



Document public

Remédiation in situ : conception d'un support bactérien libérant de l'oxygène

Rapport final

BRGM/RP-55261-FR
Décembre 2006





Remédiation in situ : conception d'un support bactérien libérant de l'oxygène

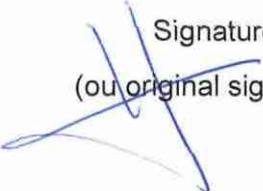
Rapport final

BRGM/RP-55261-FR
Décembre 2006

Étude réalisée dans le cadre des projets
de la Direction de la Recherche du BRGM 2006 PDR06EPI12

P. Spolaore, F. Battaglia-Brunet
Avec la collaboration de
A. De Las Heras, M. Gamet

<p>Vérificateur :</p> <p>Nom : Alain Saada</p> <p>Date : 12/02/08</p> <p>Signature :</p> <p>(ou original signé par :)</p> 
--

<p>Approbateur :</p> <p>Nom : Hervé Gaboriau</p> <p>Date : 12/02/06</p> <p>Signature :</p> <p>(ou original signé par :)</p> 
--

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.

Mots clés : remédiation in situ, bio-barrière, support, bactérie, ORC, oxygène.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Spolaore P., Battaglia-Brunet F. (2006) – Remédiation in situ : conception d'un support bactérien libérant de l'oxygène. BRGM/RP-55261-FR, 28 p, 13 ill.
Décembre 2006

© BRGM, 2005, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Dans le cadre du projet « remédiation in situ », des travaux visant la mise au point de supports bactériens directement utilisables en bio-barrières ont été entrepris. Ces supports auraient comme particularité de contenir des substrats immobilisés puis de les libérer progressivement dans l'eau souterraine à traiter. Le cas de la libération d'oxygène par des composés de type ORC (Oxygen Release Compound) a été plus particulièrement étudié.

Ainsi, les composés de type ORC ont été intégrés dans des boulettes composites formées de pouzzolane broyée et liées par du ciment. Les composés de type ORC ont été fournis par la société Solvay. Il s'agit de l'IXPER 35M à base de peroxyde de magnésium et de l'IXPER 75c à base de peroxyde de calcium.

Dans un premier temps, les techniques expérimentales de dosage de l'oxygène par le permanganate de potassium et de mesure de la vitesse de libération de l'oxygène ont été validées sur de l'IXPER 35M sous forme de poudre.

Puis, des expériences ont été menées afin de choisir la composition du support bactérien. Il est apparu que la quantité de ciment n'avait d'influence notable ni sur la facilité de confection des boulettes, ni sur leur résistance mécanique. La quantité d'ORC n'a pas non plus de conséquence importante sur le comportement des boulettes. Les proportions suivantes des différents composés ont alors été déterminées : 82% de pouzzolane, 16% de produit type ORC et 2% de ciment.

Enfin, les caractéristiques de 2 lots de boulettes confectionnées selon les proportions choisies précédemment à base soit d'IXPER 35M, soit d'IXPER 75c ont été comparées. Des expériences en colonnes de 2 L en continu ont notamment été réalisées. La saturation en oxygène en sortie de ces colonnes peut atteindre jusqu'à 250%, le pH est élevé (entre 9 et 12) et le potentiel faible (< 150 mV). Les boulettes contenant de l'IXPER 75c (CaO₂) semblent montrer une plus grande capacité à libérer de l'oxygène et une meilleure tenue mécanique dans le temps.

Finalement, cette étude a montré la faisabilité de confection d'un support bactérien libérant de l'oxygène en continu. Cependant, les résultats obtenus sont encore très préliminaires. De nombreuses expériences devraient encore être menées afin de finaliser la mise au point d'un tel support et de caractériser complètement ses propriétés.



Sommaire

1. Introduction.....	7
2. Matériels et méthodes	9
2.1. LES DIFFERENTS TYPES D'ORC	9
2.2. FORMATION DU SUPPORT BACTERIEN : BOULETAGE.....	9
2.2.1.Préparation de la pouzzolane	9
2.2.2.Préparation des boulettes.....	9
2.3. CARACTERISATION DES BOULETTES	10
2.3.1.Propriétés mécaniques	10
2.3.2.Propriétés chimiques	10
2.3.3.Propriétés mécaniques et chimiques.....	11
3. Résultats et discussion.....	13
3.1. VALIDATION DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES	13
3.1.1.Dosage de l'oxygène par le permanganate de potassium.....	13
3.1.2.Vitesse de libération de l'oxygène	13
3.2. CHOIX DE LA COMPOSITION DU SUPPORT BACTERIEN	14
3.2.1.Propriétés physiques des boulettes.....	14
3.2.2.Propriétés chimiques des boulettes.....	15
3.2.3.Choix de la composition.....	15
3.3. CARACTERISATION DES PROPRIETES DES SUPPORTS BACTERIENS SELECTIONNES.....	16
3.3.1.Dosage de l'oxygène	16

3.3.2. Vitesse de libération de l'oxygène	16
3.3.3. Comportement des boulettes en colonnes de 2 L	16
3.3.4. Etat des boulettes à l'arrêt de l'expérience	20
4. Conclusion	23

Liste des illustrations

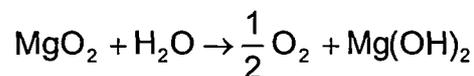
Illustration 1 : Composition des différents lots de boulettes	10
Illustration 2 : Caractéristiques des 4 colonnes mises en place pour tester le comportement mécanique et chimique de différents types de boulettes	11
Illustration 3 : Evolution du volume d'oxygène produit par 40 g d'IXPER 35M	13
Illustration 4 : Influence de la teneur en ciment sur le pourcentage d'oxygène disponible au sein des boulettes (i.e. oxygène dosé) par rapport à la quantité d'oxygène totale introduite initialement	15
Illustration 5 : Evolution de la température dans le fût d'alimentation et en haut des colonnes..	17
Illustration 6 : Evolution de la température dans le fût d'alimentation et en sortie des colonnes	17
Illustration 7 : Evolution du pH dans le fût d'alimentation et en haut des colonnes	18
Illustration 8 : Evolution du pH dans le fût d'alimentation et en sortie des colonnes	18
Illustration 9 : Evolution de l'oxygène dissous dans le fût d'alimentation et en sortie des colonnes	19
Illustration 10 : Evolution du potentiel dans le fût d'alimentation et en haut des colonnes	19
Illustration 11 : Evolution du potentiel dans le fût d'alimentation et en sortie des colonnes	20
Illustration 12 : Etat des boulettes après démontage des colonnes de 2 L	21
Illustration 13 : Détail d'un agrégat de boulettes formé dans une des colonnes de 2 L (MgO ₂ – 1h)	22

1. Introduction

Un des objectifs du projet « remédiation in situ » est de mettre au point des supports bactériens utilisables directement en bio-barrières. Ces supports auraient comme particularité de contenir des substrats immobilisés puis de les libérer progressivement dans l'eau souterraine à traiter.

Dans le cas de réactions biologiques aérobies (exemple : traitement de l'As(III) ou du chlorure de vynyle), l'oxygène pourrait être libéré lentement dans la nappe par des composés de type ORC (Oxygen Release Compound).

L'ORC est une formule brevetée de peroxyde de magnésium avec phosphate intercalé qui libère de l'oxygène de façon contrôlée pendant une période allant jusqu'à un an. La réaction de formation de l'oxygène se produit au contact avec l'eau :



Il existe un autre type d'ORC plus performant à base de peroxyde de calcium et appelé « ORC advanced ». Ces deux produits, ORC et ORC advanced, sont commercialisés par la société Regensis.

La société Solvay a fourni au BRGM des échantillons de produits contenant soit du MgO_2 , soit du CaO_2 qui peuvent donc s'apparenter à des ORC. La présente étude se propose de tester les capacités de ces produits. Cependant, le but n'est pas de réaliser des expériences sur le produit sous forme de poudre mais de rechercher à l'intégrer dans un support bactérien.



2. Matériels et méthodes

2.1. LES DIFFERENTS TYPES D'ORC

Deux types d'ORC, fournis par la société Solvay, ont été utilisés lors de ce travail :

- l'IXPER ® 35M qui contient 35% de peroxyde de magnésium (MgO_2) et 60% d'oxyde de magnésium,
- l'IXPER ® 75c qui contient 75% de peroxyde de calcium (CaO_2) au minimum, 10 à 25% d'hydroxyde de calcium et 10 à 25% de carbonate de calcium.

L'IXPER ® 75c est plus concentré en CaO_2 que l'IXPER ® 35M en MgO_2 et possède donc une capacité plus importante à libérer de l'oxygène.

D'autre part, des échantillons d'ORC et d'ORC advanced de la société Regenesys ont également été reçus au cours du projet. Ils n'ont malheureusement pas pu être testés.

2.2. FORMATION DU SUPPORT BACTERIEN : BOULETAGE

Pour les colonnes de traitement d'effluents chargés en As(III), le support bactérien consiste en des grains de pouzzolane. L'idée est d'utiliser ce matériau comme support et de le combiner avec l'ORC. L'objectif fixé est alors de produire des boulettes composites avec la pouzzolane, l'ORC et un liant (ciment).

2.2.1. Préparation de la pouzzolane

Le but est d'obtenir des particules de pouzzolane de diamètre inférieur au mm.

La pouzzolane initiale a été tamisée à 8 mm ; elle a été lavée puis séchée à 40°C. Elle est dans un premier temps broyée au broyeur à mâchoires afin d'atteindre un diamètre de particules inférieur à 5 mm. Elle est alors tamisée à 1 mm. Le refus (particules de plus de 1 mm) est repassé au broyeur et à nouveau tamisé à 1 mm. Le refus persistant est passé au broyeur à rouleaux, tamisé à 1 mm, repassé au broyeur en resserrant les rouleaux jusqu'à qu'il n'y ait plus de refus à 1 mm.

La pouzzolane ainsi broyée est stockée en lots de 500 g.

2.2.2. Préparation des boulettes

La préparation des boulettes se fait en plusieurs étapes :

- mélange de la pouzzolane avec le ciment suivant les proportions recherchées (cf. Illustration 1),
- ajout de l'ORC en dernier lieu (moins de 5 minutes avant le bouletage),

- réalisation des boulettes en ajoutant de l'eau avec un pulvérisateur,
- tamisage à 3,15 mm (lots 1 à 8) : les boulettes de diamètre supérieur à 3,15 mm sont conservées, celles de diamètre inférieurs sont reprises. Pour les lots 9 et 10, les boulettes ont été tamisées entre 5 et 8 mm,
- maturation des boulettes 48 h,
- stockage dans des sacs fermés pour éviter la désactivation du produit par l'humidité ambiante.

Lot	Pouzzolane (g)	Ciment (g)	ORC	
			nature	quantité (g)
1	500	5	IXPER® 35M	50
2	500	20	IXPER® 35M	50
3	500	50	IXPER® 35M	50
4	500	100	IXPER® 35M	50
5	500	5	IXPER® 35M	100
6	500	20	IXPER® 35M	100
7	500	50	IXPER® 35M	100
8	500	100	IXPER® 35M	100
9	4500	90	IXPER® 35M	900
10	4500	90	IXPER® 75c	900

Illustration 1 : Composition des différents lots de boulettes

2.3. CARACTERISATION DES BOULETTES

2.3.1. Propriétés mécaniques

Afin de caractériser rapidement les propriétés mécaniques des boulettes, des tests en éprouvettes de 100 mL sont réalisés. Les éprouvettes sont soit remplies de boulettes, soit remplies d'un mélange boulettes / grains de pouzzolane de 3 à 5 mm de diamètre (50 / 50). Le solide est ensuite recouvert d'eau. Le comportement mécanique des boulettes (résistance, écrasement, désagrégation) est observé pendant deux semaines.

2.3.2. Propriétés chimiques

a) Dosage de l'oxygène au permanganate de potassium

L'oxygène présent dans l'ORC pur ou dans les boulettes est dosé par titration au permanganate de potassium en milieu acide. Le protocole utilisé a été adapté du dosage de Na_2O_2 proposé par Merck/PROLABO :

- peser 0,14 à 0,16 g (E) de produit dans une fiole d'Erlenmeyer de 250 mL,
- ajouter 150 mL d'eau et 20 mL d'acide sulfurique 2 M (R),

- boucher aussitôt la fiole,
- après dissolution, titrer par le permanganate de potassium 0,1 N (V, mL),
- $O_2 (\%) = \frac{0,0800 V}{E}$.

b) Mesure de la vitesse de libération de l'oxygène

Cette mesure est réalisée dans des réacteurs en verre étanches de 5 L thermostatés ou non à 12°C. Le produit à caractériser (40 g d'ORC pur ou 550 g de boulettes) est introduit dans le réacteur en présence de 4 L d'eau déminéralisée. La quantité de gaz produite dans le réacteur est mesurée à l'aide d'un milligascounter (relevés quotidiens). Cette quantité correspond à la quantité d'oxygène libéré.

2.3.3. Propriétés mécaniques et chimiques

Les propriétés mécaniques et chimiques sont testées simultanément et à plus grande échelle dans des colonnes de 2 L sur les lots de boulettes 9 et 10. Les colonnes sont thermostatées à 12°C ; elles sont alimentées en continu par de l'eau de ville à différents débits afin de faire varier le temps de séjour de l'eau dans la colonne (1 h et 4 h). 4 colonnes sont ainsi mises en place (cf. Illustration 2).

Colonne	1	2	3	4
Nature des boulettes	Lot 9 (MgO ₂)	Lot 10 (CaO ₂)	Lot 9 (MgO ₂)	Lot 10 (CaO ₂)
Temps de séjour de l'eau (h)	1	1	4	4

Illustration 2 : Caractéristiques des 4 colonnes mises en place pour tester le comportement mécanique et chimique de différents types de boulettes

L'eau de ville alimentant les colonnes a dans un premier temps été désoxygénée par bullage d'azote dans une réserve de 100 L avant injection dans les colonnes. Cette étape a été supprimée après 5 jours d'expérience car trop lourde à mettre en œuvre.

La température, le pH, le potentiel redox et l'oxygène dissous ont été mesurés quotidiennement dans le fût d'alimentation et en sortie des colonnes (après passage de l'eau dans un morceau de tuyau qui permet l'évacuation de l'eau dans l'évier adjacent). Cependant, il est apparu que la température mesurée à ce niveau est éloignée de la température des colonnes (20°C au lieu de 12°C). Ainsi, il est possible que les autres paramètres mesurés aient également varié entre le haut de la colonne et la sortie du tuyau. C'est pourquoi, les mesures de température, de pH et de potentiel ont ensuite été entreprises juste en haut des colonnes. La mesure de l'oxygène dissous à cet endroit n'a pas pu être réalisée pour des raisons techniques.



3. Résultats et discussion

Après avoir validé les techniques expérimentales choisies (mesure de la vitesse de libération de l'oxygène et dosage de l'oxygène au KMnO_4), différentes compositions de boulettes ont été testées. Une fois la composition du support bactérien plus précisément définie, son comportement en colonnes de 2 L a été étudié.

3.1. VALIDATION DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

3.1.1. Dosage de l'oxygène par le permanganate de potassium

Afin de vérifier que le protocole de dosage est bien adapté à cette étude, la quantité d'oxygène présente dans de l'IXPER 35M est évaluée. Le résultat de cet essai s'avérant concluant, le protocole de dosage est validé.

3.1.2. Vitesse de libération de l'oxygène

La technique de mesure de la vitesse de libération de l'oxygène a été dans un premier temps testée sur de l'IXPER 35M sous forme de poudre. Le volume d'oxygène produit a été suivi pendant une centaine de jours ; son évolution est reportée sur l'illustration 3.

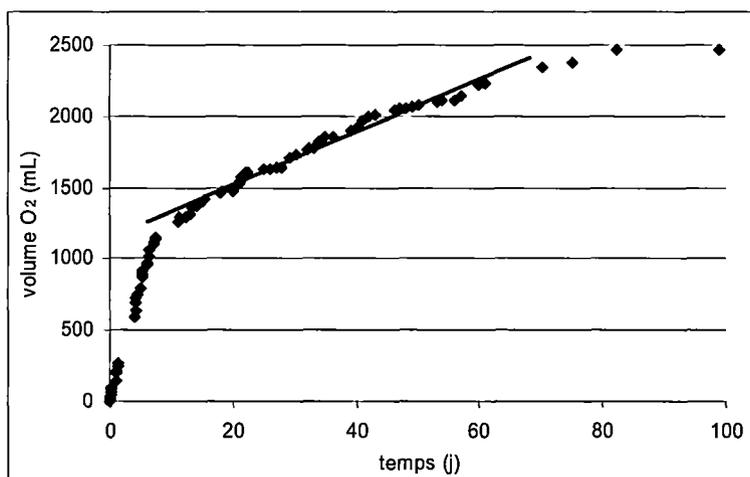


Illustration 3 : Evolution du volume d'oxygène produit par 40 g d'IXPER 35M

Pendant une semaine, le volume d'O₂ produit augmente très rapidement. Ensuite, la vitesse de libération se stabilise autour de $0,67 \text{ mg(O}_2\text{)} \cdot (\text{g d'ORC})^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$. Elle reste stable pendant 50 jours avant de diminuer puis de s'annuler après un peu plus de 80 jours. Le volume total d'oxygène produit est de 2,5 L ; ceci est inférieur à la quantité d'oxygène théoriquement libérée par 40 g d'IXPER 35M (2,8L). La société Regenesis souligne que lorsque du phosphate n'est pas intercalé

avec l'ORC, une couche cimenteuse d'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$) se forme et empêche l'eau de pénétrer de façon plus profonde dans le cristal pour libérer tout l'oxygène. Cela pourrait expliquer le défaut de production d'oxygène observé. De plus, la présence de phosphate ralentit la réaction de libération de l'oxygène, facilitant la libération prolongée jusqu'à un an. L'expérience réalisée ici se termine beaucoup plus rapidement après seulement 80 jours. Il apparaît donc que les caractéristiques du produit fourni par Solvay diffèrent a priori de celle des produits commercialisés par la société Regenesis. Chaque produit pourra donc avoir un champ d'application différent suivant l'effet recherché : libération intense pendant 2 à 3 mois ou libération prolongée mais plus lente.

Finalement, cette expérience a permis de montrer la validité de la technique de mesure de la vitesse de libération de l'oxygène.

3.2. CHOIX DE LA COMPOSITION DU SUPPORT BACTERIEN

Afin de déterminer les proportions de pouzzolane, d'ORC et de ciment les plus adaptées pour former le support bactérien, l'influence de la composition des boulettes sur leurs propriétés physiques et chimiques a été étudiée.

3.2.1. Propriétés physiques des boulettes

Ces propriétés dépendent a priori principalement de la concentration en ciment des boulettes. Cette concentration augmente progressivement de 0,8 à 13% pour les lots 1 à 4 et 5 à 8.

La facilité de confection et la taille des boulettes ne semblent pas dépendre de la concentration en ciment. En effet, un seul lot de boulettes a été difficile à confectionner (lot 4) et cela sans raison apparente. La taille des boulettes est hétérogène d'un lot à un autre mais les variations sont aléatoires. Il est intéressant de noter que les boulettes ne sont pas sphériques ; il s'agit plutôt d'agrégats de forme irrégulière. De manière générale, elles sont également petites.

Après maturation des boulettes, il apparaît que ces dernières sont très friables. Ceci est particulièrement gênant lorsque les boulettes sont plus petites. Ainsi, pour les lots de boulettes suivants, le tamisage à 3,15 mm a été remplacé par un tamisage à 5 mm. Il est complété par un tamisage à 8 mm afin d'éliminer les boulettes les plus grosses et de forme particulièrement irrégulière.

Les tests en éprouvettes de 100 mL ont montré que lorsque les boulettes ont une taille suffisante, elles ne se désagrègent pas dans l'eau avec le temps. Un dégagement de gaz est nettement visible dans les éprouvettes qui présentent très rapidement un grand nombre de bulles. L'ORC remplit donc bien son rôle de production d' O_2 malgré le conditionnement en boulettes.

D'autre part, la présence de grains de pouzzolane ne modifie en rien le comportement mécanique des boulettes. Ainsi, ceux-ci n'apparaissent pas d'une grande utilité.

Les boulettes des lots 1 à 4 moins concentrées en ORC ne montrent pas de comportement différent par rapport aux boulettes des lots 5 à 8. Ainsi, il est envisagé de maintenir la plus forte concentration en ORC pour les lots de boulettes suivants.

Finalement, les tests réalisés sur les 8 premiers lots de boulettes ont montré que la quantité de ciment n'avait d'influence notable ni sur la facilité de confection des boulettes, ni sur leur résistance mécanique. La quantité d'ORC n'a pas non plus de conséquence importante sur le comportement des boulettes.

3.2.2. Propriétés chimiques des boulettes

Afin de compléter les renseignements obtenus par les tests sur les propriétés mécaniques des boulettes, le dosage de l'oxygène a été entrepris pour les lots 5 à 8. Il est possible que la teneur en ciment des boulettes modifie la disponibilité du gaz. Le résultat de ces dosages est présenté par l'illustration 4.

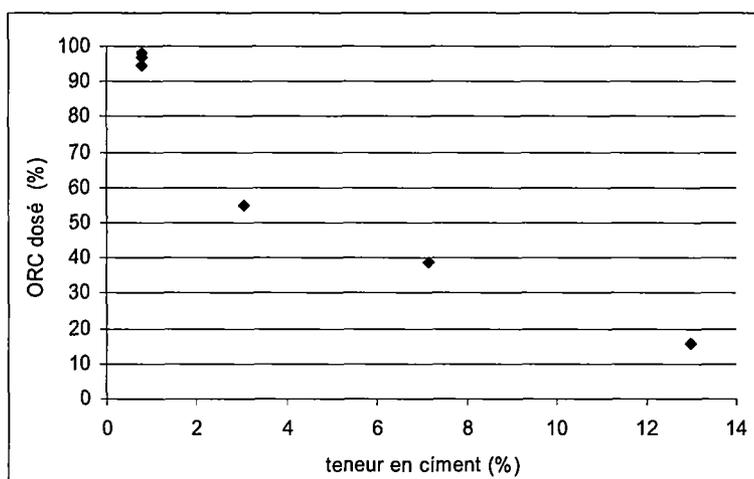


Illustration 4 : Influence de la teneur en ciment sur le pourcentage d'oxygène disponible au sein des boulettes (i.e. oxygène dosé) par rapport à la quantité d'oxygène totale introduite initialement

Tout d'abord, il faut noter que lors du dosage, les boulettes ont tendance à se désagréger. Ainsi, les boulettes qui contiennent seulement 0,8% de ciment se disloquent complètement alors que les boulettes les plus concentrées en ciment (13%) restent intactes. Le but du dosage étant de quantifier l'oxygène restant disponible au sein des boulettes, la dislocation de certaines d'entre elles rend cette tâche impossible. Il apparaît d'ailleurs que la quantité d'oxygène dosé est plus importante quand les boulettes se désagrègent. Cette corrélation n'est sans doute pas fortuite. Il est donc impossible de connaître la quantité d'oxygène restant disponible dans les boulettes avec cette technique.

Ainsi, ces dosages n'apportent pas d'information quant à l'influence de la teneur en ciment sur les propriétés chimiques des boulettes.

3.2.3. Choix de la composition

Les essais en éprouvettes n'ont pas permis de mettre en évidence de différence majeure entre les différentes sortes de boulettes (plus ou moins d'ORC, plus ou moins de ciment). Les lots de boulettes suivants contiennent donc la teneur maximale en ORC afin d'avoir les meilleures

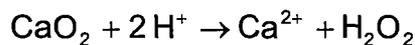
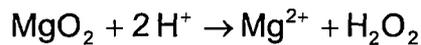
capacités de libération d'O₂ et relativement peu de ciment (2%) car il est en général utilisé en faible concentration dans le bouletage. Deux lots sont ainsi confectionnés : un lot contenant de l'IPER 35M et un autre contenant de l'IXPER 75c.

3.3. CARACTERISATION DES PROPRIETES DES SUPPORTS BACTERIENS SELECTIONNES

3.3.1. Dosage de l'oxygène

Le dosage de l'oxygène sur les lots 9 et 10 a été entrepris malgré les limitations de la technique mises en évidence précédemment. Les essais ont souligné un fait important : alors que les boulettes à 2% de ciment et 20% d'IXPER 35M se disloquent dans un milieu acide sans agitation, les mêmes boulettes contenant de l'IXPER 75c restent intactes. Dans de l'eau déminéralisée, les deux types de boulettes ne se désagrègent pas.

Il est connu que les peroxydes minéraux se décomposent en milieu acide selon :



Ainsi, la réserve alcaline de l'IXPER 75c semble plus importante que celle de l'IXPER 35M. Ceci est corroboré avec la composition des deux produits : l'IXPER 75c est plus riche en peroxyde que l'IXPER 35M.

La nature de l'ORC modifie donc de manière significative le comportement des boulettes en milieu acide. Ce point mériterait d'être approfondi.

3.3.2. Vitesse de libération de l'oxygène

Les expériences de mesure de vitesse de libération d'oxygène n'ont malheureusement pas donné de résultats satisfaisants. En effet, aucun volume de gaz libéré n'a pu être relevé.

3.3.3. Comportement des boulettes en colonnes de 2 L

Les résultats de l'expérience menée dans les colonnes de 2 L sont présentés par les Illustration 5 à Illustration 9.

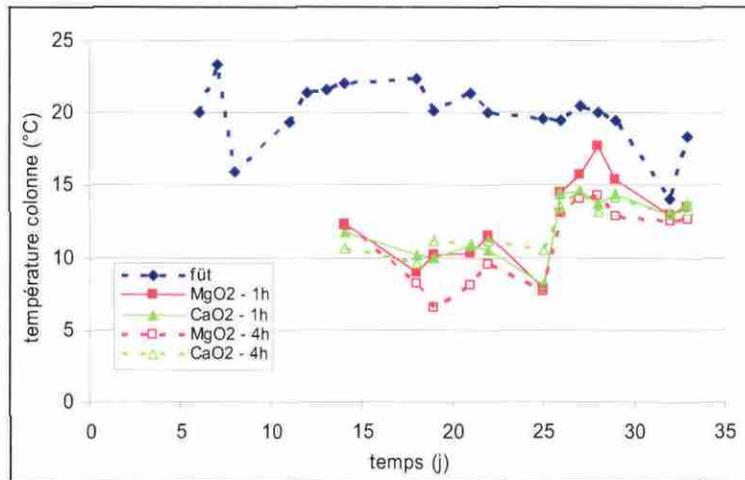


Illustration 5 : Evolution de la température dans le fût d'alimentation et en haut des colonnes

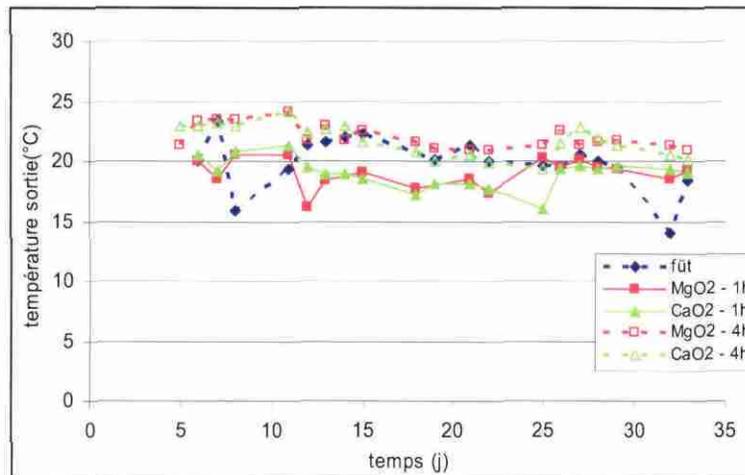


Illustration 6 : Evolution de la température dans le fût d'alimentation et en sortie des colonnes

La comparaison des évolutions de température en haut des colonnes (cf. Illustration 5) et en sortie de celles-ci (cf. Illustration 6) montre une différence notable de ce paramètre entre les deux points de mesure. Il apparaît indispensable de réaliser le suivi des colonnes juste en haut de ces dernières afin d'éviter un biais expérimental.

Le changement brutal de température mesuré entre les jours 25 et 26 en haut des colonnes (cf. Illustration 5) est dû à une modification de la température de consigne du cryostat qui était un peu basse jusqu'alors.

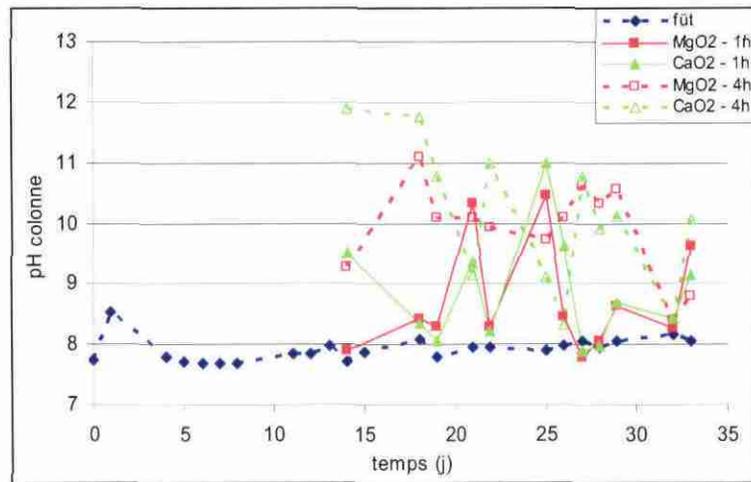


Illustration 7 : Evolution du pH dans le fût d'alimentation et en haut des colonnes

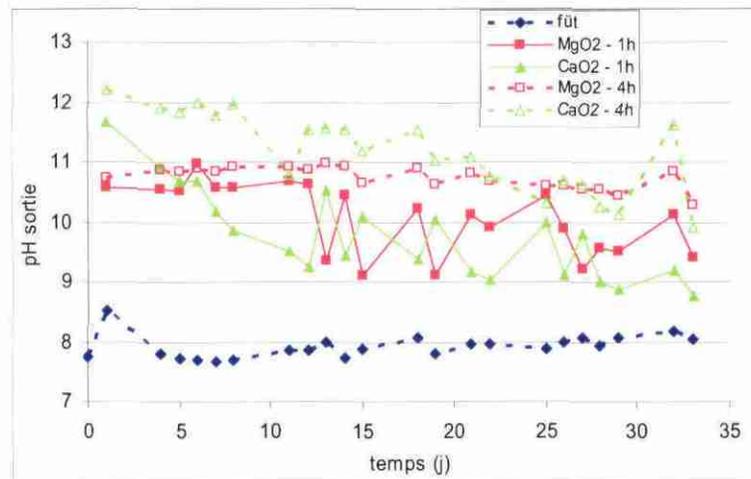


Illustration 8 : Evolution du pH dans le fût d'alimentation et en sortie des colonnes

Les mesures de pH en haut des colonnes et à leur sortie sont fluctuantes. Il n'y a pas d'écart trop important entre les mesures faites aux deux points. Le pH généré est élevé : il est compris entre 8 et 12 (cf. Illustration 7 et Illustration 8). Ceci est sans aucun doute dû à la présence de l'ORC lequel en se décomposant en O_2 et OH^- augmente le pH le milieu. Cela met en évidence qu'un support bactérien de type boulette de pouzzolane enrichi avec de l'ORC ne pourrait pas facilement être utilisé pour des microorganismes agissant en milieu acide ou même neutre. Il est cependant possible d'ajouter un élément acidifiant dans les boulettes qui permettrait de compenser l'augmentation de pH due à l'ORC (cendres volantes par exemple). D'autre part, il serait intéressant de réaliser des essais en alimentant les colonnes avec de l'eau acide, ou mieux encore un effluent à traiter au pH acide et à la composition plus complexe.

Le suivi du pH souligne également l'effet du temps de séjour. Le pH des colonnes où le temps de séjour est le plus grand est aussi le plus basique. Ceci semble tout à fait logique puisque l'action

de l'ORC est prolongée lorsque le temps de séjour est plus long. De plus, il apparaît que le pH a tendance à diminuer au cours du temps. Cela pourrait correspondre à une baisse d'efficacité de l'ORC.

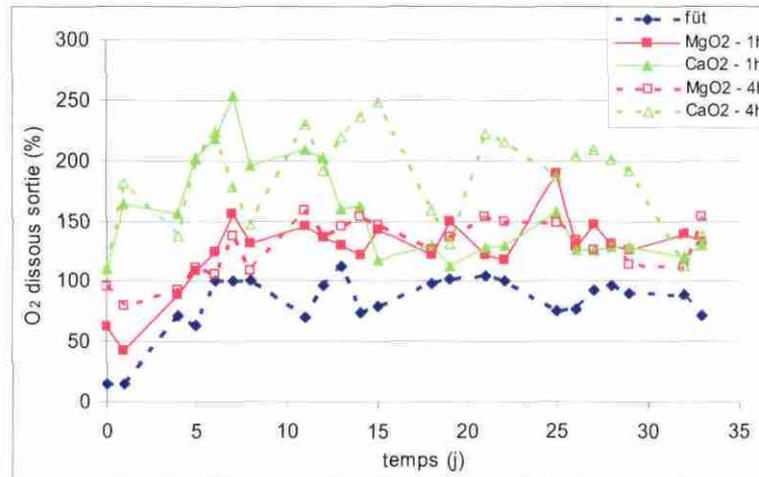


Illustration 9 : Evolution de l'oxygène dissous dans le fût d'alimentation et en sortie des colonnes

La concentration en oxygène dissous est plus importante en sortie des colonnes qu'en entrée. Les deux types d'ORC présents dans les colonnes permettent donc bien d'enrichir l'eau en oxygène. La saturation peut même atteindre des valeurs de 250%. Il semblerait que les colonnes contenant de l'IXPER 75c (CaO₂) soient plus efficaces que celles contenant de l'IXPER 35M (MgO₂). Ceci n'est pas étonnant puisque l'IXPER 75c est plus concentré en CaO₂ que ne l'est l'IXPER 35M en MgO₂. Néanmoins, la concentration en oxygène dissous de la colonne CaO₂ - 1h diminue rapidement après une semaine de fonctionnement. Cela pourrait indiquer une baisse d'efficacité du produit. Ce phénomène n'est pas visible pour les deux colonnes MgO₂ et n'apparaît pas clairement pour l'autre colonne CaO₂.

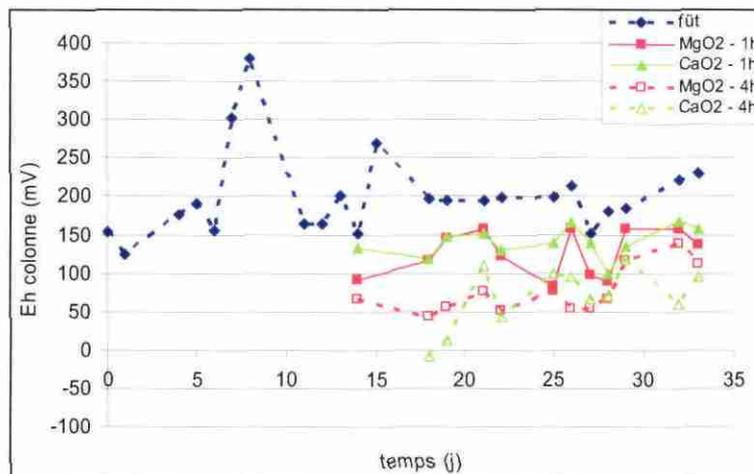


Illustration 10 : Evolution du potentiel dans le fût d'alimentation et en haut des colonnes

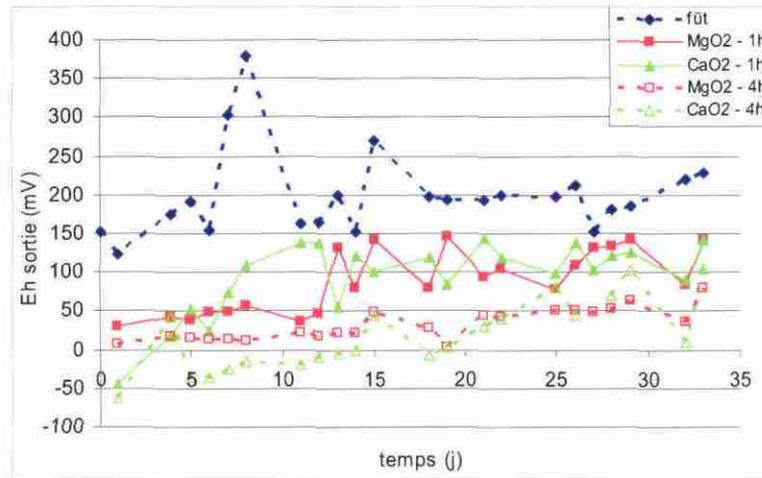


Illustration 11 : Evolution du potentiel dans le fût d'alimentation et en sortie des colonnes

Concernant l'évolution du potentiel, l'écart entre les mesures en haut des colonnes et en sortie n'est encore une fois pas trop important. L'effet du temps de séjour est également visible : le potentiel en sortie des colonnes ayant le plus grand temps de séjour est plus faible. De plus, le potentiel augmente au cours du temps. Il semble exister une corrélation entre pH et Eh : les pH basiques sont associés avec les potentiels les plus faibles et les baisses de pH se corrélient avec des augmentations de potentiel. Ce genre d'anti-corrélation est classique.

Les valeurs de potentiel sont très basses. Elles restent négatives pour la colonne $\text{CaO}_2 - 4 \text{ h}$ pendant près de 15 jours et ne dépassent jamais les 150 mV pour les 3 autres colonnes. Ceci est dû aux valeurs élevées de pH. Dans ce procédé, l'oxygène ne contrôle pas le potentiel c'est pourquoi la nature oxydante du milieu n'est pas associée à de fortes valeurs de ce paramètre.

3.3.4. Etat des boulettes à l'arrêt de l'expérience

Après l'arrêt de l'expérience en colonnes, celles-ci sont vidées et les boulettes sont séchées. Un bilan de la résistance des boulettes peut être réalisé. Les photos des boulettes après séchage sont présentées par l'illustration 12 et l'illustration 13.



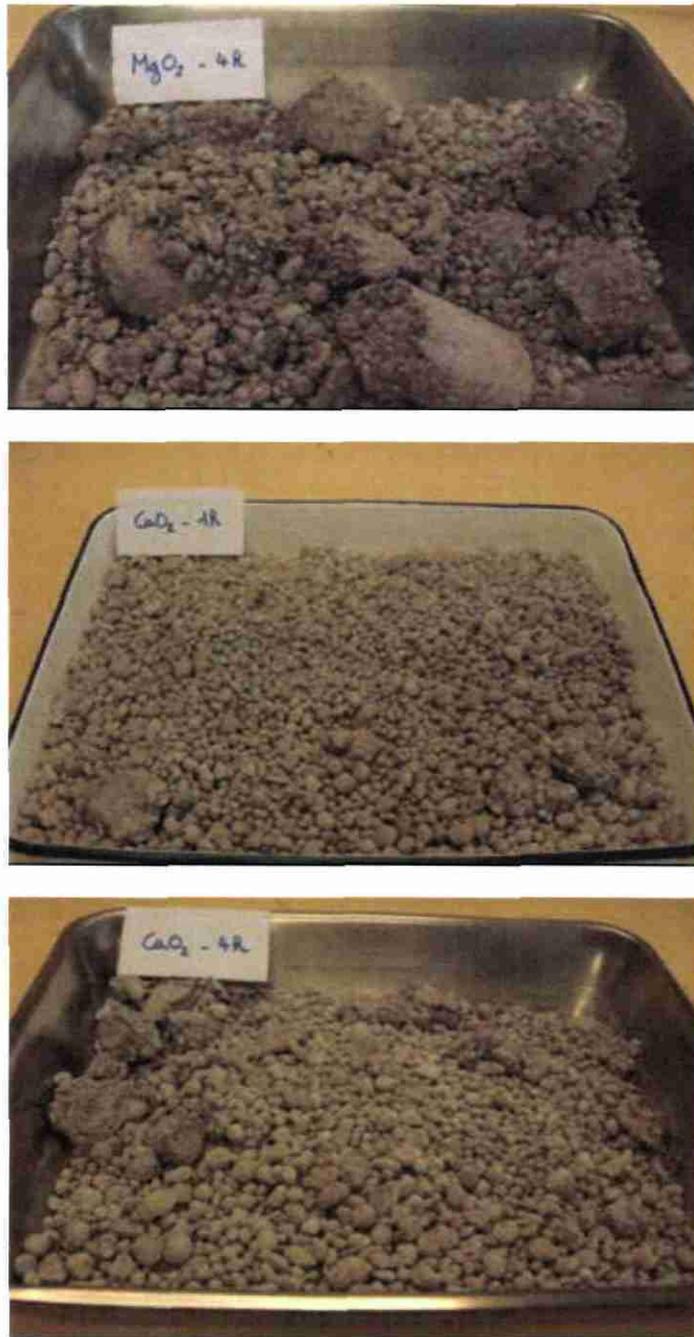


Illustration 12 : Etat des boulettes après démontage des colonnes de 2 L

L'illustration 12 montre que les boulettes sont globalement en meilleur état lorsqu'elles contiennent de l'IXPER 75c (CaO₂) plutôt que de l'IXPER 35M (MgO₂). Ainsi, le contenu des colonnes MgO₂ comprend de gros agrégats formés de boulettes cimentées par de la poudre provenant sans doute elle-même de boulettes disloquées (cf. Illustration 13). Pour les deux colonnes contenant des

boulettes à base d'IXPER 75c, les boulettes intactes représentent la quasi-totalité de ce qui a été récupéré. Ceci recoupe la remarque faite au paragraphe 3.3.1 qui indique que les boulettes contenant du CaO_2 semblent plus résistantes que celles contenant du MgO_2 .



Illustration 13 : Détail d'un agrégat de boulettes formé dans une des colonnes de 2 L ($\text{MgO}_2 - 1h$)

4. Conclusion

La conception d'un support bactérien libérant de l'oxygène en continu a été entreprise. Ce type de support pourrait être utilisé directement dans des bio-barrières afin de favoriser le traitement aérobie in situ de certaines pollutions.

Ainsi, des boulettes composites formées de composés s'apparentant à des ORC (Oxygen Release Compound), de pouzzolane broyée et d'un liant (ciment) ont été confectionnées. Deux genres d'ORC fournis par la société Solvay, l'IXPER 35M et l'IXPER 75c à base respectivement de peroxyde de magnésium et de peroxyde de calcium ont été testés.

Une première série d'expériences a permis de sélectionner les proportions des différents composants au sein du support : 82% de pouzzolane, 16% de composé type ORC et 2% de ciment. Ensuite, les caractéristiques de 2 lots de boulettes à base soit d'IXPER 35M, soit d'IXPER 75c ont été comparées. Les boulettes contenant de l'IXPER 75c (CaO_2) semblent montrer une plus grande capacité à libérer de l'oxygène et une meilleure tenue mécanique dans le temps.

Finalement, cette étude a montré la faisabilité de confection d'un support bactérien libérant de l'oxygène en continu. Cependant, les résultats obtenus sont encore très préliminaires. De nombreuses expériences devraient encore être menées afin de finaliser la mise au point d'un tel support et de caractériser complètement ses propriétés.



**Centre scientifique et technique
Service EPI / ECO**

3, avenue Claude-Guillemin
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34