

ETUDE DE LA BIODEGRADATION DE LA METHYLETHYLCETONE PAR UNE CULTURE MIXTE PRELEVEE DANS LA STATION D'EPURATION D'ELMENIA CONSTANTINE

Hassina Bougherara, Wassila Cheurfi, Brahim Kebabi*

*Laboratoire 'Pollution et Traitement des Eaux'
Département de Chimie, Faculté des Sciences
Université Mentouri-Constantine
Route de Ain El Bey 25000 Constantine, Algérie*

*Corresponding author: B_Kebabi@yahoo.fr, Tel/Fax: 213 31 81 88 65

Received: 10/04/2006

Accepted after revision: 10/05/2006

Abstract: Pollution by VOC becomes increasingly alarming. The studies of their treatments are numerous; however, the biotreatments of the VOC were recently taken into account only. The study that we carried out showed the aerobic capacity of degradation of the MEK using a mixed culture of micro-organisms taken in the ventilation basins of the sewage treatment plant of El Menia Constantine. The biodegradation products are carbon dioxide and water. The study has been carried out at 30°C in a going interval of concentration in MEK from 500 to 2000 ppm. One noticed an increase of latency time as well as a reduction in the final concentration of the micro-organisms with the increase in the concentration in MEK. A strong reduction of performances of degradation was observed starting from 2000 ppm.

Keywords: *biodegradation, volatile organic compounds (VOC), mixed culture, methylethylcetone (MEK)*

Résumé: La pollution par les COV devient de plus en plus préoccupante. Les études de leurs traitements sont nombreuses, cependant, les biotraitements des COV n'ont été pris en considération que récemment. L'étude que nous avons menée a montré le pouvoir de dégradation aérobie de la méthyléthylcétone par l'utilisation d'une culture mixte de microorganismes prélevée dans les bassins d'aération de la station d'épuration biologique d'El Menia Constantine. Les produits de la dégradation sont le gaz carbonique et l'eau. L'étude a été menée à 30°C dans un intervalle de concentration en méthyléthylcétone allant de 500 à 2000 ppm. On a remarqué une augmentation du temps de latence ainsi qu'une diminution de la concentration finale des microorganismes avec l'augmentation de la concentration en méthyléthylcétone. Une forte diminution des performances de dégradation a été observée à partir de 2000 ppm.

Mots clés: *Biodégradation, Composés Organiques Volatils (COV), culture mixte, méthyléthylcétone (MEK)*

INTRODUCTION

Les composés organiques volatils (COV) proviennent principalement de l'utilisation des véhicules automobiles et de la fabrication et de l'utilisation industrielle ou domestique des solvants. Mais il existe également des émissions naturelles (plantes, incendies de forêts, décompositions, etc.). La contribution des transports est cependant prédominante (avec 50% environ).

La méthyléthylcétone (MEK), dont l'élimination des vapeurs de l'atmosphère est l'objet de notre étude, sert principalement de solvant, en particulier dans les divers revêtements, comme le vinyle, les adhésifs, la nitrocellulose et les revêtements à l'acrylique; dans les décapants à peinture, les laques, les vernis, les peintures en aérosol, les bouche-pores, les colles, les rubans magnétiques, les encres d'imprimerie, les résines, la colophane, les solutions de nettoyage et la polymérisation. Elle est utilisée dans les huiles lubrifiantes de déparaffinage, le dégraissage des métaux, la production de cuirs synthétiques, le papier transparent et le papier d'aluminium. Elle sert aussi d'intermédiaire chimique et de catalyseur. Elle sert de solvant d'extraction dans la transformation des produits et des ingrédients alimentaires.

La MEK est extrêmement inflammable sous forme de liquide et de vapeurs. Les vapeurs qui sont plus denses que l'air, peuvent se répandre sur de grandes distances et entraîner la possibilité d'allumage à distance et de retour de flamme. La MEK est très volatile. Il s'agit d'un irritant oculaire, d'un irritant de l'appareil respiratoire et d'un dépresseur du système nerveux central. De fortes concentrations peuvent causer des maux de tête, des nausées, des étourdissements, de la somnolence, de l'incoordination et de la confusion. La MEK est un danger possible pour la reproduction, il peut, d'après les données

recueillies chez les animaux, être fœtotoxique. Pour préserver la santé, l'élimination des vapeurs de MEK de l'atmosphère des complexes industriels où elle est manipulée s'avère être une nécessité.

Comment lutter contre la pollution par la COV

La lutte contre la pollution par les COV, doit se faire par la réduction de leurs utilisations dans les procédés industriels et par leur traitement à la source.

Les études sur les COV en général sont nombreuses et différentes façons de les traiter ont été proposées. On peut citer comme exemple la photodégradation [1, 2], la combustion [3 – 5], la destructions par oxydation catalytique [6], le traitement par absorption sur charbon actif [7] et la séparation par l'utilisation de membranes sélectives [8 – 10]. Cependant les traitements biologiques qui sont de plus en plus utilisés pour l'épuration des eaux usées, n'ont été pris en considération sérieusement pour le traitement des COV que récemment.

Le travail que nous présentons ici consiste en l'étude de l'élimination de la MEK par biodégradation en utilisant une culture mixte de microorganismes prélevée dans les bassins d'aérations de la station d'épuration biologique des eaux usées d'El Menia Constantine.

PARTIE EXPERIMENTALE

Principe

L'épuration des gaz par voie biologique consiste à transférer le gaz dans une solution aqueuse dans laquelle l'activité des bactéries entraîne la dégradation complète ou partielle des composés organiques. Les gaz sont traités grâce à des processus de biodégradation. Le procédé nécessite une saturation de la phase aqueuse en oxygène.

Ce processus a l'avantage de ne générer aucun déchet secondaire, aucune émission d'eau usée ni de poussière. Les extraits du procédé sont du gaz carbonique (CO₂), des vapeurs d'eau (H₂O) ainsi qu'une fraction résiduelle des contaminants visés. Cette technique est limitée par la toxicité de l'effluent. En effet, des concentrations élevées en MEK peuvent réduire l'efficacité de la dégradation et même détruire une partie de la flore microbienne. Des températures élevées, supérieures à 40 °C, pourront également limiter l'efficacité de traitement.

Préparation de la culture des microorganismes

Les boues prélevée dans la station d'épuration sont dissoutes par agitation dans de l'eau distillée. La solution récupérée après filtration est mélangée à une solution contenant le milieu nutritif [11] et la MEK à la concentration de 2000 ppm. Le mélange est introduit à 30°C dans un réacteur agité contenant suffisamment d'air pour la biodégradation de la MEK. La croissance bactérienne est suivit par des mesures de la densité optique (à 600 nm) à des intervalles de temps réguliers. Au stade de la croissance exponentielle (4 jours), les microorganismes sont récupérés par centrifugation et sont de nouveau introduits dans une solution contenant le milieu nutritif et la MEK à la concentration de

2000 ppm. Le cycle précédent est repris deux fois avant l'utilisation des microorganismes pour notre étude.

Expérience

Les expériences sont réalisées dans des réacteurs fermés hermétiquement à température fixe (30°C) contenant le milieu nutritif [11] (tableau 1). La vitesse de dégradation des COV par les microorganismes augmente généralement avec la valeur de la constante d'Henry, la concentration de la biomasse active et l'efficacité de transfert de l'oxygène [12]. Pour cela, l'air contenu dans le réacteur doit contenir une quantité d'oxygène largement suffisante à la dégradation du polluant. Le réacteur est agité en permanence afin d'améliorer le transfert d'oxygène de la phase gazeuse à la phase liquide. Il a été procédé dans toutes nos expériences à une inoculation dans les mêmes conditions par une même quantité de microorganismes initiale (0,25 g PS/L). Un robinet en bas du réacteur permet le prélèvement d'échantillons de la phase liquide sans perturbation de l'expérience.

Tableau 1. Composition du milieu nutritif

Component	Concentration	Component	Concentration
KH ₂ PO ₄	1,00 g/L	NaCl	1,00 g/L
K ₂ HPO ₄	1,00 g/L	MgSO ₄	0,20 g/L
KNO ₃	1,00 g/L	CaCl ₂	0,02 g/L
Solution TE	1,00 mL/L		
Composition de la solution TE			
HCl 37%	6,76 mL/L	ZnCl ₂	0,070 g/L
FeCl ₂ 4H ₂ O	1,50 g/L	NiCl ₂ 6H ₂ O	0,025 g/L
H ₃ BO ₃	0,06 g/L	CuCl ₂ 2H ₂ O	0,015 g/L
MnCl ₂ 4H ₂ O	0,10 g/L	Na ₂ MoO ₄ 2H ₂ O	0,025 g/L
CoCl ₂ 6H ₂ O	0,12 g/L	EDTA	5,200 g/L

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Demande en oxygène de la réaction de dégradation

La demande théorique d'oxygène (DthO) est déterminée à partir des coefficients stœchiométriques de la réaction de dégradation de la MEK, elle est de 2,44 grammes par gramme de MEK. La demande chimique en oxygène (DCO) est de 2,24 grammes par gramme de MEK [13]. Pour la demande biochimique en oxygène après cinq jours d'incubation à 20 °C (DBO₅), on peut citer les valeurs 2,03 [13] et 1,86 [12] grammes par gramme de MEK.

Produits de la réaction de dégradation

Un spectre RMN du proton de la phase aqueuse est pris au début de l'expérience (figure 1). Il présente un triplet à 0,9 ppm, un singulet à 2,2 ppm et un quadruplet à 2,5 ppm.

Ceci montre la présence de la MEK dans notre échantillon. Le spectre présente également une large bande entre 4,5 et 5 ppm due à l'excès d'eau dans l'échantillon.

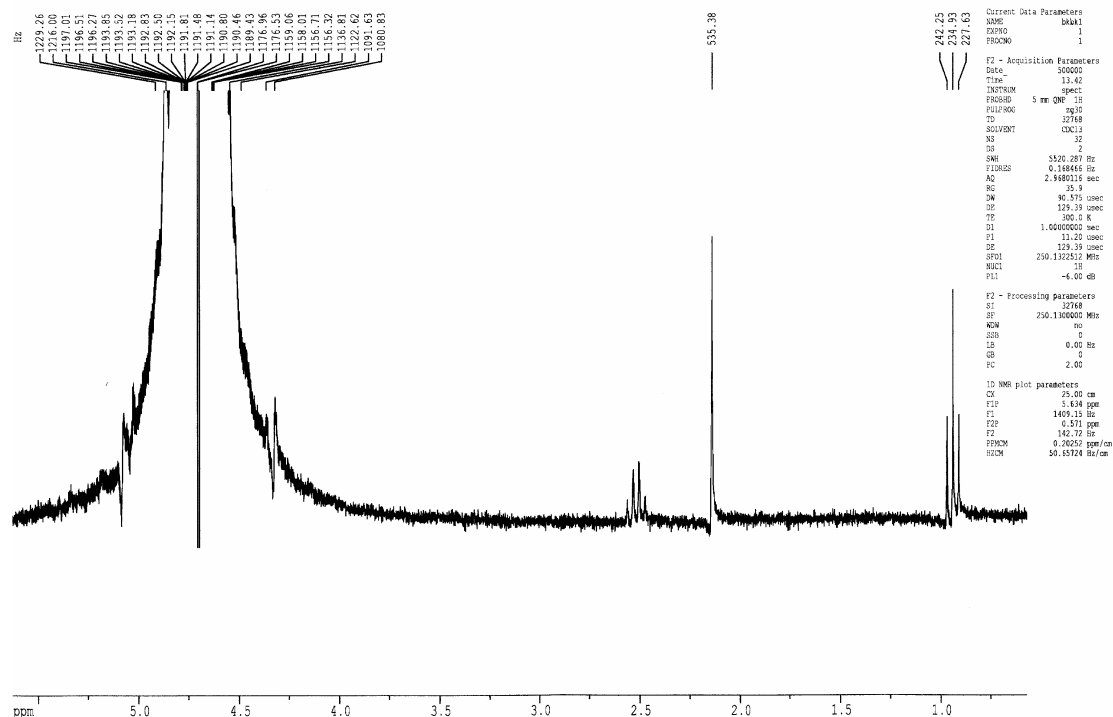
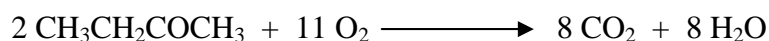


Figure 1. Spectre RMN du proton de la phase aqueuse avant le début de la dégradation pour une concentration initiale de MEK de 1000 ppm

L'analyse RMN de la phase aqueuse à la fin de l'expérience montre l'absence de produits organiques. Ceci prouve l'absence de produits intermédiaires lors de la réaction de dégradation de la MEK. La réaction de dégradation de la MEK ne peut donc être que la suivante :



Dosage de la MEK

Le spectre d'absorption de la MEK présente une bande d'absorption avec un maximum à 268 nm. Le milieu nutritif absorbe également dans cette région (figure 2). De même que les microorganismes dont l'absorption est remarqué sur tout le spectre UV visible.

Lors du dosage des échantillons prélevés dans le réacteur, les microorganismes sont éliminés par centrifugation. Le spectre d'absorption du milieu nutritif est retranché de celui de l'échantillon. Le résultat obtenu sera le spectre d'absorption de la MEK.

Dosage de la biomasse

L'augmentation du nombre des microorganismes dans la solution entraîne une augmentation de la turbidité de la solution. Ce nombre est proportionnel à la densité optique de la solution. Les mesures des densités optiques pour la détermination de la concentration des microorganismes sont réalisées à 600 nm. Plusieurs solutions de

différentes concentrations en microorganismes sont préparées. Après mesure de leurs densités optiques à 600 nanomètres, elles sont introduites dans un bain-marie 90 °C jusqu'à l'évaporation totale de l'eau contenu dans les échantillons. Une droite d'étalonnage est réalisée reliant la densité optique de la solution (à 600 nm) à la masse des microorganismes présents dans la solution. La même expérience est réalisée en utilisant une étuve à 105 °C à la place du bain-marie. Une autre droite d'étalonnage est ainsi réalisée et sera utilisée pour nos mesures.

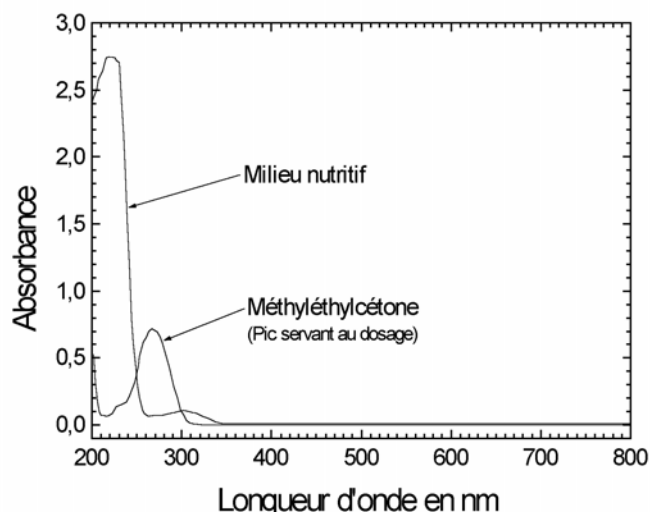


Figure 2. Spectre d'absorption UV Visible d'une solution aqueuse contenant le milieu nutritif et 2000 ppm en MEK

Dégradation de la MEK et croissance bactérienne

Durant nos expériences, nous avons mesuré en concomitance le déclin de la concentration de la MEK et la croissance bactérienne en fonction du temps. Les expériences ont été réalisées avec les concentrations initiales en MEK de 500, 1000, 1500 et 2000 ppm. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 3 – 6.

Au début de l'expérience, on a une phase de latence, suivie avant une stagnation, d'une phase de croissance exponentielle. Après la consommation de pratiquement toute la MEK, on atteint une phase d'autooxydation des microorganismes. D'après les courbes de les figures 3 – 6, on remarque que l'augmentation de la concentration initiale de la MEK entraîne une augmentation du temps de latence et une diminution de la concentration finale des microorganismes. A partir de 2000 ppm, la distribution des microorganismes n'est plus uniforme et leurs performances de dégradation sont diminuées.

CONCLUSIONS

Les techniques de traitement des COV utilisés jusqu'à maintenant tel que la photodégradation, la combustion, l'évaporation, la destructions par oxydation catalytique, le traitement par absorption sur charbon actif et la séparation par l'utilisation de membranes sélectives demandent une grande technicité et un coup

d'exploitation assez important. Les traitements biologiques qui sont de plus en plus utilisés pour l'épuration des eaux usées et qui n'ont été pris en considération sérieusement pour le traitement des COV que récemment présentent l'avantage de la simplicité de leurs installations ainsi que leurs coût d'exploitation réduit.

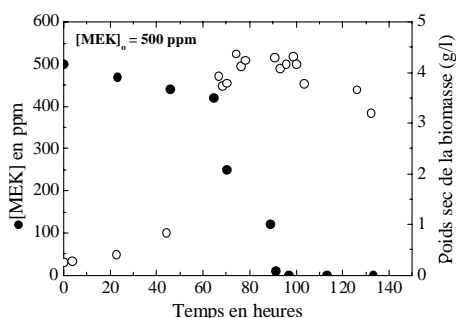


Figure 3. Déclin de la concentration de la méthyléthylcétone (●) et croissance bactérienne (○) en fonction du temps $[MEK]_0 = 500$ ppm

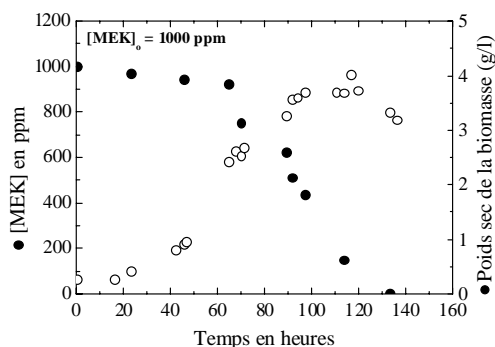


Figure 4. Déclin de la concentration de la méthyléthylcétone (●) et croissance bactérienne (○) en fonction du temps $[MEK]_0 = 1000$ ppm

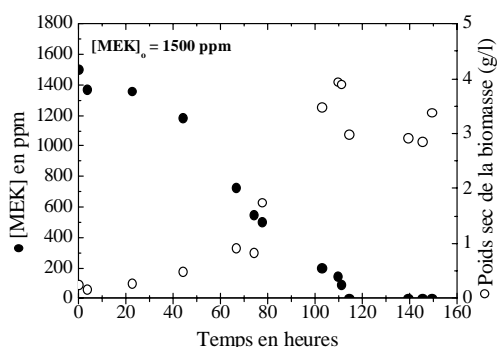


Figure 5. Déclin de la concentration de la méthyléthylcétone (●) et croissance bactérienne (○) en fonction du temps $[MEK]_0 = 1500$ ppm

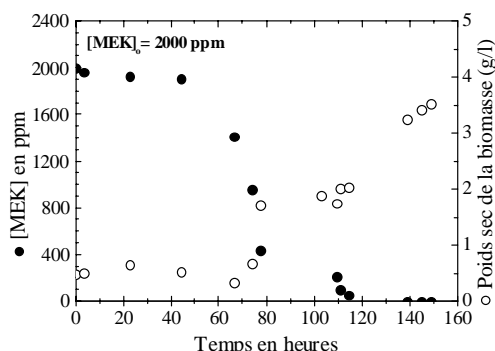


Figure 6. Déclin de la concentration de la méthyléthylcétone (●) et croissance bactérienne (○) en fonction du temps $[MEK]_0 = 2000$ ppm

Dans notre étude nous avons montré que les microorganismes prélevés des bassins d'aération de la station d'épuration d'El Menia Constantine sont capables de dégrader la MEK. Les produits de la biodégradation sont le gaz carbonique et l'eau. Au début du phénomène de dégradation, nous avons une phase de latence, après commence une phase de croissance exponentielle du nombre de microorganismes responsable de la dégradation, et en fin une stagnation. La croissance bactérienne est accompagnée d'une dégradation proportionnelle de la MEK. L'augmentation de la concentration initiale de la MEK entraîne un temps de latence plus important et une diminution de la concentration finale des microorganismes. Les performances de dégradation des

microorganismes ainsi que l'homogénéité de la solution diminuent rapidement à partir d'une concentration en MEK de 2000 ppm.

REFERENCES

1. Zuo, G.-M. et al.: Study on photocatalytic degradation of several volatile organic compounds, *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, **128** (2-3), 158-163
2. Chen, F. et al.: Kinetics and mechanisms of UV-photodegradation of chlorinated organics in the gas phase, *Water Research*, **2002**, **36** (17), 4203-4214
3. Lee, S.C., Wang, B.: Characteristics of emissions of air pollutants from mosquito coils and candles burning in a large environmental chamber, *Atmospheric Environment*, **2006**, **40** (12), 2128-2138
4. Centeno, M.A. et al.: Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/titanium oxynitride catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2005**, **61** (3-4), 177-183
5. Edouard, D. et al.: Control of a reverse flow reactor for VOC combustion, *Chemical Engineering Science*, **2005**, **60** (6), 1661-1672
6. Dégé, P. et al.: Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs). Oxidation of *o*-xylene over Pd and Pt/HFAU catalysts, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, **2001**, **4** (1), 41-47
7. Dubray, A. et al.: Mass transfer phenomena during sorption of hydrophilic volatile organic compounds into aqueous suspensions of activated carbon, *Separation and Purification Technology*, **2004**, **38** (3), 215-223
8. Liu, Y.-J. et al.: Separation of gasoline vapor from nitrogen by hollow fiber composite membranes for VOC emission control, *Journal of Membrane Science*, **2006**, **271** (1-2), 114-124
9. Ohshima, T. et al.: Pervaporation characteristics of cross-linked poly(dimethylsiloxane) membranes for removal of various volatile organic compounds from water, *Journal of Membrane Science*, **2005**, **260** (1-2), 156-163
10. Aguado, S. et al.: Removal of pollutants from indoor air using zeolite membranes, *Journal of Membrane Science*, **2004**, **240** (1-2), 159-166
11. Trotsenko, Y. A. et al.: Isolation and characterization of obligate methanotrophic bacteria, *Proceedings of symposium; on microbial production and utilization of gases*, Goettingen, Germany, **1976**, 329-336
12. Chin, H.: Removal mechanisms of VOCs in an activated sludge process, *Journal of Hazardous Materials*, **2000**, **79** (1-2), 173-187
13. Bridié, A.L. et al.: BOD and COD of some petrochemicals, *Water Research*, **1979**, **13**, (7), 627-630