



**ETUDE DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION
DU PHOSPHORE EN SOLUTION SUR LES SEDIMENTS
DU LAC FOUARAT AU MAROC**

**STUDY OF THE KINETICS OF ADSORPTION
OF PHOSPHORUS IN SOLUTION ON THE SEDIMENTS
OF THE FOUARAT LAKE IN MOROCCO**

S. BENZIZOUNE*, H. NASSALI ET A. SRHIRI

() Laboratoire d'Electrochimie, et des Etudes de Corrosion et d'Environnement
U.F.R Environnement, Faculté des Sciences, BP 133, 14000 Kénitra, Maroc
E-mail : S_benzizoune@yahoo.fr*

RESUME

Le présent travail consiste à déterminer la cinétique d'adsorption du phosphore sous forme d'anions orthophosphates sur les sédiments superficiels, prélevés au niveau du lac Fouarat, près des rejets d'eaux usées de la ville de Kénitra au Maroc.

Les échantillons prélevés ont fait l'objet d'une étude du pouvoir adsorbant des phosphates sur les sédiments. Ainsi l'influence de certains paramètres tels que la quantité en matière en suspension, la concentration en phosphore, le pH et la température du milieu ont été examinés. La caractérisation physico-chimique de l'eau surnageante, et de sédiments dont nous cherchons à déterminer le pouvoir adsorbant, a été réalisée.

Les résultats obtenus nous permettent de conclure que le lac Fouarat subit l'influence néfaste des eaux usées de l'agglomération urbaine de la ville de Kénitra. Le pouvoir adsorbant des sédiments a été évalué entre 50 à 75% des ions phosphates en solution aqueuse; ces derniers sont adsorbés sur les sédiments étudiés au bout de la première heure de leur mise en suspension dans l'eau.

MOTS CLES :

Physico-chimie, Adsorption, Phosphore, Sédiment, Lac Fouarat

I. INTRODUCTION

Dans les écosystèmes aquatiques, les sédiments jouent un rôle important dans le bilan, le métabolisme et la dynamique du phosphore (Golterman, 1988 ; Klotz et al., 1988 ; Furumai al., 1989 ; André et al., 1992). Plusieurs travaux ont été consacrés aux mécanismes de stockage du phosphore par les sédiments (Williams et al., 1970 ; Afdali, 1993).

Le phosphore apporté aux milieux aquatiques peut, selon sa concentration et les caractéristiques du milieu, s'accumuler en quantité élevée dans les sédiments. Son incorporation se manifeste de façon dynamique au niveau de la sédimentation et de façon statique au niveau des sédiments. En effet, indépendamment des agents de sédimentation (particules organiques et minérales, plancton,...), la fixation du phosphore sur les sédiments fait intervenir des interactions physico-chimiques (Furumai et al., 1989) (précipitation, échange d'ions, adsorption,...) et biologiques (assimilation,...). Ces mécanismes peuvent, selon la composition des sédiments et les conditions du milieu, s'adjoindre ou se concurrencer (Martin., 1987).

L'objectif de cette étude est de déterminer le pouvoir adsorbant des sédiments superficiels du lac Fouarat vis-à-vis du phosphore. La première étape est consacrée à la caractérisation physico-chimique de l'eau surnageante et de l'eau interstitielle. La deuxième étape est consacrée à l'étude du pouvoir de rétention du phosphore par les sédiments. Ainsi, nous avons étudié l'influence de certains paramètres à savoir, le pH et la température du milieu, la concentration de la matière en suspension et la concentration des ions phosphates.

II. MATERIELS ET METHODES

Les échantillons d'eau et de sédiments ont été prélevés en période d'étiage, non loin de trois sorties d'égouts (R1, R2 et R3), évacuant dans le lac Fouarat (Fig. 1) les eaux d'origine domestique et industrielle de l'agglomération de Kénitra au Maroc. Nous avons respecté les précautions suivantes :

- Le lieu de prélèvement constitue une zone calme à sédimentation régulière.
- Les prélèvements sont effectués sur les couches superficielles (4 à 6 cm) en deux à trois points espacés de quelques mètres.
- Les sédiments prélevés sont conservés dans des sacs en plastique alimentaires, puis brassés pour assurer leur homogénéisation ;

Au niveau de chaque station, nous avons prélevé un échantillon d'eau de 2 à 3 litres dans des flacons en polyéthylène, lavés soigneusement au préalable à l'acide nitrique (HNO₃) 10% en volume (100 ml l⁻¹) puis rincés plusieurs fois à l'eau distillée.

Les paramètres physico-chimiques des eaux et des sédiments sont effectués au laboratoire selon les méthodes décrites par d'autres auteurs (Rofes, 1980; Rodier, 1984; Abouzaid et al., 1984; Krumgalz, 1989; Bonzongo, 1990; Svendres et al., 1993).

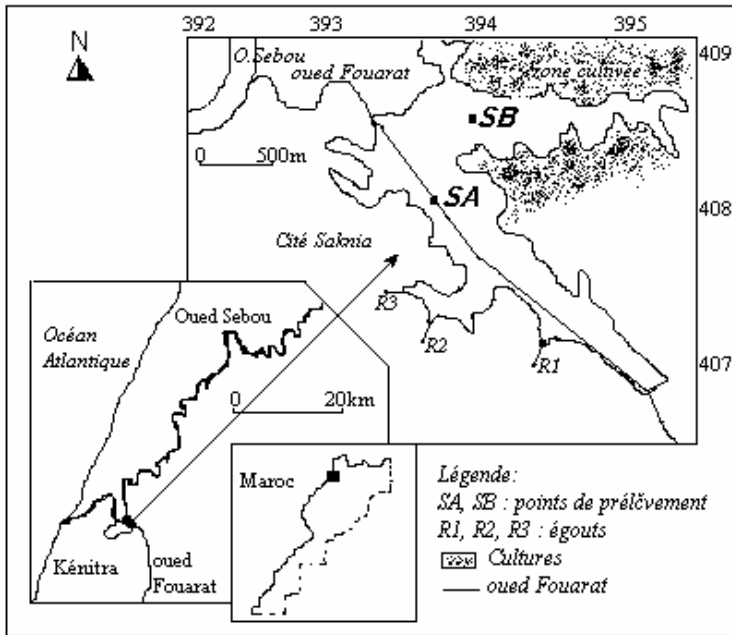


Fig.1 : Situation géographique du lac et localisation des stations de prélèvements

Les essais d'adsorption effectués ont été réalisés dans un réacteur en mode statique sur un volume d'un litre et à la température ambiante ($18 \pm 1^\circ\text{C}$). La concentration du phosphore sous forme de KH_2PO_4 en solution a été de $3,1 \text{ mg l}^{-1}$ pour toutes les expériences. Pour l'étude de la cinétique d'adsorption du phosphore, une masse de sédiment (2 g l^{-1}) a été mise en contact avec un volume du phosphore en solution. Le mélange obtenu a été agité constamment à l'abri de l'air, à l'aide d'un agitateur magnétique pendant la durée de l'expérience et les variations du pH sont contrôlées par un pH-mètre.

Des échantillons de solutions (5 ml) sont prélevés à des intervalles de temps réguliers, puis filtrés sur des filtres de $0,45 \mu\text{m}$. Le phosphore est enfin dosé dans le filtrat sous forme de PO_4^{3-} , par colorimétrie (Rodier, 1984).

D'après Goodman et al. (1978), le pourcentage de phosphore adsorbé est déterminé à partir du rapport de la concentration de phosphate présent dans la phase solution et la phase solide.

$$\text{PO}_4^{3-}\text{-ads (\% de PO}_4^{3-}\text{ adsorbé)} = (\text{PO}_4^{3-}\text{in} - \text{PO}_4^{3-}\text{eq}) / \text{PO}_4^{3-}\text{in} \times 100$$

$\text{PO}_4^{3-}\text{in}$ et $\text{PO}_4^{3-}\text{eq}$ sont les concentrations respectivement à l'état initial et à l'équilibre.

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Caractérisation physico-chimique du sédiment

L'analyse de l'eau interstitielle des sédiments permet d'apprécier la capacité de stockage du phosphore. Les caractéristiques physico-chimiques des sédiments étudiés sont données dans le tableau.1.

L'examen de ce tableau permet de noter les résultats suivants :

- Le pH mesuré des sédiments est presque neutre pour la station SA (pH=7,33), et légèrement basique pour la station SB (pH = 7,65). Ce caractère neutre ou légèrement basique reflète bien la nature sédimentaire, dominée par des terrains calcaires.
- La valeur moyenne de la conductivité est de l'ordre de 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ dans les deux stations. Les rejets domestiques et industriels de la ville de Kénitra contribuent sans doute à cette légère minéralisation.
- Les sédiments étudiés possèdent une teneur en eau supérieure à 70%, ce qui traduit une fluidité relativement importante. Ce résultat serait relié à la granulométrie et la nature argilo-marneuse des dépôts mais aussi à leurs teneurs en matière organique (tableau 1). En effet, selon Barbara (1985), la teneur en eau des sédiments est proportionnelle à leur charge en matière organique.
- La charge organique est légèrement présente (22,89 à 23,35 %) dans les sédiments étudiés. Ces teneurs assez importantes confirment que le lac Fouarat reçoit des rejets à caractère organique. Ces rejets contribuent sensiblement à l'enrichissement des sédiments en matière organique.
- Les sédiments du lac présentent une granulométrie fine légèrement importante, 47,02 et 52,98 % pour SA et SB respectivement. Le reste, sous forme de fraction grossière, est constitué par du sable.
- Les teneurs en calcaire total des sédiments SA et SB sont respectivement de 2,1 % et 1,75 %. Ces taux en calcaire total sont faibles, ce qui permet de dire que les sites de prélèvement sont de type vaseux.
- La teneur en phosphore total dans les sédiments des stations SA et SB est respectivement de 1,209 ‰ et 0,802 ‰. Ceci pourrait être le résultat d'une sédimentation des particules riches en phosphore.

Dans tout ce qui a précédé, les deux sédiments SA et SB ont été considérés comme échangeurs de cations. Dawson et al. (1991) ont mis en évidence la contribution de la fraction organique et argileuse dans la capacité d'échange cationique (C.E.C) du sédiment. On signale une légère augmentation de la C.E.C, ce qui implique une augmentation de la fixation des anions et des cations (Kiekens, 1990).

Tableau 1 : paramètres physico-chimiques des échantillons de sédiments SA et SB

Paramètres		Sédiment SA	Sédiment SB
Granulométrie	argile %	9,01	15,81
	limon fin %	26,30	36,32
	limon grossier %	35,80	18,98
	sable fin %	2,70	3,45
	sable grossier %	3,70	1,56
pH-eau		7,33	7,65
pH-KCl		7,21	7,54
C.E $\mu\text{S cm}^{-1}$		1270	730
Matière organique %		23,35	22,89
Carbone organique %		4,47	4,11
Calcaire total %		2,10	1,75
Phosphore total %		1,209	0,802
C.E.C meq/100g		24,50	28,48
Bases échangeabl	calcium ‰	15,484	15,333
	magnésium ‰	5,484	5,972
	sodium ‰	0,300	0,381
	potassium ‰	0,700	0,700

III.2 Caractérisation physico-chimique des eaux du lac Fouarat

Les résultats de certains paramètres physico-chimiques des eaux prélevées dans les stations SA et SB sont présentés dans le tableau.2. Celui-ci montre que :

- La température des eaux du lac Fouarat est de 29°C et ne connaît pas de variation significative entre les deux stations.
- Les eaux du lac sont de légère alcalinité (pH avoisinant 9,2 pour les deux stations étudiées).
- Les teneurs obtenues en matière en suspension (M.E.S) des eaux du lac sont de 186,23 et 124,68 mg l⁻¹ pour SA et SB respectivement. Ces valeurs relativement peu importantes s'expliquent par le fait que le prélèvement a été effectué en dehors de la période de crue du lac.

- Les échantillons d'eau prélevés dans le lac Fouarat ont globalement une minéralisation assez élevée (1175 et 1015 $\mu\text{S cm}^{-1}$). Cette légère minéralisation traduit l'influence des eaux usées domestiques et industrielles de la ville de Kénitra.
- La demande chimique en oxygène (DCO) mesurée au niveau de la station SA (169,85 mg l^{-1}) est légèrement inférieure à celle enregistrée au niveau de la station SB (178,74 mg l^{-1}). Ceci pourrait s'expliquer par la situation de SB, qui est près des cultures irriguées et des rejets urbains de Kénitra.
- Les eaux du lac sont assez chargées en ions chlorures Cl^{-} (132,06 mg l^{-1} pour SA et 113,6 mg l^{-1} pour SB). Ceci peut être expliqué par l'effet des eaux usées déversées sans aucun traitement préalable dans le lac.
- Les teneurs en ions sulfates SO_4^{2-} enregistrées sont de l'ordre de 74,48 mg l^{-1} et 72,00 mg l^{-1} respectivement pour SA et SB. Ces valeurs légèrement élevées prouvent que le lac se charge en ions sulfates issus des rejets domestiques et industriels de l'agglomération de la ville de Kénitra.

De ces résultats, il ressort que les échantillons d'eau et de sédiments, prélevés au niveau du lac Fouarat sont assez chargés en sels dissous et en matière organique. Cette dernière devrait par ailleurs influencer la capacité de ces sédiments à adsorber les ions phosphates.

L'examen de ces paramètres nous permet de conclure que le lac Fouarat subit l'influence néfaste des eaux usées de l'agglomération urbaine de Kénitra. En effet, les charges organiques et minérales apportées par les eaux usées sont trop importantes pour être dégradées par les phénomènes naturels d'auto-épuration.

Tableau 2 : Paramètres physico-chimiques de l'eau des stations étudiées

Station	T°C (air)	T°C (eau)	pH	CE $\mu\text{S cm}^{-1}$	M.E.S mg l^{-1}	DCO mg l^{-1}	SO_4^{2-} mg l^{-1}	Cl^{-} mg l^{-1}
SA	24	29	9	1157	186,23	169,85	10,08	132,06
SB	25	29	9,4	1015	124,68	178,74	12	113,60

III.3 Etude de la fixation des ions phosphates sur les sédiments

III.3.1 Comparaison de la capacité d'adsorption des deux sédiments SA et SB

Les cinétiques de rétention des ions phosphates PO_4^{3-} ont été déterminées pour les deux échantillons de sédiments bruts (SA et SB) dans les mêmes conditions opératoires, à savoir pour une suspension de 2g de sédiment par litre d'eau distillée et une concentration initiale en phosphore PO_4^{3-} de 3,1 mg l^{-1} à pH de 6,5 (Fig.2).

La comparaison des résultats indique que pour une même quantité de sédiment et pour une même valeur de pH de 6,5, on obtient une rétention plus importante pour SB que pour SA. En effet, une grande proportion de phosphate (plus de 60% de quantité introduite) est adsorbée par SB au bout de la première heure. Cette proportion ne dépasse pas 60% pour SA. Cette différence entre les capacités d'adsorption des deux sédiments est probablement liée à la taille des particules sédimentaires (granulométrie fine de SB, 52,98%), et à la surface du support accessible au substrat.

Il est bien évident que le phénomène d'adsorption étudié devrait considérablement changer sur le plan thermodynamique et cinétique dans l'eau naturelle, dont la composition est beaucoup plus complexe que celle des solutions synthétiques sur lesquelles nous avons travaillé. D'autres expériences, utilisant de l'eau naturelle dans l'adsorption en mode statique et dynamique, sont prévues.

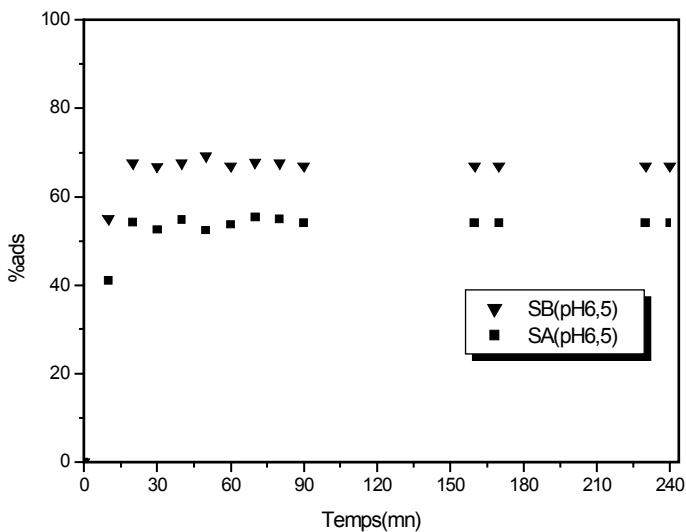


Fig2 : Cinétique de l'adsorption des ions phosphates par les sédiments SA et SB, [SA] = [SB] = 2 g l⁻¹, [C1] = 3,1 mg l⁻¹, T° = 18°C

III.3.2 Effet du pH

Le pH joue un rôle important dans le mécanisme de rétention ou de libération des phosphates (Farah et al., 1979). En effet, la mise en place des liaisons P-Fe, P-Ca, et P-Al dépend du pH. Une augmentation du pH diminue la capacité de fixation de Fe³⁺, Al³⁺ et de l'argile à cause de la compétition des ions OH⁻ et de PO₄³⁻ sur les complexes (Lijklema, 1977; Pradhan J., 1998). Par contre, un pH

élevé favorise la précipitation de CaCO_3 , en augmentant ainsi la capacité d'adsorption du phosphore sur les précipités (Bostrom et al., 1982).

Lors de nos essais, nous avons suivi l'élimination d'une teneur initiale de $3,1 \text{ mg l}^{-1}$ en phosphates sur une suspension de 2 g l^{-1} des deux types de sédiments SA et SB. Ceci a été fait pour deux valeurs de pH, soit 6,5 et 9,5. L'ajustement du pH se fait par addition d'acide sulfurique (H_2SO_4) et de soude (NaOH).

Pour les deux sédiments SA et SB et pour les deux valeurs de pH (Fig.3 et 4), on constate qu'il y a une rapide adsorption au bout de la première heure. Un pseudo-équilibre s'établit par la suite.

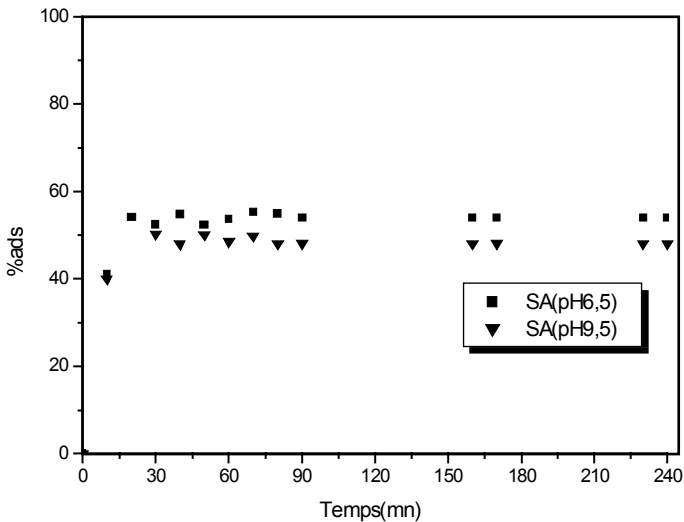


Fig.3 : Effet du pH sur l'adsorption des ions phosphates par le sédiment SA, $[\text{SA}] = 2 \text{ g l}^{-1}$, $[\text{C1}] = 3,1 \text{ mg l}^{-1}$, $T^\circ = 18 \text{ }^\circ\text{C}$

Signalons, par ailleurs, que la courbe de la cinétique d'adsorption du phosphate sur SA et SB à pH 9,5 présente l'effet du pH sur le pourcentage de déplacement des ions phosphates par les sédiments. Il est évident, au regard des figures 3 et 4, que le pourcentage de déplacement des ions phosphates décroît avec l'augmentation du pH. Il est à noter que l'augmentation du pH de la solution ne favorise pas la fixation des ions phosphates sur les sédiments (adsorption faible en milieu basique).

L'examen de ces résultats montre que le milieu naturel de pH varie entre 5,5 et 7,5, est favorable pour l'élimination des ions phosphates par les sédiments.

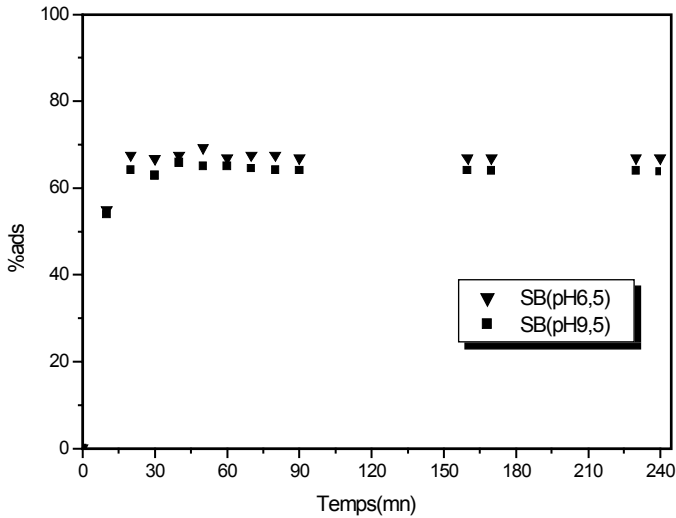


Fig.4 : Effet du pH sur l'adsorption des ions phosphates par le sédiment SB, [SB] = 2 g l⁻¹, [C1] = 3,1 mg l⁻¹, T°= 18 °C

III.3.3 Effet de la concentration en suspension de sédiment

Les figures 5 et 6, illustrent les cinétiques d'adsorption du phosphate pour une concentration de 3,1 mg l⁻¹ et une suspension égale à 2g l⁻¹ et 4g l⁻¹ à la fois pour SA et SB. On remarque que le double de la masse de sédiments mis en contact avec l'eau contenant les ions phosphates, a fait augmenter de manière significative la capacité de fixation du phosphate. Ce qui indique que l'adsorption dépend de l'utilisation des sites de fixation obligés pour les ions phosphates.

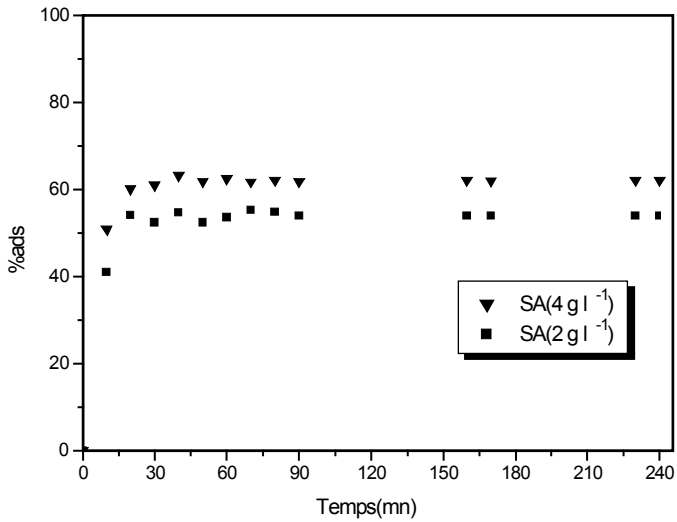


Fig.5 : Effet de la masse de sédiment SA sur l'adsorption des ions phosphates, [C1] = 3,1 mg l⁻¹, T°= 18 °C, pH = 6,5

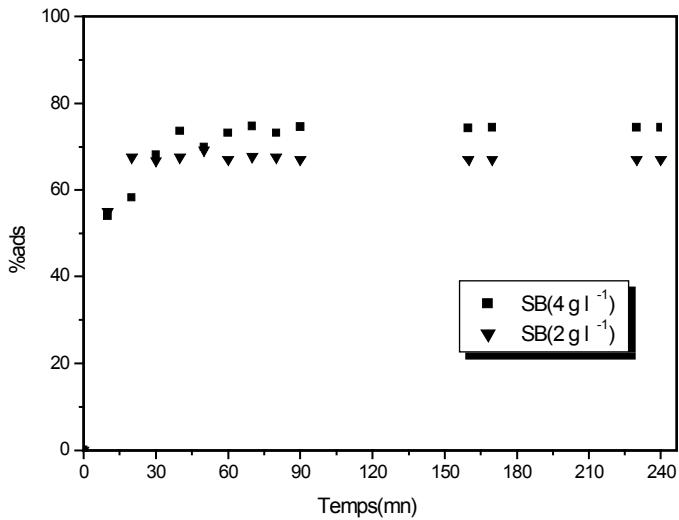


Fig.6 : Effet de la masse de sédiment SB sur l'adsorption des ions phosphates, [C1] = 3,1 mg l⁻¹, T°= 18 °C, pH = 6,5

III.3.4 Effet de la concentration des ions phosphates

Les figures 7 et 8 illustrent les cinétiques d'adsorption des ions phosphates à pH 6,5, pour SA et SB (2g l^{-1} de la suspension) et deux concentrations initiales $3,1$ et $6,2\text{ mg l}^{-1}$. Pour les deux sédiments SA et SB, le rendement diminue presque de la moitié avec le double de la concentration en ions phosphates dès la deuxième demi-heure de l'adsorption. Puis, les capacités d'adsorption ne varient pratiquement pas. Ceci indique que l'adsorption dépend de l'utilisation des sites de fixation obligés pour les ions phosphates.

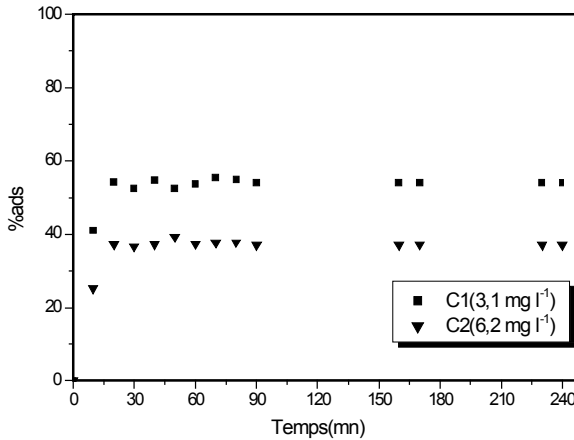


Fig.7 : Effet de la concentration des ions phosphates sur l'adsorption par le sédiment SA, $[\text{SA}] = 2\text{ g l}^{-1}$, $T^\circ = 18^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,5$

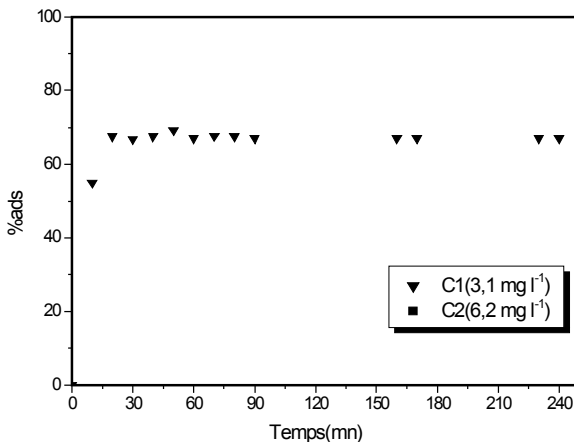


Fig.8 : Effet de la concentration des ions phosphates sur l'adsorption par le sédiment SB, $[\text{SB}] = 2\text{ g l}^{-1}$, $T^\circ = 18^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,5$

III.3.5 Effet de la température

La fluctuation de la température du sol ne dépasse pas en moyenne 40 °C. L'effet de la température sur le phénomène d'adsorption n'est pas aussi bien étudié que ne l'est les autres paramètres. Suivant la nature de sédiment et du soluté, les résultats sont très variables d'une étude à l'autre.

Les figures 9 et 10, illustrent les cinétiques d'adsorption des ions phosphates à pH fixe de 6,5 et deux températures différentes (18 °C et 35 °C) pour les mêmes sédiments SA et SB. On note que la capacité d'élimination des ions phosphates augmente légèrement avec l'augmentation de la température.

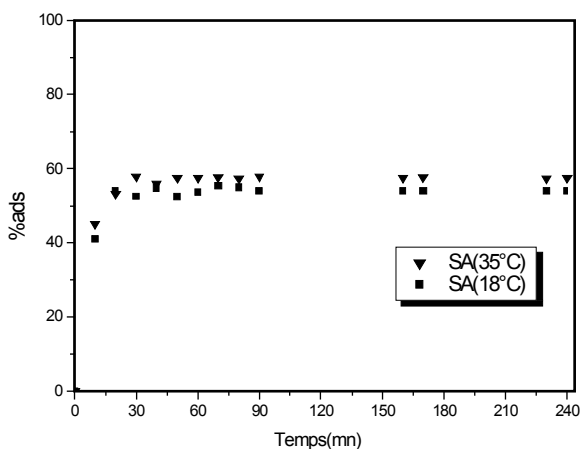


Fig.9 : Effet de la température sur l'adsorption des ions phosphates par le sédiment SA, [SA] = 2 g l⁻¹, [C1] = 3,1 mg l⁻¹, pH = 6,5

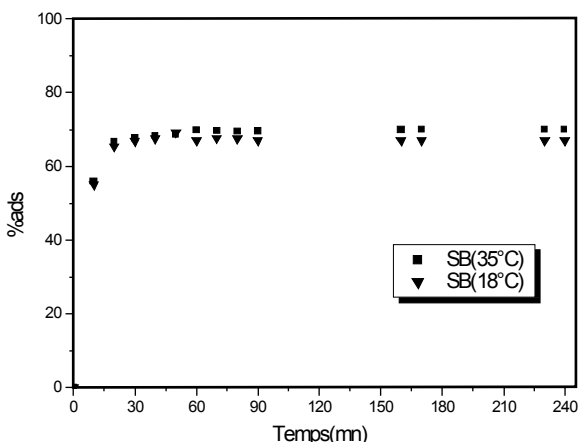


Fig.10 : Effet de la température sur l'adsorption des ions phosphates par le sédiment SB, [SB] = 2 g l⁻¹, [C1] = 3,1 mg l⁻¹, pH = 6,5

IV. CONCLUSION

Cette étude nous a montré que les sédiments possèdent un pouvoir adsorbant moyen. En effet, 50 à 75% des ions PO_4^{3-} en solution aqueuse sont adsorbés sur les sédiments étudiés au bout de la première heure de leur mise en suspension dans l'eau. Le piégeage du phosphore sur les particules sédimentaires serait l'un des processus importants d'élimination de cet élément du compartiment aquatique. Suivant son importance, ce phénomène peut donc contribuer à ralentir les processus d'eutrophisation. La rétention des phosphates par les sédiments serait plus importante là où les particules fines s'accumulent.

Par ailleurs, l'augmentation de la concentration des ions phosphates et du pH ont une influence sur l'efficacité de l'adsorption, surtout après les premières heures. Par contre, la masse de sédiment et la température de la solution n'affectent pas la capacité de fixation des sédiments étudiés.

L'importance du compartiment organique dans les sédiments étudiés devrait par ailleurs influencer la capacité de ces sédiments à adsorber les ions phosphates.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abouzaid A., Duchesne A. (1984). Méthodologie d'analyse de l'eau au laboratoire de l'ONEP, Office Nationale de l'Eau Potable, Rabat, Maroc.
- Afdali M. (1993). Contribution à l'étude du comportement du phosphore dans le lac reservoir Hassan I. Thèse 91-101 p. Université Cadi Ayyad. Marrakech, Maroc.
- André C. et al. (1992). Inorganic phosphate in exposed sediments of River Caronne. In :Golterman, H. L. (ed). *Sediment-water interaction 1992*. Kluwer Academie Publishers, printed in Belgium, Hydrobiologia 228, 37-42.
- Barbara S. (1985). Evolution des nutriments dans une station de lagunage . Thèse, Université de Rennes I, UER. Ecole Nationale supérieure de Rennes, France.
- Bonzongo J.C.J., (1990). Phosphate et sédiments, Méthode d'analyse, stockage, relargage, biodisponibilité. Thèse Université de Rennes I, UER, Sciences de la vie et environnement, France. 197p.
- Bostrom B. et al. (1982). Phosphorus release from lake sediments. *Archives Hydrobiology Beuth. Erbebn. Limnology* n°18, 5-59.
- Dawson B.S.W. et al. (1991). Depletion of firstrow transition metals in a chronosequence of soils in the reefiton area of New Zealand. *Geoderma*, 48, 271-296.
- Farah H. et al. (1979). pH effects in the adsorption of heavy metal ions by clays. *Chem. Geol*, vol 25, 317-326 pp.

- Furumai H., Kondo T., Ohgaki S. (1989). Phosphorus exchange kinetics and exchangeable phosphorus from sediments. *Water Reseach* 23, n°6, 685-691.
- Golterman H.L. (1988). Reflection on fraction and bioavailability of sediment bound phosphate. *Archives Hydrobiology Beuth. Ergebn. Limnology* n°30, 1-4.
- Goodman G. T., Chadwick M.J. (1978). Environmental Management of Mineral Wastes. Sijthoff and Noordhoff, USA.
- Kiekens L. (1990). Zinc. In : *Alloway B. J. (ed). Heavy metals in soils*. Blackie, London, Wiley, New York, 197-279.
- Klotz R.I. (1988). Sediment control of soluble reactive phosphorus in Hoxie Gorge Creek, New York, *Canadian Journal Fishes Aquatic Sciences* 45 (11), 2026-2034.
- Krumgalz B. S. (1989). Unusual grain size on trace and organic matter in contaminated sediment. *Marine Pollution Bulletin* 20, n°12, 608-611.
- Lijklema I. (1977). The role of iron in the exchange of phosphate between water and sediment. In : Golterman, 1976. Interaction between sediment and freshwater, Proceeding of of an international symposium, (Amsterdam, 1976), publ. CAPD. Wageningen, 473p.
- Martin G. (1987). Présence des produits phosphorés dans l'environnement. in : *Point sur l'épuration et le traitement des effluents (eau-air)* (éd. Martin, G) 3, Lavoisier.
- Pradhan J. et al. 1998. Adsorption of phosphate from aqueous solution using activated red mud. *Journal of colloid and interface science*, vol 204. 168-172pp.
- Rodier J. (1984). Analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. 7^e ed. Dunod, Paris.
- Rofes G. (1980). Etude des sédiments, Méthode de prélèvement et d'analyse pratiquées au laboratoire de sédimentologie. Centre Technique du Génie Rural des Eaux et Forêts, 50p.
- Svendres L. M., Rebsdorf A., Nornberg P. (1993). Comparaison of methods for analysis of organic and inorganic phosphorus in river sediment. *Water Research* 27, n°1, 77-83.
- Williams J.D.H. et al. (1970). Adsorption and desorption of inorganic phosphorus by lake sediments in 0,1 M NaCl. *Environment Science Technology* 4, 517-519.