

Effet de la variation de la température sur quelques paramètres d'équilibre d'adsorption du phosphore dans le canal de Vridi (Côte d'Ivoire)

N'da Samuel*, Trokourey Albert

Laboratoire de Constitution et de Réaction de la Matière (LCRM), UFR SSMT, Université Félix Houphouët-Boigny Cocody Abidjan

Reçu : 12 Février 2024 / Reçu sous sa forme révisée : 02 Mai 2024 / Accepté : 30 Juin 2024

Résumé :

Les modèles d'adsorption étudiés, sur les sédiments dans le cas du phosphore, indiquent une adsorption exothermique avec une baisse d'énergie et un recouvrement négativement corrélé au réchauffement du milieu. Hormis, les modèles de Langmuir, d'Elovich et de Kislev, les modèles s'appliquent bien aux sédiments du canal de Vridi (Côte d'Ivoire) à température élevée. Les valeurs de NAP (quantité totale de la fraction naturelle de phosphore échangeable) et d'EPC₀ (concentration de dihydrogénophosphate dans le liquide interstitiel lors de l'équilibre) révéleraient une adsorption du phosphore échangeable retardée dans le milieu échauffé. La baisse de n_F , m et K_F des modèles de Freundlich et de Freundlich modifié indiquent une densité d'adsorption décroissante à température élevée et $\text{pH} = 7$. La baisse du facteur m , les valeurs positives de E_{D-R} du modèle de Dubinin-Radushkevich et de ΔQ_T du modèle de Temkin sous-entendent une distribution du phosphore sur les sites à grande énergie d'attraction. La régression de l'énergie W_{F-G} et de la constante K_{F-G} de Fowler-Guggenheim indique une attraction entre les phosphates adsorbés et une chimisorption contrôlée probablement par la diffusion du CO_2 . Les valeurs faibles de K_1 du modèle de Hill-Boer et la valeur élevée de β à $T = 30^\circ\text{C}$ du modèle de Dubinin-Radushkevich révèlent que le sédiment peine à immobiliser le phosphore. Les valeurs positives de K_2 du modèle de Hill-Boer indiquent que la faible capacité d'adsorption des sédiments est corrélée positivement à la température et négativement au pH .

Mots-clés : Adsorption ; Canal de Vridi ; Chimisorption ; Modélisation.

Abstract:

The studied adsorption models, on sediments in the case of phosphorus, indicate an exothermic adsorption with a decrease in energy and a coverage negatively correlated to medium warming. Apart from the Langmuir, Elovich and Kislev models, the models are well applicable to high temperature Vridi channel sediments (Côte d'Ivoire). The NAP (total amount of the

*Auteur correspondant:

Adresse e-mail: ndasamuel@yahoo.fr (S. N'da)

natural exchangeable phosphorus fraction) and EPC_0 (concentration of dihydrogenophosphate in the interstitial fluid at equilibrium) values would reveal delayed exchangeable phosphorus adsorption in the heated medium. The drop of n_F , m and K_F from the Freundlich and modified Freundlich models indicate a decreasing adsorption density at high temperature and $pH = 7$. The decline of factor m , the positive values of E_{D-R} in the Dubinin-Radushkevich model and those of ΔQ_T in the Temkin model imply a distribution of phosphorus at high attraction energy sites. The regression of W_{F-G} energy and the Fowler-Guggenheim constant K_{F-G} indicates an attraction between the adsorbed phosphates and a dissociative chemisorption probably controlled by the diffusion of CO_2 . Low values of K_1 in the Hill-Boer model and high values of β to $T = 30^\circ C$ in the Dubinin-Radushkevich model indicate that the sediment has difficulty in immobilizing phosphorus. The positive K_2 values of the Hill-Boer model indicate that the low adsorption capacity of sediments is positively correlated to temperature and negatively to pH .

Keywords: Adsorption ; Vridi channel ; Chemisorption ; Modelisation.

1 Introduction

Le phosphore est distinct par de multiples formes organiques et minérales, dissoutes et particulaires, dans tous les compartiments qui fondent sa mobilité et sa dynamique dans les milieux aquatiques. Son transfert est fortement marqué par le dépôt sur les sédiments, réservoir naturel constituant ainsi un support d'étude efficace du milieu aquatique. Ses différentes formes séquentielles majeures sont : le phosphore labile (PL), le phosphore échangeable (PE), le phosphore réductible (PR), le phosphore lié aux oxy(hydro)xydes (PO), le phosphore apatite authigénique (PAAU), le phosphore apatite détritique (PAD) et le phosphore organique résiduel (POR) [1]. Celles-ci sont en équilibre entre elles soit par précipitation, par complexation ou par cristallisation, soit par adsorption et, en échange permanent avec la forme nutritive, soit par dissolution ou dissociation, soit par désorption. Dans le cas de l'adsorption, l'approche qualitative permet d'étudier la contribution des différentes formes séquentielles à la

biodisponibilité du nutriment dans le milieu aquatique d'autant plus qu'elle est contrôlée par divers paramètres d'équilibre. Aujourd'hui, le phosphore se retrouve comme un véritable enjeu environnemental car la grande quantité conduit à une détérioration de la qualité du milieu aquatique. En le limitant, l'évolution vers l'eutrophie et toutes nuisances consécutives sont retardées [2]. Pour parvenir à la modélisation de l'adsorption dans cette étude, les modèles d'isotherme d'adsorption sont privilégiés. Plusieurs modèles, facilitant les traitements thermodynamiques du processus sur une surface hétérogène réactive par simple linéarisation, sont utilisés dans la littérature. Dans le cas du canal de Vridi (Côte d'Ivoire), l'intérêt porté aux modèles linéarisés à deux paramètres d'équilibre tient à la recherche des corrélations des isothermes d'adsorption avec des propriétés caractéristiques des différents sites réactifs des sédiments superficiels, soumis à des températures saisonnières variables et la conversion

préférentielle de la forme de phosphore adsorbée.

L'objectif général de ce travail est d'appliquer l'interprétation physique des paramètres des modèles de conditionnement et ceux liés aux énergies d'interaction et d'adsorption au fonctionnement chimique du canal de Vridi et sa résilience au changement climatique [3, 4]. Pour ce faire, l'étude expérimentale a été menée sur les sédiments superficiels à $T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8$; $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8$ et $T = 30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$, avec différentes concentrations d'orthophosphate. Spécifiquement, il s'agira de déterminer les paramètres de dimensionnement caractéristiques (les facteurs thermodynamiques et la capacité d'adsorption) et les énergies d'interaction et d'adsorption suffisantes pour le recouvrement des sites adsorbants.

Le coefficient de détermination et la racine carrée des erreurs moyennes ont été utilisés pour la validation des modèles.

2 Revue bibliographique sur les modèles utilisés dans cette étude

Les modèles utilisés au cours de ce travail sont décrits succinctement ci-dessous. Les différents paramètres qu'ils contiennent sont présentés dans le tableau 1.

2.1 Modèle de constantes de dimensionnement

2.1.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir [5-7] énonce une capacité maximale d'adsorption réversible en monocouches sur la surface

adsorbante sans superposition, ni interaction entre molécules ou ions adsorbés et conduit à la constante d'équilibre caractérisant les interactions phosphore-sédiment. Cette cinétique de rétention conçoit des sites fonctionnels équiprobables, énergétiquement homogènes et indépendants du voisinage. Ainsi, le modèle indiquera l'aptitude du sédiment à couvrir complètement une couche adsorbante dans les conditions de l'expérimentation.

2.1.2 Modèle de Freundlich

Dans le modèle de Freundlich [5, 6, 8], les constantes conviennent à l'affinité site-adsorbât souvent obtenue avec les surfaces hétérogènes et leur propriété d'équilibre. Le modèle thermodynamique décline la saturation du nombre de sites d'adsorption de l'adsorbant du fait des interactions entre adsorbâts conduisant à la multicouche. L'intérêt de la constante n_F est aussi qu'il soit associé, selon Zeldovich [9], à la constante énergétique de distribution numérique des sites E_0 telle que $n_F = \frac{E_0}{RT}$.

2.1.3 Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich [5, 10, 11] est basé sur une adsorption en multicouches avec une variation exponentielle du nombre de sites disponibles. Il décrit donc l'évolution de la distribution des sites d'adsorption.

2.1.4 Modèle de Langmuir modifié

Pour le modèle de Langmuir modifié [6, 12], les échanges entre eaux interstitielles et phases minéralogiques des sédiments induisent l'indépendance fonctionnelle des sites. Ainsi, l'équilibre adsorption-désorption est

contrôlé par la fraction échangeable interne.

2.1.5 Modèle de Freundlich modifié

Le modèle de Freundlich modifié [6, 12] renseigne sur l'influence de la fraction échangeable à l'adsorption multicouche. L'intérêt du modèle est aussi l'estimation simultanée, d'une part, de la capacité d'adsorption et de désorption de l'adsorbât, et d'autre part, la contribution des fractions échangeables endogènes dans les processus d'adsorption et de désorption.

2.2 Modèles liés aux énergies d'interaction et d'adsorption

2.2.1 Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin [5, 10, 13] inclut la diminution linéaire de la chaleur d'adsorption avec les interactions adsorbât-adsorbât avec la température sur une surface uniforme. Ainsi, l'adsorption traduit une distribution uniforme de la variation d'énergie de liaison entraînant le recouvrement de l'adsorbant, jusqu'à une certaine énergie de liaison maximale, sur la surface de l'adsorbât fixé.

2.2.2 Modèle de Dubinin-Radushkevich

Le modèle de Dubinin-Radushkevich [5, 14, 15] évalue les caractéristiques de la porosité et estime l'énergie apparente d'adsorption transférée à l'intérieur de l'adsorbant par échange d'ions. Il met en

évidence la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel d'adsorption. Ce potentiel représente le changement d'énergie libre entre la phase d'adsorbâts et ceux adsorbés.

2.2.3 Modèle de Fowler-Guggenheim

Le modèle de Fowler-Guggenheim [5, 10, 16] incorpore dans le modèle de Langmuir les interactions latérales entre particules adsorbées. Le modèle, basée sur la thermodynamique statistique, soutient qu'un adsorbât est fixé avec une énergie d'interaction constante indépendante du recouvrement ($E = \frac{2W}{Z}$). Cette libre distribution lui permet de diffuser d'un site à l'autre.

2.2.4 Modèle de Hill-Boer

Le modèle de Hill-Boer [5, 10, 17, 18] met aussi en exergue une énergie d'interaction constante entre adsorbâts piégés relativement au recouvrement. Les valeurs positives de K_1 et de K_2 indiquent une attraction entre adsorbât-adsorbant, et une répulsion si elles sont négatives.

2.2.5 Modèle de Kiselev

Le modèle de Kiselev [5, 10, 19] est basé sur les équilibres chimiques entre adsorbâts isolés à la surface de l'adsorbant et complexes formés par le regroupement de plusieurs particules adsorbées en couche mononucléaire. Pour $k_1 > 0$, il y a attraction entre adsorbât et adsorbant, et répulsion dans le cas contraire [20].

Tableau 1

Caractéristiques des modèles utilisés.

Modèle	Formulation	Paramètres étudiés	Forme linéaire utilisée	Tracé réalisé
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	q_m, K_L	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \cdot \frac{1}{C_e}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}}$	K_F, n_F	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e$	$\ln q_e = f(\ln C_e)$
Elovich	$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e e^{-\frac{q_e}{q_{m,E}}}$	$q_{m,E}, K_E$	$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln(K_E \cdot q_{m,E}) - \frac{q_e}{q_{m,E}}$	$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = f(q_e)$
Langmuir modifié	$q_e = \frac{q_m K'_L C_e}{1 + K'_L C_e} - \text{NAP} - \text{EPC}_0$	$q_m, K'_L, K_p = \frac{\text{NAP}}{\text{EPC}_0}$		$q_e = f(C_e)$
Freundlich modifié	$q_e = K'_F C_e^m - \text{NAP} - \text{EPC}_0$	$K'_F, m, K_p = \frac{\text{NAP}}{\text{EPC}_0}$		$q_e = f(C_e)$
Temkin	$\theta_e = \frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{\Delta Q_T} \ln(k_0 C_e)$	$K_T, k_0, \Delta Q_T$	$\theta_e = B_1 \ln k_0 + B_1 \ln C_e$ $B_1 = \frac{RT}{\Delta Q_T} \quad ; \quad K_T = k_0 e^{\frac{\Delta Q_T}{RT}}$	$\theta_e = f(\ln C_e)$
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_m e^{-\beta \varepsilon^2}$	q_m, β, E	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad ; \quad E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$	$\ln q_e = f(\varepsilon^2)$
Fowler-Guggenheim	$K C_e = \frac{\theta_e}{(1 - \theta_e)} \exp\left(\frac{2\theta_e W}{RT}\right)$	W, K	$\ln\left[\frac{C_e(1 - \theta_e)}{\theta_e}\right] = -\ln k + \frac{2W\theta_e}{RT}$	$\ln\left[\frac{C_e(1 - \theta_e)}{\theta_e}\right] = f(\theta_e)$
Hill-Boer	$K_1 C_e = \frac{\theta_e}{(1 - \theta_e)} \exp\left[\frac{\theta_e}{(1 - \theta_e)} - \frac{K_2 \theta_e}{RT}\right]$	K_1, K_2	$\ln\left(C_e \cdot \frac{1 - \theta_e}{\theta_e}\right) - \frac{\theta_e}{1 - \theta_e} = -\ln k_1 - \frac{k_2 \theta_e}{RT}$	$\ln\left(C_e \cdot \frac{1 - \theta_e}{\theta_e}\right) - \frac{\theta_e}{1 - \theta_e} = f(\theta_e)$
Kiselev	$K_1 C_e = \frac{\theta_e}{(1 - \theta_e)(1 + K_n \theta_e)}$	K_1, K_n	$\frac{1}{(1 - \theta_e)C_e} = k_1 \frac{1}{\theta_e} + (k_1 \cdot k_n)$	$\frac{1}{(1 - \theta_e)C_e} = f\left(\frac{1}{\theta_e}\right)$

Les paramètres apparaissant dans les différentes expressions sont définis ci-dessous.

q_e : quantité d'adsorbât adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1})

q_m : quantité maximale de l'adsorbât sur l'adsorbant (mg g^{-1})

q_e : quantité de soluté à l'équilibre (mg g^{-1})

C_e : concentration de l'adsorbât dans la solution à l'équilibre (mg L^{-1})

C_0 : concentration initiale de la solution (mg L^{-1})

C_e^0 : concentration du soluté à l'équilibre (mg L^{-1})

K_L : constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption (L mg^{-1})

K_F : constante de capacité d'adsorption de l'adsorbant de Freundlich ($\text{mg g}^{-1} \cdot (\text{mg L}^{-1})^{-\frac{1}{n_F}}$), dépend de la température

K_E : constante d'adsorption d'Elovich liée à l'affinité des sites de surface (L mg^{-1})

K : constante empirique correspondant à la moitié de la capacité de sorption et liée aux énergies de liaison de surface

k : constante d'adsorption de Fowler-Guggenheim

K_1 : constante d'équilibre de l'interaction adsorbât-adsorbant

K_2 : constante énergétique d'interaction entre adsorbâts

K_n : constante d'équilibre de formation de complexe entre adsorbâts voisins n , n_F : constante de l'intensité de sorption ou d'hétérogénéité de surface, liée à l'ampleur de la force d'entraînement d'adsorption

ΔQ_T : variation d'énergie d'adsorption adsorbant-adsorbât

E_0 : constante énergétique de distribution numérique des sites (J mol^{-1})

NAP : quantité totale de la fraction naturelle ou endogène échangeable

EPC_0 : concentration d'adsorbât dans la phase liquide lors de l'équilibre entre la concentration du soluté contenu dans les sédiments originaux et celle en solution $B_1 = \frac{RT}{b_t}$: constante de Temkin relative à la chaleur de sorption (J mol^{-1})

K_T : constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale (L mg^{-1})

ε : potentiel de Polanyi [21]

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

E : énergie apparente d'adsorption (kJ mol^{-1})

θ_e : taux de recouvrement à l'équilibre

R : constante des gaz parfaits ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T : température (K)

W : l'énergie d'interaction entre les molécules adsorbées de Fowler-Guggenheim (kJ mol^{-1})

Z : nombre de voisins plus proches

3 Matériel et méthodes

3.1 Zone d'étude

Le canal de Vridi est le cordon de communication entre l'océan atlantique et la lagune Ébrié à Abidjan (Figure 1). Cette percée littorale, en face du trou sans-fond, manifeste son auto-curage actif par un courant de chasse et une perte de la vitesse de propagation de l'onde de marée entrant [22].

3.2 Paramètres chimiques et physico-chimiques des sédiments du canal de Vridi

Les paramètres exploités sont issus des travaux de Samuel et *al.* [1, 23] et N'da et *al.* [24]. (Voir tableaux 2 à 5). Il s'agit de s'informer sur l'influence de ceux-ci sur les facteurs de dimensionnement.

3.3. Mise en évidence de l'adsorption du phosphore sur les sédiments du canal de Vridi

- Les échantillons de sédiments utilisés dans cette étude sont ceux de Samuel et *al.* [1, 23]. Il s'agit d'échantillons prélevés à 5 cm au-dessous du tapis sédimentaire sur la période d'Octobre 2018 à Septembre 2019 et conditionnés conformément aux normes AFNOR X 31-100 [25].

- La solution de phosphore utilisée dans cette étude est préparée à partir de cristaux de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4 , 98%) dans l'eau désionisée.

- 0,5 g de sédiment sec, de diamètre inférieur à 0,2 mm, a été mis en contact avec 50 mL de solution de KH_2PO_4 (98%) de concentrations initiales en phosphore C_0 de 1,5 ; 2 ; 3 et 5 mg L^{-1} auquel est ajouté 1 mL de solution de NaCl (99%) à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. L'activité microbienne a été inhibée par ajout d'une goutte d'une solution commerciale de toluène (99,5%). La solution de pH ajusté par une solution de soude (NaOH, 98%, pastilles) ou d'acide chlorhydrique (37,5 %) à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, est portée à la température désirée dans le réacteur thermostaté (Figure 2), à 400 tr/min pendant le temps d'équilibre de 31,5 h défini par Samuel et *al.* [1].

- La quantité de phosphate adsorbée à l'équilibre ($q_{e,ads}$), exprimée en mg g^{-1} , est déterminée selon Topçu et *al.* [26] par l'équation (1).

$$q_{e,ads} = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (1)$$

Où, C_e (mg L^{-1}) est la concentration de phosphate en solution à l'équilibre ; C_0 (mg L^{-1}) est la concentration initiale de phosphate en solution ; V (L) est le volume de la solution phosphate et m (g) est la masse de sédiment.

3.4 Détermination de la quantité de phosphore adsorbée sur les sédiments

La méthode de Murphy et Riley [27], normalisée AFNOR sous l'index T 90-023 [28] a été utilisée. Les résultats ont été rapportés à une courbe d'étalonnage établie à 760 nm sur une teinte de solution de phosphate (KH_2PO_4 (98%) dans l'eau désionisée [1, 22, 29].

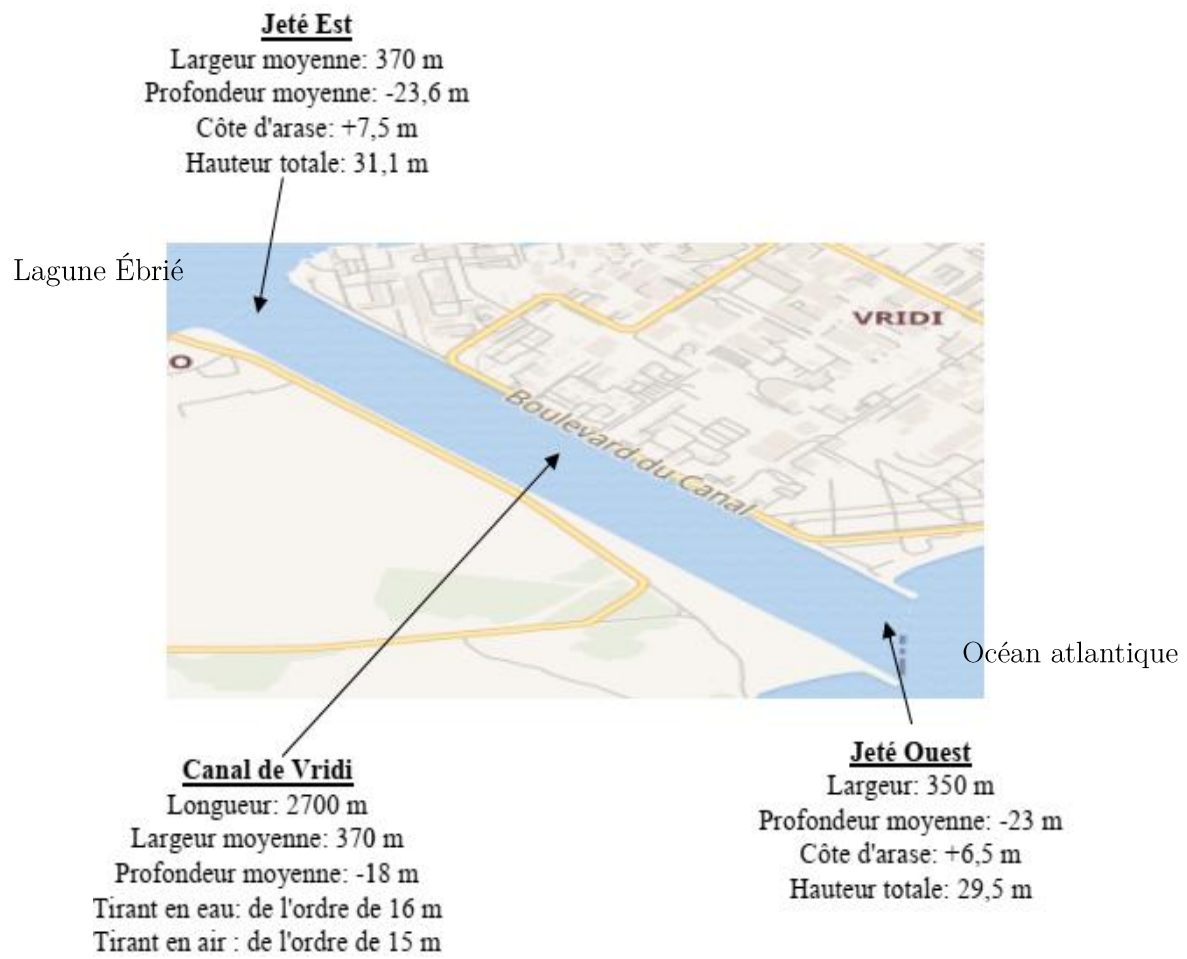


Fig. 1. Caractéristiques du canal de Vridi [22].



Fig. 2. Réacteur batch utilisé pour l'étude de l'adsorption du phosphore.

Tableau 2

Moyennes annuelles, écarts-types et coefficients de variation des paramètres chimiques et physico-chimiques dans le canal de Vridi ($m \pm s$ (CV(%))).

Teneur de Ca (mg/kg de sédiments secs)	876,421±116,975 (13,347%)	Teneur en matières organiques (%)	21,91±0,44 (1,99%)
Teneur de Al (mg/kg de sédiments secs)	2409,467±195,345 (7,547%)	pH	7,75±0,04 (0,49%)
Teneur de Fe (mg/kg de sédiments secs)	13028,415±1432,538 (11,571%)	Conductivité (mS cm ⁻¹)	2,59±0,33 (12,76%)
Teneur de Mg (mg/kg de sédiments secs)	240,970±64,536 (26,935%)	Potentiel rédox (mV)	-31,34±2,17 (6,92%)
Teneur de Mn (mg/kg de sédiments secs)	246,938±70,271 (30,459%)	Salinité (‰)	4,88±0,56 (11,50%)
Teneur de carbonates (mg/kg de sédiments secs)	0,341±0,012 (3,496%)	Humidité relative (% de sédiments secs)	10,54±3,87 (36,74%)

Tableau 3

Moyennes annuelles (mg/kg de sédiments secs), écart-type (s), CV (%), minimum (min) et maximum (max) des teneurs des formes de phosphore dans le canal de Vridi.

	M	s	CV(%)	min	max
PL	4,57	±1,69	36,98	0,83	14,06
PE	5,13	±0,73	14,23	2,48	8,73
PR	4,48	±1,49	33,26	0,87	9,67
PO	5,21	±0,87	16,70	2,73	9,51
PAAU	12,09	±0,78	6,45	2,11	13,56
PAD	7,60	±1,73	22,76	3,89	16,54
POR	4,30	±0,28	6,51	2,31	5,94

PL : Phosphore labile ; PE : Phosphore échangeable ; PR : Phosphore réductible ; PO : Phosphore lié aux oxy(hydro)xydes ; PAAU : Phosphore apatite authigénique ; PAD : Phosphore apatite détritique ; POR : Phosphore organique résiduel.

Tableau 4

Valeurs annuelles de quelques rapports (%).

Teneur en PR/teneur en (Fe + Mn)	0,034
Teneur en PO/teneur en (Fe + Mn)	0,039
Teneur en PO/teneur en (Fe + Mn + Al)	0,033
Teneur en PAD/teneur en Ca	0,867
Teneur en CO ₃ ²⁻ /teneur en PAAU	2,872

Tableau 5

Proportions des fractions organiques relativement à leur total (POVE) et des fractions minérales de phosphore déterminées relativement à leur total (PMVE) (%).

POR/POVE	PAD/POVE	PL/PMVE	PE/PMVE	PR/PMVE	PO/PMVE	PAAU/PMVE
36,13	63,87	14,52	16,30	14,23	16,56	38,40

3.5 Conditions de validation des modèles

Le modèle est adéquat pour l'isotherme s'il vérifie simultanément les conditions suivantes [5, 6, 30, 31] :

- la droite obtenue est caractérisée par un coefficient de détermination $R^2 \geq 0,90$ [6, 31] ;

- la racine carrée des moyennes des erreurs (RMCE), l'erreur moyenne de prévision (e_m) et l'erreur absolue de déviation (Δ) sont très faibles.

$$RMCE = \sqrt{\frac{\sum_1^N (q(t)_{cal} - q(t)_{exp})^2}{N}} \quad (2)$$

$$e_m = \frac{\sum_1^N |q(t)_{cal} - q(t)_{exp}|}{N} \quad (3)$$

$$\Delta(\%) = \frac{100}{N} \times \sum_1^N \left| \frac{q(t)_{cal} - q(t)_{exp}}{q(t)_{exp}} \right| \quad (4)$$

Avec,

$q(t)_{cal}$: valeur $q(t)$ calculée par le modèle ;

$q(t)_{exp}$: valeur expérimentale de $q(t)$;

N : nombre de données expérimentales.

4 Résultats et discussion

4.1 Modèle de constantes de dimensionnement

4.1.1 Modèle de Langmuir

Les constantes de dimensionnement issues des données expérimentales sont déduites des graphes de la figure 3 et indiquées dans le tableau 6.

Les erreurs obtenues sont très faibles avec des valeurs de R^2 très élevées. En tenant compte de $q_{m,exp}$ et $q_{m,L}$, on peut déduire que le modèle de Langmuir n'est convenable qu'en période froide et que le réchauffement détruit la formation en couche complète. Autrement dit, la capacité d'adsorption n'est pas limitée. D'une manière générale, les valeurs de K_L montrent que le modèle n'est pas validé aux conditions de température élevée. En particulier, sa valeur négative à $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$ indique une orientation irréversible de l'isotherme avec le réchauffement du milieu.

4.1.2 Modèle de Freundlich

La figure 4 traduit la forme linéaire du modèle appliquée aux données expérimentales et le tableau 7 présente les constantes de dimensionnement calculées.

Les erreurs sont relativement faibles avec des valeurs de R^2 très élevées, pour chaque série d'expériences. Le modèle est validé selon les critères établis. Le facteur d'hétérogénéité de Freundlich (n_F) déterminé est supérieur à 1 et décroît avec la constante de Freundlich (K_F) $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$ à $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$. Cependant, son inverse ($\frac{1}{n_F} = 0,92$) à $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$ confirme une faible adsorption avec la température. Il existerait donc plusieurs types de sites ayant des énergies différentes selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption.

4.1.3 Modèle de Langmuir modifié

Les constantes de dimensionnement déduites de la figure 5 sont consignées dans le tableau 8.

Les erreurs obtenues avec le modèle de Langmuir modifié sont très faibles par rapport à celles calculées dans le modèle de Langmuir. À l'exception de l'expérience à $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8$, les valeurs de R^2 obtenues sont très élevées. La faible valeur de R^2 à 25°C par rapport à la période froide serait due aux premières apparitions des bulles de CO_2 gazeux induites par la baisse de la solubilité. La valeur de K_p , de plus en plus faible, montre que l'adsorption du phosphore échangeable est très retardée avec l'augmentation de la température. Les valeurs négatives de $q_{m,L}$, consécutives à cette dynamique, révèlent l'influence de la conductivité de l'estuaire ($2,59 \pm 0,33 \text{ mS cm}^{-1}$ avec $\text{CV} = 12,76\%$) (voir tableau 2) dans l'adsorption du phosphore.

4.1.4 Modèle de Freundlich modifié

Les constantes de dimensionnement déduites de la figure 6 sont données dans le tableau 9.

Pour chaque série d'expériences (figure 6), les erreurs calculées sont très faibles et les valeurs de R^2 obtenues sont très élevées. Le modèle est donc adapté à la modélisation de l'adsorption du phosphore en dépit de la

forte influence de la conductivité ($2,59 \pm 0,33 \text{ mS cm}^{-1}$ pour $\text{CV} = 12,76\%$). Cela est illustré par le facteur d'hétérogénéité quasi-nul ($m \approx 0$) et sa décroissance avec K_F , EPC_0 et l'inverse de K_p , de $T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8$ à $T = 30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$. S'agissant de NAP, sa plus importante valeur a été obtenue pour les expériences à 25°C , $\text{pH} = 8$ et sa plus faible valeur pour celles réalisées à $T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8$. L'évolution est inversée pour K_F et K_p .

4.1.5 Modèle d'Elovich

Les constantes de dimensionnement obtenues sont déduites de la figure 7 et présentées au tableau 10.

Pour chaque série d'expériences, la valeur de $q_{m,E}$ est distincte de celle de $q_{m,exp}$ correspondante. Les valeurs de R^2 obtenues dans les expériences effectuées à $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8$ et à $T = 30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$ sont relativement faibles ($R^2 < 0,800$). Les valeurs de plus en plus faibles de R^2 pourraient être liées à la résorption graduellement faible induite par la diffusion du CO_2 gazeux lorsque la température augmente. L'effet dépréciatif du gaz indiquerait que la constante énergétique de distribution numérique des sites de Zeldovich soit prise en compte dans ce modèle. Les erreurs obtenues avec ce modèle sont relativement importantes. La valeur de K_E chute drastiquement à température élevée. Dès lors, l'adsorption est fortement défavorisée lorsque la température augmente.

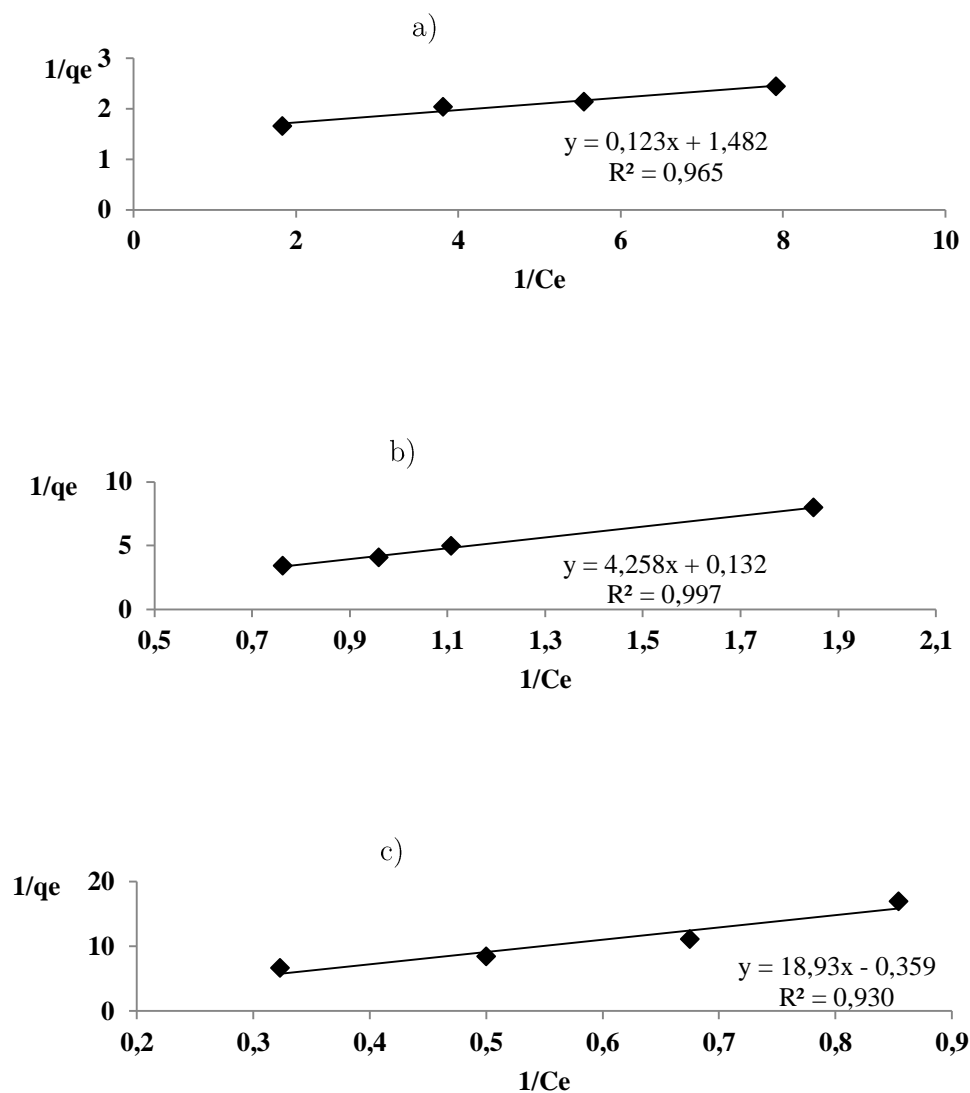


Fig. 3. Tracés des données expérimentales à l'aide du modèle de Langmuir :
a) T = 20°C, pH = 8 ; b) T = 25°C, pH = 8 ; c) T = 30°C, pH = 7.

Tableau 6

Constantes de dimensionnement obtenues à partir du modèle de Langmuir (présent travail).

	R^2	K_L (L/mg)	$q_{m,L}$ (mg/g)	e_m	Δ (%)	RMCE	$q_{m,exp}$ (mg/g)
T = 20°C, pH = 8	0,965	12,045	0,675	$5,352 \cdot 10^{-4}$	0,051	0,005	0,603
T = 25°C, pH = 8	0,997	0,031	7,576	$8,737 \cdot 10^{-5}$	0,044	0,005	0,293
T = 30°C, pH = 7	0,930	-0,019	-2,786	0,002	0,028	0,014	0,150

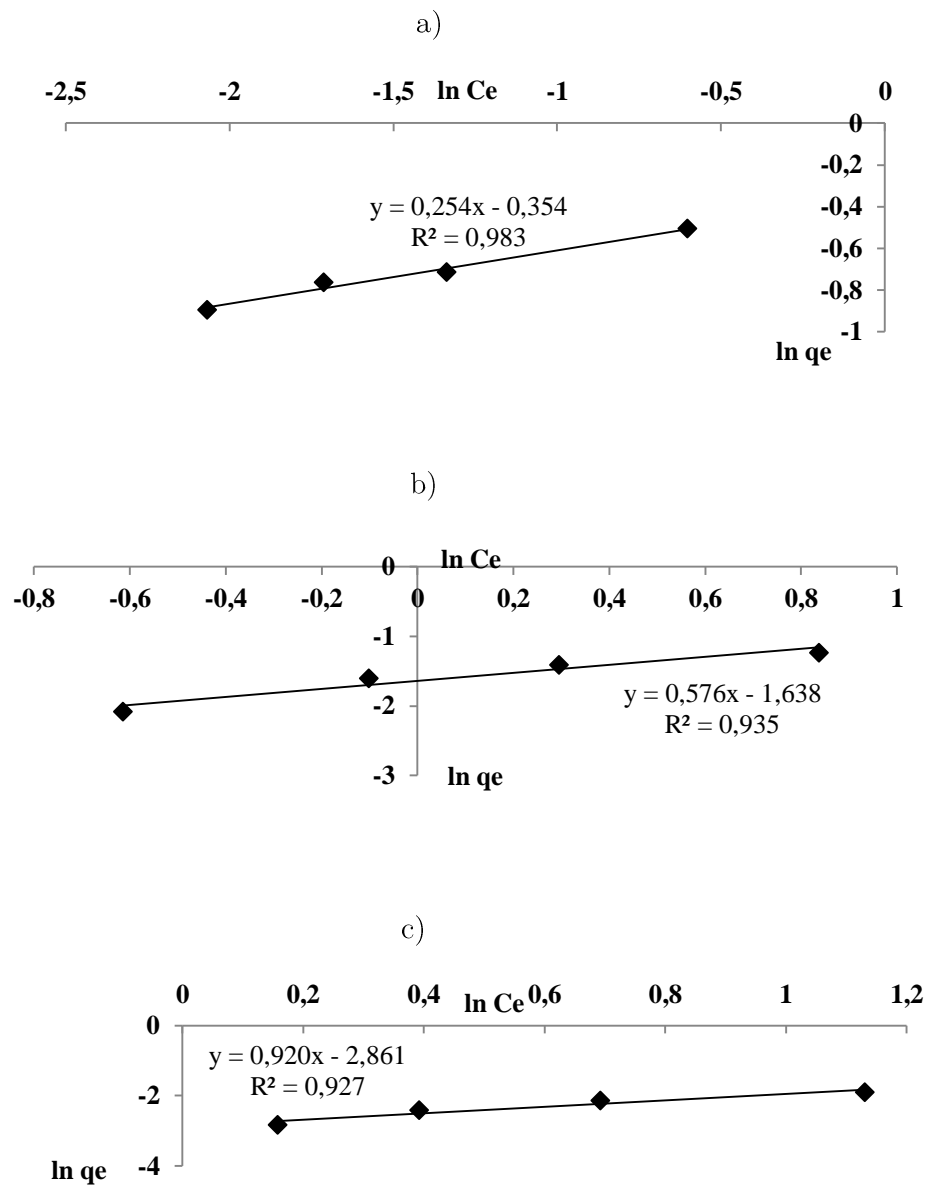


Fig. 4. Tracés des données expérimentales à l'aide du modèle de Freundlich :
a) T = 20°C, pH = 8 ; b) T = 25°C, pH = 8 ; c) T = 30°C, pH = 7.

Tableau 7

Constantes de dimensionnement obtenues à partir du modèle de Freundlich (présent travail).

	R ²	K _F	n _F	e _m	Δ(%)	RMCE
T = 20°C, pH = 8	0,983	0,702	3,984	2,89.10 ⁻⁴	0,093	0,008
T = 25°C, pH = 8	0,935	0,194	1,736	0,009	2,856	0,015
T = 30°C, pH = 7	0,927	0,057	1,087	4,372.10 ⁻⁵	0,483	0,009

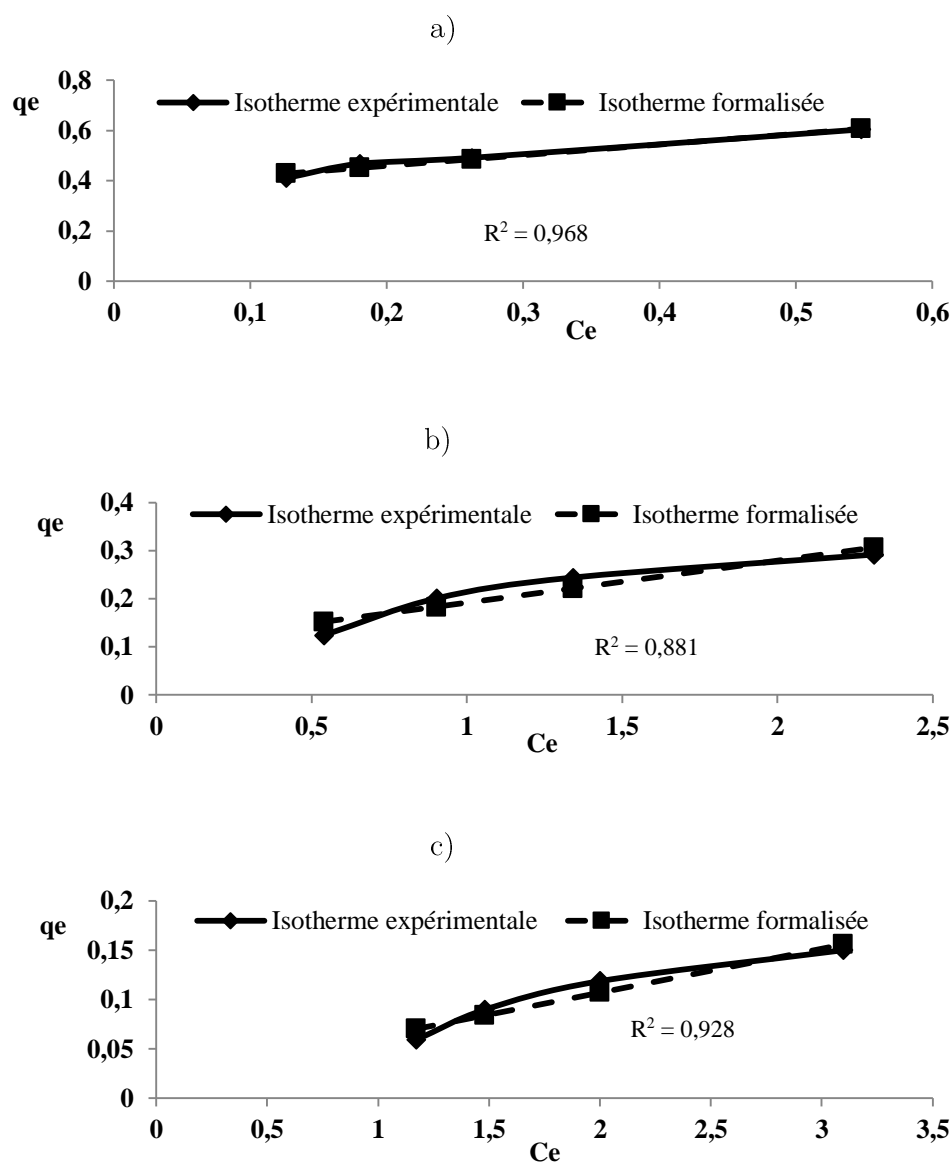


Fig. 5. Tracés des isothermes de Langmuir modifié :

a) $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$; b) $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$; c) $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$.

Tableau 8

Constantes de dimensionnement obtenues à partir du modèle de Langmuir modifié (présent travail).

	R^2	$q_{m,L}$ (mg/g)	$q_{m,exp}$ (mg/g)	K (L/mg)	NAP (mg/g)	EPC_0 (mg/L)	K_p (L/g)	ϵ_m	Δ (%)	RMCE
$T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$	0,968	-26,592	0,603	$-1,586 \cdot 10^{-2}$	0,374	0,900	0,416	$1,386 \cdot 10^{-5}$	0,101	0,013
$T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$	0,881	-11,619	0,293	$7,348 \cdot 10^{-3}$	-0,106	-1,253	0,085	$2,267 \cdot 10^{-5}$	2,039	0,021
$T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$	0,928	-23,095	0,150	$1,911 \cdot 10^{-3}$	-0,019	-0,422	0,045	$2,801 \cdot 10^{-5}$	1,727	0,009

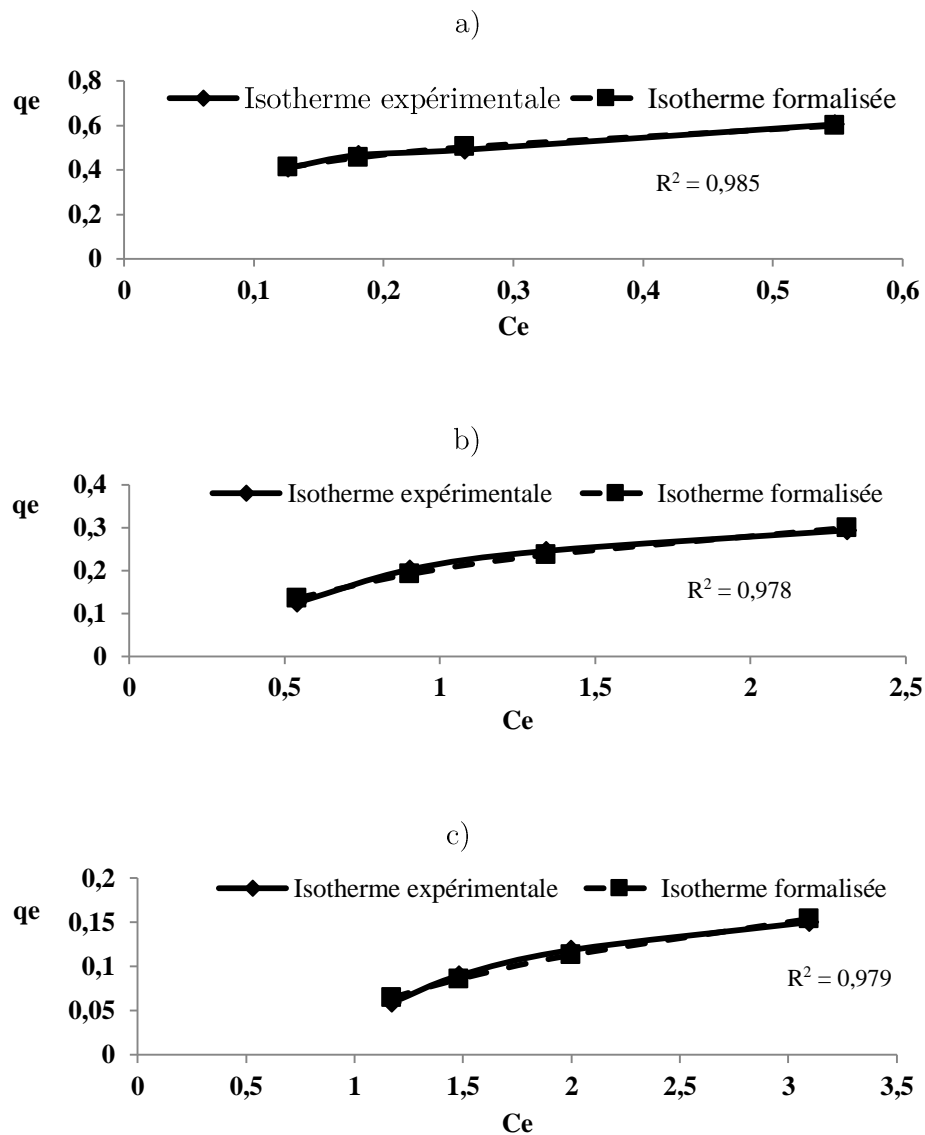


Fig. 6. Tracés des isothermes à l'aide du modèle de Freundlich modifié :
a) $T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8$; b) $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8$; c) $T = 30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$.

Tableau 9

Constantes de dimensionnement obtenues à partir du modèle de Freundlich modifié (présent travail).

	R^2	K_F (L/g)	m	NAP (mg/g)	EPC_0 (mg/L)	K_P (L/g)	e_m	Δ (%)	RMCE
$T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8$	0,985	1,762	0,081	1,078	0,002	459,430	$7,441 \cdot 10^{-8}$	0,026	0,009
$T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8$	0,978	1,456	0,077	1,253	0,142	8,840	$1,956 \cdot 10^{-4}$	0,683	0,009
$T = 30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$	0,979	1,214	0,072	1,163	0,552	2,106	$4,497 \cdot 10^{-7}$	0,766	0,005

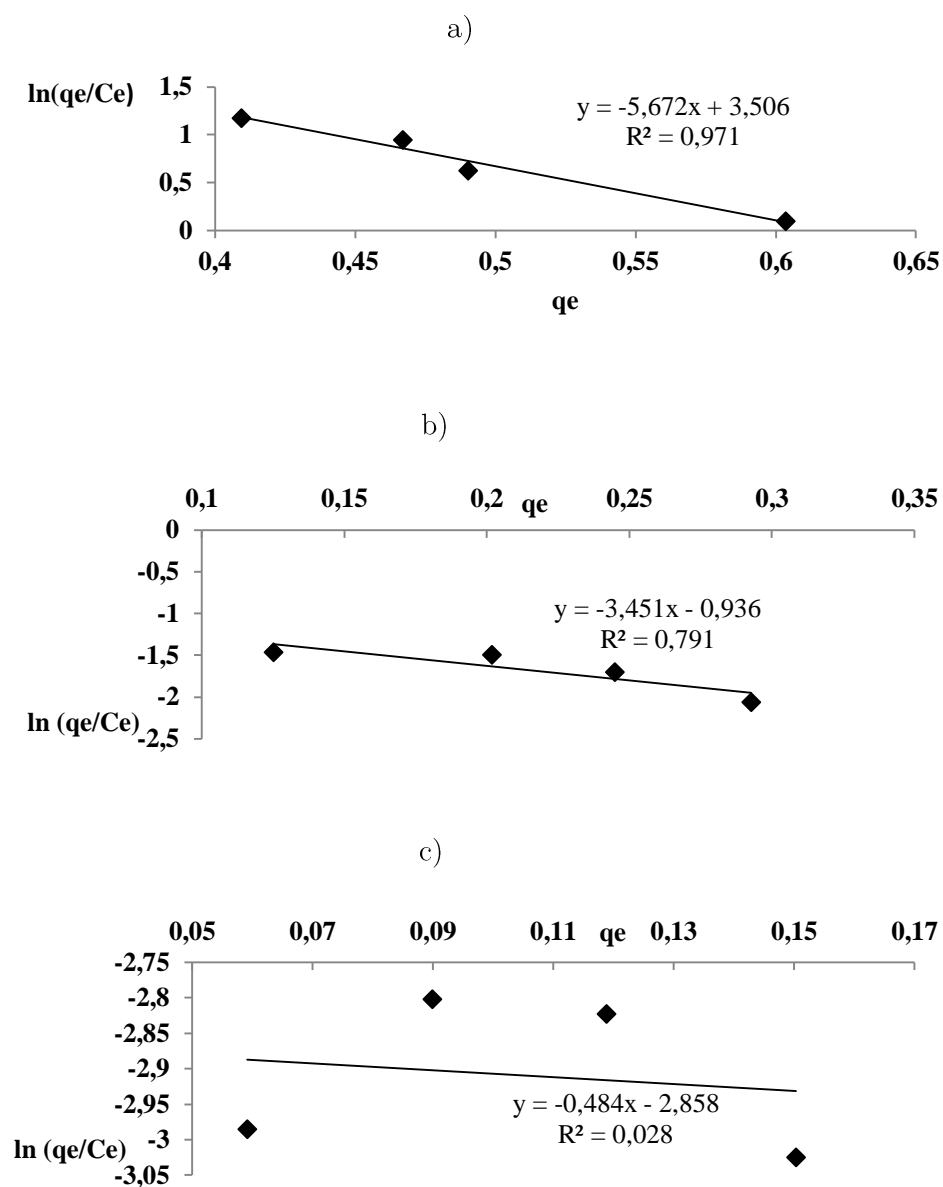


Fig. 7. Tracés des isothermes à l'aide du modèle d'Elovich :

a) $T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8$; b) $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8$; c) $T = 30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$.

Tableau 10

Constantes de dimensionnement obtenues à l'aide du modèle d'Elovich (présent travail).

	R^2	$q_{m,\text{exp}}$ (mg/g)	$q_{m,E}$ (mg/g)	K_E (L/mg)	e_m	Δ (%)	RMCE
$T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8$	0,971	0,603	0,176	189,288	0,001	0,246	0,033
$T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8$	0,791	0,293	0,290	0,040	0,001	0,693	0,025
$T = 30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$	0,028	0,150	2,066	0,251	0,013	11,265	0,021

4.2 Modèles liés aux énergies d'interaction et d'adsorption

4.2.1 Modèle de Temkin

Les tracés des données expérimentales à la figure 8 ont permis de calculer les paramètres consignés dans le tableau 11. Pour chaque série d'expériences, les erreurs déterminées sont très faibles avec des valeurs de R^2 élevées. Le modèle est donc adéquat pour la modélisation des isothermes obtenues dans la présente étude. Les valeurs de ΔQ_T et K_T diminuent de $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$ à $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$ avec ΔQ_T ($\Delta Q_T = -\Delta rH^0$) positif. Les résultats indiqueraient une adsorption exothermique avec une faible énergie même en période froide ($\Delta rH^0 = -11,443 \text{ kJ/mol}$).

4.2.2 Modèle de Dubinin-Radushkevich

Les paramètres obtenus dans cette étude et consignés dans le tableau 12 sont calculés à partir des tracés des données expérimentales de la figure 9. Les erreurs calculées sont relativement importantes avec des valeurs de R^2 élevées. Pour chaque série d'expériences, $q_{m,D-R}$ est très distincte de $q_{m,exp}$ correspondante. Par conséquent, ce modèle est inadéquat pour la description des isothermes obtenues dans la présente étude.

4.2.3 Modèle de Fowler-Guggenheim

La figure 10 présente les tracés des données expérimentales à l'aide du modèle. Les paramètres calculés sont donnés au tableau 13. Les erreurs déterminées sont très faibles et les valeurs de R^2 sont élevées

pour les expériences réalisées de $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$ et à $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$, et très faible pour $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$. Par conséquent, le modèle semble ne pas être validé pour l'expérience réalisée à $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$ selon les critères établis. La valeur négative de W_{F-G} mais proche de 0 (ou la valeur quasi-nulle de R^2 entraînant une grande erreur absolue de déviation, Δ) indiquerait un affaiblissement de liaison lors de l'adsorption. Ce piégeage instable serait provoqué par l'intrusion d'un composé chimique dont le caractère répulsif augmenterait avec une augmentation de température. En outre, l'énergie W_{F-G} et la constante K_{F-G} de Fowler-Guggenheim décroissent de $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$ à $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$ traduisant une attraction, de plus en plus grande entre les phosphates adsorbés et une diffusion d'un site à l'autre.

4.2.4 Modèle de Hill-Boer

Les tracés des données expérimentales sont donnés à la figure 11 et les paramètres liés au modèle sont présentés au tableau 14. Les valeurs R^2 sont élevées avec de faibles erreurs moyennes de prévision (e_m) calculées. Le modèle est alors adéquat pour la représentation des isothermes obtenues dans la présente étude. Les valeurs de K_1 augmentent quand on passe de $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$ à $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$, tandis que celles de K_2 diminuent.

Il s'en suit que l'adsorption n'atteindrait pas l'équilibre avant l'éjection du phosphore. En tenant compte des valeurs positives de K_2 , une mobilité et une attraction latérale entre les phosphates adsorbés sont envisageables avec de faibles intensités lorsqu'on passe de $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$ à $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$.

4.2.5 Modèle de Kiselev

La figure 12 présente les tracés des données expérimentales ayant permis de calculer les paramètres indiqués au tableau 15. Les erreurs calculées sont faibles avec des valeurs de R² moins élevées, surtout

dans les expériences effectuées à T = 20°C, pH = 8 et à T = 25°C, pH = 8. k₁ et k_n présentent des valeurs négatives dans les expériences réalisées à T = 25°C, pH = 8 et à T = 30°C, pH = 7. Le modèle de Kiselev est moins bon pour la modélisation des isothermes obtenues.

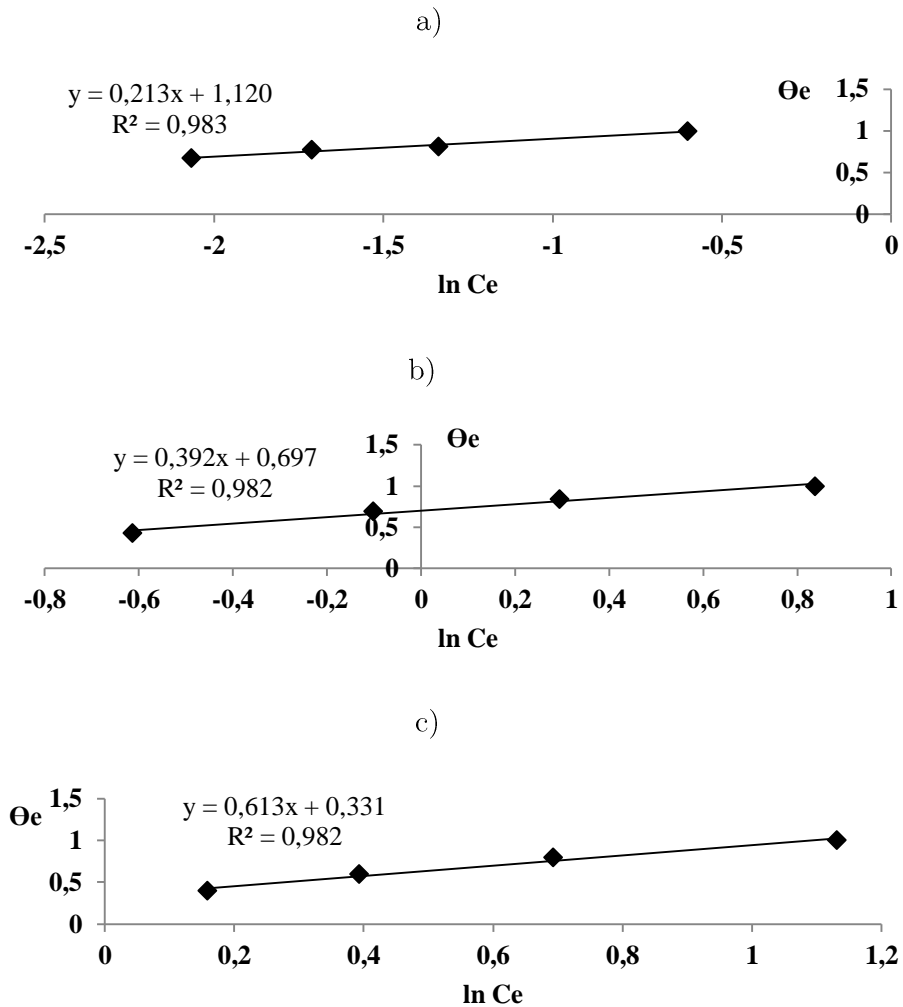


Fig 8. Tracés des données expérimentales à l'aide du modèle de Temkin : a) T = 20°C, pH = 8 ; b) T = 25°C, pH = 8 ; c) T = 30°C, pH = 7.

Tableau 11

Paramètres liés au modèle de Temkin (présent travail).

	R ²	ΔQ_T (kJ/mol)	K _T (L/mg)	e _m	Δ (%)	RMCE
T = 20°C, pH= 8	0,953	11,443	21016,25	4,138.10 ⁻⁴	0,065	8,175.10 ⁻³
T = 25°C, pH= 8	0,982	6,324	75,875	1.357.10 ⁻⁴	0,340	7,269.10 ⁻³
T = 30°C, pH= 7	0,982	4,112	8,770	8, 444.10 ⁻⁵	0,458	4,051.10 ⁻³

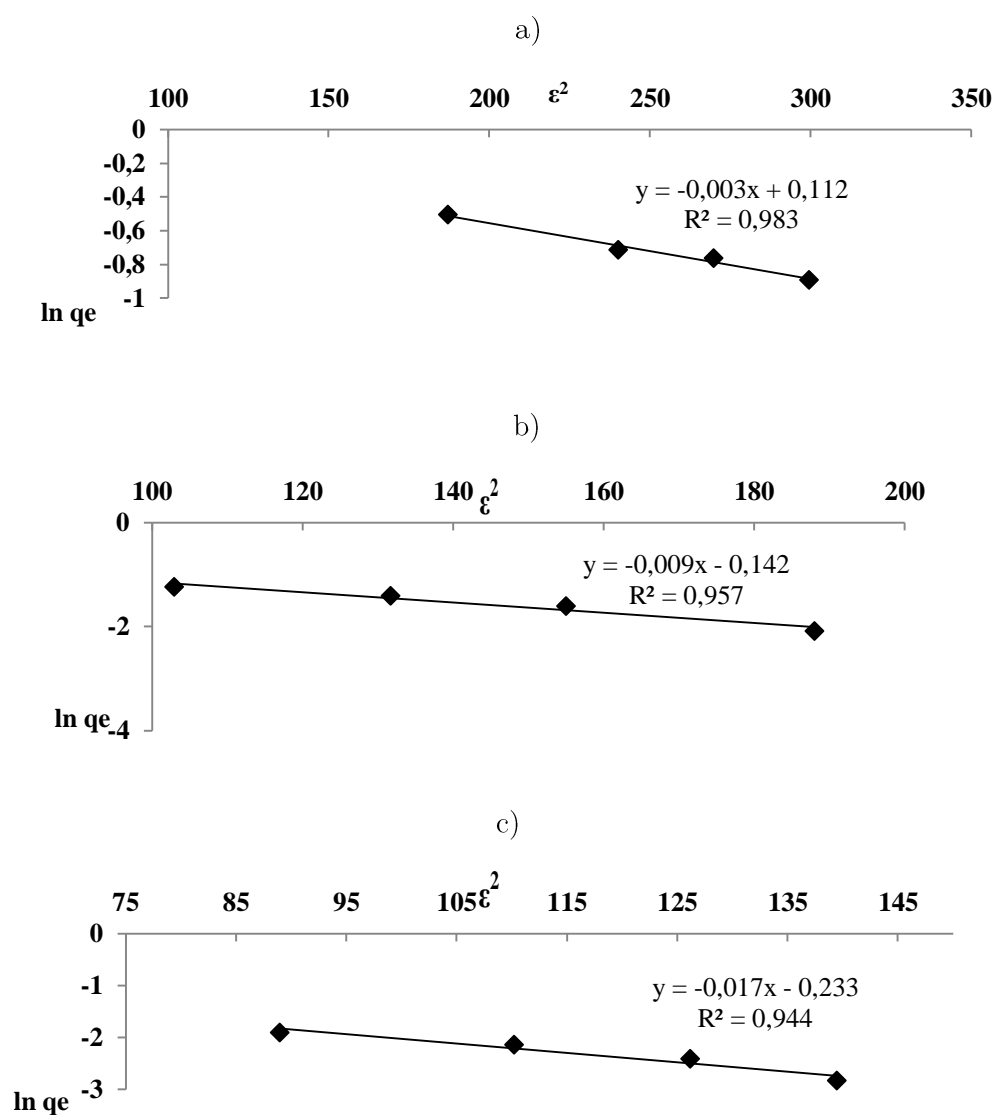


Fig 9. Tracés des données expérimentales à l'aide du modèle de Dubinin-Radushkevich :

a) $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$; b) $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$; c) $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$.

Tableau 12

Paramètres obtenus à partir du modèle de Dubinin-Radushkevich (présent travail).

	R^2	$q_{m,D-R}$ (mg g^{-1})	$q_{m,exp}$ (mg g^{-1})	β ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)	E_{D-R} (kJ mol^{-1})	e_m	Δ (%)	RMCE
$T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$	0,983	1,118	0,603	0,003	12,910	0,033	6,893	0,038
$T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$	0,957	0,868	0,293	0,018	7,454	0,024	12,009	0,030
$T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$	0,944	0,792	0,150	0,034	5,423	0,009	9,356	0,013

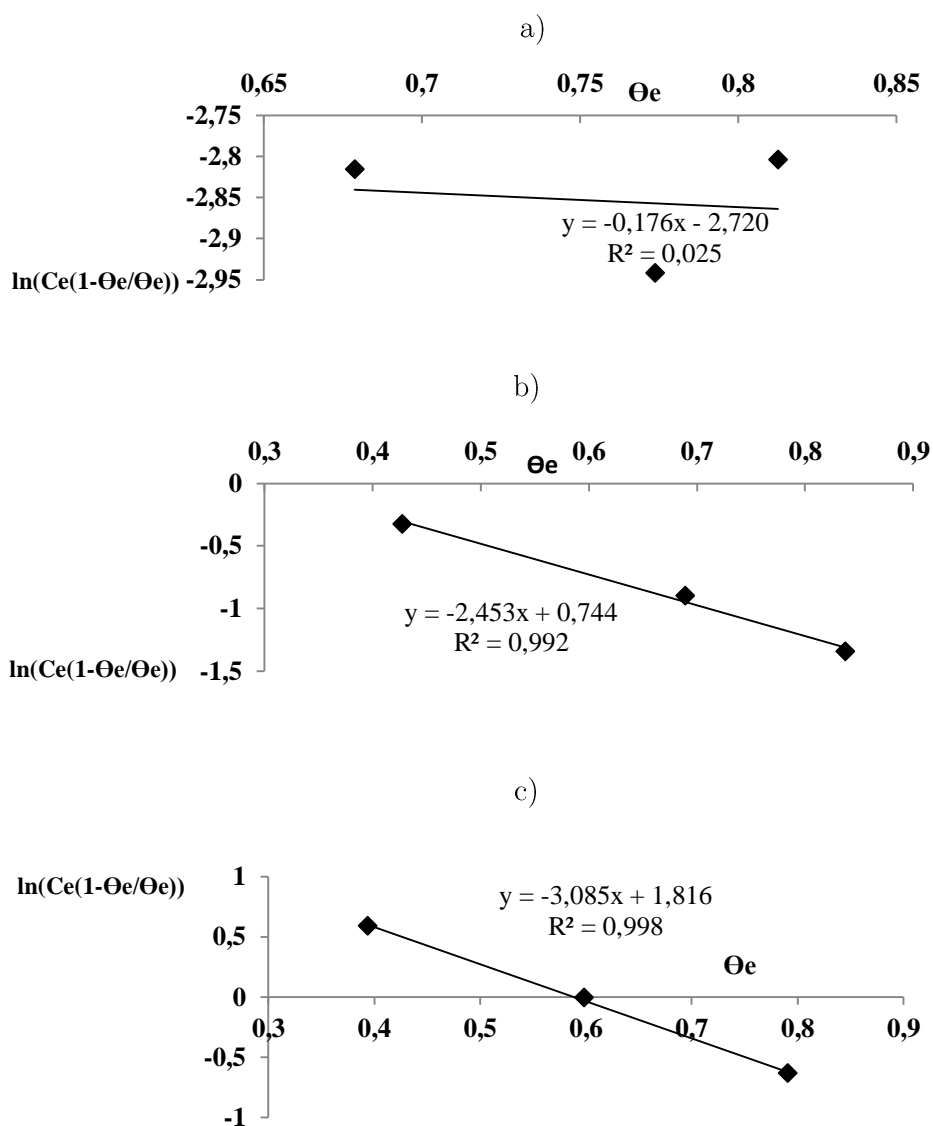


Fig. 10. Tracés des données expérimentales à l'aide du modèle de Fowler-Guggenheim :
a) $T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8$; b) $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8$; c) $T = 30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$.

Tableau 13

Paramètres liés au modèle de Fowler-Guggenheim (présent travail).

	R^2	W_{FG} (kJ/mol)	K_{FG} (L/mg)	e_m	Δ (%)	RMCE
$T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8$	0,025	-0,218	15,180	2,854	470,676	2,855
$T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8$	0,992	-3,040	0,475	$1,40 \cdot 10^{-4}$	0,797	0,350
$T = 30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$	0,998	-3,823	0,163	$6,46 \cdot 10^{-5}$	0,259	0,017

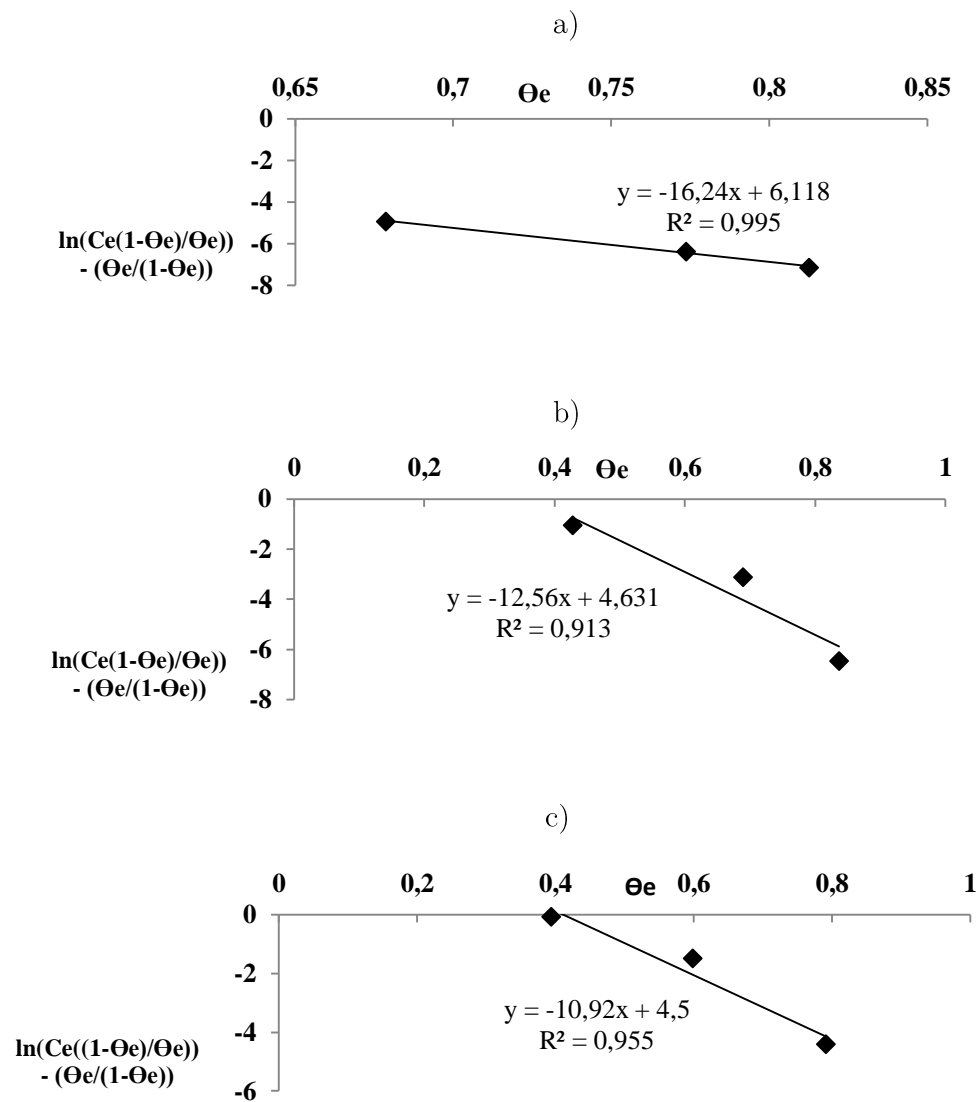


Fig. 11. Tracés des données expérimentales à l'aide du modèle de Hill-Boer :

a) $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$; b) $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$; c) $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$.

Tableau 14

Paramètres obtenus à partir du modèle de Hill-Boer (présent travail).

	R^2	K_1 (L/mg)	K_2 (kJ/mol)	e_m	Δ (%)	RMCE
$T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$	0,995	$2,220 \cdot 10^{-3}$	40,256	$4,467 \cdot 10^{-4}$	0,004	0,062
$T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$	0,913	$9,745 \cdot 10^{-3}$	31,133	$3,134 \cdot 10^{-3}$	0,630	0,654
$T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$	0,955	$1,111 \cdot 10^{-2}$	27,068	$5,106 \cdot 10^{-5}$	1,377	0,268

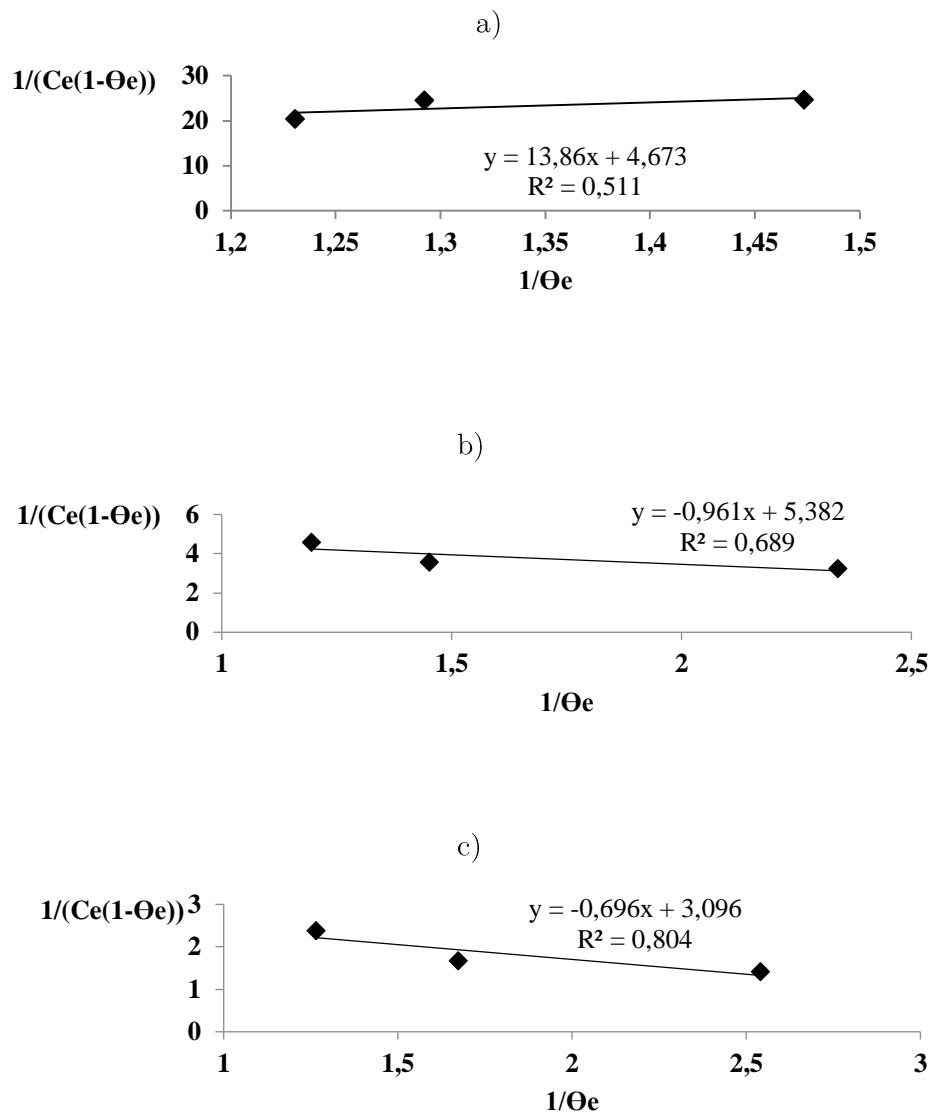


Fig 12. Tracés des données expérimentales à l'aide du modèle de Kiselev :

a) T = 20°C, pH = 8 ; b) T = 25°C, pH = 8 ; c) T = 30°C, pH = 7.

Tableau 15

Paramètres obtenus à partir du modèle de Kiselev (présent travail).

	R ²	k ₁ (L/mg)	k _n	e _m	Δ (%)	RMCE
T = 20°C, pH = 8	0,511	13,860	0,337	0,0090	0,354	1,395
T = 25°C, pH = 8	0,689	-0,961	-5,600	0,0001	0,594	0,317
T = 30°C, pH = 7	0,804	-0,696	-4,448	0,0001	0,700	0,183

5 Discussion

5.1 Constantes de dimensionnement

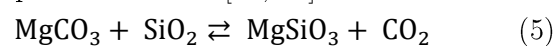
La valeur élevée de $q_{m,L}$ du modèle de Langmuir montre une adsorption intense du phosphore par les sédiments à basse température dans les conditions de l'expérience. À l'opposé, la faible valeur de $q_{m,L}$ à température élevée, indique une adsorption faible même avec une augmentation de concentration de phosphore. Ce faible piégeage par adsorption, confirmé par les valeurs de K_L semble s'opposer à la nature d'une matrice à grande surface qu'est le sédiment [6, 32-34] en raison de la texture capacitive [6, 35]. Les travaux de Gherbi [36] et Gounou [37] ont montré qu'à $\text{pH} = 8$ lors d'une saturation du sédiment argileux en oxydes, hydroxydes et d'oxyhydroxydes de manganèse, ceux-ci précipitent et créent une nouvelle phase agissant comme une nouvelle surface favorable à l'adsorption du phosphate. Ce mécanisme chimique, identique à la dynamique de FeCO_3 (23% du Fe(II) total) et FeOH^+ (1% du Fe(II) total), justifierait les valeurs élevées de R^2 du modèle de Langmuir aux expériences réalisées aux températures de 20°C et 25°C . Au regard du diagramme e-pH à $\text{pH} = 7$ [38], l'ion ferreux devient exclusif. FeCO_3 et FeOH^+ entament une dissolution qui entraîne la désorption du phosphore. Ce processus conduit alors à l'hypothèse que celui-ci ne s'adsorbe pas d'où la valeur négative de $q_{m,L}$ en dépit de la valeur élevée de R^2 et des faibles valeurs de e_m et de Δ . Par ailleurs, le modèle de Langmuir modifié associé au modèle de Langmuir fait comprendre que dans les conditions du réchauffement climatique, le $\text{pH} = 8$

constitue le point piézoélectrique du canal de Vridi (valeurs négatives de EPC_0). En effet, les erreurs e_m calculées du modèle de Langmuir modifié sont très faibles (Tableau 8), de l'ordre de 10^{-5} , malgré les valeurs négatives de $q_{m,L}$. Ces faibles valeurs de e_m semblent confirmer que les oxydes et carbonates des métaux prépondérants soient thermodynamiquement moins stables d'où les valeurs de plus en plus faibles de K_L (de l'ordre de 10^{-3}) (Tableau 8). De plus, les valeurs négatives de NAP et de EPC_0 à $T = 25^\circ\text{C}$ et à $T = 30^\circ\text{C}$, révèlent que l'adsorption du phosphore échangeable est très retardée avec l'augmentation de la température. Cette observation est confirmée par la faible présence de PE (s et CV faibles) (Tableau 3). Aussi, les modèles de Langmuir modifié et de Langmuir admettent-ils que le réchauffement climatique active la désorption du phosphore par acidification du canal de Vridi. Cette conséquence est consécutive, selon Andrieux-Loyer [39] à la dissolution des sels de calcium.

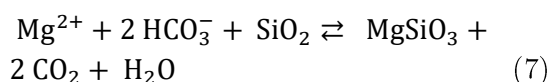
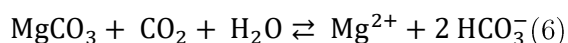
L'augmentation du facteur n_F du modèle de Freundlich indique que la densité d'adsorption des sites décroît avec l'élévation de température. En effet, l'intensité du piégeage suit inversement la valeur de $\frac{1}{n_F}$ dans l'intervalle $[0,2 ; 0,8]$. Dans l'expérience à $T = 30^\circ\text{C}$, la valeur de $n_F = 1,087$ conduisant à $\frac{1}{n_F} = 0,92$ (Tableau 7) est un majorant dudit intervalle et confirme, en relation avec les valeurs élevées de R^2 d'une part, et de RMCE de l'ordre de 10^{-3} d'autre part (Tableau 7), le faible piégeage par adsorption du phosphore par le réchauffement climatique. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par les modèle de Langmuir et de Langmuir modifié. Par

ailleurs, le facteur d'hétérogénéité $\frac{1}{n_F}$ inférieur à 1 traduit une hétérogénéité complexe. La diminution du facteur de Freundlich à température élevée montre que la matrice sédimentaire peut être contrainte par la température à présenter une surface homogène sur une étendue donnée. L'analyse de la distribution du phosphore dans le tableau 3, hormis PL qui indique la tendance à la libération du phosphore, révèle un réarrangement prépondérant dans l'ordre du fer et du manganèse (constituant PR), du calcium (constituant PAD), des oxydes métalliques (Tableaux 2, 3 et 4), des éléments échangeables responsables de la forte conductivité (constituant PE) et du carbonate (constituant PAAU). L'une des explications est que dans le cas du fer, l'oxydation bactérienne de Fe^{2+} [40], la coagulation [41], la complexation du fer [42] et la dismutation de l'eau [24] peuvent entraîner la dissolution des formes de Fe(II) en milieu neutre et échauffé. En conséquence, la teneur des formes amphotères Fe(III) stables parmi lesquelles $Fe(OH)_3$ (92% du Fe(III) total), $Fe(OH)_4^-$ (5% du Fe(III) total) et $Fe(OH)_2^+$ (4% du Fe(III) total) [33, 40, 42] s'accroît dans un milieu de plus en plus réducteur conformément au diagramme e-pH [38]. Cette présence ferrique, associée au manganèse et à l'aluminium, est capable de modifier la charge de surface du sédiment et la polarité des sites d'adsorption favorables à l'équilibre carbonique [43]. Autrement dit, cette influence métallique, soit défavorise l'affinité des sédiments aux phosphates [43-45], soit retarde la cinétique d'adsorption du phosphore sur les sédiments acides [46] drainés par les fleuves Comoé, Agnéby et La Mé qui se jettent

dans l'océan par le truchement du canal de Vridi. La valeur croissante de EPC_0 (modèle de Freundlich modifié) montre qu'à température élevée, le milieu échange fortement avec la source endogène. Cependant, les très faibles valeurs de K_p couplées aux valeurs décroissantes de K_F et aux très faibles valeurs de e_m (Tableau 9) montrent un fort transfert du phosphore de la matrice sédimentaire à la phase aqueuse interstitielle. Le facteur d'hétérogénéité m du modèle de Freundlich modifié confirme qu'il peut exister des surfaces homogènes sur les sédiments, comme obtenues avec le modèle de Freundlich, qui seraient formées de particules échangeables. Le tableau 2 montre que la valeur relativement élevée de CV de la conductivité (voire de la salinité) serait consécutive à la désagrégation de l'édifice homogène à température élevée. Cet ébranlement serait occasionné par une répulsion, selon Zeldovich [9], entre le carbonate de magnésium et des hydrogénophosphates complexés à laquelle contribueraient des matières organiques facilement dégradables et l'ammonium [24]. Cette séparation libère les phosphates [23]. Autrement dit, l'augmentation de la température tend à s'opposer à la stabilité de l'ion orthophosphate (PO_4^{3-}) ponté [43, 47] tant qu'il est en compétition avec les oxydes de ses voisins directs (NO_3^- , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} et AsO_4^-) et dans une moindre mesure, avec l'ion hydrogencarbonate (HCO_3^-). Dans le cas du canal de Vridi, le caractère dépréciateur de la température l'emporte en raison de la lutte du milieu aquatique pour l'équilibre thermodynamique et contre l'acidification. L'équation-bilan associée pourrait s'écrire [48, 49] :

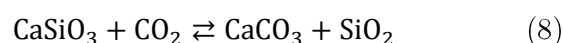


Ce bilan résulte en réalité de deux réactions chimiques [48] :

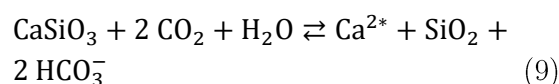


Les équations (6) et (7) mettent en exergue le rôle mitigé du magnésium dans le contrôle de l'acidification du canal de Vridi. En effet, l'équation (7) explique que la grande quantité de CO_2 atmosphérique introduite dans le canal de Vridi par l'océan atlantique frontalier (étendue d'eau froide) par dissolution sera contrôlée par le carbonate de magnésium. C'est la substitution C-Si dans l'équation (5) qui perturberait l'adsorption du phosphore (diminution de m au tableau 9) quand la température s'élève. Dans cette condition, la valeur de K_F en baisse montre qu'il n'y a pas saturation de couche. Mais, sa corrélation positive à la constante d'intensité de piégeage m indique que la chimisorption puisse engendrer, tout de même dans des conditions thermiques adéquates, la formation d'une couche monomoléculaire de phosphates sur une structure minérale définie. Le modèle d'Elovich, au tableau 10, présente une valeur de $q_{m,E}$ élevée à $T = 30^\circ\text{C}$. Il s'en suit que l'adsorption du phosphore soit très perturbée en raison de la résorption que provoquerait les substitutions entre atomes voisins ou entre leurs oxydes auxquelles participent vivement la diffusion du CO_2 . De plus, d'une part la valeur élevée de Δ et d'autre part la valeur négligeable de R^2 ($R^2 = 0,028$) limitent considérablement le modèle d'Elovich à décrire le phénomène d'adsorption du phosphore en milieu neutre voire acide surchauffé. *A contrario*, la constante K_E forte dans l'expérience réalisée à $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$ confirme que le phosphore est fortement adsorbé. Mais,

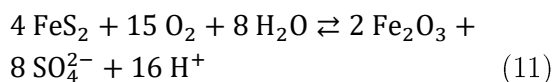
la valeur de $q_{m,E}$ n'est pas significative par rapport $q_{m,\text{exp}}$ malgré la bonne valeur de R^2 et référerait à plusieurs mécanismes chimiques antagonistes dans le contrôle d'équilibre chimique dont l'équilibre carbonique. Parmi ces dynamiques qui pourraient perturber le contrôle de l'équilibre carbonique, le fonctionnement inverseur de Ca^{2+} par rapport à Mg^{2+} peut être évoqué. L'équation-bilan s'écrit selon Bruno [48] et Droubi et al. [49]:



Cette équation est obtenue à partir de deux réactions chimiques [48] qui sont :



Si l'équation (8) permet de justifier la valeur élevée de $q_{m,E}$ à $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$ et confirmée par la teneur de CO_3^{2-} élevé (PAAU/PMVE = 38,40) (Tableau 2), la très faible valeur de R^2 suggère que la dynamique métallique est mal interprétée par le modèle d'Elovich. Cette insuffisance pourrait s'expliquer par la forte production de l'ion bicarbonate favorable au caractère amphotère des hydroxydes d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_2^+$) et $\text{Al}(\text{OH})_3$ à $\text{pH} = 7$. Il y a aussi la réduction bactérienne des sulfates dans les étendues d'eau échauffée lorsque le pH passe de 8 à 7. Les systèmes $\text{métal}^{n+} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S}$ et $\text{H}_2\text{S} - \text{HS}^- - \text{S}_2^-$ résultant détruiraient de puissants adsorbants comme la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), la rhodocrosite (MnCO_3) ou la sidérite (FeCO_3) ou même des oxydes et la pyrite (FeS_2) [50] pour restituer le sulfate. Dans le cas de la pyrite, le dioxygène est mis à contribution selon l'équation-bilan proposée par Bruno [48] :



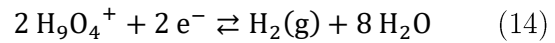
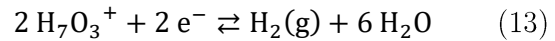
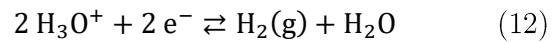
5.2 Énergies d'interaction et d'adsorption

Le caractère exothermique de l'adsorption du phosphore est consolidé par les valeurs de ΔQ_T positives dans le modèle de Temkin. La forte décroissance de la chaleur d'adsorption ΔQ_T traduit une décélération de l'adsorption à $T = 30^\circ\text{C}$. C'est ce que révèle la valeur plus faible de m du modèle de Freundlich modifié à cette température (Tableau 9) sous-entendant que l'adsorption du phosphore requiert une grande énergie d'attraction (par application de l'énergie de distribution numérique des sites de Zeldovich). Mais, une telle chimisorption n'est pas acquise en raison de l'influence thermique, conforme à la loi de modération, qui pourrait être justifiée par la faible teneur de PO (Tableaux 3, 4 et 5) en opposition avec l'abondance des métaux lourds (Tableau 2). De plus, la baisse du pH de 8 à 7 entraîne la dissolution des oxydes et des hydroxydes comme $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, FeOH^{2+} et $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. Par ailleurs, la baisse de K_T , positivement corrélé à K_F , lorsque la température augmente confirme que celle-ci contrôle considérablement l'adsorption du phosphore dans le canal de Vridi. La quasi-égalité des rapports $\frac{\Delta Q_{T=20^\circ\text{C}}}{\Delta Q_{T=25^\circ\text{C}}}$ et $\frac{\Delta Q_{T=25^\circ\text{C}}}{\Delta Q_{T=30^\circ\text{C}}}$ montre que la baisse de l'adsorption du phosphore est provoquée par un même facteur dont l'influence serait liée à la température et au pH. Parallèlement, les valeurs élevées de K_L , K_F et K_E à $T = 20^\circ\text{C}$ sous-entendraient l'abondance de carbonate. Ainsi, les molécules de la couche diminueraient linéairement plutôt que logarithmiquement avec le taux de recouvrement. Autrement dit, la perte de

phosphore dans le canal de Vridi échauffé et son acidification progressive seraient consécutives au déséquilibre du système $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Ce résultat est en accord avec la chute du pH (7,75) (Tableau 2) et l'amplification relative du caractère réducteur ($U = -31,34 \text{ mV}$) (Tableau 2). Il s'en suit une cristallisation du phosphate avec Ca ($\text{PAD/POVE} = 63,87$) consécutive à une chimisorption. La faible valeur de K_T à $T = 30^\circ\text{C}$ confirme la quasi-égalité entre (PL/PMVE) et (PR/PMVE), entre (PE/PMVE) et (PO/PMVE) (Tableau 5). Il n'y a donc ni mobilité des molécules à la surface interstitielle, ni interaction entre les adsorbats dans les interstices. L'énergie de fixation est alors faible à température élevée et la répulsion probable pourrait être attribuée à la matière organique en compétition ou en dégradation. Ainsi, l'adsorption, bien que défavorisée, se fait en multicouche plus ou moins complète avec superposition. Cela est confirmé par le modèle de Langmuir modifié. Le paramètre n du modèle de Freundlich, supérieur à l'unité et suggérant une adsorption favorable, varie avec la température. Sa variation, puisqu'il caractérise l'intensité, pourrait être due au caractère énergétiquement varié des sites distribués à l'intérieur des carbonates des métaux (dolomie, rhodocrosite ou sidérite) modifiés par le pH. L'adsorption du phosphate à température élevée apparaît alors non-idéale. À température élevée, le déficit de CO_2 interstitiel entraîne la combinaison de HCO_3^- avec Ca et Mg, et également Mn en raison du milieu qui tend vers la neutralité. Le tableau 4 montre des CV de Ca, de Mg et Mn élevés. En milieu neutre, Fe désagrège rapidement la monocouche pleine d'où q_{mL} négatif à T élevée (idem pour Langmuir modifié dans toutes les séries). À

basse température, la forte présence de CO_3^{2-} semble organiser un remplissage presque complet de phosphore (valeur quasi-identique de $q_{\text{m,exp}}$ et $q_{\text{m,L}}$). La quantité de phosphate adsorbée reflète moins la prévision de Dubinin-Radushkevich surtout à température élevée (Tableau 12) en raison de la répulsion confirmée par le modèle de Kiselev. La faible énergie $E_{\text{D-R}}$ à $T = 30^\circ\text{C}$ montre que le processus est en faveur de la désorption comme le confirme le modèle de Temkin. Il y a donc affaiblissement de la liaison avec l'augmentation de température. Le transfert de phosphate est très rapide, à fort débit, soit 10 fois supérieur à basse température. Le coefficient d'affinité par rapport à la matière organique est continuellement élevé avec la température. Cette corrélation positive indique que le mécanisme de piégeage des phosphates sur les sédiments suit une adsorption par échange d'ions si bien que les valeurs de $E_{\text{D-R}}$ inférieures à 8 kJ mol^{-1} ne sauraient révéler une adsorption physique mais une fragilisation de chimisorption par la diffusion de CO_2 et H_2 gazeux. Les valeurs positives de $E_{\text{D-R}}$ révèlent que les sédiments du canal de Vridi reçoivent des énergies plus ou moins élevées qui contribuent à échauffer les interstices sédimentaires. Mais, les erreurs Δ sont importantes et pourraient être attribuées au volume des micropores dont l'échange d'énergie est fortement lié à la variation du potentiel chimique d'adsorption et l'énergie libre des réactions chimiques à l'interface sédiment-liquide interstitielle qui contrôlent le remplissage des pores. La baisse d'énergie peut être attribuée à la résorption signalée par le modèle d'Elovich à laquelle participe la diffusion de CO_2 dans un milieu réducteur [24]. Parallèlement, la perte de proton de l'eau de solvatation induit une

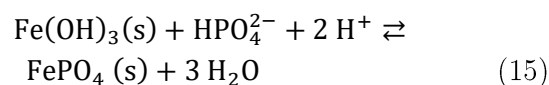
chimisorption dissociative imposée par la diffusion du dihydrogène selon les équations suivantes :



La forte production de l'eau pourrait être responsable de la hausse de l'humidité relative des sédiments (Tableau 2). La valeur plus élevée de β à $T = 30^\circ\text{C}$ (Tableau 12) indique une importante expulsion de phosphore des pores des sédiments. Au regard du diagramme $-\log C = f(\text{pH})$ [51], la faiblesse énergétique suggérée par le modèle de Dubinin-Radushkevich serait le résultat du relâchement, d'échange ionique en raison de la présence des formes anioniques comme $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, favorisée par le $\text{pH} = 7$. Cette intrusion qui tend à restreindre le nombre de sites d'adsorption inversement à la température est confirmée par les faibles valeurs de K_F (Tableau 7). Le modèle de Dubinin-Radushkevich montre, en accord avec Zeldovich, que la distribution numérique des sites est majoritairement contrôlée par la température bien que l'analyse des valeurs de Δ (Tableau 12) signale un effet simultané avec le pH . Par ailleurs, les très faibles valeurs de e_m avec la baisse de R^2 demandent de ré-analyser, d'une part, le potentiel de Polanyi en fonction du pH , de la température et de la concentration de phosphate à l'équilibre (Tableau 1) et d'autre part, le caractère de gaz parfait (Tableau 1) à gaz réel des gaz actifs dans les sédiments du canal de Vridi. Les énergies $W_{\text{F-G}}$ calculées sont de plus en plus négatives avec l'augmentation de la température. Cette corrélation négative

traduit une attraction affaiblie des particules justifiant une répulsion de Dubinin-Radushkevich. Cette énergie est forte pour un recouvrement faible (K_{F-G} faible) et la dégradation de CO_3^{2-} ($R^2 = 0,025$) prenant en compte les interactions latérales entre molécules adsorbées de Langmuir. Le couple adsorbât-adsorbant influence donc l'adsorption monomoléculaire localisée et la valeur de R^2 confirmerait une compétition d'adsorption surtout de CO_2 et de H_2 issue respectivement de la dégradation du complexe de carbonate et de la réduction de l'eau [24]. L'isotherme de Fowler-Guggenheim est alors applicable pour les taux de recouvrement supérieur à 0,6. En outre, l'énergie W_{F-G} et la constante K_{F-G} de Fowler-Guggenheim décroissent de $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$ à $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$ traduisant une attraction, de plus en plus amplifiée, entre les phosphates adsorbés et corrélée à une diffusion d'un site à l'autre. La valeur de K_{F-G} faible à température élevée s'explique par la dégradation de Ca et de CO_3^{2-} liés au phosphate. Ce mécanisme apparemment contraire à la forte attraction qu'indique la valeur négative de l'énergie W_{F-G} à $T = 30^\circ\text{C}$ par rapport à celle de $T = 20^\circ\text{C}$, pourrait être expliqué avec la forte présence de CO_2 . En effet, la chute drastique commence à 25°C (passe de 15,180 L/mg à 0,475 L/mg, puis à 0,163 L/mg) (Tableau 13). À cette température, l'aragonite (CaCO_3 , $\text{pKs} = 8,34$), par exemple, a tendance à se convertir en calcite (CaCO_3 , $\text{pKs} = 8,4$, forme stable) avec une variation d'entropie interne de l'ordre de $+3,75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, mais une variation d'entropie externe nulle [52]. La chaleur d'adsorption du phosphore sur les sites des sédiments serait donc liée à la conductivité électrique du liquide intersti-

tiel et contrôlée par l'augmentation d'entropie à l'interface sédiment-liquide interstitielle. Ceci expliquerait l'énergie positive et décroissante calculée avec le modèle de Dubinin-Radushkevich. En raison de la formation de fortes liaisons chimiques entre l'hydrogénophosphate et un site spécifique de la surface interstitielle, soit l'ion adsorbé est moins libre de migrer et sera maintenu par précipitation sur le site de plus en plus acidifié comme le montre l'équation (15) [43, 47], soit des sites d'adsorption sont obstrués par des précipités de FeS et MnS qui empêchent le piégeage de l'ion. Ces précipités sont favorisés par la présence du couple $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ ($\text{pKa} = 7,1$) provoquée par les bactéries sulfato-réductrices en conditions anoxiques du milieu aquatique au regard du diagramme $-\log C = f(\text{pH})$ [51].



De plus, la dynamique ferreuse et manganeeuse contribue à réduire le nombre de voisins phosphates plus proches Z. Il y a une forte adsorption à $T = 20^\circ\text{C}$ avec W_{F-G} très faible ($-0,218 \text{ kJ mol}^{-1}$). Mais, la fixation du phosphore semble se faire sans interaction latérale au regard de $R^2 = 0,025$. L'augmentation de la température favorise donc l'interaction latérale. Dans l'ensemble, les valeurs de W_{F-G} sont faibles. L'énergie d'interaction dépend donc du recouvrement et une valeur de W_{F-G} très proche de 0 confirmerait le modèle de Langmuir ou de Langmuir modifié à 20°C . Ce qui signifie que quoiqu'elle constituerait une matrice homogène, le pouvoir adsorbant d'une couche à dominance carbonate, est perturbé par une intrusion dont l'effet s'opposerait momentanément à l'adsorption du

phosphate, d'où $q_{mL} < 0$ dans le modèle de Langmuir modifié. Cette barrière physico-chimique, induite par la dissolution du CO_2 arrivant dans les interstices, s'étendrait à température élevée en raison de la diffusion due à sa faible solubilité. À priori, en milieu chaud, l'attraction de phosphate devrait s'intensifier en réponse à la forte présence de particules positives. Il y aurait alors une dissolution, provoquée par l'acidification du milieu, qui rejette des métaux et des particules échangeables. C'est ce que traduisent les valeurs positives de K_2 de Hill-Boer et l'énergie négativement corrélée à la température et positivement corrélée au pH, confirmé par le modèle de Fowler-Guggenheim. Les valeurs positives de K_1 confirment une attraction entre les sites d'adsorption et le phosphate. Ces deux paramètres K_1 et K_2 renseignent que le remplissage des sites d'adsorption se fait par superposition avec inter-couche métallique en accord avec le modèle de Freundlich et de Freundlich modifié. Les valeurs positives de K_2 et la corrélation négative de l'énergie ΔQ_T de Temkin avec la température et le pH confirment la formation de pont hydroxyde entre particules de phosphates liés aux métaux. Cette tendance est justifiée par la forte présence de métaux qui renforce le caractère réducteur des sites. La valeur de K_1 , à l'opposé de celle de K_2 , croît de $T = 20^\circ C$, $pH = 8$ à $T = 30^\circ C$, $pH = 7$. Il s'en suit que l'adsorption n'atteigne pas d'équilibre. En tenant compte des valeurs de K_2 positives, une mobilité et une attraction latérale entre les phosphates adsorbés sont envisageables avec de faibles intensités lorsqu'on passe de $T = 20^\circ C$, $pH = 8$ à $T = 30^\circ C$, $pH = 7$. Cette diffusion de CO_2 justifie K_2 élevé d'où une réaction exothermique confirmée par le modèle de

Temkin. La valeur de K_2 faible à température élevée (avec ΔQ_T faible) confirme la forte présence de métaux comme le fer (Tableau 2) qui piège CO_2 [24]. Les valeurs e_m sont faibles à température élevée ce qui montre la formation de liaisons bipontées hydroxydes et oxydes engendrés dans le phosphore lié aux oxy(hydro)xydes à teneurs élevées (Tableau 5). Cette fixation est vérifiée par le modèle de Kislev qui s'oppose à la formation de complexe ($0,50 < R^2 < 0,81$; $10^{-3} < e_m < 10^{-2}$) d'où le piégeage par cristallisation du phosphate est contrôlé par le pH. Avec le modèle de Kislev, les faibles valeurs de R^2 et les très faibles valeurs de e_m montrent que l'équilibre chimique entre les phosphates à l'interface sédimentaire et les ligands s'établit difficilement. Toutefois, à $T = 20^\circ C$, les constantes K_1 et K_n de Kislev positives semblent indiquer une attraction et une complexation. Il y a manifestement, avec leurs valeurs négatives, une répulsion entre phosphates et complexants à partir de $T = 25^\circ C$. Cette répulsion pourrait être attribuée à la présence de CO_2 , gaz issu en partie à la dégradation de CO_3^{2-} et, dans une moindre mesure, du dihydrogène issu de la réduction de l'eau [24]. Le défaut de carbonate est pallié par les ligands comme $Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}$ et $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ qui sont continuellement déstabilisés par les ligands comme $SiO(OH)_3^-$, $SiO_2(OH)_3^{2-}$ et S^{2-} favorisés par l'anoxie du milieu. La conséquence de ce mécanisme est la précipitation. À $T = 30^\circ C$ et $pH = 7$, HCO_3^- est majoritaire selon le diagramme de prédominance. Ainsi, l'ion carbonate (CO_3^{2-}) issu de certains composés carbonatés du sédiment dissous, est transformé en ion hydrogencarbonate (HCO_3^-), ce qui permet de repousser la

limite de saturation. Ce décalage est l'une des conséquences de la fragilisation du complexe $\text{CO}_2\text{-CO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Par ricochet, la concentration en CO_2 sédimentaire augmente avec la température, mais le coefficient de solubilité diminue en raison du dérèglement de la pompe de solubilité [24]. La valeur élevée de R^2 indique qu'il s'agit de formation de pont hydroxyde en milieu neutre qui aboutira à une précipitation (justifiant la quantité importante de phosphore lié aux oxy(hydro)xydes (Tableau 2)) d'où la valeur de la constante de Langmuir K_L proche de 0 ($K_L = -0,019 \text{ L/kg}$) traduisant une isotherme irréversible. Ce mécanisme contribue à maintenir la forte présence de Al, de Fe et de Mn (Tableau 4). En d'autres termes, le réchauffement du canal de Vridi détruit les complexes possibles de phosphates.

En définitive, la linéarisation des modèles d'isotherme d'adsorption a permis d'étudier le piégeage du phosphore sur les sédiments superficiels du canal de Vridi en condition du réchauffement et d'acidification. Hormis, les modèles de Langmuir pour la valeur de $q_{m,L}$ négative, d'Elovich et de Kislev pour les valeurs de $R^2 < 0,9$, lorsque la température s'élève, les modèles d'isotherme d'adsorption utilisés conviennent à l'objectif de ce travail. De plus, l'interprétation des différents coefficients et énergies calculés renseigne que les modèles d'adsorption sont complémentaires d'un point de vue thermodynamique.

6 Conclusion

Les modèles d'adsorption étudiés sur les sédiments superficiels du canal de Vridi ont permis d'obtenir des informations sur la

capacité d'adsorption maximale, les interactions possibles entre les adsorbats, l'énergie d'adsorption, ainsi que les mécanismes d'adsorption et les réactions mises en jeu à l'interface sédiment-eau. Les modèles de constantes de dimensionnement ont montré que l'augmentation de la température et la diffusion du CO_2 réduisent la capacité des sédiments du canal de Vridi à piéger le phosphore par adsorption. Quant aux modèles liés aux énergies d'interaction et d'adsorption, l'unanimité correspond à la désorption active du phosphore des sédiments superficiels de l'estuaire graduellement influencée par le tandem pH-température. Par ricochet, la perte de phosphore dans le canal de Vridi échauffé et son acidification progressive seraient consécutives au déséquilibre du système $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ et le renforcement énergétique des systèmes $\text{métal}^{n+} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S}$ et $\text{H}_2\text{S} - \text{HS}^- - \text{S}_2^-$ résultants, qui détruiraient de puissants adsorbants comme la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), la rhodocrosite (MnCO_3) ou la sidérite (FeCO_3) ou même des oxydes et la pyrite (FeS_2) pour restituer le sulfate.

Références bibliographiques

- [1] N. Samuel, M.K. Yao, A. Trokourey, *Impact of the climate change and the recent development of an artificial tropical estuary on the mobility and distribution of phosphorus: case of Vridi channel (Côte d'Ivoire)*, Int. Res. J. Pure Appl. Chem. 22(2) (2021) 26-43.
- [2] G. Matejka, G. Feuillade, I. Heulot, P. Lemehaute, M. Mazet, *Les échanges de phosphore à l'interface eau-sédiment*,

- Etude et Mémoire, Tribune de l'eau, N° 556/2 (1992).
- [3] Programme National Changement Climatique (PNCC), Stratégie Nationale de lutte contre les Changements Climatiques 2015-2020 en Côte d'Ivoire, Ministère de l'Environnement, de la Salubrité Urbaine et du Développement Durable (Côte d'Ivoire) (2014).
https://chm.cbd.int/api/v2013/documents/02BD4D5F-376D-457C-0F614370D0BCE50E/attachments/207104/STRATEGIE_NATIONALE_CHANGEMENT_CLIMATIQUE.pdf (Consulté le 13/09/2019)
- [4] B.T.A. Goula, V.J. Kouassi, I. Savane, *Impacts du changement climatique sur les ressources en eau en zone tropicale humid: cas du bassin versant du Bandama en Côte d'Ivoire*, Agron. Afr. 18 (1) (2006) 1-11.
- [5] N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi, *Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms*, J. Chem. 2017(1) (2017) 3039817.
- [6] M. Xu, L. Zhang, Y. Du, C. Du, Y-H. Zhuang, *Adsorption characteristics of phosphorus onto soils from different land use types in danjiangkou reservoir area*, Fresenius Environ. Bull. 24(7) (2015) 2354 – 2361.
- [7] I. Langmuir, *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. J. Am. Chem. Soc. 40(9) (1938) 1361-1403.
- [8] H. Freundlich, *Über die Adsorption in Lösungen*, Zeitschrift für Physikalische Chemie-Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre 57 U(1) (1907) 385-470.
<https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
- [9] J.B. Zeldovich, *Theory of the formation of a new phase*, J. Exp. Theor. Phys. Moscou, Russie 12 (1942) 525.
- [10] O. Ferrandon, H. Bouabane, M. Mazet, *Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif*. Revue des sciences de l'eau, J. Water Sci. 8(2) (1995) 183-200.
- [11] S.Y. Elovich, O.G. Larionov, *Theory of adsorption from nonelectrolyte solutions on solid adsorbents*. Russ. Chem. Bull. 11 (1962) 198-203.
- [12] W. Huang, X. Chen, K. Wang, X. Jiang, *Seasonal characteristics of phosphorus sorption by sediments from plain lakes with different trophic statuses*, R. Soc. Open sci. 5 (2018) 172237.
- [13] M.L. Temkin, *Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules*, J. Phys. Chem. (USSR) 15 (1941) 296-332.
- [14] P-S. Yap, V. Priyaa, *Removal of crystal violet and acid green 25 from water using kaolin*, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 495 (2019) 012052.
- [15] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, *The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal*, Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. Sect. 55 (1947) 331.
- [16] R.H. Fowler, E.A. Guggenheim, *Theory of the Properties of Matter in Equilibrium*. Dans "Statistical thermodynamics", Cambridge Press, Cambridge, London (1965).

- [17] T.L. Hill, *Localized and mobile adsorption and absorption II*, J. Chem. Phys. 14 (1946) 441-453.
- [18] J.H. De Boer, *The dynamic character of adsorption*, Oxford, University Press, London, England (1953).
- [19] A.V. Kiselev, *Vapor adsorption in the formation of adsorbate molecule complexes on the surface*, Koiloïd Zhur. 20 (1958) 348-388.
- [20] A.W. Marczewski, *Extension of Langmuir kinetics in dilute solutions to include lateral interactions according to regular solution theory and the Kiselev association model*, J. Colloid and Interface Sci. 361 (2011) 603-611.
- [21] M. Polanyi, *The potential theory of adsorption*, Sci. 3585(141) (1963) 1010-1013.
https://en.wikipedia.org/wiki/Potential_theory_of_Polanyi
- [22] CGECI, *Transport maritime : Le Canal de Vridi élargi et approfondi mis en service* (2019).
https://fr.wikipedia.org/wiki/Canal_de_Vridi (Consulté le 13/09/2019)
- [23] N. Samuel, M.K. Yao, A. Trokourey, *Simultaneous effects of the climate change and the recent hydromorphological modification of Vridi channel (Côte d'Ivoire) on some its hydrochemical characteristics*, Current J Appl. Sci. Technol 39(43) (2020) 82-97.
- [24] S. N'Da, M. Coulibaly, M.K. Yao, A. Trokourey, *Influence du réchauffement climatique sur les cycles biogéochimiques des nutriments dans les eaux de surface : cas du dioxyde de carbone, de l'azote et du phosphore*, RAMReS Sci. Struct. Mat. 7(2) (2023) 59-79.
- [25] AFNOR X 31-100, *Qualité des sols-échantillonnage, méthode de prélèvement d'échantillons de sols*, Boutique AFNOR Edition Décembre 1992 (1992) France.
- [26] A. Topçu, U. Ulusoy, S. Pulatsü, *Determination of sediment phosphate sorption characteristics in shallow Mogan Lake, Turkey*, Appl. Ecol. And Environ. Res. 16(5) (2018) 5971-5985.
- [27] J. Murphy, J.P. Riley, *A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters*, Anal. Chim. Acta 27 (1962) 31-36.
- [28] AFNOR NF T 90-023, *Essai des eaux, dosage des orthophosphates, des polyphosphates et du phosphore total*, France (1982).
- [29] S. N'Da, M.K. Yao, A. Trokourey, *Seasonal dynamics of phosphorus fractions in artificial marine estuary: Vridi channel (Côte d'Ivoire)*, Int. J. Adv. Biol. Res. 8(4) (2018) 458-469.
- [30] A. Crave, P. Durand, G. Lacroix, A. Ménesguen, J-M. Sánchez-Pérez, S. Sauvage, B. Vinçon-Leite, *Modélisation de l'eutrophisation. Dans "L'eutrophisation : manifestations, causes, conséquences et prédictibilité"*, Rapport d'Expertise scientifique collective, Rapport CNRS- Ifremer-INRAI Irstea, France (2017).
- [31] W. Huang, K. Wang, H. Du, T. Wang, S. Wang, Z. Yangmao, X. Jiang, *Characteristics of phosphorus sorption at the sediment-water interface in Dongting Lake, a Yangtze-connected lake*, Hydrol. Res. 47 S1 (2016) 225-237.
- [32] A.G. Brinkman, *A double-layer model for ion adsorption onto metal oxides, applied to experimental data and to*

- natural sediments of Lake Veluwe, The Netherlands*, Hydrobiol. 253 (1993) 31-45.
- [33] H.S. Jensen, P. Kristensen, E. Jeppesen, A. Skytthe, *Iron - phosphate ratio in surface sediment as indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes*, Hydrobiol. 235-236 (1992) 731-743.
- [34] B. Böstrom, M. Jansson, C. Forsberg, *Phosphorus release from lake sediments*, Arch. Hydrobiol. Beich. Ergben. 18 (1982) 5-59.
- [35] A.K. Ouakouak, L. Youcef, *Adsorption des ions Cu^{2+} sur un charbon actif en poudre et une bentonite sodique*, Larhyss J. 27 (2016) 39-61.
- [36] N. Gerbhi, *Étude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels*, Thèse de Doctorat de l'Université de Constantine, République Algérienne Démocratique et Populaire (2008).
- [37] C. Gounou, *Mobilité des éléments traces métalliques dans les sédiments : couplage et comparaison des approches chimiques et microbiologiques*, Thèse, Université Paris 12, Val de Marne, France (2008).
- [38] K. Vivalya, *Influence de la température sur la corrosion électrochimique des aciers*, Projet de fin d'études d'ingénieur de conception, École Polytechnique de Thiès, Sénégal (1988).
- [39] F. Andrieux-Loyer, *Les formes de phosphore particulaire et sédimentaire en environnement côtier*, Méthodes d'analyse, biodisponibilité, échange, Thèse Université de Bretagne Occidentale, France (1997).
- [40] A. Ehrenreich, F. Widdel. *Anaerobic oxidation of ferrous iron by purple bacteria, a new-type of phototrophic metabolism*, Appl. Environ. Microb. 60 (1994) 4537-4526.
- [41] R. Desjardins, *Le traitement des eaux*. Deuxième édition, École Polytechnique Montréal, Canada (1997).
- [42] H.L. Golterman, *The distribution of phosphate over iron-bound and calcium-bound phosphate in stratified sediments*, Hydrobiol. 364 (1998) 75-81.
- [43] A. Kleeberg, C. Herzog, M. Hupfer, *Redox sensitivity of iron in phosphorus binding does not impede lake restoration*, Water Res. 47(3) (2012) 1491-502.
- [44] S.L. Coulibaly, *Abattement des phosphates des eaux usées par adsorption sur des géomatériaux constitués de Latérite, grès et schistes ardoisiers*, Thèse de Doctorat des Universités de Lorraine et de Nangui Abrogoua, France-Côte d'Ivoire (2014).
- [45] J-Y. Bottero, B. Lartiges, *Séparation liquide/solide par coagulation-floculation : les coagulants-floculants, mécanismes d'agrégation, structure et densité des floes*. Dans "Sciences Géologiques" Minéraux finement divisés, Bull. 46(1-4) (1993).
- [46] S. Karaca, A. Gürses, M. Ejder, M. Açikyildiz, *Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite*, J. Colloid. And Interface Sci. 277 (2004) 257-263.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.042>

- [47] W. Stumm, R. Kummert, L. Sigg, *A ligand exchange model for adsorption of organic and inorganic ligands at hydrous oxide interface*, Croat. Chem. Acta 53 (1980) 291-312.
- [48] A. Bruno, Le cycle du carbone (2011). <https://brunoanselme.wordpress.com/wp-content/uploads/2011/11/cycleducarbone-poly1.pdf>
- [49] A. Droubi, B. Fritz, Y. Tardy, Équilibres entre minéraux et solutions, programmes de calcul appliqués à la prédiction de la salure des sols et des doses optimales d'irrigation, Cah. ORSTOM, sér. Pédol. XIV(1) (1976) 13-38.
- [50] Y.N. Coulibaly, F.Y.P. Assale, I.B. Ouattara, S. Monde, *Evolution lithostratigraphique et diagénétique des dépôts argileux de l'Albien du bassin sédimentaire de Côte d'Ivoire*, Int. J. Biol. Chem. Sci. 14(3) (2020) 1153-1166.
- [51] D. Thévenot, B. Aumont, Équilibres de dissolution –précipitation. Dans “Module Physico –chimie”, Université Paris XII-Val de Marne, Centre d'Enseignement et de Recherche Eau Ville Environnement (CEREVE), France (2006). <https://www.leesu.fr/IMG/pdf/SGE-M1-Physico-chimie-2-3-2006.pdf> (Consulté le 25/08/2020)
- [52] D. Thévenot, B. Aumont, Thermochimie. Dans “Module Physico–chimie”, Université Paris XII-Val de Marne, Centre d'Enseignement et de Recherche Eau Ville Environnement (CEREVE), France (2006). <https://www.leesu.fr/IMG/pdf/SGE-M1-Physico-chimie-1-2006.pdf> (Consulté le 25/08/2020)