

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :
Série :

MEMOIRE

PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE :

MAGISTER EN CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE

***BIODEGRADATION DU METHANOL EN REACTEUR
BATCH ET ETUDE DE L'INFUENCE DES PARAMETRES
PHYSICO- CHIMIQUE SUR LA CINETIQUE***

Par

BOUZIANE Mokhtar

Devant le jury :

Président	: Mr H. ALI-KHODJA	Professeur	Université Mentouri-Constantine.
Encadreur	: Mr A. DERRADJI	M. C	Université Badji- Mokhtar-Annaba.
Examineur	: Mr A.K. HAOUAM	Professeur	Université Mentouri-Constantine.
Examineur	: Mr C. MOUATS	Professeur	Université Mentouri-Constantine.

Soutenu le : 06 juillet 2009

Je dédie ce travail

A mes parents

A mes frères et ma sœur

A toute la famille BOUZIANE

A mes amis

*Vous êtes toujours présents dans mon cœur et
mon esprit*

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de pollution et traitement des eaux de l'Université Mentouri de Constantine.

Je voudrais exprimer mes remerciements les plus sincères et le plus chaleureux à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à son bon déroulement.

*Qu'il me soit permis d'exprimer ici à mon encadreur **Dr:A. DERRADJI** le témoignage de ma profonde reconnaissance pour les conseils qu'elle n'a cessé de me prodiguer au cours de ce travail.*

*Je remercie **Mr H. ALI-KHODJA**, professeur à l'université mentouri de Constantine, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire.*

*J'exprime toute ma gratitude à professeur **Mr A.K. HAOUAM**, à l'université mentouri de Constantine, d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.*

*Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à **Mr C. MOUATS**, professeur de à l'université mentouri de Constantine d'avoir accepté de faire partie de ce jury de ce travail.*

Ainsi que tous ceux et toutes celles qui ont toujours été très ouverts à mes multiples questions et interrogations.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Les composés organiques volatils (COV).....	3
I.1.1. Définitions des COV.....	3
I.1.2. Principales sources de COV.....	4
I.1.2.1. Des transports.....	5
I.1.2.2. Du secteur résidentiel et tertiaire.....	5
I.1.2.3. Des procédés industriels.....	5
I.1.2.4. Du secteur de l'agriculture et des forêts.....	5
I.1.3. Les impacts des COV sur la santé et l'environnement.....	6
I.1.3.1. Des impacts sur la santé.....	6
I.1.3.1.1. Des effets sur la santé très variés.....	6
I.1.3.1.2. De multiples effets chroniques.....	6
I.1.3.1.3. Des effets sur la plupart des fonctions de l'organisme.....	7
I.1.3.1.4. Des effets cancérigènes.....	7
I.1.3.1.5. Des effets sur la reproduction et le développement.....	8
I.1.3.1.6. Des effets mutagènes.....	8
I.1.3.2. L'impact des COV sur l'environnement.....	9
I.1.4. Les techniques de traitement des COV.....	10
I.1.4.1. Technique de récupération.....	10
I.1.4.1.1. Condensation.....	10
I.1.4.1.2. Adsorption.....	11
I.1.4.2. Les techniques de destruction.....	12
I.1.4.2.1. Destruction par oxydation.....	12
I.1.4.2.2. Destruction par voie biologique.....	13
I.1.5. Traitement biologique des COV.....	15
I.1.5.1. Les biolaveurs.....	16

I.1.5.2. Les filtres percolateurs (biotrickling).....	16
I.1.5.3. Biofiltres.....	17
I.2. Biodégradation – Biodégradabilité – biotransformation.....	18
I.3. Micro-organismes, nutrition et écologie microbienne.....	19
I.3.1. Micro-organisme.....	19
I.3.2. Nutrition et croissance microbienne.....	23
I.3.2.1. Introduction.....	23
I.3.2.2. Nutrition des micro-organismes.....	23
I.3.2.3. Croissance des micro-organismes.....	24
I.3.3. Notions générales d'écologie microbienne et facteurs d'influence de la croissance.....	26
I.3.3.1. Introduction à l'écologie microbienne.....	26
I.3.3.2. Facteurs environnementaux.....	27
I.3.3.2.1. Causes chimiques.....	28
I.3.3.2.1.1. Poids moléculaire.....	28
I.3.3.2.1.2. Nature, nombre et position des substituant.....	29
I.3.3.2.2. Causes physico-chimiques.....	29
I.3.3.2.3. Causes environnementales.....	29
I.3.3.2.3.1. Concentration trop faible, trop grande ou trop variable.....	29
I.3.3.2.3.2. pH.....	30
I.3.3.2.3.3. Température.....	30
I.3.3.2.3.4. activité de l'eau (A_w : water activity).....	31
I.3.3.2.3.5. Potentiel rédox.....	31
I.3.3.2.3.6. Nutriments.....	31
I.3.3.2.3.7. Présence d'inhibiteurs.....	32
I.3.3.2.4. Causes biologiques.....	32
I.4. Le méthanol.....	33
I.4.1. Utilisation et sources d'émission.....	34
I.4.2. Toxicité du méthanol sur l'homme.....	35
I.4.2.1. Effets d'une exposition grave de courte durée.....	35
I.4.2.2. Effets d'une exposition de longue durée (chronique).....	36

I.4.3. Biodégradabilité du méthanol.....	36
--	----

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1. Description du réacteur batch.....	38
II.2. Origine du consortium.....	38
II.3. Choix du milieu nutritif.....	38
II.4. Mesure de la concentration Cellulaire X.....	40
II.5. Étalonnage de spectrophotomètre.....	40
II.6. Prélèvement.....	41
II.7. Définition générale de la chromatographie.....	42
II.8. La chromatographie en phase gazeuse.....	42
II.8.1. L'injecteur.....	43
II.8.2. La colonne.....	43
II.8.3. Le détecteur.....	44
II.9. Conditions opératoires de mesure de la concentration en substrat S.....	46
II.10. Calcul de la charge maximale de méthanol biodégradable dans un réacteur	47
II.11.1. pH.....	48
II.12. Standardisation l'inoculum.....	49
II.13. Préparation de l'inoculum.....	49

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Influence de la concentration initiale en méthanol S_0 sur la biodégradation..	51
III.1.1. Présentation des résultats.....	51
III.1.1.1. Traitement des résultats.....	51
III.1.1.2. Modélisation de la croissance	52
III.1.1.3. Modélisation de la consommation du méthanol.....	54
III.1.1.4. Taux de croissance spécifique μ	59
III.1.1.5. La vitesse spécifique de consommation du méthanol $r_{x,MET}$	66
III.1.1.6 Rendement de conversion du méthanol en biomasse $Y_{X/MET}$	74
III.1.2. Discussions à des résultats.....	75
III.1.2.1. Croissance.....	75

III.1.2.1.1. Phase de latence.....	75
III.1.2.1.2. Croissance et dégradation.....	75
III.1.2.1.3. Taux spécifique de croissance.....	76
III.1.2.2. Dégradation.....	78
III.1.2.2.1. Vitesse spécifique de consommation du méthanol $r_{X,MET}$	78
III.1.2.2.2. Rendement de conversion du méthanol en biomasse $Y_{X/MEY}$	79
III.2 .Effet de la concentration initiale de biomasse X_0	79
III.3. Influence de la température sur la biodégradation du méthanol.....	83
III.4. Influence de la présence du chloroforme ($CHCl_3$) sur la biodégradation du méthanol.....	86
III.4.1. Biodégradation.....	86
III.4.2. Présentation des résultats.....	87
III.5. Influence de la présence de l'éthanol sur la biodégradation du méthanol.....	93
III.6. Caractéristiques des taux spécifiques de croissance de la biodégradation....	95
III.6.1. Le Taux de croissance Spécifique.....	96
III.6.2. Modélisation de taux spécifique.....	96
III.6.2.1. Le Modèle de Monod	96
III.6 .2.2. Le Modèle d'Haldane.....	97
III.6.3. Modélisation de taux spécifique pour le méthanol.....	97
III.6.4. Modélisation de taux spécifique pour l'éthanol.....	99
III.6.5. Modélisation de taux spécifique pour le mélange (MeOH + EtOH).....	101
CONCLUSION.....	104
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	106

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les composés organiques volatils (COV) favorisent le développement d'ozone troposphérique responsable du smog d'été et peuvent nuire à la santé et à l'environnement. Leurs origines principales sont l'utilisation de solvants, l'industrie du pétrole, l'industrie de la chimie organique, les petits foyers de combustion, l'industrie alimentaire, la sidérurgie, la manutention, le traitement des déchets, l'agriculture et les transports.

Afin de limiter les émissions de COV en provenance de la mise en œuvre de solvants en industrie, elles ont été réglementées par la directive européenne 1999/13/CE relative à la réduction des émissions des composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations.

Le méthanol est l'un des solvants organiques les plus importants sur le plan industriel. Il est considéré comme l'un des substrats de départ les plus employés de l'industrie avec les plus forts tonnages affichés dans tous les pays industrialisés et une demande croissante qui augmente de 6 % par an [1]. Il est donc rejeté dans l'environnement en quantités importantes durant sa production, son stockage, son transport ou encore son utilisation [2].

La biodégradation du méthanol a été étudiée sous une large variété de condition et de milieu, y compris les eaux de surface, les eaux souterraines, les dépôts et les microsomes du sol. Le méthanol est complètement dégradé et sa dégradation ne produit pas d'intermédiaires persistants [3]. Des études plus approfondies ont montré qu'à des concentrations de méthanol inférieures à 3000 mg/l, le méthanol se dégrade facilement et rapidement dans différents environnements aquatiques. Il est dégradé par une large variété de bactéries aérobies et anaérobies.

Les travaux en cours visent à obtenir le maximum de données expérimentales concernant la croissance de micro-organismes et la dégradation concomitante

de COV afin de prédire leur comportement dans le milieu naturel ou contrôlé tel que dans le cas de réacteurs continus intégrant les cultures faisant l'objet de recherches en mode batch

Le premier chapitre de cette étude présente la problématique de la présence des COV dans l'atmosphère. La définition de ces composés, les aspects législatifs qui leur sont liés, leurs utilisations et sources de rejets ainsi que leurs impacts sur la santé et l'environnement sont tout d'abord exposés. Les différentes techniques de traitement sont également présentées.

Le deuxième chapitre présente le matériel et les méthodes utilisés dans notre étude.

Le troisième chapitre présente les résultats et les discussions ainsi que l'étude de l'influence de quelques paramètres à savoir :

- Influence de la concentration initiale en méthanol S_0 .
- Influence de la concentration initiale de biomasse X_0 et la détermination de la concentration initiale de biomasse adéquate pour la dégradation.
- Influence de la température sur la biodégradation et la détermination de la température convenable.
- Influence de la présence d'un substituant gênant la biodégradation, le chlore provenant du chloroforme ($CHCl_3$).
- Influence de la présence de l'éthanol.

Enfin une étude des caractéristiques des taux spécifiques de croissance de la biodégradation pour le méthanol et pour le mélange (méthanol + éthanol).

CHAPITRE I :

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Les composés organiques volatils (COV)

I.1.1. Définitions des COV

La définition d'un composé organique volatil (COV) repose à la fois sur des critères chimiques et physiques. En effet, les COV sont tout d'abord des composés organiques, c'est-à-dire des composés contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs autres éléments tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes (fluor, chlore, brome, iode), le soufre, le phosphore, le silicium, etc. De plus, les COV se caractérisent par leur grande volatilité : ils passent facilement de l'état liquide à l'état gazeux, dans les conditions normales de pression et de température.

Cependant, il existe des hétérogénéités, voire des ambiguïtés, dans les définitions couramment utilisées pour les COV. Ces hétérogénéités s'expliquent en partie par le fait que différents critères peuvent être utilisés pour déterminer si un composé est volatil, notamment sa pression de vapeur saturante ou sa température d'ébullition. La température d'ébullition d'un composé correspond à la température à laquelle le changement d'état liquide-gaz a lieu. Aux températures supérieures à cette température d'ébullition, le composé n'est plus que sous sa forme gazeuse. Donc, plus la température d'ébullition d'un composé est faible, plus ce composé est volatil. La pression de vapeur saturante correspond, quant à elle, à la pression de la phase gazeuse du composé se trouvant en équilibre au-dessus de sa phase liquide, à une température donnée. Plus la pression de vapeur saturante d'un composé est élevée, plus le composé est volatil. Il est donc possible de raisonner à partir de l'un ou l'autre des critères pour aboutir à une définition des COV.

Ainsi, une définition précise, et souvent reprise, est celle de la directive européenne n° 1999/13/CE [4] qui repose sur la pression de vapeur saturante. Cette directive définit un composé organique volatil comme « un composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K [c'est-à-dire 20 °C] ou ayant une volatilité correspondante dans

les conditions d'utilisation particulières ». Une autre façon de définir les COV est celle du décret n° 2006-623 [5] qui repose sur la température d'ébullition. D'après ce décret, les COV regroupent tous les composés organiques dont le point d'ébullition, mesuré à la pression standard de 101,3 kPa, est inférieur ou égal à 250°C. De même, la norme NF ISO 16000-6 définit les COV selon leur température d'ébullition et distingue, d'après la classification adoptée par l'OMS en 1989, les composés organiques très volatils, volatils et semi-volatils.

D'autres définitions plus vagues, ou du moins plus générales, peuvent être retrouvées dans la réglementation. Dans ce sens, d'après la directive NEC (National Emission Ceilings) n° 2001/81/CE [6], les COV sont tous les composés organiques découlant des activités humaines, autres que le méthane, et capables de produire des oxydants photochimiques par réaction avec des oxydes d'azote en présence de lumière solaire.

En général, le méthane n'est pas pris en compte dans les études sur les COV en raison de sa large présence naturelle dans l'air et de son innocuité. En effet, le méthane est notamment issu de la décomposition bactérienne de la matière organique. De plus, il est pratiquement inerte du point de vue photochimique.

I.1.2. Principales sources de COV

Il existe différents types de COV : les composés d'origines anthropique, biogénique, ou mixte, et les composés pouvant résulter d'une activité photochimique. Les COV sont des polluants primaires et secondaires.

Les émissions de COV sont estimées à environ 1 milliard de tonnes par an dans le monde. Les émissions d'origine naturelle représentent environ 90% des émissions totales. Elles proviennent majoritairement de la fermentation, des fuites de gaz naturel et de la végétation. Le reste des émissions est d'origine anthropique et provient généralement des industries, des solvants et des transports.

Les COV proviennent essentiellement :

I.1.2.1. Des transports

Une des principales sources de pollution est due aux émissions par les véhicules légers et les poids lourds (30% environ). Les COV émis proviennent des gaz d'échappement et de l'évaporation du carburant. Parmi ces COV on retrouve :

- les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes) qui sont considérés comme des témoins de la pollution automobile car ils sont majoritairement présents dans les carburants et solvants pétroliers [7, 8, 9,10]
- les alcanes qui sont souvent associés à la pollution occasionnée par les véhicules diesels [11,12].
- l'isoprène (composé d'origine mixte) qui est présent également dans les essences,
- les additifs (éthers) tels que le MTBE (Méthyl TertioButhyl Ether) et l'ETBE (Ethyl TertioButhyl Ether) qui sont introduits dans la formulation des essences et qui sont susceptibles de se retrouver dans les gaz d'échappements des véhicules [13].

I.1.2.2.Du secteur résidentiel et tertiaire

L'utilisation domestique et artisanale de solvants, de peintures, dégraissants, désinfectants, Conduit à l'émission massive de COV [14]. Parmi ces composés, on retrouve des composés carbonylés et des composés chlorés, excellents solvants pour un grand nombre de substances synthétiques ou naturelles.

I.1.2.3. Des procédés industriels

Les composés chlorés, notamment le dichlorométhane, servent de solvant d'extraction dans les industries alimentaires et pharmaceutiques. Les composés carbonylés sont également utilisés dans l'industrie des plastiques, des peintures, et aussi au sein des usines d'incinération [15].

I.1.2.4. Du secteur de l'agriculture et des forêts

Alcanes .Ce secteur essentiellement composé de sources biogéniques, comprend

de nombreux composés organiques volatils : les terpènes, émis principalement par la végétation [18]; l'isoprène qui provient des arbres à feuilles caduques et de certaines plantes [19]; les aldéhydes émis par les plantes, les insectes, les excréments animales, la combustion de la biomasse; et les alcanes [16,17].

I.1.3. Les impacts des COV sur la santé et l'environnement

I.1.3.1. Des impacts sur la santé

Compte tenu de leur multitude et de leur hétérogénéité, les COV sont susceptibles d'avoir des effets sur la santé humaine très variés. Si les effets de certains COV sont bien connus, la plupart des COV sont peu étudiés et leur effets encore peu documentés.

I.1.3.1.1. Des effets sur la santé très variés

La toxicité aiguë résulte d'une exposition à une forte dose sur une courte période. Une exposition à des concentrations très élevées de COV dans l'air ou l'ingestion de grandes quantités de COV peuvent entraîner la mort, mais ces cas se révèlent très rares.

Une exposition aiguë aux COV entraîne le plus souvent des irritations des voies respiratoires, de la peau, ainsi que des atteintes du système nerveux central (fatigue, maux de tête, vertiges, etc). Parmi les COV très irritants, on trouve le formaldéhyde [20]. Cependant ces effets sont généralement transitoires.

I.1.3.1.2. De multiples effets chroniques

L'exposition à de faibles concentrations de COV sur une longue période peut affecter l'organisme, avec des effets variés sur diverses fonctions de l'organisme, mais aussi des effets cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction et le développement. Les effets chroniques des COV sont difficiles à mettre en évidence. En effet, le faible nombre de personnes exposées et le long temps de latence pour de nombreuses maladies entraînent des difficultés

méthodologiques pour l'étude de ces effets à long terme. Les données proviennent principalement d'études réalisées en milieu professionnel, où les individus sont susceptibles d'être exposés à de fortes doses de COV. Par ailleurs, les personnes sont souvent exposées à des mélanges de COV et la composition ainsi que la concentration des COV inhalés ne sont en général pas connues précisément. Les résultats sont alors difficilement interprétables.

I.1.3.1.3. Des effets sur la plupart des fonctions de l'organisme

Pour de nombreux COV, une exposition chronique peut entraîner des effets neurologiques. Des altérations du comportement et des potentiels auditifs et visuels ont été observées. A des Concentrations élevées, des effets neurologiques sévères tels que des tremblements, des troubles de mémoire ont été décrits. Des études ont notamment montré ces effets pour le toluène [21, 22]. Une exposition chronique aux COV peut aussi avoir des effets sur la fonction respiratoire. Une revue de la littérature indique qu'une relation entre exposition aux COV et asthme est souvent en évidence dans les études [23]. Des effets sanguins et sur le système immunitaire sont également observés, principalement pour le benzène pour lequel de nombreuses études ont mis en évidence ces effets. D'autres effets sont susceptibles d'être observés, notamment hépatiques, rénaux, cardiovasculaires, mais sont encore peu documentés.

I.1.3.1.4. Des effets cancérigènes

Pour déterminer le pouvoir cancérigène spécifique de chaque COV, les données disponibles (études épidémiologiques, études expérimentales chez l'animal) sont très variables d'un COV à l'autre. Si les effets cancérigènes de certains composés sont largement étudiés et plus ou moins reconnus (benzène, formaldéhyde), pour d'autres les données sont insuffisantes voire inexistantes. Le benzène est classé dans la catégorie 1 par l'Union européenne et le Centre International de Recherche sur le Cancer, c'est-à-dire comme substance cancérigène. Plus de 25 études ont

rapporté une augmentation des taux de cancer au cours d'expositions professionnelles au benzène. Le formaldéhyde, quant à lui, est classé dans la catégorie 1 par le CIRC, mais dans la catégorie 3 par l'Union européenne, c'est-à-dire comme substance préoccupante en raison d'effets cancérigènes possibles. Une demande de réévaluation est en cours au niveau de l'Union européenne.

I.1.3.1.5. Des effets sur la reproduction et le développement

Certaines études ont montré un lien entre l'exposition à certains COV et des altérations de la reproduction et du développement, notamment une augmentation du risque d'avortements spontanés, de malformations congénitales ou une augmentation du délai nécessaire pour concevoir. Le toluène fait partie des substances les plus préoccupantes en raison de ses effets possibles sur la fertilité et sur le développement (catégorie 3 pour l'Union européenne). De même, certains éthers de glycol sont assimilables à des substances altérant la fertilité (catégorie 2 pour l'Union européenne). En effet, un ensemble de résultats concordants est en faveur de l'existence d'un lien entre infertilité masculine et exposition professionnelle [24]. Pour de nombreux autres COV, les données sont plus limitées, en raison notamment du faible nombre de personnes exposées et d'une exposition fréquente à des mélanges de composés chimiques. Elles ne permettent donc pas de conclure sur leur éventuel effet sur la reproduction ou le développement sans pour autant faire preuve de leur innocuité.

I.1.3.1.6. Des effets mutagènes

Une substance mutagène est un agent qui augmente l'apparition de modifications permanentes du nombre ou de la structure du matériel génétique dans un organisme. Quelques COV sont considérés comme assimilables à des substances mutagènes ou préoccupantes en raison d'effets mutagènes possibles, comme le benzène. Mais très souvent les études disponibles sont des études expérimentales in vivo chez l'animal ou in vitro et les études chez l'homme sont insuffisantes pour conclure sur cet effet mutagène.

I.1.3.2. L'impact des COV sur l'environnement [25]

L'atmosphère est en permanence l'objet d'une importante contamination par de nombreux polluants d'origines naturelles ou anthropiques, présents à l'état gazeux ou sous forme particulaire. Parmi ceux-ci, les COV tiennent une place remarquable du fait des quantités présentes, de la diversité de leurs origines, de leurs structures, et de leurs caractéristiques vis à vis des écosystèmes.

L'impact environnemental des COV est lié à leur réactivité chimique avec les autres composés gazeux de l'atmosphère. Chaque COV a une réactivité qui lui est propre et qui conditionne son temps de vie dans l'atmosphère.

Quelques exemples de constantes cinétiques et de temps de séjour sont donnés dans les tableaux (1) et (2).

Tableau 1. Constantes cinétiques de réactions avec le radical OH

($k \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1}$; 22).

Composé	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Octane	Décane	Isoprène	Limonène	Formaldéhyde
k	1.2	5.96	7.1	8.68	11.5	101	17	9.37

Tableau 2. Temps de séjour (jour) de quelques composés organiques volatils.

Composé	Benzène	Toluène	Formaldéhyde	Acétaldéhyde
Temps de séjour	14	2,8	0,9	0,6

D'après les tableaux précédents il est clair que la réactivité des COV ainsi que les temps de séjour sont spécifiques à chaque composé.

La production d'ozone troposphérique due aux COV, comme on l'a vu précédemment, induit des répercussions au niveau de la végétation. En effet, l'ozone peut perturber l'activité photosynthétique des végétaux, altérer leurs résistances, diminuer la productivité des cultures et provoquer des lésions

caractéristiques [25].

L'échelle MIR (Maximum Incremental Reactivities) créée par CARTER fournit un indice correspondant à la capacité qu'a un composé pour former de l'ozone par gramme de composé émis. Plus cet indice est élevé, plus la quantité d'ozone formée va être importante et plus le composé va participer à la formation des oxydants secondaires. Quelques exemples sont donnés dans le tableau (3).

Tableau 3. Exemples d'indices de création d'ozone (en gramme d'ozone formé par gramme de COV émis).

Composé	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Octane	Décane	Isoprène	α -pinène	Formaldéhyde
MIR	0,81	3,97	2,7	1,11	0,83	10,69	4,29	7,2

I.1.4. Les techniques de traitement des COV [26]

On distingue les techniques de récupération qui permettent de valoriser les solvants en tant que matière première et les techniques de destruction qui permettent (parfois) de valoriser les solvants sous forme énergétique.

I.1.4.1. Technique de récupération

Les trois principales techniques de récupération sont :

- la condensation** : mécaniques/ou cryogénique
- **l'adsorption** : sur charbon actif en grains, sur tissu de charbon actif, sur zéolithes, sur gel de silice, sur polymères et autres adsorbants
- l'absorption**: par lavage à l'eau, à l'huile ou autre absorbant

I.1.4.1.1. Condensation

C'est un procédé adapté à des faibles débits d'effluents gazeux ($< 1000 \text{ m}^3/\text{h}$) avec de fortes concentrations de solvants qui permet de récupérer les composés sans modification de composition.

Domaines d'application : stockage d'hydrocarbures, chimie, pétrochimie, pharmacie et certaines applications de dégraissage (pulvérisation).

Les C.O.V. Sont largement utilisés en raison de leur capacité à s'évaporer dans l'air. Leur taux d'évaporation est grossièrement proportionnel à leur pression de vapeur. Lorsqu'une évaporation rapide est requise (pulvérisation de peinture par exemple) le solvant utilisé aura une pression de vapeur importante à température ambiante. Si une évaporation plus lente est requise (nettoyage de pièces mécaniques), le solvant utilisé aura une pression de vapeur plus basse à température ambiante.

Principe

Le principe de la condensation est limité par la pression de vapeur saturante des solvants. La pression de vapeur d'un solvant est la pression exercée par la vapeur à l'équilibre avec la phase liquide et/ou la phase solide. A pression constante et pour une composition globale donnée, un mélange est entièrement gazeux à une température supérieure à sa température de rosée (température à laquelle apparaît la première goutte de liquide lorsque que l'on refroidit à pression constante le mélange gazeux); il est entièrement liquide à une température inférieure à sa température d'ébullition et il est en équilibre Liquide-Vapeur entre ces deux températures.

I.1.4.1.2. Adsorption

L'adsorption est un phénomène physique par lequel un solide fixe les molécules d'un corps sur sa surface. L'adsorbant le plus utilisé pour les gaz et les vapeurs organiques est le charbon actif, mais on peut utiliser le gel de silice, des argiles particulières, des résines, etc. Le charbon actif est un carbone microporeux obtenu, par exemple, à partir de tourbe, bois, lignite, charbon bitumineux ou noix de coco. Au cours de l'activation se forment des pores de dimensions moléculaires qui sont la base d'une grande surface interne. Cette surface peut dépasser 1000 m² par gramme de charbon.

Les atomes de carbone présents à la surface interne du charbon actif exercent une force d'attraction sur les molécules des liquides et gaz ambiants. La puissance de ces forces est en partie déterminée par la nature des molécules présentes dans le milieu environnant.

Un certain nombre de molécules sont puissamment attirées par le charbon actif, les autres à un moindre degré. Le charbon actif se présente sur forme de grains, de tissu ou de feutre.

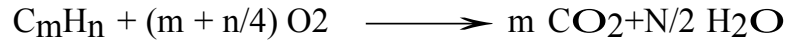
Il faut distinguer l'adsorption de l'absorption, ce dernier terme s'applique au remplissage d'un corps poreux par un liquide sans que celui-ci soit retenu par une quelconque force autre que la capillarité (absorption d'eau par une éponge). Il s'applique aussi pour désigner la fixation de l'humidité de l'air par un corps hygroscopique (chlorure de calcium, acide sulfurique etc) et pour désigner la dissolution d'une vapeur par un liquide, phénomène utilisé dans les procédés de lavage de gaz.

I.1.4.2. Les techniques de destruction

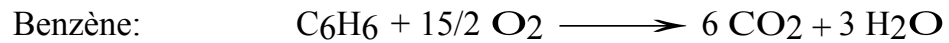
Les techniques de destruction sont utilisées généralement pour le traitement de mélanges de composés où la récupération serait complexe ou coûteuse. Elles permettent parfois de valoriser les solvants sous forme énergétique par récupération de chaleur dégagée lors d'une oxydation par exemple. Les deux familles de techniques par destruction sont l'oxydation thermique et le traitement biologique des composés.

I.1.4.2.1. Destruction par oxydation

L'oxydation consiste à transformer les molécules à l'état de CO_2 et H_2O moins nuisibles pour notre environnement en utilisant l'oxygène de l'air comme oxydant. La réaction chimique de base pour l'oxydation des hydrocarbures, C_mH_n , est donnée par :



Exemple:



Toutefois en présence d'autres atomes comme l'azote, le chlore et le soufre, des polluants secondaires tels que NO, HCl, SO₂ vont se constituer, il sera nécessaire dans ce cas de prévoir un traitement complémentaire de neutralisation. La réaction d'oxydation s'accompagne d'un dégagement de chaleur (ΔH) qui dépend de la nature du polluant.

Cette réaction n'est pas instantanée, aussi, pour oxyder les polluants, on porte le mélange de polluants et d'air à une température suffisante et pendant une durée suffisante pour que la réaction s'opère. On appelle communément « Règle des 3 T » les conditions indispensables à la réaction d'oxydation :

- Température :

Elle doit être supérieure à la température d'auto inflammation du polluant à oxyder (> 750°C pour une oxydation thermique).

- Turbulence :

Le mélange entre les polluants et l'oxygène nécessaire à la réaction (> 16%) doit être le plus homogène possible.

-Temps de séjour.

I.1.4.2.2. Destruction par voie biologique

L'épuration biologique repose sur la dégradation des composés organiques volatils (COV) en CO₂ + H₂O par des bactéries vivant en suspension dans un liquide ou déposées sur un support solide (tourbe, copeaux de bois, ...). Ce principe est largement utilisé dans le traitement d'effluents liquides (traitement d'eaux usées par voie aérobie ou anaérobie) de déchets solides

(compostage, traitement d'ordures ménagères), voire plus récemment dans la dépollution des sols.

Dans le cas du traitement biologique de gaz ces bactéries utilisent les composés organiques comme seule source de carbone pour leur biosynthèse (Anabolisme) et comme source d'énergie, indispensable à la dégradation d'un substrat (Catabolisme).

Dans le cas du traitement d'air, seul un métabolisme de type aérobie intervient. On distingue les biofiltres à support organique (tourbe ou autres) des filtres percolateurs à support minéral (zéolithes, chamotte ou autre) appelés aussi biofiltres à ruissellement. Dans le premier cas le support organique apporte au système des éléments nutritifs, l'humidité est maintenue par une aspersion ponctuelle d'eau et d'éléments nutritifs complémentaires le cas échéant. Dans le second cas, le support minéral est ensemencé de bactéries et un dispositif d'arrosage continu distribue l'eau et les compléments nutritifs nécessaires. Le développement des bactéries dans ce cas peut générer un colmatage ou des pertes de charge importantes qui sont contrôlées par des purges. En contrepartie cette technique réduit l'encombrement de l'équipement par rapport au biofiltre classique. Les micro- organismes ne peuvent se développer qu'en présence d'humidité, d'air et de chaleur (7 à 35°C). Le bon fonctionnement d'un procédé de biofiltration suppose que les trois conditions suivantes soient réunies :

- la surface du biofilm de transfert doit être maximisée pour favoriser l'absorption des COV contenus dans l'air.
- la température doit être maintenue hors gel
- les gaz doivent contenir suffisamment d'oxygène pour maintenir le procédé aérobie.

Les traitements par voie biologique sont généralement limités à de faibles concentrations ($<1,5 \text{ g/m}^3$) pour un rendement de dégradation allant jusqu'à 90%. Les limites en matière de débits sont directement liées à l'encombrement

(1 m³ de filtre environ par 100 m³/ h d'air traité). L'utilisation de biofiltres n'est pas récente, elle date des années 50. Plus particulièrement adaptée au traitement des odeurs, cette technique nécessite dans la plupart des cas des essais pilote permettant de confirmer la faisabilité de cette technique et les performances que l'on peut en attendre sur le traitement des COV.

I.1.5. Traitement biologique des COV

Le traitement biologique imite les mécanismes auto-épurgateurs de la nature dans une application technique.

A condition qu'ils soient solubles dans l'eau, biodégradables et en concentration acceptable, les COV peuvent être dégradés par des micro-organismes à qui ils servent comme source de carbone pour leur biosynthèse et comme source d'énergie. L'oxydation complète d'un substrat carboné organique conduit à la formation de biomasse et de composés minéraux (CO₂et NO_x).

Les micro-organismes sont pour la plupart des bactéries, des champignons, des moisissures, des levures ou des algues microscopiques. Leur activité métabolique ainsi que leur croissance dépendent de la présence des éléments nutritifs (carbone, azote, phosphore, soufre, ...), du degré d'humidité, du pH et de la température (idéal: 20-40 °C) du milieu. Tandis que des COV facilement dégradables comme les alcools, les acides, les esters et les cétones peuvent être dégradés par presque tout type de micro-organisme, ceci n'est pas le cas pour les substances plus difficilement dégradables (p.ex. solvants chlorés, composés aromatiques). Pour de tels composés, il s'avère utile et/ou nécessaire de sélectionner des micro-organismes particulièrement adaptés à la décomposition de telles substances.

La dégradation s'effectue toujours en deux étapes : absorption des COV dans la phase aqueuse, puis oxydation des COV. On distingue plusieurs types de procédés:

- les biolaveurs,

- les filtres percolants
- les biofiltres.

Les systèmes biologiques sont tous insensibles aux variations en charge et supportent même des périodes de non-alimentation. Comme les micro-organismes se développent en fonction des COV, un changement de la composition des COV peut également être envisagé, ceci toutefois à condition de ne pas ajouter des COV toxiques pour les micro-organismes.

I.1.5.1. Les biolaveurs

Dans les biolaveurs, deux étapes se déroulent séparément: l'absorption est effectuée dans une tour de lavage à pulvérisation (les biolaveurs s'appliquent donc en principe uniquement aux COV hydrosolubles) tandis que la biodégradation se fait dans un bassin d'activation contenant de la biomasse en suspension. Après le lavage, l'eau chargée en COV est donc traitée dans un réacteur à boues activées. L'eau circule en circuit fermé: elle traverse d'abord le biolaveur, puis le réacteur, puis de nouveau le biolaveur.

I.1.5.2. Les filtres percolateurs (biotrickling)

Les filtres percolateurs sont une combinaison de biolaveurs et de biofiltres. Dans les filtres percolateurs, le biofilm se développe à la surface d'un support fixe en matériau inerte («filtre») ayant une structure garantissant une surface de contact maximale entre l'air vicié et l'eau. Il peut y atteindre plusieurs millimètres d'épaisseur. Ses micro-organismes produisent des enzymes capables de détruire les COV: ils sont transformés en dioxyde de carbone, en vapeur d'eau et en masse biologique (minerais).

Ce filtre est arrosé continuellement. Les COV et l'oxygène sont absorbés d'abord par l'eau d'arrosage puis transportés sous forme aqueuse vers le matériel de support. Autour du biofilm se crée ainsi une phase liquide à travers laquelle les COV et l'oxygène sont absorbés et transférés vers le biofilm. L'eau d'arrosage peut contenir le cas échéant un complément nutritif et du NaOH

(neutralisation). Par ce système, un grand nombre de COV, hydrosolubles et difficilement hydrosolubles (toluène, xylène, benzène, chlorure de méthylène, ...) peut être traité, les COV à haute concentration en chlore sont toutefois moins faciles à éliminer. Pour le traitement de certaines substances particulières, une «vaccination» de l'eau avec les souches adaptées peut être réalisée. La charge biologique est constamment renouvelée par élimination de la masse en surplus. Les boues qui se forment sont éliminées par simple décantation.

Pour une efficacité identique, le volume occupé est généralement moindre que celui d'un biofiltre. A part les biofiltres percolateurs «classiques» à l'eau, il en existe également fonctionnant avec d'autres liquides comme par exemple avec une émulsion huile organique / eau. Ils sont destinés à élargir les possibilités de traitement à des composés non solubles dans l'eau ou toxiques à faible concentration, tels que le styrène, le benzène ou les solvants chlorés. Avec de l'huile de silicone, on peut par exemple obtenir une dégradation de 90% du toluène et du xylène, alors qu'elle est quasiment nulle avec de l'eau seule.

I.1.5.3. Biofiltres

Dans les biofiltres les micro-organismes sont fixés sur un matériau (tourbe, fibres, compost, écorces, copeaux de bois, billes en céramique, etc) dans un réacteur que le flux chargé traverse de haut en bas, de bas en haut ou horizontalement. Sur ce matériau, qui est arrosé périodiquement, se forme un biofilm. Au passage de l'effluent, les COV y sont absorbés et oxydés.

Certaines substances qui ne peuvent pas être absorbées par les micro-organismes y sont adsorbées. Leur durée de séjour dans le filtre est ainsi prolongée. Ceci permet le développement de micro-organismes spécialisés pour l'oxydation de ces substances (si de tels Microorganismes ne faisaient pas partie du biofilm). On peut accélérer et stimuler l'oxydation des COV en vaccinant le lit biologique des souches utiles.

Afin de bien éliminer les COV, le matériau est épais de 0,5 à 1 mètre et son humidité relative doit être maintenue entre 40 et 60 % par l'aspersion périodique.

L'écoulement des liquides (gaz et fluides) et leur répartition uniforme peut être favorisée par l'ajout d'éléments plus légers au matériel de base (ex : copeaux, billes de polystyrène). Lors de l'aspersion, un apport nutritif complémentaire ou un apport de chaux afin de régler la valeur pH du milieu, est possible. Comme la présence d'eau et d'air et la densité de la masse ne sont pas uniformes, la capacité épurant peut considérablement varier.

En principe, un biofiltre se régénère lui-même par élimination de la masse biologique en surplus. Cette masse et les eaux de percolation éventuellement en trop sont traitées par la suite. Cette technique s'apprête surtout pour les COV non-chlorés. Elle existe en version ouverte et fermée. La dernière est préférée en raison des fortes odeurs émises par certaines composantes.

I.2. Biodégradation – Biodégradabilité - biotransformation

Généralement, les termes liés à la notion de biodégradation sont définis à l'échelle moléculaire et non à l'échelle du matériau et concernent dans la plupart des cas des substrats organiques. Le terme biodégradation généralement retenu dans la littérature scientifique correspond à une action de dégradation d'un composé organique par des agents biologiques (généralement microbiens) avec comme seuls rejets des produits simples tels que H_2O , CO_2 , CH_4 , H_2 , $Cl...$, mais encore des produits organiques simples (métabolites) tels que des acides organiques etc. Si la biodégradation du substrat organique est totale, c'est à dire formation uniquement de produits inorganiques tels H_2O , CO_2 , CH_4 , H_2 , on parle de minéralisation [27,28]. Le terme biotransformation implique la notion de transformation incomplète d'un substrat organique métabolisé qui n'aboutit donc pas forcément à son assimilation totale [27]. Il peut s'agir par exemple d'une oxydation partielle du substrat qui se traduit par un rejet de produits intermédiaires (métabolites) dans le milieu.

Le terme biodégradabilité regroupe les qualités nécessaires à une substance pour subir un processus d'altération microbienne.

L'altération microbienne ou bioaltération concerne non seulement les substances organiques mais aussi les substances inorganiques et résulte soit d'attaques

enzymatiques (action directe des micro- organismes), soit de modifications chimiques de l'environnement tels que le pH, sous-produit du métabolisme..., qui ont pour conséquence l'altération physique et/ou chimique (action directe) [29].

La détérioration, qui est l'action de détériorer ou son résultat, désigne une réduction de valeur du système [30]. Ce terme est souvent utilisé pour les matériaux solides tels que les plastiques, les pierres, les pièces métalliques etc. [31]. La biodétérioration se définit alors comme la réduction de qualité, de valeur ou de fonctionnalité du système considéré sous l'action directe ou indirecte et/ou partielle d'agents biologiques. Cette notion implique donc une appréciation du système en termes de «valeur» ou de «qualité » à partir des fonctions attribuées au système. Ainsi, la communauté scientifique propose de distinguer la détérioration, qui désigne la réduction ou perte de fonction d'un système, et l'altération ou la dégradation qui concernent les modifications des structures mécaniques et/ou chimiques (minérales ou organiques) du système considéré et qui peuvent ou non entraîner une réduction des fonctionnalités (détérioration) du système.

I.3. Microorganismes, nutrition et écologie microbienne

I.3.1. Microorganisme

Pour simplifier, la notion de micro-organisme sera ici limitée aux bactéries, levures, champignons filamenteux (moisissures) et algues classés en deux groupes. Procaryotes et eucaryotes, l'ensemble correspondant grosso modo aux protistes.

- Eucaryotes ou protistes supérieurs : (algues, protozoaires et champignons). Cellule avec un vrai noyau entouré d'une enveloppe nucléaire qui contient deux jeux semblables de chromosomes (cellule diploïde).

- Procaryotes ou protistes inférieurs (algues bleu-vert ou cyanophycées et bactéries). Cellule dépourvue d'un véritable noyau à tous les stades de son développement, un seul chromosome porteur de la grande majorité de l'information génétique (cellule haploïde).

Les bactéries et les algues bleues (ou cyanophycées) sont les plus petits organismes connus (diamètre 11µm, environ). Doués de métabolisme et capables de croître et de se diviser aux dépens de substance nutritives. Les bactéries sont des micro-organismes unicellulaires (voir figure 1). La membrane cytoplasmique joue un rôle fondamental dans les mécanismes de respiration et d'échanges chimiques avec le milieu extérieur. C'est une barrière qui empêche la fuite de composés intracellulaires et contrôle la pénétration des composés extracellulaires. La pénétration des éléments nutritifs est soit passive (diffusion selon la Loi de Fick), soit active (transport actif) avec l'intervention de protéines de transport, appelées perméases, présentes au niveau de la membrane cytoplasmique.

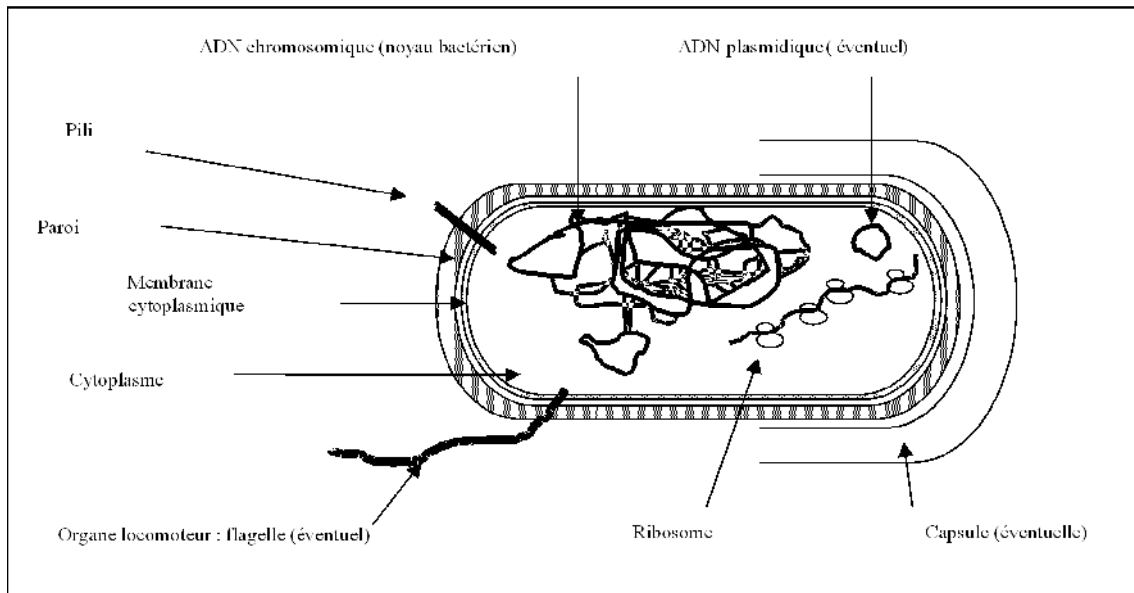


Figure 1. Schéma général d'une bactérie.

Les moisissures ou champignons filamenteux sont des micro-organismes eucaryotes à métabolisme aérobie. Dépourvus de pigments chlorophylliens, ils sont incapables d'effectuer la photosynthèse des algues ou des plantes supérieures. Ils tirent leur énergie de l'oxydation de composés organiques. On les rencontre en très grand nombre sur la matière organique en décomposition. Les moisissures sont des champignons caractérisés par une structure mycélienne. Leur appareil végétatif se

présente sous forme de filaments (hyphes) ramifiés, qui constituent le mycélium (ou thale) qui peut atteindre plusieurs mètres de longueur. L'organisation cellulaire est cénocytique : Ces filaments sont des tubes constitués de parois chitineuses qui constituent une enveloppe protectrice de la masse cytoplasmique mobile contenant de nombreux noyaux. Les hyphes laissent apparaître des cloisons transversales qui laissent supposer que ces filaments sont constitués de cellules séparées les unes des autres. En fait, les cellules communiquent entre elles par un pore central.

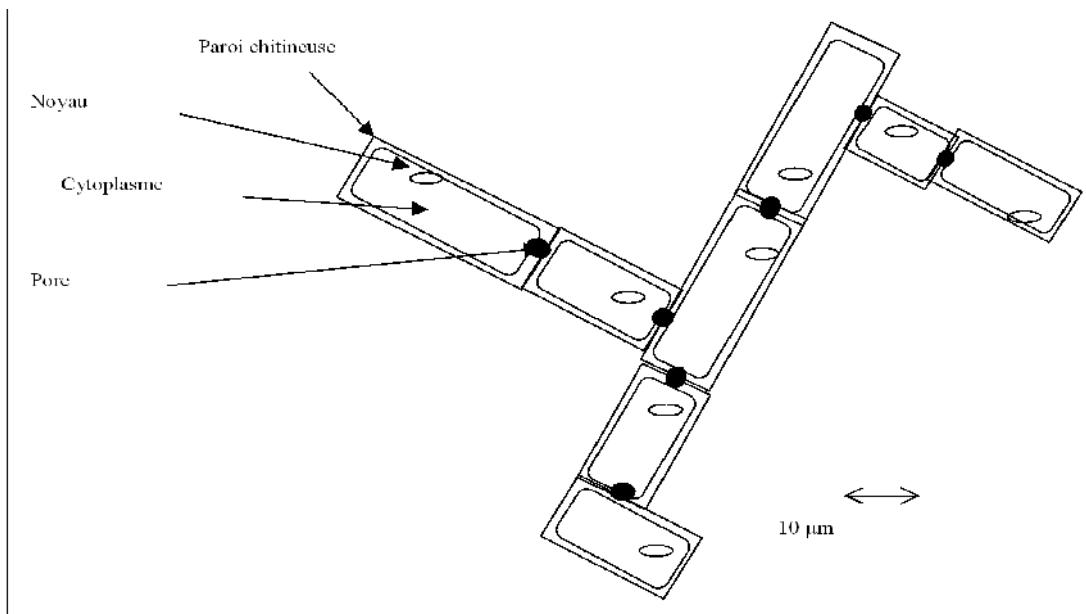


Figure 2. Schéma de la structure filamenteuse des moisissures.

Contrairement aux bactéries qui peuvent disposer de flagelles, les champignons sont incapables de se déplacer à cause de la rigidité des parois des hyphes. Leur développement sur un substrat solide conduit rapidement à un mycélium macroscopique généralement visible. La reproduction a lieu par production de spores. Elle peut être sexuée ou asexuée.

Les levures sont une branche des champignons mineurs en nombre d'espèces (seulement 350 espèces réparties dans 39 genres). Les levures sont des champignons

qui ont perdu la propriété de former un mycélium et qui sont devenus unicellulaires. Depuis des siècles, les levures sont utilisées par l'homme pour produire des boissons alcoolisées, pour la panification. Elles se développent principalement dans les milieux riches en sucres. Elles sont robustes, peu exigeantes et à croissance rapide. Sur la figure 3, on voit qu'en plus des constituants de la cellule procaryote, on a une membrane nucléaire, des mitochondries (siège des réactions d'oxydo-réduction, stockage d'ATP). Des structures de réticulum endoplasmique (rôle dans l'anabolisme, stockage), et l'appareil de Golgi (anabolisme pour synthèse de complexes polymériques). Notons que les levures ont un métabolisme anaérobie facultatif. Les levures se reproduisent généralement par bourgeonnement (processus asexué).

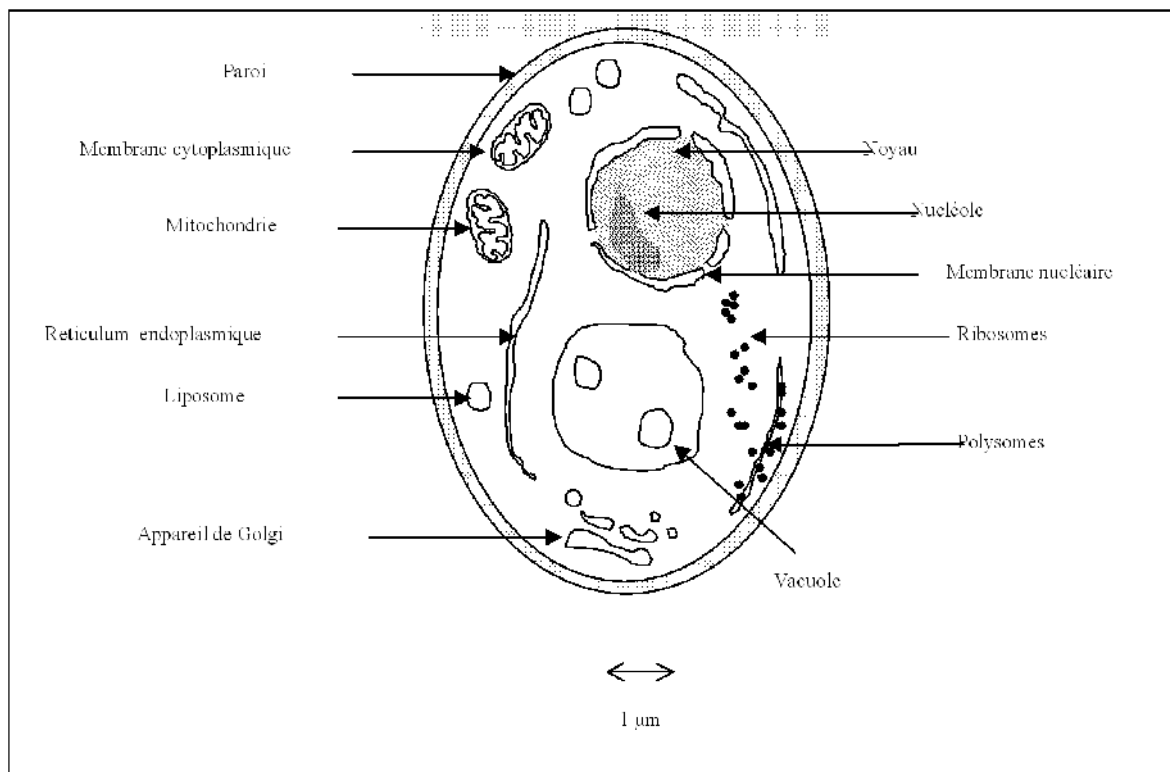


Figure 3. Schéma d'une cellule de levure, *Saccharomyces cerevisiae*.

I.3.2. Nutrition et croissance microbienne

I.3.2.1. Introduction

Les micro-organismes se développent et se divisent pour donner naissance à des bactéries filles qui héritent de la cellule-mère du même potentiel d'activité. La croissance microbienne n'est possible que dans le cas où les micro-organismes peuvent satisfaire leurs besoins nutritifs dans leur environnement.

I.3.2.2. Nutrition des micro-organismes

Leurs exigences nutritives aussi variées que la nature des habitats où ils vivent : sol, eau. Les substances élémentaires sont les matériaux constitutifs de la cellule. Les substances énergétiques permettent à la cellule de réaliser la synthèse de ses propres constituants. Il existe donc un certain nombre de contraintes nutritionnelles pour permettre un optimum de croissance des microorganismes.

- Les aliments constitutifs pour leurs constituants cellulaires: eau, C, H, N, O, S, P, etc.
- Les sources d'énergies: lumière ou substances chimiques (organiques et/ou inorganiques)
- Les nutriments spécifiques, appelés facteurs de croissance car ce sont des substances indispensables, les micro-organismes étant incapables de les synthétiser eux-mêmes. Ainsi, grâce aux aliments qu'on lui fournit et qu'elle dégrade, la bactérie synthétise ses propres constituants organiques. L'ensemble des échanges chimiques qui se produisent alors au niveau cellulaire constitue le métabolisme. Les multiples réactions assurant la dégradation d'un substrat libèrent simultanément de l'énergie qui servira à la biosynthèse, à la croissance et à la reproduction. Les aliments constitutifs des micro-organismes sont présentés dans le tableau (4) suivant.

Tableau 4. Les aliments constitutifs des micro-organismes.

<i>Constituant</i>	<i>Rôle</i>
Eau	75% du poids cellulaire, si teneur < 50%, développement limité.
Carbone	45-50% du poids sec cellulaire, Micro-organismes autotrophes : capables de synthétiser leurs constituants organiques à partir de CO ₂ ou de bicarbonates, Micro-organismes hétérotrophes : besoin de substances organiques pour se développer (la majorité des bactéries).
Azote	5-10% du poids sec cellulaire, Quelques bactéries fixatrices d'azote (N ₂) : <i>Rhizobium sp.</i> , <i>Azotobacter sp.</i> ..., Azote utilisé sous la forme de nitrates, nitrites (<i>Nitrobacter sp.</i>) ou ammonium, mais principalement, utilisation de l'azote sous forme organique (R-NH ₂).
Phosphore	3% du poids sec cellulaire, Constituant des acides nucléiques (ADN, ...), phospholipides, et des substances énergétiques telles que ATP.
Soufre	1-2% du poids sec cellulaire Constituant des acides aminés des protéines (Cystéine et méthionine, S sous la forme de groupements thiols -SH). Assimilation sous la forme de sulfures (S ²⁻). <i>(rem. : Oxydation du soufre par Thiobacillus sp : transfert d'é des sulfures ou du soufre vers l'O₂ .</i>
Na, K, Mg, Cl,	Rôle dans l' équilibre physico-chimique des cellules.
Fe, Mg, ...	Constituants de certains enzymes et coenzymes (cytochromes, chlorophylles, ...).
Ca, Mg, Mn, Cu, ...	Oligo-éléments indispensables sous forme de traces comme cofacteur ou activateur d'enzymes.

I.3.2.3. Croissance des micro-organismes

La croissance est définie comme l'accroissement ordonné de tous les composants d'un organisme. Dans le cas de micro-organismes unicellulaires tels que les bactéries et les levures, le phénomène de croissance se caractérise par une augmentation du nombre d'individus, entraînant progressivement une modification des caractéristiques du milieu de culture (appauvrissement en nutriments. enrichissement en métabolites. variation du pH, du potentiel d'oxydo-réduction ou de la conductivité). Sans renouvellement du milieu, on assiste à un appauvrissement du substrat consommable et à un enrichissement en métabolites (produits intermédiaires ou finals

du métabolisme). Dans un milieu liquide homogène, agité et non renouvelé, la courbe de croissance microbienne présente six phases successives.

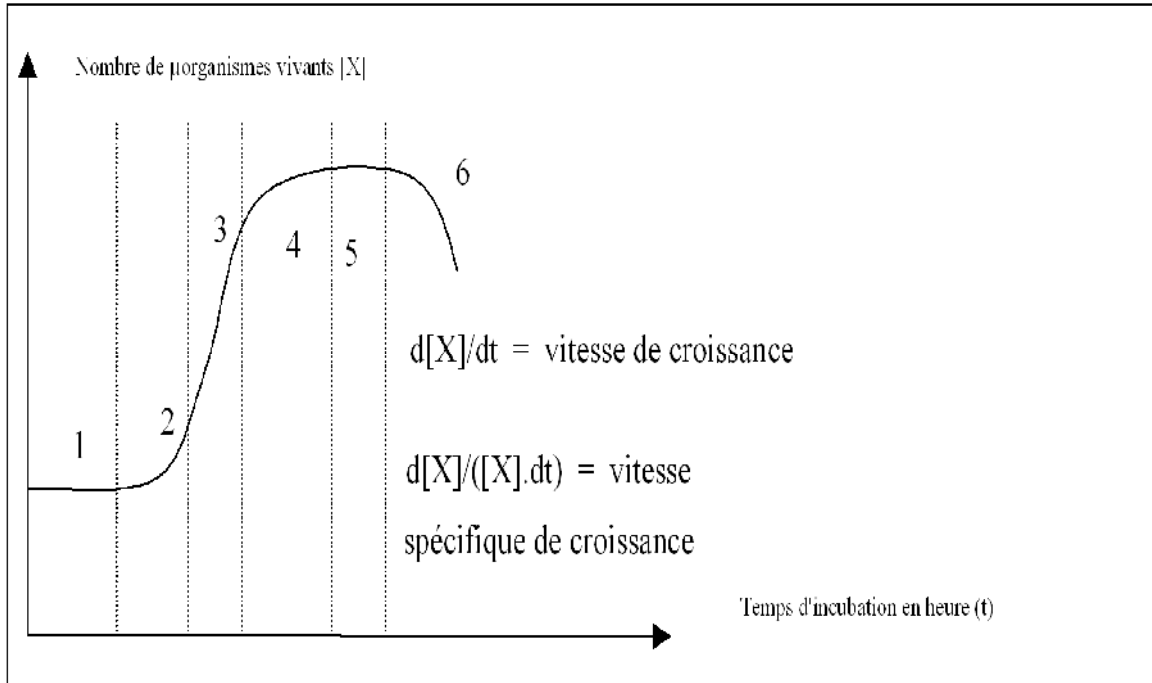


Figure 4. Courbe de croissance d'une culture bactérienne.

- **La phase 1** correspond à une phase de latence durant laquelle les micro-organismes s'adaptent au milieu de culture en synthétisant les enzymes dont ils auront besoin pour coloniser ce substrat. La durée de cette phase dépend de la nature du substrat et de la qualité de l'ensemencement.
- **Durant la phase 2 (de démarrage)**, le nombre d'organismes et la vitesse spécifique de croissance (ou taux de croissance) augmentent.
- **Phase 3(exponentielle)**. Au-delà d'une certaine concentration en substrat (Loi de Monod, 1942). Le taux de croissance μ demeure constant tandis que le nombre d'individus continue d'augmenter. (Phase 3).
- **Au cours de la phase 4(de ralentissement)**, on assiste à un épuisement du substrat et à une accumulation de métabolites pouvant être toxiques.
- **La phase 5(stationnaire)** est une phase stationnaire durant laquelle le nombre d'organismes nouveaux est en équilibre avec le nombre de cellules mortes.

-Phase 6 est une phase de déclin.

I.3.3. Notions générales d'écologie microbienne et facteurs d'influence de la croissance

I.3.3.1. Introduction à l'écologie microbienne

La croissance, la multiplication et la mort des micro-organismes sont influencées par un grand nombre de conditions environnementales favorables ou défavorables à leur développement [28]. Quel que soit l'environnement naturel considéré (on parle également de biotope), une espèce microbienne n'est jamais seule. Bien au contraire, elle doit cohabiter ou disparaître face à la «concurrence» d'autres espèces microbiennes de caractéristiques métabolites. Physiologiques et nutritionnelles qui peuvent être parfaitement identiques, similaires ou complètement différentes. L'ensemble des microorganismes présents dans un écosystème donné est appelé communauté. La communauté est donc un assemblage de populations microbiennes qui coexistent et interagissent les unes entre elles dans un même habitat (cohabitation). Un écosystème est un système autonome incluant les micro-organismes d'une communauté et l'environnement physico-chimique de cette communauté [28,31]. Chaque population de la communauté occupe un «espace fonctionnel », également appelé niche écologique au sein de la communauté. Cette notion de niche fonctionnelle est également liée à la notion de microhabitats qui correspondent à des sous-systèmes bio-physico-chimiques particulier au sein de l'écosystème ou biotope.

D'une grande diversité métabolique, les espèces microbiennes ne se développent pas toutes dans les mêmes conditions. Chaque espèce, voire chaque souche microbienne, a ses propres tolérances pour chaque paramètre environnemental spécifique en fonction de ses capacités physiologiques et génétiques [28]. Evidemment, dans une communauté biologique et dans un écosystème donné, il existe de nombreux types d'interactions entre les diverses populations microbiennes. Il peut s'agir soit d'interactions bénéfiques, soit d'interactions défavorables pour une

population donnée. Les principales interactions possibles sont décrites dans le tableau (5) suivant.

<i>Interaction</i>	<i>Description</i>
Commensalisme	Interaction unidirectionnelle entre deux populations au bénéfice de l'une d'entre elles. <i>Exemple : modification d'un paramètre physique de l'écosystème permettant de créer les conditions favorables de développement d'une autre population microbienne</i>
Cométabolisme	Transformation d'une substance chimique sans profit direct pour le micro-organisme. <i>Exemple : C'est le cas de nombreuses bactéries qui, synthétisant certaines enzymes tels que les oxygénases pour oxyder et assimiler un premier substrat, vont involontairement oxyder un deuxième substrat organique qui pourra être assimilé par une autre bactérie.</i>
Synergisme (ou protocoopération)	Coopération bénéfique entre deux populations microbiennes sans nécessité d'association directe. <i>Exemple : deux populations capables de survivre indépendamment qui se développent avec plus de facilité conjointement (bénéfice bidirectionnel).</i>

Syntrophisme	Cas particulier de synergie où les deux populations microbiennes assurent l'une part rapport à l'autre leur besoin nutritionnel, de manière indispensable.
Symbiose ou mutualisme)	Coopération bénéfique avec nécessité d'une relation directe entre une population microbienne et un autre organisme. Le mutualisme est une relation synergique particulière. <i>Exemple : fixation de l'azote par des bactéries associées au système racinaire de certaines plantes dites fixatrices d'azote</i>
Compétition	Interaction négative entre deux populations aux dépens de l'une d'entre elles ou des deux. <i>Exemple : c'est le cas de nombreuses bactéries qui utilisent dans un écosystème les même ressources nutritives (en particulier, le même substrat organique).</i>
Exclusion compétitive	Compétition particulière entre deux populations occupant la même niche écologique mais qui n'ont pas forcément le même rôle fonctionnel. Cette compétition se traduit par une occupation de la niche par une population microbienne au dépend de l'autre
Antagonisme	Interaction négative entre une population dont le développement inhibe la croissance d'une autre population. <i>Exemple : Il s'agit très souvent de métabolites (produits secondaires ou déchet du métabolisme) synthétisés par une espèce qui ont pour effet d'inhiber la croissance d'une autre espèce.</i>

Tableau 5. Principales interactions possibles entres différentes populations dans un système donné [28, 31, 32].

I.3.3.2. Facteurs environnementaux

Les conditions physico-chimiques de croissance des micro-organismes dépendent de l'environnement (température. Pression et pH).

Tableau 6. Facteurs physico-chimiques de croissance des micro-organismes.

<i>Facteurs</i>	<i>Rôle</i>
Température	- Organismes psychrophiles : temp. optimale < 1°C - Psychrotrophes : temp. optimale entre 5 et 15°C, - Mésophiles : temp. optimale entre 20 et 40°C, - Thermophiles : temp. optimale > 50°C.
pH	- pH optimal compris entre 3 et 6 pour les champignons Neutralité pour la plupart des bactéries. Cependant, certaines bactéries sont acidophiles (<i>Thiobacillus thiooxidans</i> avec optimum de croissance pour pH = 2) ou basophiles (certains <i>Vibrio</i>)
Oxygène	Aérobic ou Anaérobic (stricte ou facultative)
Salinité	Détermine la pression osmotique Micro-organismes halophiles qui se développent dans les saumures

Le caractère biodégradable d'un matériau solide organique ou d'une molécule organique dépend d'un certain nombre de facteurs externes et de paramètres caractéristiques intrinsèques au matériau. Ainsi, en 1992, un rapport de l'association Record (Association RECORD, 1992) proposait une série de quatre grandes causes pour expliquer le caractère récalcitrant de certaines molécules à la biodégradation. Globalement les deux premières causes rejoignent ce qu'on a désigné précédemment par "paramètre intrinsèque", les deux dernières par le terme "facteur externe". Plus que de rechercher la biodégradabilité d'un matériau, beaucoup d'études s'efforcent de mettre en avant les critères qui empêchent une molécule, un matériau, de se dégrader sous l'action de microorganismes dans un délai donné.

I.3.3.2.1. Causes chimiques:

I.3.3.2.1.1. Poids moléculaire, structure, charge : les composés à faible masse moléculaire et/ou à structure chimique linéaire sont plus facilement biodégradables. De même l'adhésion des microorganismes peut être favorisée par l'existence de forces de type Van der Waals et les interactions électrostatiques.

I.3.3.2.1.2. Nature, nombre et position des substituants : le tableau (7) donne quelques exemples de substituant influençant favorablement ou non la biodégradabilité de la molécule.

Tableau 7. Substituant influençant la biodégradabilité des substrats organiques.

Substituants favorisant la dégradation	Substituants gênant la dégradation
OH COOH NH ₂ OCH ₃	F Cl NO ₂ CF ₃ SO ₃ H

I.3.3.2.2. Causes physico-chimiques:

- Solubilité,
- Aptitude à former ou non des émulsions.
- Etat physique inadapté (solide, liquide, gazeux).
- Aptitude à s'adsorber sur des surfaces.
- Aptitude à former des liaisons ioniques ou covalentes avec les supports.

D'une manière générale. Toutes les caractéristiques physico-chimiques qui tendent à augmenter la disponibilité et la surface de contact entre le substrat et les micro-organismes facilitent la Biodégradation dudit substrat. Par exemple un corps soluble sera plus facilement mis à disposition de micro-organismes présents dans l'environnement aqueux.

I.3.3.2.3. Causes environnementales:

I.3.3.2.3.1. Concentration trop faible, trop grande ou trop variable

En effet si le substrat à dégrader n'est présent qu'en très petite quantité. Sa disponibilité auprès des micro-organismes sera limitée. A l'opposé, s'il est surabondant, la faune bactérienne ne pourra plus répondre efficacement, la syntrophie

nécessaire au bon fonctionnement des processus de dégradation, abordée dans le paragraphe précédent sera brisée.

I.3.3.2.3.2. pH : le pH optimal pour les champignons est compris entre 3 et 6. En revanche la plupart des bactéries se développent à un pH proche de la neutralité. Ainsi, par exemple. L'activité acétogène est optimale pour des valeurs de pH 7 à 7,4. [33]. Seules les bactéries acidogènes supportent des pH inférieurs à 6 et s'adaptent facilement à des pH de l'ordre de 4 [23]. Dans le cas de la méthanisation. Les populations les plus sensibles aux variations de pH sont les a cétogènes (optimum 7.2) et les méthanogènes (optimum entre 7 et 8). Les méthanogènes sont fortement inhibées en dessous de 6.5. En milieu trop acide (pH<6) il y a inhibition de la méthanogène et l'a cétogène pouvant entraîner l'accumulation d'acides organiques [23].

I.3.3.2.3.3. Température : on peut distinguer quatre classes d'organisme selon leur tolérance à une certaine plage de température. Les psychrophiles dont la température optimale est inférieure à 1°C. psychrotrophes entre 5 et 15°C. Les inésophiles entre 20 et 40°C et les thermophiles puis thermophiles extrêmes au-delà de 60°C.

Tableau 8 : Classification physiologique des bactéries en fonction de la température.

Type physiologique	Température de croissance (°C)	
	minimale	Maximale
Psychrophile	0	20
Mésophile	>20	< 40
Thermophile modéré facultatif	> 41	> 55
Thermophile modéré obligatoire	> 55	75
Thermophile extrême (hyperthermophiles)	> 60	> 80* (* optimum > 80)

Selon Hartz et al. (1982). la température mésophile optimale pour la dégradation des ordures ménagères est comprise entre 35 et 41°C. La méthanogène et plus

généralement la croissance anaérobie est relativement lente à une température inférieure à 20°C. La température est donc un facteur important à surveiller lors de la dégradation de la matière organique, mais il convient de noter que l'évolution de la température peut être aussi une conséquence de cette activité microbienne.

I.3.3.2.3.4. activité de l'eau (A_w : water activity) : toutes les bactéries ont besoin d'eau pour leur croissance et leur reproduction. La disponibilité de l'eau est un facteur important de la croissance bactérienne. Par définition, l'eau distillée pure a une activité en eau (A_w) de 1,0. Le paramètre A est un indicateur de la quantité d'eau qui est disponible pour les réactions. Elle est équivalente à la notion d'humidité relative dans l'atmosphère. Des phénomènes d'adsorption ou de solubilisation peuvent réduire la disponibilité de l'eau et donc A_w . Par exemple, une solution saturée de NaCl a une activité en eau de 0,8. L'eau de mer de 0,98. La plupart des bactéries ont besoin d'une activité en eau supérieure à 0,9 pour leur métabolisme [28]. Un développement microbien n'est possible que dans des milieux ayant des activités en eau comprises entre 0,6 et 0,99 environ [30].

I.3.3.2.3.5. Potentiel rédox : selon le potentiel oxydant ou réducteur du milieu étudié, certaines réactions pourront se réaliser ou, au contraire, seront impossibles. Cela joue donc également un rôle important dans la biodégradation de la matière organique. Mais, comme pour la température, il faut noter que l'activité microbienne peut faire varier ce potentiel. Ainsi, une croissance extensive de bactéries hétérotrophes utilisant l'oxygène disponible fait baisser le potentiel redox du milieu de manière significative [28].

I.3.3.2.3.6. Nutriments : certains composés comme le calcium, le magnésium, le sodium ou le potassium stimulent la méthanogènes [34]. De même certains métaux à l'état de trace comme le fer, le cobalt, le molybdène, le sélénium ou le tungstène

stimulent la méthanogènes. En 1990, Graindorge montrait que le nickel était indispensable à la croissance des bactéries méthanogènes [35].

I.3.3.2.3.7. Présence d'inhibiteurs : certaines molécules étrangères aux réactions étudiées mais présentes dans le milieu peuvent limiter la capacité métabolique de la micro-faune. Il convient alors de distinguer les substances interdisant totalement ces réactions de celles qui ne font que les ralentir. En 1982. Taylor indiquait comme principaux inhibiteurs potentiels de la méthanogènes. Les métaux lourds. Les hydrocarbures chlorés. Les AGV, les détergents. Les substances analogues au méthane (chloroforme etc). L'ammoniaque, les oxydants tels que l'oxygène. Un même composé pouvant être toxique ou non (voire même bénéfique et indispensable à l'état de trace) en fonction de sa concentration et de sa disponibilité dans le milieu.

I.3.3.2.4. Causes biologiques:

- Absence de la microflore appropriée,
- Absence d'enzymes exocellulaires ou d'agents émulsifiants,
- Incapacité des micro-organismes à métaboliser le produit par impossibilité d'induire les enzymes, les systèmes transporteurs nécessaires ou par production d'intermédiaires métaboliques terminaux toxiques.

Enfin le facteur temps est largement à prendre en compte dans ces phénomènes de biodégradation. Beaucoup de molécules peuvent subir une dégradation par des micro-organismes. Mais parfois à très long terme. La notion de biodégradabilité sera donc à nuancer en la confrontant à la durée d'incubation nécessaire à la dégradation de la molécule ou du déchet envisagé. Notons toutefois ici que le caractère "acceptable" d'un délai de dégradation est largement déterminé par les contraintes économiques ou environnementales du scénario considéré.

I.4. Le méthanol

Dérivé du gaz naturel, le méthanol est un hydrocarbure composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Sa formule chimique est CH₃OH. Le méthanol est un alcool. C'est un liquide incolore, neutre, polaire et inflammable. Il est miscible à l'eau, aux alcools, aux esters et à la plupart des autres solvants organiques. Il n'est que peu soluble dans les graisses et les huiles.

Nous présentons dans le tableau suivant les propriétés physiques et chimiques détaillées du méthanol.

Tableau 9. Propriétés physiques [36, 37, 38, 39, 40].

État physique :	Liquide
Masse moléculaire :	32,04
Densité :	0,7915 g/ml à 20 °C
Solubilité dans l'eau :	Miscible
Densité de vapeur (air=1) :	1,1
Point de fusion :	-97,8 °C
Point d'ébullition :	64,7 °C
Tension de vapeur :	92,3 mm de Hg à 20 °C
Concentration à saturation :	128 000 ppm
Coefficient de partage (eau/huile) :	5,9
pH :	Produit neutre.
Facteur de conversion (ppm->mg/m³) :	1,31
Taux d'évaporation (éther=1)	5,2

I.4.1. Utilisation et sources d'émission [36, 37, 41, 42, 43, 44]

L'alcool méthylique a de nombreux usages. Il est surtout utilisé comme solvant :

- pour des résines, dont les dérivés de cellulose
- pour différents polymères
- pour certaines teintures
- pour la production de cholestérol, de vitamines, d'hormones et de nombreux autres produits pharmaceutiques.

De même, l'alcool méthylique sert d'ingrédient antigel dans :

- le liquide lave-glace pour l'hiver
- les liquides pour radiateurs
- les liquides de purge des systèmes de freinage à air des véhicules.

Dans l'industrie chimique, il sert de matière première ou d'intermédiaire de synthèse pour de nombreux produits organiques dont :

- le formaldéhyde
- l'acide acétique
- l'éther de méthyle et de butyle tertiaire (MTBE)
- les esters de méthyle
- les amines méthylées
- le chlorométhane.

L'alcool méthylique est aussi un combustible. On le trouve notamment :

- dans les carburants pour la course automobile
- comme liquide pour les réchauds utilisés en camping ou pour les fondues.

Comme additif, on le trouve dans :

- les solutions de formaline, où il sert de stabilisant
- l'alcool éthylique, où il sert de dénaturant
- le gaz naturel, où il est un agent de déshydratation.

Le chauffage du bois ou de composés de bois à des températures et dans des conditions où il n'y a pas de combustion mais seulement de la décomposition, est une source d'émission d'alcool méthylique. Avant les années 30, c'est d'ailleurs par distillation sèche du bois qu'était produit l'alcool méthylique connu alors sous le nom « alcool de bois ».

I.4.2. Toxicité du méthanol sur l'homme [45]

I.4.2.1. Effets d'une exposition grave de courte durée :

Inhalation : L'inhalation de concentrations atmosphériques élevées peut également irriter les muqueuses, occasionner des maux de tête, de la somnolence, des nausées, de la confusion mentale, des pertes de conscience, des troubles de la digestion et de la vue, voire la mort, remarque : le seuil olfactif du méthanol est plusieurs fois supérieur au seuil de tolérance/moyenne pondérée dans le temps. Selon la gravité de l'empoisonnement et la rapidité de traitement, les survivants peuvent se rétablir complètement ou souffrir d'une cécité permanente, de troubles de la vue et/ou de séquelles au niveau du système nerveux. Des concentrations atmosphériques supérieures à 1000 ppm peuvent causer des irritations des muqueuses.

Contact avec la peau : Le méthanol est un irritant modéré pour la peau. Il peut être absorbé par la peau et des effets nocifs ont été rapportés suite à une absorption par cette voie. Les effets sont similaires à ceux décrits dans la section « Inhalation ».

Contact avec les yeux : Le méthanol est un irritant faible à modéré des yeux. Des vapeurs à forte concentration ou un contact du produit liquide avec les yeux peut causer des irritations, des écoulements de larmes et des brûlures.

Ingestion : L'ingestion de méthanol, même en quantité très réduite, peut causer la cécité ou la mort. L'ingestion de doses non létales peut occasionner des nausées,

des maux de tête, des douleurs abdominales, des vomissements et des troubles de la vue allant d'une vision trouble à une sensibilité légère.

I.4.2.2. Effets d'une exposition de longue durée (chronique) : L'exposition répétée par inhalation ou absorption peut causer un empoisonnement systémique, des maladies neurodégénératives, des troubles de la vue et la cécité. L'inhalation peut aggraver des états tels que l'emphysème ou la bronchite. Le contact répété avec la peau peut occasionner des irritations dermiques, un assèchement ou un fendillement de la peau.

Etats aggravés par l'exposition: Emphysème et bronchite.

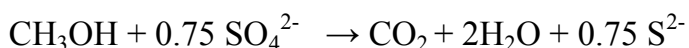
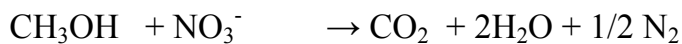
I.4.3. Biodégradabilité du méthanol

La biodégradation du méthanol a été étudiée sous une large variété de condition et de milieu, y compris les eaux de surface, les eaux souterraines, les dépôts et les microsomes du sol. Le méthanol est complètement dégradé et sa dégradation ne produit pas d'intermédiaires persistants [3]. Des études plus approfondies ont montré qu'à des concentrations de méthanol inférieures à 3000 mg/l, le méthanol se dégrade facilement et rapidement dans différents environnements aquatiques. Il est dégradé par une large variété de bactéries aérobies et anaérobies.

Sous des conditions aérobies, le méthanol est dégradé comme suit :



Sous des conditions anaérobies, la dégradation du méthanol s'opère comme suit :



Si la concentration en méthanol excède 8000 à 10.000 mg/l, on observe un effet inhibiteur significatif sur la population microbienne, qui est exprimée par une

extension de la période d'acclimatation qui précède la biotransformation du méthanol, une réduction de la vitesse de dégradation du méthanol peut être observée.

Si les concentrations de méthanol dépassent 50.000 à 100.000 mg/l, la dégradation microbienne du méthanol ne sera pas possible et on ne peut obtenir la stérilisation du sol contaminé [46].

CHAPITRE II :

MATERIEL ET METHODES