaux pour leur croissance (assimilation végétale).

- ***Mécanisme physique : accumulation au niveau de la couche supérieure***

Le phosphore particulaire, contenu dans la matière organique et les MES des eaux usées, est partiellement éliminé par filtration au niveau de la couche supérieure des marais constituée de sable ou gravier fin. L'élimination de la partie dissoute du phosphore se produit par processus physicochimiques, biologiques et végétaux si la biomasse est fauchée **(Vymazal, 2010)**.

- ***Mécanismes physico-chimiques : adsorption et/ou précipitation***

L'adsorption est un phénomène de surface où le phosphore interagit avec un support poreux minéral et/ou organique (racines). L'adsorption des anions phosphate dans un marais artificiel est généralement contrôlée par la concentration des anions phosphate et également

par la capacité d'adsorption du massif filtrant **(Drizo *et coll.*, 2002)**. Si le matériau utilisé comme massif filtrant du marais est un matériau riche en élément fer, aluminium, calcium et ou magnésium, les ions phosphate peuvent être adsorbés ou précipités par ces éléments. L'adsorption des ions phosphate peut se produire par adsorption spécifique par échange de ligands sur les oxydes chargés positivement ou hydroxydes contenus dans le matériau **(Hai *et coll.*, 2017)**. Cet échange de ligand se produit à l'interface solide-liquide. Si le phosphore est précipité par les éléments fer, aluminium, calcium et /ou magnésium en solution il se forme alors un composé solide à partir d'une ou plusieurs espèces chimiques initialement dissoutes. Le composé solide qui se forme lors d'une précipitation est qualifié de « précipité » (phosphate de calcium, fer, aluminium et/ou magnésium). Il peut se présenter sous forme de cristaux se déposant au fond du filtre ou sur les parois mais il peut aussi prendre l'apparence d'une substance gélatineuse (phase amorphe) constituée de particules solides de très petite taille.

- ***Mécanismes biologiques : assimilation végétale et assimilation par les microorganismes***

- ***Assimilation végétale***

Les plantes absorbent le phosphore par leur système racinaire et l'accumulent ensuite dans leurs différentes parties (feuilles, tiges et rhizomes). Le phosphore peut donc être éliminé par fauchage de la partie supérieure des plantes lorsque celles-ci sont à maturité. Ce procédé permet l'élimination de quantités significatives de phosphore **(IWA, 2000)**. L'élimination du phosphore par la plante dépend généralement du type de végétation, du taux de décomposition du terreau ou encore du lessivage par les pluies. Il est conseillé d'utiliser des végétaux à forte production de biomasse, étant donné que c'est la partie supérieure des plantes qui sera fauchée pour l'enlèvement des ions phosphate **(Molle *et coll.*, 2012)**. Toutefois, il est à noter que l'utilisation seule de végétaux pour le traitement du phosphore n'est économiquement pas rentable car des surfaces de traitement par EH trop importantes sont requises **(Vymazal, 1995)**. La figure 1.7 représente la surface nécessaire en m^2/EH pour respecter la norme de rejet de phosphore (< à 2 mg P/L), sur la base d'un rejet de 2,2 g P/EqH/jour.

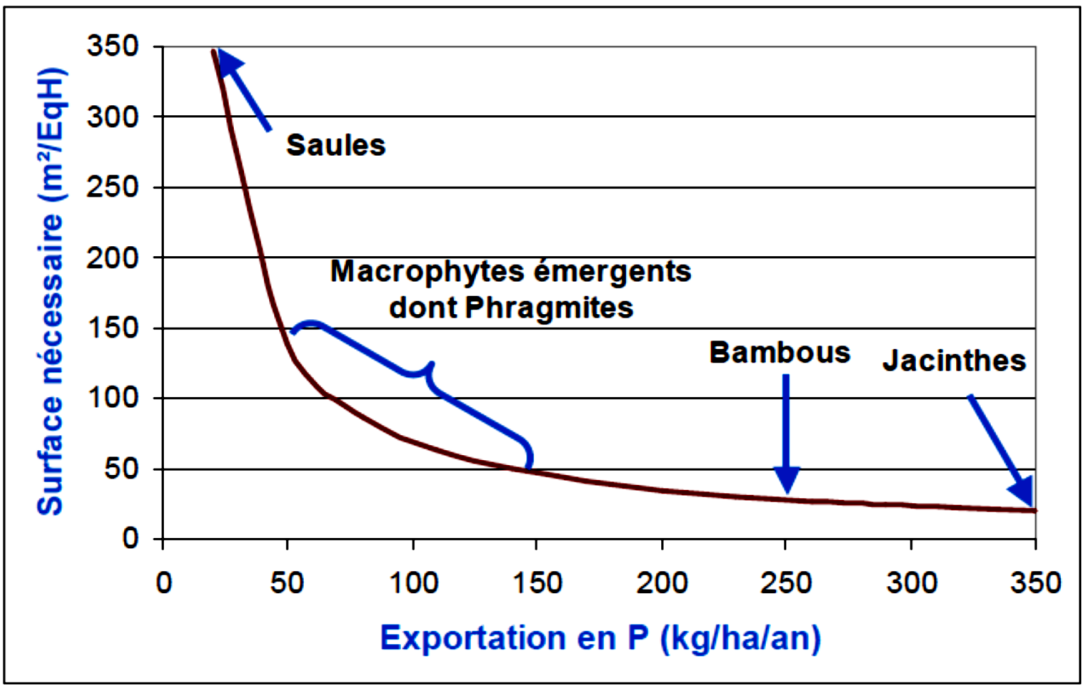


Figure 1.7 : Surface en m^2 par EH pour une rétention du phosphore par les végétaux **(Molle et *coll.*, 2012)**.

Cette figure confirme l'intérêt d'utiliser les plantes à forte biomasse végétale . En utilisant par exemple le bambou ou la jacinthe, une surface de moins de 50 m^2/EH pour un enlèvememt de phosphore de 250 à 350 kg/ha/ an respectivement est requise. Par contre en ulilisant le saule on aura une surface d'exploitation beaucoup plus grande que la précédente (350 m^2/EH) pour un enlèvement de phosphore plus faible (< 50 kg/ha/an) (figure 1.7).

- ***Assimilation par les microorganismes***

L'assimilation des anions phosphate par les microorganismes consiste en une suraccumulation du phosphore dans la biomasse (*cf* partie 1§ 1-4-2 et figure 1.3). L'activité métabolique des microorganismes contribue à la solubilisation des composés du phosphore. Le processus implique des enzymes, la production d'acides organiques et inorganiques, la production de CO_2 et la production de H_2S. L'assimilation par les microorganismes est complexe à mettre en œuvre car elle nécessite l'alternance de phases aérobies / anaérobies. En conditions anaérobies, les bactéries dephosphatantes utilisent leurs réserves intracellulaires, soit les polyphosphates inorganiques, comme source d'énergie et font le stockage des substrats organiques simples (acides gras volatils) sous la forme de polymères **(Nicholls et Osborn, 1979)**. En même temps se produit un relargage du phosphore présent dans la

biomasse dans l'eau. Puis, en phase aérobie, les phosphates précédemment libérés sont suraccumulés par la biomasse qui consomme les réserves internes de carbone polymérique **(Baljic-Zelovic et Leduc, 2002)**. Les conditions requises pour une déphosphatation biologique efficace sont donc :

1) L'alternance de conditions aérobies / anaérobies (essentiel pour le développement des bactéries dephosphatantes),

2) La présence de substrats organiques simples (acides gras volatils) pendant la phase anaérobie,

3) Un temps de contact long entre la phase liquide et le massif filtrant du marais artificiel.

Ce procédé est difficile à mettre en œuvre dans les marais artificiels. Pour une bonne capacité d'élimination du phosphore par les marais artificiels, l'utilisation complémentaire de matériaux réactifs vis-à-vis du phosphore est nécessaire **(Vohla *et coll.*, 2011)**.

1.3.4. Les matériaux réactifs pour la déphosphatation

Une grande diversité de matériaux pour la déphosphatation a été étudiée **(Arias *et coll.*, 2001 ; Johansson, 2006 ; Vohla *et coll.*, 2011)**. Ces matériaux ont généralement en commun la présence d'élément fer, calcium, aluminium et /ou magnésium dans leur composition chimique. Ils sont classés en fonction de leur source d'origine en trois catégories principales **(Johansson , 2006 ; Vohla *et coll.*, 2011)** : les matériaux naturels, les matériaux de synthèse et les sous-produits industriels.

a) Les matériaux naturels

De nombreux matériaux naturels ont été étudiés pour l'adsorption des ions phosphate (tableau 1.4). L'opoka (roche polonaise constituée de silice et de carbonate de calcium) a été utilisé comme adsorbant pour la déphosphatation pour une eau contenant 10 mg L^{-1} P-PO_4 et a donné une capacité d'adsorption maximale (q_{max}) de 0,1 mg g^{-1}. La bauxite, le calcaire et la zéolite ont une capacité d'adsorption maximale comprise entre 0,25 et 0,6 mg g^{-1} (**Drizo *et coll.*, 1999**). Par ailleurs, le sable et le gravier ont été utilisés en réacteur colonne (**Arias *et coll*, 2001)**, ces matériaux ont une capacité d'adsorption comprise entre 0, 27 et 3,9 mg g^{-1} pour une concentration initiale en phosphate de 320 mg L^{-1}. L'apatite, roche phosphatée a été également étudiée en réacteur colonne et comme matériau de marais artificiel (**Molle *et coll*, 2005 ; Bellier *et coll.*, 2006)**. Ce matériau a une capacité d'adsorption des anions phosphate relativement élevée voisine de 4,76 mg g^{-1}, cette capacité a été obtenue avec une

concentration initiale en ions phosphate de 500 mg L^{-1}.

Matériau	**[P-PO_4] (mg L^{-1})**	**t (h)**	**R (%)**	**q_{max} (mg g^{-1})**	**pH**	**Auteurs**
Opoka	10	20	20	0, 1	8,3	**Johansson et Gustafsson, 2000**
Bauxite	40	24	60	0,60	5,9	**Drizo *et coll.*, 1999**
Calcaire	40	24	55	0,55	7,8	**Drizo *et coll.*, 1999**
Zéolite	40	24	25	0,25	6,6	**Drizo *et coll.*, 1999**
Dolomite	100	24	-	0,3	11	**Pan et *coll.*, 2000**
Apatite	150	24	-	0,41	8	**Bellier *et coll.*, 2006**
Shell sand	480	24	67	9,6	8,8	**Ádám *et coll*, 2007**
Apatite	500	24	-	4,76	7	**Molle *et coll.*, 2005**
Maerl	5000	48	32	39,5	7,6	**Gray *et coll.*, 2000**

Tableau 1.4 : Données expérimentales relatives à l'adsorption des anions phosphate par des matériaux naturels **(Vohla *et coll.*, 2011)** ; R : taux d'abattement, q_{max} : capacité d'adsorption maximale, t : temps de contact.

Un produit d'origine marine (le Maerl) a également montré une bonne capacité de rétention (q_{max} =39,5 mg g^{-1}) (**Gray *et coll.*, 2000)**. Cependant la quantité de phosphate (5000 mg L^{-1}) mise en contact avec le Maerl (tableau 1.4) ne reflète pas les conditions naturelles. On peut donc comprendre aisément que les matériaux naturels étudiés (tableau 1.4) présentent des capacités variables qu'il faut interpréter avec prudence car les conditions expérimentales ne sont pas identiques, certaines ne reflétant pas les concentrations en anions phosphate rencontrées dans les eaux usées naturelles.

b) Les matériaux de synthèse

Plusieurs études ont mis en évidence l'efficacité de produits de synthèse dans l'élimination des ions phosphate. Les rouilles vertes ferrique, la ferrihydrite ont notamment été étudiées (**Barthelemy *et coll.*, 2012 ; Mallet *et coll.*, 2013)**. Dans des conditions de pH acide (pH ~ 4), une capacité maximale d'adsorption des anions phosphate de 64,8 et 105 mg g^{-1} a été rapportée pour les rouilles vertes ferrique et pour la ferrihydrite respectivement pour une concentration initiale en phosphate de 100 mg L^{-1}. La capacité d'adsorption reste élevée pour la ferrihydrite à pH neutre, représentatif des conditions de traitement de l'eau, celle-ci étant de 78 mg PO_4 g^{-1}. Néanmoins ces matériaux doivent être déposés sur un support poreux

afin d'être utilisés comme matériau de filtration en raison des problèmes de colmatage. Des supports de pouzzolane ont été utilisés avec succès à cet effet **(Ruby et *coll,* 2015)**.

Des agrégats légers d'argile expansée (LECA, Filtralite P®) ont été synthétisés pour la déphosphatation des eaux usées. Des capacités d'adsorption de 0,55 et 0,2 mg g^{-1} pour des concentrations initiales en phosphate de 40 et 1000 mg L^{-1} ont été obtenues respectivement (tableau 1.5) **(Drizo *et coll.*, 1999 ; Vohla *et coll.*, 2005)**.

Les fibres échangeuses d'anions présentent une capacité d'adsorption plus élevée que les agrégats légers d'argile expansée. Des capacités maximales de sorption de 161, 139 et 87 mg g^{-1} ont en effet été obtenues pour un pH de 5, 7 et 8,5 respectivement et pour une concentration initiale en ions phosphate de 300 mg L^{-1} (tableau 1.5). De la limaille de fer mélangé à du sable a également été étudiée en réacteur colonne pour une concentration initiale en phosphate de 60 mg L^{-1}. Une capacité d'adsorption très élevée de 132 mg g^{-1} a été déterminée après 17 jours (**Sleiman et *coll.*, 2016)**.

Par ailleurs après saturation en ions phosphates, la plupart de ces adsorbants synthétiques peuvent être régénérés par désorption avec l'utilisation de solutions aqueuses basiques telles que la soude. Cependant le coût de fabrication plus élevé de ces matériaux de synthèse est le problème majeur de leur utilisation à grande échelle.

Matériaux	**[P-PO_4] (mg L^{-1})**	**t (h)**	**R (%)**	**q_{max} (mg g^{-1})**	**pH**	**Auteurs**
LECA	40	24	55	0,55	8,2	**Drizo *et coll.*, 1999**
Fibre échangeuse d'ions	300	24	54	161	5,0	**Awual *et coll.*, 2011**
			46	139	7,0	
			29	87	8,8	
Filtralite P®	480	24	17	2,5	10,7	**Ádám *et coll*, 2007**
LECA	1000	48	-	0,1-0,2	-	**Vohla *et coll.*, 2005**

Tableau 1.5 : Données expérimentales relatives à l'adsorption des anions phosphate par les matériaux de synthèse **(Vohla *et coll.*, 2011)** ; R : taux d'abattement, q_{max} : capacité d'adsorption maximale, t : temps de contact.

c) Les co-produits industriels

Divers sous-produits industriels, notamment des déchets de l'industrie de l'alumine

(boues rouges), des sous-produits à base de fer et d'acier, des scories de cendres d'incinération thermique (cendres de schiste bitumeux, cendres volantes) ont été évalués dans le but de valoriser ceux-ci pour le traitement des eaux usées (tableau 1.6) **(Bowden *et coll.*, 2009)**. La boue rouge, avec une très faible concentration initiale $P\text{-}PO_4$ (1 mg L^{-1}) en solution, a une capacité d'adsorption maximum (q_{max}) de 0,58 mg g^{-1} **(Huang *et coll.*, 2008)**. Les cendres de schistes bitumineux ont été évaluées dans les travaux de **Kaasik *et coll.*, (2008)** pour une concentration initiale en ions phosphate de 98 mg L^{-1} $P\text{-}PO_4$ et pour un temps de contact de 48 h. La capacité d'adsorption maximale obtenue est de 6,5 mg g^{-1}.$P\text{-}PO_4^{3-}$ (tableau 1.6).

Les laitiers à four électrique ont été étudiés en réacteur colonne alimenté en effluent synthétique à 500 mg L^{-1} de phosphate **(Bowden *et coll.*, 2009)** avec un temps de séjour de 24 h. La capacité d'adsorption maximale (q_{max}) obtenue est de 89,9 mg g^{-1}.en $P\text{-}PO_4$ (tableau 1.5). Quant aux cendres volantes (**Xu *et coll.*, 2006)**, une bonne affinité vis-à-vis des anions phosphate a été mise en évidence. En effet pour une concentration initiale de 1000 mg L^{-1} $P\text{-}PO_4$ et un temps de contact de 24 h, la capacité maximale d'adsorption rapportée est de 8,5 mg g^{-1}. Cependant la quantité très élevée de phosphate mise en contact avec ces matériaux ne reflète pas les conditions naturelles, c'est-à-dire une concentration comprise en 10 et 16 mg L^{-1} $P\text{-}PO_4$. Bien que ces matériaux présentent des capacités d'adsorption relativement importantes, le problème majeur de leur utilisation est qu'ils augmentent l'alcalinité de l'eau usée à traiter par le relargage en solution d'ions hydroxyde et d'ions calcium.

Matériaux	**[$P\text{-}PO_4$] (mg L^{-1})**	**t (h)**	**R (%)**	**q_{max} (mg g^{-1})**	**pH**	**Auteurs**
boue rouge	1	6	20	0,58	5,5	**Huang *et coll.*, 2008**
cendre de schiste	40	24	2	0,42	4,5	**Drizo *et coll.*, 1999**
laitier	45	2	71	5.3	5,3	**Xiong *et coll.*, 2008**
cendre de schiste bitumeux	98	48	67	6,5	12,32	**Kaasik *et coll.*, 2008**
laitier	320	3	86	43,1	7-7,2	**Xue *et coll.*, 2009**
laitier	500	24	18	89,9	-	**Bowden *et coll.*, 2009**
cendre volante	1000	24	42	8,5	4,4-4,9	**Xu *et coll.*, 2006**

Tableau 1.6 : Données expérimentales relatives à l'adsorption des anions phosphate par des coproduits industriels **(Vohla *et coll.*, 2011)** ; R : taux abattement, q_{max} : capacité d'adsorption maximale, t : temps de contact.

1.4. Etude des équilibres d'adsorption

1.4.1. L'adsorption

L'adsorption est un phénomène de nature physique ou chimique au cours duquel les atomes, les ions ou les molécules (adsorbat) adhérent à la surface d'un solide (adsorbant) **(Desjardins 1997)**. L'adsorption est un processus de surface et deux types d'adsorption sont distingués : la physisorption et la chimisorption.

a) Physisorption

L'adsorption physique a lieu lorsqu'il y a une attraction intermoléculaire entre deux molécules voisines et cette attraction est due à la force de Van der Waals avec des liaisons peu énergétiques (< 0,3 eV). L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible. 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 **(Desjardins 1997)**.

b) Chimisorption

L'adsorption chimique met en jeu la formation de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Deux types de liaisons chimiques peuvent se créer : des liaisons covalentes entre atomes d'oxygène et métaux de transition par exemple ou des liaisons hydrogènes avec une énergie de liaison beaucoup plus forte (> 1 eV) que dans le cas de l'adsorption physique. L'adsorption chimique est souvent un processus de nature irréversible **(Sanyal et De Datta, 1991***)*.

c) Complexation de surface

Une propriété fondamentale de la surface des oxydes métalliques est leur tendance à acquérir une charge de surface en milieu aqueux. Cela induit alors des effets électrostatiques dans le voisinage de la particule chargée. La charge de surface est donc un paramètre très important dans la mesure où en fonction celle-ci, le matériau peut attirer ou repousser un autre matériau et vice versa. Par exemple, elle influence la stabilité colloïdale. Dans la théorie de la complexation de surface, les réactions de sorption sont décrites en termes de réactions chimiques entre les groupes fonctionnels de surface (sites) et les espèces chimiques en solution. A titre d'exemple la figure 1.8 présente les configurations moléculaires possibles des

complexes de sphère interne d'ions phosphate protoné à l'interface eau-oxyde de fer **(Appelo *et coll.*, 2002 ; He *et coll.*, 2008 ; Khare *et coll.*, 2007)**. Les dénominations mono- et binucléaires indiquent le nombre de sites de surface engagés dans la réaction de complexation. Les termes mono- et bidenté font référence au nombre de liaisons engagées par les anions phosphate. Pour tenir compte également des effets électrostatiques mentionnés ci-dessus, la description de la solution à l'extérieur d'une surface chargée doit être incluse. Les modèles de complexation de première importance ont été développés il y a plus de 40 ans **(Stumm *et coll.*, 1970 ; Schindler et Gamsjäger, 1972)**.

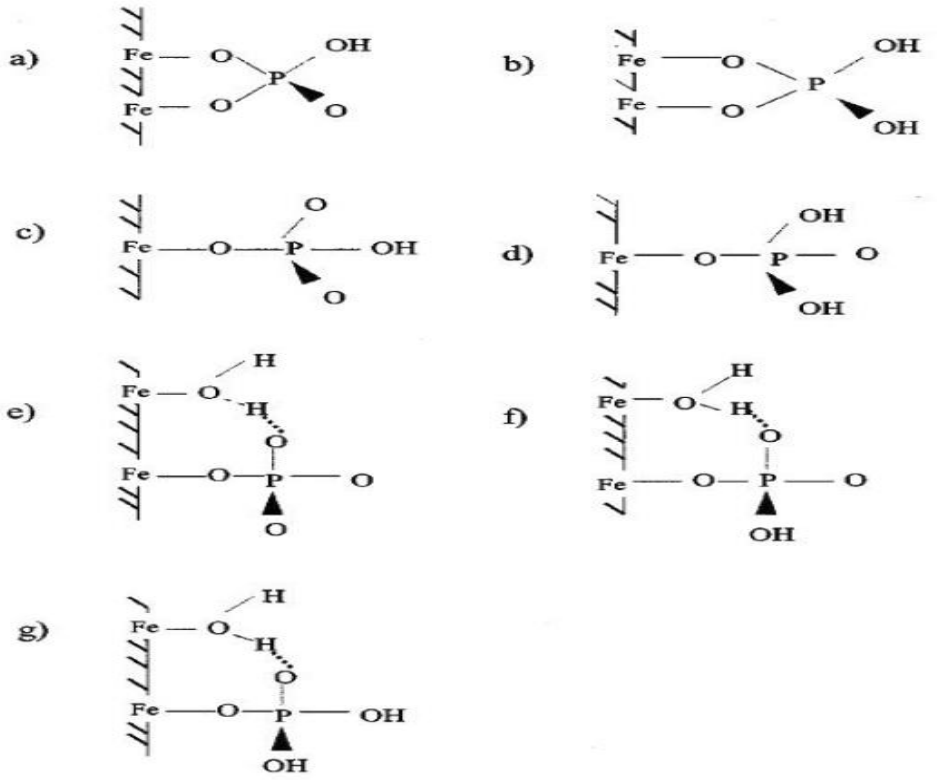


Figure 1.8 : Configurations moléculaires possibles des complexes de sphère interne de phosphate protoné à l'interface eau-ferrihydrite : (a) binucléaires bidentés monoprotonnés, (b) binucléaires bidentés diprotonnés, (c) mononucléaires monodentés monoprotonnés, (d) mononucléaires monodentés diprotonnés, (e) binucléaires monodentés non protonnés avec liaisons hydrogène avec le groupe hydroxyle de la ferrihydrite, (f) binucléaires monodentés monoprotonnés avec liaisons hydrogène avec le groupe hydroxyle de la ferrihydrite et (g) binucléaires monodentés diprotonnés avec liaisons hydrogène avec le groupe hydroxyle de la ferrihydrite **(Arai et Sparks, 2001).**

1.4.2. La capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg g^{-1}) définit la quantité d'adsorbat (mg) qui peut être éliminée par adsorption à la surface de l'adsorbant (g) jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. La valeur de q_e dépend de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat, de la concentration initiale de l'adsorbat et de la température. La capacité d'adsorption q_e est un paramètre très important dans l'évaluation de la capacité du matériau adsorbant à éliminer un polluant **(Desjardins, 1997)**. La valeur de q_e pour l'adsorption d'un polluant sur un adsorbant est déterminée de manière empirique par des expériences en réacteur « batch » selon *l'équation 1.9* ***:***

$$q_e = \frac{(C_{in} - C_e)V}{M} \qquad \text{Equation 1.9}$$

avec C_{in}, la concentration initiale de polluant (mg L^{-1}), C_e, la concentration du polluant à l'équilibre (mg L^{-1}), V, le volume de la solution (L) et M, la masse de l'adsorbant (g)

1.4.3 Les isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la représentation à température constante de la quantité de soluté adsorbée (*q*) à l'équilibre sur un matériau en fonction de la concentration non adsorbée (*Ce*). **Giles *et coll*. (1974)** ont proposé une classification des isothermes d'adsorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale (figure 1.9) :

- la forme « C » , est dite de « partition constante »,
- la forme « L », est dite de « Langmuir »,
- la forme « H », est dite de « haute affinité »,
- la forme « S », est dite « sigmoïdale ».

Les quatre classes sont interprétées comme suit :

La forme « C » est une droite qui passe par l'origine du repère, ce qui signifie que le rapport qe/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. Autrement dit, le ratio entre le soluté adsorbé et le soluté en solution reste identique.

La forme « L » L'isotherme est de forme concave, ce qui suggère une saturation progressive des sites d'adsorption du solide. Quand la concentration à l'équilibre «C_e» tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante. La forme présente un point d'inflexion révélateur d'au

moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.

La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », avec une pente initiale très élevée. C'est le cas quand le soluté a une forte affinité pour le solide pour de faibles concentrations à l'équilibre.

La forme « S » correspond à un processus au cours duquel l'adsorption de molécules est favorisée par la présence de molécules déjà adsorbées. Elle est représentée par une courbe à l'allure sigmoïdale avec un point d'inflexion.

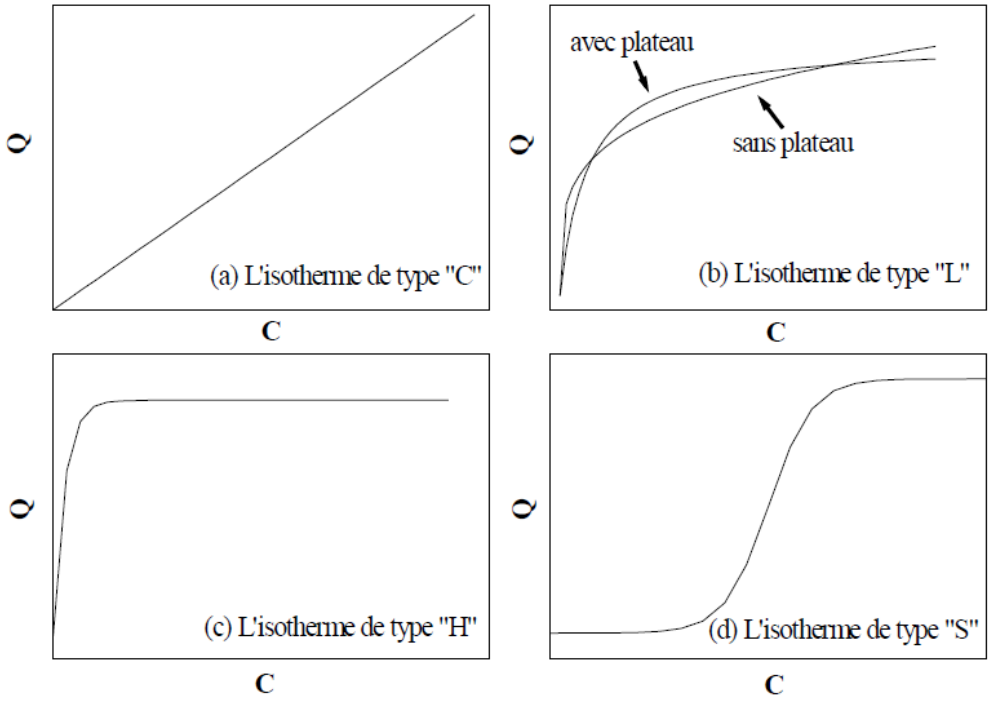


Figure 1.9 : Les quatre principaux types d'isothermes d'adsorption **(Limousin *et coll.*, 2007)**.

Plusieurs modèles d'isotherme ont été appliqués à l'étude de l'adsorption des anions phosphate à l'interface liquide / solide. Cependant les deux modèles plus rencontrés dans la littérature sont le modèle de Langmuir et celui de Freundlich. Ceux deux modèles seront présentés la suite de ce paragraphe.

a) Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir (ou de type « L ») décrit l'adsorption de molécules ou d'un soluté à partir d'une solution liquide, sur la surface solide à une température fixe **(Langmuir, 1916)**. L'isotherme théorique de Langmuir est décrite par *l'équation 1.10* suivante :

$$q_e = \frac{q_{max} K_a C_e}{1 + K_a C_e} \qquad \text{Equation 1.10}$$

Avec q_e, la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg g^{-1}), q_{max}, la capacité d'adsorption maximale du matériau (mg g^{-1}), K_a la constante d'adsorption à l'équilibre (mL g^{-1}), c'est-à-dire que la valeur augmentera avec une augmentation de l'énergie de liaison d'adsorption, C_e, la concentration de la solution à l'équilibre (mg L^{-1}).

Pour obtenir les constantes K_a et q_{max}, la transformation linéaire de l'équation de Langmuir est généralement utilisée (**Del Bubba *et coll.*, 2003**).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_a q_{max}} \qquad \text{Equation 1.11}$$

La valeur de K_a est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide et la valeur de q_{max} exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire.

Ce modèle permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption pour un matériau donné et permet de comparer les matériaux entre eux. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule
- La molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant
- A l'adsorption maximale, seule une monocouche est formée, les molécules de l'adsorbant ne s'adsorbent 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.

b) Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich (de type « L ») est un modèle empirique qui a

été conçu initialement 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. Cette équation a été transposée aux équilibres à l'interface liquide-solide en remplaçant la pression partielle des gaz par la concentration de la solution **(Freundlich, 1906).** L'équation est exprimée comme suit :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \qquad \text{Equation 1.12}$$

Avec C_e, *la concentration de la solution à l'équilibre (mg* L^{-1}*),* q_e, *la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg* g^{-1}*);* K_f *et 1/n sont des constantes empiriques :* K_f*, constante de Freundlich indique la capacité de sorption du matériau (L* g^{-1}*) et 1/n est le facteur d'hétérogénéité.*

Pour déterminer les constantes, la linéarisation de *l'équation 1.12* ci-dessus est effectuée de la manière suivante **(kim *et coll.*, 2003)** :

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n}\log(C_e) \qquad \text{Equation 1.13}$$

Ce modèle 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. L'adsorption peut donc se poursuivre par la formation de couches multiples avec interaction entre molécules adsorbées. Il est aussi possible avec ce modèle de relier l'exposant de l'équation de Freundlich (n) à l'affinité des matériaux adsorbants pour la molécule considérée **(Kim *et coll.*, 2003)** :

- (1/n) est égal à 1, l'adsorption est linéaire. Ceci signifie qu'aucune interaction n'a lieu entre l'adsorbat et l'adsorbant (comme dans le modèle de Langmuir).
- 1/n est inférieur à 1, l'adsorption est favorable. La capacité de sorption augmente dans ce cas, de nouveaux sites d'adsorption sont accessibles.
- 1/n est supérieur à 1, l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant devient faible l'adsorption est défavorable en raison de la diminution de la capacité d'adsorption.

1.4.4. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption détermine la vitesse à laquelle les matériaux peuvent adsorber un soluté en solution. Elle permet de déterminer le temps de contact au bout duquel

le matériau est saturé en soluté et la capacité d'adsorption du matériau **(De Laat, 1988)**. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers le site d'adsorption fait intervenir les étapes suivantes (figure 1.10) :

1ère étape (la diffusion externe) : transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).

2ème étape (la diffusion interne) : transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert K_f).

3ème étape : diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule d'adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intraparticulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D_S).

4ème étape : adsorption proprement dite.

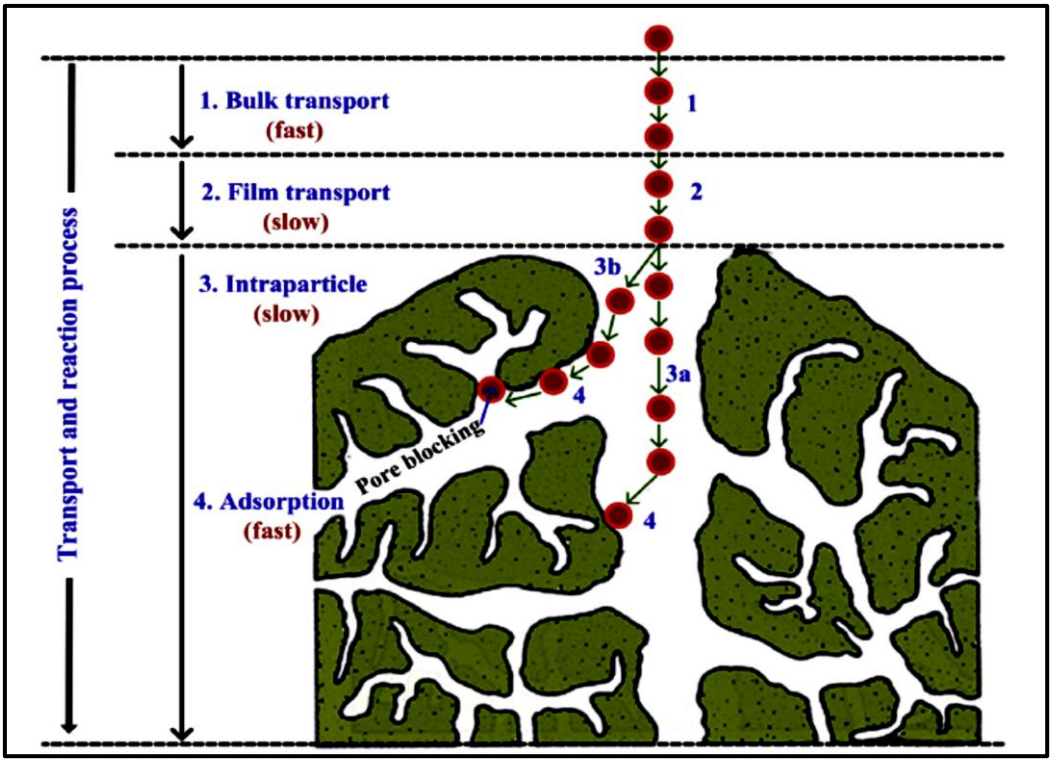


Figure 1. 10 : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux **(Hai *et coll.*, 2017)**.

Différents modèles de cinétique ont été proposés pour décrire l'adsorption de solutés sur différent matériaux. Seuls les modèles les plus couramment rencontrés dans la littérature, celui de de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre seront présentés.

a) Le modèle de pseudo premier ordre

Le modèle cinétique de pseudo premier ordre est décrit par une équation empirique proposée par **Lagergren (1898)** *(équation 1.14)* :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad \text{Equation 1.14}$$

Avec *k_1 la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}), q_e et q_t la capacité d'adsorption à l'équilibre et la capacité d'adsorption à un temps t donné (mg g^{-1}) respectivement.*

C'est l'équation la plus utilisée pour décrire l'adsorption d'un soluté présent en phase liquide **(Ho et McKay, 2000)**. Selon cette équation, la constante d'adsorption (k_1) est proportionnelle à la différence entre la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et la capacité d'adsorption à un temps t donné (q_t). Les hypothèses sur lesquelles reposent ce modèle sont : (i) l'ion est adsorbé uniquement sur un seul site à la surface du matériau adsorbant, (ii) l'interaction entre les molécules adsorbées n'est pas possible, (iii) l'adsorption est réalisée sous la forme d'une monocouche dans laquelle tous les sites ont la même énergie, (iv) la désorption est négligeable par rapport à l'adsorption. Dans la plupart des cas, ce modèle n'est valable que pendant les 20 à 30 dernières minutes de l'adsorption **(Ho et McKay, 1999).**

Après intégration entre t = 0 et t, d'une part, et $q_t = 0$ et q_t d'autre part, on obtient la formule linéaire suivante (**Ho, 2006**) :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2{,}303}t \qquad \text{Equation 1.15}$$

Le tracé de log (q_e-q_t) en fonction de t donne une droite avec une pente égale à $-\frac{k_1}{3{,}303}t$ et une ordonnée à l'origine égale à log (q_e).

b) Le modèle de pseudo second ordre

Le modèle cinétique pseudo second ordre est décrit par l'équation empirique suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad \text{Equation 1.16}$$

Après intégration entre t = 0 et t, d'une part, et $q_t = 0$ et q_t on obtient la forme linéaire :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad \text{Equation 1.17}$$

Avec q_t la capacité d'adsorption après un temps t d'agitation (mg g^{-1}), q_e, la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg g^{-1}), k_2, la constante de vitesse de pseudo second ordre (L mg^{-1} min^{-1}).

Les différentes hypothèses relatives à ce modèle sont : (i) l'interaction entre les molécules adsorbées est nulle, (ii) le taux de désorption est négligeable par rapport au taux d'adsorption, et (iii) l'adsorption n'est réalisée que sous la forme d'une monocouche dans laquelle tous les sites ont la même énergie **(Ho et McKay, 2000)**. Ce modèle décrit bien l'adsorption des ions phosphates sur des composés mixtes d'aluminium-fer, de zinc-calcium-aluminium ou des déchets miniers **Ho (2006)**. La principale différence avec le modèle de pseudo premier ordre est que chaque ion est adsorbé sur deux sites de surface. En outre, ce modèle conduit en général à une meilleure corrélation entre les données expérimentales et l'ajustement des courbes de cinétique.

1.5. Conclusion

L'excès de phosphate dans les milieux aquatiques provient essentiellement d'activités anthropiques par le biais du rejet de détergents phosphatés dans les eaux usées, de l'utilisation d'engrais agricoles. En outre, l'absence de traitement des eaux usées par les pays en développement et les petites communes des pays développés est devenue une préoccupation environnementale majeure. Les techniques conventionnelles telles que les traitements biologiques et les précipitations chimiques ne peuvent en effet être mises en œuvre compte tenu de leur coût élevé et de leur complexité technologique. L'excès de phosphate conduit à l'eutrophisation des plans d'eau avec des conséquences dramatique. Le phosphore a été identifié dans de nombreuses études comme le facteur limitant de l'eutrophisation dans les

eaux douces. Parmi les méthodes chimiques disponibles pour réduire les concentrations de phosphate dans l'eau, et ainsi limiter les processus d'eutrophisation, l'adsorption a été reconnue comme une méthode peu coûteuse, efficace et prometteuse. La recherche de matériaux à forte capacité de sorption a suscité un intérêt croissant au cours des dernières années, le principal défi étant de trouver des matériaux à faible coût et facilement disponibles. Ces matériaux doivent être compatible avec utilisation dans les marais artificiels (ou Filtres Plantés de Roseaux, FPR). Le traitement des eaux usées par marais artificiel est reconnu de nos jours comme alternative aux traitements conventionnels (biologique et chimique) des eaux usées.

.

PARTIE 2 : MATERIEL ET METHODES

2.1. Caractérisation physique, chimique et biologique des adsorbants

2.1.1. Echantillonnage et préparation des échantillons de roches

Le schiste ardoisier a été prélevé à Toumodi, au centre de la côte d'Ivoire (site de Lomo Nord), le grès, à Abidjan, au sud (site d'Akouedo) et la latérite, à Abengourou, à l'est (site de Sankadjo) (figure 2.1).

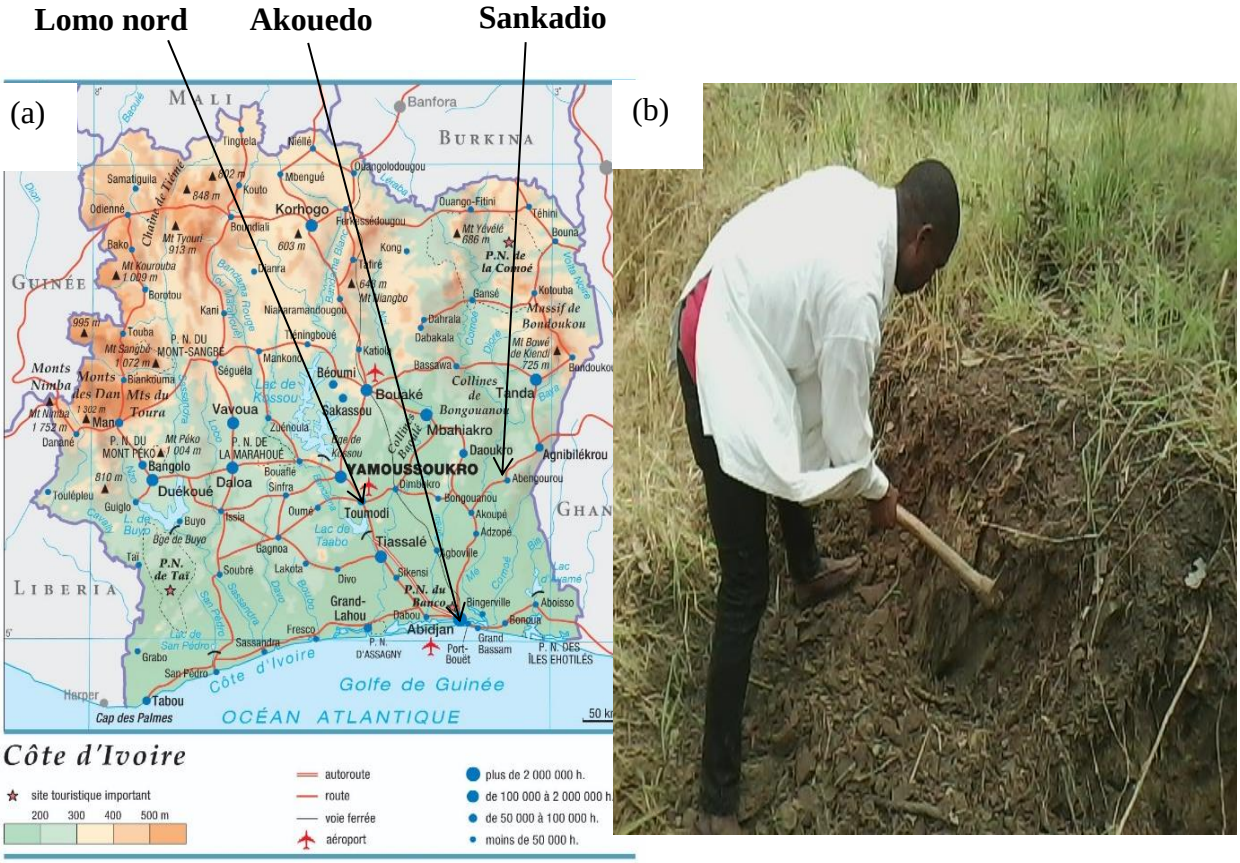


Figure 2. 1 : Carte de la Côte d'Ivoire (situation géographique du site de prélèvement des géomateriaux) (a) ; campagne de prélèvement des géomatériaux (b).

Ces trois géomatériaux sont abondants et sans intérêt minier avéré en Côte d'Ivoire. En outre leur composition chimique (Fe, Al, Ca, Mg) est intéressante vis-à-vis de la sorption des ions PO_4 **(Vohla *et coll.*, 2011)**.

Les géomatériaux ont dans un premier temps été concassés grossièrement à l'aide d'un marteau. Les gros blocs ont ensuite été extraits par tamisage (Annexe 8), lavés puis séchés à l'étuve (70 °C) pendant 24 heures. Ensuite, les blocs ont été concassés plus finement à l'aide d'un marteau puis tamisés à l'aide d'une série de tamis AFNOR. La fraction granulaire sous forme de poudre ($\Phi \leq 400$ µm) et les grains (Φ 1-2 mm, 3-4 mm) ont été recueillis pour les

expériences d'adsorption. La photo des blocs de schiste ardoisier, de latérite et de grès est présentée sur la figure 2.2.

Bloc de schiste **Bloc de latérite** **Bloc de grès**

Figure 2. 2 : Photo des blocs des trois géomatériaux.

2.1.2. Caractérisation physique des géomatériaux

a) Propriétés liées à la granulométrie

L'analyse a été effectuée sur les échantillons de schiste de granulométrie 1-2 mm et 3-4 mm. Ces échantillons ont tout d'abord été lavés à l'eau distillée pour éliminer les particules adhérentes en surface des matériaux puis séchés à l'étuve à 70 °C pendant 24h. Ensuite, 100 g ont été prélevés, tamisés à sec durant 20 minutes sur une série de tamis type AFNOR dont les mailles varient entre 63 et 5000 µm. Les diamètres effectifs d_{10} et d_{60} correspondent à la taille des mailles de tamis qui laissent passer 10 % et 60 % de la masse de l'échantillon respectivement.

Le Coefficient d'Uniformité (CU) donne une indication du degré d'hétérogénéité granulométrique des matériaux. Il est calculé suivant le rapport entre le diamètre laissant passer 60 % des particules et celui qui en laisse passer 10 %.

$$CU = \frac{d_{60}}{d_{10}} \qquad \text{Equation 2.1}$$

Il permet de qualifier la granulométrie des matériaux comme suit :

Pour CU > 2 : granulométrie non uniforme

Pour CU < 2 : granulométrie uniforme

Il est généralement admis qu'une valeur de CU proche de 1 correspond à un matériau de filtration pour lequel les pertes de charges sont réduites. De plus cette valeur de CU révèle une meilleure rétention des matières en suspension que les matériaux qui n'ont pas un CU proche de 1 (**Coop *et coll.*, 2004)**.

La taille moyenne des grains (M) est calculée par la relation suivante :

$$M = \frac{d_{16} + d_{50} + d_{84}}{3} \qquad \text{Equation 2.2}$$

Avec : d_{16}, le diamètre du tamis où 16 % des particules passent à travers les mailles et où 84 % des particules sont retenues, d_{50}, diamètre du tamis où 50 % des particules passent à travers les mailles et où 50 % des particules sont retenues, d_{84}, diamètre du tamis où 84 % des particules passent à travers les mailles et où 16 % des particules sont retenues.

b) Conductivité hydraulique

La conductivité hydraulique K (m s^{-1}) (ou encore coefficient de perméabilité) est une propriété caractéristique du milieu d'écoulement de l'eau. La formule empirique de **Gill *et coll.* (2004)** est la suivante :

$$K=10^4(TE)^2 \qquad \text{Equation 2.3}$$

Avec :TE, la taille effective, le diamètre effectif (d_{10})

Le coefficient de perméabilité est aussi dépendant de la texture d'un matériau. Un matériau fin aura par exemple un coefficient de perméabilité moins élevé qu'un matériau grossier. Le tableau ci-après donne le coefficient de perméabilité en fonction du type de matériau (tableau 2.1).

Coefficient de perméabilité (K) (m s^{-1})	Type de matériau
$10\text{-}10^{-2}$	Gravier propre
$10^{-2}\text{-}10^{-5}$	Sable propre-mélange de gravier et sable
$10^{-5}\text{-}10^{-9}$	Sable très fin-mélange de sable limon et argile
$10^{-9}\text{-}10^{-11}$	Matériau imperméable-argile

Tableau 2. 1 : Coefficient de perméabilité de quelques matériaux granulaires naturels (**Gill *et coll.* 2004)**.

On remarque très bien que le gravier qui a une granulométrie grossière a un coefficient de perméabilité élevé ($10\text{-}10^{-2}$ m s^{-1}) par rapport au sable propre ou au mélange de sable et gravier ($10^{-2}\text{-}10^{-5}$ m s^{-1}), la valeur la plus faible des coefficients rapportés dans ce tableau est attribuable à l'argile ($10^{-9}\text{-}10^{-11}$ m s^{-1}) qui a la granulométrie la plus faible.

c) Propriétés de structure

La porosité, la masse volumique apparente, la masse volumique et la densité des différents échantillons de géomatériaux ont été déterminées en utilisant un bécher de volume 2 L. Pour déterminer la porosité, le bécher est donc rempli de l'échantillon de matériau jusqu'à compléter le volume total à 2 L. Le pourcentage de porosité correspond alors au rapport entre le volume d'eau nécessaire pour remplir les pores du matériau (Ve) et le volume total du bécher (Vt) (i.e. 2 L) (équation 2.4). La masse volumique apparente à l'état sec donne le rapport entre la masse des particules sèches et le volume occupé par le matériau dans le bécher. La masse volumique est calculée suivant l'équation 2.5. Finalement la densité réelle (d_r), qui correspond au rapport entre la masse volumique du matériau et celle de l'eau est calculée selon l'équation 2.6.

$$\varepsilon = \frac{V_e}{V_t} \times 100 \qquad \text{Equation 2.4}$$

$$\rho = \frac{\rho_{app}}{(1-\varepsilon)} \qquad \text{Equation 2.5}$$

$$d_r = \frac{\rho}{\rho_e} \qquad \text{Equation 2.6}$$

Avec : ρ_e, la masse volumique de l'eau (kg m^{-3}), ρ, la masse volumique réelle du géomatériau (kg m^{-3}), ρ_{app} la masse volumique apparente (kg m^{-3}), ε, la porosité, Ve, le volume d'eau ajouté, Vt , le volume total (2 L).

2.1.3. Les techniques de caractérisation physicochimique des géomatériaux

a) Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. La méthode de Debye-Scherrer, également appelée méthode des poudres, est la plus couramment utilisée pour déterminer la structure d'un composé donné. Lorsqu'un matériau cristallin est irradié par un faisceau parallèle de rayons X, les plans atomiques qui le composent agissent comme un réseau à trois dimensions. Ce faisceau est alors diffracté suivant des angles spécifiques liés aux distances interréticulaires (figure 2.3) selon la loi de Bragg (condition d'interférences constructives des faisceaux réfléchis). L'équation 2.7 permet d'obtenir la direction du faisceau diffracté (angle θ).

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad \text{Equation 2.7}$$

avec : d, la distance interréticulaire (Å), θ, l'angle d'incidence des rayons X (°), n, l'ordre de diffraction, λ, la longueur d'onde du faisceau de rayons X (Å).

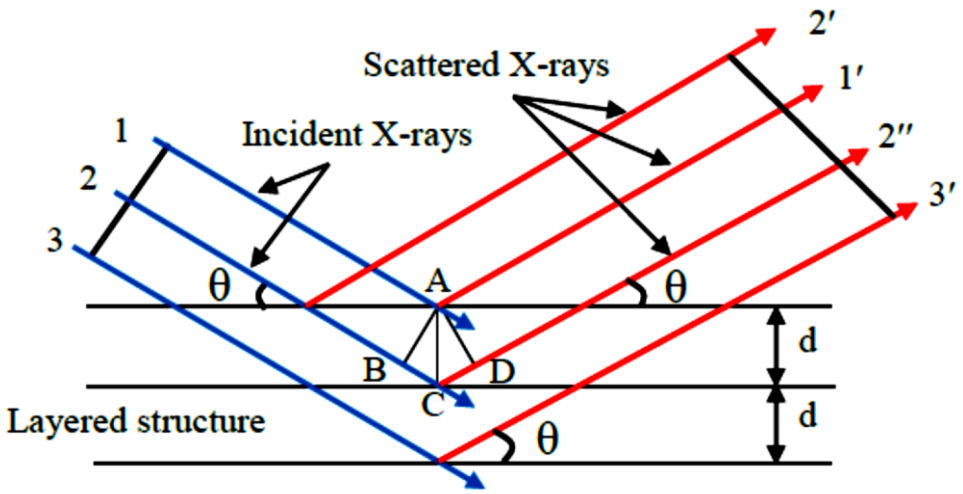


Figure 2. 3 : Rayonnement X incident diffracté par les couches d'atomes dans un matériau cristallin **(Wilson, 1987)**.

La cathode utilisée dans cette étude est une cible en cobalt (anti-cathode) qui émet les rayons X à la radiation $K_{\alpha 1}$ du cobalt (λ= 1,78897 Å). Le diffractogramme a été enregistré sur une plage 2θ de 10-85° avec un pas de 0,036° et un temps de comptage de trois secondes par point. Un porte-échantillon en téflon a servi de support pour les échantillons. Les mesures ont été réalisées par réflexion sur poudre désorientée, à l'aide d'un diffractomètre D8 ADVANCE (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Allemagne). Les phases cristallines sont déterminées par comparaison du diffractogramme expérimental avec ceux d'échantillons de référence. Les analyses ont été réalisées à l'Institut Jean Lamour (UMR 7198, Plateforme X Gamma).

b) Spectrométrie Mössbauer du fer

La spectrométrie Mössbauer du fer est une technique qui peut être utilisée pour fournir des informations dans de nombreux domaines de la science tels que la physique, la chimie, la biologie et la métallurgie. Elle donne des informations très précises sur les propriétés chimiques, structurales et magnétiques d'un matériau contenant des noyaux de fer. La clé de la réussite de la technique est la découverte de l'émission et de l'adsorption de rayons gamma sans recul, désormais appelée « effet Mössbauer». L'effet Mössbauer, qui a été découvert par Rudolf Mössbauer en 1957, consiste en l'adsorption d'un rayonnement gamma sans recul d'un matériau solide. Les noyaux dans les atomes subissent une variété de transitions de niveau d'énergie, souvent associée à l'émission ou à l'adsorption d'un rayon gamma. Ces niveaux nucléaires d'énergie sont influencés par l'environnement, à la fois électronique et magnétique, qui peut modifier ou diviser ces niveaux d'énergie. Pour étudier un échantillon solide, celui-ci est exposé à un faisceau de rayonnement gamma (la source de rayons gamma est une source radioactive), puis on mesure l'intensité du faisceau transmis par l'échantillon à l'aide d'un détecteur, généralement un photoscintillateur (figure 2.4).

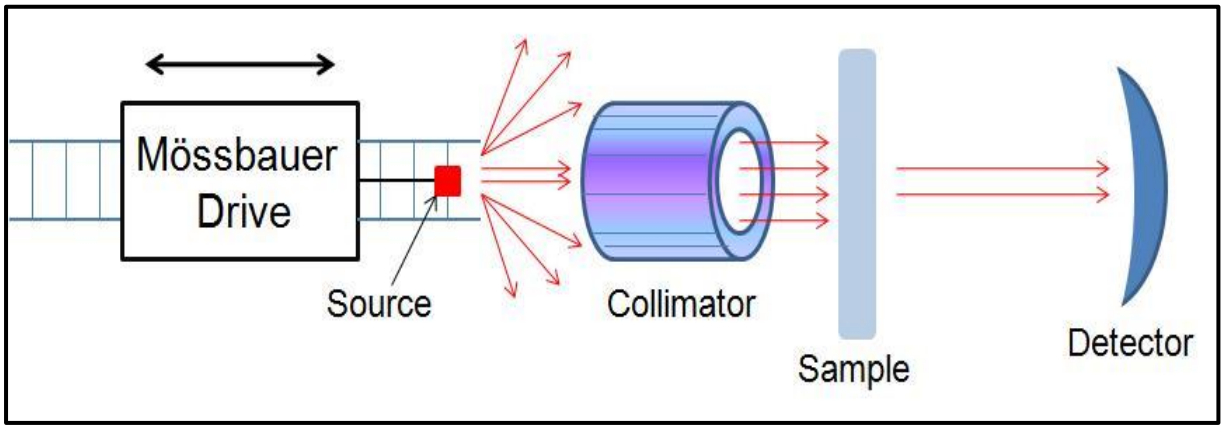


Figure 2. 4 : Schéma d'un spectromètre Mössbauer en transmission avec ses trois principaux éléments : une source oscillante, un collimateur et un détecteur **(Wilson, 1987)**.

Les atomes de la source qui émettent les rayons gamma et les atomes dans l'échantillon qui absorbent les rayons gamma doivent être du même isotope. De nombreux isotopes présentent des caractéristiques permettant l'utilisation de l'effet Mössbauer, mais l'isotope le plus fréquemment étudié est le ^{57}Fe. Environ 90 % de l'état excité nucléaire ^{57}Fe se désintègre pour produire un rayonnement gamma d'énergie 14,4 keV.

Les expériences de spectrométrie Mössbauer en transmission sur les poudres sont réalisées à l'aide d'une source de ^{57}Co pour identifier et quantifier les proportions relatives des phases contenant du fer. En effet, le ^{57}Co se désintègre naturellement vers le noyau ^{57}Fe. Les spectres Mössbauer ont été collectés en mode transmission avec un spectromètre d'accélération constant et un analyseur multicanal à 512 canaux. L'ensemble des spectres Mössbauer a été calibré en utilisant une feuille étalon de fer-α de 25 µm d'épaisseur à température ambiante. Les mesures ont été effectuées dans une gamme de température comprise entre 300 et 12 K. Les spectres ont été analysés à l'aide du logiciel Recoil **(Rancourt et Ping, 1991)**. Les analyses ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (UMR 7564 CNRS - Université de Lorraine, Villers-Les-Nancy-France).

c) Autres techniques d'analyse du solide

❖ ***La microscopie électronique à transmission (MET)***

Afin d'identifier la morphologie des échantillons de géomatériaux, la Microscopie Electronique à Transmission (MET) a été utilisée. L'appareil est le JEM-ARM200F de la

marque JEOL. Cet appareil permet une résolution d'image à l'échelle atomique et une résolution spatiale incomparable pour la cartographie chimique, y compris EDS (spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie) et EELS (spectroscopie de perte d'énergie électronique). Le JEM-ARM200F offre la stabilité maximale pour l'imagerie et l'analyse à l'échelle sous-nanométrique. L'étude a été réalisée au centre de compétences pour la microscopie électronique et les micro-ondes (UMR 7198 CNRS-Université de Lorraine, Nancy-France).

- ***L'adsorption de gaz par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET)***

La technique BET a été utilisée pour déterminer la surface spécifique des échantillons de géomatériaux. La surface spécifique est déterminée par adsorption physique d'un gaz à la surface du solide en calculant la quantité de gaz adsorbé correspondant à une couche monomoléculaire à la surface. L'adsorption physique résulte de forces relativement faibles (forces de Van der Waals) entre les molécules de gaz (adsorbat) et la surface de l'échantillon (adsorbant). La détermination est généralement effectuée à la température de l'azote liquide. La quantité de gaz adsorbé peut être mesurée par un processus volumétrique ou continu. Les échantillons sous forme de poudre ont été séchés avec une purge d'azote ou sous vide en appliquant des températures élevées. Le volume de gaz adsorbé à la surface des particules est mesuré au point d'ébullition de l'azote (-196 °C). La quantité de gaz adsorbé est corrélée à la surface totale des particules, y compris les pores dans la surface. Les analyses ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (UMR 7564 CNRS - Université de Lorraine, Villers-Les-Nancy-France). L'appareil utilisé est un Japan Bell 18-PLUS (BELSORP).

- ***La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)***

Le MEB est utilisé pour obtenir des images de surfaces des matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (×10) à celle du microscope électronique en transmission (×500 000 ou plus). Les échantillons analysés par MEB peuvent être massifs, de dimension allant de quelques µm (particules) à une dizaine de cm de diamètre. Le MEB permet de faire entre autres de la microanalyse X par une analyse dispersive en énergie (spectroscopie EDS). Les échantillons analysés étaient sous forme de poudre. Les analyses ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (UMR 7564 CNRS - Université de Lorraine, Villers-Les-Nancy-France). L'appareil utilisé est un JEOL JCM 6000.

❖ ***La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)***

La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) est une technique d'analyse de surface sur une profondeur de 1 à 10 nm. Tous les atomes sont détectables sauf l'hydrogène et l'hélium. Elle permet de déterminer la composition élémentaire relative ainsi que l'environnement chimique des atomes (liaisons chimiques et degré d'oxydation). Les spectres XPS sont obtenus en irradiant l'échantillon avec un faisceau de rayons X tout en mesurant simultanément l'énergie cinétique et le nombre d'électrons qui s'échappent du matériau analysé. Les analyses ont été réalisées sur les échantillons sous forme de poudre. Les spectres ont été enregistrés à un angle normal (90°) entre la surface de l'échantillon et la direction des électrons éjectés. L'acquisition de spectres à basse résolution a été effectuée avec une énergie passage de 160 eV avec un pas de 1 eV et les spectres haute résolution avec une énergie de passage de 20 eV et un pas de 0,5 eV. Le pic du carbone C 1s a été utilisé pour corriger les effets de charge des échantillons. Les spectres ont été ajustés avec une ligne de base de type Shirley et également à l'aide la fonction Gaussienne - Lorentzienne (70 % de la fonction de Gauss et 30 % de la fonction de Lorentz). Les analyses ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (UMR 7564 CNRS - Université de Lorraine, Villers-Les-Nancy-France). L'appareil utilisé est de marque Kratos Axis Ultra DLD.

❖ ***L'analyse chimique élémentaire***

Les analyses chimiques élémentaires ont été déterminées sur les géomatériaux sous forme de poudre. La composition chimique de la roche est donnée en équivalent oxyde. Les éléments majeurs étudiés dans les échantillons (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Na, Ca, K, Ti, P), les éléments en traces (Ba, Be, Co, Cr, Cu, Ga, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr, etc.) ainsi que la perte au feu ont été déterminés. Les quantités mesurées sont exprimées par rapport au poids de l'échantillon pris à 110 °C pour les majeurs. Les éléments majeurs et mineurs sont analysés par ICP-OES, les éléments traces par ICP-MS. Le résultat des analyses est comparé aux matériaux de référence géologiques. La Perte au Feu (PF) a été déterminée par gravimétrie sur grillage à 1000 °C après passage à l'étuve à 110 °C. Les analyses ont été réalisées au Laboratoire Géoressources à Vandœuvre-lès-Nancy (UMR 7539-CNRS-Université de Lorraine, Villers-Les-Nancy-France).

2.1.4. Les analyses en solution

a) Spectroscopie d'émission atomique de plasma à couplage inductif (ICP-AES)

Pour déterminer la concentration en phosphore et en sels de métaux (Mg^{2+}, Al^{3+}, Ca^{2+} et fer total) la spectroscopie d'émission atomique de plasma à couplage inductif (ICP-AES) a été mise en œuvre. C'est une technique analytique largement utilisée pour la détermination de la concentration de métaux dans des solides, des liquides ou des échantillons gazeux. Lorsque l'échantillon est introduit dans le spectromètre, il est atomisé dans un nuage en forme de brouillard. Cette brume est transportée dans le plasma d'argon avec un courant d'argon gazeux. Le plasma (argon ionisé) produit des températures proches de 7000 °C, ce qui excite thermiquement les électrons dans l'échantillon. La relaxation des électrons excités lorsqu'ils retournent à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de photons de lumière avec une caractéristique d'énergie de l'élément. Etant donné que l'échantillon contient un mélange d'éléments, les spectres des longueurs d'onde lumineuses sont émis simultanément. Le spectromètre utilise un réseau pour disperser la lumière, séparant les émissions des éléments particuliers et dirige chacun vers un détecteur de tube photomultiplicateur dédié. Plus cette lumière est intense, plus l'élément est concentré. Les signaux électroniques des tubes photomultiplicateurs sont convertis en concentrations en utilisant une gamme étalon d'échantillons de référence. En un jour, un chimiste utilisant l'ICP-AES peut analyser jusqu'à 200 échantillons pour un total de 10 000 déterminations élémentaires.

Dans cette étude les échantillons (10 mL par échantillon) ont été acidifiés à 2-3% par de l'acide nitrique (HNO_3) pour éviter l'adsorption de métaux sur le porte échantillon en polypropylène avant d'être analysés par ICP. L'appareil utilisé est de marque Jobin Yvon-ULTIMA. L'analyse a été réalisée au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologique pour l'Environnement (UMR 7564 CNRS - Université de Lorraine, Villers-Les-Nancy-France).

b) Autres analyses chimiques en solution

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) correspond à la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation de la majeure partie des matières organiques et de certains ions inorganiques oxydables (S^{2-}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, etc.). La DCO est déterminée par oxydation au dichromate de potassium en milieu acide conformément à la norme AFNOR T-90-101. La

Demande Biologique en Oxygène sur 5 jours (DBO_5), constitue quant à elle un indicateur de pollution de la matière organique biodégradable. Elle représente la quantité d'oxygène utilisée par les bactéries pour décomposer partiellement ou pour oxyder totalement les matières biochimiques oxydables présentes dans l'eau et qui constituent leur source de carbone (graisses, hydrates de carbone, tensioactifs, etc.). Elle est déterminée par la méthode manométrique avec des manomètres Oxitop WTW, selon la norme AFNOR T 90-103. Les Matières En Suspension (MES) sont obtenues par filtration sous vide sur un filtre en microfibre de verre GF/C conformément à la norme française AFNOR T 90-105. Les concentrations en nitrates, nitrites, ammonium et phosphate sont déterminées par des méthodes colorimétriques, un spectrophotomètre DR/2010 de HACH LANGE a été utilisé. L'azote Kjeldahl est déterminé après minéralisation des matières organiques en milieu acide et en présence de catalyseur, puis entraînement à la vapeur en milieu alcalin de l'azote ammoniacal obtenu et dosage par titrimétrie conformément à la norme française AFNOR T 90 -110. Les analyses ont été réalisées au LANADA (Laboratoire National d'Appui au Développement Agricole), Abidjan, Côte d'Ivoire.

c) Dénombrement des bactéries

Pour dénombrer les germes d'*E. coli,* les échantillons d'eau usée et eau traitée prélevés ont été dilués dix fois. Puis 1 ml de chaque échantillon dilué est introduit dans 8 ml de milieu desoxycholate agar (DCA, Difco) que l'on a coulé aussitôt en boîte de pétri. Les boîtes ont été alors séchées pendant 1,5 min à 37 °C, puis incubées pendant 18 h à 37 °C avant lecture des colonies. Les colonies rouges (lactose+) ont été dénombrées. Le nombre de colonies obtenu représente le nombre *d'Escherichia coli* par g de selles fraîches.

Le dénombrement des germes *C. perfringens* a été réalisé selon la norme ISO 7937 sur la gélose tryptone sulfite néomycine (TSN) (Biomerieux, France). Tous les tests ont été réalisés en duplicata. Les résultats ont été exprimés sous forme d'unité formant colonie par ml d'eau analysée (ufc/ml). Ces deux bactéries sont des indicateurs de contamination fécale, elles sont quantifiées dans les stations d'épuration classiques en routine pour évaluer l'impact des rejets urbains sur la qualité microbiologique des eaux de surface.

Les analyses ont été réalisées au LANADA (Laboratoire National d'Appui au

Développement Agricole), Abidjan Côte d'Ivoire.

2.2. Déroulement des expériences d'adsorption des ions phosphate

2.2.1. Expériences en réacteur batch

Des réacteurs en polypropylène de volume 100 mL et des volumes de solution de phosphates de 50 ml ont été utilisés. L'agitation magnétique a été fixée à une vitesse de rotation de 300 rpm et les expériences ont été réalisées à température ambiante. Des solutions mères de phosphate à 700 et 250 mg L^{-1} ont été préparées à partir de dihydrogénophosphate de sodium dihydrate ($H_2NaO_4P.2H_2O$). Les mesures de pH ont été réalisées à l'aide d'une électrode combinée de type WTW et d'un pH-mètre de marque ALMEMO 2690. Le pH est maintenu entre 6,5 et 7 sauf indication contraire et ajusté manuellement par ajout de base (NaOH 0,5M) ou d'acide (HCl 0,5M). Le pH est contrôlé pendant la première heure par périodes de 5 min et de 30 min au-delà. Toutes les solutions ont été préparées à partir d'eau ultra pure (17,2 mΩ cm^{-1}) puis diluées aux concentrations requises selon les expériences. La phase solide a été ensuite séparée de la phase liquide par décantation. Le surnageant est filtré à travers des filtres de seringue de 0,45 µm, des volumes de 10 mL de chaque échantillon ont été prélevés et analysés par ICP. Toutes les expériences d'adsorption ont été dupliquées.

a) Influence de la dose d'adsorbant

Les expériences ont été réalisées avec des doses d'adsorbant (schiste, grès ou latérite) comprises entre 2 et 140 g L^{-1} et une concentration initiale en phosphate dans une gamme de 5 à 250 mg L^{-1}. Le temps de contact a été fixé à 24 h. Le taux d'abattement (R) (%) et la capacité d'adsorption (q_e) (mg g^{-1}) ont été respectivement déterminés selon les équations suivantes :

$$R(\%) = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i}\right) \times 100 \qquad \text{Equation 2.8}$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \qquad \text{Equation 2.9}$$

Avec : Ci, la concentration initiale en phosphate (mg L^{-1}), C_e, la concentration à l'équilibre (mg L^{-1}), m, la masse de l'adsorbant (g), V, le volume de la solution (L).

b) Influence du pH

L'influence du pH a été étudiée dans la gamme de pH comprise entre 2 et 12 pour une dose de schiste de 80 g L^{-1} et 8 g L^{-1} pour la latérite et le grès. Ces doses ont été fixées de telle sorte à obtenir un rendement < 100 % mais toutes fois suffisamment élevé (70 à 80%) (figure 3.4). Le temps d'agitation correspondant au temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre a été fixé à 24 h en accord avec les travaux de la littérature (**Vohla *et al,* 2011** ; **Ho, 2006)**.

c) Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption a été étudiée pour des concentrations en phosphate de 5 et 25 mg L^{-1} et sur les adsorbants sous forme de poudre ($\Phi \leq 400\mu m$). Pour cette étude, la dose a été fixée à 80 g L^{-1} pour le schiste et 8 g L^{-1} pour le grès et la latérite comme précédemment. Le taux d'abattement (R) est ainsi inférieur à 100 % afin d'éviter la sous-saturation des sites de surface par les ions phosphate. La masse d'adsorbant correspondante a été ajoutée à 1 L de solutions de phosphate aux concentrations 5 ou 25 mg L^{-1}, l'agitation magnétique a été fixée à une vitesse de rotation de 300 rpm et le temps de contact à 24 h en accord avec les travaux de la littérature (**Vohla et *coll*., 2011 ; Ho, 2006)**. Des échantillons sont prélevés à intervalles de temps réguliers compris entre 5 min et 5 jours puis centrifugés, filtrés et les fractions liquides obtenues ont été analysées par ICP. Pour chaque échantillon, les concentrations résiduelles en phosphate en solution ont été mesurées et permettent de déterminer la quantité de phosphate fixé par l'adsorbant à chaque instant *t* (q_t) selon l'équation suivante :

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) \times V}{m} \qquad \text{Equation 2.10}$$

Avec :q_t, la capacité d'adsorption après un temps t d'agitation (mg g^{-1}), C_t, la concentration en phosphate à l'instant t (mg L^{-1}).

d) Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées pour des doses d'adsorbant comprises entre 8 g L^{-1} et 80 g L^{-1} comme précédemment et les concentrations initiales des solutions de phosphate étaient comprises entre 5 et 260 mg L^{-1}. Les isothermes ont été réalisées à température ambiante (~ 25 ° C). Le pH des solutions a également été maintenu entre 6 et 7 et la vitesse d'agitation à 300rpm. Les durées d'agitation ont été fixées à 24 h comme

précédemment. Les surnageants ont ensuite été séparés et les concentrations en ions phosphate déterminées. La capacité d'adsorption aux différents temps d'équilibre (q_e) est calculée comme précédemment (équation 2.9).

2.2.2. Expériences en réacteur colonne

Les colonnes ont été mises en place au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME) de Villers-Lès-Nancy. Ces colonnes ont été conçues en polyéthylène transparent (figure 2.5).

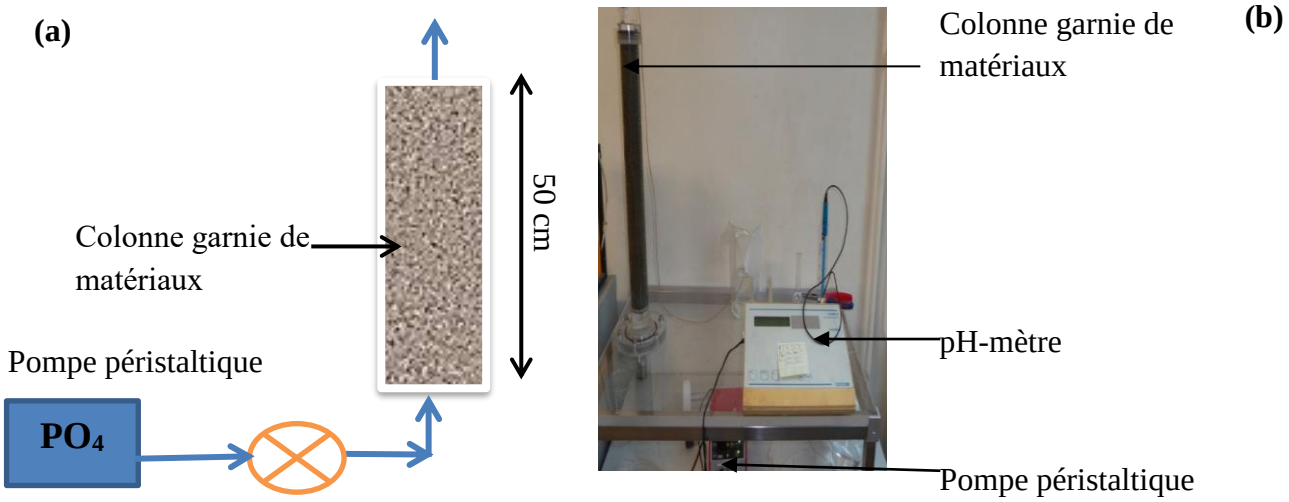


Figure 2. 5 : représentation schématique (a) et photo (b) des expériences en réacteur colonne.

Le volume des colonnes est de 0,53 L (Ø = 3,7 cm et H = 50 cm). Les géomatériaux de granulométrie 1-2 mm ont été utilisés. Les colonnes ont été remplies sur une hauteur de 44 cm et ont été alimentées par une solution en phosphate à 25 mg L^{-1} pendant une période allant de 14 à 70 jours. La solution a été mise en circulation au travers de la colonne par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique (WATSON MARLOW) en bas de colonne (figure 2.5) à des débits de 0,230 ± 0,005 mL min^{-1} ou 2,30 ± 0,05 mL min^{-1} selon les expériences. L'alimentation en flux ascendant a été privilégiée pour minimiser le volume mort dans les colonnes. Dans le cas des expériences réalisées avec le schiste, l'alimentation a été réalisée en continu sur 5 jours (lundi au vendredi) puis un temps de repos de 64 h (vendredi au lundi) a été observé pour étudier l'effet du temps de séjour. Par ailleurs, dans les expériences relatives à la latérite et au grès, l'alimentation a été réalisée en continu sur toute la période d'étude. Des prélèvements quotidiens ponctuels de 10 mL ont été réalisés à l'entrée et à la sortie de la colonne par

intervalle de 2 h. Le pH a été mesuré en sortie de colonne et la concentration en phosphate ainsi que les concentrations en sels métalliques (Mg^{2+}, Al^{3+}, Ca^{2+} et fer total) ont été déterminées par ICP.

Le temps de rétention hydraulique (HRT) a été déterminé à l'aide de l'équation suivante **(Prigent, 2012)** :

$$HRT = \frac{\pi r^2 H \varepsilon}{Q} \qquad \text{Equation 2.11}$$

Avec : r, le rayon de la colonne (cm), H, la hauteur de l'adsorbant dans la colonne (cm), $\mathcal{E}$, la porosité du substrat (%), Q, le débit mesuré (ml min^{-1}).

Le taux de colmatage (%) de la colonne et le rendement épuratoire (%) ont été déterminés selon les formules respectives ci-dessous :

$$Colmatage = \left(\frac{Qinit - Qinst}{Qinit}\right) \times 100 \qquad \text{Equation 2.12}$$

$$R = \left(\frac{C_i - C_t}{C_i}\right) \times 100 \qquad \text{Equation 2.13}$$

Avec :Q_{init}, le débit de sortie initial (mL min^{-1}), Q_{inst}, le débit de sortie instantané (mL min^{-1}), C_i, la concentration initiale en phosphate (mg L^{-1}) et C_t (mg L^{-1}) la concentration à un temps donné.

La capacité d'adsorption de la colonne q_c (g kg^{-1}), qui représente la quantité de phosphate cumulée sur le matériau, est déterminée par l'équation suivante **((Prigent, 2012):**

$$q_c = \frac{Q}{m} \int (C_0 - C) dt \qquad \text{Equation 2.14}$$

Avec : Q, le débit journalier (L j^{-1}), m, la masse du substrat dans la colonne (g), C_0, la concentration en phosphate de l'effluent d'entrée (mg L^{-1}), C, la concentration en phosphate de l'effluent de sortie (mg L^{-1}).

La capacité d'adsorption d'un matériau de filtration donné peut être déterminée avec une courbe de percée dans le but de l'utiliser pour le dimensionnement d'une station d'épuration **(Inglezakis, 2005)**. Cette capacité d'adsorption se détermine par deux méthodes différentes (figure 2.6).

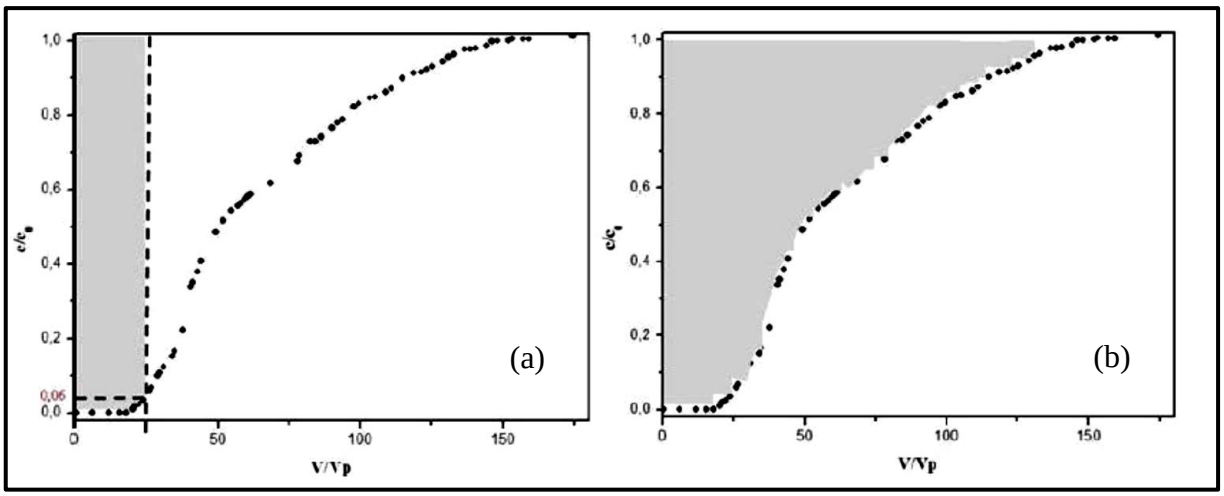


Figure 2. 6 : Schémas d'intégration par le calcul des capacités d'adsorption ; calculée à partir de la norme industrielle et appelée méthode A (a) et calculée sur la totalité de la courbe et appelée méthode B (b) **(Barthelemy, 2012)**.

La première consiste à fixer comme limite maximale la quantité de phosphate pouvant être rejetée dans le milieu, par exemple 2 mg L^{-1} $P\text{-}PO_4^{3-}$ (6 mg L^{-1} de phosphate) (méthode A) et la capacité d'adsorption du matériau est alors déterminée jusqu'à cette valeur. Pour se faire, la partie supérieure de la courbe est intégrée entre V/Vp = 0 et l'abscisse correspondante à l'intersection de la droite à 6 mg L^{-1} avec la courbe de percée (figure 2.6a). La seconde méthode nécessite à intégrer la totalité de la partie supérieure des courbes qui correspond à la quantité totale de phosphate adsorbé par le matériau de filtration (figure 2.6b) (méthode B) on obtient alors la capacité d'adsorption maximale du matériau **(Barthelemy, 2012)**.

2.2.3. Expériences en réacteur micro-pilote

a) Mise en place des filtres

Ces expériences ont été réalisées sur le schiste ardoisier. Le filtre a été conçu à partir de cuves rectangulaires en polyester (figure 2.7) de volume 14,8 L (L = 42 cm, l = 22 cm, H = 16 cm)

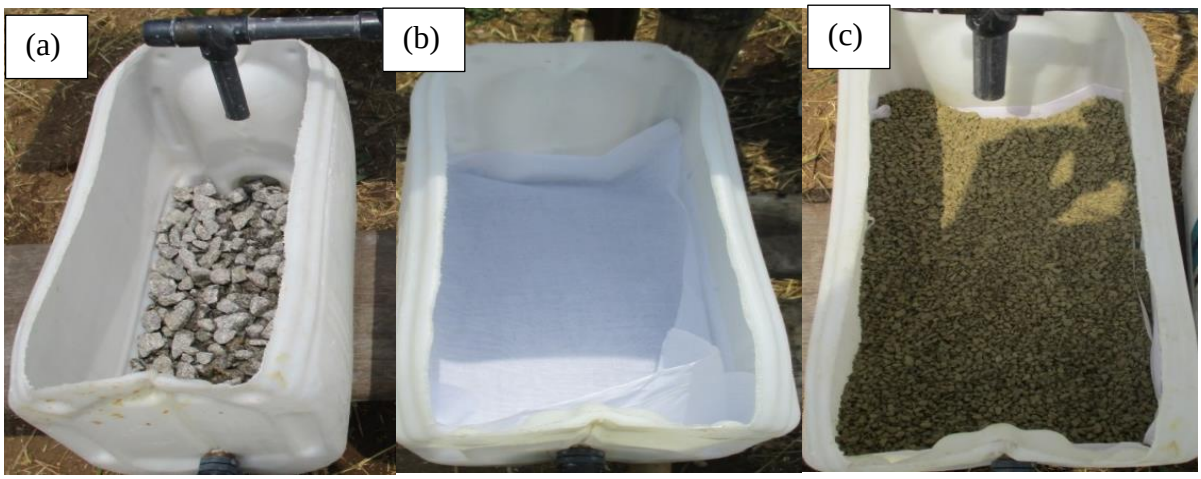


Figure 2. 7 : Photo des étapes de mise en place des filtres ; couche inférieure de gravier (15/25 mm) (a); géotextile de séparation de la couche de gravier et celle du schiste (b); couche de schiste (c).

Le filtre est composé, du bas vers le haut, d'une couche de gravier (15/25 mm) qui sert de massif de drainage (figure 2.7a), d'un géotextile qui empêche le mélange du schiste et du gravier (figure 2.7b) et de schiste ardoisier qui constitue le massif de filtration (figure 2.7c). Deux granulométries de schiste concassé (1-2 mm et 3-4 mm) ont été utilisées. Chaque filtre est doté d'un robinet à écoulement sous charge pour évacuer les eaux traitées. La hauteur du robinet (16 cm) a permis de maintenir les filtres saturés en eau. La figure 2.8 présente la constitution du filtre saturé en eau. On y observe la lame d'eau surnagente, le schiste ardoisier, le gravier (massif de drainage) et le robinet de prélèvement.

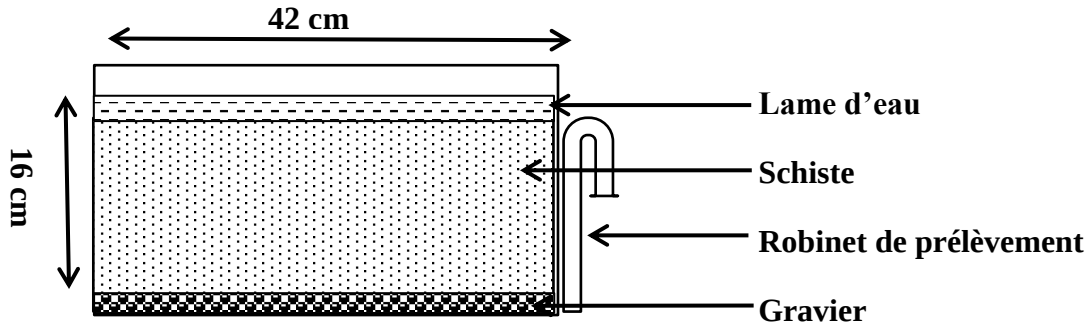


Figure 2. 8 : Représentation schématique du filtre.

b) Mise en place du micro-pilote

Le micro-pilote a été installé dans l'enceinte de l'Université Nangui Abrogoua (UNA) Abidjan, Côte d'Ivoire. C'est un micro pilote de type « filtre à écoulement vertical saturé» (Figure 2.9). Il est composé de quatre filtres, deux plantés de *Panicum maximum* garnis de schiste ardoisier de granulométrie 1-2 mm et deux non plantés garnis respectivement de schiste de granulométrie 1-2 mm et 3-4 mm, et d'un récipient d'alimentation. La figure 2.9 présente une photo (a) et une vue schématique (b) des différents constituants du micro-pilote.

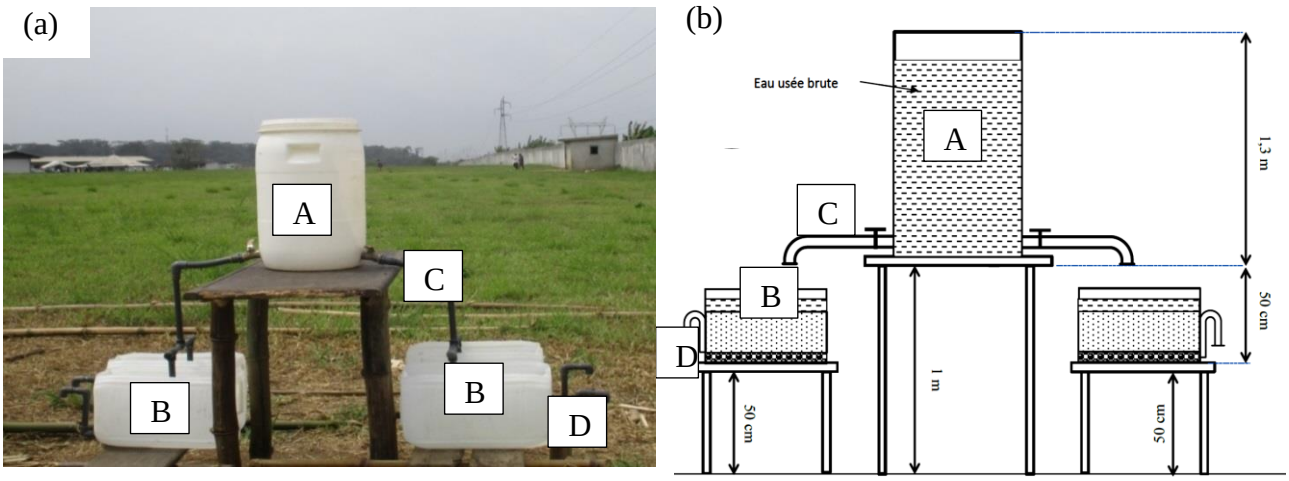


Figure 2. 9 : Photo (a) et vue schématique (b) du micro-pilote installé à l'Université Nangui Abrogoua ; A : récipient de stockage des eaux usées ; B : filtres ; C : tuyauterie d'alimentation des filtres ; D : robinet de prélèvement.

Le débit moyen d'écoulement d'eau dans le réacteur a été calculé à l'aide de l'équation 2.15 :

$$Dm = \frac{V}{\Delta t} \qquad \text{Equation 2.15}$$

Avec :Dm, le débit moyen (mL s^{-1}), V, le volume de filtrat (mL), Δt variation de temps par rapport à l'instant initial (s)

-Pourcentage de colmatage (%C)

Le colmatage est un ensemble de phénomènes qui conduisent à une diminution de la perméabilité de la matrice solide. Il est déterminé à l'aide de l'équation 2.16 :

$$\%C = (\frac{V_1 - V_2}{V_1}) \times 100$$ Equation 2.16

Avec : %C, le pourcentage de colmatage, V_1, le volume cumulé des filtrats avant circulation de l'eau à traiter à l'instant t_1 (mL), V_2, le volume cumulé des filtrats après circulation de l'eau à traiter à l'instant t_2 (mL).

- **Temps de séjour hydraulique (HRT)**

Le temps de séjour hydraulique (HRT) correspond à la durée du contact entre le liquide et le massif filtrant. Il est déterminé à partir de la relation 17 :

$$HRT = \frac{V}{Q} = \frac{\varepsilon \times S \times Q}{Q}$$ Equation 2.17

Avec : HRT, le temps de séjour hydraulique (h), V, le volume occupé par le matériau (m^3), Q, le débit d'infiltration ($m^3\ h^{-1}$), H, la hauteur du massif (m), S, la surface du filtre (m^2), $\mathcal{E}$, la porosité du massif filtrant (%).

- **La capacité d'adsorption du micro pilote q_p (g kg^{-1})**

La capacité d'adsorption du micro pilote q_p (g.kg^{-1}), qui représente la quantité de phosphate cumulée sur le matériau, est donnée par l'équation suivante :

$$q_p = \frac{Q}{m} \int (C_0 - C) dt$$ Equation 2.18

Avec : Q, le débit journalier (L j^{-1}), m, la masse du substrat dans le micro pilote (g), C_0, la concentration en soluté de l'effluent d'entrée (mg L^{-1}), C, la concentration en soluté de l'effluent de sortie (mg L^{-1}).

d) Déroulement des expériences de filtration

L'alimentation du micro-pilote a été réalisée avec une Eau Résiduaire Urbaine (ERU) provenant d'une canalisation du quartier d'Abobo Dokui (Abidjan, Côte d'Ivoire). Cette eau usée passe tout d'abord au travers d'un filtre à sable (figure 2.10a) pour diminuer la quantité de MES avant d'être traitée par le micro-pilote. Elle est ensuite amenée dans le récipient de stockage (figure 2.10b) puis est mise en circulation dans les filtres après l'ouverture des vannes installées sur le récipient de stockage et par l'intermédiaire d'un système de tuyauterie

en PVC. Des robinets sous charge ont permis de récupérer l'eau usée traitée (figure 2.10 c).

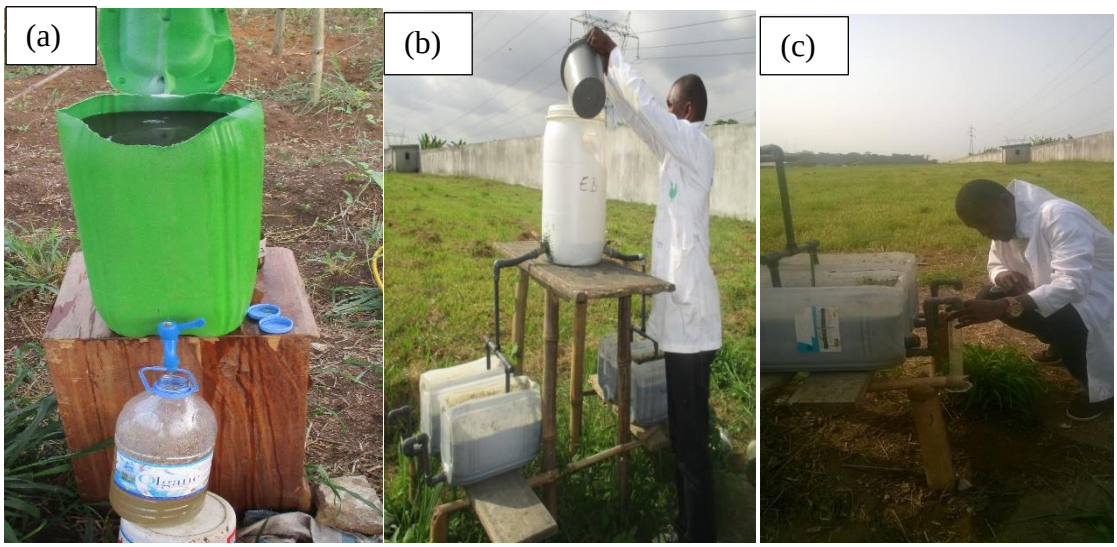


Figure 2. 10 : Photo du filtre à sable alimenté en eau usée brute (a), remplissage du récipient de stockage d'eau usée (b), prélèvement des échantillons d'eau à traiter (c).

La première étape, avant le traitement des ERU proprement dit, a consisté à saturer les filtres du micro-pilote avec de l'eau fournie par la SODECI (Société de Distribution d'Eau de Côte d'Ivoire). Apres saturation, 1,5 L d'eau potable est ajouté dans chacun des 4 filtres saturés. Ensuite, le volume d'eau restitué à la sortie de chaque filtre en fonction du temps a été mesuré. Cet essai a été réalisé avant et après l'essai de traitement d'eau usée. Des informations telles que le mode d'écoulement, le débit d'infiltration et le taux de colmatage ont été déduites de cette expérience préliminaire.

Deux essais de traitement indépendants des ERU ont ensuite été effectués pour appréhender les conditions de fonctionnement et la performance épuratoire du micro-pilote.

Le premier essai de traitement a permis de déterminer l'influence de la granulométrie du schiste ardoisier sur l'efficacité épuratoire du micro-pilote. Deux filtres non plantés garnis de schiste ardoisier avec deux granulométries différentes (1-2 mm et 3-4 mm) ont été mis en place. Chaque essai de traitement a duré environ 100 jours (février à mai). Les filtres ont été alimentés de manière intermittente avec de l'ERU trois fois par semaine entre 16 h et 17 h. Le volume d'ERU appliqué sur chaque filtre pendant les périodes d'alimentation est de 7 L, soit un débit journalier (Q) de 3 L j^{-1} ou une charge hydraulique de 3,25 cm j^{-1} et un temps de séjour hydraulique (HRT) d'environ 52 h. Le fonctionnement et la performance des filtres ont

été vérifiés par le contrôle de l'hydraulique des réacteurs et du rendement épuratoire.

Le second essai de traitement a consisté à étudier l'influence de la densité des plantes **(Ouattara, 2011)** sur le fonctionnement des filtres plantés avec *Panicum maximum* et garnis de schiste ardoisier. Deux filtres de jeunes tiges de *Panicum maximum* l'un à la densité de 20 pieds par m^2 (2 pieds) et le second à la densité de 10 pieds par m^2 (1 pied) ont été plantés, un filtre non planté garni de schiste 1-2 mm a servi par ailleurs de témoin. Les filtres ont été alimentés de manière intermittente avec de l'ERU comme précédemment. La performance des filtres plantés a été évaluée à partir du suivi de la croissance des plantes, de la détermination de la biomasse végétale produite, du contrôle de l'hydraulique des réacteurs et du rendement épuratoire. Le suivi de la croissance des plantes a été réalisé par la mesure hebdomadaire de la hauteur maximum de tige *Panicum Maximum* à l'aide d'un ruban gradué en millimètre. Les plantes ont été fauchées au début du stade de production de graines, correspondant à la fin du cycle de croissance des tiges (deux mois environ). La figure 2.11 donne un aperçu du filtre planté de *Panicum Maximum*.

Au cours de ces essais de traitement, des échantillons d'eau ont été prélevés une fois par semaine dans des flacons en polyéthylène de 0,5 mL à l'entrée (ERU) et à la sortie (eau usée traitée) de chaque filtre, puis conservés dans un réfrigérateur avant analyse en laboratoire. Les analyses *in situ* (pH, température, potentiel redox) ont été réalisées à l'aide d'une électrode pH-Température et une électrode Potentiel Redox combinée de type WTW, et d'un multi-paramètre WTW Multi 197i.

Figure 2. 11 : Photo d'un filtre planté de *panicum maximum*

PARTIE 3 : ADSORPTION DES ANIONS PHOSPHATE EN REACTEUR « BATCH » ET COLONNE PAR LE SCHISTE ARDOISIER

3.1 Caractérisation des propriétés physicochimiques

3.1.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Dans le but de comprendre les propriétés de surface, la morphologie du schiste a été examinée par microscopie électronique à balayage (figure 3.1). Les images obtenues avec un agrandissement à 5 µm (figure 3.1a) révèlent une morphologie caractéristique d'une structure dense qui est en accord avec la surface spécifique relativement peu élevée du schiste égale à 6,3 m^2 g^{-1} déterminée par BET. Par ailleurs, le schiste ardoisier est un matériau très poreux (figure 1b) et est caractérisé par une disposition aléatoire des pores ainsi qu'une forme irrégulière de particules (figure 3.1 c).

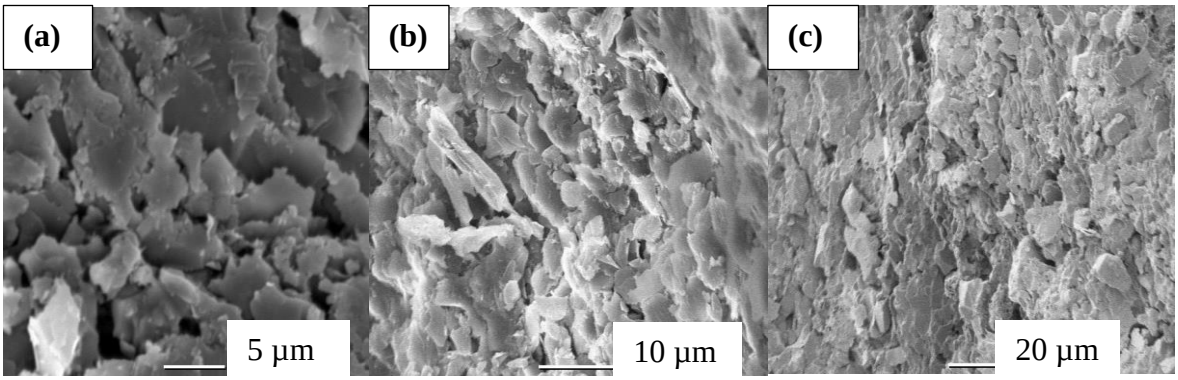


Figure 3. 1 : Images de la surface d'un échantillon de schiste ardoisier obtenues par MEB.

3.1.2. Composition chimique élémentaire

L'échantillon de schiste analysé contient une importante quantité de silicium (56,8 %), d'aluminium (17,5 %) et de fer (10,2 %). On note également la présence minoritaire de magnésium (2,1 %) de manganèse (0,6 %) et de calcium (0,4 %) (tableau 3.1). La présence de fer et d'aluminium en quantité importante (~28 %) est intéressante pour la sorption des anions phosphate par le schiste **(Volha *et coll.*, 2011 ; Johansson *et coll.*, 2006)**.

oxydes	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	PF*
%	56,8	17,5	10,2	0,6	2,1	0,4	0,9	2,4	1	0,1	8,7

Tableau 3. 1 : Composition chimique élémentaire en % de poids sec d'un échantillon de schiste ardoisier *****Perte au Feu.

3.1.3. Diffraction des Rayons X (DRX)

Le diffractogramme des rayons X d'un échantillon de schiste est présenté sur la figure 3.2. Le schiste est constitué de quatre principaux minéraux bien cristallisés. Il s'agit de la silice (SiO_2) et de minéraux silicatés : l'Albite Calcian $(Na,Ca)Al(Si,Al)_3O_8$, la Muscovite $KAl_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ et le Clinochlore, $(Mg_5Al)(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$.

La présence de ces phases minérales est en accord avec la composition chimique élémentaire du schiste ardoisier rapportée dans le tableau 3.1. Toutefois aucune phase cristallisée à base de fer n'est observée sur le diffractogramme malgré une teneur non négligeable rapportée dans la composition élémentaire de celui-ci, ce qui laisse supposer une faible cristallinité de celle(s)-ci. Afin de compléter les informations obtenues par DRX, l'analyse du statut du fer dans l'échantillon de schiste a été réalisée par spectrométrie Mössbauer.

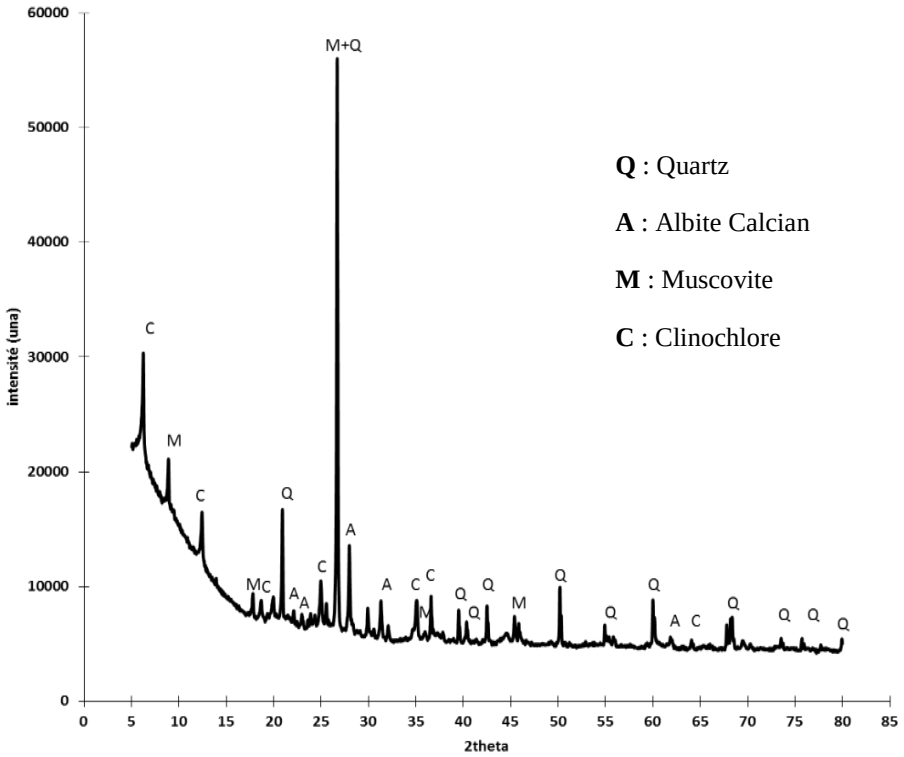


Figure 3. 2 : Diffractogramme X de poudre d'un échantillon de schiste ardoisier.

3.1.4. Spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe

La figure 3.3 présente le spectre Mössbauer du ^{57}Fe du schiste ardoisier enregistré à 12 K. Les valeurs des paramètres hyperfins obtenues sont rapportées dans le tableau 3.2.

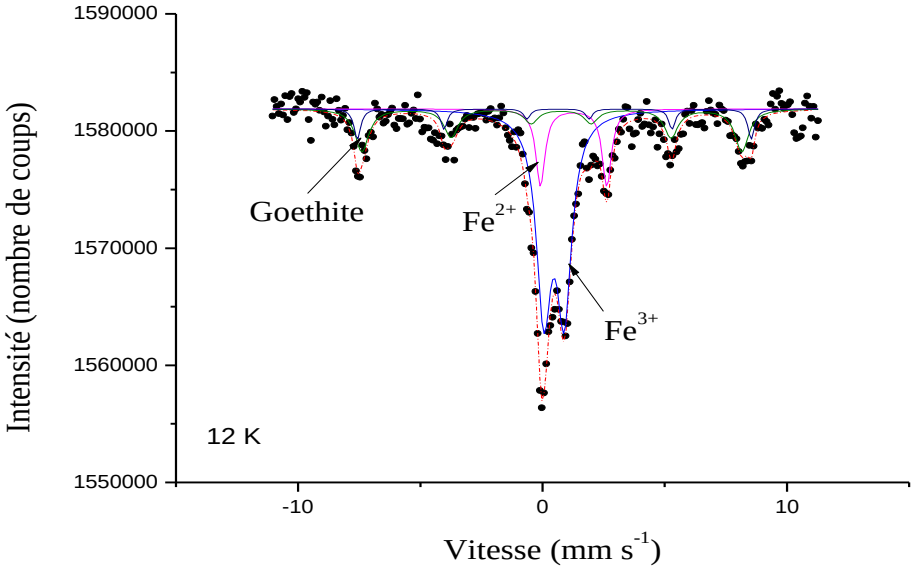


Figure 3. 3 : Spectre Mössbauer du ^{57}Fe d'un échantillon de schiste ardoisier (T = 12 K).

Le spectre est formé de 2 doublets paramagnétiques D1 et D2 et deux sextuplets S1 et S2. Les paramètres hyperfins des sextuplets, en particulier la valeur négative (Δ = -0,2mm s^{-1}) de l'éclatement quadripolaire du sextuplet S1, démontrent qu'approximativement 1/3 des atomes de fer sont inclus dans la goethite α $Fe^{+3}O(OH)$. La goethite n'est probablement pas très bien cristallisée puisque cette phase n'a pas été observée lors de l'analyse par DRX (figure 3.2). L'autre partie des atomes de fer (2/3) est attribuée à la fois à des espèces ferriques (doublet D1) et à des espèces ferreuses (doublet D2) présentes sous forme de cations en substitution structurale dans les différentes roches d'argile identifiées par DRX, à savoir l'albite, la muscovite et le clinochlore. Il apparaît donc que la majorité des atomes de fer (86 %) est présente à l'état ferrique.

Composante	CS ($mm\ s^{-1}$)	Δ ou Ɛ ($mm\ s^{-1}$)	H (kOe)	C.R (%)
D1(Fe III)	0,47	0,836		55
D2 (Fe II)	1,27	2,71		14
S1(Goethite)	0,60	-0,20	480	23
S2 (Goethite)	0,56	-0,08	500	8

Tableau 3.2 : Paramètres Mössbauer du ^{57}Fe du spectre présenté sur la figure 3 : déplacement isométrique (CS) relatif à α-Fe (profil Lorentzien), éclatement quadripolaire (Δ pour D1 et D2 ou déplacement quadripolaire Ɛ pour S1 et S2) (profil Lorentzien**)**, contribution relative (C.R.), champ hyperfin (H).

3.2. Expériences d'adsorption des anions phosphates en réacteur « batch »

3.2.1. Influence de la granulométrie et la dose d'adsorbant

La figure 3.4 présente l'évolution du taux d'abattement des ions phosphate en fonction du rapport solide / liquide pour différentes granulométries de schiste. Comme attendu, on remarque que le taux d'abattement augmente avec la masse de schiste (figure 3.4a). Ceci est en accord avec davantage de sites de sorption disponibles lorsque la concentration en schiste augmente. Ces résultats sont aussi en accord avec ceux obtenus dans la littérature **(Wahab *et coll.*, 2011 ; Jiang *et coll.*, 2014)**. La capacité d'adsorption (figure 3.4b) quant-à-elle diminue avec la concentration en schiste qui augmente. Une des hypothèses possibles pour expliquer ce résultat serait que même si les sites de sorption sont plus nombreux, ceux-ci deviennent progressivement moins disponibles peut-être par effet répulsif électrostatique liés aux anions phosphates déjà adsorbés. Cette variation opposée du taux d'abattement et de la capacité d'adsorption a été observée par **Wahab *et coll.*, (2011)** lors de la sorption des ions phosphate par des fibres échangeuses d'ions et également par **Babatunde *et coll.*, (2009)** dans le cas de l'adsorption des ions phosphate par des résidus d'aluminium.

Par ailleurs, le taux d'abattement et la capacité d'adsorption varient relativement peu avec la granulométrie du schiste (figure 3.4), même si on note un léger effet favorable dans le cas du schiste sous forme de poudre (Φ < 400 µm). Cette faible influence de la granulométrie pourrait s'expliquer par la friabilité des grains de schiste constatée au cours des expériences d'adsorption en batch (effet de friction des grains lors de l'agitation magnétique).

L'adsorption des ions phosphate à 25 mg L^{-1} avec la poudre de schiste (figure 3.4c), montre que la capacité d'adsorption des ions phosphate diminue jusqu'à une dose de schiste d'environ 40 g L^{-1} puis, au-dessus de cette limite, une valeur constante de ~ 0,2 mg g^{-1} est obtenue. Un tel résultat indique une capacité d'adsorption des ions phosphate sous-estimée à une dose élevée d'adsorbant (> 40 g L^{-1}). La capacité d'adsorption des ions phosphate pour la dose d'absorbant de 40 g L^{-1} peut donc être étendue à une gamme plus large de doses de schiste situées entre 40 et 150 mg L^{-1}.

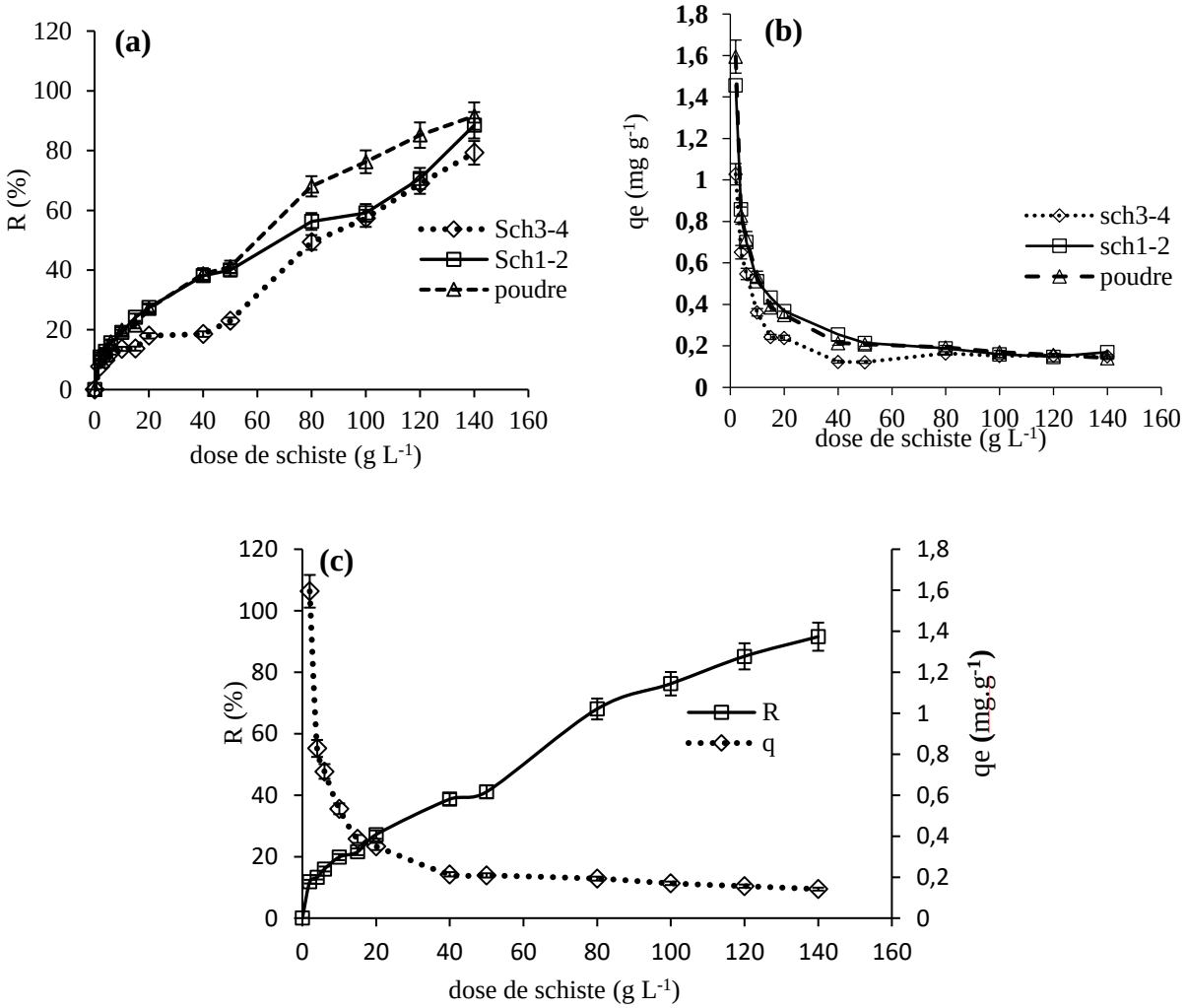


Figure 3. 4 : Influence de la dose de schiste à différentes granulométries sur le taux d'abattement (a), la capacité d'adsorption (b) et évolution simultanée du taux d'abattement et de la capacité d'adsorption pour le schiste sous forme de poudre (c) ([PO_4^{3-}] initiale : 25,0 ± 2,0 mg L^{-1} , pH = 6,5 -7,0, T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm).

3.2.2. Influence de la dose d'adsorbant et de la concentration initiale en phosphate

L'effet de la dose d'adsorbant sur le pourcentage d'élimination et la capacité d'adsorption des ions phosphate a été étudié pour une dose de schiste comprise entre 5 et 140 g L^{-1} et à diverses concentrations initiales en ions phosphate (5, 25, 75 et 100 mg L^{-1}). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.5. Une allure similaire des courbes quelle que soit la concentration initiale en phosphate est observée (figure 3.5a): le taux d'abattement augmente avec la dose de schiste. Par ailleurs, pour une dose de schiste donnée, le taux d'abattement augmente logiquement avec la concentration initiale en ions PO_4^{3-} qui diminue. Ce résultat suggère que l'adsorption des ions phosphate par le schiste ardoisier dépend de la disponibilité des sites d'adsorption (**Babatunde *et coll.*, 2009 ; Karaca *et coll.*, 2006)**. En ce qui concerne la capacité d'adsorption, elle augmente avec la concentration initiale en phosphate (figure 3.5b).

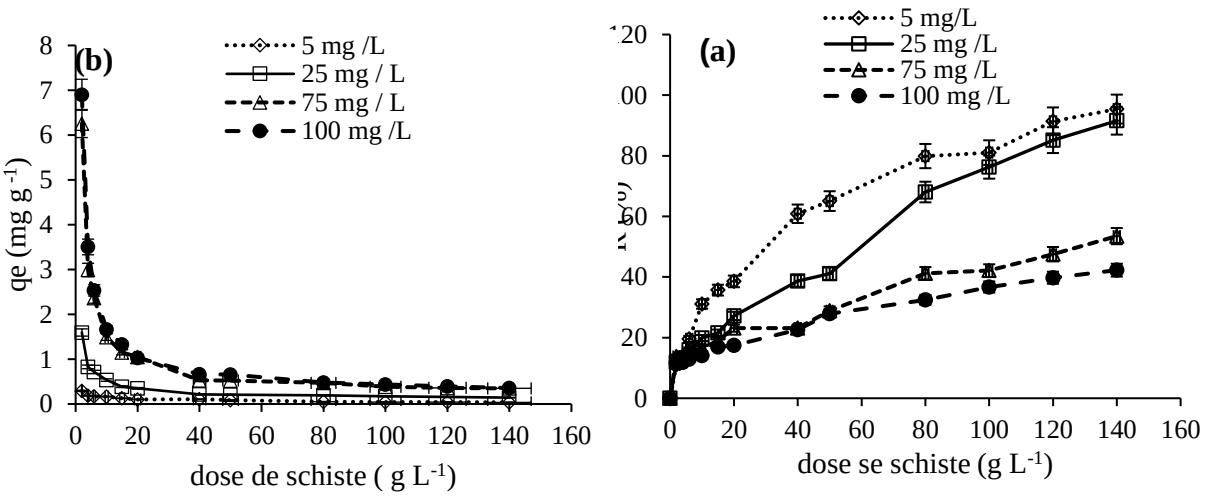


Figure 3. 5 : Influence de la concentration initiale en phosphate sur le taux d'abattement des ions phosphate (a) et la capacité d'adsorption (b) en fonction de la concentration du schiste sous forme de poudre (pH = 6,5-7, T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm).

Une capacité d'adsorption de 0,36 et 0,06 mg g^{-1} est obtenue pour une concentration en anions phosphate de 100 et 5 mg L^{-1} respectivement, à dose constante de schiste de 140 g L^{-1}. Ce comportement serait dû à une plus grande disponibilité en ions phosphate dans la solution, ce qui favoriserait le processus d'adsorption **(Thayyath et Priya, 2011)**. Ce résultat met aussi en évidence le fait que la dose de matériau à utiliser et la concentration en adsorbant sont des

paramètres à fournir pour comparer les capacités d'adsorption de différents matériaux. En effet la figure 3.5a démontre que la valeur de q_e peut varier d'un facteur supérieur à 100 entre l'expérience réalisée pour une dose de schiste de 2 g L^{-1} et une concentration $[PO_4]$ = 100 mg L^{-1} (q_e = 7 mg g^{-1}) et celle réalisée pour une dose de 140 g L^{-1} et $[PO_4]$ = 5 mg L^{-1} (q_e = 0,06 mg g-1).

3.2.3. Influence de la concentration initiale en ions phosphate et du temps de contact

L'effet de la concentration initiale en phosphate et du temps contact sur l'élimination des anions phosphates est présenté sur la figure 3.6.

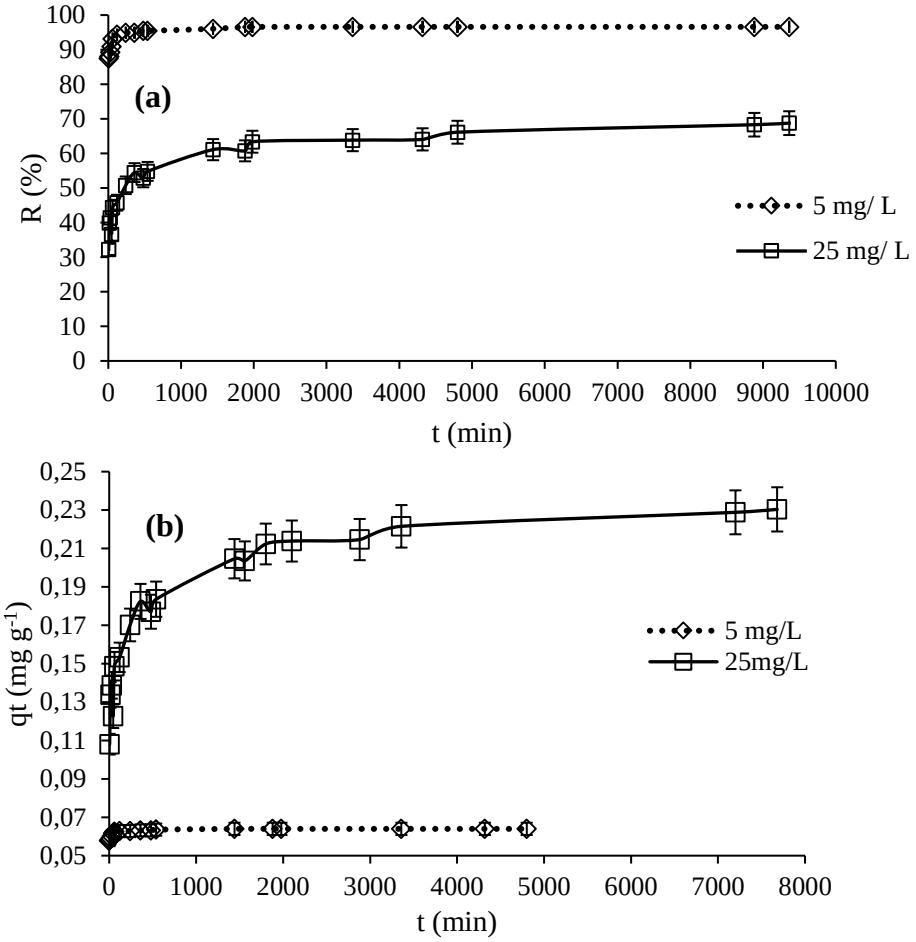


Figure 3. 6 : Influence de la concentration initiale en phosphate (5,0 ± 0,3mg L^{-1}; 25,0 ± 2,0 mg L^{-1}) sur le taux d'abattement (a) et la capacité d'adsorption (b) des anions phosphate en fonction du temps (pH = 6,5-7, dose de schiste : 80 g L^{-1}, T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm).

On observe clairement une augmentation du pourcentage d'élimination des ions phosphate (figure 3.6a) avec le temps jusqu'à ce qu'un plateau soit atteint. En outre, le pourcentage d'élimination du phosphate au temps t diminue fortement avec l'augmentation de la concentration initiale en ions phosphate. La capacité d'adsorption des ions phosphate, de manière non surprenante présente la même allure (figure 3.6b) que celle observée pour le taux d'abattement (figure 3.6a). L'adsorption présente deux étapes : dans les premières minutes de l'expérience, la sorption est rapide et, par la suite, la vitesse d'adsorption diminue jusqu'à atteindre un pseudo-plateau. Le temps d'équilibre dépend clairement de la concentration initiale en ions phosphate : il est atteint en environ 60 min et 3500 min pour une concentration initiale de 5 et 25 mg L^{-1} respectivement. L'adsorption rapide des ions phosphate au début de l'expérience pour la concentration initiale de 5 mg L^{-1} peut être expliquée par la concentration relativement faible combinée à un nombre élevé de sites de sorption disponibles. Au contraire, pour la concentration initiale de 25 mg L^{-1}, la vitesse d'adsorption diminue assez rapidement avec le temps. Plusieurs hypothèses sont possibles pour expliquer ce résultat (i) la concentration initiale relativement élevée en solution combinée à des forces répulsives entre les ions phosphate en solution et les ions déjà adsorbés à la surface du solide (ii) la diminution progressive du nombre de sites de sorption disponibles avec le temps et (iii) la saturation progressive des sites de sorption externe du schiste et du processus d'adsorption des ions phosphate dans les pores internes qui diminue la vitesse de sorption. Des résultats similaires ont été rapportés dans des études antérieures pour l'adsorption des ions phosphate sur un hydroxyde double lamellaire de calcium et de fer (**Wu *et coll.*, 2012)** et un hydroxyde de fer (III) et chrome (III) (**Namasivayam et Prathap, 2005).** Il est intéressant de signaler que les pourcentages d'élimination des ions phosphate sont inférieurs à 100 % ce qui permet de déterminer la capacité d'adsorption maximale de phosphate pour ces deux concentrations en phosphate. Des valeurs de 0,06 et 0,23 mg g^{-1} pour les concentrations initiales de 5 et 25 mg L^{-1} respectivement sont ainsi obtenues en accord avec les résultats présentés à la figure 3.5.

3.2.4. Concentration des ions en solution en fonction du pH

Le pH est un paramètre important qui influence fortement les mécanismes d'adsorption des ions phosphate aux interfaces solide-solution. Afin de mieux comprendre le mécanisme d'élimination des ions phosphate par le schiste, les concentrations en ions Ca, Mg, Al et Fe libérées en solution aqueuse ont été déterminées dans des expériences témoins ([PO_4]

= 0 mg L^{-1}) et après réaction du schiste ardoisier avec une solution de phosphate à 25 mg L^{-1} et à différents pH (figure 3.7).

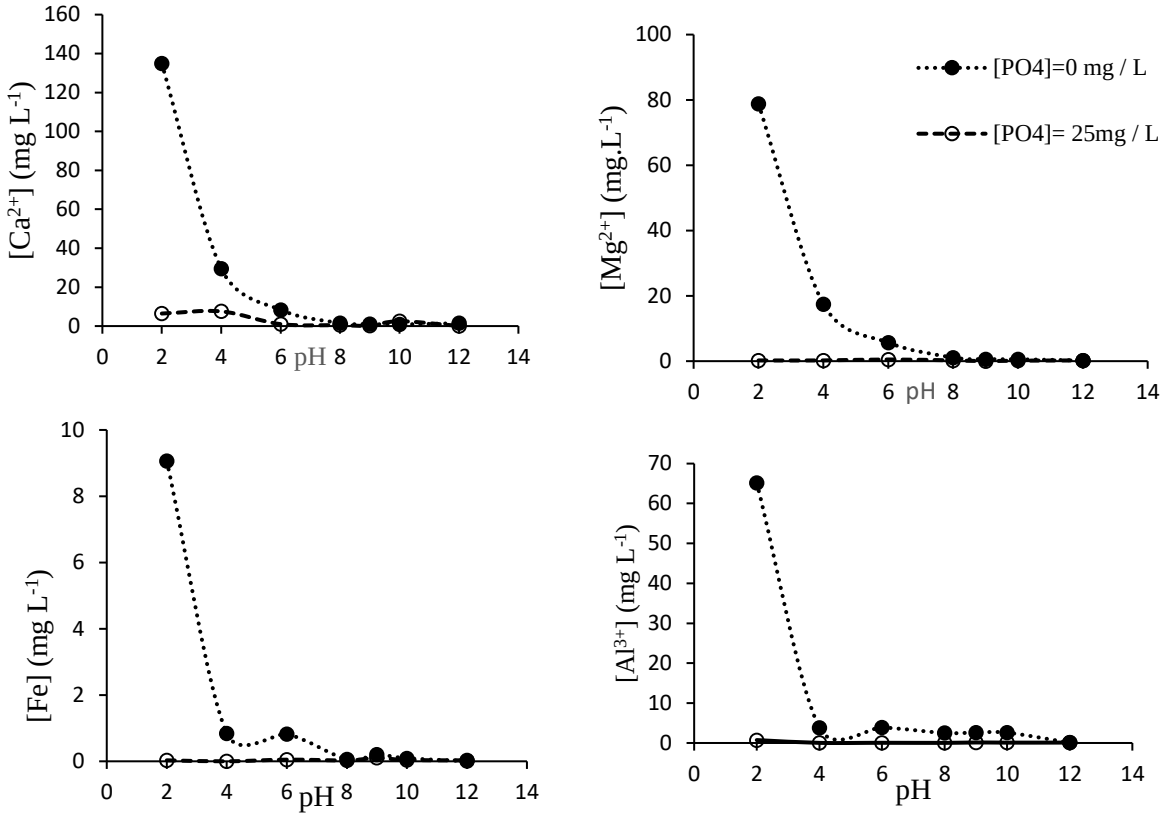


Figure 3. 7 : Concentration en ions Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe total, et Al^{3+} en fonction du pH pour une concentration initiale en ions phosphate de à 25 mg L^{-1} et dans l'eau ultra pure (PO_4 = 0 mg L^{-1}) ; (dose de schiste : 80 g L^{-1}, T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm).

La figure 3.7 révèle que les concentrations en ions diffèrent fortement dans les blancs et les expériences réalisées à 25 mg L^{-1} en ions phosphate. Des concentrations élevées en Ca, Mg, Al et Fe sont déterminées aux faibles valeurs de pH dans les expériences témoins, ce qui reflète des processus de dissolution importants. Les concentrations de ces espèces diminuent fortement avec l'augmentation du pH en accord avec la diminution de leur solubilité. Un comportement différent est clairement observé en présence d'ions phosphate. Les concentrations en espèces du Ca, Mg, Al et Fe mesurées sont très inférieures à celles obtenues lors des expériences témoins même aux pH les plus acides. Deux hypothèses peuvent expliquer ces résultats (i) un mécanisme d'élimination des ions phosphate en solution par les espèces du Ca, Mg, Al et Fe dissoutes (ii) une adsorption des ions phosphate sur les sites de

surface du schiste qui limiterait les processus de dissolution.

3.2.5. Effet du pH sur l'adsorption de phosphate

L'effet du pH sur la capacité d'adsorption et les concentrations en ions calcium et aluminium, espèces prépondérantes mesurées en solution, est présenté sur la figure 3.8.

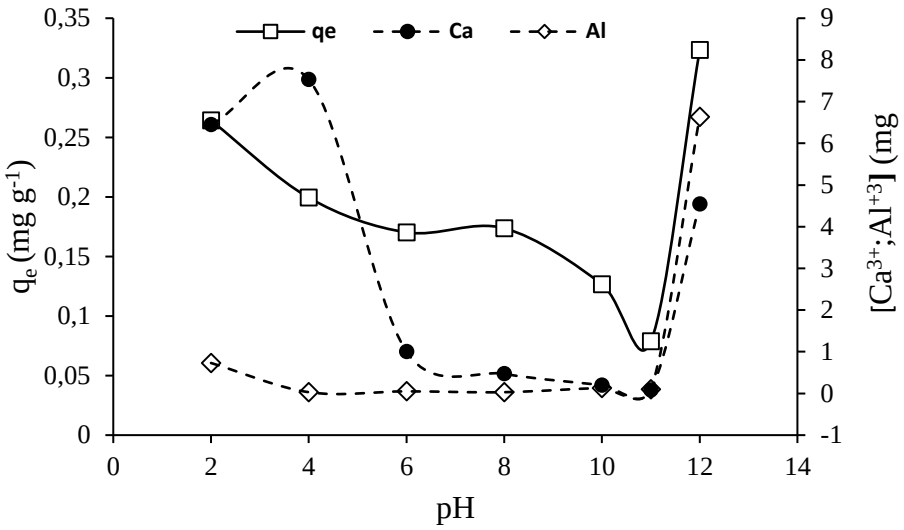


Figure 3. 8 : Effet du pH sur l'adsorption des anions phosphate pour une solution de phosphate à 25 mg L^{-1} (dose de schiste : 80 g L^{-1} , vitesse d'agitation : 300 rpm , T~25°C).

On observe une diminution de la capacité d'adsorption des anions phosphate pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 11 suivie d'une forte augmentation de la concentration en ions Ca à la valeur de pH égale à 12. La capacité d'adsorption maximale des ions phosphate à pH = 2 est de ~ 0,26 mg g^{-1}. En outre, la concentration en ions calcium diminue fortement de pH 4 à 6, varie peu dans la gamme de pH comprise entre 6 et 11 puis au-delà, augmente enfin fortement. De faibles concentrations en aluminium sont observées jusqu'à une valeur de pH = 11 au-delà de de laquelle la concentration augmente elle aussi fortement. Les faibles concentrations en Ca et Al dans la gamme de pH 6 à 11 sont probablement dues à la solubilité limitée de ces espèces. Au-delà de pH 11, la dissolution sous forme moléculaire des espèces Ca et Al, explique probablement l'augmentation des concentrations observées. On peut donc suggérer avec précaution que la capacité d'adsorption des ions phosphate en fonction du pH semble suivre une variation similaire à celle de la concentration en ions calcium et aluminium. Cette variation de la capacité d'adsorption des ions phosphate par le

schiste en fonction du pH doit être interprétée avec précaution compte tenu à la fois de la complexité de la composition du matériau et des mécanismes impliqués. En effet, des mécanismes de dissolution /reprécipitation ou encore d'adsorption peuvent être impliqués dans l'élimination des ions phosphate en fonction du pH. L'augmentation de l'adsorption des ions phosphate à des valeurs de pH élevées est fortement corrélée à l'augmentation des concentrations en calcium et en aluminium (figure 3.8), ce qui reflète un mécanisme d'élimination des phosphates en solution en milieu basique. La figure 3.7 met clairement en évidence que des processus de dissolution ont lieu en milieu acide et sont susceptibles d'être impliqués dans l'élimination des phosphates. Il est bien établi que la charge de surface des minéraux à l'interface solide/solution peut également jouer un rôle important dans l'adsorption des ions. La plupart des minéraux impliqués dans la composition du schiste ont un pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) inférieur à 3. Ceci est en particulier vrai pour le quartz, l'albite et la muscovite (**Kosmulski, 2009 ; Kosmulski, 2011)**. Seule la goethite présente un point de charge nulle dans la gamme de pH de 7,5 à 9,6 **(Kosmulski, 2011)**. De ce fait, la diminution de l'adsorption des ions phosphate observée dans la gamme de pH 4 à 10 peut également être partiellement attribuable à (i) des répulsions électrostatiques importantes entre les sites de surface chargés négativement des différents minéraux constituant le schiste et les anions phosphate, (ii) une diminution de la charge positive de sites sur la surface de goethite en dessous du pH_{pzc}. Des résultats similaires ont notamment été rapporté pour la sorption des ions phosphate sur de la goethite synthétique **(Chitrakar *et coll.*, 2006)**. Si les processus d'adsorption des anions phosphate par du schiste peuvent être impliqués dans le mécanisme d'élimination des phosphates, il semble toutefois que les processus de dissolution/précipitation jouent un rôle clé dans l'élimination de ceux-ci (figures 3.7 et 3.8).

3.2.6. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption d'un soluté est dépendante de nombreux paramètres tels que l'hétérogénéité des sites de surface réactifs et des conditions physico-chimiques auxquelles l'adsorption des ions a lieu. De nombreux modèles sont disponibles dans la littérature. Quatre d'entre eux, appartenant aux plus connus, ont été utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption des ions phosphate sur le schiste, à savoir les modèles d'Elovitch (Annexe 1), les modèles de diffusion intra-particulaire (Annexe 2), les modèles de pseudo-premier ordre (Annexe 3) et pseudo-second ordre de Lagergren. Parmi ces modèles, seul le modèle pseudo-second-ordre

permet de décrire de manière satisfaisante la cinétique de sorption des ions phosphate sur le schiste avec des coefficients de corrélation (R^2) supérieurs à 0,999. Une représentation linéaire de la cinétique de sorption des ions phosphate selon le modèle de pseudo second ordre pour deux concentrations initiales en ions phosphate (25 et 5 mg L^{-1}) est représentée sur la figure 3.9 et les paramètres cinétiques correspondants sont rapportés dans le tableau 3.3.

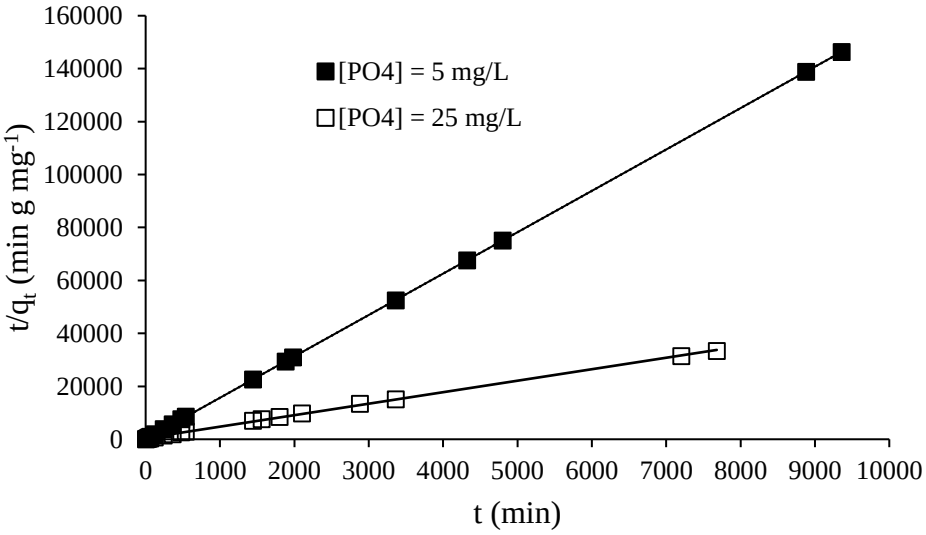


Figure 3. 9 : Courbes linéarisées selon le modèle de pseudo second ordre pour décrire l'adsorption des ions phosphate par le schiste à deux concentrations initiales (5,0 ± 0,3 mg L^{-1} ; 25,0 ± 2,0 mg L^{-1}) (pH=6,5-7, dose de schiste : 80 g L^{-1} et T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm).

.

Modèle cinétique	Paramètres	Valeurs	
Pseudo-second ordre		C_0= 25 mg L^{-1}	C_0= 5 mg L^{-1}
	R^2	0,999	1
	$q_{e\ exp}$ (mg g^{-1})	0,21 ±0,04	0,061 ± 0,002
	$q_{e\ cal}$ (mg g^{-1})	0,293 ± 0,038	0,064 ±0,002
	k_2	0,0300 ± 0,0001	5,100 ± 0,002

Tableau 3. 3 : Paramètres cinétiques relatifs au modèle de pseudo second ordre déterminés à partir de la figure 3.9.

Des valeurs élevées des coefficients de corrélation (R^2) sont obtenues pour ces deux

concentrations initiales. Par ailleurs, les valeurs de capacité à l'équilibre q_e calculées (q_{ecal}) de 0,29 et 0,06 mg g^{-1}sont en bon accord avec les valeurs de q_e expérimentales (q_{exp}) de 0,2 et 0,06 mg g^{-1} déterminées pour les concentrations initiales à 25 et 5 mg L^{-1} respectivement (tableau 3.3). En outre, les valeurs des constantes de la vitesse (k_2) sont très différentes, une valeur beaucoup plus faible étant obtenue à concentration élevée. Ce résultat suggère que la constante de vitesse est dépendante de la concentration des ions phosphate en solution. Le modèle pseudo-second ordre a été notamment utilisé précédemment dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption des ions phosphate par des hydroxydes de Fe (III) et Cr (III) **(Namasivayam et Prathap 2005)** des hydroxydes doubles lamellaires Mg-Al-CO_3 calcinés (**Cai *et coll.*, 2012)** et des complexes hydroxy-aluminium et hydroxyl-montmorillonite **(Zhu *et coll.*, 2009). Mezenner et Bensmaili (2009)** ont également obtenu des résultats similaires dans une étude relative à l'adsorption des ions phosphate par un mélange d'hydroxyde de fer et de broyat de coquille d'œuf. En accord avec les hypothèses sur lesquelles reposent le modèle de pseudo second ordre, l'adsorption des anions phosphate par ces différents matériaux suggérerait que l'adsorption des ions phosphates aurait lieu selon un mécanisme de chimisorption.

3.2.7. Isothermes d'adsorption des ions phosphate sur le schiste ardoisier

La figure 3.10 présente l'isotherme d'adsorption des ions phosphate sur le schiste ardoisier. La capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) augmente avec la concentration en phosphates à l'équilibre (C_e) (figure 3.10a). Selon la classification de **Limousin *et coll.*, (2007)**, ce type d'isotherme suggérerait que l'adsorption a lieu par occupation progressive des sites disponibles jusqu'à leur saturation, c'est à dire établissement de la monocouche. Cette observation est notamment en accord avec les travaux précédents réalisés sur la bauxite et un mélange de sable et dolomite **(Drizo *et coll.*, 1999 ; Prochaska et Zouboulis, 2006)**. Selon ces auteurs, lorsqu'un anion phosphate s'adsorbe spécifiquement sur une surface, la charge électrique de la surface augmente et la réaction avec une molécule d'anion phosphate supplémentaire devient moins aisée. La valeur de la capacité d'adsorption maximale (q_{max}) déterminée à partir de la figure 3.10a est de ~ 0,48 mg g^{-1}. Les modèles de Langmuir et Freundlich sont couramment utilisés dans la littérature pour décrire les isothermes d'adsorption des ions phosphate **(Mezenner et Bensmaili 2009**. **Cucarella et Renman 2009 ; Cyrus et Reddy, 2010)**. La courbe ajustée à l'aide de ces deux modèles (Figure 3.10b)

montre clairement que seul le modèle de Langmuir permet de décrire de manière satisfaisante l'adsorption des ions phosphate par le schiste. L'ajustement avec succès de la courbe en utilisant le modèle de Langmuir est bien en accord avec la formation d'une monocouche d'ions phosphate adsorbés à la surface du schiste. La linéarisation du modèle de Langmuir, c'est-à-dire la représentation de la variation de C_e / q_e par rapport à la concentration d'équilibre (C_e) est présenté sur la figure 3.10c et les valeurs des constantes relatives au modèle, c'est-à-dire K_L et q_m sont présentées dans le tableau 3.4. Dans ce tableau, sont rapportés également les paramètres ajustés obtenus à partir du modèle Freundlich. La valeur de capacité maximale q_{max} obtenue de ~ 0,51 mg g^{-1} est très proche de la valeur expérimentale de ~ 0,48 mg g^{-1}. Cette capacité d'adsorption maximale est du même ordre de grandeur que celle déterminée pour l'hydroxyapatite qui est de 0,41 mg g^{-1} pour une concentration en ions phosphate de 150 mg L^{-1} de P-PO_4^{3-}**(Bellier *et coll.*, 2006)**. Soulignons que l'hydroxyapatite a déjà été utilisée pour la déphosphatation des eaux usées à l'échelle pilote **(Molle *et coll.*, 2005b)**. Cette valeur de q_{max} pour le schiste est obtenue en faisant varier la concentration de PO_4^{3-} jusqu'à 250 mg L^{-1}. Des résultats similaires ont été précédemment rapportés dans des travaux relatifs à l'adsorption des ions phosphate sur un mélange hydroxyde de fer et de déchets de coquilles d'œufs (**Mezenner et Bensmaili, 2009)**, des fibres de carbone activé dopés au lanthane **(Liu *et coll.*, 2011)** ou encore un hydroxyde mixte de Fe (III) et Cr (III) **(Namasivayam et Prathap 2005).** Or la valeur de q_e obtenue pour une concentration initiale de 25 mg L^{-1} en ions phosphate est de ~ 0,23 mg g^{-1} (figure 3.6b). Il apparaît donc clairement que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation de la sorption (q_e) d'un facteur 2. Toutefois, de telles conditions expérimentales de concentration en PO_4^{3-} (~ 250 mg L^{-1}) ne reflètent pas les conditions rencontrées dans les eaux usées ; c'est-à-dire des concentrations en ions comprises entre 12 et 16 mg L^{-1} pour le phosphore total (P_t) et entre 8 et 12 mg L^{-1} pour le P-PO_4^{3-}**(Deronzier et Choubert, 2004)**.

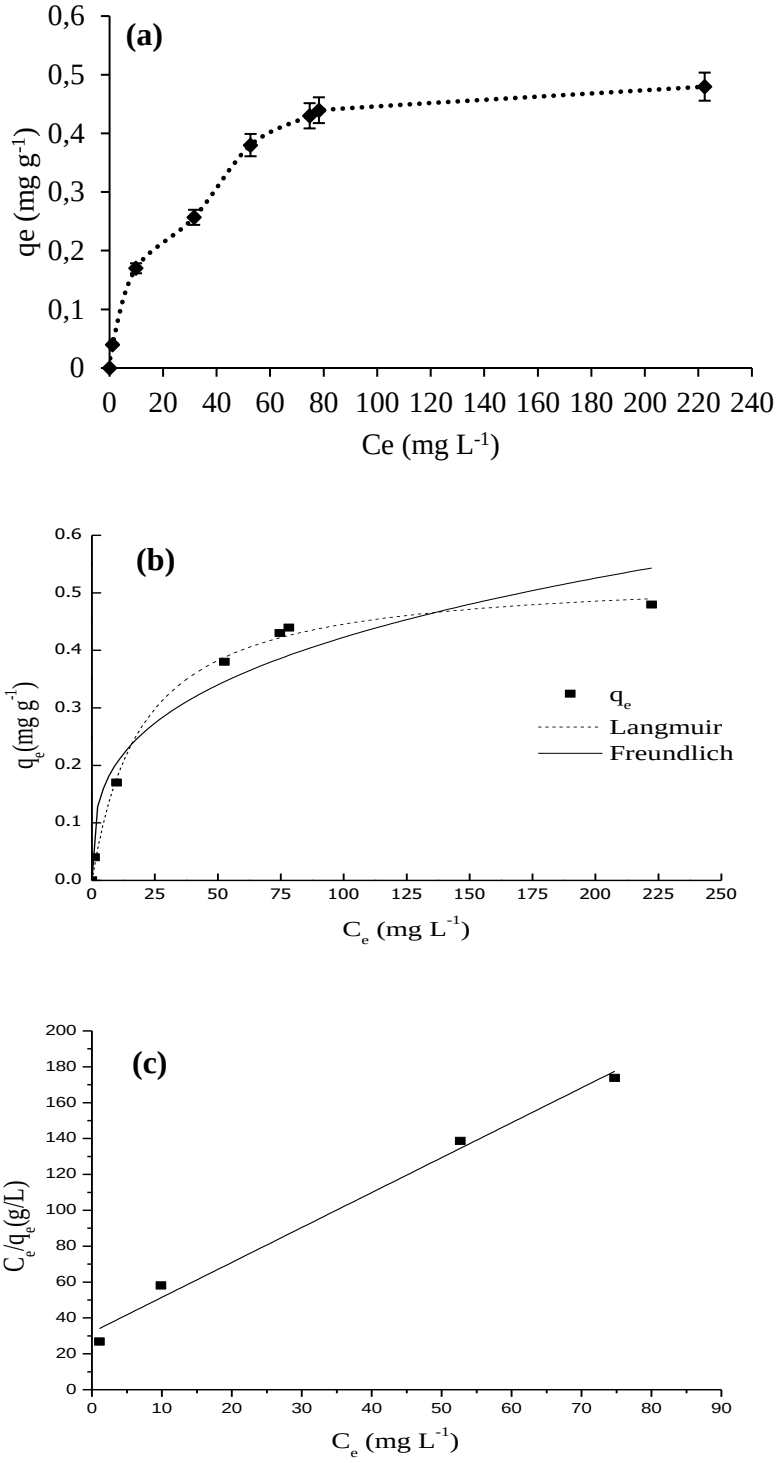


Figure 3. 10 : Isotherme d'adsorption des ions phosphate sur le schiste ardoisier (a), courbe ajustée à l'aide des modèles de Langmuir et de Freundlich (b), Courbe linéarisée à l'aide du modèle de Langmuir (c) (pH = 6,5-7, dose de schiste : 80 g L^{-1} et T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm).

Modèles d'isothermes	Paramètres	Valeurs
Langmuir	R^2	0,996
	q_{max} exp (mg g^{-1})	0,48 ± 0,16
	q_{max}cal (mg g^{-1})	0,51± 0,12
	K_L (L g^{-1})	0,100 ± 0,002
Freundlich	R^2	0,992
	n_f	1,78 ± 0,05
	K_f (mg g^{-1})	0,04 ± 0,01

Tableau 3. 4 : Paramètres relatifs aux modèles d'isothermes de Langmuir et Freundlich.

3.3. Expériences d'adsorption des ions phosphates en réacteur colonne

L'expérimentation en réacteur colonne est une alternative intéressante aux tests en réacteur « batch ». Ces tests sont en effet plus proches des conditions rencontrées dans les marais naturels, ils sont généralement réalisés en réacteur fermé, saturé en eau et à température constante **(Drizo *et coll.*, 2006 ; Chazarenc *et coll.*, 2008)**.

Depuis une dizaine d'années, les travaux réalisés en réacteur colonne sont de plus en plus nombreux **(Gustafsson *et coll.*, 2008 ; Àdàm *et coll.*, 2007 ; Kim *et coll.*, 2006)**. Dans l'étude présente, l'influence des conditions opératoires (pH, hydraulique, colmatage, HRT) sont étudiées en fonction du temps. La courbe de percée nous a permis la détermination de la capacité d'adsorption du schiste en condition hydrodynamique. Rappelons que dans cette étude l'alimentation a été réalisée en continu sur 5 jours puis un temps de repos de 64 h a été observé pour étudier l'effet du temps de séjour.

3.3.1. Evolution du pH en sortie de la colonne en fonction du temps

La figure 3.11 présente l'évolution du pH en sortie de colonne au cours du temps, une valeur constante égale à ~ 4,8 ayant été préalablement mesurée en entrée de colonne (pH de la solution de $H_2NaO_4P.2H_2O$). Le pH en sortie de colonne diminue jusqu'à une valeur de 5,6 dans un premier temps, puis augmente jusqu'à une valeur de ~ 6,6. La valeur de pH est donc comprise entre 5,6 et 6,6 durant toute la durée de l'expérience. Il est important de souligner que la valeur de pH mesurée à la sortie de la colonne en fonction du temps respecte les normes de rejets (5,5 ≤ pH ≤ 8,5) des eaux usées en Côte d'Ivoire et en France **(Ministère de**

l'Environnement, des Eaux et Forêts, 2008 ; Prigent, 2012).

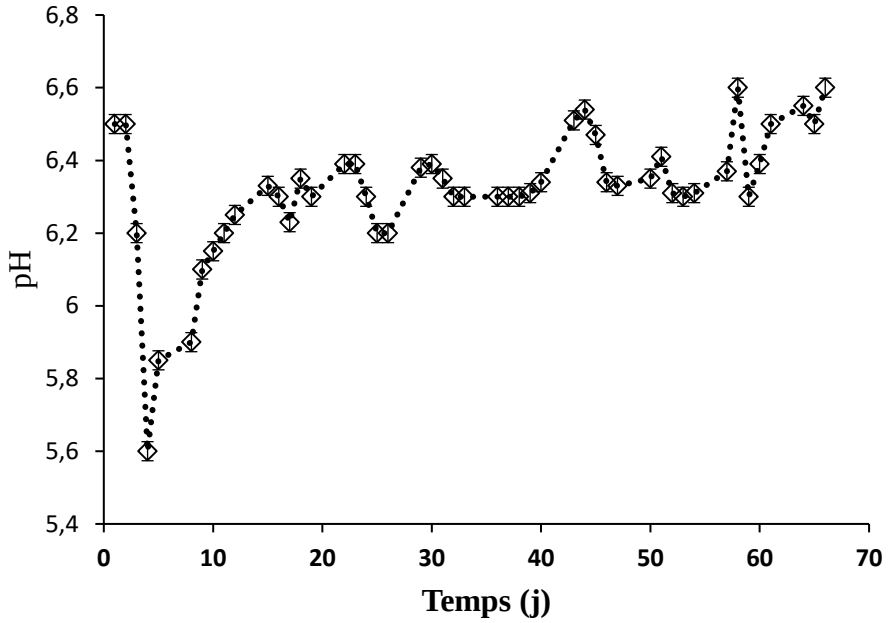


Figure 3. 11 : Evolution du pH en sortie de colonne (C1) au cours du temps ; Débit initial = 0,235 mL min^{-1}.

3.3.2. Courbes de percée

La figure 3.12 montre l'évolution de la concentration en ions phosphate déterminée à la sortie de la colonne C1 (débit ~ 0,23 mL min^{-1}) en fonction de V / Vp où V représente le volume de solution introduit dans la colonne et Vp le volume poreux (236 ml). La courbe de percée présente une première région correspondant à des valeurs de V/Vp < 17 où la concentration en ions phosphate est très faible et se situe en dessous de la limite de détection. A partir de V/Vp > 17, on observe une augmentation globale de la concentration en ions phosphate sous forme de série d'oscillations. La concentration en ions phosphate augmente rapidement et une première diminution de ~12,5 mg L^{-1} à ~ 7 mg L^{-1} est observée à une valeur V / Vp de ~ 24 (figure 3.12). Cette diminution correspond au moment où la circulation de la solution de phosphate dans la colonne est arrêtée ce qui induit une augmentation du temps de contact (t_c) qui atteint 64 heures. En effet, le temps de contact en état statique est beaucoup plus élevé que le temps de contact en condition hydrodynamique (t_c ~ 17 heures). Chaque diminution de la concentration en ions phosphate se produit exactement après chaque arrêt de la circulation de la solution de phosphate dans la colonne (temps de contact ~ 64h). Après

chaque remise en circulation de la solution de phosphate, la concentration en ions phosphate continue à diminuer pendant un temps correspondant à ~1 Vp puis augmente à nouveau jusqu'au prochain arrêt de la circulation de la solution. La séquence de l'arrêt de la circulation de la solution de phosphate dans la colonne (104h - 64h) est répétée 6 fois après la percée correspondant aux 6 oscillations observées sur la figure 3.12.

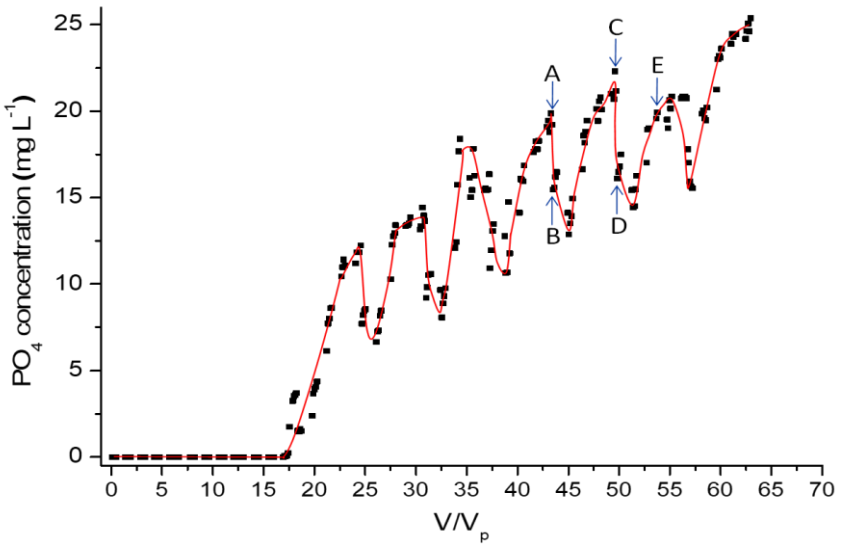


Figure 3. 12 : Courbe de percée des anions phosphate pour un débit initial de 0,20 ± 0,04 mL min^{-1} (colonne C1).

Très probablement, l'augmentation du temps de contact en état statique permet la diffusion des anions phosphates plus profondément dans la porosité des grains de schiste en atteignant des sites d'adsorption qui ne sont pas facilement disponibles dans des conditions hydrodynamiques. L'augmentation du débit conduit rapidement à une augmentation de la concentration en ions phosphate jusqu'au prochain arrêt de la pompe péristaltique. Le phénomène d'oscillations est périodiquement répété avec une amplitude relativement constante révélant que la quantité d'ions phosphate adsorbés pendant l'état statique de 64 heures est presque constante. Enfin, après 66 jours d'expérience (V/Vp ~ 63), la concentration en ions phosphate atteint une valeur très proche de la concentration initiale en phosphate de la solution introduite en continu dans la colonne (25 mg L^{-1}) montrant que le matériau est presque saturé en ions phosphate. La capacité d'adsorption des ions phosphate q_c déterminée à la percée (V/Vp ~17) est de ~ 0,17 mg PO_4 g^{-1}. Cette valeur est très proche de la capacité

d'adsorption q_e ~ 0,23 mg g^{-1} déterminée dans les expériences en réacteur batch pour une dose d'adsorbant supérieure à 40 g L^{-1} (plateau observé à la figure 3.4c). La valeur de la capacité d'adsorption à la percée et la percée elle-même dépendent fortement du débit. En effet la capacité d'adsorption à la percée pour la colonne C2 (débit ~ 2,35 mL mn^{-1}) (Annexe 4) c'est-à-dire un débit 10 fois plus élevé que celui de la colonne C1 (figure 12), correspond à une valeur q_c de ~0,06 mg PO_4 g^{-1} et la percée se produit à une valeur V/Vp de ~13. Toutefois, en calculant la capacité d'adsorption de la colonne jusqu'à V/Vp ~ 64, une capacité d'adsorption totale q_t de ~ 0,4 mg g^{-1} PO_4 est obtenue pour les deux colonnes, montrant ainsi que la variation de débit n'influence pas sur la capacité totale de piégeage des phosphates de la colonne. Ce résultat est notamment en accord avec ceux de **Barthelemy, (2012)** réalisés sur une colonne remplie de pouzzolane revêtue de ferrihydrite et de rouille verte ferrique. Par ailleurs, la valeur de la capacité totale q_t est située dans la même gamme de valeurs déterminées dans les expériences en réacteur batch (figure 3.4) (~ 0,2 mg g^{-1} < q_e < ~ 1,6 mg g^{-1}).

3.3.3. Suivie des concentrations en anions phosphate et cations métalliques en fonction du temps

Une analyse plus détaillée des espèces solubles (Ca, Mg, P, Fe et Al) présentes en sortie de la colonne a été réalisée pendant une double période d'oscillations située entre les points A et E de la courbe de percée (figure 3.12). La figure 3.13 présente les concentrations en espèces solubles (Ca, Mg, P, Fe et Al) en fonction du temps. La différence entre l'abscisse des points A et B (ou C et D) correspond à la durée de 64 heures de l'arrêt de la circulation de la solution de phosphate dans la colonne. On observe lors de la remise en circulation de la solution (points B et D) que la concentration en ions phosphate continue à diminuer pendant ~ 20 heures (figure 3.13), une durée correspondante très étroitement à l'évacuation d'un volume poreux. En fait, la dernière goutte du volume évacué correspond à la solution de phosphate ayant le temps de contact le plus long avec le matériau de filtration, c'est-à-dire ~ 64 heures. Cette diminution de la concentration en ions phosphate est étroitement liée à une très forte augmentation des concentrations en ions Ca et Mg, dont les maxima sont situés aux temps t_1, t_2 et t_3 correspondant exactement aux minima de concentrations en ions phosphate. En accord avec les expériences en réacteur « batch » (figures 3.7), une bonne corrélation entre les concentrations en ions phosphate et Ca et Mg est observée**.**

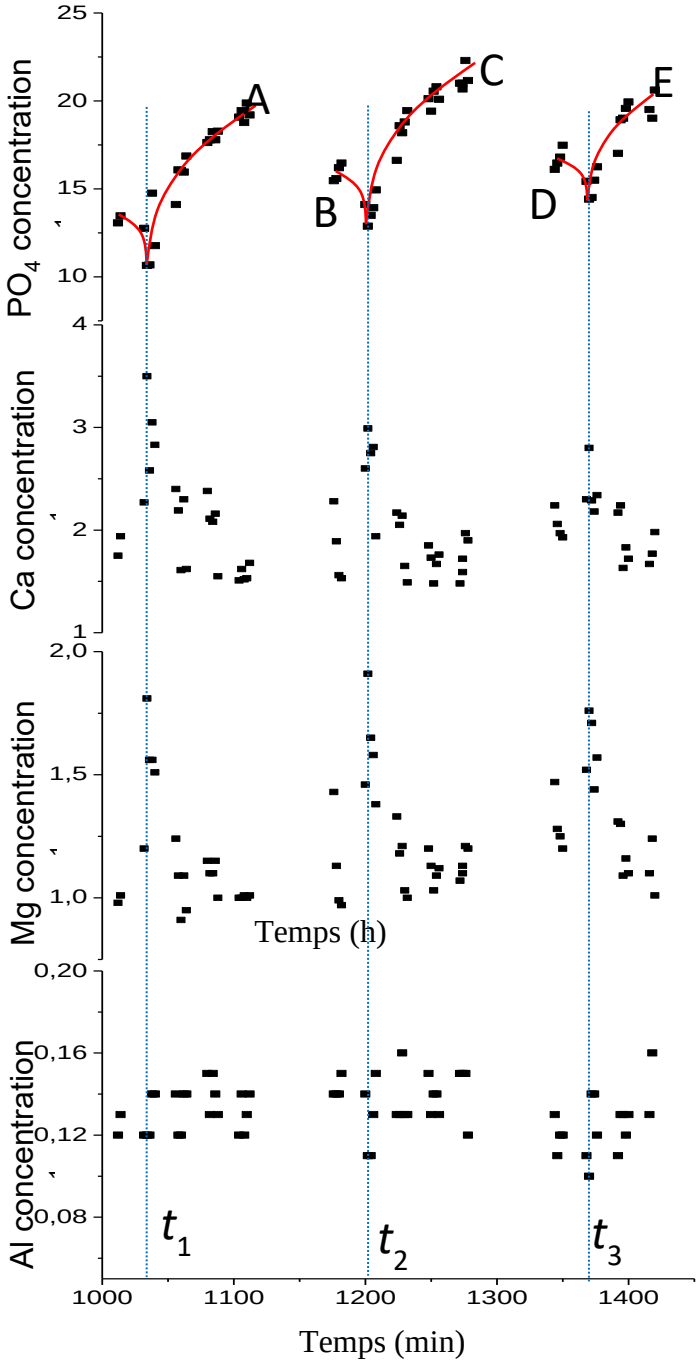


Figure 3. 13 : Evolution des concentrations en ions Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+} et PO_4^{3-} en fonction du temps pour un débit initial de 0, 20 ± 0,04 mL min^{-1}.

L'hypothèse probable pour expliquer cette corrélation est que lors de l'arrêt de la circulation de la solution de phosphate dans la colonne, une accumulation relativement élevée

en ions Ca et Mg se produit en mode statique, et ces ions participeraient à l'élimination des ions phosphate observée au cours de la même période. L'excès d'espèces solubles en Ca et Mg qui n'ont pas réagi pas avec les ions phosphate serait remis en circulation dans la colonne lors du redémarrage de la circulation de la solution de phosphate. Après l'évacuation de ~1 Vp, les concentrations de Ca et Mg diminuent à nouveau et finissent par se stabiliser en condition de flux continu.

Conclusion

La première partie de cette étude a été consacrée à la caractérisation des propriétés physicochimiques du schiste ardoisier de Côte d'Ivoire. Les analyses MEB et BET permettent de confirmer que le matériau à une structure dense et poreuse avec une surface spécifique relativement peu élevée (6,3 m^2 g^{-1}). L'analyse chimique révèle la présence en grande quantité de silicium (56,8 %), d'aluminium (17,5 %) et de fer (10,2 %). L'analyse par DRX révèle la présence de quatre phases bien cristallisées : la silice et trois minéraux argileux silicatés : l'Albite Calcian la Muscovite et le Clinochlore. Une autre phase qui n'est probablement pas très bien cristallisée (la goethite) a été observée par spectrométrie Mössbauer. L'analyse de l'état du fer contenu dans le schiste montre que 86 % des espèces du fer sont présentes à l'état ferrique Fe(III). La caractérisation physicochimique permet à priori d'envisager la sorption favorable des anions phosphate par le schiste.

L'influence de différents paramètres physicochimiques sur l'élimination des anions phosphates a tout d'abord été examinée en réacteur « batch ». On constate en particulier que le taux d'abattement augmente avec la concentration en schiste et diminue avec la concentration initiale en PO_4^{3-} qui augmente. Une tendance inverse a été observée pour la capacité d'adsorption, celle-ci diminuant avec l'augmentation de la concentration en schiste. La cinétique d'adsorption des anions phosphates par le schiste est bien décrite selon le modèle de pseudo-second ordre. De plus, le modèle de Langmuir est adapté à l'étude des isothermes d'adsorption des ions phosphate sur le schiste, la capacité d'adsorption maximale déterminée selon ce modèle étant de 0,51 mg g^{-1}. Une corrélation entre l'élimination des anions phosphate en solution et le relargage des ions calcium, magnésium et aluminium a été mis en évidence.

En ce qui concerne l'étude réalisée en réacteur colonne, un faible taux de colmatage (5

% au maximum) est obtenu sur la durée des expériences. Le pH de la solution en sortie de colonne respecte les normes de rejets ($5,5 \leq pH \leq 8,5$). Une corrélation entre la concentration en cations métalliques Ca^{2+}, Fe total, Mg^{2+}, Al^{3+} et celle des anions PO_4^{3-} est également observée. Il a été mis en évidence l'influence du temps de contact entre les ions phosphate et le schiste sur l'élimination de ceux-ci. La capacité d'adsorption maximale determinée sur la période d'essai est de ~ 0,40 mg g^{-1} et est dans le même ordre de grandeur que celle déterminée en réacteur batch (~ 0,51 mg g^{-1}). L'arrêt de l'expérience à 64 h (condition statique) a favorisé l'accumulation d'espèces Ca et Mg solubles dans la colonne et par conséquent l'élimination des ions phosphate. On constate donc que plus le temps de séjour est élevé, plus l'adsorption des ions phosphate dans la colonne est favorisée. Etant donné que le schiste est facilement disponible dans de nombreux pays et particulièrement en Côte d'Ivoire, cette étude renforce l'hypothèse selon laquelle ce minéral serait prometteur pour des traitements extensifs de déphosphatation de l'eau en marais artificiel.

PARTIE 4 : EXPERIENCE EN REACTEUR MICRO-PILOTE DE TERRAIN SUR LE SCHISTE ARDOISIER

Suite à l'étude de l'adsorption des anions phosphate en réacteur « batch » et en réacteur colonne, une étude supplémentaire approfondie a été réalisée en réacteur micro-pilote de terrain. Dans un premier temps, un micro-pilote constitué de deux filtres contenant uniquement du schiste ardoisier de granulométrie 1-2 mm (SCH1-2) et 3-4 mm (SCH3-4) a été mis en œuvre. Une Eau Résiduaire Urbaine (ERU) a été mise en circulation dans les deux filtres et la variation des principaux paramètres de pollution de ces eaux a été suivie en fonction du temps. Puis dans un second temps, le schiste de granulométrie la plus intéressante pour l'élimination des polluants, en particulier des anions phosphate, a été utilisé dans un micro-pilote planté de *panicum maximum*. Comme précédemment, une ERU a été mise en circulation dans les deux filtres et la variation des principaux paramètres de pollution de cette eau a été suivie en fonction du temps. L'influence de la densité de culture sur l'élimination des polluants de cette eau a également été établie.

4.1. Performance épuratoire du micro-pilote

4.1.1. Propriétés physiques et structurales liées à la granulométrie

Les propriétés physiques et structurales en relation avec la granulométrie du schiste sont décrites dans le tableau 4.1.

Propriété physique et structurale								
Schiste (mm)	d_{10} (mm)	d_{60} (mm)	Granulométrie Moyenne (mm)	CU	Porosité (%)	Densité	ρ_{app*} (g cm^{-3})	K* (m s^{-1})
1-2	1,8	0.951	1,14	0,5	50	2,4	1,14	3.2 10 $^{-2}$
3-4	4,8	3,50	3,70	0,7	52	2,3	1,16	23,8.10^{-2}

Tableau 4. 1 : Propriétés physiques et structurales du schiste de granulométrie 1-2 mm et 3-4 mm. d_{10} et d_{60} : diamètre laissant passer 10 % et 60 % des particules respectivement ; CU : Coefficient d'Uniformité ; K* : conductivité hydraulique ; ρ_{app*}: masse volumique apparente.

On constate que la porosité, la densité et le coefficient d'uniformité CU sont dans le même ordre de grandeur pour les deux granulométries. Cependant le schiste SCH3-4 est sensiblement plus perméable que le schiste SCH1-2 avec un coefficient de perméabilité K= 23,8.10^{-2} m s^{-1}. Les diamètres d_{10}, d_{60} et la granulométrie moyenne diffèrent également pour les deux granulométries. Ces données sont en effet plus élevées pour le schiste SCH3-4. Ce

résultat laisse supposer un pouvoir épuratoire vis-à-vis des MES supérieur pour le schiste SCH1-2 (**Christos et Vassilios, 2007)**, avec dans cette hypothèse un taux de colmatage plus élevé.

4.1.2. Caractéristiques physico-chimiques et bactériologiques de l'ERU d'alimentation du micro-pilote

Le tableau 4.2 présente les valeurs moyennes des paramètres de l'ERU utilisées pour l'alimentation du micro-pilote et les valeurs usuelles des eaux domestiques en France. Le pH moyen est très légèrement alcalin (pH ~ 7,9). Les paramètres de pollution tels que les concentrations en NH_4^+, P-PO_4^{3-}, MES, DCO, *E. coli* et *C. perfringens* sont dans l'ensemble plus élevés que ceux généralement rencontrés dans les ERU en France (**Deronzier *et coll.*, 2002** ; **Deronzier et Choubert, 2004 ; Mercoiret, 2010)**.

ERU **(cette étude)**			Valeur usuelle **(Mercoiret, 2010**)
Paramètre	NE*	Moy	Moy
pH	40	7,90 ± 0,15	-
Température (° C)	40	33,6 ± 2,2	-
P Redox (mV)	40	141,5 ± 12,0	-
MES (mg L^{-1})	14	804 ± 103	288,1
DCO (mg O_2 L^{-1})	14	637 ±149	645,7
DBO_5 (mg O_2 L^{-1})	14	154,7 ± 41,2	265
NTK (mg L^{-1})	14	290 ± 43	67,3
NH_4^+ (mg L^{-1})	14	211,4 ± 13,0	54
NO_2^- (mg L^{-1})	14	0,03 ± 0,04	-
NO_3^- (mg L^{-1})	14	0,92 ± 1,28	-
Pt (mg L^{-1})	14	11,01 ± 0,5	9,4
P-PO_4^{3-} (mg L^{-1})	14	10,38 ± 0,41	12
C.perfringens (UFC/40 mL)	14	3.10^{4}	-
E.coli (UFC/100 mL)	14	$136,4.10^4$	10^7-10^9

Tableau 4. 2 : Données physico-chimiques mesurées dans de l'Eau Résiduaire Urbaine (ERU). P. Redox : Potentiel redox ; MES : Matière En Suspension ; DCO : Demande Chimique en Oxygène ; DBO_5 : Demande Biochimique en Oxygène sur 5 jours ; Pt : Phosphore total ; NTK : azote total Kjeldahl ; P-PO_4^{3-} : Ions orthophosphate ; *C. Perfringens : Clostridium perfringens ; E.coli : Escherichia coli.* NE* (nombre d'échantillon).

La faible concentration en nitrites (NO_2^-) et nitrate (NO_3^-) (tableau 4.2) rencontrée dans l'eau résiduaire urbaine pourrait s'expliquer par le fait que les eaux usées urbaines ne renfermant que de très faibles teneurs N oxydé. Cependant l'ion nitrite joue le rôle de

composé intermédiaire et est instable en présence d'oxygène. La concentration en ion nitrite est généralement très inférieure à celle des deux autres formes qui lui sont liées, les ions nitrates (NO_3^-) et ammonium (NH_4^+) **(Thomas, 1985)**.

4.1.3. Test hydrodynamique

Le tableau 4.3 montre les paramètres déterminés lors du test hydrodynamique réalisé sur les filtres de granulométrie 1-2 mm (SCH1-2) et 3-4 mm (SCH3-4) avant et après traitement d'ERU (*cf* partie 2 § 2.2.3. b**)**. Les débits d'infiltration sont proches pour les deux granulométries avant traitement d'ERU. Après 87 jours de traitement, les débits moyens d'écoulement diminuent pour les deux filtres. Cette diminution du débit d'infiltration s'explique probablement par l'obstruction des pores du massif filtrant ainsi que par la réduction de la perméabilité des filtres en raison de la rétention de particules solides. Le taux de colmatage est légèrement plus élevé pour le filtre SCH1-2 que pour le filtre SCH3-4 ce qui est cohérent avec la différence de coefficient de perméabilité de ces deux massifs filtrants. En effet, le coefficient de perméabilité est environ 10 fois moins élevé pour le filtre SCH1-2 (tableau 4.1).

Filtres	Avant traitement d'ERU		Après traitement d'ERU		
	Débit d'infiltration (mL s^{-1})	Volume d'eau restitué (mL)	Débit d'infiltration (mL s^{-1})	Volume d'eau restitué (mL)	Taux de Colmatage (%)
SCH1-2	2,9	1000	1,9	650	35
SCH3-4	3,1	1010	2,2	733	27,4

Tableau 4. 3 : Paramètres issus du test hydrodynamique appliqué aux filtres de granulométrie 1-2 mm (SCH1-2) et 3-4 mm (SCH3-4) avant et après application d'ERU.

4.1.4. Analyses in situ (pH, température, potentiel redox)

Les profils du pH, de la température et du potentiel redox de l'ERU déterminés pour les deux filtrats sont présentés sur la figure 4.1. Les valeurs minimales, maximales et moyennes des concentrations sont synthétisées dans le tableau 4.4. Le pH de l'ERU est très légèrement alcalin avec une moyenne de 7,9 ± 0,2 (tableau 4.4). Les valeurs de pH des filtrats sont très proches et plus faibles que celles mesurées pour l'ERU (figure 4.1a). La présence de schiste semble donc diminuer le pH des filtrats.

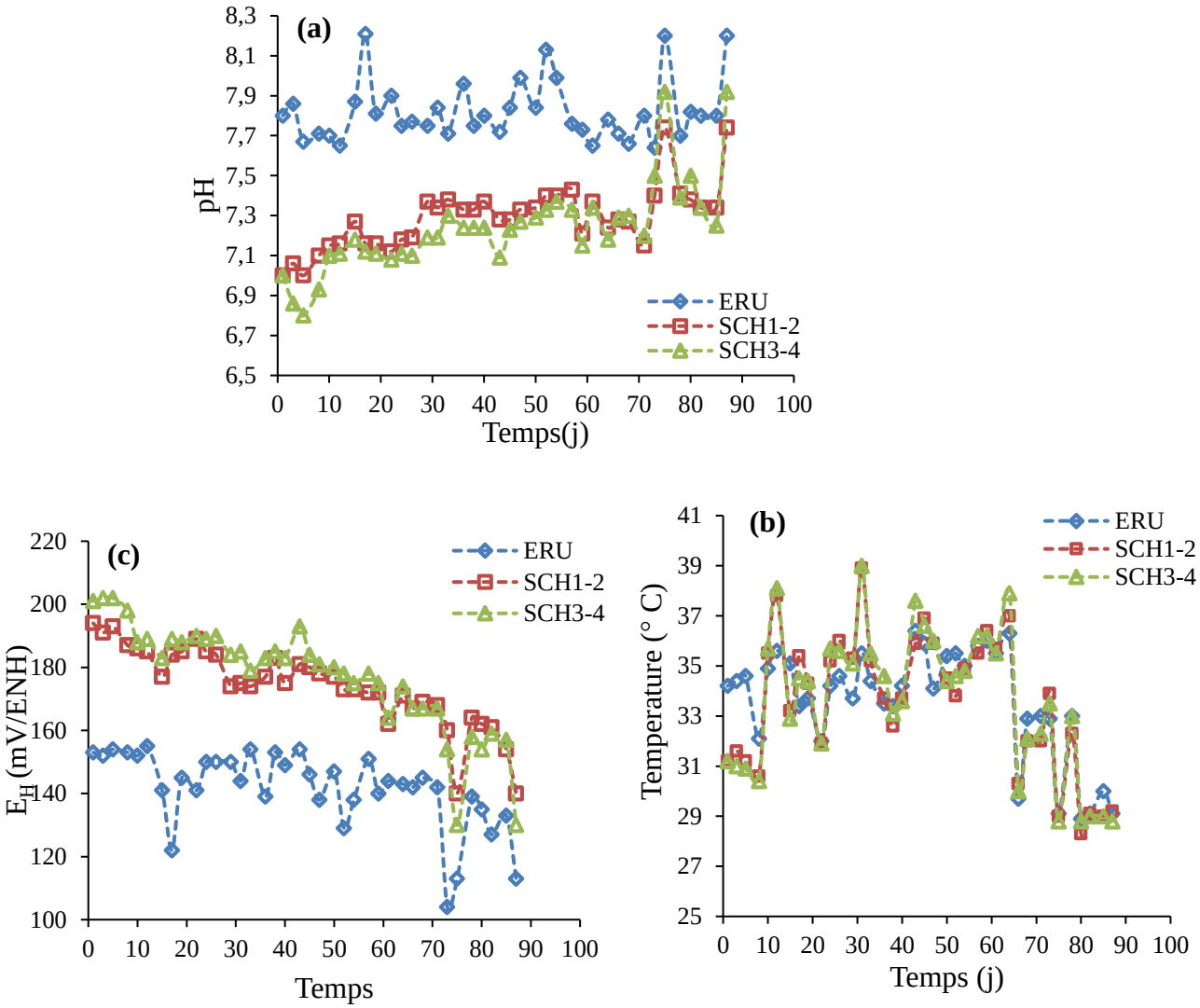


Figure 4. 1 : Evolution en fonction du temps du pH (a), de la température (b) et du potentiel redox (c) de l'ERU et des filtrats de schiste de granulométrie 1-2 mm (SCH 1-2) et 3-4 mm (SCH 3-4) en fonction du temps.

Les températures de l'ERU et des filtrats sont très proches sur la gamme de temps étudiée avec une valeur moyenne voisine de 33 °C (figure 4.1b et tableau 4.4). Cette valeur moyenne élevée de la température est due à la situation géographique de la Côte d'Ivoire, qui se trouve dans une zone tropicale. Il est important de souligner que la réduction des concentrations en polluants dans un marais artificiel est principalement due à l'activité biotique qui est dépendante de la température, une valeur relativement élevée étant un facteur favorable (**Song *et coll.*, 2009**). Par conséquent, l'influence de la température est un paramètre

important à prendre en compte dans l'évaluation de l'efficacité du traitement de polluants par un marais artificiel.

En ce qui concerne le potentiel redox (figure 4.1c), on constate que celui-ci est moins élevé pour l'ERU que pour les filtrats, ceux-ci présentant des variations identiques. Ce résultat serait dû à (i) une plus grande quantité de micro-organismes dans l'eau brute, (ii) la sédimentation de la matière organique stimulant une plus forte activité microbienne et donc serait dû à une demande en oxygène plus importante à la surface du filtre **(Faulwetter *et coll.*, 2009)**. Par ailleurs, les valeurs positives du potentiel redox reflètent des conditions aérobies. Il est important de rappeler que le lieu de prélèvement de l'ERU est très oxygéné. De plus, le marais artificiel mis en place est un marais à écoulement vertical saturé ce qui lui confère un taux d'oxygénation élevé (**Dong *et coll.*, 2014).** Enfin, l'alimentation intermittente du marais augmente également la quantité d'oxygène dissous, donc le potentiel redox des filtrats **(Knowles *et coll.*, 2011)**.

	ERU			SCH1-2			SCH 3-4		
	Mini.	Maxi.	Moy.	Mini.	Maxi.	Moy.	Mini.	Maxi.	Moy.
Température (° C)	30	36	33,6 ± 2,2	28,3	37,8	33,6 ± 2,7	28,8	37,6	33,6 ± 2,8
pH	7,7	8,2	7,9 ± 0,2	7	7,7	7,3 ± 0,2	6,8	7,9	7,2 ± 0,2
E_H(mV/ENH)	113	154	141,5±12,4	140	194	174,2±12,7	130	202	177,2±17,2

Tableau 4. 4 : valeurs minimales, maximales et moyennes de la température, du pH et du potentiel redox déterminés pour l'ERU et les filtrats de schiste de granulométrie 1-2 mm (SCH 1-2) et 3-4 mm (SCH 3-4).

4.1.5. MES, DCO et DBO_5

Le profil des concentrations en matières particulaires (MES) et organiques (DCO et DBO5) est présenté sur la figure 4.2 et les valeurs minimales, maximales, moyennes des concentrations et le taux d'abattement moyen (R) sont rapportés dans le tableau 4.5. L'ERU contient des MES en quantités importantes (figure 4.2a) et une bonne rétention des MES par le micro-pilote est observée, les teneurs en MES étant très faibles dans les filtrats (tableau 4.5).

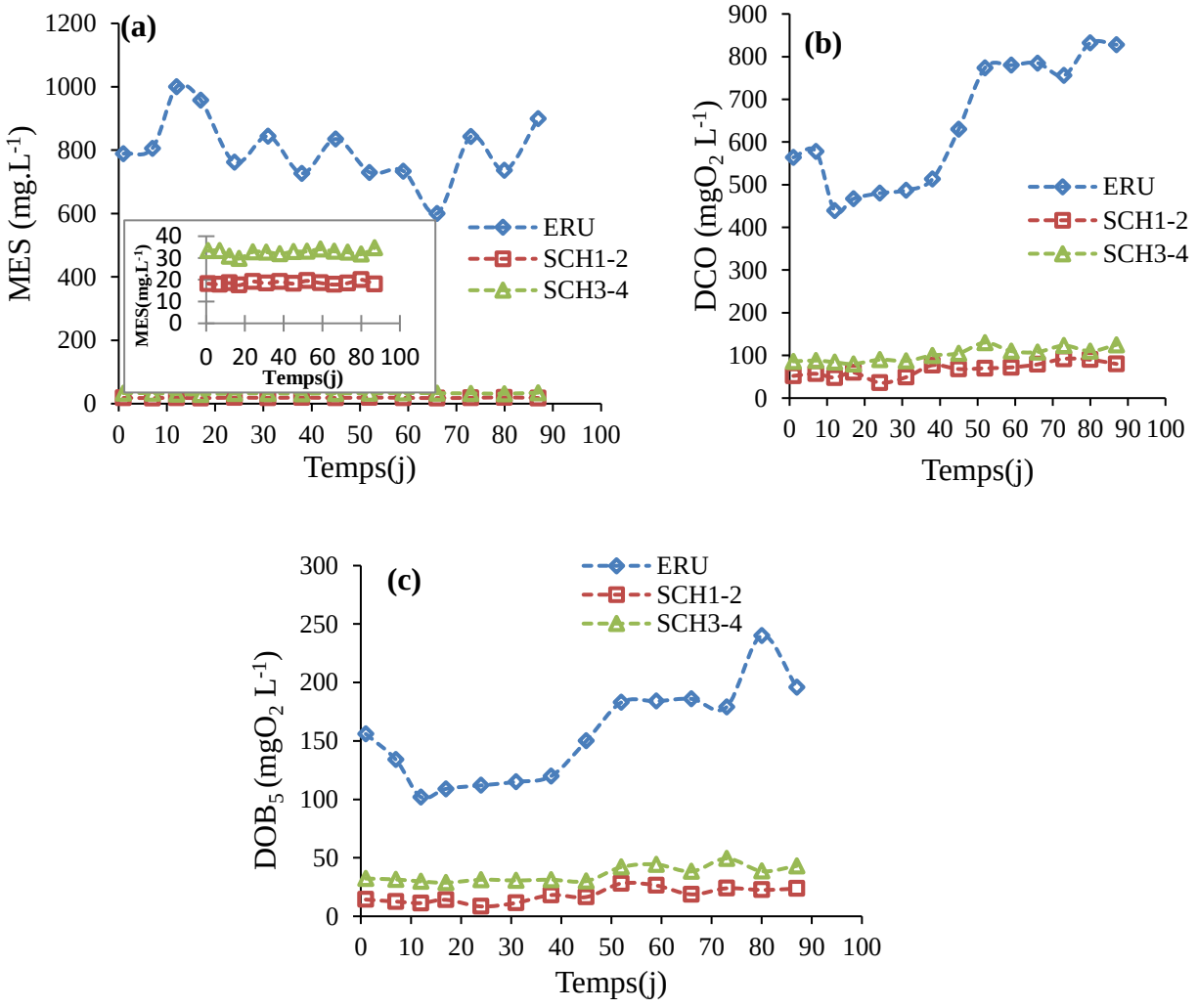


Figure 4. 2 : Evolution en fonction du temps des Matières En Suspension (MES) (a), de la demande chimique en oxygène (DCO) (b) et de la demande biochimique en oxygène (DBO_5) (c) de l'ERU et des filtrats de schiste de granulométrie 1-2 mm (SCH 1-2) et 3-4 mm (SCH 3-4).

On observe par ailleurs des taux d'abattement élevés de 98 % et 96 % pour les filtres

SCH 1-2 mm et SCH 3-4 mm respectivement.

La granulométrie du schiste semble peu influer sur la rétention des MES, des concentrations proches étant obtenues pour les deux filtrats. Cela pourrait être notamment dû à une porosité quasiment identique (*cf* tableau 4.1). Les taux d'élimination élevés des MES (tableau 4.5) s'expliquent par une rétention faisant appel à des processus physiques et biologiques. En effet, la diminution des MES dans les filtrats est tout d'abord due à la filtration qui retient les matières grossières en surface et les plus fines à l'intérieur des pores et à la fixation de la MES par interactions chimiques de type Van Der Waals. Ensuite, les taux d'élimination élevés sont probablement également dus à la rétention des MES par les biofilms présents **(Lefèvre, 1988 ; Chachuat, 1998)**.

Les valeurs de DCO déterminées dans l'ERU sont également supérieures à celles déterminées dans les filtrats (figure 4.2b). Le taux d'abattement pour le filtre garni de schiste 1-2 mm est légèrement supérieur à celui du schiste 3-4 mm (tableau 4.2). Ces rendements sont du même ordre de grandeur que ceux rapportés notamment dans l'étude réalisée par **Puigagut *et coll.*, (2007)** sur une eau usée municipale avec un marais à flux vertical saturé, constitué de sable et gravier.

Les valeurs de la DBO_5 des filtrats sont-elles-aussi nettement inférieures à celles de l'ERU (figure 4.2c). On observe par ailleurs des taux abattement élevés de 88,5 % et 76,8 % pour les filtres SCH 1-2 mm et SCH 3-4 mm respectivement. Ces rendements sont proches de ceux obtenus dans les travaux de **Dong *et coll.*, (2014) et Puigagut *et coll.*, (2007)**. Ces auteurs rapportent en effet des rendements compris entre 75 et 93 % respectivement pour le traitement d'une eau municipale avec un marais artificiel à écoulement vertical saturé constitué comme précédemment du sable et gravier. Ces rendements élevés pourraient être liés à l'oxydation de la matière organique de l'eau usée retenue dans les filtres par la flore microbienne. La réduction de la DBO_5 dans les marais artificiels s'explique en effet par l'interaction entre les microorganismes du marais artificiel et fait appel à des mécanismes physicochimiques impliquant l'oxygène dissous. Dans cette étude, les valeurs positives du potentiel redox mesuré (figure 4.2) reflètent les conditions d'aérobie des filtres dont profite la biomasse microbienne pour la diminution de la DBO_5 **(Akratos et Tsihrintzis, 2007)**.

	ERU			SCH1-2				SCH 3-4			
	Mini.	Maxi.	Moy.	Mini.	Maxi.	Moy.	R(%)	Mini.	Maxi.	Moy.	R(%)
MES ($mg\ L^{-1}$)	600	1000	804 ± 103	17	20	18,5 ± 0,7	98	29	34	32,6 ± 1,2	96
DCO ($mg\ O_2\ L^{-1}$)	439	832	637 ± 149	36	92	66,4 ±16,7	89,5	86	130	101,8 ±16,5	84
DBO_5 ($mg\ O_2\ L^{-1}$)	102	240	154,7 ±41,2	8	28	17,9 ± 6,7	88	28,4	49	35,8 ± 6,7	77

Tableau 4. 5 : Concentrations minimales, maximales et moyennes et taux d'abattement (R) des Matières En Suspension (MES), de la Demande Chimique en Oxygène (DCO), de la Demande Biochimique en Oxygène sur 5 jours (DBO_5) déterminés dans l'ERU et pour les filtrats de schiste de granulométrie 1-2 mm (SCH 1-2) et 3-4 mm (SCH 3-4).

4.1.6. Composés azotés (Azote total kjeldahl (NTK) et ions ammonium (NH_4^+)

L'analyse de la figure 4.3 représentant l'évolution de la concentration en azote total kjeldahl (NTK) et en ions ammonium (NH_4^+) révèle là encore des valeurs très différentes entre l'ERU et les filtrats, les concentrations étant beaucoup plus faibles dans les filtrats. Il y a donc une bonne élimination de l'azote NTK et des ions NH_4^+ par les deux filtres bien que la nitrification soit pratiquement nulle au sein des deux filtres, d'ailleurs la concentration en nitrate est restée constante au tour de 0,9 mg L^{-1} en entrée et en sortie du filtre. En effet, la porosité du schiste ardoisier et les conditions aérobies excluent l'hypothèse d'une élimination par dénitrification. La diminution des concentrations en azote NTK et en ions ammonium reflète probablement l'adsorption de l'azote sur le schiste ardoisier (présence de matériaux argileux) et également un processus de volatilisation ammoniacale (processus de transformation des ions NH_4^+ en NH_3 gazeux) **(Rao et Batra, 1983)**. En effet, cette réaction chimique est étroitement liée aux conditions physicochimiques du massif filtrant (pH, capacité d'échange, porosité, teneur en eau, ...) ainsi qu'aux conditions climatiques locales (précipitations, température, vitesse du vent..). Le rendement épuratoire moyen en azote NTK ainsi que le taux d'abattement moyen en ions NH_4^+ semblent légèrement plus élevés pour le filtre SCH 1-2. Cet effet de la granulométrie est en accord avec les travaux de **Christos et Vassilios, (2007)** qui ont comparé l'efficacité épuratoire de graviers fin et moyen dans un

pilote de marais artificiel à écoulement horizontal sous surfacique, un taux d'enlèvement plus élevé de NH_4^+ ayant été rapporté pour le gravier fin. Par ailleurs, **Drizo *et coll.*, (2000)** ont obtenu un pourcentage d'élimination de l'azote NTK et des ions NH_4^+ compris en entre 40 et 75 % à travers un filtre non planté garni de schiste ardoisier. L'adsorption de ces composés azotés sur le schiste ainsi que la nature poreuse du schiste qui augmente le temps de contact entre les polluants de l'ERU et celui-ci expliquent probablement ces taux d'élimination élevés.

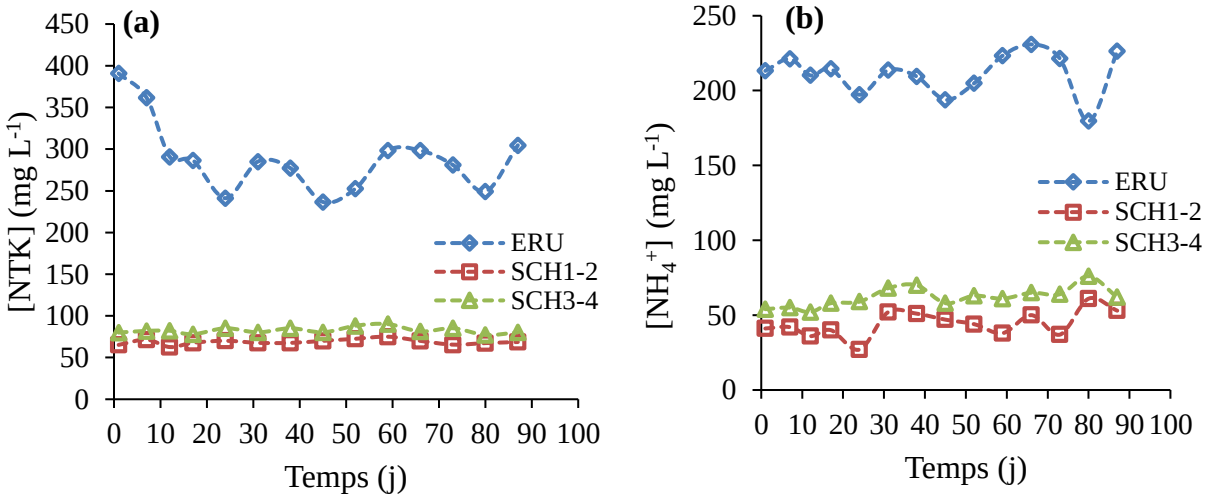


Figure 4. 3 : Evolution en fonction du temps de la concentration en azote total kjeldahl (NTK) (a) et en ions ammonium (NH_4^+) (b) de l'ERU et des filtrats de schiste de granulométrie 1-2 mm (SCH 1-2) et 3-4 mm (SCH 3-4).

	ERU			SCH1-2				SCH 3-4			
	Mini.	Maxi.	Moy.	Mini.	Maxi.	Moy.	R(%)	Mini.	Maxi.	Moy.	R(%)
NTK (mg L^{-1})	236	391	290,0 ± 43,2	62	76	68,7 ± 3,2	76,3	82	90	82,5 ± 3,7	71,5
NH_4^+ (mg L^{-1})	179	226	211,4 ±13,9	27	53	44,3 ± 8,7	79,1	52	76	61,8 ± 6,6	70,8

Tableau 4. 6 : Concentrations minimales, maximales, moyennes et taux d'abattement en azote total kjeldahl (NTK) et en ions ammonium (NH_4^+) déterminés dans l'ERU et dans les filtrats de schiste de granulométrie 1-2 mm (SCH 1-2) et 3-4 mm (SCH 3-4).

4.1.7. Composés phosphorés (Phosphore total (Pt) et ions orthophosphates (P-PO_4^{3-})

La figure 4.4 illustre les profils de concentration en phosphore total (Pt) et en ions orthophosphates (P-PO_4^{3-}) de l'ERU et des deux filtrats. Les concentrations sont significativement plus faibles dans les filtrats que dans l'ERU. De plus, le filtre de granulométrie la plus fine (SCH 1-2 mm) présente un taux d'abattement moyen en phosphore total (82%) légèrement supérieur au filtre SCH 3-4 mm (75,5 %) (tableau 4.7), en accord avec une surface spécifique plus élevée **(Drizo *et coll.*, 1999 ; Prigent, 2012)**. Les capacités d'adsorption (q_p) calculées pour les 87 jours d'essai (*cf*, Partie 2 § Equation 2.18) pour les deux filtres sont de ~ 0,13 et 0,12 mg g^{-1} pour SCH 1-2 mm et SCH 3-4 mm respectivement. Cependant, la capacité réelle du filtre est supérieure puisqu'aucune remontée de la concentration en phosphate n'a été observé sur la durée de l'étude, ce qui indique que le filtre n'est pas encore saturé. (figure 4.4a).

Le taux d'abattement pour les ions orthophosphates est également plus élevé pour le filtre SCH 1-2 mm (86 %) que le filtre SCH 3-4 mm (77,8 %) (tableau 4.7). De nombreux travaux s'accordent sur le fait que le mécanisme principal d''élimination du phosphore dans les marais artificiels est un processus d'adsorption et de précipitation sur le massif filtrant **(Molle *et coll.*, 2011 ; Volha *et coll.*, 2011 ; Johansson *et coll.*, 2006)**. Or, plus l'aire spécifique du matériau est élevée, plus l'adsorption sera importante et plus la dissolution de celui-ci sera favorisée **(Molle *et coll.*, 2012)**. Par conséquent, la granulométrie donc l'aire spécifique, est un paramètre important à prendre en compte.

Le schiste ardoisier contient des oxydes de fer, de calcium, d'aluminium et de magnésium (*cf*, partie 3 § tableau 3.1) ainsi que du fer en substitution dans des phases argileuses principalement, ce qui explique probablement l'élimination importante des anions phosphate en accord avec les expériences précédentes réalisées en réacteurs « batch » et colonne (**Arias *et coll.*, 2001 ; Volha *et coll.*, 2011)**. L'étude réalisée par **Drizo *et coll.*, (1997)** sur une unité pilote de marais artificiel à écoulement vertical sous serre avec comme massif filtrant le schiste ardoisier révèle que pour 4,5 tonnes de schiste de capacité maximale q_{max} ~ 0,7 g P-PO_4 kg^{-1} introduites dans un filtre dimensionné à 10 m^2 EH^{-1} où 1 EH rejet 2, 3 g P-PO_4^{3-} j^{-1} peut présenter une durée d'utilisation de vingt ans dans le filtre sans atteindre de saturation.

Bien que les filtres ne soient pas saturés en ions phosphate, les capacités (0,13 mg g^{-1}) sont très proches de celles obtenues en réacteurs « batch » (*cf* figure 3.4) (~ 0,20 mg g^{-1} <q_e < ~ 1,60 mg g^{-1}) et colonne (~ 0,20 mg g^{-1} en début de percée et ~ 0,40 mg g^{-1} à la saturation). Le schiste ardoisier est un massif filtrant efficace comme précédemment il est comparable à l'hydroxyapatite déjà utilisée pour la déphosphatation des eaux usées à l'échelle pilote dans les filtres horizontaux **(Molle *et coll.*, 2005 ; Bellier *et coll.*, 2006)**.

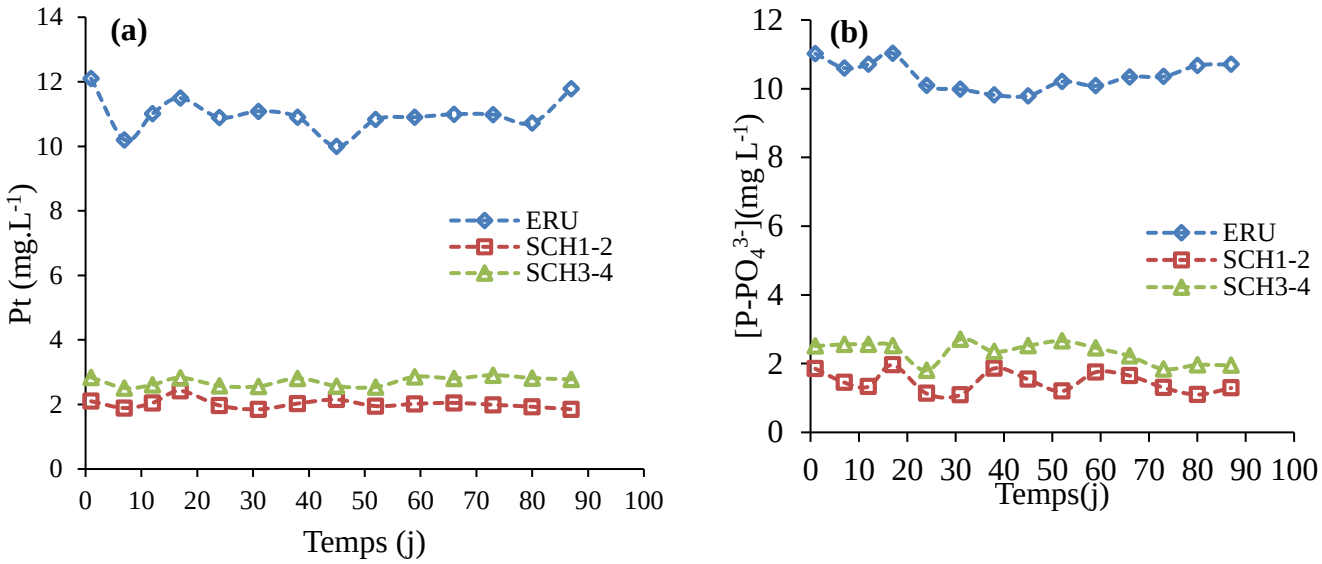


Figure 4. 4 : Evolution en fonction du temps de la concentration en phosphore total (Pt) (a) et en anions orthophosphates ($P\text{-}PO_4^{3-}$) (b) de l'ERU et des filtrats de schiste de granulométrie 1-2 mm (SCH 1-2) et 3-4 mm (SCH 3-4).

	ERU			SCH1-2				SCH 3-4			
	Mini.	Maxi.	Moy.	Mini.	Maxi.	Moy.	R(%)	Mini.	Maxi.	Moy.	R(%)
Pt (mg L^{-1})	10,0	12,1	11,0 ± 0,5	1,8	2,4	2,0 ± 0,1	82,0	2,5	2,9	2,7 ± 0,1	75,5
$P\text{-}PO_4^{3-}$ (mg L^{-1})	9,8	11,02	10,4 ± 0,4	1,2	1,96	1,46 ± 0,3	86,0	1,8	2,7	2,3 ± 0,3	77,8

Tableau 4. 7 : Concentrations minimales, maximales, moyennes et taux d'abattement (R) en phosphore total (Pt) et en anions orthophosphates ($P\text{-}PO_4^{3-}$) déterminés dans l'ERU et dans les filtrats de schiste de granulométrie 1-2 mm (SCH 1-2) et 3-4 mm (SCH 3-4).

4.1.8. Bactéries Clostridium Perfringens et Escherichia Coli

La charge en *C. perfringens et* de *E. Coli* dans l'ERU présente une grande variabilité (figure 4.5) en fonction du temps avec une moyenne de 3.10 ^{4} UFC/40 mL et de 136,4.10^{4} UFC/100 mL pour *C. perfringens* et de *E. Coli* respectivement (tableau 4.8). L'élimination des bactéries *E. Coli* et *C. perfringens* par les deux filtres est efficiente sur toute la période d'étude avec un taux d'abattement moyen supérieur à 99 % (tableau 4.8). La granulométrie n'influence pas la performance épuratoire. Des taux d'abattement similaires ont notamment été obtenus dans d'autres travaux réalisés sur un massif filtrant constitué de matériaux naturels (marbre concassé, gravier et sable) **(Molleda *et coll.*, 2008 ; Ottova *et coll.*, 1997 ; Maier et *coll.*, 2000 ; Vymazal, 2005b)**. Les auteurs ont attribué la performance épuratoire à (i) la rétention physique des bactéries par filtration sur le massif filtrant et par adsorption sur celui-ci, (ii) par des mécanismes biologiques, c'est-à-dire des relations d'antagonisme entre les microorganismes du marais artificiel. En effet ces relations sont à l'origine de l'élimination quasi totale des bactéries. On distingue l'inhibition ou l'amensalisme, la compétition, le parasitisme et la prédation. En outre, l'antagonisme est caractérisé par le fait que l'une des espèces gêne la croissance des autres, généralement en changeant les caractéristiques du milieu **(Dommergues et Mangenot, 1970)**. L'absence d'influence de la granulométrie suggère que l'élimination des bactéries pourrait être davantage liée à un mécanisme d'origine biologique.

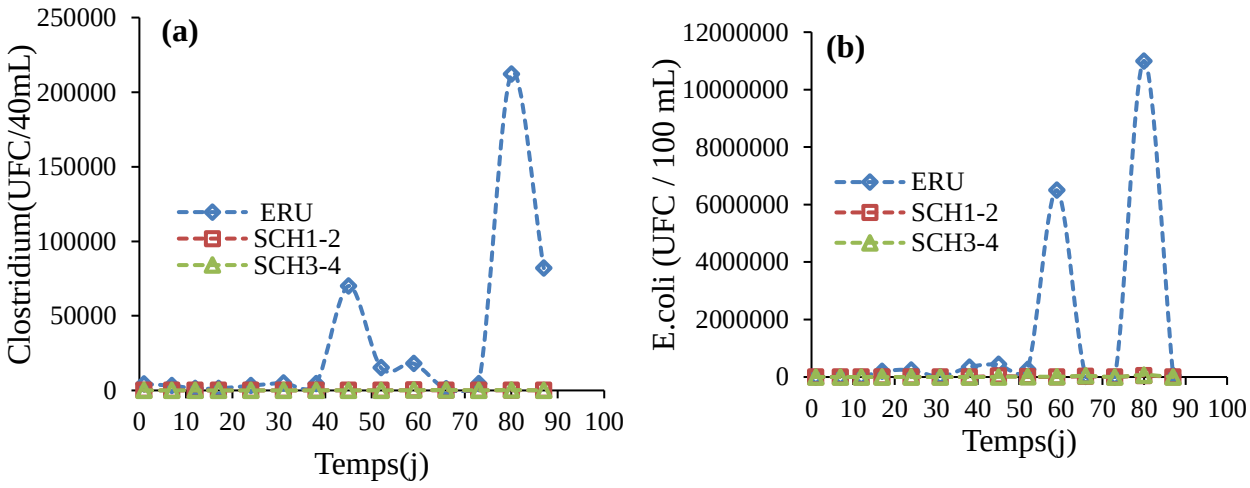


Figure 4. 5 : Evolution du nombre de colonies et *Clostridium perfringens* (a) et d'Escherichia Coli (b) de l'ERU et des filtrats de schiste de granulométrie 1-2 mm (SCH 1-2) et 3-4 mm (SCH 3-4).

	ERU			SCH1-2				SCH 3-4			
	Mini.	Maxi.	Moy.	Mini.	Maxi.	Moy.	R(%)	Mini.	Maxi.	Moy.	R(%)
Escherichia Coli (UFC/100 mL)	1000	1100 . 10^4	136 .10^4	100	5 . 10^4	8600	99,4	0	7,1 . 10^4	1,03 .10^4	99,0
Clostridium perfringens (UFC/40 mL)	1000	21,2 . 10^4	3. 10 ^{4}	4	130	31	99,9	8	308	118	99,0

Tableau 4. 8 : Nombre de colonies minimales, maximales, moyennes et taux d'abattement de *Clostridium perfringens* et d'*Escherichia Coli* de l'ERU et des filtrats de schiste de granulométrie 1-2 mm (SCH 1-2) et 3-4 mm (SCH 3-4).

4.1.9. Synthèse des résultats

Les valeurs moyennes des grandeurs physico-chimiques et microbiologiques et des concentrations déterminées pour les deux granulométries de schiste sont résumées dans le tableau 4.9 ci-dessous. On rappelle que la porosité, la densité et le coefficient d'uniformité (CU) sont pratiquement identiques pour les deux granulométries. Cependant le filtre SCH3-4 est plus perméable que SCH1-2 et la granulométrie moyenne est également plus élevée.

L'efficacité des filtres a été clairement démontrée au cours de cette étude. On remarque nettement la diminution de tous les indicateurs de pollution étudiés, de l'ERU aux filtrats à l'exception du potentiel redox qui augmente de l'ERU aux filtrats. Les valeurs des concentrations des polluants déterminées après traitement par le micro-pilote sont en accord avec celles exigées par la réglementation des rejets et émissions des installations classées pour la protection de l'Environnement (norme en vigueur en Côte d'Ivoire) **(Ministère de l'Environnement, des Eaux et Forêts, 2008)**.

Il y a par ailleurs un léger effet plus favorable en terme de taux d'abattement des polluants dans le cas de la granulométrie la plus fine, ce qui a conduit à retenir ce filtre pour la deuxième partie de l'étude à savoir l'étude d'un micro-pilote à filtre planté de *panicum maximum* garni de schiste.

		ERU	SCH1-2		SCH3-4	
Paramètre	NE*	Moy.	Moy.	R(%)	Moy.	R (%)
pH	40	7,90 ± 0,15	7,30 ± 0,16		7,23 ±0,22	
Température (° C)	40	33,6 ± 2,2	33,5± 2,7°		33,6 ±2,9	
P Redox (mV)	40	141,5 ± 12,	174,2 ±12,7		177,2 ±17,2	
MES (mg L^{-1})	14	804 ± 103	18,5 ± 0,7	98,0	32,6 ± 1,2	96
DCO (mg O_2 L^{-1})	14	637 ± 149	66,4 ± 16,7	89,5	101,8 ± 16,5	84
DBO_5 (mg O_2 L^{-1})	14	154,7 ± 41,2	17,9 ± 6,7	88,5	35,8 ± 6,7	76,8
NTK (mg L^{-1})	14	290 ± 43	68,7 ± 3,2	76,3	82,5 ± 3,7	71,5
NH_4^+ (mg L^{-1})	14	211± 13	44,3 ± 8,7	79,1	61,8 ± 6,6	70,8
NO_2^- (mg L^{-1})	14	0,03 ±0,04	0,02 ±0,04	40,0	0,014 ± 0,005	53,33
NO_3^- (mg L^{-1})	14	0,92	0,92	0	0,55	41
Pt (mg L^{-1})	14	11,0 ± 0,5	2,0 ± 0,1	82,0	2,7 ± 0,1	75,5
P-PO_4^{3-} (mg L^{-1})	14	10,38 ± 0,41	1,5 ± 0,3	86,0	2,3 ± 0,3	77,8
C.perfringens (UFC/40 mL)	14	3.10^4	31	99,9	118	99,0
E.coli (UFC/100 mL)	14	136.10^4	$0,86.\ 10^4$	99,4	$1,03.10^4$	99,0 %

Tableau 4. 9 : Synthèse des résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la granulométrie du schiste ardoisier sur la performance épuratoire du micro-pilote.

NE* (nombre d'échantillons), R (taux d'abattement)

4.2. Performance épuratoire du micro-pilote planté de *Panicum maximum*

4.2.1. Test hydrodynamique

Le tableau 4.10 présente quelques paramètres déterminés lors du test hydrodynamique réalisé sur les deux filtres plantés de *panicum maximum* et sur le témoin non planté (schiste de granulométrie 1-2 mm) avant et après 87 jours d'application d'ERU. On observe une diminution du débit d'infiltration de l'eau dans les filtres après application d'ERU. Comme établi précédemment, cela pourrait être dû à l'obturation des pores par les matières grossières et colloïdales de l'ERU.

De plus, on constate que le débit d'infiltration après traitement d'eaux usées diminue de manière beaucoup plus significative dans le témoin que dans les filtres plantés (tableau 4.10). L'alimentation des filtres en ERU induit la formation d'un dépôt qui réduit la perméabilité du massif ainsi que le transfert d'oxygène dans le milieu. Or, la croissance des racines et rhizomes permet d'augmenter la perméabilité des filtres plantés, limitant ainsi l'effet de la couche colmatante. En effet, les racines et tiges des plantes percent cette couche et libèrent des espaces libres à l'écoulement autour d'elles, ce qui augmente la perméabilité du

massif **(Kantawanichkul *et coll.*, 2003 ; Molle, 2003 ; Molle *et coll.*, 2011)**. Cette hypothèse est confirmée par les taux de colmatage déterminés après 3 mois de 34 %, 8,8 % et 6,25 % pour le filtre témoin, le filtre planté de 10 tiges m^{-2} (P1) et 20 tiges m^{-2} (P2) respectivement (tableau 4.10). La présence de plantes limite donc le processus de colmatage des filtres. Les deux densités de culture conduisent toutefois à des taux de colmatage sensiblement proches. Ce résultat est en accord avec les travaux de **Ouattara, (2011)** effectués sur un marais artificiel à écoulement vertical planté de *panicum maximum*, qui suggère que la densité racinaire des végétaux dans les deux filtres plantés serait similaire.

Filtre	Avant traitement d'ERU		Après traitement d'ERU		
	Débit d'infiltration (mL s^{-1})	Volume d'eau restitué (mL)	Débit d'infiltration (mL s^{-1})	Volume d'eau restitué (mL)	Taux de colmatage (%)
Témoin	2,9	1000	1,9	650	34,5
P1	3,0	1000	2,8	920	8,0
P2	3,2	1000	3	938	6,2

Tableau 4. 10 : Débit d'infiltration, volume d'eau restitué et taux de colmatage lors du test hydrodynamique réalisé sur les filtres plantés de *Panicum maximum* et du filtre témoin, P1 : filtre planté avec 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté avec 20 tiges m^{-2}et SCH1-2 : filtre non planté (témoin).

4.2.2. Etude de la croissance de *Panicum maximum*

La figure 4.6 illustre la croissance des tiges de *panicum maximum* sur les filtres en fonction du temps. On constate que les plantes se sont bien adaptées au schiste avec une croissance assez régulière sur la durée de l'essai. Avant fauchage, et après une période de 15 jours au cours de laquelle la croissance des plantes sur les deux filtres est identique, on constate que les plantes du filtre P2 croissent plus vite que celle du filtre P1. En effet la hauteur maximale de P2 est de 166 cm et celle de P1 est de 108 cm. L'effet de la densité de plantes est encore plus prononcé après fauchage car il apparait clairement que la croissance pour le filtre P2 est très supérieure à celle du filtre P1 avec une hauteur maximale pour filtre P2 de 120 cm et celle du filtre P1 de 36 cm. Au vu de la croissance des plantes, la densité la mieux adaptée à l'étude présente serait donc 20 tiges m^{-2}. En revanche, **Ouattara (2011)** a observé dans une étude de marais à écoulement vertical planté de *P. maximum* que la densité

de culture la mieux adaptée était 10 tiges m^{-2} pour une meilleure croissance des plantes. Cette différence de résultats est probablement due à la composition physico-chimique des différents massifs filtrants utilisés au cours de ces deux études et également au type de marais artificiel mis en œuvre. En effet, **Ouattara (2011)** a utilisé du sable blanc de construction et non du schiste ardoisier et l'écoulement était de type vertical non saturé contrairement à l'étude présente. Le schiste ardoisier adsorbe les ions phosphate, l'azote NTK et les ions NH_4^+ **(Drizo, 1997)**, nutriments utilisés par les plantes pour leur développement, ce qui n'est pas le cas pour le sable blanc de construction **(Arias *et coll.*, 2001)**. On pourrait donc émettre l'hypothèse qu'après 15 jours de traitement (figure 4.6), un excès de nutriments soit adsorbé par le schiste. Cet excès de nutriment serait d'avantage ressenti par les plantes du filtre P1 que celles du filtre P2 pour lequel il y a 2 fois plus de tiges par m^2. Les plantes du filtre P2 continueront donc à croitre correctement contrairement à celles du filtre P1.

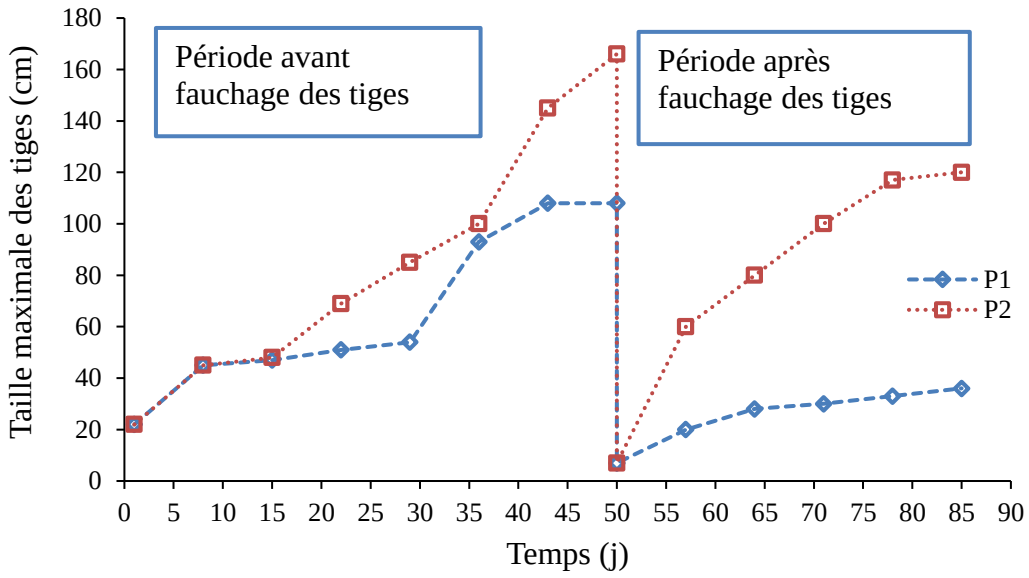


Figure 4. 6 : Croissance des tiges de *Panicum maximum*, P1 : filtre planté de 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté de 20 tiges m^{-2}.

4. 2.3 Analyses in situ : suivi de la température, du pH, du potentiel redox

La figure 4.7 présente l'évolution de la température, du pH et du potentiel redox, de l'ERU, des filtrats des filtres plantés et du témoin.

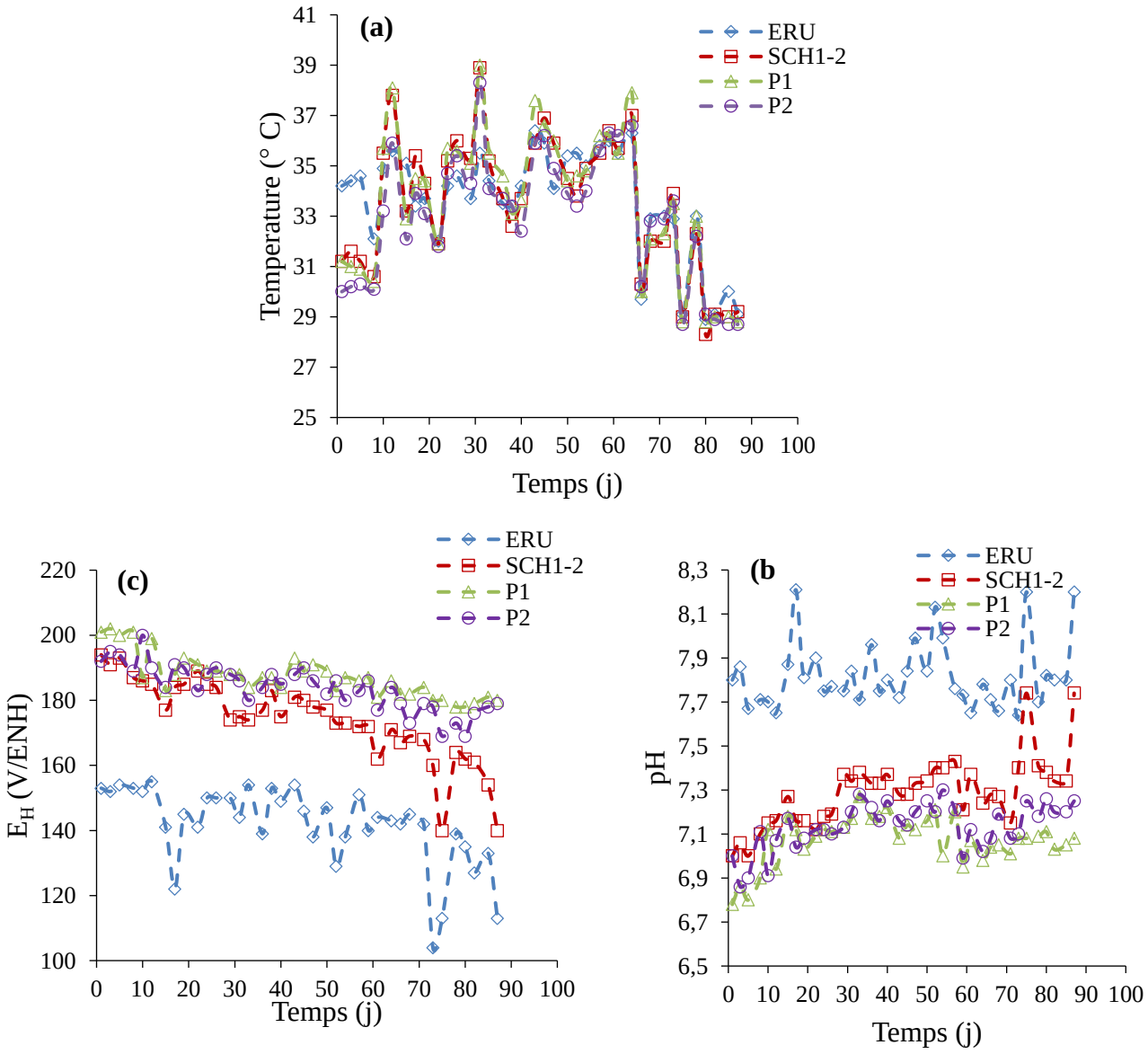


Figure 4. 7 : Evolution en fonction du temps de la température (a), du pH (b), et du potentiel redox (c) de l'ERU, des filtrats de filtres plantés de *Panicum maximum* et du témoin en fonction du temps. P1 : filtre planté avec 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté avec 20 tiges m^{-2} et SCH1-2 : filtre non planté (témoin).

Aucune variation significative de la température n'est clairement observée pour l'ERU avant et après traitement par les filtres (figure 4.7a). Cette observation est notamment en

désaccord avec les travaux de **Brix (1994)** dans lesquels les filtrats des filtres plantés ont une température plus faible que les filtres non plantés. Les végétaux assurent un ombrage, limitant la pénétration des rayons ultra-violet, favorisant ainsi le maintien de conditions appropriées de fraicheur et d'humidité. La petite dimension du pilote recouvert au maximum par une ou deux plantes dans l'étude présente pourrait expliquer la différence de résultats obtenus.

On observe par ailleurs que les filtres plantés conduisent à une diminution du pH de l'ERU et à une augmentation du potentiel redox. La présence de *panicum maximum* combiné au schiste accentue légèrement la diminution du pH par rapport au filtre témoin. De plus, la densité de tiges n'a pas d'effet significatif sur le pH (figure 4.7b).

La diminution du pH des eaux usées traitées au détriment de l'eau brute s'explique d'une part, par une acidification du milieu qui serait due soit à la nitrification, soit à l'oxydation de la matière organique et/ou à la respiration des plantes **(Gnangne *et coll.*, 2007 ; Vymazal, 2005a)**. D'autre part, cette diminution du pH est également liée à l'accumulation du dioxyde de carbone (CO_2) dû à la respiration des plantes ou à la dégradation de la matière organique par les bactéries hétérotrophes (**Coulibaly, 2008 a et b)**. Enfin, la sécrétion d'exsudats (acides organiques) au niveau des racines des plantes contribue également à la diminution de pH observée **(Bowes et Beer, 1987 ; Zhao *et coll.*, 2011)**.

	témoin			P1			P2		
	mini.	maxi.	moy.	mini.	maxi.	moy.	mini.	maxi.	moy.
Température (° C)	28,2	37	33,5 ± 2,7	28,8	37,6	33,2 ± 2,8	28,6	36,2	33,0 ± 2,5
pH	7	7,7	7,3 ± 0,1	6,8	7,3	7,1 ± 0,1	6,9	7,3	7,1 ± 0,1.
Potentiel redox (mV)	140,0	194,0	174,2 ±12,7	178,0	202,0	187,3 ± 6,6	169,0	200,0	184,0 ± 7,0

Tableau 4. 11 : Valeurs minimales, maximales et moyennes de la température, du pH et du potentiel redox des filtrats de filtres plantés de *Panicum maximum* et du filtre témoin. P1 : filtre planté avec 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté avec 20 tiges m^{-2} et SCH1-2 : filtre non planté (témoin), nombre de mesures pour chaque paramètre étudié : 40.

Des valeurs positives de potentiel redox sont mesurées sur toute la période d'essai, reflétant des conditions oxydantes liées notamment aux conditions aérobies (figure 4.7c). On constate (figure 4.7c, tableau 4.11) que l'eau usée brute est plus réductrice que les filtrats au vu de son potentiel redox plus faible que ceux des filtrats. La présence de schiste ardoisier induit donc une augmentation du potentiel redox et la présence de *Panicum maximum* combiné au schiste accentue légèrement cet effet. En effet, selon **Münch *et coll.*, (2005)** les racines et les tiges des végétaux apportent une surface de support de développement pour les microorganismes. L'adhésion de microorganismes sur celles-ci, diminuerait leur nombre dans le filtrat des filtres plantés et donc augmenterait le potentiel redox.

4.2.4. Influence de la matière particulaire et organique : MES, DCO et DBO_5

La figure 4.8 illustre le profil des concentrations en MES, DCO et DBO_5 de l'ERU et des filtrats. On observe une très forte diminution des concentrations en ces polluants de l'ERU aux filtrats.

La diminution de la concentration en MES est liée à l'action de filtration du schiste ardoisier comme décrit précédemment (*cf*, partie 4 § 4.1.3, figure 4.2a). Elle s'explique également par l'interaction entre les microorganismes et l'oxygène dissous, les conditions aérobies des filtres étant favorables à la réduction de la matière organique. Cette dégradation de matière organique peut être également liée à l'effet de la température élevée **(Rivera *et coll.*, 1995** ; **Chazarenc *et coll.*, 2011)**.

En ce qui concerne les filtres plantés, la diminution des MES résulte probablement de la relation symbiotique plantes-bactéries, dans laquelle les bactéries utilisent l'oxygène fourni au milieu par les plantes pendant la photosynthèse pour dégrader le carbone organique **(Kadlec et Knight, 1996)**. Par ailleurs, selon **Molle, (2003)** la diminution du taux d'abattement en MES de filtres plantés par rapport au témoin est liée à l'action mécanique des tiges de plantes qui augmente la porosité du massif et facilite l'écoulement des MES. Cette hypothèse n'est pas vérifiée dans l'étude présente au regard des taux d'abattement en MES très proches déterminés pour les trois filtres. Là encore la petite dimension des filtres explique probablement la différence de résultats observée. Les taux d'abattement en DCO et en DBO_5 sont élevés (tableau 4.12) et en bon accord avec ceux obtenus pour un marais artificiel à écoulement vertical traitant une eau usée domestique avec du sable et des graviers comme massif filtrant (**Shama *et coll.*, 2015)**. La diminution de la DCO et DBO_5 et donc de la

matière organique est attribuable à l'interaction microbienne et également à la bonne aération du massif filtrant **(Akratos et Tsihrintzis, 2007)**. Le micro-pilote respecte les normes imposées par la **Directive Européenne** 271/91/EEC du 21 mai 1991, c'est-à-dire des concentrations inférieures à 35 mg MES L^{-1} ; 125 mg DCO L^{-1} et 25 mg DBO_5 L^{-1}.

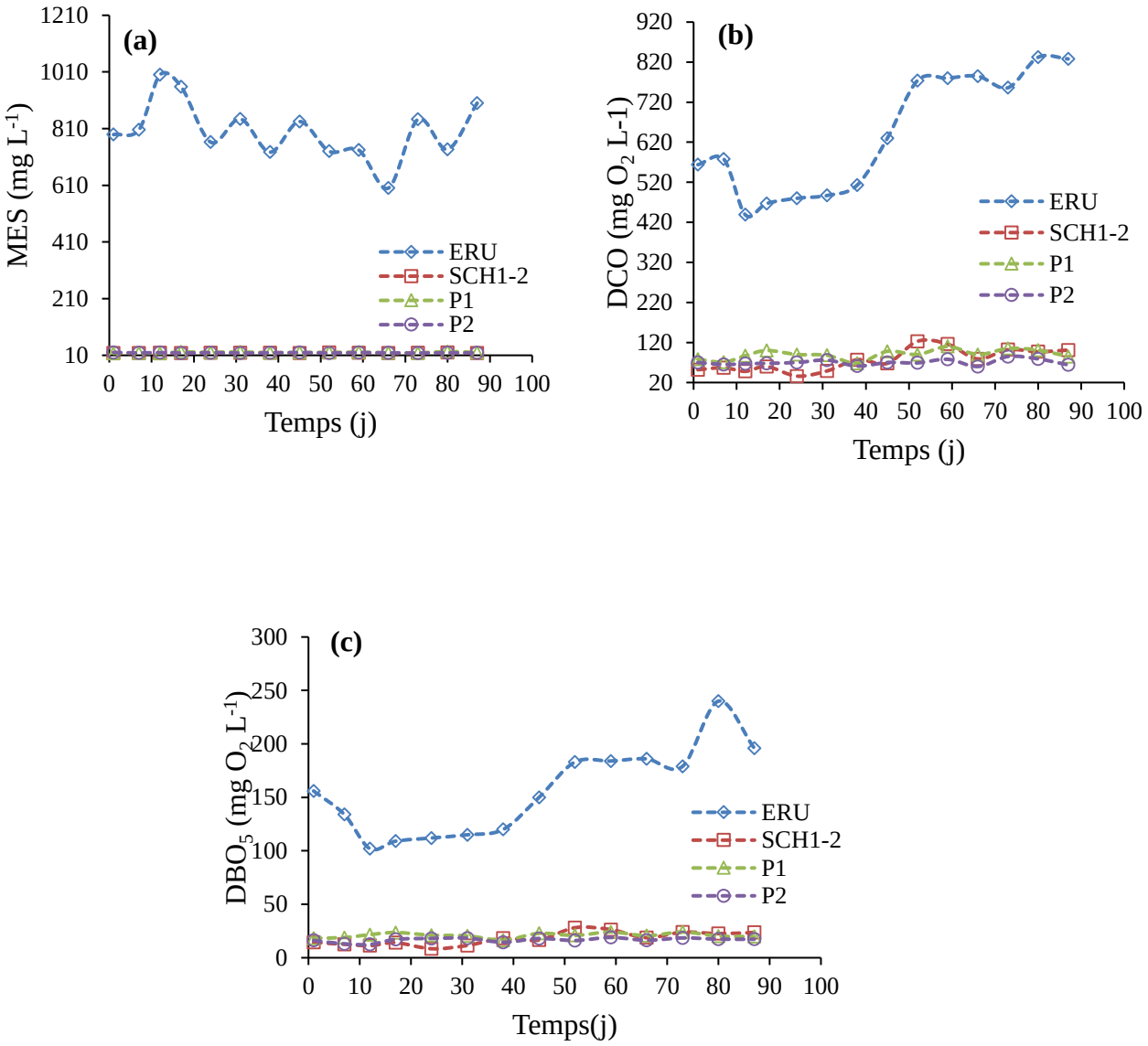


Figure 4. 8 : Evolution en fonction du temps de la concentration en matières en suspension (MES) (a), de la DCO (b) et de la DBO (c) de l'ERU, des filtrats de filtres plantés de *Panicum maximum* et du témoin. P1 : filtre planté avec 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté avec 20 tiges m^{-2} et SCH1-2 : filtre non planté (témoin).

	témoin				P1				P2			
	Mini.	Maxi.	Moy.	R(%)	Mini.	Maxi.	Moy.	R(%)	Mini.	Maxi.	Moy.	R(%)
MES (mg L^{-1})	17	20	18,5 ± 0,7	98,0	17,0	23,0	19, 6 ± 1,8	97,6	17,9	20,3	18,7 ± 0,8	97,6
DCO (mg O_2L^{-1})	36	92	70,1 ±7,1	88,0	11,0	85,0	90,1 ±12,2	86,0	68	101	66,4 ±16,7	89,5
DBO_5 (mg O_2L^{-1})	8	28	17,9 ± 6,7	88,0	16,4	23,6	20,9 ± 2,2	86,0	12,2	19,2	16,4 ± 2	89,4

Tableau 4. 12 : Concentrations minimales, maximales, moyennes et taux d'abattement des MES, de la DCO et de la DBO_5 des filtrats de filtres plantés de *Panicum maximum* et du filtre témoin. P1 : filtre planté avec 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté avec 20 tiges m^{-2} et SCH1-2 : filtre non planté (témoin), nombre de mesures pour chaque paramètre étudié : 14

4.2.5. Influence des composés azotés : Azote total kjeldahl (NTK) et ammonium (NH_4^+)

Les concentrations en azote total kjeldahl (NTK) et en ions ammonium (NH_4^+) dans l'ERU et dans les filtrats sont présentées sur la figure 4.9. On observe une diminution significative des concentrations azotées dans les filtrats par rapport à l'ERU. Le taux d'abattement moyen pour l'azote NTK est sensiblement identique quel que soit le filtre considéré (tableau 4.13). Le taux d'abattement en ions ammonium du filtre P2 est quant-à-lui légèrement supérieur à celui du filtre P1 et du témoin (tableau 4.13). Le taux d'élimination élevé en azote NTK et en ions NH_4^+ est probablement lié à la température élevée. **Christos et *coll.*, (2007)** ont notamment mis en évidence des taux d'abattement plus importants en azote NTK et en ions NH_4^+ à température supérieure à 15 ° C dans un marais artificiel constitué de sable et de gravier. En général, des températures élevées entraînent une activité biologique et des taux de croissance plus élevés des microorganismes ainsi que la volatilisation de l'ammoniaque donc un taux d'élimination également plus élevé de l'azote NTK et des ions NH_4^+ **(Faulwetter et *coll.*, 2009 ; Truu et *coll.*, 2009 ;Tanner *et coll.*, 1999)**. Il est important de noter que le schiste ardoisier adsorbe l'azote NTK et les ions NH_4^+comme décrit précédemment **(Drizo, 1997)**, ce qui pourrait également expliquer la diminution de ces

polluants dans les filtrats. Cependant, les processus de nitrification-dénitrification sont communément considérés comme les mécanismes majeurs de l'élimination de l'azote dans les marais artificiels **(Brix *et* Schierup, 1990 ; Tanner *et coll.*, 1999 ; Esser et Pronost 2005)**.

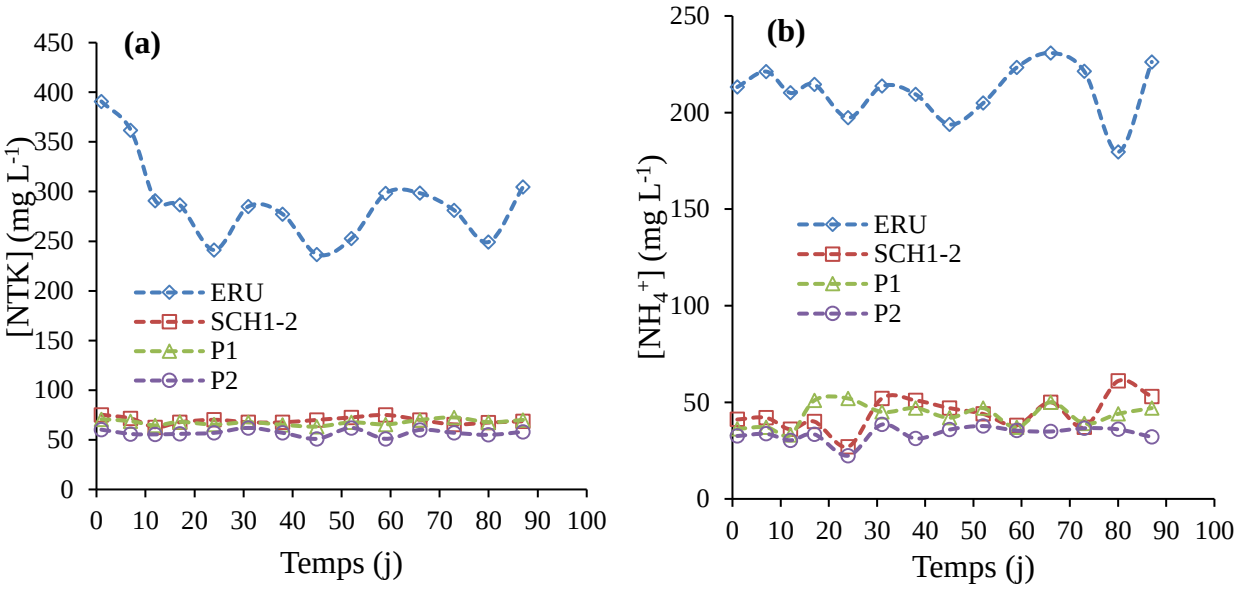


Figure 4. 9 *:* Evolution en fonction du temps de la concentration en azote NTK (a) et en ions NH_4^+ (b) de l'ERU, des filtrats de filtres plantés de *Panicum maximum* et du témoin. P1 : filtre planté avec 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté avec 20 tiges m^{-2}et SCH1-2 : filtre non planté (témoin).

	Témoin				P1				P2			
	mini.	maxi.	moy.	R (%)	mini.	maxi.	moy.	R (%)	mini.	maxi.	moy.	R (%)
NTK (mg L^{-1})	62	76	68,7 ±3,2	76,0	63,3	72,5	67,6 ±2,7	76,6	51,1	62 -	57,0 ±3,4	80,0
NH_4^+ (mg L^{-1})	27	61	44,2 ±8,7	79,0	33	52	43,4 ±6,1	79,0	22	38,6	33,6 ±4,0	84,0

Tableau 4. 13 : Concentrations minimales, maximales, moyennes et taux d'abattement en azote NTK et en ions NH_4^+ des filtrats de filtres plantés de *Panicum maximum* et du filtre témoin. P1 : filtre planté avec 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté avec 20 tiges m^{-2} et SCH1-2 : filtre non planté (témoin), nombre de mesures pour chaque paramètre étudié : 14.

4.2.6. Influence des composés phosphorés : Phosphore total (Pt) et Orthophosphates ($P\text{-}PO_4^{3-}$)

Les profils de concentration en phosphore total (Pt) et en ions orthophosphates ($P\text{-}PO_4^{3-}$) de l'ERU et des filtrats des filtres plantés et du témoin sont présentés sur la figure 4.10.

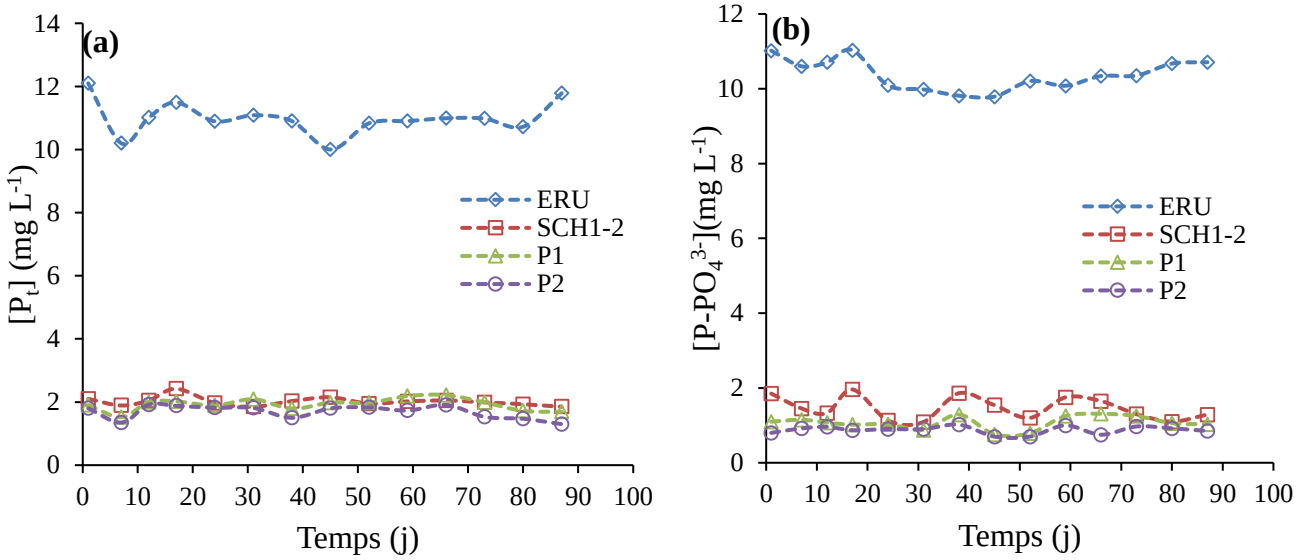


Figure 4. 10 : Evolution en fonction du temps de la concentration en phosphore total Pt (a) en et ions orthophosphate $P\text{-}PO_4^{3-}$(b) de l'ERU, des filtrats de filtres plantés de*Panicum maximum* et du témoin dans le temps. P1 : filtre planté avec 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté avec 20 tiges m^{-2} et SCH1-2 : filtre non planté (témoin).

On remarque que les concentrations en Pt sont significativement plus faibles dans les filtrats que dans l'eau résiduaire urbaine (figure 10a). Les rendements épuratoires moyens obtenus sont sensiblement les mêmes pour les filtres plantés et le témoin (tableau 4.11). Les capacités d'adsorption (q_p) sont de ~ 0,15 mg g^{-1} pour les trois filtres (*cf* partie 2 § Equation 2.18). La capacité d'adsorption obtenue exclusivement par les plantes (c'est-à-dire la différence entre la capacité d'adsorption des filtres plantés et du témoin) est très faible (~ 0,01 mg g^{-1}) et conforte la nécessité de recherche de matériaux réactifs pour les filtres plantés.

La concentration en $P\text{-}PO_4^{3-}$ diminue considérablement dans les filtrats comparativement à l'ERU (figure 10b). Les taux d'abattement se présentent dans l'ordre suivant : P2 (R=92%) > P1 (R=90 %) >témoin (R=86%). La capacité d'adsorption quant-à-

elle est pratiquement identique et proche de ~ 0,15 mg g^{-1} de $P\text{-}PO_4$ pour les trois filtres. Cependant, comme précédemment, la capacité d'adsorption exclusive des plantes est très faible.

Le phosphore total et les ions orthophosphate Pt et $P\text{-}PO_4^{3-}$ peuvent être notamment éliminés suivant des mécanismes physique (accumulation à la surface du filtre), physico-chimique (adsorption et précipitation), biologique (assimilation végétale et par les microorganismes). D'autres travaux ont mis en évidence un pouvoir épuratoire supérieur dans le cas de filtres plantés **(Fonkou *et coll.*, 2011 ; Vymazal, 1995)**. En effet, le phosphore est assimilé par les plantes par adsorption par le système racinaire et s'accumule dans les feuilles et les jeunes pousses pour leur croissance. Le faucardage de la partie aérienne des végétaux en pleine croissance permet l'élimination du phosphore (**IWA, 2000)**. Comme précédemment, la différence de résultats pourrait s'expliquer par la petite dimension du pilote qui ne permet pas de mettre en évidence l'influence de la densité de plantes. Toutefois, l'utilisation exclusive de végétaux pour le traitement du phosphore n'est économiquement pas viable car des surfaces de traitement par EH trop importantes seraient requises. Cette hypothèse a été corroborée par les résultats de l'étude présente. L'utilisation de matériaux réactifs pour la rétention du phosphore sur une phase solide par des mécanismes d'adsorption et/ou de précipitation est une alternative très prometteuse **(Vohla et *coll.*, 2011)**. Les résultats présentés dans cette étude confirment cette hypothèse, étant donné qu'une élimination de plus de 86 % de la pollution phosphorée est obtenue par le filtre garni de schiste non planté. La présence de plantes pour le filtre planté P2 permet néanmoins d'augmenter ce taux d'abattement à une valeur de 92 %, ce qui met en évidence un effet de synergie. En outre, pendant toute la durée de l'essai, le schiste dans filtre n'est pas saturé en phosphore. Ce résultat est en accord avec les travaux de **Drizo *et coll.*, (2000)** dans lesquels du schiste ardoisier a été utilisé également comme massif filtrant d'un marais artificiel.

Les résultats obtenus respectent les valeurs limites et flux journaliers des polluants en Côte d'Ivoire selon la réglementation des rejets et émissions des installations classées pour la protection de l'Environnement (*cf* partie 1 § tableau 1.1**) (Ministère de l'Environnement, des Eaux et Forêts, 2008)**.

	SCH1-2				P1				P2			
	Mini.	Maxi.	Moy.	R (%)	Mini.	Maxi.	Moy.	R (%)	Mini.	Maxi.	Moy.	R (%)
Pt (mg L^{-1})	1,8	2,4	2,0 ± 0,1	82,0	1,5	2,2	1,9 ± 0,6	82,6	1,3	1,92	1,8 ± 0,3	83,8
P-PO_4^{3-} (mg L^{-1})	1,13	1,96	1,5 ± 0,3	86,0	0,76	1,3	1,1 ±0,2	90,0	0,8	1	0,9 ± 0,1	92,0

Tableau 4. 14 : Concentrations minimales, maximales, moyennes et taux d'abattement en phosphore total Pt et en ions orthophosphate P-PO_4^{-3} des filtrats de filtres plantés de *Panicum maximum* et du filtre témoin, P1 : filtre planté avec 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté avec 20 tiges m^{-2} et SCH1-2 : filtre non planté (témoin), nombre de mesures pour chaque paramètre étudié : 14.

4.2.7. Influence des bactéries : *Clostridium Perfringens* et *Escherichia Coli*

La figure 4.11 présente les courbes caractéristiques du dénombrement des germes de *C. Perfringens* et *d'E. Coli* dans l'ERU et des filtrats de filtres plantés avec *Panicum maximum* et non planté (témoin).

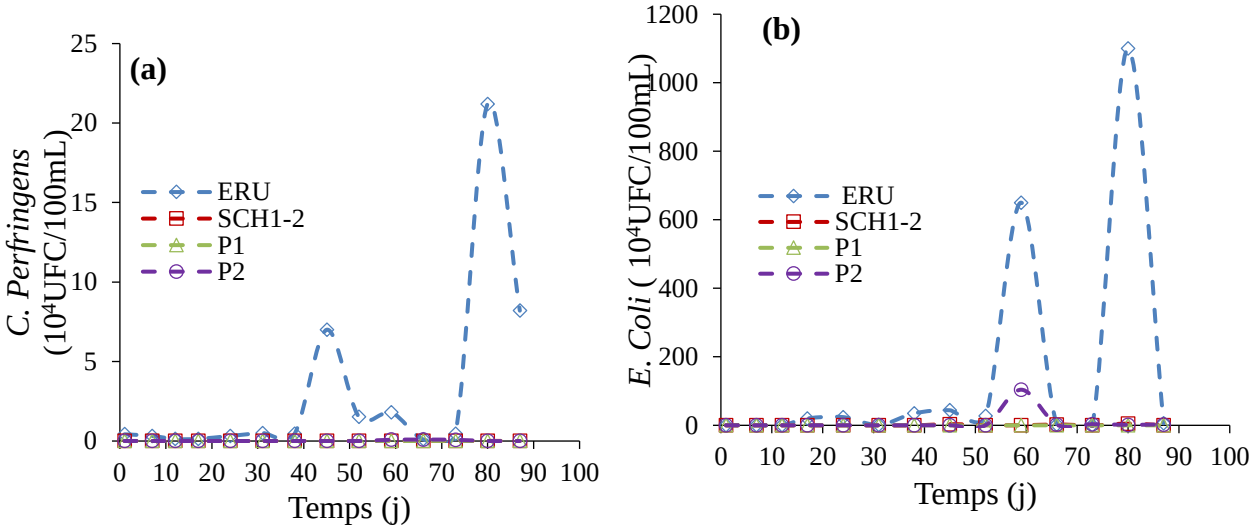


Figure 4. 11 : Evolution du nombre de colonies de *Clostridium perfringens* (a) et *d'Escherichia Coli* (b) de l'ERU et des filtrats de filtres plantés de *Panicum maximum* et du témoin en fonction du temps. P1 : filtre planté avec 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté avec 20 tiges m^{-2} et SCH1-2 : filtre non planté (témoin).

Les bactéries dans l'ERU sont en concentrations plus élevées que dans les filtrats et présentent une grande variabilité dans le temps (figure 4.11). Le rendement épuratoire est supérieur à 99 % pour *C. Perfringen*s et *E. coli* quel que soit le filtre (tableau 4.12). L'efficacité de l'élimination des coliformes dans les marais artificiels peut être encore améliorée en augmentant la longueur du filtre ou le temps de rétention hydraulique **(Ottova et *coll.*, 1997)**. L'élimination des bactéries en marais artificiel est due à (i) l'action de neutralisation des exsudats sécrétés par les plantes, par adhésion de ceux-ci sur les plantes, (ii) à l'élimination physique par filtration sur le massif, (iii) à l'adsorption sur le massif filtrant **(Raboni *et coll.*, 2014 ; Ottova et *coll.*, 1997**).

	Témoin				P1				P2			
	mini.	maxi.	moy.	R (%)	mini.	maxi.	moy.	R (%)	mini.	maxi.	moy.	R (%)
Escherichia Coli (UFC/100 mL)	100	5. 10^4	8600	99,6	0	643	160	99,9	0	104. 10^4	8000	94,8
Clostridium perfringens (UFC/100 mL)	5	130	31	99,9	0	67	24,7	99,9	0	905	192	99,4

Tableau 4. 15 : Nombre de colonies minimales, maximales, moyennes et taux d'abattement d'*E. Coli* et *C. Perfringens* des filtrats de filtres plantés de *Panicum maximum* et du filtre témoin. P1 : filtre planté avec 10 tiges m^{-2}, P2 : filtre planté avec 20 tiges m^{-2} et SCH1-2 : filtre non planté (témoin), nombre de mesures pour chaque paramètre étudié : 14.

4.2.8. Synthèse des résultats

Le tableau 4.16 présente les valeurs moyennes des grandeurs physico-chimiques et microbiologiques et des concentrations déterminées dans les filtrats des filtres du micro-pilote du marais artificiel planté de *Panicum maximum* garni de schiste de granulométrie 1-2 mm. On rappelle que les plantes *P. maximum* se sont bien adaptées au substrat de schiste quelle que soit la densité de culture utilisée.

Le pH de l'ERU (~7,9) diminue et tend vers une valeur neutre (~7) dans les trois

filtres étudiés. Aucune variation significative de la température de l'ERU et des filtrats n'a été mise en évidence. En revanche, la valeur moyenne positive de potentiel redox de l'ERU (~ 141,5 ± 12,0) augmente pour les filtrats. Le micro pilote a montré une efficacité traduite par la diminution des polluants étudiés de l'ERU aux filtrats. Par ailleurs les taux d'abattement les plus élevés des principaux polluants ont été obtenus avec le filtre planté avec le *panicum maximum* à 20 pieds m^{-2} (tableau 4.16).

		Témoin		P1		P2	
Paramètre	NE*	Moy	R (%)	Moy	R (%)	Moy	R (%)
pH	40	7,3±0,1	-	7,1±0,1	-	7,1 ± 0,1	-
Température (° C)	40	33,5± 2,7°	-	33,2± 2,8°	-	33,0 ± 2,5	-
P Redox (mV)	40	174,2 ± 12,7	-	187,3 ± 6,6	-	184 ± 7	-
MES (mg L^{-1})	14	18,5 ± 0,7	98,0	19, 6 ± 1,8	97,6	18,7 ± 0,8	97,6
DCO (mg O_2 L^{-1})	14	66,4 ±16,7	88,0	90,1 ±12,2	85,9	70,1 ± 7,1	89,3
DBO_5 (mg O_2 L^{-1})	14	17,9 ± 6,7	88,5	20,9 ± 2,2	86,5	16,4 ± 2	89,4
NTK (mg L^{-1})	14	68,7 ± 3,2	76,3	67,6 ± 2,7	76,6	57,96 ±3,40	80,3
NH_4^+ (mg L-1)	14	44,2 ± 8,7	79,1	43,4± 6,1	79,5	33,6 ± 4,03	84,1
Pt (mg L^{-1})	14	2,0 ± 0,1	82,0	1,9 ± 0,6	82,6	1,8 ± 0,3	83,8
P-PO_4^{3-} (mg L-1)	14	1,46 ± 0,3	86,0	1,1 ± 0,2	90,0	0,9 ± 0,1	92,0
C.perfringens (UFC/40 mL)	14	31	99,9	24,7	99,9	192	99,0
E.coli (UFC/100 mL)	14	0,86. 10^4	94,8	160	94,8	8000	99,6

Tableau 4. 16 : Synthèse des résultats de l'influence de la densité de culture de *Panicum maximum* sur la performance épuratoire du micro-pilote, NE* (nombre d'échantillons), R (taux d'abattement).

Conclusion

Cette étude a permis de développer un micro-pilote de type marais artificiel à écoulement vertical saturé garni de schiste ardoisier. L'influence de la granulométrie du massif filtrant et de la densité de culture du *panicum maximum* sur la performance de ce micro-pilote a été établie. Le filtre de granulométrie la plus fine (SCH1-2 mm) a un effet légèrement plus favorable sur l'efficacité épuratoire que le filtre de granulométrie la plus grossière (SCH3-4 mm). Le débit d'infiltration de l'ERU dans les deux filtres diminue après traitement. Cependant le taux de colmatage est plus élevé dans le filtre garni schiste de granulométrie 1-2 mm que celui garni schiste à granulométrie 3-4 mm. Aucune variation

significative de la température n'est clairement observée entre l'ERU avant et après traitement par les filtres. Le pH alcalin de l'ERU (~ 7,9) diminue dans des filtrats des deux filtres et reste relativement neutre (7 à 7,3). Les rendements les plus élevés des polluants principaux ont été cependant obtenus avec le filtre garni de schiste de granulométrie la plus fine. La granulométrie conseillée est donc celle du schiste 1-2 mm.

En ce qui concerne l'influence de la densité de culture sur la performance épuratoire du micro-pilote, les plantes *P. maximum* se sont bien adaptées au substrat de schiste quelle que soit la densité de culture utilisée avec une croissance assez régulière durant la période d'essai. Cependant les plantes du filtre planté à la densité de 20 tiges m^{-2} croissent plus vite que celle du filtre planté à la densité de 10 tiges m^{-2}. Le débit d'infiltration de l'ERU dans les filtres diminue après traitement de l'ERU. Le taux de colmatage après traitement est plus élevé dans le témoin que dans les deux filtres plantés. Mais ce taux est légèrement plus faible pour le filtre P2 que le filtre P1. Les rendements épuratoires sont pratiquement identiques pour les deux densités de culture. Cependant, un léger effet favorable de la densité de 20 tiges m^{-2} est observé. Les filtres plantés sont légèrement plus efficaces que le filtre témoin non planté en termes de rendement épuratoire. Au vu de ces résultats, la densité de 20 tiges m^{-2} de *panicum maximum* garni de schiste à granulométrie 1-2 mm est donc recommandée pour la mise en place du procédé de filtre planté de *P. maximum* garni de schiste ardoisier. Les capacités d'adsorption en anions phosphate du schiste obtenues en micro-pilote sont très proches de celles obtenues en réacteur batch et colonne. Ces filtres n'ont pas été saturés en ions phosphate sur toute la période de l'essai. La capacité d'adsorption exclusive par les plantes en anions phosphate est très faible relativement à celle du schiste, confirmant ainsi l'importance d'employer un matériau riche en fer, aluminium, calcium et ou magnésium dans un marais artificiel pour la déphosphatation.

PARTIE 5 : COMPARAISON DU POUVOIR ADSORBANT DU GRES ET DE LA LATERITE AU SCHISTE ARDOISIER POUR L'ELIMINATION DES ANIONS PHOSPHATE EN REACTEURS « BATCH » ET COLONNE

Les chapitres précédents ont révélé que le schiste ardoisier est un matériau intéressant pour la déphosphatation des eaux usées. Dans la recherche d'adsorbants efficaces pour la déphosphatation des eaux usées, deux roches (latérite et grès) de Côte d'Ivoire, sans intérêt minier avéré, ont été échantillonnées et leur affinité vis-à-vis des anions phosphate a été comparée au schiste ardoisier en réacteur « batch » et en réacteur colonne.

5.1. Caractérisation des propriétés physicochimiques de la latérite et du grès

5.1.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les propriétés de surface et la morphologie du grès et de la latérite ont été examinées par microscopie électronique à balayage (figure 5.1) et comparées à celles du schiste. Les photographies du grès (figure 5.1a) et de la latérite (figure 5.1b) mettent plutôt en évidence une structure poreuse avec des grains disposés de manière aléatoire. La morphologie du schiste (figure 5.1c) est quant-à-elle, caractéristique d'une structure dense disposée en feuillet (*cf* parie 3 § figure 3.1).

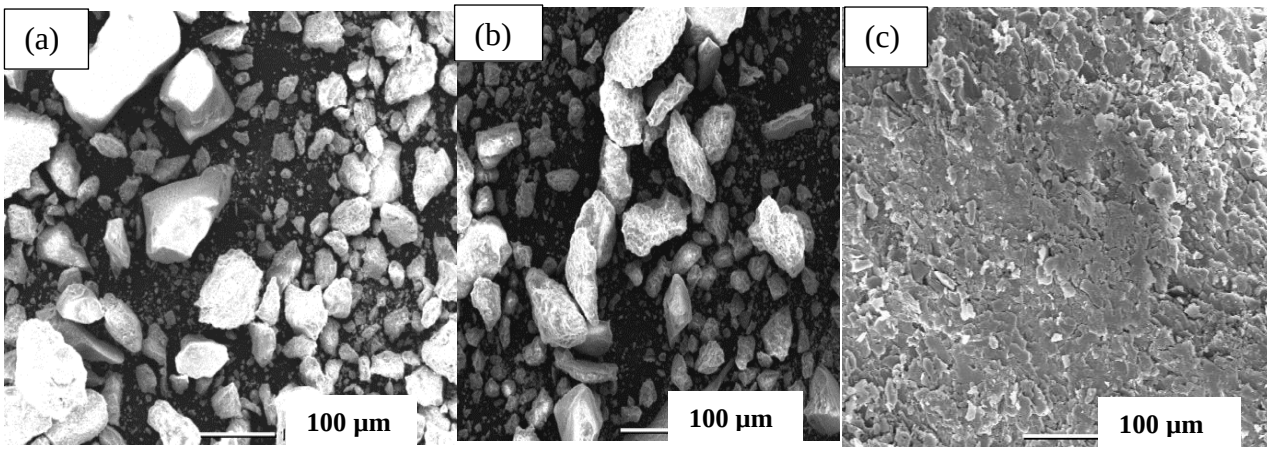


Figure 5. 1 : Images MEB de la surface d'un échantillon de grès (a), latérite (b) et de schiste ardoisier (c).

5.1.2. Composition chimique élémentaire

L'analyse chimique élémentaire des échantillons de latérite, de grès sont également comparées à celles du schiste dans le tableau 5.1. La latérite présente des teneurs en silicium et en aluminium assez proche de celle du schiste. La différence essentielle est la présence de fer en quantité beaucoup plus importante dans le cas de la latérite, d'un facteur 2,4.

Le grès quant à lui contient moins de silicium et d'aluminium que la latérite et le

schiste mais la teneur en fer est environ cinq fois plus importante que celle du schiste et plus de deux fois plus élevée que celle de la latérite. On note également la présence minoritaire de magnésium et de calcium pour ces trois matériaux (tableau 5.1). La présence de fer et d'aluminium en quantité importante dans le grès et la latérite est intéressante pour la sorption des anions phosphate **(Volha *et coll.*, 2011 ; Johansson *et coll.*, 2006**).

Echantillon	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	PF*
Latérite	50,28	14,03	24,49	0,10	0,08	0,08	0,02	0,34	0,70	0,10	9,94
Grès	29,34	6,32	54,43	<LD	< LD	0,06	< LD	0,12	0,29	0,99	8,75
Schiste ardoisier	56,82	17,48	10,17	0,55	2,13	0,41	0,87	2,43	1,02	0,10	7,64

Tableau 5. 1 : Composition chimique élémentaire en pourcentage de poids sec d'un échantillon de latérite, de grès et de schiste ardoisier de Côte d'Ivoire. PF*: Perte au Feu, LD : Limite de Détection.

5.1.3. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des rayons X d'un échantillon de grès et de latérite sont représentés sur la figure 5.2.

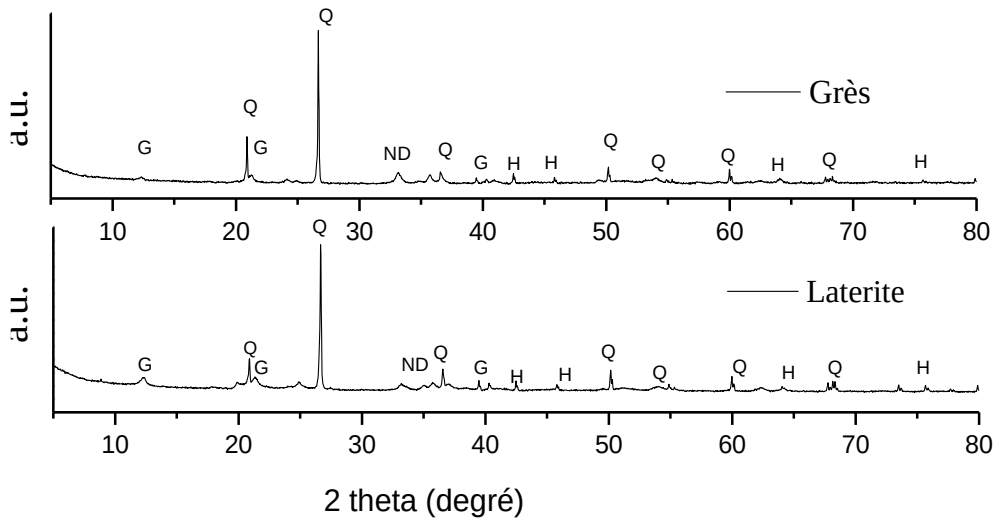


Figure 5. 2 : Diffractogrammes des rayons X (DRX) du grès et de la latérite, ND : Non Défini; G: goethite; H : Hématite; Q : Quartz.

Les diffractogrammes du grès et de la latérite présentent de manière non surprenante des pics de diffractions intenses caractéristiques du quartz (SiO_2). On observe la présence de

goethite (α-FeOOH) et d'hématite (Fe_2O_3) pour le grès et la latérite. On rappelle que pour le schiste, seuls des minéraux silicatés sont identifiés (*cf* partie 3 §figure 3.2). Les minéraux à base de fer contenus dans le grès et la latérite ont été examinés de manière plus approfondie par spectrométrie Mössbauer.

5.1.4. Spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe

Les spectres Mössbauer du ^{57}Fe du grès et de latérite enregistrés à 9 K sont présentés sur la figure 5.3. Les valeurs des paramètres hyperfins obtenues sont synthétisées dans le tableau 5.2.

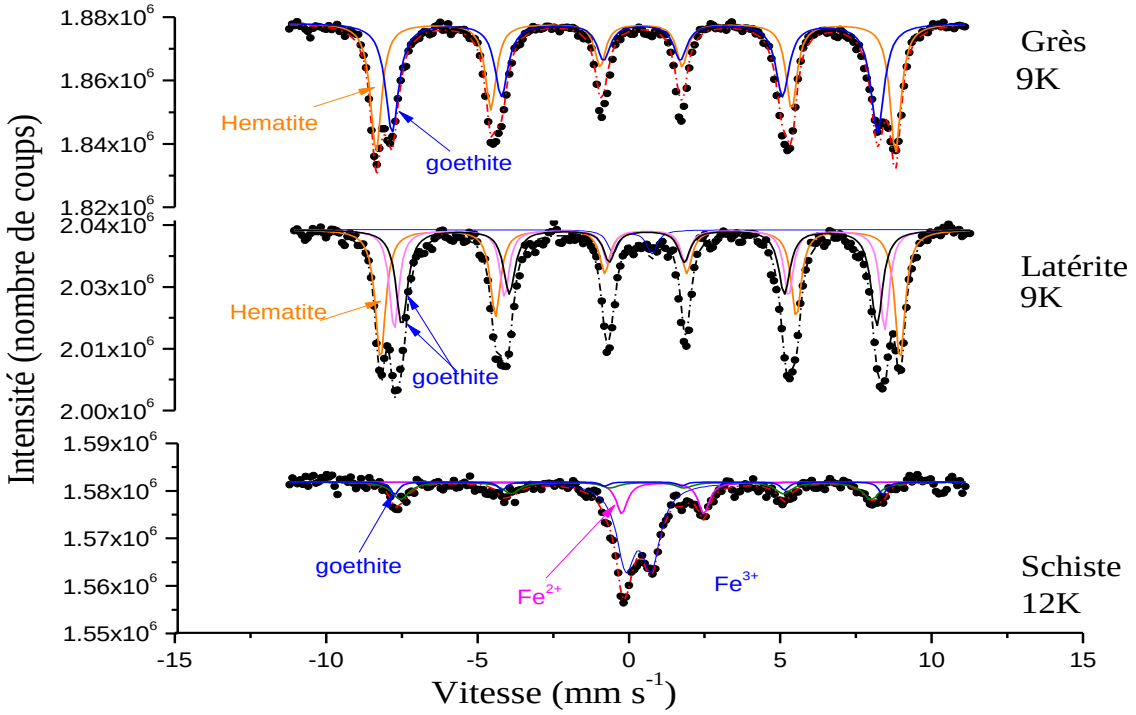


Figure 5. 3 : Spectres Mössbauer d'échantillons de grès, de latérite (à 9 K) et de schiste (à 12 K).

Le spectre du grès est formé de deux sextuplets S1 et S2 dont les valeurs de l'éclatement quadripolaire et du champ hyperfin sont caractéristiques de la goethite et de l'hématite, respectivement. L'abondance de ces deux oxydes est identique. Le spectre de la latérite est quant-à-lui formé de trois sextuplets, les sextuplets S1 et S2 caractérisent la goethite et le sextuplet S3 est attribué à l'hématite. La présence de plusieurs sextuplets pour la goethite pourrait indiquer un degré de cristallinité moindre de cette phase au sein de la

latérite. On note la présence d'un doublet D1 dont les paramètres hyperfins sont en accord avec du Fe (III) (tableau 5.2) qui serait probablement du fer en quantité très minoritaire en substitution dans des argiles (phase argileuse en quantité très faible non identifiée par DRX). Le spectre Mössbauer du ^{57}Fe de la latérite enregistré à température ambiante (300 K) montre une importante contribution superparamagnétique de la goethite (Annexe 5) en accord avec un degré de cristallinité amoindri.

Matériaux	T (K)	Composition	CS ($mm.s^{-1}$)	Δ ou Ɛ ($mm.s^{-1}$)	H (kOe)	C.R (%)
Grès	9	S1 (α-FeOOH)	0,48	-0,12	497	51
		S2 (Fe_2O_3)	0,48	-0,08	532	49
Latérite	9	S1 (α -FeOOH)	0,46	-0,12	502	27
		S2 (α -FeOOH)	0,46	-0,12	487	32
		S3 (Fe_2O_3)	0,46	-0,09	532	38
		D1 (Fe(III))	0,23	1,28		3
Schiste	12	D1 (Fe^{3+})	0,470	0,836	-	55
		D2 (Fe^{2+})	1,272	2,71	-	14
		S1 (α -FeOOH)	0,6	-0,2	480	23
		S2 (α -FeOOH)	0,56	-0,08	500	8

Tableau 5. 2 : Paramètres Mössbauer du ^{57}Fe des spectres présentés sur la figure 5.3 : déplacement isométrique (CS) relatif à α-Fe (profil Lorentzien), éclatement quadripolaire (Δ pour D1 et D2 ou Ɛ pour S1, S2 et S3) (profil Lorentzien**)**, contribution relative (C.R.), champ hyperfin (H).

On observe donc les mêmes oxydes de fer dans le grès et la latérite : ~51 % de fer contenu dans l'échantillon de grès est sous forme de goethite et ~ 49 % sous forme d'hématite. Par contre, dans l'échantillon de latérite on observe ~ 59 % fer sous forme de goethite et ~ 38 %

sous forme d'hématite. Les proportions relatives ne sont donc pas très différentes. On rappelle que le statut du fer dans le schiste ardoisier est quant-à-lui très différent. En effet, des espèces ferriques et ferreuses qui seraient présentes sous forme de cations en substitution dans des argiles et une faible quantité de goethite mal cristallisée ont été mis en évidence (*cf* partie 3 § figure 3.3).

Le grès et la latérite présentent donc des propriétés physicochimiques différentes en termes de composition chimique et de structure, notamment par la nature des phases de type oxyde de fer présentes, celles-ci influençant probablement la réactivité des matériaux vis-à-vis des anions phosphate.

5.2. Expériences d'adsorption des anions phosphates en réacteur « batch »

5.2.1. Influence de la dose d'adsorbant

L'effet de la dose d'adsorbant sur le taux d'abattement des anions phosphate et la capacité d'adsorption est présenté sur la figure 5.4. Le taux d'abattement augmente logiquement avec la dose d'adsorbant (figure 5.4a). La capacité d'adsorption des anions phosphate diminue quant-à-elle fortement lorsque la dose augmente jusqu'à atteindre une valeur constante à des doses élevées d'adsorbant (figure 5.4b). De tels résultats sont en accord avec le fait que les anions phosphate sont répartis entre davantage de sites de sorption disponibles aux faibles doses d'adsorbant **(Ádám *et coll.*, 2007 b ; Babatunde *et coll.*, 2009)**. Pour une dose initiale d'adsorbant donnée inférieure ou égale à 20 mg L^{-1}, on observe que le taux d'abattement et la capacité d'adsorption des anions phosphate varient dans l'ordre suivant : latérite > grès > schiste. De plus, pour une concentration en phosphate initiale de 25 mg L^{-1}, un taux d'abattement de 100 % est obtenu pour la latérite et le grès à des doses d'adsorbant relativement faibles de 20 et 40 g L^{-1} respectivement alors que le taux d'abattement est < 100 % même pour une dose de 100 g L^{-1} pour le schiste. Il est important de souligner qu'à une dose initiale fixe d'adsorbant, le taux d'abattement et la capacité d'adsorption des anions phosphate diminue avec l'aire spécifique des matériaux, celle du grès et de la latérite étant respectivement de 28,5 et 37,6 m^2 g^{-1} sont environ 5 à 6 fois supérieures à celle du schiste qui est de 6,3 m^2 g^{-1}.

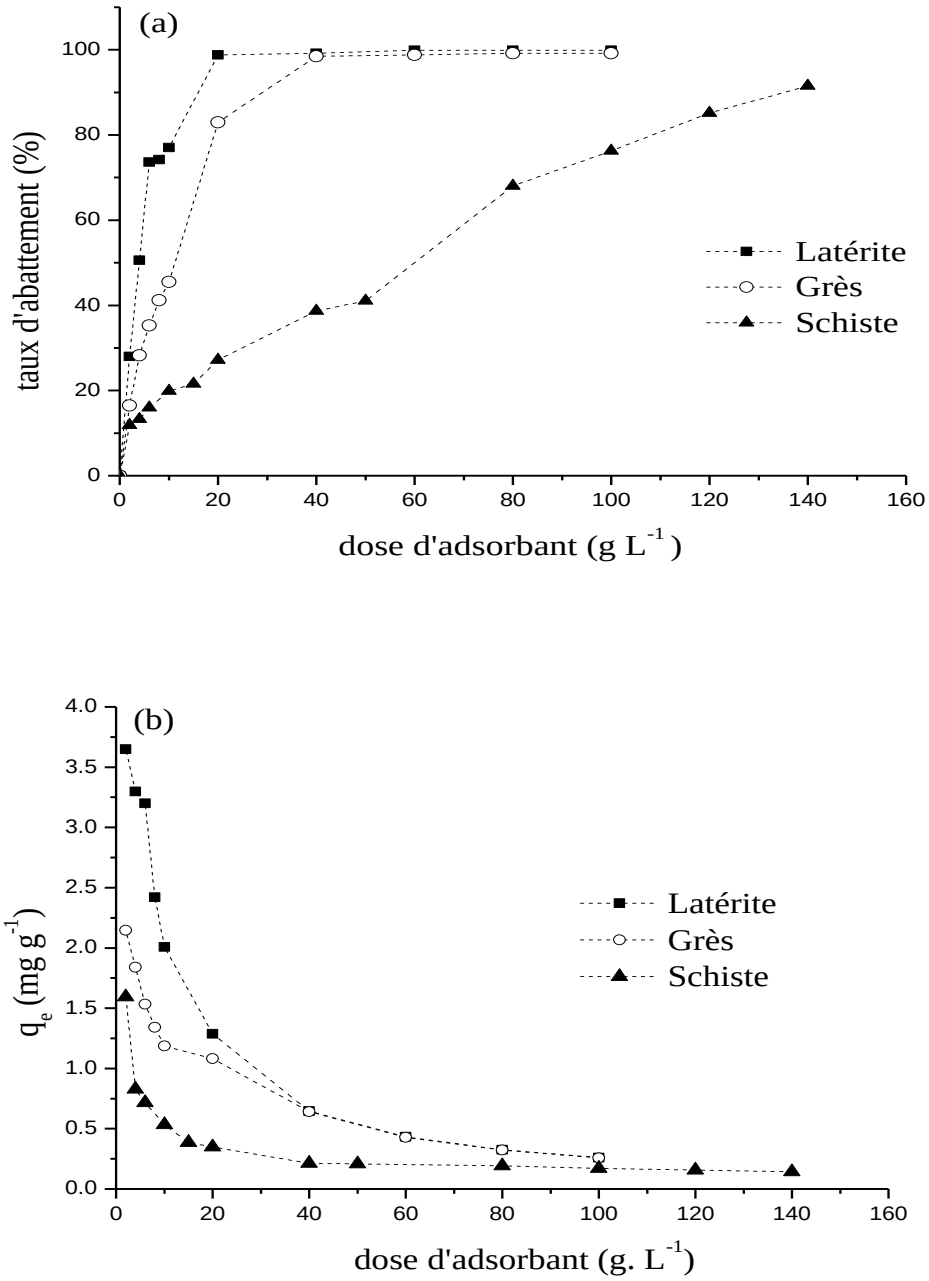


Figure 5. 4 : Taux d'abattement (a) et capacité d'adsorption des anions phosphate (b) pour des échantillons de grès, latérite et de schiste, en fonction de la dose d'adsorbant ([PO_4^{3-}] initiale ~ 25 mg L^{-1}; pH ~ 7, T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm).

5.2.2. Effet du pH sur l'adsorption des anions phosphate

L'effet du pH sur l'élimination des anions phosphate dans la gamme de pH 2-12 et pour une concentration initiale en phosphate de 25 mg L^{-1} est présenté sur la figure 5.5

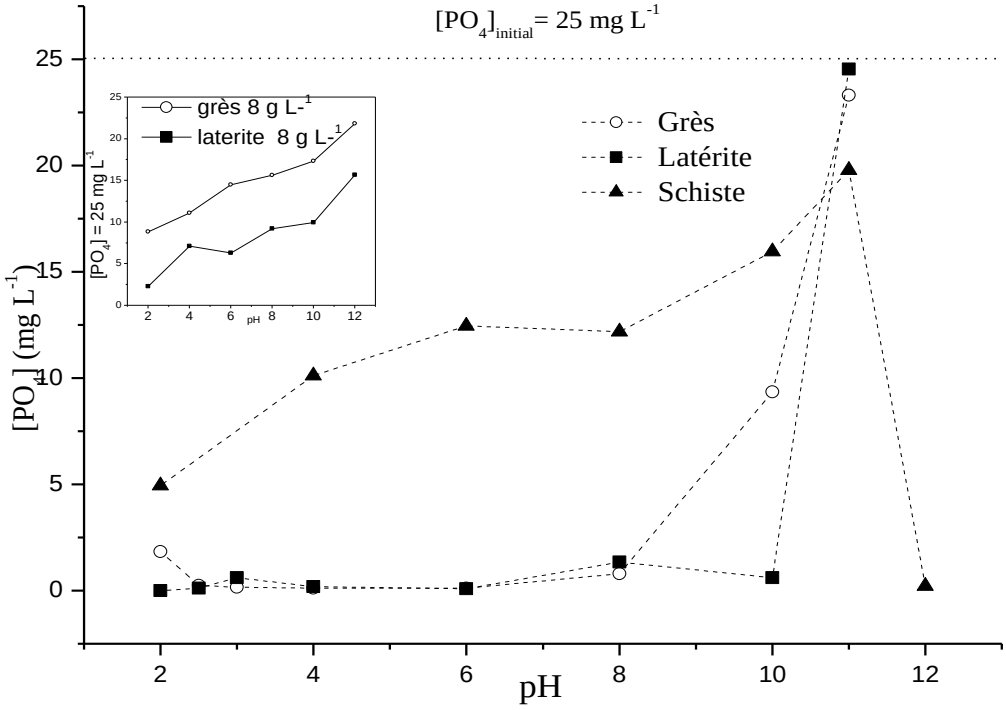


Figure 5. 5 : Evolution de la concentration des anions phosphate en fonction du pH après réaction avec des échantillons de grès, de latérite et de schiste ([PO_4^{3-}] initiale ~ 25 mg L^{-1}; [schiste] : 80 g L^{-1} [grès, latérite] : 8 g L^{-1} T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm.

Les concentrations en ions phosphate sont très faibles dans la gamme de pH 2-8 et 2-10 pour le grès et la latérite respectivement, reflétant ainsi des taux d'abattement proches de 100 %. Au-delà de ces valeurs de pH, la concentration en ions phosphate augmente fortement, jusqu'à atteindre la valeur de concentration initiale, ce qui révèle une élimination nulle en milieu fortement basique. Le comportement de la latérite et du grès diffère donc fortement de celui du schiste pour lequel, une augmentation de la concentration en ions phosphate est observée dans la gamme de pH de 2 à 11 suivie d'une forte diminution au-delà de pH 11. Une importante élimination des anions phosphate est donc observée à pH basique. L'insert figure 5.5 représente la concentration en ions phosphate en fonction du pH pour une dose de 8 g L^{-1} de latérite et de grès. La concentration augmente sur toute la gamme de pH étudiée. On peut donc conclure que l'augmentation du pH entraîne une diminution de l'efficacité d'élimination

des anions phosphate par ces deux matériaux aux faibles doses d'adsorbants. A l'exception de valeurs de pH très basiques, l'élimination des anions phosphate par le grès et la latérite est beaucoup plus importante que pour le schiste ardoisier.

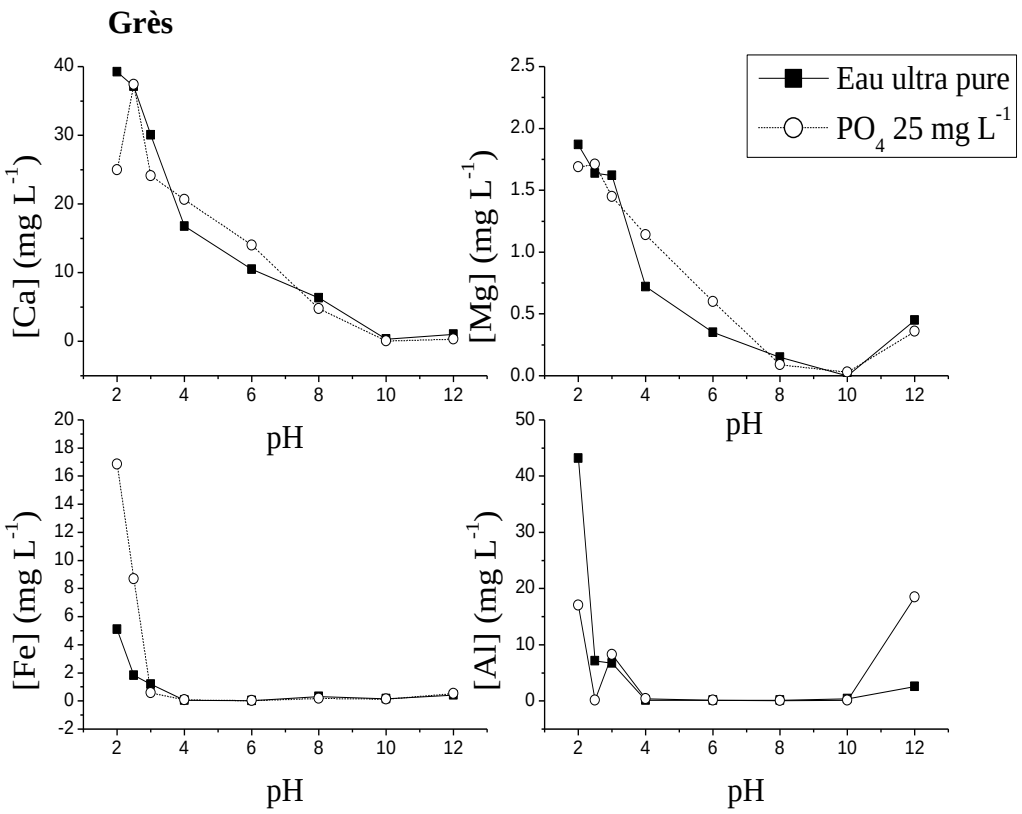
5.2.3. Concentration des ions en solution en fonction du pH

Pour étudier plus en détail le mécanisme d'élimination des anions phosphate en solution, les concentrations des principaux ions en solution, et plus précisément des ions Ca, Mg, Al et Fe, ont été déterminées en fonction du pH dans des expériences témoin et après réaction avec une solution d'ions phosphate à 25 mg L^{-1}. Il est intéressant de noter à nouveau que le grès et la latérite présentent clairement un comportement différent de celui du schiste. En effet, des concentrations en calcium et en magnésium sensiblement proches sont déterminées en fonction du pH dans les expériences témoin et après réaction avec la solution de phosphate pour le grès et la latérite (figure 5.6a, figure 5.6b). Des résultats identiques ont été obtenus à une plus faible dose de matériau de 8 g L^{-1}. Cependant, une tendance différente est observée pour les espèces du fer et de l'aluminium. En effet, des concentrations plus élevées en fer sont observées après réaction avec les ions phosphate pour le grès et la latérite ce qui suggère un déplacement des équilibres vers la dissolution. Des résultats différents sont obtenus pour le grès et la latérite dans le cas des ions aluminium.

En effet, les concentrations déterminées après réaction (~17 mg L^{-1}) sont moins élevées que dans l'expérience témoin (~ 43 mg L^{-1}) pour le grès et inversement pour la latérite (~37 mg L^{-1} après réaction et ~14 mg L^{-1} dans l'expérience témoin), concentrations déterminées à pH= 2. On rappelle (figure 5.6.c) que de faibles concentrations comprises entre 0,5 et 9 mg L^{-1} en ces différents ions ont été déterminées après réaction avec une solution de phosphate dans le cas du schiste, quel que soit le pH.

Des processus de dissolution sont ainsi clairement mis en évidence en milieu acide pour les expériences témoin, ceux-ci étant moins prononcés pour les matériaux grès et latérite que pour le schiste. L'interprétation de données après réaction avec les anions phosphate doit être réalisée avec précaution compte tenu de la complexité des trois adsorbants et du statut différent non seulement du fer, comme précédemment observé par spectrométrie Mössbauer, mais probablement également de l'aluminium et du magnésium dans les différents adsorbants. La présence d'ions phosphate en solution affecte fortement les processus de dissolution du

schiste, des concentrations en ions plus faibles étant déterminées après réaction (*cf* partie 3 § figure 3.7). Comme vu précédemment, ces résultats suggèrent soit un processus de réaction en solution suivi d'une re-précipitation, soit un processus d'adsorption des ions phosphate en surface du matériau qui inhiberait les processus de dissolution. Concernant la latérite et le grès, la présence d'ions phosphate en solution influe peu sur les concentrations en ions calcium et magnésium, même aux pH les plus faibles. Seul un déplacement des équilibres vers la dissolution des espèces du fer et de l'aluminium a été observé pour la latérite et uniquement pour le fer dans le cas du grès.



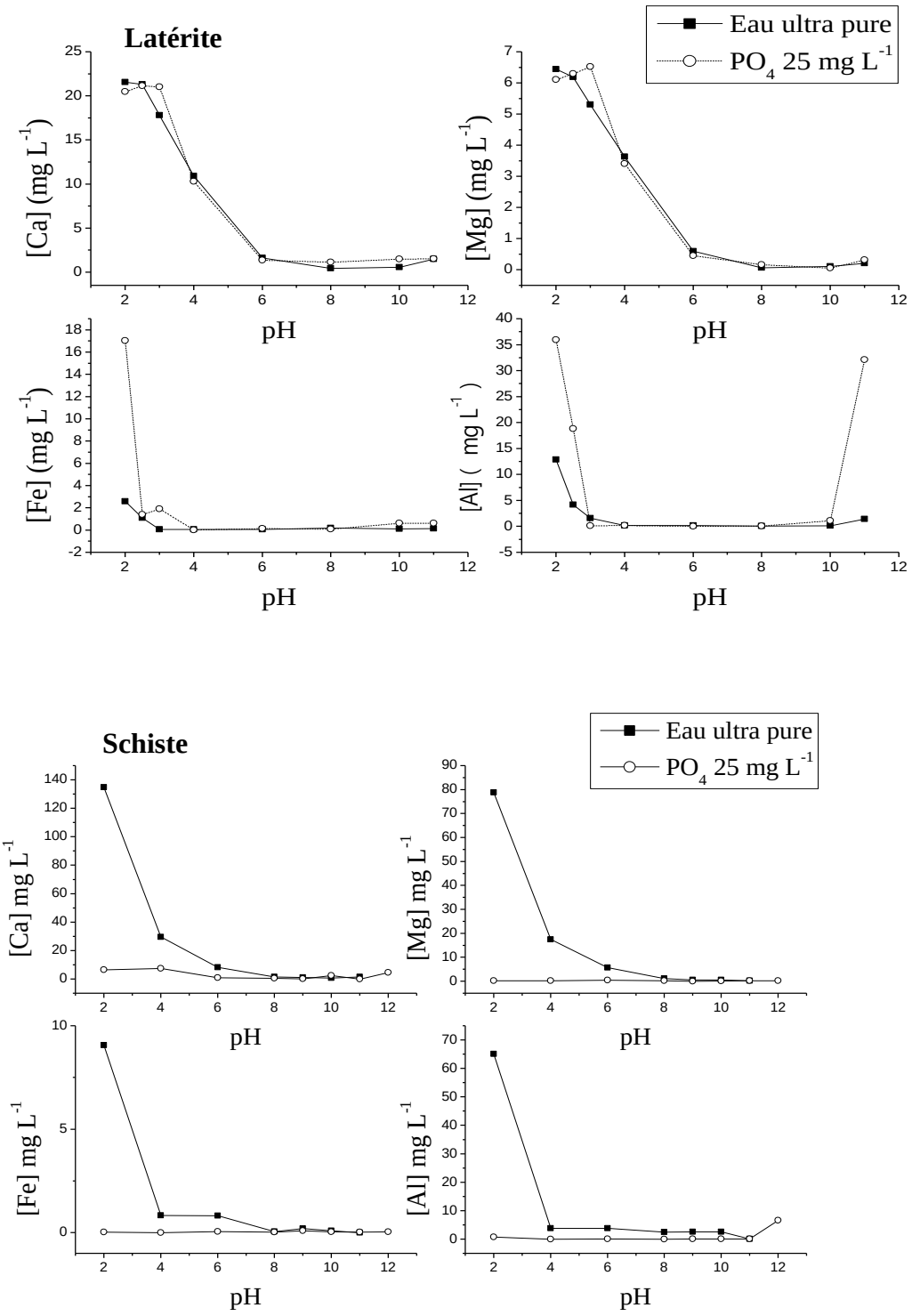


Figure 5. 6 : Concentration en ions Ca, Mg, Al et Fe en solution dans des expériences témoins et après réaction avec une solution initiale de phosphate à 25 mg L^{-1} avec du grès, de la latérite et du schiste ([adsorbant] :80 g L^{-1}; pH ~ 7, T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm).

5.2.4. Cinétique d'adsorption des ions phosphate

Les taux d'abattement et la capacité d'adsorption des anions phosphate en fonction du temps déterminés à des concentrations en adsorbant de 8 g L^{-1} pour la latérite et le grès sont présentés sur la figure 5.7.

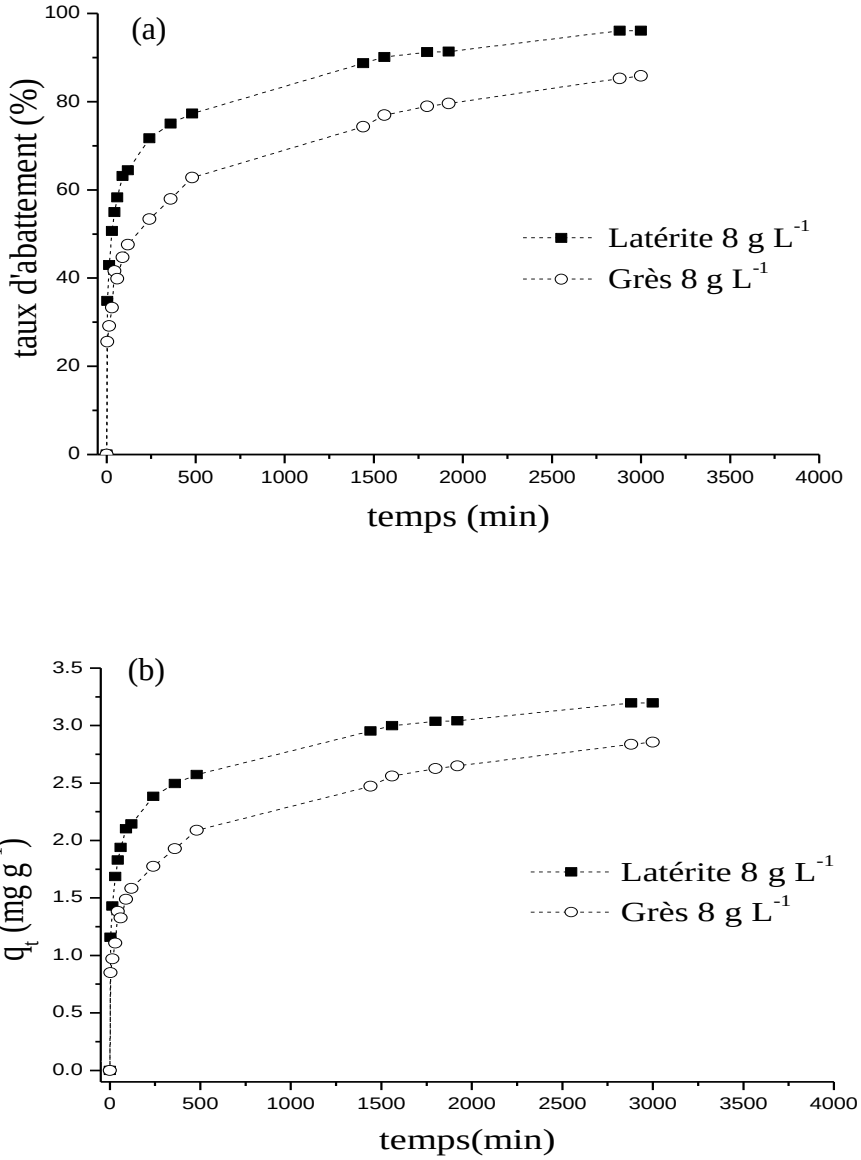


Figure 5. 7 : Effet du temps de contact sur le taux d'abattement (a) et la capacité d'adsorption (b) des ions phosphate par la latérite et le grès ([PO_4^{3-}] initiale ~ 25 mg L^{-1}; pH ~ 7, dose de matériaux : 8 g L^{-1} T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm).

L'analyse des courbes, révèle une variation du taux d'abattement (figure 5.7a) en deux étapes : une première étape rapide au cours de laquelle une quantité importante de phosphate est adsorbée, suivie d'une étape beaucoup plus lente, pour laquelle le taux d'abattement varie beaucoup plus lentement, en accord avec les travaux de la littérature. D'après **Sanyal et De Datta, (1991) et Yang *et coll.*, (2006)**, la première étape reflète un processus d'adsorption sur la surface extérieure de l'adsorbant. Lorsque l'adsorption sur la surface extérieure atteint la saturation, les ions phosphate diffusent dans les particules et sont adsorbés ou précipités sur la surface interne. La courbe de la capacité d'adsorption en fonction du temps (figure 5.7b) montre la même évolution en fonction du temps, l'adsorption des anions phosphate étant également rapide au début des expériences puis décroît jusqu'à atteindre un pseudo-plateau. L'efficacité des adsorbants (taux d'abattement et capacité d'adsorption) en fonction du temps se présente dans l'ordre suivant : latérite > grès > schiste. En particulier, la capacité d'adsorption maximale des ions phosphate est de 3,2, 2,8 et 0,23 mg g^{-1} pour la latérite, le grès et le schiste respectivement. La capacité d'adsorption du schiste est donc plus de 10 fois plus faible que celle de la latérite et du grès.

5.2.5 Modélisation des cinétiques

La linéarisation des courbes cinétique de sorption est présentée sur la figure 5.8 et les paramètres cinétiques correspondants sont donnés dans le tableau 5. . Seul le modèle cinétique de pseudo-second ordre permet, comme précédemment pour le schiste, de décrire les cinétiques d'adsorption des ions phosphate par le grès et la latérite. Des coefficients de corrélation élevés sont en effet obtenus et les capacités d'adsorption à l'équilibre calculées (q_{cal}) sont en bon accord avec les données expérimentales (tableau 5.3). D'après le modèle de pseudo second-ordre, le processus d'adsorption des ions phosphate serait basé sur un mécanisme de chimisorption **(Ho, 2006 ; Can et Yildiz 2006)**. Plus la dose d'adsorbant est élevée, les autres conditions expérimentales étant inchangées, plus la valeur de k_2 augmente (tableau 5.3). Ceci est probablement induit par l'augmentation du nombre de sites de sorption disponibles aux fortes doses d'adsorbants.

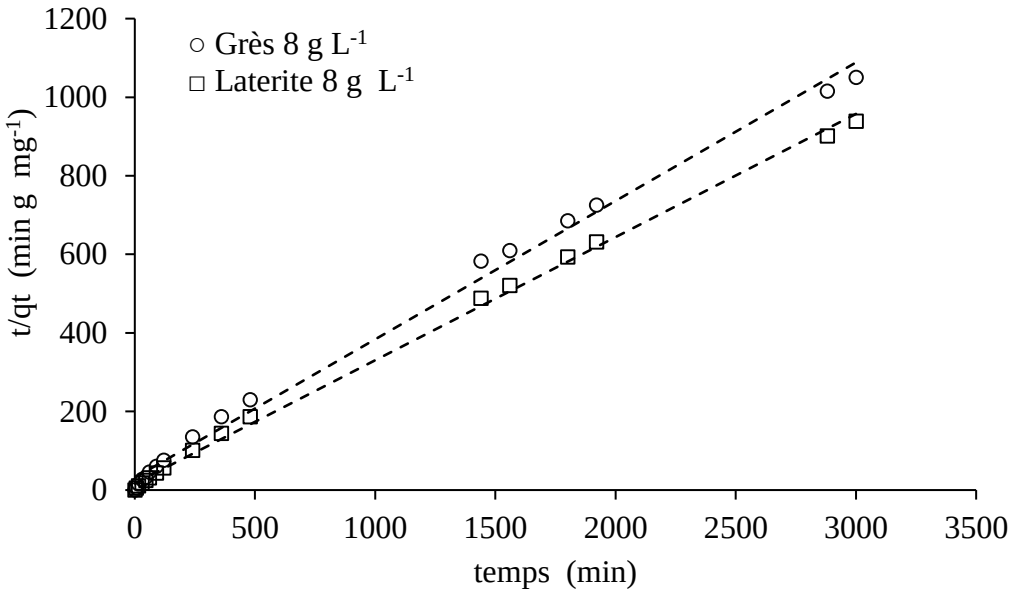


Figure 5. 8 : Modélisation de la cinétique d'adsorption des ions phosphate par le grès et la latérite (8 g L^{-1}) en utilisant le modèle de pseudo-second ordre ([PO_4^{3-}] initiale ~ 25 mg L^{-1}; pH ~ 7, dose de matériaux : 8 g L^{-1} , T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm).

			Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre			Modèle cinétique de pseudo-second-ordre		
Adsorbant	Dose (g L^{-1})	q_{exp} (mg g^{-1})	q_{cal} (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	q_{cal} (mg g^{-1})	k_2 (g $mg^{-1}min^{-1}$)	R^2
Grès	80	0,99	0,29	0,010	0,927	0,99	0,510	1,000
	30	0,87	0,48	0,020	0,963	0,89	0,100	1,000
	8	2,80	1,80	0,010	0,800	2,84	0,010	0,990
Laterite	15	1,70	0,41	0,010	0,703	1,78	0,041	0,999
	8	3,20	1,31	0,010	0,926	3,20	0,006	0,998

Tableau 5. 3 : Paramètres issus du modèle cinétique de pseudo-second ordre pour décrire l'adsorption des ions phosphate sur le grès et la latérite ([PO_4^{3-}] $_{initiale}$ ~ 25 mg L^{-1}; pH ~ 7).

5.2.6. Isothermes d'adsorption des ions phosphate

Les isothermes d'adsorption du grès et de la latérite sont présentées sur la figure 5.9. Elles ont été mesurées pour une gamme de concentration initiale en phosphate comprise entre

25 mg L^{-1} et 250 mg L^{-1}.

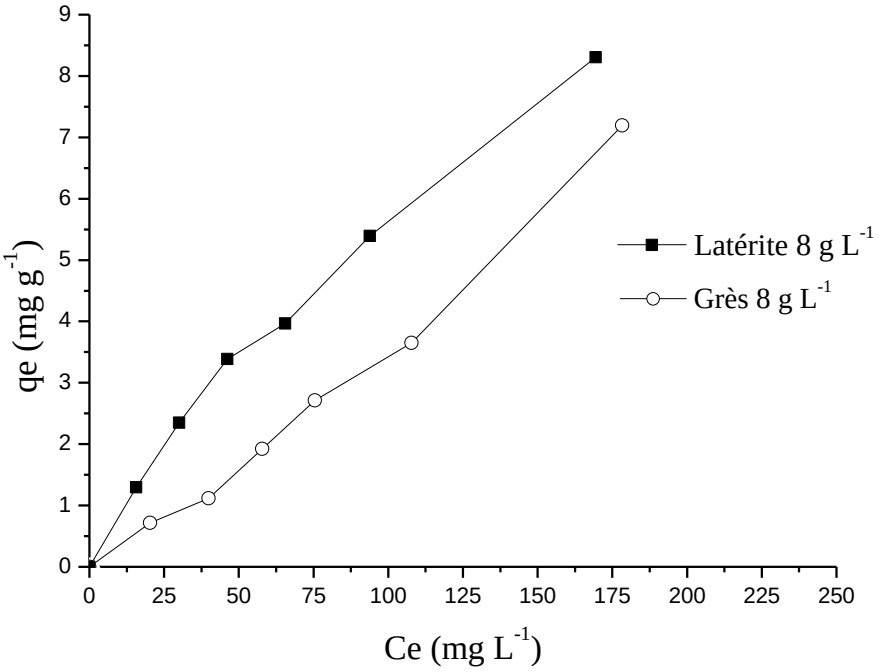


Figure 5. 9 : Courbes d'isotherme d'adsorption des anions du phosphate de la latérite et du grès (dose des matériaux :8 g L^{-1} , T~25°C, vitesse d'agitation : 300 rpm).

Les isothermes du grès et de la latérite ont été déterminées à une faible dose d'adsorbant (8 g L^{-1}) pour laquelle l'élimination des ions phosphate de la solution n'est pas totale sur la gamme de concentrations étudiées. La sorption des ions phosphate sur la latérite et le grès est clairement différente de celle précédemment observée sur le schiste (*cf*, partie 3 § figure 3.10a). L'isotherme du schiste, comme dans la plupart des travaux de la littérature, présente un point de saturation au-delà duquel l'augmentation de la concentration initiale en phosphate n'entraîne pas d'augmentation significative de la capacité de sorption des ions phosphate (*cf* partie 3 § figures 3.10 b et c) **(Boeykens *et coll.*, 2017)**. La présence de ce niveau de saturation a permis d'ajuster les données en utilisant le modèle de Langmuir. Au contraire, les isothermes obtenues pour la latérite et le grès ne présentent pas de niveau de saturation, ce qui ne permet pas d'évaluer la capacité de sorption sur la base de la modélisation des isothermes selon les modèles courants de Freundlich et de Langmuir. S'il est peu fréquent, un tel comportement a déjà été rapporté par la littérature lors des travaux sur la

sorption des anions phosphate par plusieurs matériaux utilisés dans les marais artificiels tels que la bauxite, le calcaire, la zéolite, les agrégats d'argile expansée (LECA) **(Drizo *et coll.*, 1999)** ou encore la scorie **(Xue et *coll.*, 2009)**. La capacité de sorption varie de la manière suivante : latérite > grès > schiste. Une des explications possibles pour la réactivité supérieure de la latérite pourrait être l'aire spécifique plus élevée que celle des deux autres matériaux.

Les variations des valeurs des capacités d'adsorption mesurés confirme que cette grandeur est fortement dépendante de la concentration initiale en ions phosphate. En effet, une variation d'un facteur 10 Ce, celle-ci (de 25 mg L^{-1} à 250 mg L^{-1}) induit une variation quasi-équivalente de la valeur de q_e passant de 0,75 mg PO_4 g^{-1} à 7,1 mg PO_4 g^{-1} pour le schiste et de 1,3 mg PO_4 g^{-1} à 8,5 mg PO4 g^{-1} pour la latérite.

5.3. Adsorption des ions phosphate en conditions hydrodynamiques : Expériences en réacteur colonne

5.3.1. Propriétés physiques et structurales liées à la granulométrie

Les propriétés physiques et structurales d'échantillons de grès et de latérite de granulométrie 1-2 mm sont comparées à celles du schiste dans le tableau 5.4. On constate que tous les paramètres relatifs au grès et à la latérite étudiés sont dans le même ordre de grandeur que ceux du schiste. La porosité est voisine de 50 % et le coefficient d'uniformité CU est inférieur à 2, montrant ainsi des granulométries uniformes. La densité est supérieure à 2, le coefficient de perméabilité K est ~ 3.10^{-2} ms^{-1}. Les diamètres d_{10}, d_{60} et la granulométrie moyenne ne diffèrent pas également, démontrant ainsi que les trois massifs ont été concassés et tamisés dans les mêmes conditions. La comparaison du pouvoir adsorbant vis-à-vis des anions phosphate en réacteur colonne sera donc liée à la nature chimique des matériaux, les paramètres physiques et structuraux étant très proches.

Matériaux (1-2 mm)	Propriétés physiques et structurales							
	d_{10} (mm)	d_{60} (mm)	Granulométrie moyenne (mm)	CU	Porosité (%)	Densité	ρ_{app*} (g cm^{-3})	K* (m s^{-1})
Grès	1,87	0,971	1,21	0,52	52	2,60	1,26	3,5.10^{-2}
Latérite	1,84	1,030	1,17	0,56	51	2,35	1,15	3,4.10^{-2}
Schiste	1,80	0,951	1,14	0,53	50	2,40	1,14	3,2.10^{-2}

Tableau 5. 4 : Propriétés physiques et structurales du grès, de la latérite et du schiste, de granulométrie 1-2 mm. d_{10} et d_{60} : diamètre laissant passer 10 % et 60 % des particules respectivement ; CU : Coefficient d'Uniformité ; K* **:** conductivité hydraulique ; ρ_{app*}: masse volumique apparente.

5.3.2. Evolution du pH en sortie de colonne

La figure 5.10 présente l'évolution du pH en sortie de colonne garnie respectivement de latérite et de grès au cours du temps. Pour rappel, l'alimentation des colonnes en solution de phosphate a été réalisée en flux ascendant et en continu sur toute la période d'étude et une valeur de pH constante égale à ~ 4.8 est mesurée en entrée des deux colonnes, de même que précédemment pour le schiste, sur toute la période de l'essai. Les valeurs de pH en sortie de colonne garnie de latérite ou de grès fluctuent au cours du temps, une valeur de pH faible est mesurée en début d'expérience pour le grès (pH ~ 4,8) et la latérite (pH ~ 5). A l'exception de ces deux valeurs de pH en début d'expérience, les valeurs de pH sont comprises entre 6,2 et 6,9 et entre 5,7 et 5,9 pour la latérite et le grès respectivement durant toute la durée de l'expérience. Le pH en sortie de la colonne garnie de schiste est compris entre 5,6 et 6,6 (*cf*, partie 3 § figure 3.11). Dans tous les cas, les valeurs de pH mesurées en sortie de colonnes en fonction du temps respectent les normes de rejets des eaux usées en Côte d'Ivoire et en France, c'est-à-dire 5,5 ≤ pH ≤ 8,5 **(Ministère de l'Environnement, des Eaux et Forêts, 2008 ; Prigent, 2012)**.

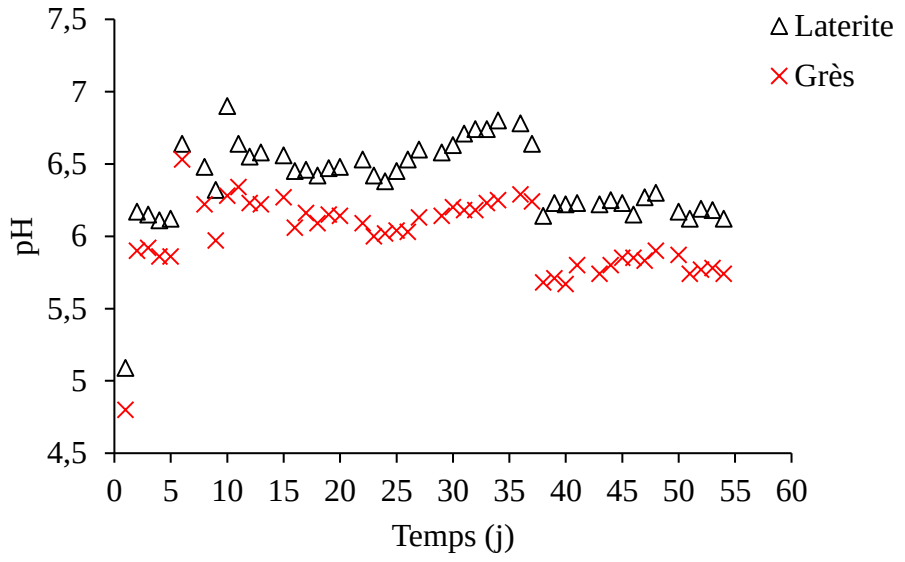


Figure 5. 10 : Evolution du pH en sortie de colonne remplie de latérite et de grès.

5.3.3. Courbes de percée

La figure 5.11 montre l'évolution du rapport de la concentration à un temps t en ions phosphate sur la concentration initiale déterminée en sortie des colonnes garnies de grès ou latérite (débit ~ 1 mL min^{-1}) en fonction de V/Vp, où V représente le volume de solution introduit dans la colonne et Vp le volume poreux. Contrairement aux expériences réalisées sur le schiste, pour lequel des périodes d'interruption de 64h avaient été appliquées (*cf* partie 3 § figure 3.13) les expériences avec le grès et la latérite ont été réalisées en mode continu.

En considérant une concentration de 1 mg L^{-1} d'ions phosphate en sortie de colonne, on observe sur la courbe de percée une première région caractéristique des valeurs de V/Vp ≤ 132 et 147 pour le grès et la latérite respectivement. Cette première région correspond à une valeur de concentration en ions phosphate en sortie de colonne inférieure à 1 mg L^{-1}. Au-delà de cette valeur, c'est-à-dire V/Vp ≥ 132 et 147 pour le grès et la latérite respectivement, on observe une augmentation de la concentration en sortie de colonne jusqu'à atteindre une concentration en ions phosphate de 12,5 mg L^{-1} (C_0 / 2 avec C_0 = 25 mg L^{-1}). La capacité d'adsorption pour cette valeur de 1 mg L^{-1} en sortie de colonne est de 1,3 et 1 mg g^{-1} pour la latérite et le grès respectivement. Cette même capacité d'adsorption était seulement de 0,2 mg g^{-1} pour le schiste (*cf*, partie 3 § figure 3.12). Bien que le débit initial appliqué pour les

expériences sur le grès et la latérite soit 5 fois plus élevé que celui appliqué dans le cas du schiste, la capacité d'adsorption du grès et la latérite est plus élevée d'un facteur au moins égal à 5 fois celle du schiste. L'ordre d'efficacité des adsorbants est de manière non surprenante identique à celui observé en réacteurs « batch » : latérite ≥ grès ≥ schiste (*cf* partie 5 § figure 5.7 et 5.9).

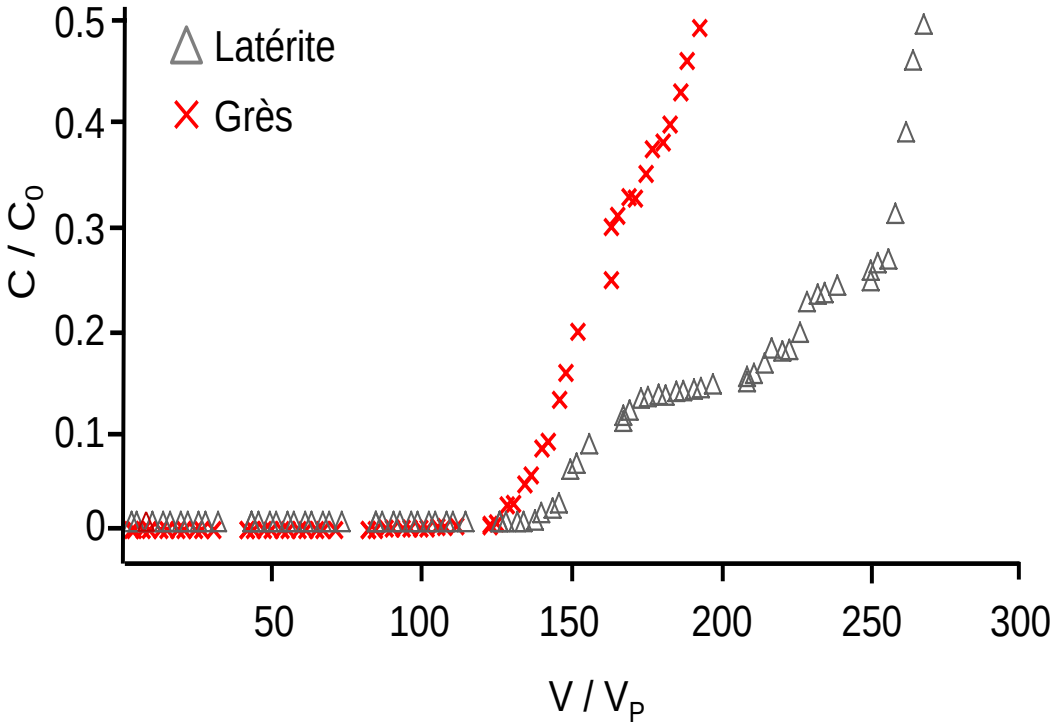


Figure 5. 11 : Courbe de percée des anions phosphate pour le grès et la latérite (ϕ 1-2 mm) et pour un débit initial de 1,01 ± 0,01 mL min^{-1}.

5.3. 4. Suivi des concentrations en fonction du temps

La figure 5.12 illustre l'évolution des concentrations en ions Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+} et PO_4^{3-} en solution en fonction du temps pour une solution initiale de phosphate à 25 mg L^{-1}. On remarque que les concentrations en ions Ca^{2+}et Mg^{2+} diminuent dans le temps pour le grès et la latérite. Les concentrations en Al^{3+} ont également le même profil pour la latérite et le grès, en augmentant jusqu'à atteindre un maximum avant de diminuer. Les concentrations en anions phosphate quant à elles sont très faibles en début d'expérience, dans les 500 premières heures pour les deux matériaux, reflétant ainsi des taux d'abattement proches de 100 % avant

d'augmenter et tendre vers la concentration initiale (25 mg L^{-1}). Même si la comparaison avec les données sur le schiste est délicate au regard des conditions expérimentales différentes, une corrélation entre la diminution des concentrations de Ca et de Mg et l'augmentation de la concentration en ions phosphate à la sortie de la colonne est clairement mise en évidence. Cette diminution des concentrations en ions Ca^{2+}et Mg^{2+} en sortie de colonne pourrait être attribuée à la saturation progressive des sites de surface par les ions phosphate en limitant la solubilité des ions Ca^{2+}et Mg^{2+} des substrats ou à la précipitation de composés solides Ca ou Mg sur la surface du substrat.

Par ailleurs, l'élimination des anions phosphate en solution en début d'expérience pour la latérite et le grès peut s'expliquer par les concentrations élevées en ions Ca et Mg en début d'expérience. En effet, des résultats identiques ont été obtenus par **Ádám *et coll,* (2007a)**, lors de l'étude d'adsorption des anions phosphate sur Filtralite P®, une argile expansée commerciale, et sur le « Shellsand », un matériau carbonaté naturel, principalement produit par des coquillages, des escargots et des algues de corail. Ces auteurs ont attribué l'élimination des anions phosphate par l'accumulation d'une grande quantité d'ions Ca (45-260 mg L^{-1}) et Mg (5 -65 mg L^{-1}) dans la colonne en début d'expérience.

La capacité d'adsorption à la percée mesurée pour la filtralite P® et le « Shellsand », est respectivement de ~ 0,6 et 0,9 mg g^{-1} PO_4^{3-} pour un temps de contact de ~ 4 jours. Par conséquent, la capacité d'adsorption de la latérite et du grès de Côte d'Ivoire est du même ordre de grandeur que celle enregistrée pour ces deux matériaux provenant de Hordaland Tørkeri, en Norvège. Ce type de matériau a été évalué comme étant un excellent adsorbant des ions phosphate **(Ádám *et coll,* 2007a)**. La plus grande valeur de capacité pour la latérite pourrait être attribuée au statut spécifique du fer dans ce composé. En effet, contrairement au schiste, le fer est essentiellement présent sous forme d'oxyhydroxydes de fer libres, c'est-à-dire de goethite αFeOOH et d'hématite dans la latérite. De plus, les données de de la spectrométrie Mössbauer pour la latérite à température ambiante (Annexe 5) indiquent que les particules de goethite sont caractérisées par une faible cristallinité. De telles particules de goethite avec un rapport surface/volume élevé sont particulièrement efficaces pour éliminer une quantité élevée d'ions phosphate dans l'eau.

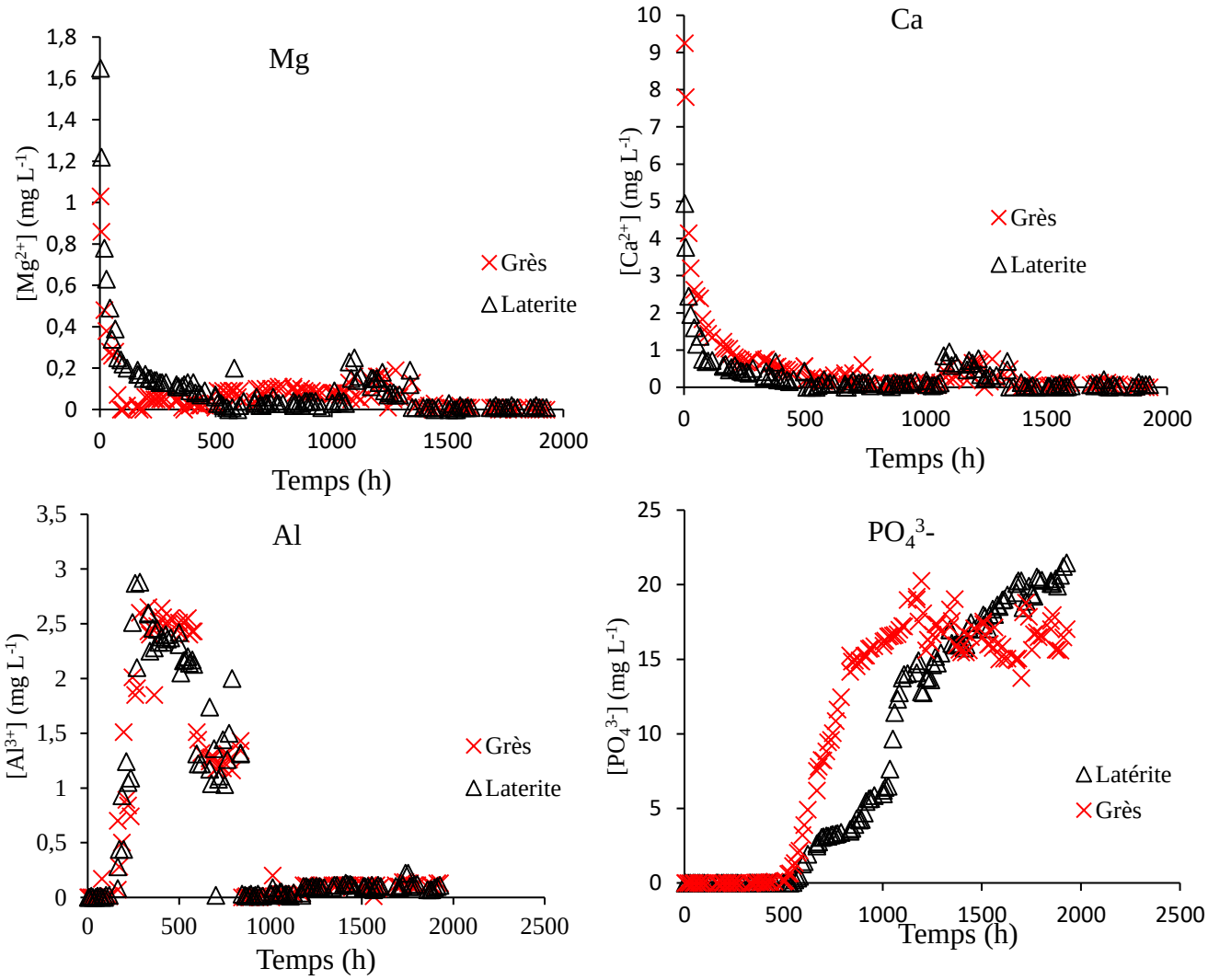


Figure 5. 12 : Evolution des concentrations en ions Ca, Mg, Al et PO_4^{3-} en fonction du temps dans les colonnes garnies de latérite et de grès (ϕ 1-2 mm).

5.4. Comparaison technico-économique d'un marais artificiel mettant en œuvre le grès, la latérite, le schiste et la pouzzolane-ferrihydrite

Suite à cette étude de l'adsorption des anions phosphate par le grès et la latérite, la faisabilité de l'utilisation de ces matériaux en marais artificiel a été envisagée.

Le tableau 5.5 ci-après résume les paramètres technico-économiques d'un filtre planté à écoulement horizontal, pour une utilisation du schiste, du grès et la latérite en marais

artificiel. Il a été considéré dans ces calculs 3 g de PO_4^{3-} était relâchés par EH et par jour pour une quantité de 2 mg L^{-1} P-PO_4 d'ions phosphate en sortie de station et une durée de vie envisagée pour les matériaux de 4 ans, avec à en complément une comparaison à la pouzzolane enrobée de ferrihydrite, un matériau de synthèse proche des matériaux naturels étudiés. Elle a été préparée en enrobant de la ferrihydrite de synthèse sur une roche naturelle, la pouzzolane, avec un rapport optimal entre la masse d'oxyde de fer initiale et la masse de pouzzolane de 20%. De plus, ce matériau a fait l'objet d'une étude d'adsorption des anions phosphate en réacteur colonne et a montré une capacité d'adsorption intéressante **(Ruby *et coll.*, 2015)**. La pouzzolane enrobée de ferrihydrite semble donc être un matériau de synthèse adéquat pour être comparé à la latérite, au grès et au schiste. Les détails de tous les calculs sont rapportés en annexe 6. On constate que la pouzzolane enrobée de ferrihydrite, bien qu'elle ait une capacité d'adsorption plus élevée que le grès et la latérite, présente un coût de mise en place dans une station d'épuration plus élevé que ces deux matériaux. Ce coût très élevé est dû à l'enrobage qui est de 800 euros/tonne (tableau 5.3). Cependant ce matériau occupera une surface sensiblement plus faible que les autres matériaux (grès, latérite, schiste), induisant des coûts d'infrastructure (non inclut dans le calcul présenté en annexe 6) plus faible.

La mise en place d'un marais artificiel avec du schiste ardoisier présente le coût le plus élevé au vu de sa capacité d'adsorption relativement peu élevée. Par ailleurs, ces matériaux ont une grande emprise du sol (nombre de m^2 par EH) pour leur mise en œuvre en marais artificiel par rapport à la pouzzolane-ferrihydrite. Cette emprise de sol pourrait ne pas être une difficulté pour les pays en développement étant donné leur faible industrialisation et donc une faible occupation des sols dans ces pays.

L'implantation d'un filtre adapté à de petites communes d'environ 2000 EH pour une durée de 4 ans est envisageable pour une superficie allant de ~ 8 ha (~ 38 m^2 EH^{-1}) pour le schiste à ~ 1 ha (~ 5 m^2 EH^{-1}) pour la latérite (tableau 5.3). L'utilisation des matériaux naturels latérite et grès s'avère donc avantageuse au regard des coûts de fabrication des matériaux de synthèse. Par ailleurs, dans le but d'augmenter la durabilité du procédé avec les matériaux naturels, ainsi que sa rentabilité économique, les voies de valorisation in fine du matériau saturé en phosphore et de la biomasse végétale devraient être envisagées.

	Côte d'Ivoire			France
	Grès	Latérite	Schiste	pouzzolane-ferrihydrite
q (g Kg^{-1})	1,12	1,56	0,20	5,00
quantité de matériau (Tonne pour 2000 EH pendant 4 ans)	7 822	5 616	43 800	1 752
Superficie du filtre (m^2)	12 416	9 768	76 842	3 504
Estimation du coût du matériau pour une durée de 4 ans (Euro)	1 564 400	1 123 200	8 760 000	1 752 000

Tableau 5. 5 : paramètres technico-économiques d'un marais artificiel mettant en œuvre le grès, la latérite, le schiste et la pouzzolane-ferrihydrite.

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la comparaison du pouvoir adsorbant des ions phosphate du grès et de la latérite à celui du schiste, en réacteurs « batch » et colonne.

Tout d'abord les analyses MEB ont permis de confirmer que le grès et la latérite sont des matériaux poreux et qu'ils présentent des grains disposés de manière aléatoire, contrairement au schiste, qui a une structure dense disposée en feuillets.

L'analyse chimique a révélé que la latérite et le grès contiennent plus de fer que le schiste. La goethite et l'hématite sont identifiées par DRX pour le grès et la latérite alors que principalement des minéraux silicatés sont observés pour le schiste. La spectrométrie Mössbauer a confirmé un statut du fer différent dans les 3 géomatériaux, le fer étant engagé dans des phases minérales de type hématite et goethite pour la latérite et le grès en accord avec les données obtenues par DRX alors qu'il est présent majoritairement en substitution dans des minéraux argileux pour le schiste.

L'adsorption des anions phosphate a tout d'abord été étudiée en réacteur « batch ». On

constate en particulier une augmentation du taux d'abattement avec une augmentation de la dose d'adsorbant. L'influence de différents paramètres physicochimiques sur l'adsorption des ions phosphate a été précisée. En particulier, il a été observé, pour les deux matériaux, une forte diminution de la capacité d'adsorption des anions phosphate lorsque la dose augmente, pour finalement atteindre une valeur minimale constante lorsque le taux d'abattement est inférieur à 100 % (cas du schiste).

L'augmentation du pH entraîne une diminution de l'efficacité d'élimination des ions phosphate. Par ailleurs, la cinétique d'adsorption est bien décrite selon le modèle de pseudo-second ordre. De manière surprenante, et contrairement au schiste, les isothermes relatives à la latérite et au grès ne présentent pas de niveau de saturation dans la gamme de concentration étudiée, ce qui ne permet pas une modélisation des données à partir des modèles communément utilisés de Langmuir et de Freundlich.

L'étude réalisée en réacteur colonne révèle, de manière très intéressante, un faible taux de colmatage et des valeurs de pH en sortie de colonne en bon accord avec les normes de rejet. Pour une concentration en ions phosphate en sortie de colonne de 1 mg L^{-1} des capacités d'adsorption de 1, 1,3 et 0,2 mg g^{-1} ont été déterminées pour le grès, la latérite et le schiste respectivement. Par ailleurs, le suivi des concentrations en ions métalliques a permis de mettre en évidence une concentration importante en Ca et Mg en début d'expérience, concentration qui diminue au cours du temps. Au contraire, la concentration en anions phosphate très faible en sortie de colonne et en début d'expérience augmente dans le temps. L'ordre d'efficacité des adsorbants se présente comme suit : latérite ≥ grès ≥ schiste en accord avec les résultats obtenus en réacteur « batch ».

Le grès et la latérite ont ainsi démontré une efficacité vis-à-vis de l'élimination des anions phosphate beaucoup plus importante que pour le schiste ardoisier. Etant donné leur ubiquité et leur particularité d'être sans intérêt minier en Côte d'Ivoire, ces matériaux pourraient être prometteurs pour des traitements étendus de déphosphatation des eaux usées en marais artificiel et pourraient aussi constituer une alternative aux traitements chimique et biologique des eaux usées, souvent non applicables aux pays en développement.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La présente thèse a porté sur l'étude de l'élimination des ions phosphate par le schiste, le grès et la curasse latéritique, roches abondantes sur le territoire Ivoirien et sans intérêt minier avéré, dans l'objectif final de les utiliser comme massifs filtrants d'un marais artificiel pour la déphosphatation des eaux résiduaires urbaines. En effet, le coût élevé et la complexité des filières classiques (traitements biologiques et précipitations chimiques) dans les pays en développement comme la Côte d'Ivoire, ont conduit à la nécessité de rechercher des technologies alternatives d'épuration des eaux usées domestiques fiables, faciles à mettre en place et peu coûteuses. Le choix de ces trois roches s'est alors justifié par leur composition chimique, celles-ci étant riches en (oxyhydr)oxyde de fer, d'aluminium, de calcium et de magnésium présentant une bonne affinité pour les ions phosphate. L'originalité de cette étude réside d'une part dans l'approche multi-échelle de la réactivité des géomatériaux, du réacteur « batch » au réacteur colonne et enfin, au micro-pilote, et d'autre part dans à l'approche des mécanismes réactionnels réalisée en combinant l'étude des propriétés physicochimiques intrinsèques des matériaux à l'analyse globale des espèces libérées en solution.

Dans un premier temps l'adsorption des ions phosphate a été étudiée en utilisant le schiste ardoisier. Le schiste ardoisier présente une structure dense et poreuse disposée en feuillets avec une surface spécifique relativement faible. Cette roche est riche en silicium, aluminium et fer. Le fer et l'aluminium sont présents essentiellement en substitution dans des minéraux silicatés. Les expériences en réacteur batch ont permis de mettre tout d'abord en évidence l'influence de la dose d'adsorbant sur l'élimination des ions phosphate. Ainsi, si le taux d'abattement augmente avec la dose de schiste, la capacité d'adsorption diminue quant-à-elle jusqu'à une valeur constante de ~ 0,2 mg g^{-1}. Le pH influe par ailleurs fortement sur la réactivité du schiste, des processus de dissolution importants ayant été mis en évidence aux pH acides plutôt à la faveur d'un mécanisme d'élimination des ions phosphate en solution et d'une reprécipitation. Une corrélation entre concentration en anions phosphate et concentrations en ions calcium, magnésium et aluminium en solution et en fonction du pH a été établie. La cinétique d'adsorption a été décrite par le modèle du pseudo-second ordre et les isothermes d'adsorption, par le modèle de Langmuir.

En ce qui concerne les expériences réalisées en réacteur colonne, un faible taux de colmatage et un pH en sortie de colonne respectant les normes de rejet ont été mis en évidence. De manière originale, l'alternance de périodes statiques et hydrodynamiques a permis de mettre en évidence l'accumulation d'espèces du calcium et du magnésium dans la

colonne au cours de la période statique et par la même, une élimination plus importante des ions phosphate. Il a ainsi été mis en évidence l'influence du temps de rétention hydraulique entre les ions phosphate et le schiste sur l'élimination de ceux-ci, temps de rétention hydraulique qui doit être compris entre 19 h et 64 h pour une élimination efficiente des ions phosphate.

Dans une démarche appliquée, un micro-pilote de type marais artificiel à écoulement vertical saturé garni de schiste ardoisier a ensuite été développé et étudié vis-à-vis non seulement de l'élimination des ions phosphate mais aussi de paramètres de pollution tels que l'azote NTK, les ions ammonium NH_4^+, les MES, la DBO, la DCO, *E. coli, C. perfringens.*

L'élimination de polluants de l'ERU est influencée par la granulométrie du schiste ardoisier au sein du filtre. En effet, le schiste à granulométrie la plus fine (1-2 mm) a révélé une élimination plus importante des polluants que le schiste à granulométrie plus grossière (3-4 mm). La pollution phosphorée a été ainsi éliminée à plus de 85 % sur la durée de l'étude. L'efficacité du micro-pilote a donc été clairement démontrée par la diminution de tous les indicateurs de pollution étudiés, de l'ERU aux filtrats. Dans la suite de l'étude, le *Panicum maximum* a donc été planté sur le filtre constitué de schiste 1-2 mm. Cette plante s'est mieux adaptée sur le schiste avec une densité de 20 tiges m^{-2} que sur le schiste à 10 tiges m^{-2}. Tous les indicateurs de pollution ont diminué significativement de l'URU au filtrat, avec un taux d'abattement de la pollution phosphorée supérieur à 90 %. Il a été constaté que la capacité d'adsorption du schiste en réacteur batch et colonne est proche de celle obtenue sur ce micro-pilote sans qu'il ne soit saturé ions phosphate. Par ailleurs, la capacité d'adsorption exclusive des anions phosphate par les plantes déterminée est négligeable, confirmant ainsi l'importance de mettre en œuvre des matériaux riches en fer, aluminium, calcium et/ou magnésium. Finalement, cette étude a permis de démontrer que le schiste ardoisier est un matériau susceptible d'être utilisé comme milieu granulaire d'un marais artificiel pour la dépollution des eaux résiduaires urbaines. Cependant pour l'application de ce procédé de marais artificiel à grande échelle il est préférable d'utiliser une densité de 20 tiges m^{-2} de *Panicum maximum* sur massif filtrant constitué de schiste à granulométrie 1-2 mm.

Dans la dernière partie de ce travail le pouvoir adsorbant du schiste a été comparé à celui de deux autres géomatériaux de Côte d'Ivoire, le grès et la latérite, en réacteurs « batch » et colonne. Le grès et la latérite sont également des matériaux poreux et se présentent sous

forme de grains empilés de manière aléatoire. Ces matériaux contiennent également du silicium, de l'aluminium, du fer, du calcium et du magnésium. Une des différences essentielles de ces matériaux comparés au schiste concerne le statut du fer, en effet le fer est engagé dans des phases minérales de type hématite et de goethite dans le grès et la latérite et non en substitution dans des phases argileuses comme dans le schiste. Concernant l'adsorption des anions phosphate par le grès et la latérite en réacteur « batch », quelles que soient les conditions expérimentales, les taux d'abattement et les capacités d'adsorption sont toujours plus élevés pour la latérite et le grès que pour le schiste. Une autre différence essentielle avec le schiste concerne le pH, les processus de dissolution sont en effet moins prononcés pour le grès et la latérite et des effets antagonistes du pH en présence d'ions phosphate ont notamment été observés pour les espèces du fer. La cinétique d'adsorption des anions phosphate pour la latérite et le grès est également bien décrite selon le modèle de pseudo-second ordre. Les isothermes obtenues pour la latérite et le grès sont très différents de ceux du schiste ; en effet ils ne présentent pas de niveau de saturation. Comme précédemment pour le schiste, l'étude de l'adsorption des ions phosphate en réacteur colonne a révélé également un faible taux de colmatage et les pH de la solution en sortie de colonne respectent les normes de rejets sur la durée des expériences. En considérant un niveau de rejet de 1 mg L^{-1} en ions phosphate en sortie de colonne, pour le grès, la latérite et le schiste, des capacités d'adsorption de 1, 1,3 et 0,2 mg g^{-1} sont obtenues respectivement, capacités dans le même ordre de grandeur que l'hydroxyapatite, déjà été utilisée pour la déphosphatation des eaux usées à l'échelle pilote. Finalement les données obtenues en réacteurs « batch » et colonne permettent de classer l'efficacité d'adsorption des ions phosphate par les trois matériaux dans l'ordre suivant latérite > grès > schiste.

Le schiste, le grès et la latérite sont des géomatériaux de Côte d'Ivoire intéressants pour l'épuration des eaux usées en anions phosphate. La présence de calcium, aluminium, fer et magnésium dans ces matériaux est apparue comme un facteur très favorable à l'élimination des ions phosphate.

Il sera avantageux d'étendre l'étude réalisée en réacteur micro-pilote avec le schiste comme massif filtrant, au grès et à la latérite. En effet, bien que le grès et la latérite aient révélé des capacités d'adsorption intéressantes en réacteur « batch » et colonne, une étude en réacteur pilote permettra de mieux appréhender le comportement de ces deux adsorbants en

présence de l'ERU.

La réalisation des tests d'adsorption à partir de l'ERU sur les matériaux de cette étude en réacteur colonne permettra dans un environnement contrôlé d'appréhender l'impact des processus de dissolution sur l'adsorption des ions phosphate.

Il sera également pertinent d'étudier de manière approfondie les principaux mécanismes de rétention du phosphate (dissolution-reprécipitation ou adsorption) par les trois matériaux mis en œuvre au cours de cette étude pour pouvoir mieux appréhender le dimensionnement des marais artificiels.

L'adaptation à plus grande échelle des expériences d'adsorption réalisées dans cette étude pour l'utilisation des matériaux en marais artificiel avec une concentration de 6 mg. L^{-1} d'ions phosphate (concentration représentant la limite maximale de quantité de phosphate pouvant être rejeté dans le milieu récepteur) en sortie de station doit être envisagée. En effet, cette étude a révélé que l'implantation d'un filtre adapté à de petites communes d'environ 2000 EH pour une durée de 4 ans est envisageable pour une superficie allant de ~8 ha (~ 38 m^2 EH^{-1}) pour le schiste à ~1 ha (~5 m^2 EH^{-1}) pour la latérite.

Par ailleurs, il serait intéressant de faire une étude de rentabilité économique plus détaillée du marais artificiel avec les géomatériaux étudiés. En effet, les voies de valorisation in fine du matériau et de la biomasse végétale produite peuvent être envisagées. Concernant les matériaux, il pourrait s'agir du retour en filière industrielle de production d'engrais ou d'une application directe en agriculture.

- Pour la réutilisation du matériau saturé en ions phosphate, en marais artificiel, une régénération de celui-ci devra être envisagée en utilisant les traitements chimiques de désorption des ions phosphate ou des expériences de lixiviation préalablement mise au point en laboratoire.
- La biomasse végétale produite (*P. maximum*) quant à elle, devra subir des analyses chimiques et bactériologiques pour une utilisation éventuelle comme aliment de bétails.

Pour optimiser le procédé de marais artificiel il serait finalement impérieux, d'étendre cette étude à l'élimination d'autres polluants en en particulier, les métaux lourds (Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}

Cd^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Ag^{+}) des eaux usées par ces géomatériaux à différentes échelles d'investigation (batch, colonne, et sur le terrain) .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Adingra A. A., Kouassi A. M. (2011). Pollution en lagune Ebrié et ses impacts sur l'environnement et les populations riveraines. *Fiche Technique & Document Vulgarisation,* 48-53.

Aerts R., Chapin F.S. (2000). The mineral nutrition of wild plants revisited: a re-evaluation of processes and patterns. *Advances in ecological research,* 30, 2-67.

Ádám K., Søvik A. K., Krogstad T., Heistad A. (2007a). Phosphorus removal by the filter materials light-weight aggregates and shellsand - a review of processes and experimental set-ups for improved design of filter systems for wastewater treatment. *VATTEN,* 63, 245-257.

Ádám K., Krogstad T., Vråle L., Søvik A. K., Jenssen P. D. (2007b). Phosphorus retention in the filter materials shellsand and filtralite P® Batch and column experiment with synthetic P solution and secondary wastewater. *Ecological Engineering,* 29 (2), 200-208.

Akpo S. K., Ouattara P.J.M., Eba M.G., Ouffouet S., Coulibaly L. (2016). Etat de la pollution fécale dans les baies de la lagune Ebrié (Banco, Cocody et M'Badon) à Abidjan, Côte d'Ivoire. *Journal of Materials and Environmental Science,* 7 (2), 621-630.

Akratos C. S., Tsihrintzis V.A. (2007). Effect of temperature HRT, vegetation and porous media on removal efficiency of pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering,* 29, 173-191.

Antoni. V, (2009). Le phosphore dans les sols nécessité agronomique, préoccupation environnementale. *Le point sur,* 14.

Appelo C. A. J., Van der Weiden M.J.J., Tournassat C., Charlet L., (2002). Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic, *Environmental Science & Technology,* 36(14), 3096-3103.

Arai Y., Sparks D.L. (2001). ATR–FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite–water interface. *Journal of Colloid and Interface Science,* 241(2), 317-326.

Arias C. A., Del Bubba M., Brix H. (2001). Phosphorus removal by sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds. *Water Research,* 35 (5), 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. *Environmental Pollution,* 157, 2830-2836.

Baljic-Zelovic T., Leduc R. (2002). L'enlèvement biologique du phosphore dans les technologies à biofilm : Une synthèse de la problématique. *Water Quality Research Journal,* 37, 327-351.

Barca C. (2012). Mise au point de filtres garnis de matériaux réactifs destinés au traitement des eaux usées au sein de petites installations. Thèse de doctorat de l'Université de Nantes Anger le Mans, France.

Barroin G. (2007). Du facteur limitant au facteur de maitrise : face à l'eutrophisation seul le phosphore compte. Perspect. Agric. n°336 : pages 7-8.

Barthelemy K. (2012). Adsorption des anions phosphate par des composés ferriques en vue du traitement des eaux usées : approche en réacteur homogène et en mode hydrodynamique contrôlé. Thèse de doctorat de l'Université de Lorraine, France.

Barthélémy K., Naille S., Despas C., Ruby C., Mallet M. (2012). Carbonated ferric green rust as a new material for efficient phosphate removal. *Journal of Colloid and Interface Science,* 384, 121-127.

Beaudin I. (2006). La mobilité du phosphore. Centre de Référence en Agriculture et Agroalimentaire du Québec (C.R.A.A.Q.).

Bellier N., Chazarenc F., Comeau Y. (2006). Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite. *Water Research,* 40(15), 2965-2971.

Boeykens S. P. M., Piol N., Legal L. S., Saralegui A. B., Vazquez C. (2017). Eutrophication decrease: Phosphate adsorption processes in presence of nitrates. *Journal of Environmental Management,* 203, 888-895.

Bowden L. I., Jarvis A. P., Younger P. L., Johnson K. L. (2009). Phosphorus removal from wastewaters using basic oxygen steel slag. *Environmental Science & Technology,* 43(7), 2476-2481.

Bowes G., Beer S. (1987). Physiological Plant Processes: Photosynthesis. In Aquatic plant for water treatment and resource recovery. Reddy, K. R. and Smith, W. H. Orlando, *Mangnolia Publishing Inc* : pages 311-335.

Brix H., Schierup H. (1990). Soil oxygenation in constructed reed beds: The role of macrophyte and soil - atmosphere interface oxygen transport. *In Constructed Wetlands in Water Pollution Control. Pergamon Press, Oxford, London* : Pages 53-66.

Brix H. (1994). "Functions of macrophytes in constructed wetlands". *Water Science. Technology,* 29, 71-78.

Browne S. A. (2011). Aquatic Ecosystems United States. *Nova Science Publishers Inc:* pages 211-235.

Cabanes F. (2006). Déphosphatation des effluents: Précipitation et valorisation du phosphore. Thèse de doctorat spécialité Génie des Procédés, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.

Cai P., Zheng H., Wang C., Ma H., Hu J., Pu Y., Liang P. (2012). Competitive adsorption characteristics of fluoride and phosphate on calcinated Mg-Al-CO_3 layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials,* 213-214, 100-108.

Can M.Y., Yildiz E. (2006). Phosphate removal from water by fly ash: factorial experimental design. *Journal of Hazardous Materials,* 135(1-3), 165-170.

Castignetti D., Hollocher T. C. (1984). Heterotrophic nitrification among denitrifiers. *Applied and Environmental Microbiology,* 47 (4), 620-623.

CEPICI (2005). Présentation de la loi n° 98-755 du 23 Décembre 1998 portant Code de l'Eau, Version N° 1-AD-DAD-CEPICI : page 11.

Chachuat B. (1998). Traitement d'effluents concentrés par culture fixée sur gravier. Mémoire de DEA, Ecole Nationale de Génie de l'Eau et de l'Environnement de Strasbourg, France.

Chazarenc F., Kacem M., Gérente C., Andrès Y. (2008)."Active" filters: A mini-review on the use of industrial by-products for upgrading phosphorus removal from treatment wetlands. *11th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, November 1-7, 2008.* Indore, India.

Chazarenc F., Prigent S., Belbeze G., Andres Y., Blu V., Mouroux B. (2011). Etude des performances techniques du procédé ecophyltre .Rapport final : page 95.

Chitrakar R., Tezuka S., Sonoda A., Sakane K., Ooi K., Hirotsu T. (2006). Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298, 602-608.

Chorus I., Bartram J. (1999). Toxic Cyanobacteria in Water:A guide to their public health consequences, monitoring and management. published on behalf of WHO by:F & FN Spon.

Christos S. A., Vassilios A. T. (2007). Effect of temperature, HRT, vegetation and porous media on removal efficiency of pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 2 9,173-191.

Collignon B., Vézina M. (2000). Les opérateurs indépendants des services de l'approvisionnement en eau potable et de l'assainissement en milieu urbain africain. Programme pour l'Eau et l'Assainissement. http://www.wsp.org.

Coop M. R., Sorensen K. K., Bodas Freitas T., Georgoutsos G. (2004). Particle breakage during shearing of carbonate sand. *Géotechnique*, 54(3), 157-163.

Comeau Y., 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) : page 82.

Comeau Y., Hall K. J., Hancock R. E. W., Oldham W. K. (1986). Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal. *Water Research*, 20(12), 1511-1521.

Coulibaly L., Kouakou J., Savane I., Gourene G., (2008a). Domestic wastewater treatment with a vertical completely drained pilot scale constructed wetland planted with experiment study. *Ecological Engineering*, 34 (1), 23-29.

Coulibaly L., Savane I., Gourene G., (2008b). Domestic wastewater treatment with a vertical completely drained pilot scale constructed wetland planted with Corchorus oliterius. *Afrcan Journal of Agricultural Research*, 3, 587-596.

Coulibaly S.L. (2014). Abattement des phosphates des eaux usées par adsorption sur des géomatériaux constitués de Latérite, grès et schistes ardoisiers. Thèse de doctorat en cotutelle de l'Université de Lorraine (UL) et de l'Université Nangui Abrogoua (UNA).

CucarellaV., Renman G. (2009). Phosphorus Sorption Capacity of Filter Materials Used for On-site Wastewater Treatment Determined in Batch Experiments-A Comparative Study. *Journal of Environmental Quality,* 38(2), 381-392.

Cyrus S. J., Reddy G. B. (2010). Sorption and desorption of phosphorous by shale: batch and column experiments. *Water Science and Technology,* 61 (3), 599-606.

De Laat J. (1988). Contribution à l'étude du mode d'élimination de molécules organiques modèles sur charbon actif en grain – Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation. Thèse de doctorat de l'université de Poitiers, France.

Dejoux C. (1998). La pollution des eaux continentale africaines. Expériences actuelles et perspectives, Edition ORSTOM, collection travaux et document n°213 Paris.

Del Bubba M., Arias C. A., Brix H. (2003). Phosphorus adsorption maximum of sands for use as media in subsurface constructed reed beds as measured by the Langmuir isotherm. *Water Research,* 37, 3390-3400.

Deronzier G., Choubert J. (2004). Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées. Comparaisons techniques et économiques des voies de traitement biologique et physico-chimique. *Document technique FNDAE,* n°29. http://www.eau.fndea.fr/documentation/doc/technique.htm

Deronzier G., Schétrite S., Racault Y., Canler J., Liénard A., Héduit A. (2002). Traitement de l'azote dans les stations d'épuration des petites collectivités. *Document technique FNDAE,* n° 25. http://www.eau.fndea.fr/documentation/doc/technique.htm

Desjardins R., Jutras L., Prévost M. (1997). Évolution de la qualité de l'eau dans le réseau de distribution de la ville de Montréal. *Revue des sciences de l'eau,* 10(2), 167-184.

Directive Européenne du 21 mai 1991(91/271/CEE) relative au traitement des eaux urbaines résiduaires.

Dong Z., Sun T. (2007). A potential new process for improving nitrogen removal in constructed wetlands-Promoting coexistence of partial-nitrification and ANAMMOX. *Ecological Engineering*, 31(2), 69-78.

Dong Z., Jinadasa K.B.S.N., Richard M., Gersberg Y. L., Wun J. N., Soon K.T. (2014). Application of constructed wetlands for wastewater treatment in developing countries - A review of recent developments (2000-2013). *Journal of Environmental Management*, 141, 116-131.

Dongo K. (2001). Etude de l'Evolution du système d'assainissement " Eaux Usées" de la ville d'Abidjan, DEA en science de la terre, option Hydrogéologie Université de Cocody Abidjan.

Dongo K. (2006). Analyse des déficiences dans la gestion du drainage urbain et des déchets solides et liquides dans les quartiers précaires de Yopougon (Abidjan, Cote d'Ivoire) : approches cartographie-SIG, modélisation et socio-anthropologie. Thèse de Doctorat, Université de Cocody, Abidjan, Cote d'Ivoire.

Dommergues Y., Mangenot F. (1970). Ecologie microbienne du sol. Masson et Cie édition : page 796.

Drizo A., Frost C. A., Smith K. A., Grace J. (1997). Phosphate and ammonium removal by constructed wetlands with horizontal subsurface flow, using shale as a substrate. *Water Science and Technology*, 35(5), 95-102.

Drizo A., Frost C. A., Grace J., Smith K. A., (1999). Physicochemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems. *Water Research*, 33, 3595-3602.

Drizo A., Comeau Y., Forget C., Chapuis R.P. (2002). Phosphorus saturation potential: A parameter for estimating the longevity of constructed wetland systems. *Environmental Science and Technology*, 36(21), 4642-4648.

Drizo A., Cummings J., Weber D., Twohig E., Druschel G., Bourke B. (2008). New evidence for rejuvenation of phosphorus retention capacity in EAF steel slag. *Environmental Science and Technology*, 42, 6191-6197.

Drizo A., Frost C. A., Grace J., Smith K. A. (2000). Phosphate and ammonium distribution in a pilot-scale constructed wetland with horizontal subsurface flow using shale as a substrate. *Water Research*, 34(9), 2483-2490.

Drizo A., Forget C., Chapuis R. P., Comeau Y. (2006). Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite. *Water Research*, 40(8), 1547-1554.

Esser D., Pronost J. (2005). Traitement de l'azote et du phosphore, des stations filtres plantés de roseaux pour dépasser le niveau d'épuration D4. *Environnement et Technique*, 246.

Faulwetter J.L., Gagnon V., Sundberg C., Chazarenc F., Burr M.D., Brisson J., Camper A.K., Stein O.R. (2009). Microbial processes influencing performance oftreatment wetlands: a review. *Ecological Engineering*, 35, 987-1004.

Foden J., Rogers S. I., Jones A.P. (2011). Human pressures on UK seabed habitats: a cumulative impact assessment. *Marine Ecology Progress Series*, 428, 33-47

Fonkou T., Ivo B. S., Lekeufack M., Mekontso T. F., Amougou A. (2011). Potential of Cyperus Papyrus in Yard-Scale Horizontal Flow Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. *Cameroon Universal Journal of Environmental Research and Technology*, 960-975.

Freundlich H. M. F. (1906). Over the Adsorption in Solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 5, 385-471.

Fytianos K., Voudrias E., Raikos N. (1998). Modelling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric iron. *Environmental Pollution*, 101(1), 123-130.

Gagnon V. (2012). Effet de l'espèce de plante en marais filtrants artificiels selon la saison, le type de marais filtrant et la nature des polluants. Thèse de Doctorat Spécialité Génie des Procédés, Université de Montréal, Canada.

Gaïd A. (2008). Traitement des eaux résiduaire. Technique de l'ingénieur : Page 177.

Gnagne T., Brissaud F., Houenou P. V. (2007). Possibilités d'utilisation du pH pour le suivi de l'efficacité épuratoire des eaux usées peu alcaline fortement chargées en matières oxydables en épuration par infiltration sur sable. *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, 24, 85-92.

Gautier Y. (2015). « RIO CONFÉRENCE DE (1992) », *Encyclopædia Universalis* [en ligne]. http://www.universalis.fr/encyclopedie/rio-conference-de/

Gill L., Johnston P., Misstear B., Sùilleabhàin C. O. (2004). An investigation into the performance of subsoils and stratified sand filters for the treatment of wastewater from on-site systems. Environment Protection Agency (EPA): page 110.

Giles C. H., Smit D., Huitson A., (1974) General treatment and classification of solute adsorption isotherm.1. theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, 755-765.

Gray S., Kinross J., Read P., Marland A. (2000). The nutrient assimilative capacity of maerl as a substrate in constructed wetland systems for waste treatment. *Water Research,* 34(8), 2183-2190.

Gustafsson J. P., Renman A., Renman G., Poll K. (**2008)**. Phosphate removal by mineral-based sorbents used in filters for small-scale wastewater treatment. *Water Research,* 42, 189-197

Hai N.T., Sheng-Jie Y., Ahmad H-B., Huan-Ping C., (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research,* 120, 88-116.

Harouiya N., Molle P., Prost-Boucle S., Liénard A. (2008). Phosphorus removal by apatite in horizontal flow constructed wetlands: Kinetics and treatment reliability.*11th International Conference on Wetland Systems for water Pollution Control, November 1-7*. Indore, India.

Hauduc H, Takacs I., Smith S., Szabo A., Murthy S., Daigger G.T., Sperandio M. (2015). A dynamic physicochemical model for chemical phosphorus removal. *Water Research,* 73,157-170.

He Y. T., Wan J.M., Tokunaga T. (2008). Kinetic stability of hematite nanoparticles: the effect of particle sizes. *Journal of Nanoparticle Research,* 10 (2), 321-332.

Henze M., Harremoes P., LaCour Jansen J. (1995). Wastewater treatment: Biological and chemical processes. *In Springer-Verlag Ed.* Berlin, Germany.

Ho Y-S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials,* 136, 681-689.

Ho Y. S., McKay G (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451–465.

Ho Y. S., McKay G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34(3), 735-742.

Huang W., Wang S., Zhu Z., Li L., Yao X., Rudolph V., Haghseresht F. (2008). Phosphate removal from wastewater using red mud. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 35–42

Inglezakis V.J. (2005). The concept of "Capacity" in zeolite ion-exchange systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281(1), 68-79.

INS. (Institut National de la Statistique) (2001). Recensement Général de la Population et de l'Habitation (RGPH) 1998. Données socio-démographiques et économiques des localités, résultats définifs par localités, région des lagunes.

IEW. (2007). Techniques extensives d'épuration des eaux usées domestiques. Le meilleur choix environnemental en zone rurale. dossier IEW (Inter-Environnement Wallonie).

IWA. (2000). Constructed wetlands for pollution control: Process, performance, design and operation. *Scientific and Technical Report n°8, 8*.

Jenkins D., Ferguson J. F., Menar A. B. (1971). Chemical processes for phosphorus removal. *Water Research*, 5, 369-389.

Jiang C., Jia L., Zhang B., He Y., Kirumba G., (2014). Comparison of quartz sand, anthracite, shale and biological ceramsite for adsorptive removal of phosphorous from aqueous solution. *Journal of Environmental Science*, 26, 466-477.

Johansson W. L. (1999). Blast furnace slag as phosphorus sorbents - column studies. *Science of the Total Environment*, 229(1-2), 89-97.

Johansson W. L. (2006). Substrates for phosphorus removal-potential benefits for onsite wastewater treatment? *Water Research*, 40(1), 23-36.

Johansson L., Gustafsson J. P. (2000). Phosphate removal using blast furnace slags and opoka-mechanisms. *Water Research*, 34 (1), 259- 265.

Kaasik A., Vohla C., Motlep R., Mander U., Kirsimae K., **(2008).** Hydrated calcareous oil-shale ash as potential filter media for phosphorous removal in constructed wetlands. *Water Research,* 42 (4-5) 1315-23.

Kadlec R. H. (1996). Overview: surface flow constructed wetlands, *Water Science and Technology,* 32, 1-12.

Kadlec R. H. (1999). Chemical, physical and biological cycles in treatment wetlands. *Water Science and Technology,* 40(3), 37-44.

Kadlec R. H. (2000). The inadequacy of first-order treatment wetland models. *Ecological Engineering,* 15(1-2), 105-119.

Kadlec R.H., Wallace, S. (2008). Treatment wetlands 2nd edition. *CRC Press/Taylor & Francis Group: Boca Raton,* Florida, United States: pages 978-1000.

Kantawanichkul S., Somprasert S., Aekasin U., Shutes R. (2003). Treatment of agricultural wastewater in two experimental combined constructed wetland systems in a tropical climate. *Water Science and Technology,* 48(5), 199-205.

Karaca S., Gürses A., Ejder M., Açıkyıldız M. (2006). Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using raw and calcinated dolomite. *Journal of Hazardous Materials,* 128 (2-3), 273-279.

Khare N., Martin J.D., Hesterberg D. (2007). Phosphate bonding configuration on ferrihydrite based on molecular orbital calculations and XANES fingerprinting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(18), 4405-4415.

Kim E., Yim S., Jung H., Lee E. (2006). Hydroxyapatite crystallization from a highly concentrated phosphate solution using powdered converter slag as a seed material. *Journal of Hazardous Materials,* 136(3), 690-697.

Knowles P., Dotrob G., Nivala J., García, J. (2011). Clogging in subsurface-flow treatment wetlands: occurrence and contributing factors. *Ecological Engineering* 37, 99-112.

Koffi S. O., Coffy A. A., Villeneuve J.P., Sess D.E., N'Guessan Y.T., (2009). Pollution of a Tropical Lagoon by the Determination of Organochlorine Coumpounds. *Tropicultura* 27(2), 77-82.

Kone D. (2002). Epuration des eaux usées par lagunage à microphytes et à macrophytes en Afrique de l'ouest et du centre : état des lieux, performances épuratoires et critères de dimensionnement. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique fédérale de Lausanne, Suisse.

Komulski, M. (2009). Surface Charging and Points of Zero Charge, 1st edi. Surfactant sciences series 145 Boca Raton, FL: CRC Press.

Kosmulski M. (2011). The pH-Dependent Surface Charging and Points of Zero Charge. *Journal of Colloid and Interface Science,* 353, 1-15.

Kpannieu D. B. E. (2008). Etude de l'état trophique de la baie de Bietry. Mémoire de Maitrise en Sciences et Gestion de l'Environnement. Université Abobo-Adjamé Abidjan, Côte d'Ivoire.

Ladislas S., Gerente C., Chazarenc F., Andres Y., Brisson J. (2010). Performances of floating treatment wetlands to remove cadmium, nickel, zinc from urban stormwater runoff. *12th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, October 4-8.* Venice, Italy.

Lagergren S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. *Handlingar,* 24 (4), 1-39.

Langmuir I. (1916). The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society, 38,* 2221-2295.

Le Jalle C., Desille D. (2008). Relever le défi de l'assainissement en Afrique, une composante clé de la gestion des ressources en eau. pS-Eau/PFE, *World Water Congress.*

Lee C.Y., Clough E.A., Yellon P., Teslovich T.M., Stephan D.A., Baehrecke E.H. (2003). Genome-wide analyses of steroid- and radiation-triggered programmed cell death in Drosophila.*Current Biology,* 13(4), 350-357.

Lefevre F. (1988). Epuration des eaux usées urbaines par infiltration percolation, Etude expérimentale et définition de procédés, thèse de doctorat, université des sciences et techniques du Languedoc, Montpellier, Fance.

Lester J. N., Birkett J. W. (1999). Microbiology and Chemistry for Environmental Scientists and Engineers. 2nd edition. London: E & FN Spon.

Lewandowski J., Schauser I., Hupfer., M. (2003). Long term effects of phosphorus precipitations with alum in hypereutrophic Lake Süsser See (Germany). *Water Research*, 37, 3194-3204.

Li L., Li Y., Biswas D.K., Nian Y., Jiang G. (2008). Potential of constructed wetlands intreating the eutrophic water: evidence from Taihu Lake of China. *Bioresource Technology*, 99, 1656-1663.

Liénard A. (1987). Domestic wastewater treatment in tanks with emergent hydrophytes: Latest results of a recent plant in France. *Water Science and Technology*, 19(12), 373-375.

Liénard A. (2010). The French system: 30 years of experience in treating raw wastewater with reed bed systems. *12th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, October 4-8.* Venice, Italy.

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.

Liu J., Wan L., Zhang L., Zhou Q. (2011). Effect of pH, ionic strength, and temperature on the phosphate adsorption onto lanthanum-doped activated carbon fiber. *Journal of Colloid and Interface Science*, 364, 490-496.

Louise St L. (2003). Gestion des systèmes de traitement des eaux usées. Service correctionnel du Canada N°318-6.

Maier R. M., Pepper I. L., Gerba C. P. (2000). Indicator microorganisms. In: Environmental microbiology. *Academic Press :* San Diego, California, United States.

Mallet M., Barthélémy K., Ruby C., Renard A., Naille S. (2013). Investigation of phosphate adsorption onto ferrihydrite by X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 407, 95-101.

Mercoiret L. (2010). Qualité des eaux usées domestiques produites par les petites collectivités. Application aux agglomérations inférieures à 2000 équivalents habitants. Rapport final.

Metcalf., Eddy. (2003). Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. 4th Edition, McGraw-Hill, New York.

Mezenner N. Y., Bensmaili A. (2009). Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chemical Engineering Journal*, 147, 87-96.

Ministère de l'Environnement, des Eaux et Forêts, **(2008).** Arrêté N°01164/MINEEF/CIAPOL/SDIIC du 04 Nov. 2008, portant Règlementation des Rejets et Emissions des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement. Ministère de l'Environnement, des Eaux et Forêts/Centre Ivoirien Antipollution.

Molle P. (2003). Filtres plantés de roseaux : Limites hydrauliques et rétention du phosphore. Rapport de Thèse de Doctorat Spécialité Génie des Procédés, Université de Montpellier-Cemagref, France.

Molle P., Martin S., Esser D., Besnault S., Morlay C., Harouiya N. (2011). Phosphorus removal by the use of apatite in constructed wetlands: Design recommendations. *Water Practice & Technology*, 6 (3),1629-1637.

Molle P., Harouiya N., Prost-Boucle S., Morlay C., Esser D., Martin S., Besnault S. (2012). Déphosphatation des eaux usées par filtres plantés garnis de phosphorites. Recommandations pour le développement de la filière. https://epnac.irstea.fr

Molle P., Liénard A., Grasmick A., Iwema A., Kabbabi A. (2005). Apatite as an interesting seed to remove phosphorus from wastewater in constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 51(9), 193-203.

Molleda P., Blanco I., Ansola G., De Luiz E. (2008). Removal of wastewater pathogen indicators in a constructed wetland in Leon, Spain. *Ecological Engineering*, 33, 252-257.

Münch C., Kuschk P., Röske I. (2005). Root stimulated nitrogen removal - only a local effect or important for the water treatment? *Water Science and Technology*, 51, 185-192.

Namasivayam C., Prathap K. (2005). Recycling Fe(III)/Cr(III) hydroxide, an industrial solid waste for the removal of phosphate from water. *Journal of Hazardous Materials*, 123, 127-134.

Niang S., (2000). Epuration des eaux usées domestiques. Atelier “Cities feeding people: lessons learned from projects in African cities”, Nairobi, Kenya.

Nicholls H.A., Osborn D.W. (1979). Bacterial stress: Perquisite for biological removal of. Phosphorus. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation*, 51, 557-569.

Ottova V., Balcarova J., Vymazal J. (1997). Microbial characteristics of constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 35, 117-123.

ONEMA. (2011). Etat des lieux de la conformité des stations de traitement des eaux usées. *Les synthèses (Ed.)*

ONU (1992). Programme d'information de la CNUED, Département de l'information Organisation des Nations Unies, New York, NY 10017, Etats-Unis *DPI/1276*

Organisation Mondiale de la Santé (OMS) (2004). Liens entre l’eau, l’assainissement, hygiène et la sante. Faits et chiffres.

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 autoépuration des eaux usées dans le collecteur Gouro. DEA en Sciences et Gestion de l’Environnement, Université d’Abobo-Adjamé, Côte d’Ivoire.

Ouattara P. J.-M. (2011). Épuration des eaux résiduaires urbaines par un marais artificiel planté avec Panicum maximum (Jacquin, 1781) : performances et structure de la faune du substrat Thèse de doctorat en Sciences et Gestion de l’Environnement, Universite d’Abobo-Adjame, Cote d’Ivoire.

Ouattara P. J-M., Coulibaly L., Manizan P., Gourene G. (2008). Traitement des Eaux Résiduaires Urbaines par un Marais Artificiel à Drainage Vertical Planté Avec *Panicum Maximum* sous Climat Tropical. *European Journal of Scientific Research*, 1450-23, 25-40.

Pant H. K., Reddy K. R., Lemon E. (2001). Phosphorus retention capacity of root bed media of subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 17, 345-355.

Pellerin S., Dorioz J.-M., Morel C. (2005). ‘‘Bilan environnemental du phosphore’’ in *Sols et environnement*. Paris, Dunod: Pages 628-649.

Pinay G., Gascuel C., Ménesguen A., Souchon Y., Le Moal M., Levain A., Etrillard C., Moatar F., Pannard A., Souchu P. (2017). L'eutrophisation : manifestations, causes, conséquences et prédictibilité. *Synthèse de l'Expertise scientifique collective* CNRS - Ifremer - INRA - Irstea (France), 144 pages.

Pratt C., Shilton A. (2010). Active slag filters-simple and sustainable phosphorus removal from wastewater using steel industry byproduct. *Water Science and Technology,* 62(8), 1713-1718.

Prigent S., (2012). Optimisation du traitement de l'azote et du phosphore des eaux usées domestiques adapté aux filtres plantés de roseaux. Thèse de doctorat de l'Université de Nantes Anger le Mans, France.

Prochaska C.A., Zouboulis A.I. (2006). Removal of phosphates by pilot vertical-flow Constructed wetlands using a mixture of sand and dolomite as substrate. *Ecological Engineering,* 26, 293–303.

Puigagut J., Villaseñor J., Salas J.J., Béceras E., García J. (2007). Subsurface-flow constructed wetlands in Spain for the sanitation of small communities: a comparative study. *Ecological Engineering*, 30, 312-319.

Quintana M., Colmenarejo M. F., Barrera J., Sánchez, E., García G., Travieso, L. (2008). Removal of phosphorus through struvite precipitation using a by-product of magnesium oxide production (BMP): Effect of the mode of BMP preparation. *Chemical Engineering Journal,* 136(2-3), 204-209.

Raboni J.M., Gavasci R., Urbini G., (2014). UASB followed by sub-surface horizontal-flow phytodepuration for the treatment of the sewage generated by a small rural community. *Sustainability,* 6, 6998-7012.

Rancourt D.G., Ping J.Y. (1991). Voigt-based method for arbitrary-shape static hyperfine parameter distributions in Mossbauer spectroscopy. Nuclear Instruments and Methods in *Physics Research B,* 58, 85–97.

Rao D.L.N., Batra L. (1983). Ammonia volatilization from applied nitrogen in alkali soils. *Plant and Soil,* 70, 219-228.

Rivera F., Warren A., Ramirez E., Decamp O., Bonilla P., Gallegos E. (1995). Removal of pathogens from wastewaters by the root zone method (RZM). *Water Science and Technology,* 32, 211-8.

Robertson L. A., Van Niel E. W. J., Torremans R. A. M., Kuenen J. G. (1988). Simultaneous nitrification and denitrification in aerobic chemostat cultures of Thiosphaera pantotropha. *Applied and Environmental Microbiology***,** 54 (11), 2812-2818.

Rodier J., Bazin C., Broutin J. P., Chambon P., Champsaur H., Rodi L. (1996).L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8e édition, Dunod, Paris.

Ruby C., Barthélémy K., Hanna K., Mallet M., Naille S. (2015). Synthesis process and hydrodynamic behavior of a new filtration material for passive wastewater déphosphatation. *Materials and Design,* 86, 168-177.

Ryding S. O., Rast W. (1994). Le contrôle de l'eutrophisation des lacs et des réservoirs. Edition Masson.

Sanyal S.K., De Datta S.K. (1991). Chemistry of phosphorus transformation in soils, in: B.A. Stewart (Ed.), Advances in Soil Science, Springer- Verlag, New York, 16: pages1-94.

Satin M., Béchir S. (1999). Guide technique de l'environnement. 2e édition.

Scheren P.A.G.M., Kroeze C., Janssen F. J. J. G., Hordijk L, Ptasinski K. J. (2003). Integrated water pollution assessment of the Ebrié lagoon, Ivory Coast, west Africa. *Journal of marine Systems,* 44, 1-5.

Schindler, P.W., Gamsjäger, H. **(1972).** Acid-base reactions of the TiO2 (Anatase)-water interface and the point of zero charge of TiO2 suspensions. *colloid and polymer science,* 250(7), 759-763.

Seidel K. (1976). Biological control of water pollution. *Macrophytes and water purification*. University of Pennsylvania Press (Ed.): pages 109-121.

Seidl M., Mouchel J.M. (2003). Valorisation des eaux usées par lagunage dans les pays en voie de développement : Bilan et enseignements pour une intégration socioéconomique viable. *Centre d'Enseignement et de Recherche Eau Ville Environnement (CEREVE),* Rapport final.

Shama S., Sumera., Sana N., Irum P., Naeem A., Safia A. (2015). A comparative study of macrophytes influence on wastewater treatment through subsurface flow hybrid constructed wetland. *Ecological Engineering,* 81, 62-69.

Shutes R. B. E., Revitt D.M., Scholes L. N. L., Forshaw M., Winter B. (2001). An experimental constructed wetland system for the treatment of highway runoff in the UK. *Water Science and Technology,* 44, 571-578.

Sleiman N., Deluchat V., Wazne M., Mallet M., Courtin-Nomade A., Kazpard V., Baudu M. (2016). Phosphate removal from aqueous solution using ZVI/sand bed reactor: Behavior and mechanism. *Water Research*, 99, 56-65

SNITER. (2009). Phosphore dans les eaux usées. *n°5*.

Song H., Nakano K., Taniguchi T., Nomura M., Nishimura O. (2009). Estrogen removal from treated municipal effluent in small-scale constructed wetland with different depth. *Bioresource Technology,* 100(12), 2945-2951.

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. *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* 272, 89-104.

Stumm W., Huang C.P., Jenkins S.R. (1970). Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems. *Croatica Chemica Acta,* 42, 223.

Stumm W., Morgan J. J. (1996). Aquatic chemistry. John Wiley & Sons Ltd., New York.

Sujana M.G., Thakur R.S., Rao S.B., (1998). Removal of fluoride from aqueous solution using alum sludge. *Journal of Colloid and Interface Science,* 206 (1), 94-101.

Tanner C. C., D'Eugenio J., McBride G. B., Sukias J. P. S., Thompson K. (1999). Effect of water level fluctuation on nitrogen removal from constructed wetland mesocosms. *Ecological Engineering,* 12(1-2), 67-92.

Thayyath S. A., Priya S. (2011). Adsorption of phosphate ions from water using a novel cellulose-based adsorbent. *Chemistry and Ecology,* 27(2), 147-164.

Thomas O. (1985). Métrologie des eaux résiduaire. Ed. Cebedoc / Tec et Doc 11, Liège 75384. Paris.

Truong H. D., Le N. Q., Nguyen H. C., Brix H., (2011). Treatment of high-strength wastewater in tropical constructed wetlands planted with Sesbania sesban. Horizontal subsurface flow versus vertical down-flow. *Ecological Engineering*, 37, 711-720.

Truu M., Juhanson J., Truu J., (2009). Microbial biomass, activity and community composition in constructed wetlands. *Science of the Total Environment*, 407, 3958-3971.

Tuo A. D., Soro M. B., Trokourey A., Bokra Y. (2012). Assessment of waters contamination by nutrients and heavy metals in the Ebrie Lagoon (Abidjan, Ivory Coast). *Research Journal of Environmental Toxicology*, 6(5) 198-209.

Tunçsiper B. (2009). Nitrogen removal in a combined vertical and horizontal subsurface-flow constructed wetland system. *Desalination*, 247(1-3), 466-475.

Tykesson E. (2005). Enhanced biological phosphorus removal. Doctoral Thesis, Department of Water and Environmental Engineering, Lund Institute of Technology, Lund University, Sweden.

Vitousek P., Farrington H. (1997). Nutrient limitation and soil development: Experimental test of a biogeochemical theory. *Biogeochemistry*, 37(1) 63-75.

Vohla C., Põldvere E., Noorvee A., Kuusemets V., Mander Ü. (2005). Alternative filter media for phosphorus removal in a horizontal subsurface flow constructed wetland. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 40, 1251-1264.

Vohla C., Kõiv M., Bavor H.J., Chazarenc F., Mander Ü. (2011). Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands-A review. *Ecological Engineering*, 37(1), 70-89.

Vymazal J. (1995). Algae and nutrient cycling in wetlands. In *CRC Press/Lewis Publishers: Boca Raton*, Florida., United States.

Vymazal J. Brix H., Cooper P.F., Green M.B., Haberl R. (1998). Constructed wetlands for wastewater treatment in Europe. Backhuys Publisher (Pvb), Leide. Pays Bas.

Vymazal J. (2002). The use of sub-surface constructed wetlands for wastewater treatment in the Czech republic: 10 years' experience. *Ecological Engineering*, 18, 632-646.

Vymazal J. (2005a). Horizontal sub-surface flow and hybrid constructed wetlands systems for wastewater treatment. *Ecological Engineering*, 25, 478-490.

Vymazal J. (2005b). Removal of enteric bacteria in constructed treatment wetlands with emergent macrophytes: a review. *Journal of Environmental Science and Health*, 40, 1355-1367.

Vymazal J. (2007). Removal of nutrients in various types of constructed wetland. *Science Total Environment*, 380, 48-65.

Vymazal J. (2008). Constructed wetlands, Subsurface flow. *Ecological Engineering*, 32, 748-764.

Vymazal J., Kröpfelová L. (2009). Removal of organics in constructed wetlands with horizontal sub-surface flow: a review of the field experience. *Science of the Total, Environment*, 407, 3911-3922.

Vymazal J. (2010). Constructed wetlands for wastewater treatment: Five decades of experience. *Environmental Science & Technology*, 45 (1), 61-69.

Vymazal J. (2011). Constructed wetlands for wastewater treatment: five decades of experience. *Environmental Science & Technology*, 45 (1), 61-69.

Wahab M. A., Hassine R. B., Jellali S. (2011). Removal of phosphorus from aqueous solution by Posidonia oceanica fibers using continuous stirring tank reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 189, 577-585.

Werckmann M., Esser D. (2005). Epuration des eaux usées domestiques par filtres plantés de macrophytes. Recommandations techniques pour la conception et la réalisation. Version n°1. *Groupe macrophytes et traitement des eaux. Agence de l'eau Rhône Méditerranée et Corse, et Rhin Meuse.*

Wilson M. J. (1987). Soil smectites and related interstratified minerals: recent developments. Proceedings of the International Clay Conference, Denver, 167-173.

Wu Y., Yu Y., Zhou J.Z., Liu J., Chi Y., Xu Z. P., Qian G. (2012). Effective removal of pyrophosphate by Ca-Fe-LDH and its mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 179, 72-79.

Xiong J., He Z., Mahmood Q., Lui D., Yang X., Islam E. (2008). Phosphate removal from solution using steel slag through magnetic separation. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 211-215.

Xu D.F., Xu J.M., Wu J.J., Muhammad A. (2006). Studies on the phosphorus sorption capacity of substrates used in constructed wetland systems. *Chemosphere*, 63, 344-352.

Xue Y., Hou H., Zhu S. (2009). Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption onto basic oxygen furnace slag. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 973-980.

Yang H. X., Lu R., Downs R.T., Costin G. (2006a). Goethite, alpha-FeO(OH), from single crystal data, Acta Crystallographica Section E. *Structure Reports Online*, 62 **(**12), 1250-1252.

Yang Y., Tomlinson D., Kennedy S., Zhao Y.Q. (2006b). Dewatered alum sludge: a potential adsorbent for phosphorus removal. *Water Science and Technology*, 54 (5), 207-213.

Yao K. M., Metongo B. S., Trokourey A., Bokra Y. (2009). La pollution des eaux de la zone urbaine d'une lagune tropicale par les matières oxydables (lagune Ebrié, Côte d'Ivoire). *International Journal of Biological and Chemical Science*, 3(4), 755-770.

Zhao Y.Q., Babatunde A.O., Hu Y.S., Kumar J.L.G., Zhao X.H. (2011). Pilot field-scale demonstration of a novel alum sludge-based constructed wetland system for enhanced wastewater treatment. *Process Biochemistry*, 46, 278-283.

Zhu M. X., Ding K.Y., Xu S.H., Jiang X. (2009). Adsorption of phosphate on hydroxyaluminum-and hydroxyiron-montmorillonite complexes. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 645-651.

ANNEXE

Annexe 1 : Modèle cinétique d'Elovich

La figure A1 ci-après présente les résultats de l'application de la linéarisation du modèle d'Elovich à partir des données expérimentales de l'adsorption des ions phosphate à différentes concentrations (5mg L^{-1} et 25mg L^{-1}) dans le temps. Les différents paramètres liés à ce modèle sont résumés dans le tableau A1. Au vu des différents coefficients de régression, il apparait que le modèle n'est pas applicable sur toutes les gammes de concentrations initiales. En effet Les valeurs de R^2 obtenues pour la concentration initiale de 25 mg/L de phosphate sont de 0,97 et de 0,85 pour la concentration de 5mg.L^{-1}. On peut donc dire que ce modèle est adapté pour les concentrations supérieures à 5 mg L^{-1}.

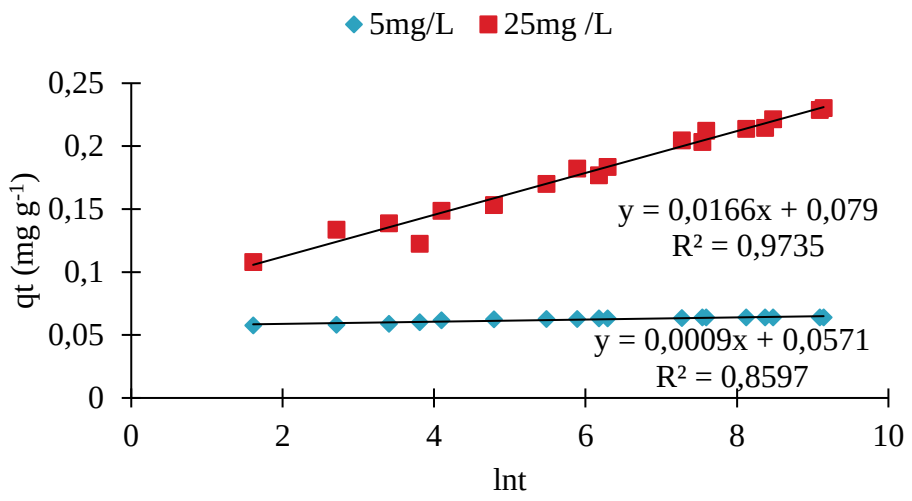


Figure A1 : Linéarisation selon le modèle Elovitch pour l'adsorption des ions phosphates à différentes concentrations (5,0 ± 0,3mg L^{-1} ; 25,0 ± 2,0 mg L^{-1}), Volume de solution = 1L ; masse de schiste 80g ; Vitesse d'agitation = 300rpm ; pH = 6,5 -7 ; Température = 25° C.

Schiste ardoisier				Formule linéaire
C_O(mg.L^{-1})	α	β	R^2	$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta}\ln(t)$
25	1,93	60,24	0,97	
5	$3{,}22.10^{24}$	1111,11	0,86	

Tableau A1: paramètres du modèle Elovich pour l'adsorption du phosphate sur le schiste ardoisier

Annexe 2 : Modèle cinétique intraparticulaire

La figure A2 ci-dessous présente la linéarisation du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire. L'ensemble des droites tracées ne passe pas par l'origine. La diffusion des ions phosphate dans les pores du schiste n'est donc pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption. De plus, les valeurs de R^2, relativement faibles révèle que le modèle intraparticulaire n'est pas adapté à l'étude de l'adsorption des ions phosphate sur le schiste (tableau A2). Les graphes obtenus suggèrent plusieurs étapes dans le processus de sorption, notamment, une rétention à la surface des particules du schiste. La première étape de d'adsorption, 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 phosphate à l'intérieur des pores.

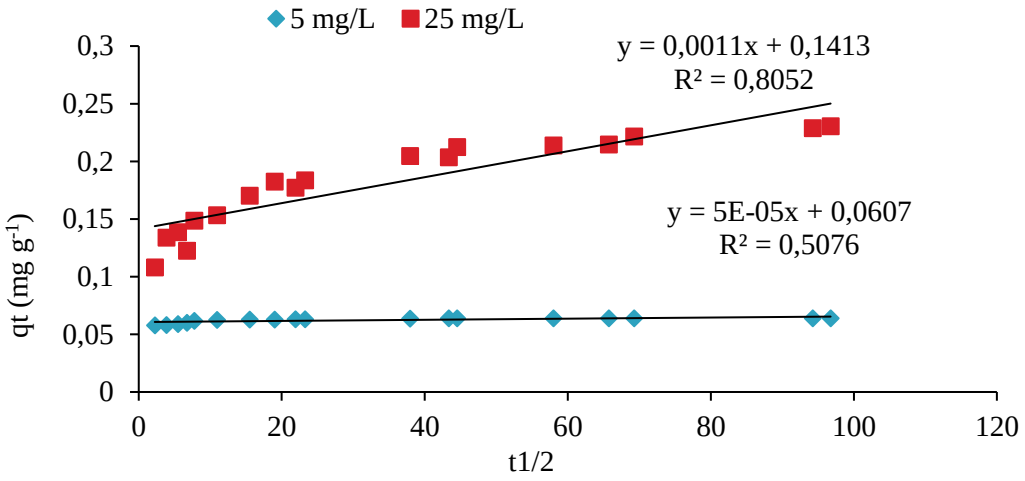


Figure A2 : Linéarisation selon le modèle intraparticulaire pour l'adsorption des phosphates à différentes concentrations (5,0 ± 0,3 mg L^{-1} ; 25,0 ± 2,0 mg L^{-1}), (Volume de solution = 1 L ; masse de schiste : 80 g ; pH : 6,5 -7).

Modèle cinétique	Paramètre	Valeur		Formule linéaire
		C_0=25 mg L^{-1}	C_0 = 5 mg L^{-1}	
intraparticulaire	R^2	0,805	0,505	$q_t = k_i t^{0,5}$
	C	0,16	0,124	
	K_i	0,03	0,003	

Tableau A2 : Paramètres cinétiques relatifs au modèle intraparticulaire

Annexe 3 : Modèle cinétique du pseudo premier ordre

La figure A3 montre l'application du modèle de cinétique de pseudo-premier ordre à l'adsorption des ions phosphate sur le schiste ardoisier. Les capacités d'adsorption à l'équilibre q_e, les constantes de pseudo-premier ordre k_1 et les coefficients de régression R^2 pour les deux concentrations utilisées sont données dans le tableau A3. La valeur de R^2 est 0, 95 pour la concentration en phosphate de 25 mg L^{-1} et de 0,69 pour la concentration en phosphate de 5 mg L^{-1}. Ces valeurs montrent que le transfert des phosphates ne peut pas être décrit par une loi du premier ordre pour les faibles concentrations de phosphate (5mg.L^{-1}). La vitesse de réaction ne dépend donc pas uniquement de la concentration de phosphate en solution.

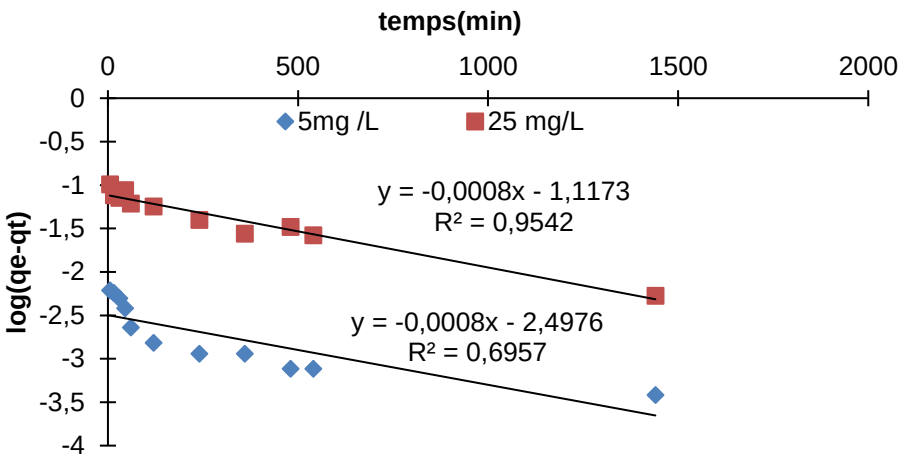


Figure A 3 : Linéarisation selon le modèle pseudo-premier ordre pour l'adsorption des ions phosphate à différentes concentrations (5,0 ± 0,3 mg L^{-1} ; 25,0 ± 2,0 mg L^{-1}), Volume de solution :1 L ;,masse de schiste 80 g ; Vitesse d'agitation :300rpm ; pH = 6,5 -7 ; Température : 25°C.

Modèle cinétique	Paramètre	Valeur		Formule linéaire
		C_0=25 mg L^{-1}	C_0=5 mg L^{-1}	
Pseudo premier ordre	R^2	0,9542	0,6957	$log(qe - qt) = log(qe) - \frac{K_1 t}{2,303}$
	qe (mg g^{-1})	0 ,076	0,0031	
	K_1	0,002	0,002	

Tableau A3 : Paramètres cinétiques relatifs au pseudo-premier ordre.

Annexe 4 : Courbe de percée de la colonne C2

La figure A 4 présente la courbe de percée relative à l'adsorption des anions phosphate par le schiste ardoisier (ϕ 1-2 mm) obtenue pour un débit initial de 2,35 ± 0,04 mL min^{-1}. Le point de percée se situe ~23h du début de l'essai. La saturation du schiste a été observée après 314h, la saturation étant atteinte lorsque la concentration des ions phosphate en entrée et en sortie de colonne sont identique. Cependant on constate sur une longue période, plus précisément de la 143eme heure à la 223eme heure une concentration des ions phosphate en sortie de colonne constante avant de diminuer. Par ailleurs on a deux minimums après la percée située respectivement à 120h et 287h avec des concentrations en phosphate respectives de 12 mg L^{-1} et 16 mg L^{-1}. Ces minimums ont été obtenus suite à l'augmentation brusque du temps de contacte qui passe de 1,9h à 64h (arrêt de la circulation de la solution de phosphate). L'augmentation du temps de séjour est un facteur favorable à l'adsorption des ions phosphate en réacteur colonne.

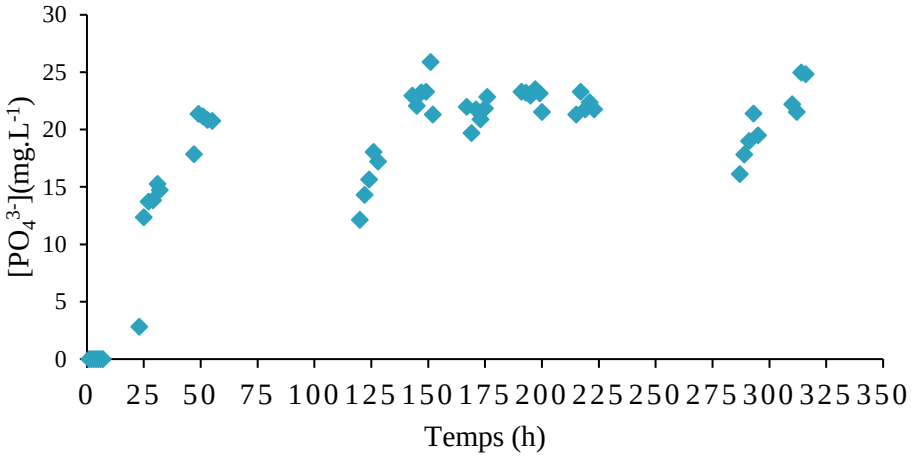
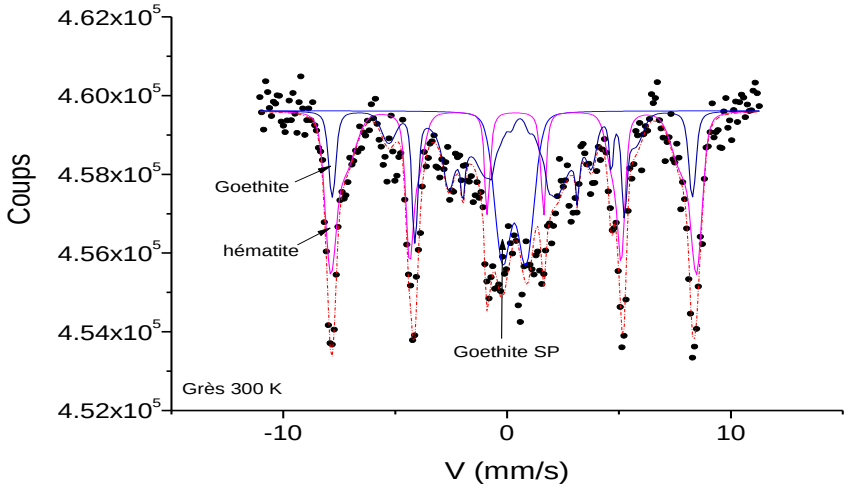


Figure A4 : Courbes de percée des anions phosphate réalisées sur le schiste ardoisier (ϕ 1-2 mm) pour un débit initial de 2,35mL min^{-1}. Temps de ~1,9h masse de schiste dans la colonne = 592g.

Annexe 5 : Spectres Mössbauer d'échantillons de grès, de latérite à température ambiante (300K) et paramètres hyperfins



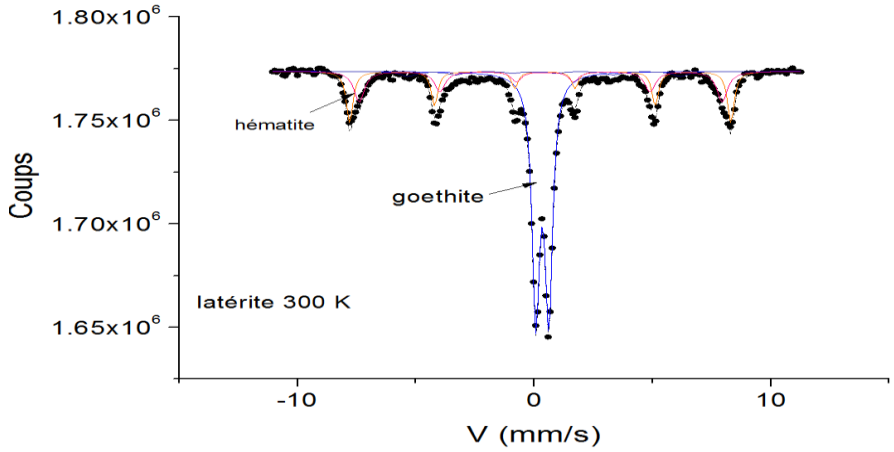


Figure A5 : Spectres Mössbauer d'échantillons de grès et de latérite à 300 K.

	T (K)	Composition	CS (mm/s)	Δ or ε (mm/s)	H (kOe)	C.R(%)
Latérite	300	Goethite doublet SP	0.34	0.55		55
		Goethite sextuplet	0.31	-0.09	360	5
		Hématite sextuplet	0.37	-0.09	500	21
			0.37	-0.09	475	19

	T (K)	Composition	CS (mm/s)	Δ or ε (mm/s)	H (kOe)	C.R (%)
Grès	300	Goethite doublet SP	0.32	1.07		19
		Goethite sextuplet	0.41	-0.17	290	41
		Hématite sextuplet	037	-0.04	491	40

Tableau A3 : Paramètres Mössbauer du ^{57}Fe des spectres présentés sur la figure A4 : déplacement isométrique (CS) relatif à α-Fe (profil Lorentzien), éclatement quadripolaire (Δ ou Ɛ) (profil Lorentzien**)**, contribution relative (C.R.), champ hyperfin (H).

Annexe 6 : Calcul technico-économique d'une station d'épuration avec la latérite.

- Hypothèse 1 : 2 mg de P-PO_4 L^{-1}(~ 6 mg de PO_4 L^{-1}) en sortie de station, correspondant à une capacité d'adsorption sur la colonne de laboratoire égale à 1,56 g Kg^{-1}.
- Hypothèse 2 : 1 EH relâche 3 g de PO_4 j^{-1}

La masse (m) de PO_4 accumulée sur le matériau sur 4ans.

mPO_4= 3 ×365×4 g

mPO_4= 4380 g

- Quelle est la quantité de matériaux pour une agglomération de 2000 EH ?

$$q = \frac{mPO_4}{m_M} \times 2000 \quad \Longleftrightarrow \quad m_M = \frac{mPO_4}{q} \times 2000$$

$$\text{AN : } m_M = \frac{4380}{1{,}56} \times 2000$$

m_M= 5616 tonnes

q : capacité d'adsorption à la percée (~ 6 mg de PO_4 L^{-1})

mPO4 : masse de phosphate accumulé sur le matériau

m_M : masse de matériau

- Quelle serait la superficie (S) mise en œuvre pour un marais artificiel à écoulement horizontal sachant que la profondeur (h) du marais est de 0,5 m ?

$$S = \frac{m_M}{\rho_{app} \times h}$$

ρ_{app} : Masse volumique apparente du matériau

$$S = \frac{5616}{1{,}15 \times 0{,}5}$$

S= 9768 m^2

- Estimation du coût de la station d'épuration sur 4 ans (Euro)

Hypothèse considérant les mêmes coûts connus pour la pouzzolane 200 Euros $tonne^{-1}$ pour le

transport, le concassage et le tamisage et 800 Euro tonne^{-1} pour l'enrobage de la pouzzolane. Le coût pour la latérite s'élèverait qu'à 200 Euros tomme^{-1}.

$$\text{coût} = \text{mM} \times \text{prix}(\text{Euro})$$

coût=5616×200 Euro

Coût = 1 123 200 Euros ~736 818 000 FCFA

NB : Ce coût ne prend pas en compte la main d'œuvre pour la réalisation de la station d'épuration.

Annexe 7 : vue photographique du lieu de prélèvement des effluents résiduaires urbains

Annexe 8: photos du concassage (a) et du tamisage (b) des roches.

(a)

(b)

Annexe 9 : photo ERU (a) et eau traitée (b) par le micro-pilote de terrain