

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

TRAITEMENT DES BTEX:
ÉLABORATION D'UN SYSTÈME À BASE DE COMPOST ACTIF

YANICK MATTEAU
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)
DÉCEMBRE 1996



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-26495-5

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

TRAITEMENT DES BTEX:
ÉLABORATION D'UN SYSTÈME À BASE DE COMPOST ACTIF

Présenté par: YANICK MATTEAU

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. GUY, Christophe Ph.D., président

M. RAMSAY, Bruce Ph.D., membre et directeur de recherche

M. RHO, Denis Ph.D., membre

Chercher c'est facile, trouver, moins évident...

Sol

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur Bruce Ramsay pour m'avoir accueilli et soutenu tout au long de ce projet.

Je tiens également à remercier Monsieur Réjean Samson, titulaire principal de la Chaire industrielle CRSNG en bioprocédés d'assainissement des sites, pour avoir partagé ses connaissances dans le domaine de la biofiltration.

Un gros merci à toute l'équipe de la Chaire industrielle CRSNG en bioprocédés d'assainissement des sites en particulier à Manon Leduc et François Roberge pour leur appui technique et analytique.

Merci à Geneviève Martineau, Stanley Jocelyn et Jocelyn Théoret pour leur participation au projet.

Je remercie également le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie et les partenaires industriels de la Chaire pour leur soutien financier grandement apprécié.

RÉSUMÉ

La biofiltration est l'une des techniques les plus couramment employées pour le traitement d'effluents gazeux contaminés par des composés organiques volatils tels que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes (BTEX). Le milieu filtrant est généralement composé de tourbe, de compost mature ou de sol. Contrairement à ces supports, l'activité microbienne dans les premiers stades du compostage est très intense. Cette forte activité microbienne pourrait être mise à profit pour le traitement par co-métabolisme des polluants volatils. Dans ce projet de recherche, la biofiltration du toluène durant le compostage de résidus de jardin a été étudiée. Le principal objectif de ces travaux était d'évaluer la faisabilité de l'arrimage des technologies de compostage et de la biofiltration. Un mélange de feuilles et de luzerne a été utilisé dans un réacteur de 6 litres pour le traitement du toluène par biofiltration. Des taux de biodégradation du toluène de plus de $120 \text{ g toluène} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ont été atteints durant la phase thermophile du compostage ($45\text{-}55^\circ \text{C}$). Ceux-ci ont diminué durant la période de refroidissement. En condition mésophile ($25\text{-}45^\circ \text{C}$), des taux maximaux de $89 \text{ g toluène} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ont été obtenus suite à une augmentation de la charge organique. Compte tenu de la courte durée de la phase thermophile en réacteur de 6 L, l'opération du système a donc été modifiée pour permettre de maintenir des conditions thermophiles ($45^\circ\text{-}55^\circ \text{C}$) à l'intérieur du biofiltre afin de vérifier si la durée de la phase thermophile avait un effet sur les taux de biodégradation du toluène. La phase thermophile a été maintenue soit par un ajout quotidien de substrat ou soit par chauffage externe. Dans les deux cas, l'extension de cette phase a permis de maintenir des taux maximaux de biodégradation entre 80 et $120 \text{ g toluène} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Aucun écart significatif entre les taux mesurés dans les deux conditions n'a été observé. Le taux

de biodégradation du toluène est proportionnelle à sa concentration à l'entrée du biofiltre. En condition thermophile, les taux de biodégradation n'ont jamais plafonné et ont atteint entre 238 et 260 g toluène·m⁻³·h⁻¹ à des concentrations de 8 et 18 g·m⁻³ pour les essais thermophiles respectivement avec et sans ajout de substrat frais. Afin de confirmer la minéralisation des contaminants, des essais en microcosmes avec des contaminants radiomarqués avec du C-14 ont été effectués. Le toluène et le benzène, d'une part, sont complètement minéralisés, et ce, à des vitesses semblables tant en conditions mésophiles (21° C) que thermophiles (50° C). D'autre part, aucune minéralisation n'a été observée avec le 1,2-dichlorobenzène. La présence de substrat exogène (glucose) a inhibé partiellement la dégradation du toluène en condition mésophile tandis qu'aucun effet n'a été observé en condition thermophile.

Trois différentes matrices ont été étudiées pour la biofiltration du toluène: le compostage en cuvette, le compostage thermophile semi-continu et le compost thermophile. La biofiltration durant le compostage pourrait être utilisée pour le traitement des vapeurs d'hydrocarbures légers extraits des sols par bioventilation. Lors du compostage semi-continu, la biofiltration pourrait être employée pour traiter des gaz tempérés (<40° C) dont la concentration en BTEX est élevée repoussant ainsi les limites de la biofiltration conventionnelle. Les gaz chauds (>40° C) pourraient être traités par biofiltration sur lit de compost thermophile.

ABSTRACT

Biofiltration is one of the most commonly used technologies for the treatment of gases contaminated with volatile organic compounds such as benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes. Filter materials generally consist of peat, mature compost or soil. Unlike these substrates, microbial activity is high in the first stages of composting. This activity could be used in treatment of volatile pollutants by cometabolism. In this work, biofiltration of toluene during composting has been studied. The main objective of the research was to evaluate the feasibility of coupling of biofiltration and composting processes. A blend of leaves and alfalfa was used in a 6-L reactor to treat toluene-contaminated gas. Biodegradation rates of up to $120 \text{ g toluene} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ were obtained during the thermophilic phase ($45\text{--}55^\circ \text{C}$) of batch composting. Biodegradation rates decreased in the cooling phase. In the mesophilic phase ($25\text{--}45^\circ \text{C}$), the maximum rate that could be obtained by increasing the toluene load was $89 \text{ g toluene} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Because the thermophilic phase of the batch reactor-based composting process did not last more than 3 days, thermophilic biofiltration was not well characterized. The reactor design was therefore modified to study the effect of extending thermophilic conditions on the toluene biodegradation rate. Thermophilic conditions were maintained by either a daily substrate addition or by an external heating system. In both cases, extending the thermophilic stage allowed maintenance of the high biodegradation rate (between 80 and $120 \text{ g toluene} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$). No significant difference were observed between the rates measured in the two experiments. Under thermophilic conditions, toluene biodegradation was proportional to its inlet concentration. The plateau (i.e. maximum rate) was never attained. Rates

between 238 and 260 g toluene $\cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ were measured for inlet concentrations of 8 and 18 g $\cdot \text{m}^{-3}$ for experiments conducted with and without addition of substrate respectively. Mineralization studies in microcosms were conducted with radiolabelled ^{14}C -pollutants to confirm their complete biodegradation. Toluene and benzene were mineralized at similar rates either in mesophilic or in thermophilic conditions while 1,2-dichlorobenzene were not degraded. While presence of easily biodegradable substrate partially inhibited the toluene biodegradation under mesophilic conditions. No effect was observed under thermophilic conditions.

Three different filter beds have been studied for the toluene biofiltration: batch composting, semicontinuous thermophilic composting and thermophilic compost. Biofiltration during composting could be used to treat volatile hydrocarbons extracted from soil by bioventilation. During semicontinuous thermophilic composting, biofiltration could be useful when cool gases ($<40^\circ \text{C}$) containing high concentrations of BTEX must be treated extending the boundaries of conventional biofiltration. Warm gases ($>40^\circ \text{C}$) could be treated by biofiltration on thermophilic compost bed

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	IV
REMERCIEMENTS	V
RÉSUMÉ	VI
ABSTRACT	VIII
TABLE DES MATIÈRES	X
LISTE DES TABLEAUX	XV
LISTE DES FIGURES	XVI
LISTE DES ANNEXES	XVII
LISTE DES NOTATIONS ET SYMBOLES	XVIII
CHAPITRE 1: INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2: REVUE DE LA LITTÉRATURE	4
2.1 Les hydrocarbures monoaromatiques	4
2.1.1 La législation entourant les BTEX	5
2.1.2 Comportement chimique	6

2.1.3 Toxicité	8
2.2 Biodégradation des BTEX.....	9
2.2.1 Micro-organismes impliqués.....	10
2.2.2 Voies métaboliques.....	11
2.3 Le compostage	14
2.3.1 Principes généraux du compostage.....	14
2.3.2 Technologies du compostage	16
2.3.3 Paramètres d'opération	17
2.3.3.1 La température	17
2.3.3.2 L'oxygène.....	18
2.3.3.3 La teneur en eau	19
2.3.3.4 Le pH	20
2.3.3.5 Le ratio carbone-azote.....	21
2.3.4 Le co-compostage	22
2.4 La biofiltration.....	22
2.4.1 Principes généraux de la biofiltration	24
2.4.2 Systèmes de biofiltration	27
2.4.3 Paramètres d'opération	29
2.4.3.1 Conditions environnementales.....	29
2.4.3.2 Pertes de charge	31
2.4.3.3 Charge organique à traiter	31
2.4.4 La biofiltration des BTEX.....	32

CHAPITRE 3: MATÉRIEL ET MÉTHODES	33
3.1 Essais de minéralisation en microcosmes	33
3.1.1 Préparation des microcosmes	33
3.1.2 Échantillonnage.....	35
CHAPITRE 4: RÉSULTATS ET DISCUSSION	36
4.1 La biofiltration du toluène pendant le compostage	36
ACTIVE COMPOST BIOFILTRATION OF BTEX-CONTAMINATED AIR.....	38
4.1.1 Abstract.....	39
4.1.2 Introduction	40
4.1.3 Materials and Methods.....	41
4.1.3.1 Reactor Description	41
4.1.3.2 Compost Material.....	44
4.1.3.3 Mineralization Experiments	44
4.1.3.4 Microbiological Studies.....	45
4.1.3.5 Analytical Methods.....	45
4.1.4 Results.....	46
4.1.4.1 Toluene Biodegradation During Composting	46
4.1.4.2 Toluene Mineralization.....	51
4.1.4.3 Metabolic Capacity of Microorganisms.....	53
4.1.5 Discussion.....	54
4.1.6 Acknowledgments.....	57
4.1.7 References.....	58

4.2 La biofiltration thermophile du toluène.....	63
THERMOPHILIC TOLUENE BIOFILTRATION.....	65
4.2.1 Abstract.....	66
4.2.2 Introduction	67
4.2.3 Methods	69
4.2.3.1 Reactor Description	69
4.2.3.2 Compost Material.....	69
4.2.3.3 Analytical Methods.....	70
4.2.4 Results.....	70
4.2.4.1 Biofiltration During Semicontinuous Thermophilic Composting Process	70
4.2.4.2 Biofiltration of Toluene under Thermophilic Conditions	73
4.2.4.3 Effect of Toluene Inlet Concentration on Toluene Biodegradation Rate	75
4.2.5 Discussion.....	77
4.2.6 Acknowledgements	79
4.2.7 References.....	79
4.3 Essais de minéralisation en microcosmes phase vapeur.....	81
4.3.1 Minéralisation du toluène à 21° et 50° C.....	81
4.3.2 Effet de l'ajout d'un substrat exogène sur la minéralisation du toluène.....	85
4.3.3 Minéralisation d'autres contaminants par le compost actif.....	88

CHAPITRE 5: CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....	90
5.1 Conclusions	90
5.2 Recommandations sur les procédés étudiés.....	92
5.3 Recommandations techniques et scientifiques.....	93
RÉFÉRENCES.....	95
ANNEXES.....	114

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 Normes québécoises sur les concentrations des BTEX dans les sols.....	5
Tableau 2-2 Normes québécoises sur les concentrations de BTEX dans les eaux et l'atmosphère.....	6
Tableau 2-3 Caractéristiques chimiques des BTEX.....	7
Tableau 4-1 Microbiological characterization of substrates used for active compost toluene biofiltration.....	54

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 Analyse du toluène par chromatographie gazeuse	114
Annexe 2 Respiration du compost.....	116
Annexe 3: Sorption du toluène sur le compost.....	119
Annexe 4: Autres essais de biofiltration	122
Annexe 5: Effet de la concentration initiale sur les taux de biofiltration du toluène.....	126
Annexe 6: Données statistiques.....	128
Annexe 7: Calculs des erreurs.....	129

LISTE DES NOTATIONS ET SYMBOLES

BTEX	Benzène, Toluène, Éthylbenzène, Xylènes
BTEX	Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes
C:N	Ratio carbone-azote
COVs	Composés organiques volatils
EBT	Extended batch thermophilic composting (fr. PTP)
dpm	Désintégrations par minute
m/m (w/w)	Rapport massique
K_{ow}	Coefficient de partage octanol-eau
K_{oc}	Coefficient d'adsorption sur la matière organique
M_t	Masse de l'échantillon (g)
N_{O_2}	Nombre de mole d'oxygène
r_{O_2}	Taux spécifique apparent de consommation d'oxygène ($\text{mol O}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ sec} \cdot \text{h}^{-1}$)
PTP	compostage à phase thermophile prolongé
SCT	Compostage semi-continu thermophile
SCT	Semicontinuous thermophilic composting
t	Temps
v/v	Rapport volumétrique
V_e	Volume de l'échantillon (m^3)
V_m	Volume du microcosme (m^3)
y_{O_2}	Fraction molaire d'oxygène (%)

CHAPITRE 1: INTRODUCTION

À la fin des années 80, le ministère de l'Énergie et des Ressources du Québec émettait un règlement concernant le remplacement de tous les réservoirs souterrains contenant des produits pétroliers (Gouvernement du Québec 1996). Celui-ci visait les réservoirs âgés de plus de 15 ans; ils devaient être remplacés par de nouveaux réservoirs à doubles parois munis de détecteurs de fuites. Des dizaines de milliers de sites ont été touchés par cette politique. L'excavation des réservoirs génère dans certains cas, des quantités importantes de sol contaminé par des produits pétroliers, en particulier par des hydrocarbures légers provenant de l'essence (BTEX; Donaldson et *al.* 1992). Lorsque la contamination de ces sols dépasse les critères émis par le ministère de l'Environnement et de la Faune (MEF) (MEF 1996), deux alternatives sont disponibles: la décontamination ou l'enfouissement. Puisque les BTEX sont relativement faciles à dégrader, des technologies de restauration ont été développées. L'extraction des vapeurs du sol puis le traitement de celles-ci par biofiltration est la méthode préconisée par le MEF (1995). L'emploi de la biofiltration s'est rapidement répandu dans les centres de traitement de sols. Sur le terrain, l'efficacité d'enlèvement des BTEX par la biofiltration est limitée, dans certains cas, par des conditions environnementales inappropriées. L'efficacité d'enlèvement à des températures

inférieures à 10° C ou supérieures à 40° C, le maintien du contenu en eau et la concentration en nutriments sont parmi les contraintes observées en biofiltration. Le développement de nouveaux matériaux de filtration réduisant ces contraintes pourraient être un atout supplémentaire pour la biofiltration en général.

L'utilisation du compost mature comme milieu filtrant est largement répandue (Leson et Winer 1991) mais peu d'étude n'aborde la matière organique en compostage comme support de biofiltration. Durant le procédé de compostage, la biomasse diversifiée qui s'y développe présente une activité microbienne très élevée ce qui peut favoriser des réactions de co-métabolisme et la dégradation des polluants. La biofiltration des BTEX durant le procédé de compostage permettrait, de plus, d'arrimer deux technologies présentes dans les centres de traitement de sols réduisant probablement les coûts.

Le principal objectif de ce projet portant sur la biofiltration du toluène par le compost était de:

- À l'échelle laboratoire évaluer la faisabilité technique de l'arrimage des procédés de compostage et de la biofiltration pour le traitement du toluène

De cet objectif découle les sous-objectifs suivants:

- Étudier le profil de biodégradation du toluène en fonction des phases du compostage pour déterminer les phases les plus actives;
- Évaluer le potentiel de la biofiltration lors du compostage à 50° C;

- Vérifier l'effet de la présence de substrat frais sur la biofiltration du toluène à 50° C;
- Déterminer quelques unes des capacités métaboliques de la microflore du compost.

Ce mémoire est divisé en 5 chapitres. L'introduction présente la problématique et la définition des objectifs. Le chapitre 2 revoit sommairement la littérature scientifique sur les BTEX, les techniques de compostage et de la biofiltration. Le chapitre 3 traite la méthodologie employée qui n'est pas décrite dans les manuscrits. Le chapitre 4 est composé de trois sections. La première et la seconde sections correspondent aux deux manuscrits soumis respectivement à *Biodegradation* et *Journal of the Air and Waste Management Association*. Le premier porte sur la biofiltration du toluène durant le compostage et le second sur la caractérisation de la biofiltration thermophile du toluène. La troisièmesection présente les études en microcosme réalisées lors du projet. Finalement, les conclusions et recommandations du projet se retrouvent au chapitre 5.

CHAPITRE 2: REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 Les hydrocarbures monoaromatiques

Le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes (BTEX) sont des composés organiques volatils (COVs) utilisés dans plusieurs secteurs industriels. Les BTEX sont parmi les cinquante composés chimiques les plus produits à travers le monde, et leur production annuelle se chiffre en millions de tonnes (Smith 1990). Les déversements accidentels de produits pétroliers ainsi que les fuites de réservoirs sont les causes majeures de la présence des BTEX dans l'environnement (Donaldson et *al.* 1992). Ils sont généralement retrouvés au niveau de l'eau et du sol, mais leur faible tension de vapeur permet une volatilisation rapide dans l'atmosphère. Leurs rejets dans l'environnement sont régis de façon stricte. De plus, ces composés figurent sur la liste des polluants prioritaires de l'Agence de protection environnementale des États-Unis (USEPA).

2.1.1 La législation entourant les BTEX

Au Canada, comme partout dans les pays occidentaux, des normes s'appliquent sur les concentrations maximales de BTEX que l'on peut retrouver dans l'environnement. Ces normes sont sous la responsabilité des gouvernement provinciaux. La politique québécoise de prévention et de réhabilitation des terrains contaminés renferme une série de normes et de critères pour les teneurs en BTEX dans l'eau souterraines et les sols (Tableaux 2-1 et 2-2; MEF 1996). Le règlement québécois sur les déchets dangereux impose également une concentration maximale de BTEX dans les eaux de lixiviations ou celles rejetées dans les égouts pluviaux (Tableau 2-2; Gouvernement du Québec 1992). Bien qu'il n'existe aucune norme provinciale sur les émissions atmosphériques de BTEX, des concentrations seuils sont indiquées lors de l'émission de certificats d'autorisation. Au niveau régional, la Communauté urbaine de Montréal (CUM) régit les émissions atmosphériques de BTEX sur son territoire (Tableau 2-2; Communauté urbaine de Montréal 1986).

Tableau 2-1 Normes québécoises sur les concentrations des BTEX dans les sols

Composé	Sol ^a		
	Critère A (mg kg ⁻¹ sol)	Critère B (mg kg ⁻¹ sol)	Critère C (mg kg ⁻¹ sol)
Benzène	<0,1	0,5	5
Toluène	<0,1	5	50
Éthylbenzène	<0,1	3	30
Xylènes	<0,1	5	50

a (MEF 1996)

Tableau 2-2 Normes québécoises sur les concentrations de BTEX dans les eaux et l'atmosphère

Composé	Eaux souterraines ^a			Eaux de procédés ^b	Air ^c
	critère A ($\mu\text{g L}^{-1}$)	critère B ($\mu\text{g L}^{-1}$)	critère C ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
Benzène	<0,5	5	300	300	260
Toluène	<0,5	2,4	700	300	2000
Éthylbenzène	<0,5	24	300	700	-
Xylènes	<0,5	300	-	-	2300

Source: a)MEF 1996

b) Lixiviats et rejets à l'égout pluviaux; MEF 1992

c) Moyenne sur 1 heure; CUM 1986

2.1.2 Comportement chimique

Les BTEX dérivent de l'anneau benzénique (Figure 2-1) et la résonance des liens doubles confère à ces molécules une bonne stabilité et une faible réactivité. Ils sont considérés comme des solvants organiques hydrophobes. Les principales caractéristiques chimiques des BTEX permettent de prédire la dispersion de ceux-ci dans l'environnement (Tableau 2-3).

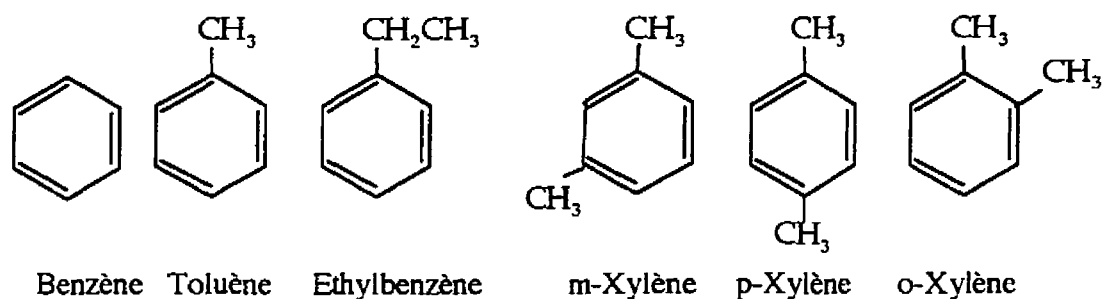


Figure 2-1 Représentation schématique de la structure chimique des BTEX.

Tableau 2-3 Caractéristiques chimiques des BTEX

Composé	Point de fusion (° C)	Solubilité aqueuse (g L ⁻¹)	Pression de vapeur (mm Hg)	Loi d'Henry à 25° C (atm m ³ mol ⁻¹) x 10 ³	K _{ow} (log)	K _{oc} (log)
Benzène	5,5	1,78	76	5,43	2,13	1,81
Toluène	-95,1	0,515	22	6,61	2,73	2,41
Éthylbenzène	-94,97	0,152	7	7,9	3,15	2,83
m-Xylène	-50	0,20	9	6,91	3,20	2,84
p-Xylène	13	0,198	9	7,01	3,15	2,84
o-Xylène	-25	0,170	7	4,94	3,12	2,84

Source: Merck Index (1989)

Considérés comme des liquides non-aqueux de faible densité par l'agence USEPA, les BTEX peuvent contaminer le sol, l'atmosphère et les eaux souterraines. En présence d'une source de contamination, une phase libre peut être observée à la surface des nappes phréatiques. Lorsque celle-ci est présente, les BTEX peuvent se solubiliser et migrer avec l'écoulement des eaux, rendant la restauration du site compliquée. Par ailleurs, une volatilisation importante s'effectuera à partir de cette phase libre. Les vapeurs seront

entraînées vers l'atmosphère, mais une proportion importante restera adsorbée au sol et à la matière organique. Dans l'atmosphère, les BTEX pourront être dégradés photochimiquement en divers composés organiques. Par exemple, le benzène sera photodégradé en près de 10 jours (Donaldson et *al.* 1992) et les xylènes en 2 jours (Gouvernement du Canada 1993b).

2.1.3 Toxicité

Le benzène est cancérigène chez la souris, il induit la formation de lymphomes et de carcinomes suite à une ingestion ou à une inhalation de celui-ci (Gouvernement du Canada 1993a). Le benzène s'accumule dans les tissus adipeux et forme lors de sa dégradation des métabolites toxiques tels que le benzoquinone et l'hexa-2,4-diènedial (Gouvernement du Canada 1993a). Le benzène pourrait jouer un rôle dans le déclenchement de la leucémie chez l'homme en plus d'avoir des effets génotoxiques à faible dose (Karacic et *al.* 1995). Il peut également avoir un effet embryotoxique à des concentrations de $150 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ chez le rat. L'inhalation du benzène ($32 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) réduit également la réponse immunitaire et induit une dépression du système hématopoïétique (Gouvernement du Canada 1993a). Puisqu'il est jugé toxique pour la santé humaine, le benzène figure sur la liste canadienne des substances toxiques (Gouvernement du Canada 1993a). Quant au toluène, il a des effets neurologiques réversibles sur les humains à des concentrations variant de 150 à $375 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Gouvernement du Canada 1992). Les xylènes ont des effets similaires à des concentrations supérieures à $1400 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Gouvernement du Canada 1993b). Le toluène et les xylènes n'ont pas été placés sur la liste canadienne des substances toxiques (Gouvernement du Canada 1992; 1993b).

Le benzène à des concentrations de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en phase aqueuse est toxique pour la biomasse présente dans les aquifères (Alvarez et al. 1991). À de fortes concentrations ($200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), le toluène peut affecter *Escherichia coli* de façon létale (Environnement Canada 1984). À $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, il inhiberait certaines enzymes, entre autres, chez *Pseudomonas fluorescens* (Environnement Canada 1984). Dans le sol, le toluène aurait des effets significatifs sur la respiration et l'ammonification microbiennes à des concentrations variant entre 100 et $1300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Gouvernement du Canada 1992). Les BTEX et autres solvants dissolvent la membrane cellulaire modifiant l'intégrité cellulaire et affectant la perméabilité et le transport des molécules (Heipieper et al. 1994). Il semble que l'effet toxique du toluène et du xylène augmenterait selon l'âge et l'état des cellules (Kong et Johnstone 1994).

2.2 Biodégradation des BTEX

Composante de la lignine et de nombreux autres composés, l'anneau benzénique est l'une des structures chimiques les plus répandues dans la nature, sa dégradation par la microflore indigène n'est donc pas une surprise (Smith 1990). L'étude de la biodégradation des BTEX a débuté au tournant des années 1960 avec, entre autres, les travaux de Marr, Stone et Gibson et s'est grandement accélérée au cours des années 80-90 (Smith 1990). Ces études ont montré que bien que les BTEX soient plus faciles à biodégrader que les xénobiotiques, ils n'en restent pas moins plus résistants à la biodégradation que la plupart des autres produits présents dans l'essence, tels que les alcanes (Leahy et Colwell 1990).

2.2.1 Micro-organismes impliqués

Il a été montré que les BTEX pouvaient être biodégradés dans l'eau (Leahy et Colwell 1990), les sédiments (Sotsky et *al.* 1994), le sol (Claus et Walker 1964; Benazon et *al.* 1994). Plusieurs genres bactériens ont la capacité de dégrader les BTEX dont *Pseudomonas*, *Nocardia*, et *Bacillus* (Smith 1990). Quelques moisissures peuvent également dégrader les BTEX telles que *Phanerochaete chrysosporium* (Yadav et Reddy 1993) et *Cladosporium sphaerospermum* (Weber et *al.* 1995). Bien que la dégradation aérobie mésophile soit la plus étudiée, des travaux ont montré que *Bacillus stearothermophilus* et *Thermus aquaticus* pouvaient biodégrader les BTEX en conditions thermophiles (Natarajan et *al.* 1994; Chen et Taylor 1995). La biodégradation des hydrocarbures monoaromatiques a également été observée sous d'autres conditions d'oxydo-réduction, telles que des conditions sulfato-réductrices (Rabus et *al.* 1993; Beller et *al.* 1996), dénitrifiantes (Alvarez et *al.* 1994; Fries et *al.* 1994), ferro-réductrices (Lovley et Lonergan 1990; Lovley et *al.* 1994) et méthanogéniques (Edwards et Grbic-Galic 1994).

2.2.2 Voies métaboliques

Les voies métaboliques de dégradation diffèrent selon le type de molécule (Figure 2-2). Le benzène est dégradé selon deux voies métaboliques divergeant au niveau de la fission de l'anneau (Smith 1990). D'autre part, les alkylbenzènes (toluène et éthylbenzène) sont dégradés selon deux réactions-clés: l'attaque de l'anneau ou l'hydroxylation du groupement alkyl (Smith 1990) avec une préférence pour la première réaction (Smith et Ratledge 1989). L'hydroxylation du groupement alkyl est favorisée dans les cas où celui-ci excède 7 carbones (Smith 1990). La microbiologie et le métabolisme des BTEX sont très bien connus. Il existe cinq voies de dégradation du toluène seulement pour le genre *Pseudomonas* (Shields et al. 1991). On retrouve des voies cataboliques codées sur les chromosomes bactériens et des voies plasmidiques tels que les plasmides TOL et TOM (Shields et al. 1995). Le plasmide TOM code pour une toluène *ortho*-dioxygénase alors que TOL produit une toluène *méta*-dioxygénase. Les enzymes du plasmide TOL sont également employée pour la dégradation d'autres composés tels que les xylènes. Il semble que les oxygénases soient peu spécifiques et soient capable d'attaquer des molécules récalcitrantes à la biodégradation telles que les mono- et dichlorophénols (Heald et Jenkins 1996). La biodégradation complète de chacun des isomères du xylène est réalisée par une série distincte d'enzymes (Smith 1990). Seulement quelques espèces dont *Nocardia* sp. ont la capacité de co-métaboliser les trois xylènes (Smith 1990).

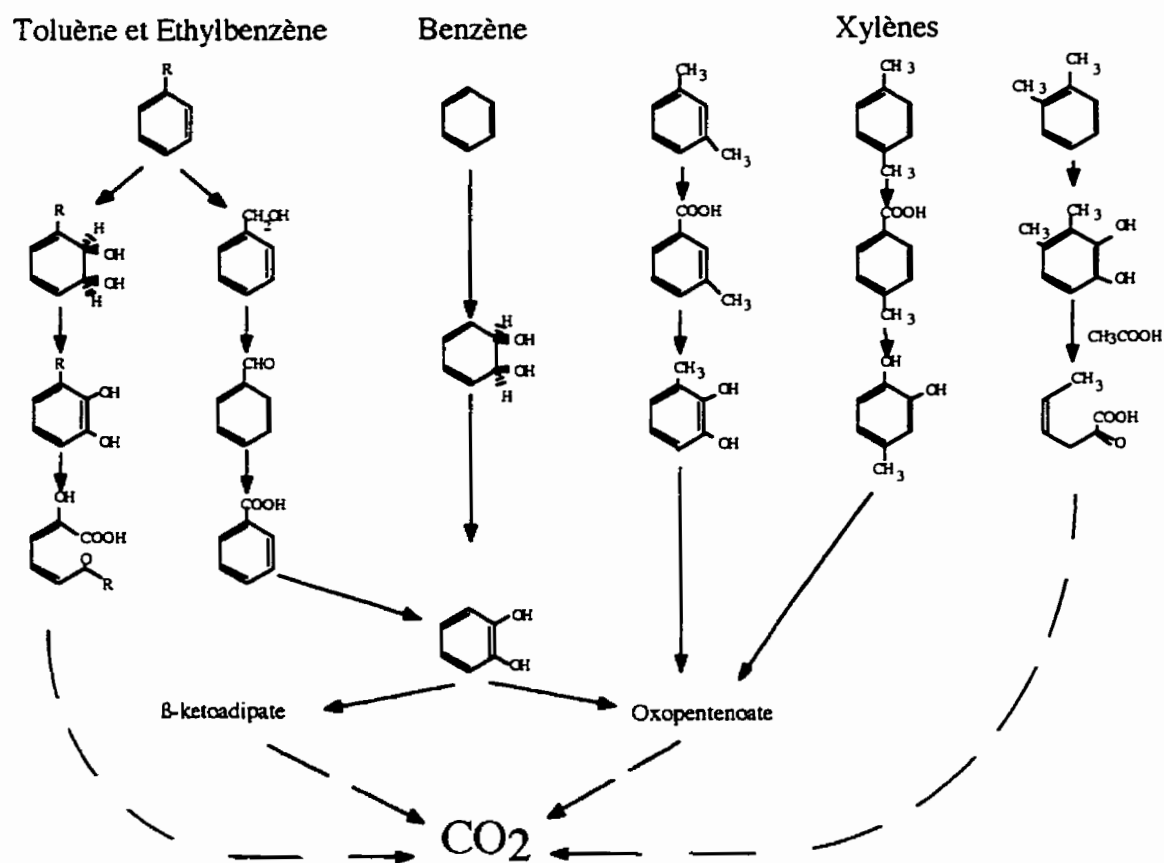


Figure 2-2 Les principales réactions du métabolisme des BTEX

Les interactions entre les BTEX, par exemple, la compétition pour les sites actifs des enzymes, la diauxie et le co-métabolisme peuvent avoir des effets bénéfiques ou négatifs sur leur biodégradation. Le toluène et les xylènes peuvent avoir des effets antagonistes lors de la dégradation du benzène par *Pseudomonas* sp. (Arvin et al. 1989; Oh et al. 1994). De plus, les xylènes semblent être dégradés par co-métabolisme en présence de toluène ou de benzène (Oh et al. 1994). Plusieurs travaux portant sur les cinétiques de biodégradation des BTEX ont été publiés récemment et ont montré que les BTEX étaient biodégradés selon le cas, suivant des cinétiques de premier ordre, de Monod et d'Andrews (Chang et al. 1993; Oh et al. 1994; Davis et Madsen 1996). Bien que ces trois modèles cinétiques soient différents, la dégradation des BTEX serait similaire dans tous les cas, et dépendrait plutôt des plages de concentrations étudiées. D'autre part, la présence d'autres sources de carbone comme le glucose et le succinate chez *Pseudomonas putida* réprime l'expression des gènes responsables de la dégradation des BTEX même en présence d'inducteurs (Duetz et al. 1996). Les composés organiques contenant de l'azote et du soufre ont également un effet inhibiteur sur la dégradation du toluène et du benzène (Dyreborg et al. 1996a; 1996b).

Par ailleurs, l'utilisation du toluène par certaines souches microbiennes permet de dégrader des composés très récalcitrants tel que le trichloroéthylène par co-métabolisme (Fan et Scow 1993; Mu et Scow 1994; Chang et Alvarez-Cohen 1995). La dégradation en conditions dénitrifiantes du *o*-crésol par co-métabolisme en présence de toluène a également été démontré (Flyvbjerg et al. 1993).

2.3 Le compostage

Mustin (1987) définit le compostage comme la décomposition biologique et la stabilisation de la matière organique, sous des conditions thermophiles aérobies. Celles-ci sont principalement dues à une génération de chaleur suite aux réactions de biodégradation qui sont exothermiques.

2.3.1 Principes généraux du compostage

Le compostage peut se diviser en quatre grandes phases dépendantes de la température: mésophile, thermophile, refroidissement et maturation (Figure 2-3; Gray et *al.* 1971b; Fogarty et Tuovinen 1991). Durant la première étape, les micro-organismes décomposent la matière organique facilement assimilable (sucres, protéines, etc.). Des températures au-delà de 50° C sont facilement atteintes lors du compostage. La hausse de température favorise ensuite les espèces microbiennes thermophiles. On retrouve surtout des bactéries sporulées, des moisissures (Strom 1985a) et des actinomycètes (Nakasaki et *al.* 1985a). La biomasse thermophile initie la décomposition des différents polymères n'ayant pas été dégradés en phase mésophile (Mustin 1987). La cellulose et la lignine sont principalement dégradées par les moisissures et les actinomycètes. Comparés aux taux initiaux, les taux de biodégradation de la matière organique de la phase thermophile sont relativement élevés (Fogarty et Tuovinen 1991). À un certain moment, la quantité de carbone disponible limite l'activité microbienne; l'énergie produite diminue et le compost refroidit (Fogarty et Tuovinen 1991). Pendant la période de refroidissement, la microflore mésophile recolonise le compost (Mustin 1987). Par la suite, le substrat est transformé durant la phase de maturation en molécules organiques stables, les composés humiques. La

dégradation de la lignine étant extrêmement lente, celle-ci a tendance à s'accumuler et à servir de noyau aux complexes humiques (Field et *al.* 1995). Ces derniers seront minéralisés très lentement, ce qui confère au compost ses qualités agronomiques.

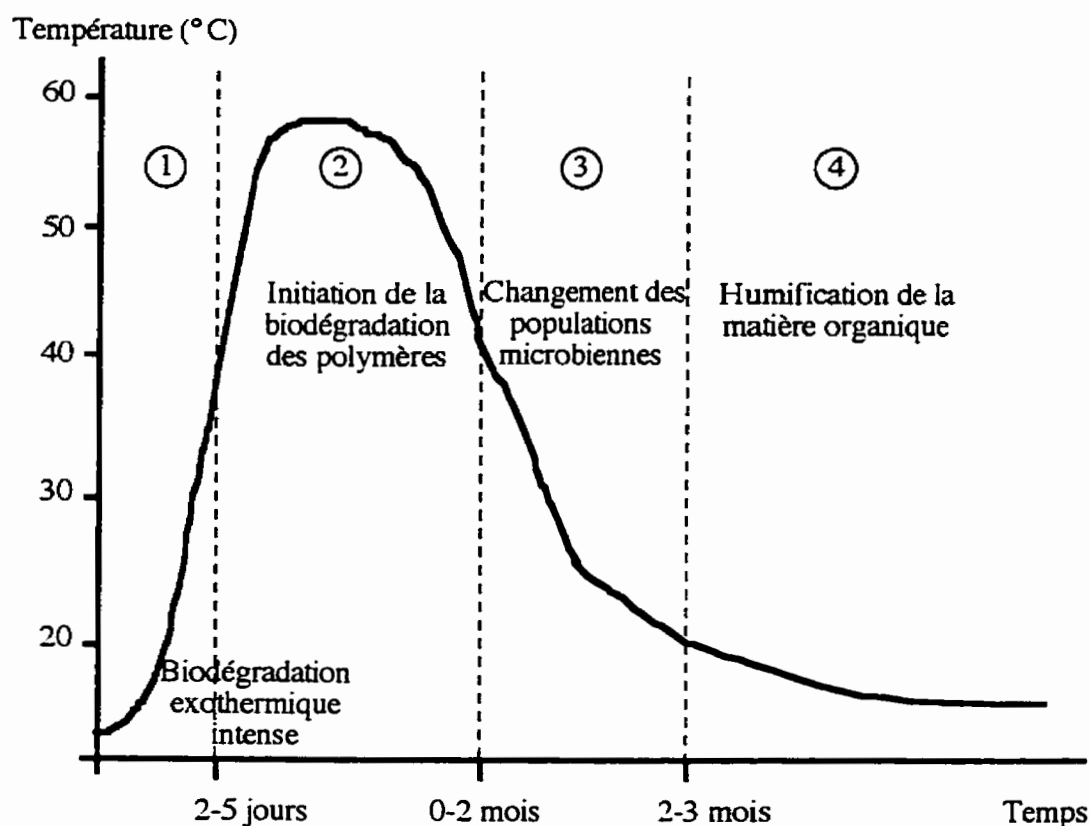


Figure 2-3 Représentation des différentes phases du compostage. 1) phase mésophile; 2) phase thermophile; 3) période de refroidissement; 4) maturation.

2.3.2 Technologies du compostage

Le début du XXe siècle a été marqué la découverte du compostage par le monde industrialisé. En 1935, Sir Albert Howard a décrit un protocole pour la production de compost tandis qu'au Ceylan, la production annuelle atteignait plus d'un million de tonnes (Haug 1993). Depuis ces premiers procédés à grande échelle, une multitude de procédés de compostage sont apparus; ceux-ci peuvent être classés en deux grandes catégories: les systèmes ouverts et confinés.

Les systèmes les plus employés sont les systèmes ouverts tels que les andains et les piles statiques. Les andains sont des piles de substrats compostables qui sont mélangés plusieurs fois par mois pour augmenter l'aération. Contrairement aux andains, les piles statiques ne sont pas mélangées, l'aération provient d'un système de ventilation forcée. Ce dernier système permet un meilleur contrôle des odeurs si l'air aspiré de la pile est ensuite traité par biofiltration.

Depuis les années 60, les systèmes en réacteurs se sont multipliés. Il a été répertorié plus d'une quarantaine de procédés différents que l'on peut diviser en 4 groupes: les réacteurs agités verticaux et horizontaux et les réacteurs à lit fixe verticaux et horizontaux (Haug 1993). Le principal avantage de la plupart de ces systèmes est leur capacité de compostage élevée toutefois les coûts qui leur sont associés sont importants. Le compostage en bioréacteur demande également une période de maturation supplémentaire qui est généralement effectuée en piles statiques ou en andains.

2.3.3 Paramètres d'opération

Le compostage est un procédé très complexe au niveau écologique et celui-ci dépend d'une multitude de facteurs environnementaux (Gray et *al.* 1971b). Plusieurs paramètres doivent donc être contrôlés pour que le procédé soit efficace et n'entraîne pas de réactions indésirables. La température, la teneur en eau, le pH, l'aération et le ratio carbone-azote (C:N) sont les plus importants.

2.3.3.1 La température

Au cours du compostage, la température évolue, conséquence de la forte activité microbienne (Fogarty et Tuovinen 1991). Plusieurs études ont vérifié l'effet de la température sur les populations microbiennes lors du compostage (Nakasaka et *al.* 1985a; 1985b; Strom 1985a, 1985b) et ont montré que la température optimale pour l'activité microbienne était inférieure à 60° C (Finsten et *al.* 1983; Kuter et *al.* 1985; Nakasaka et *al.* 1985c). Au-dessus de cette valeur, la microflore est inactivée rapidement; seulement quelques espèces telles que des bactéries sporulées et des actinomycètes vont alors coloniser le compost (Strom 1985a). Les hautes températures ont des effets sélectifs sur la microflore (Atlas et Bartha 1987). Bien qu'elles favorisent l'activité microbienne, des conditions thermophiles dénaturent les enzymes et les protéines de la plupart des micro-organismes (Pelczar et *al.* 1986). Certaines espèces ont cependant développé des mécanismes pour contrer ce phénomène. Il semblerait que certaines bactéries mésophiles du compost aient la capacité de survivre à 60° C, mais celles-ci ne contribueraient pas à la dégradation de la matière organique (Nakasaka et *al.* 1985b). Cependant, une phase

thermophile prolongée inactive la plupart des coliformes et autres bactéries pathogènes (Haug 1993). Cette stérilisation partielle du compost peut dans certains cas être bénéfique, par exemple, lors du compostage des boues de stations d'épuration susceptibles d'abriter des pathogènes (Burge et *al.* 1978).

Les températures atteintes peuvent également être affectées par les caractéristiques physico-chimiques du substrat employé. La fermentescibilité et le pouvoir calorifique des composés feront donc varier les changements de température (Mustin 1987). Les déchets riches en matières fermentescibles atteindront plus rapidement des températures élevées en comparaison à la matière lignocellulosique, moins fermentescible. Par ailleurs, à quantité égale, les huiles et graisses produiront davantage de chaleur que les glucides ou les protéines (Mustin 1987). Dans le cas du compostage des feuilles mortes, la température peut facilement atteindre 50° à 60° C, mais l'activité maximale de dégradation dure seulement de 24 à 48 heures (Miller 1994).

2.3.3.2 L'oxygène

L'oxygène est essentiel au procédé de compostage. Les micro-organismes le consomment pour oxyder les composés organiques et également pour produire leur énergie (Pelczar et *al.* 1986). Sans oxygène, la hausse de température de même que les taux de dégradation sont diminués (Miller 1994). Une aération insuffisante favorise la production d'intermédiaires métaboliques qui peuvent causer de mauvaises odeurs (Gray et *al.* 1971b; Fogarty et Tuovinen 1991). D'un autre côté, une aération excessive limite la hausse de température en plus de réduire le contenu en eau du compost (Fogarty et Tuovinen 1991).

En théorie, un minimum de 5% d'oxygène est nécessaire pour obtenir des conditions aérobies (Mustin 1987), mais la concentration d'oxygène interstitielle devrait se situer dans une échelle variant de 15 à 20% pour que le compostage fonctionne (De Bertholdi et *al.* 1988). En deçà de cette valeur, les conditions deviennent anaérobies et la fermentation remplace la respiration aérobie, générant moins d'énergie et plus d'odeurs indésirables dues à une oxydation incomplète de la matière organique. Peu importe le système d'aération, des zones anaérobies se forment lors du compostage. On a évalué que près de 10% de la microflore du compost est composée d'anaérobies ou d'anaérobies facultatives (Atkinson et *al.* 1996).

L'utilisation de l'aération forcée est nécessaire pour atteindre des concentrations optimales en oxygène, car la diffusion des gaz ainsi que la convection ne suffisent pas (Nakasaki et *al.* 1990; Miller 1994). Des études ont montré que la concentration d'oxygène à l'intérieur d'andains fraîchement retournés diminuait rapidement en quelques minutes (Haug 1993; Elwell et *al.* 1996). Lorsque le compost était aéré mécaniquement et que les concentrations d'oxygène étaient maintenues entre 15 et 20%, le taux de dégradation augmentait de plus de 25 % (Miller 1994).

2.3.3.3 La teneur en eau

L'eau joue un rôle important pendant le compostage. Elle est requise pour le métabolisme des micro-organismes, pour solubiliser les nutriments et elle absorbe une grande quantité de chaleur. Selon l'utilisation ultérieure du compost, une teneur en eau entre 50 et 75 % est recommandée (Gray et *al.* 1971b). Des teneurs en eau supérieures peuvent être

désirées, par exemple pour la production de champignons (69-74%) (Miller 1994). Une teneur en eau trop élevée implique qu'une proportion plus importante de l'espace lacunaire est occupée par l'eau diminuant ainsi le transfert d'oxygène (Gray et *al.* 1971a). Des conditions anaérobies peuvent en résulter (Fogarty et Tuovinen 1991). D'autre part, l'activité microbienne diminue rapidement au-dessous d'un contenu en eau de 30% (Fogarty et Tuovinen 1991). Au-dessous de cette valeur, la quantité d'eau disponible (l'activité de l'eau $< 0,60$) est insuffisante pour permettre la croissance microbienne.

Pendant le compostage, le métabolisme microbien génère de l'eau. De façon théorique, il a été calculé que le compostage des boues produisait 0,72 g d'eau par g de matières volatiles (Haug 1993). Au niveau pratique, plusieurs auteurs ont évalué la production d'eau à l'aide de bilan de matière. Ainsi, le compostage des déchets domestiques génère 0,63 g d'eau par g de matières décomposables tandis que la dégradation des substrats cellulotiques produit de 0,5 à 0,63 g d'eau par g de matières décomposables (Miller 1994). Cette production d'eau combinée au taux d'aération peut affecter le contenu en eau du compost. À de faibles débits d'aération, la teneur en eau aura donc tendance à augmenter.

2.3.3.4 Le pH

Habituellement les micro-organismes croissent à des pH optimaux variant entre 5 et 8,5, mais certaines espèces apprécient des conditions fortement acides (*Acetobacter*, *Thiobacillus*) ou basiques (*Bacillus*). En général, les levures et les champignons préfèrent des conditions de pH plus acides que les bactéries (Pelczar et *al.* 1986). Durant le

compostage, le pH peut être affecté par différents phénomènes chimiques. L'oxydation partielle de la matière organique lorsque l'aération est déficiente, conduit à une production de métabolites organiques acides tandis que la dégradation des protéines et des composés azotés mène à la formation d'ammoniac qui favorisera une hausse du pH (Mustin 1987). Au début du compostage, le pH diminue à près de 6 puis augmente jusqu'à 8,5 pour se stabiliser vers 7,5 - 8 pendant la phase de maturation. Pour éviter de trop grandes variations de pH, de la chaux ou du gypse peuvent être ajoutés afin de prévenir les baisses excessives (Miller 1994).

2.3.3.5 Le ratio carbone-azote

La composition du substrat peut avoir un effet très sélectif sur la flore microbienne du compost, les micro-organismes ayant des besoins nutritionnels fort différents. Les bactéries préfèrent les substrats riches en azotes dont le ratio C:N est entre 10:1 et 20:1 tandis que les moisissures sont favorisées lorsque le ratio C:N se situe entre 150:1 et 200:1 (Miller 1994). Durant le compostage, les bactéries seront prédominantes pendant les premières étapes tandis que les moisissures seront plus adaptées pour dégrader les polymères plus tard dans le procédé (Miller 1994). Plusieurs auteurs suggèrent d'ajouter du phosphore inorganique lors du compostage (Snell 1957; Gray et *al.* 1971a). Lors du compostage de feuilles mortes et d'herbes, 96% du phosphore inorganique est incorporé dans la biomasse (Snell 1957).

2.3.4 Le co-compostage

Depuis quelques années, le compostage est également employé pour la décontamination de déchets dangereux. La microflore dégrade les polluants lors du co-compostage de ceux-ci avec de la matière organique. Plusieurs contaminants ont ainsi été compostés tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (Crawford et *al.* 1993), les chlorophénols (Valo 1986), les explosifs (Williams et Myler 1990; Breitung et *al.* 1996) et les pesticides (Fogarty et Tuovinen 1991). Par ailleurs, quelques études ont montré que le co-compostage permettait la décontamination de sols pollués avec des hydrocarbures météorisés (Beaudin et *al.* 1996a).

2.4 La biofiltration

L'émission de polluants à l'atmosphère par les industries est surveillée et régie par les instances gouvernementales. Pour répondre aux nouvelles normes, les entreprises devront soit installer des systèmes d'épuration pour leurs rejets gazeux ou revoir leur procédé. Trois filières technologiques partagent le marché: les traitements thermiques, physico-chimiques et biologiques (Figure 2-4). En général, les émissions atmosphériques sont très diluées et leur débit est élevé (Kapahi et Gross 1995). Les méthodes biologiques sont donc des solutions avantageuses pour traiter ce type d'effluents. Celles-ci sont efficaces avec les COVs biodégradables, le H₂S et l'ammoniaque. Autrefois négligée en Amérique du Nord, la biofiltration est aujourd'hui reconnue comme une méthode efficace pour l'abattement des COVs (Van Groenestijn et Hesselink 1993).

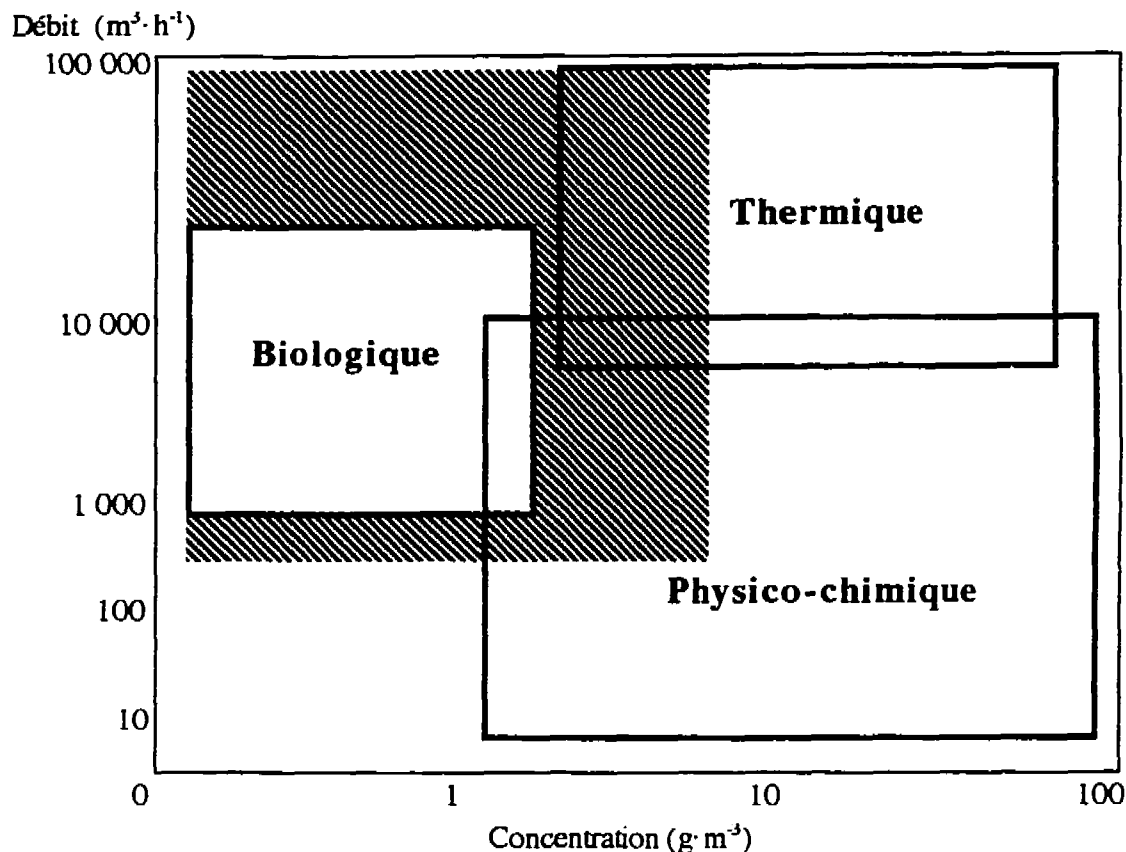


Figure 2-4 Limites d'application des méthodes biologiques en assainissement atmosphérique. La zone hachurée correspond aux récents progrès du traitement biologique (Adapté de Van Groenestijn et Hesselink 1993)

Utilisée dès les années 20 pour le traitement des émissions de H_2S (Bohn 1992), la biofiltration est aujourd'hui employée, entre autres, pour le traitement des émissions de solvants (Shareefdeen et Baltzis 1993; Ergas et al. 1994), d'éthanol (Shim et al. 1995) et d'ammoniacque (Kapahi et Gross 1995). On retrouve des biofiltres dans les industries alimentaires, les parfumeries, les usines d'épuration et les centres de compostage. La biofiltration à l'échelle industrielle est apparue en Allemagne et aux Pays-Bas au courant

des années 60-70 suite à des recherches exhaustives sur le sujet dans ces pays. La problématique des sols contaminés a ouvert un nouveau marché pour la filière technologique de biofiltration: le traitement des vapeurs d'essence extraites des sols. Au Québec, la biofiltration est de loin la technologie la plus employée pour l'élimination des vapeurs extraites lors de la décontamination des sols contaminés aux hydrocarbures volatiles.

2.4.1 Principes généraux de la biofiltration

La biofiltration est définie comme la dégradation biologique des COVs. Les micro-organismes transforment les polluants en CO_2 , en H_2O et en biomasse. Les travaux de Ottengraf (Ottengraf et *al.* 1984; Ottengraf 1986) donnent un aperçu compréhensif des principes entourant la biofiltration. Le modèle proposé par Ottengraf (Figure 2-5) suggère que la dégradation a lieu dans le biofilm entourant les particules solides du filtre (Ottengraf et Van den Oever 1983). Lors du passage des molécules gazeuses, un état d'équilibre à la frontière entre la phase gazeuse et le biofilm s'établit. On assume que la biodégradation suit une cinétique d'ordre zéro dans le biofilm. Selon la concentration de l'effluent, l'élimination du contaminant sera soit limitée par l'activité microbienne, soit limitée par sa diffusion dans le biofilm. Hodge et Devinny ont également développé une série d'équations qui décrivent le procédé de biofiltration (Hodge et Devinny 1992). Il combine les phénomènes de transport: l'advection, la dispersion, l'adsorption et les transferts de phases; et les réactions biologiques: dégradation du substrat, production du CO_2 (Figure 2-6). Contrairement à Ottengraf, ils assument que la biodégradation du contaminant suit une cinétique d'ordre un. Le modèle peut être employé tant en régime transitoire que permanent. En régime permanent, le modèle devient:

$$C = C_o \exp\left(\frac{-b_l k_m x}{V}\right) \quad (1)$$

où C_o et C sont les concentrations initiale et finale dans l'air ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), b_l la constante de biodégradation (h^{-1}), k_m le ratio des masses de contaminants dans les phases solide-liquide et gazeuse, x la position dans le filtre (cm) et V la vitesse interstitielle axiale des gaz ($\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$).

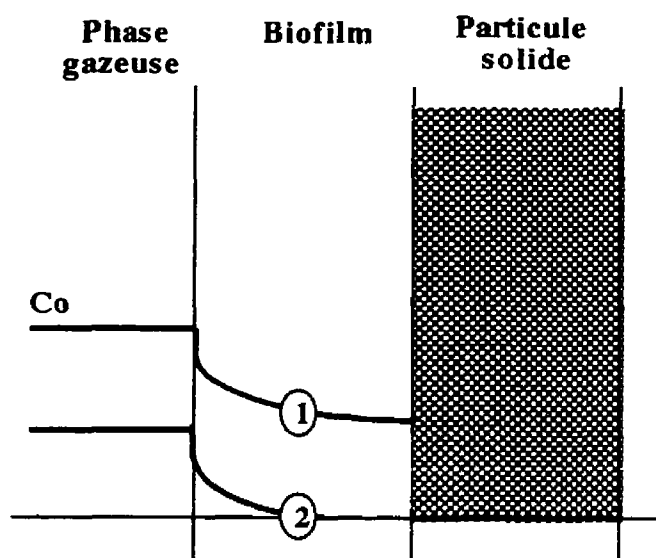


Figure 2-5 Biofiltration: Modèle de Ottengraf (1986)

(1) limitation biologique; (2) limitation diffusionnelle. C_o : Concentration de la phase gazeuse.

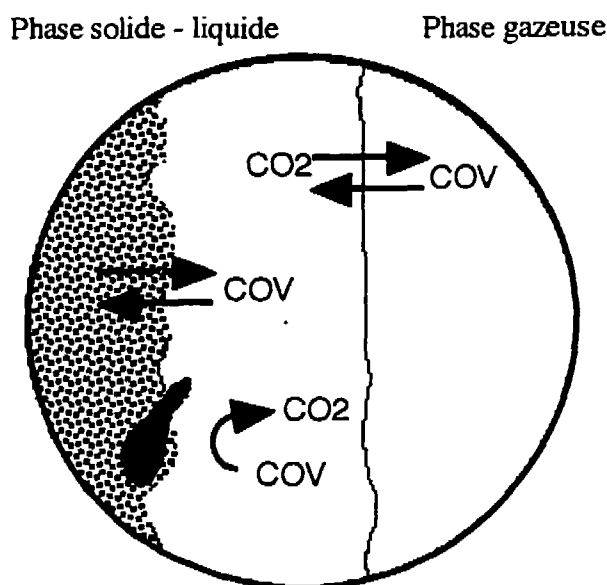


Figure 2-6 Biofiltration: Modèle biophysique de Hodge et Devinny (1992).

De haut en bas: diffusion, sorption et biodégradation.

On emploie généralement comme support pour le biofilm de la tourbe (Shareefdeen et Baltzis 1993), du sol (Terasawa et *al.* 1986) ou du compost (Ergas et *al.* 1994). Depuis quelques années, d'autres supports ont également fait leur apparition, tels que le charbon activé (Weber et Hartmans 1995) et morceaux de polymères (Shareefdeen et Baltzis 1993). Le matériel filtrant doit fournir des conditions optimales de croissance pour les micro-organismes, en plus de fournir une grande surface spécifique et une faible perte de charge (Leson et Winer 1991). Pour augmenter la durée de vie du biofiltre, les matériaux qui ont tendance à se compacter, sont à éviter. Dans le cas du charbon activé, son ajout dans la matrice filtrante permet de limiter les variations de concentration trop importantes (Weber et Hartmans 1995). En général, un mélange de ces divers matériaux est utilisé, ce qui offre un compromis intéressant. Habituellement, le compost est utilisé comme matériel de base (Leson et Winer 1991). Celui-ci procure un excellent environnement pour l'activité et

la croissance microbienne (Hodge et Devinny 1992). Il n'est pas nécessaire d'ajouter des nutriments, le compost étant suffisamment riche. On emploie fréquemment du compost d'origine commerciale (mature) dans les biofiltres (Leson et Winer 1991).

2.4.2 Systèmes de biofiltration

La filière technologique de la biofiltration regroupe une multitude de procédés. Trois grandes classes de procédés sont utilisées pour l'assainissement biologique des effluents gazeux: la biofiltration, le bio-lavage et la biofiltration à percolation (Van Groenestijn et Hesselink 1993). Lors de la biofiltration, les contaminants sont directement transférés dans le biofilm tandis que pendant le bio-lavage les polluants sont traités en phase liquide après leur solubilisation dans une solution de lavage. Les biofiltres à percolation sont un hybride des systèmes précédents. La biomasse est attachée au lit filtrant qui est irrigué de façon continue afin de solubiliser les polluants et retirer les sous-produits toxiques (Van Groenestijn et Hesselink 1993). Les biofiltres conventionnels sont généralement des systèmes statiques. On les retrouve soit dans des fosses à la surface du sol ou dans des conteneurs. Les premiers sont surtout retrouvés en industrie où le volume d'air à traiter est grand tandis que les seconds sont utilisés dans le traitement des sols par bioventilation. Certaines entreprises ont également transposé les systèmes d'agitation employés en compostage pour l'opération des biofiltres (Genois 1996). À l'échelle de laboratoire, des colonnes remplies de milieu filtrant constituent les biofiltres (Ottengraf *et al.* 1984; Hodge et Devinny 1992; Shareefdeen et Baltzis 1993; Ergas *et al.* 1994). Ces réacteurs sont simples et permettent une grande versatilité.

Selon des contaminants à traiter, la configuration du système peut varier. Ainsi, pour le traitement des vapeurs contenant des composés soufrés et de l'ammoniaque, Geraldts et *al.* (1995) ont juxtaposé un bio-laveur suivi d'un biofiltre. La première section élimine les molécules soufrées en les solubilisant et évite la diminution du pH dans le biofiltre tandis que la seconde partie permet une destruction complète de l'ammoniaque. Cette technique peut également être employée pour traiter des effluents contaminés par des COVs et des composés soufrés.

Les conditions de culture sont plus facile à contrôler en milieu liquide. Le développement du bio-laveur découle de ce principe ainsi que d'autres technologies d'épuration biologique de l'air. Choi et *al.* (1992) ont développé un procédé où le courant gazeux circule dans des canalisations poreuses. Les contaminants traversent la paroi pour se retrouver dans un bioréacteur en phase liquide où la transformation a lieu.

Des réacteurs fluidisés (Ensley et Kurisko 1994; Ye et *al.* 1994) à spirales (Shim et *al.* 1995) ont également été développés pour le traitement de vapeurs d'éthanol et de trichloroéthylène.

2.4.3 Paramètres d'opération

2.4.3.1 Conditions environnementales

Comme tout système biologique, le biofiltre est affecté par son environnement. Plusieurs paramètres doivent être suivis et contrôlés pour éviter le dépérissement de l'activité de dégradation. Le contenu en eau, le pH, la température sont des points importants à surveiller (Leson et Winer 1991; Van Groenestijn et Hesselink 1993). Des variations extrêmes de ces paramètres peuvent déséquilibrer l'écologie microbienne du filtre et déstabiliser les activités de biodégradation. La teneur en oxygène peut jusqu'à un certain point être problématique, mais les débits d'aération élevés associés à l'activité retrouvée dans les biofiltres ne laisse pas présager de limitations en oxygène lors de l'opération du procédé.

L'activité microbienne doit être optimale pour que la biofiltration soit efficace; des températures entre 20 et 40°C sont donc recommandées (Leson et Winer 1991). Au-delà de cette température, l'activité microbienne décroît rapidement, résultat de l'inactivation thermique des micro-organismes responsable de la dégradation des contaminants (Williams et Miller 1992). Cependant, la biofiltration thermophile a été employée pour traiter des vapeurs de formaldéhyde et de phénol dans un biofiltre dont la température allait jusqu'à 55° C (Knauf et Zimmer 1994). À ce jour, cette démonstration est la seule à avoir employé des conditions thermophiles lors de la biofiltration.

Le contenu en eau semble être l'un des paramètres les plus difficiles à contrôler lors de l'opération d'un biofiltre (Ottengraf et *al.* 1984). En général, une teneur massique en eau supérieure à 40% est nécessaire (Ottengraf 1986). Sous ce niveau, la population microbienne changera en faveur des champignons diminuant l'efficacité du système (Van Groenestijn et Hesselink 1993). Des contenus en eau supérieurs à 60% diminuent l'espace lacunaire limitant ainsi le transfert entre les phases gazeuse et liquide (Ottengraf 1986). L'utilisation d'une tour d'humidification en amont des biofiltres permet de limiter l'assèchement du lit filtrant. Cependant, dans plusieurs cas, une irrigation supplémentaire est requise. Une opération descendante combinée à une irrigation par la surface permettent de maintenir un contenu en eau adéquat (Van Groenestijn et Hesselink 1993).

Les micro-organismes sont sensibles aux variations de pH qui peut varier grandement lors de la biofiltration selon les composés traités. L'élimination du H_2S ou de produits chlorés comme le trichloroéthylène génère habituellement des acides qui déstabilisent le pH du lit filtrant (Leson et Winer 1991; Van Groenestijn et Hesselink 1993). Cette production d'acides sulfurique et chlorhydrique peut, jusqu'à un certain niveau, être tamponnée par le milieu filtrant, celui-ci ayant un bon pouvoir tampon (Williams et Miller 1992). Dans les cas où la baisse de pH est trop importante, l'ajout d'agents neutralisants tels que la chaux permet de maintenir le biofiltre à des pH optimaux. Il ne semble pas y avoir de problèmes de pH reliés au traitement des BTEX puisque ceux-ci sont transformés habituellement en CO_2 et en H_2O .

2.4.3.2 Pertes de charge

Les pertes de charges peuvent affecter grandement l'efficacité d'un biofiltre. La hauteur du lit de même que les changements biologiques se produisant dans le matériel filtrant affectent les pressions requises pour que les effluents gazeux traversent le milieu (Van Groenestijn et Hesselink 1993). La teneur en eau, la dégradation de la matrice, la croissance de la biomasse et la compaction sont les principaux facteurs responsables de la variation des pertes de charge dans un biofiltre (Williams et Miller 1992). Un suivi continu de la pression permet de détecter la présence de chemins préférentiels et de compaction (Williams et Miller 1992). Plusieurs auteurs ont tenté de modéliser ces pertes de charges mais il s'est avéré que celles-ci étaient spécifiques pour chaque biofiltre, limitant les possibilités de modélisation (Higgins *et al.* 1982).

2.4.3.3 Charge organique à traiter

La figure 2-3 dresse les limites d'utilisation de la biofiltration. On reconnaît que les biofiltres n'ont pas les mêmes capacités de traitement que les procédés thermiques ou chimiques mais leur principal avantage est qu'ils peuvent traiter de grands débits à de faibles concentrations. Toutefois, au-delà de certaines concentrations, les polluants inhibent leur propre biodégradation; ils sont toxiques (Van Groenestijn et Hesselink 1993). La capacité d'enlèvement des contaminants varie entre 35 g/kg de milieu-jour pour le méthylformiate et 1,35 g/kg de milieu-jour pour le méthanol (Williams et Miller 1992). En fait, les capacités d'enlèvement sont fonction des capacités biodégradantes du milieu. En général, les composés les plus facilement biodégradables sont les alcools et les cétones

suivi en ordre décroissant des hydrocarbures légers, des phénols et des composés halogénés (Bohn 1992).

2.4.4 La biofiltration des BTEX

Les premiers travaux d'Ottengraf (Ottengraf et Van den Oever 1983) sur la biofiltration ont été effectués avec le toluène. On a rapporté que l'enlèvement suivait une cinétique d'ordre zéro se situant entre 20 et 40 g C m⁻³ h⁻¹ (Ottengraf et *al.* 1984; Ottengraf 1986). Des taux variant de 20 à 150 g C m⁻³ h⁻¹ et indépendant de la concentration à l'entrée ont été rapportés dans la littérature (Devinny et *al.* 1994; Parker et *al.* 1994; Rho et *al.* 1994; Kennes et *al.* 1996). D'autres auteurs suggèrent plutôt des cinétiques d'ordre un pour les concentrations étudiées (Windsperger et *al.* 1990; Hodge et *al.* 1991).

Au cours des dernières années, divers substrats ont été employés pour la biofiltration des BTEX et se sont montrés efficaces (Parker et *al.* 1994). Lors du traitement de vapeurs de Jet Fuel (JP-5), les essais avec un milieu constitué de sol ont montré des cinétiques de dégradation d'ordre zéro, mais les réactions avec le charbon activé et la terre de diatomées étaient du premier ordre (Hodge et *al.* 1991). D'autre part, ils ont montré que les résultats à l'échelle laboratoire pouvaient facilement être employés la mise à l'échelle d'un biofiltre industriel (Devinny et *al.* 1994).

CHAPITRE 3: MATÉRIEL ET MÉTHODES

Ce chapitre renferme l'information concernant les expériences présentées à la section 4.3. La méthodologie employée pour les autres expériences est présentée à l'intérieur des manuscrits.

3.1 Essais de minéralisation en microcosmes

3.1.1 Préparation des microcosmes

Les essais en microcosmes (Figure 3-1) ont été réalisés dans des bouteilles sérologiques de 120 mL (Fisher Scientific, Montréal, Canada) contenant de 4 à 8 g humide d'échantillon de compost. Un tube de solution alcaline (KOH 1N) servant de trappe à CO₂ ainsi qu'un tube vide ont été insérés dans le microcosme. Les microcosmes ont été scellés avec des valve Mininert en Teflon (Supelco, Bellafonte, PA). Le toluène radioactif (100 000 dpm / microcosme; activité spécifique 9,6 mCi·mmol⁻¹; marqué uniformément sur

l'anneau; Sigma Chemicals, St-Louis MI) a été ajouté à l'aide d'une seringue de verre (Hamilton série 7000) dans le tube vide pour permettre une vaporisation complète dans l'atmosphère. Du toluène non radioactif était également ajouté pour obtenir les concentrations désirées.

Afin d'étudier les capacités métaboliques du compost actif, le toluène a été remplacé dans certaines expériences par du benzène (activité spécifique: $19,3 \text{ mCi} \cdot \text{mmol}^{-1}$; marqué uniformément sur l'anneau; Sigma Chemicals) ou du 1,2-dichlorobenzène (activité spécifique: $6,6 \text{ mCi} \cdot \text{mmol}^{-1}$; marqué uniformément sur l'anneau; Sigma Chemicals). Les contrôles abiotiques ont été préparés de la même façon et contenaient 0,2% (m/m) de triazoture de sodium (NaN_3). Les microcosmes ont été incubés à la noirceur soit à la température de la pièce ou soit à 50°C .

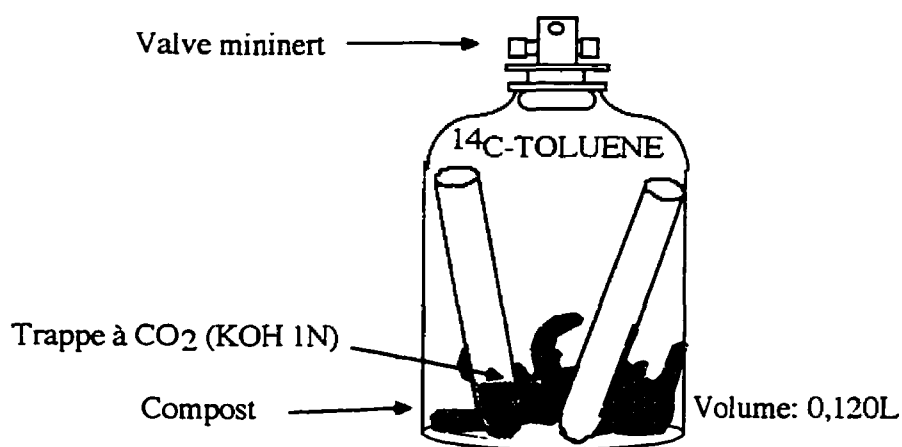


Figure 3-1 Représentation schématique d'un microcosme en phase vapeur

3.1.2 Échantillonnage

Les microcosmes ont été échantillonnés périodiquement à intervalles de 2 heures. Pour certaines expériences, deux microcosmes ont été échantillonnés en alternance. À cette fin, la solution de KOH (1 mL) contenant, entre autres, le CO₂ radioactif a été prélevée puis la trappe a été rincée une fois avec du KOH frais (1 mL) avant d'être rempli de nouveau avec du KOH (1 mL). Les deux fractions de KOH (2 mL) ont été mélangées à 10 mL de cocktail de scintillation (Optiphase Hi-safe, Wallac). La radioactivité retrouvée dans les prélèvements a été mesurée par scintillation à l'aide d'un compteur LSC 1409 (Wallac). L'activité, exprimée en dpm, a été convertie en mg de toluène minéralisé selon l'équation suivante:

$$M_{\text{toluène}} = \frac{DPM_{\text{cumul}}}{DPM_{\text{std}}} \cdot V_{\text{toluène}} \cdot \rho_{\text{toluène}} \quad (2)$$

où M correspond à la masse de toluène minéralisé, DPM_{cumul} la quantité cumulative de radioactivité récupérée, DPM_{std} la quantité de radioactivité ajoutée initialement, V le volume de toluène injecté et ρ la densité du toluène.

CHAPITRE 4: RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 La biofiltration du toluène pendant le compostage

La biofiltration emploie généralement des supports dont le contenu en matière organique facilement biodégradable est limitée (tourbe, compost mature, sol). Dans ces conditions, la microflore s'attaque préférentiellement aux contaminants gazeux. À l'opposé, la biofiltration durant le compostage s'effectue en présence de matière organique facilement assimilable. Bien que la présence de matière organique réprimerait la biodégradation des BTEX (Heald et Jenkins 1996), sa présence peut apporter certains facteurs physiologiques et nutritionnels nécessaire à la croissance microbienne. La matière organique contient une multitude de facteurs de croissance qui peuvent être bénéfiques sur les populations microbiennes. Par exemple, certaines structures chimiques retrouvées dans les pigments des feuilles sont également présents dans les systèmes enzymatiques microbiens. Certains composés peuvent également induire l'expression des enzymes ou favoriser des réactions de co-oxydation et de co-métabolisme permettant une biodégradation des contaminants à une plus faible concentration. Les différentes sources de carbone et d'énergie permettent aussi de maintenir la microflore active lorsque la concentration de contaminants dans le

courant gazeux est insuffisante pour la croissance microbienne. La dégradation de la matière organique a également d'autres avantages tels qu'une production métabolique d'eau non négligeable. De 0,5 à 0,7 g d'eau sont produits lors de la dégradation d'un gramme de matière organique (Haug 1993).

La biofiltration pendant le compostage n'est pas rapporté dans la littérature scientifique. Une meilleure connaissance des caractéristiques de la biofiltration lors du compostage des résidus de jardin permettrait de développer possiblement des systèmes plus performants en établissant des conditions environnementales optimales pour la microflore présente. Les capacités de biofiltration des BTEX ont donc été étudiées dans un biofiltre de 6 L. Des conditions thermophiles (45-55° C) et mésophiles (25-45° C) ont pu être étudiées. Ces travaux sur la biofiltration ont mené à la proposition d'un manuscrit pour publication dans *Biodegradation*.

MANUSCRIPT #1**ACTIVE COMPOST BIOFILTRATION OF BTEX-CONTAMINATED AIR**

MATTEAU, Yanick and RAMSAY, Bruce*

Affiliations:

NSERC Industrial Chair in Site Bioremediation, BIOPRO Research Center, Department of Chemical Engineering, École Polytechnique de Montréal, Montréal QC, H3C 3A7, Canada

***Corresponding author:**

B. Ramsay, Department of Chemical Engineering, École Polytechnique, P.O. box 6079, P.O. Downtown, Montréal, QC, H3C 3A7, Canada. Phone: (514) 340-4525 Fax: (514) 340-5913. E-mail Bruce.Ramsay@mail.polymtl.ca

4.1.1 Abstract

Composting of leaves and alfalfa was used as filterbed for the biofiltration of toluene-contaminated air in a 6-L biofilter (initial bed height: 180 mm). During the thermophilic phase (45° to 55° C), toluene biodegradation rates at an inlet concentration of about 5 g·m⁻³ and a gas residence time of 90 seconds reached 110 g toluene·m⁻³·h⁻¹. The highest rates were obtained late in the thermophilic phase suggesting that a microbial adaptation was occurring. Biodegradation rates decreased rapidly (50% in 48h) in the cooling stage. Under mesophilic conditions, the maximum biodegradation rate that could be obtained by increasing the inlet toluene concentration was near 89 g toluene·m⁻³·h⁻¹ which is similar to that reported in the literature for mature compost biofilters. No volatile by-product was detected by gas chromatography. Mineralization of ¹⁴C-toluene and ¹⁴C-benzene showed that they were degraded into CO₂ and H₂O under both thermophilic and mesophilic conditions. Bacteria isolated from late mesophilic stage had the capacity to degrade all BTEX compounds but were not able to transform chlorinated compounds. Biofiltration during composting process seems to be an excellent method for the treatment of gaseous BTEX. This is the first report of biofiltration of toluene vapors at 50° C.

4.1.2 Introduction

Toluene and other monoaromatic compounds such as benzene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) are commonly found in gasoline-contaminated sites (USEPA 1995). The presence of BTEX compounds in the environment is a major concern because of their toxicity. This, combined with their high aqueous solubility which allows them to migrate through soil and groundwater, has made them priority pollutants for the US Environmental Protection Agency. BTEX-contaminated soils are generally excavated and treated by bioventilation (Saberian *et al.* 1994). Biofiltration is often used to treat the exhaust air from this process. Similarly, air sparging followed by biofiltration can be used for *in situ* treatment if soil structure permits. Biofiltration is also widely used for the treatment of low concentration process off-gases.

Biofiltration costs are generally lower than those of other technologies such as incineration or adsorption (Leson and Winer 1991; Bohn 1992) but due to relatively low specific biodegradation rates, biofilters must be very large. Biofilter beds usually consist of soil, compost, wood bark or peat moss (Leson and Winer 1991). These materials provide a suitable environment for biofilm formation. Biodegradation rates in the biofilm are limited either by microbial activity or contaminant diffusion through the biofilm (Ottengraf and Van den Oever 1983). Thus, in cases where diffusion is not limiting, biofilters with increased microbial activity should have a superior elimination capacity.

The first stage of composting is thermophilic due to extremely active microbial metabolism (Fogarty and Tuovinen 1991). Temperatures up to 65° C can be reached during this stage but the optimal temperature for degradation of the organic phase is below 60° C (Nakasaki et al. 1985b). Aeration is necessary to maintain aerobic conditions and can increase the degradation rate up to 25% (Miller 1984). Intense microbial activity in the thermophilic stage may increase the possibility of co-oxidation of added contaminants. *Bacillus stearothermophilus*, one of the most numerous micro-organisms in the thermophilic stage of composting (Strom 1985b) has been reported to metabolize benzene and toluene (Natarajan et al. 1994). Studies have demonstrated that recalcitrant pollutants such as polycyclic aromatic hydrocarbons, nitro- and chloro-aromatics can be transformed during composting (Crawford et al. 1993; Breitung et al. 1996; Laine and Jorgensen 1996). Co-composting of hydrocarbon-contaminated soils with leaves and alfalfa has increased the extent of weathered hydrocarbon degradation by at least 40% (Beaudin et al. 1996a). In this work, we studied the feasibility of biofiltration of toluene vapors during composting process.

4.1.3 Materials and Methods

4.1.3.1 Reactor Description

A 6-liter reactor (Figure 4-1) was used to perform composting and biofiltration. The reactor consisted of a glass column with an inner diameter of 152 mm and a height of 300 mm. Initial compost bed height was 180 mm (volume: 4 L). Simulated off-gases were generated by bubbling a portion of the air in toluene. The remaining air was sparged

through water for humidification. Toluene was chosen as the model contaminant because its characteristics are representative of monoaromatic compounds (Allen-King *et al.* 1994). Toluene concentration and flowrate were controlled with rotameters. Inlet gases were passed through a perforated Teflon plate (perforation diameter: 0,5 mm). A stainless-steel screen supported the compost 8 cm above the plate. An external heat exchanger consisting of plastic tubing connected to a recirculating bath was used to limit heat loss during composting. The temperature of the recirculating water bath was adjusted to maintain the compost temperature just below 55° C in thermophilic stage. It was maintained at 2-3° C below the interior compost temperature during the cooling and mesophilic stages. Two sample ports allowed the measurement of inlet and outlet toluene concentrations.

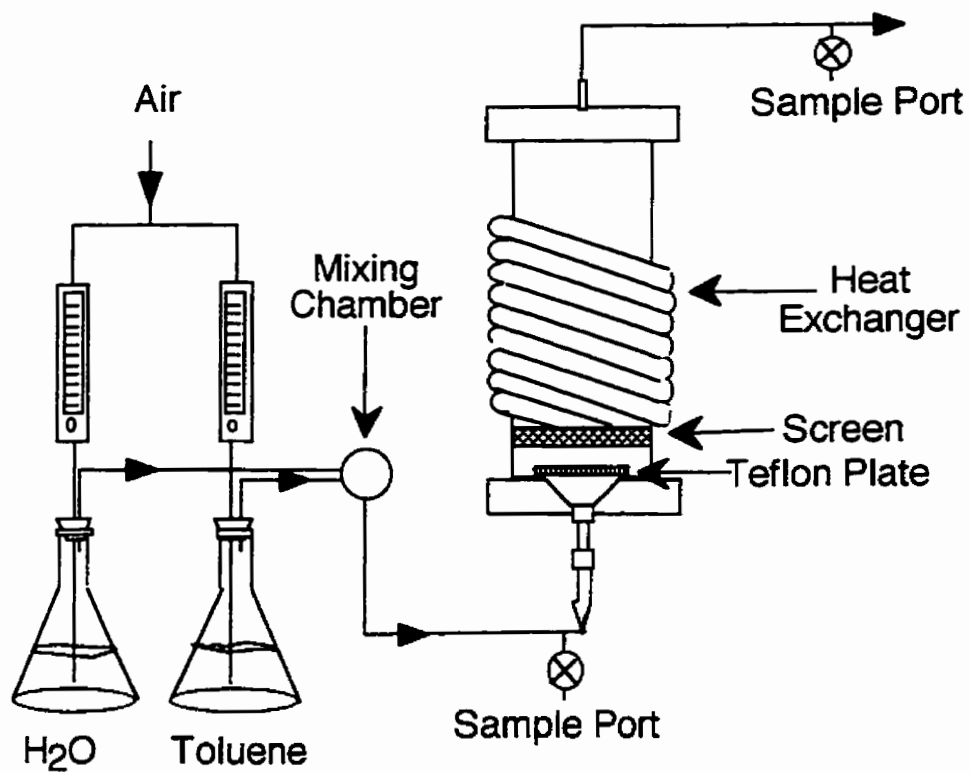


Figure 4-1 Schematic representation of the experimental biofilter. All materials in contact with toluene were Teflon, glass or stainless steel.

4.1.3.2 Compost Material

A blend of maple leaves and Rabbit Chow (#5315, Ralston Purina, Mississauga, Canada) served as the composting substrates. The initial C:N ratio was adjusted to 14 (w/w). Calcium carbonate ($70 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ dw}$) was added as a pH buffer. Water was added to keep the moisture content between 55 and 60% (w/w). Pressure drop during the composting did not exceed 2,5 cm of water. The inoculum ($85 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ dw}$) was a compost previously used for toluene biofiltration. The compost was mixed manually every 48–72 hours to prevent channeling and drying. Samples for pH, moisture and ash content analyses were taken after mixing. Water content was measured in duplicate samples by drying 10 to 15 g of compost overnight at 105°C . The dried solids were then weighed and heated at 550°C for 90 min. to determine ash content. A slurry of 10 g of compost in 90 mL of distilled water was used to monitor pH.

4.1.3.3 Mineralization Experiments

Toluene mineralization was determined in microcosms. Compost samples (5 g wet, although all calculations were based on dry weight) were placed in 120-mL serological bottles sealed with Teflon Mininert valves (Supelco, Bellefonte, PA, USA). ^{14}C -ring labeled toluene ($9,6 \text{ mCi} \cdot \text{mmol}^{-1}$ Sigma Co, St-Louis, MI, USA) was added at 100 000 dpm per microcosm. Unlabeled toluene was added to obtain the desired vapor phase concentrations. A CO_2 trap (1N KOH) was placed inside each microcosm. Microcosms were incubated in the dark at room temperature or 50°C as specified. Abiotic controls were performed by adding sodium azide to samples (0,2% w/w). The recovered $^{14}\text{CO}_2$ was quantified using a liquid scintillation counter (Wallac LSC 1409, Turku, Finland).

4.1.3.4 Microbiological Studies

Total heterotrophic bacteria and specific counts were performed by the poured plate method. Nutrient agar, (Difco, Detroit, MI, USA) and minimal salts agar (Greer *et al.* 1990) were respectively used. Ten g of compost was suspended in 90 mL of sterile NaCl solution (0,85% w/v) and shaken 45 min with a wrist action shaker (Burrell Scientific, Pittsburg PA, USA). Tenfold dilutions were made and 100 μ L was mixed with molten agar at 45° C before pouring. Specific plates were placed in a 2-L jar with a Teflon-lined lid. Targeted liquid contaminant (BTEX, 1,2-dichlorobenzene or trichloroethylene) was added to obtain a vapor phase concentration of 10 g·m⁻³. Plates were incubated at 30° C and 50° C. Toluene oxygenase activity was measured by monitoring the colorimetric formation of naphthol from naphthalene (Ensley *et al.* 1983). Toluene-degrading bacteria were isolated on nutrient agar, Gram-stained and identified using the GN microplate system (Biolog, Hayward, CA, USA).

4.1.3.5 Analytical Methods

Triplicate samples of toluene were measured by a HP 5890 gas chromatograph equipped with a 25 m HP-5 capillary column and a flame ionization detector (FID). The temperature of the oven was increased from 60° C to 90° C and from 90° C to 120° C at a rate of 5° C/min and 10° C/min respectively. Injector and detector temperatures were maintained at 90° C and 220° C respectively. Helium was used as the carrier gas. For sampling, 25 to 100 μ L of gas was taken by a gastight syringe (Hamilton, Reno, NE, USA) equipped with a Teflon valve (Supelco, Bellafonte, PA, USA) and injected

manually. Standards were made by injecting a known volume of liquid toluene into a closed bottle of known volume (120 mL). Calibration curves were linear in a range from 0 to 30 g·m⁻³. Oxygen and carbon dioxide in the gas phase were monitored with a mass spectrometer (VG Quadrapoles, Middlewich, England). Biodegradation rates in g of toluene·m⁻³ of biofilter bed·h⁻¹ were calculated as:

$$\text{rate} = \frac{C_0 - C}{V} \times v \quad (3)$$

where C_0 = inlet toluene concentration(g·m⁻³);

C = outlet toluene concentration (g·m⁻³)

v = gas flowrate (m³·h⁻¹);

V = volume of biofilter bed (m³).

4.1.4 Results

4.1.4.1 Toluene Biodegradation During Composting

An aerated composting process was studied for its capacity to purify toluene-contaminated air. The data presented (Figure 4-2) correspond to the thermophilic (t_{1-4}), the cooling (t_{4-9}) and the early maturation (t_{9-16}) stages of composting. The air flowrate was stable at $2,507 \pm 0,140$ L·min⁻¹ (n=32). It was adjusted to avoid oxygen limitation of composting activity at least at a macroscopic level. Gas residence time in the solid was calculated and gradually decreased from 100 to 90 seconds as the height of the compost bed (measured daily), and thus its volume, decreased. The compost dry weight decreased by almost 45% due to utilization of organic matter during the 16-day period. The ash content increased

from 6 to 10% of the initial dry weight. Water content remained stable at 50 to 60% due to humidification of inlet air and to metabolic production of water. Maximum toluene biodegradation ($110 \pm 20 \text{ g toluene} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$) was obtained 3 days into the thermophilic stage. Apparently thermophilic toluene degraders required this time to acclimatize to toluene. The toluene biodegradation activity decreased at least 50% during the cooling phase (up to day 9) where temperature decreased to 30° C due to lower overall metabolic activity.

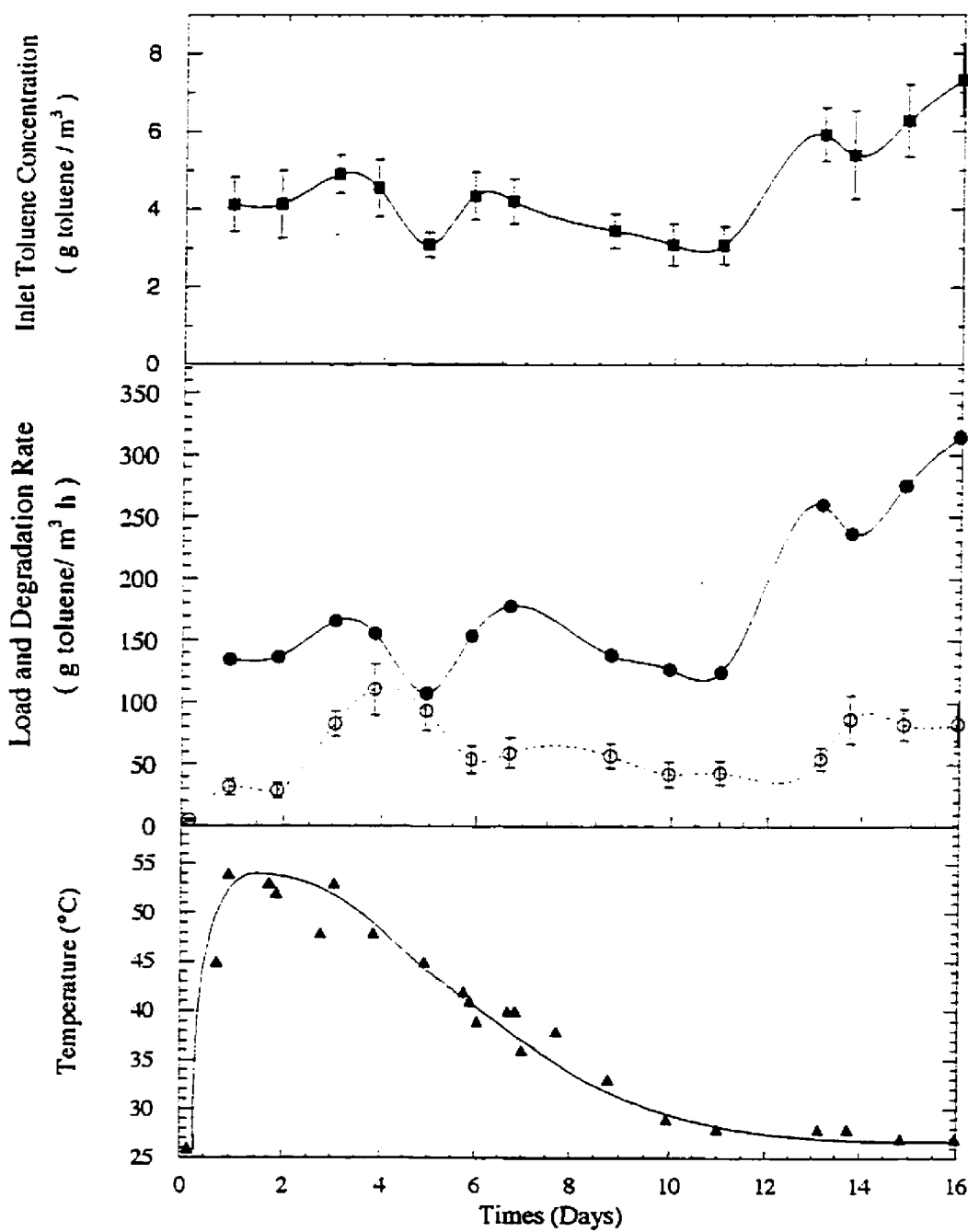


Figure 4-2 Biofiltration of toluene during the composting. Inlet toluene concentration (■); toluene load (●); biodegradation rate (○) and temperature (▲).

During the maturation stage, the toluene degradation rate increased on day 14 to $89 \pm 19 \text{ g toluene} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ due to an increase in the inlet toluene concentration. Effects of inlet toluene concentration were studied by stepwise increases in the inlet concentration from 1 to $8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ (Figure 4-3). The maximum biodegradation rate in the maturation stage reached $80\text{-}90 \text{ g toluene} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ at a concentration of about $3,2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. The degradation rate did not vary significantly 24 hours after the change suggesting that a steady state value had been approached within the 45-minutes period.

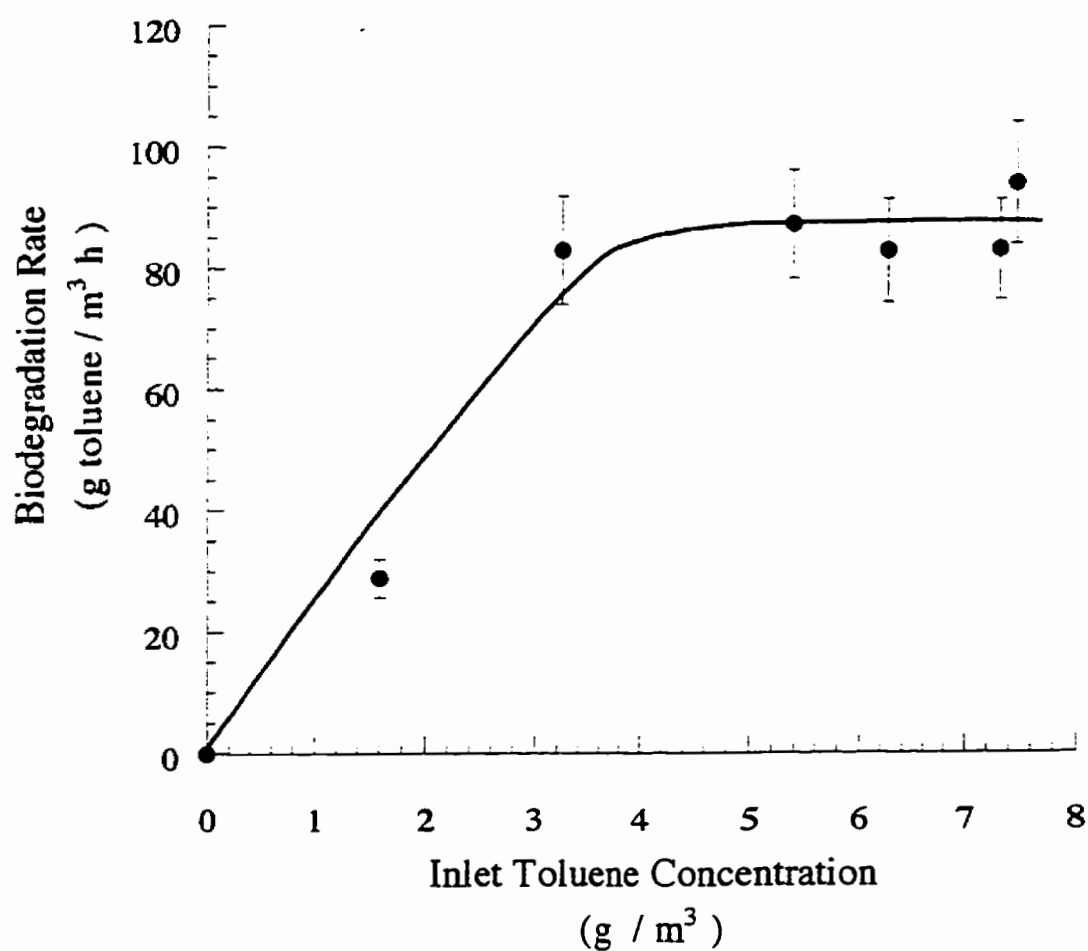


Figure 4-3 Biofilter response to inlet concentration variations under mesophilic conditions. Samples were taken 45 minutes after the stepchange.

4.1.4.2 Toluene Mineralization

Gas chromatography of the outlet gases showed no detectable peaks other than residual toluene. In order to prove, complete mineralization of toluene to CO_2 and H_2O , studies with radioactive toluene were conducted (Figure 4-4). Regardless of whether the compost was taken from thermophilic or mesophilic stages, degradation began without a lag phase. However, as in all composting processes, oxygen limitation due to diffusion into the compost particles may have occurred from the beginning. Nevertheless, the degradation rates were constant during the first 5 h indicating the absence of oxygen limitation on a macroscopic level in the microcosms. On the basis of the calculated O_2 uptake rate (c.f. annexe 2) from mass spectrometry data from the laboratory-scale composting unit, the oxygen concentration could have become limiting after about 5 h. At a concentration of $6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, benzene was mineralized at a rate equal to that of toluene mineralization both under mesophilic (Figure 4-4) and thermophilic conditions (c.f 4.3.3).

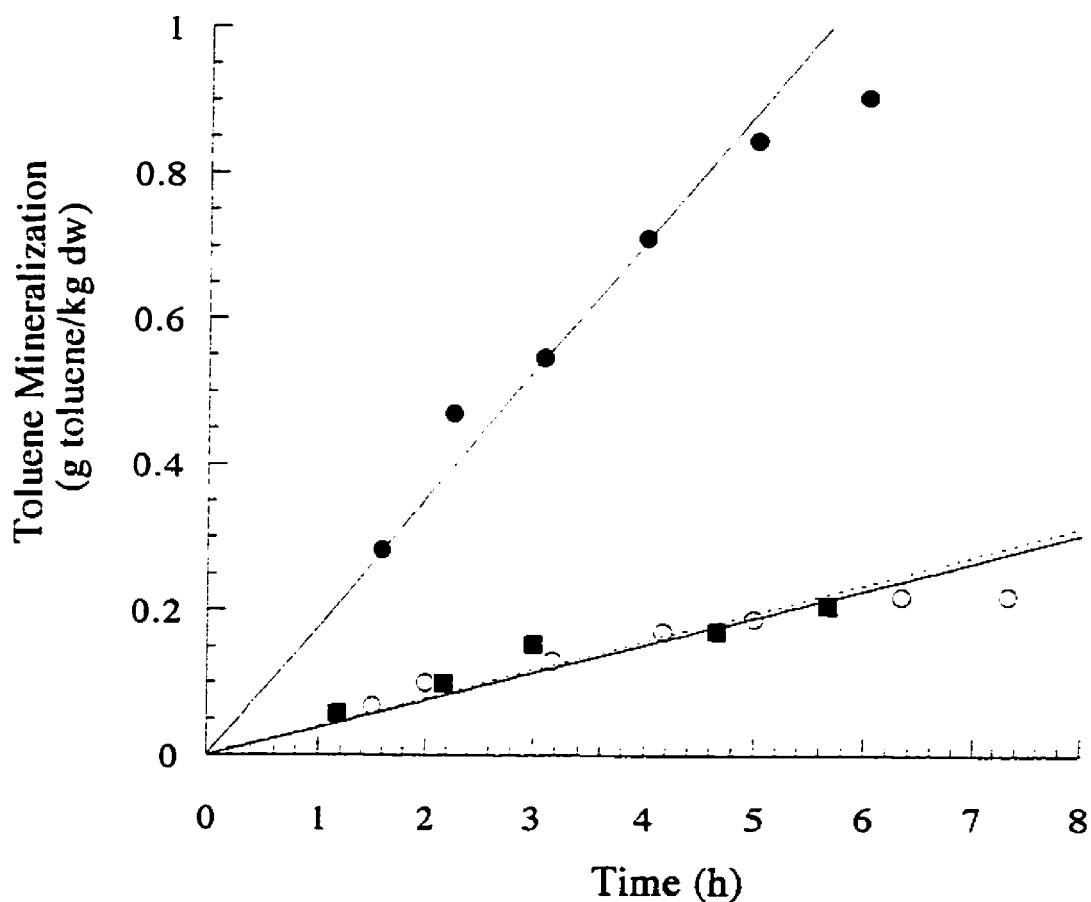


Figure 4-4 Mineralization of toluene by active compost in the thermophilic (—●—), and the mesophilic (—○—) stage and benzene in the mesophilic stage (—■—). The initial toluene or benzene concentration in microcosm was $6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. Compost samples were taken at day 3 and 13.

4.1.4.3 Metabolic Capacity of Microorganisms

Microbiological counts were made on the inoculum (compost from previous toluene active compost biofiltration experiment) and on the compost substrates (leaves and alfalfa) to determine the source of toluene-degrading microorganisms. The majority of the total initial microbial population came from the inoculum (Table 4-1; $n = 3$). The low water content of leaves and alfalfa limits their microbial population. Less than 0,01 % of the mesophilic heterotroph population in the compost mixture showed the capacity to utilize toluene as sole carbon source. Three different bacterial strains which use toluene as sole carbon and energy source were obtained from the mesophilic stage. These strains were also able to grow on benzene, ethylbenzene and xylene isomers supplied in the vapor phase. No growth was observed with 1,2-dichlorobenzene and trichloroethylene vapors. All three were Gram-negative rods identified as *Pseudomonas* sp. Microorganisms which use toluene as sole carbon and energy source were not isolated from thermophilic conditions, although thermophilic microflora were found to grow in the presence of an aqueous toluene concentration of up to $250 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ if yeast extract ($100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$) was supplied.

Table 4-1 Microbiological characterization of substrates used for active compost toluene biofiltration

Substrate	Bacterial concentration (CFU·g ⁻¹ dw)			
	Heterotrophs		Toluene-degraders	
	30° C	50° C	30° C	50° C
Leaves	6,51±0,53 x 10 ⁴	< 10 ³	n.d.	n.d.
Alfalfa	6,97±0,58 x 10 ⁵	n.d. ^a	n.d.	n.d.
Inoculum	4,39±0,41 x 10 ⁹	6,17±0,82 x 10 ⁸	2,20±0,23 x 10 ⁵	n.d.

a) n.d.: no growth was detected.

4.1.5 Discussion

In the first stage of composting, the toluene biodegradation rate increased constantly until the temperature began to descend (Figure 4-2). The highest toluene biodegradation rate (110 g toluene·m⁻³·h⁻¹) was achieved when the temperature was near 50° C. A similar effect has been observed in studies on hydrocarbon co-composting where two optimal temperatures were found (25° and 50° C) (Beaudin et al. 1996b). Lengthening the thermophilic phase greatly increased the extent of hydrocarbon degradation (Beaudin et al. 1996b). In our experiments, the thermophilic phase lasted only 3 days since the high aeration rate allowed rapid utilization of the most easily degradable growth substrate. A longer thermophilic period could result in an even higher thermophilic degradation rate. The use of thermophilic biofiltration for treatment of waste has been reported. Phenol and formaldehyde vapors at a concentration of 0,1 g·m⁻³ were degraded in a wood chip bed

with a biodegradation rate of $9 \text{ g C} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ at temperatures between 40 and 55° C (Knauf and Zimmer 1994).

Toluene biodegradation rates in the mesophilic stage of active compost biofiltration were similar to those obtained with mature compost biofilters (Rho et al. 1994). The fact that the toluene biodegradation rate did not increase above a certain inlet concentration (about $3,2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$) shows that biological reactions are probably the limiting factor rather than diffusion during the mesophilic active compost biofiltration of toluene since higher rate were obtained in the thermophilic phase. Toluene-degraders isolated from the maturation (later mesophilic) stage were *Pseudomonas* sp. which tend to have optimal growth temperatures around 30° C. Nevertheless, the high temperature before maturation stage did not appear to decrease the activity of toluene degrading bacteria in the mesophilic stage. It has been reported that mesophilic bacteria are able to survive above 60° C but do not contribute to composting activity at that temperature (Nakasaka et al. 1985b).

Toluene biodegradation under thermophilic and mesophilic conditions is quite different. Our attempts to isolate thermophilic microorganisms which use toluene as sole carbon source failed, suggesting that toluene-degrading microorganisms from active compost need other organic compounds for growth. As opposed to mesophilic toluene-degraders which are able to use toluene as the sole carbon source, it has been demonstrated that both a *Thermus* sp. (Chen and Taylor 1995) and *Bacillus* (Natarajan et al. 1994) need another nutrient source such as yeast extract to induce toluene degradation under thermophilic conditions. Presence of a large amount of available nutrients during the thermophilic stage of composting could be one of the reasons for the high toluene biodegradation rate in this stage. Nutrient limitation during the late thermophilic stage lowered the overall microbial

activity and the temperature (Fogarty and Tuovinen 1991). In the present study, this corresponded to a decrease in the biodegradation rate although it is difficult to separate the effect of carbon limitation from that of temperature.

Mineralization studies in microcosms and the absence of by-products in GC analyses confirmed that toluene was completely degraded to CO_2 and H_2O . Microcosm data may also be useful in biofilter characterization and in the design of pilot-scale biofilters. In our case, thermophilic conditions showed higher degradation rate both in the microcosms and in the bioreactor. Nevertheless a direct relation between these systems cannot be made. By converting reactor rates to $\text{mg toluene g}^{-1} \text{ dry compost h}^{-1}$, the microcosm rates were 2 to 20 times lower than reactor rates. Mass transfer rates in the microcosm are much lower than those in a reactor. No airflow is provided in microcosms so that anaerobic microzones can be formed and toluene and/or oxygen may not reach all parts of the biofilm. In addition, carbon used for growth is not measured in microcosms. This can lead to an underestimation of the biodegradation rate. It has been reported that 15 to 40% of toluene transformed in groundwater microcosms was incorporated into biomass (Bianchi-Mosquera et al. 1994). Another study had shown that only 50% of initial radioactive 2,4-dichlorophenoxyacetic acid was recovered as $^{14}\text{CO}_2$ when all of the contaminant was degraded (Comeau et al. 1993). Humic substances may also bind toluene by physico-chemical mechanisms such as is the case for 3-4 dichloroaniline which polymerize with humic macromolecules during its degradation in organic soil (Völkel et al. 1994). Nevertheless, microcosm data can give a relative idea of toluene degradation under different physiological conditions.

Mature compost is widely used as a biofilter bed (Leson and Winer 1991). It provides good physiological conditions for microbial colonization. On the other hand, this paper shows that composting substrate could also be used as a filter bed. Instead of purchasing mature compost, inexpensive local waste materials could be composted and used as filter bed for biofiltration processes. The composting process seems not to be affected by toluene biodegradation activities and the compost produced could be sold at a profit. During the bioventilation of BTEX-contaminated soil, the highest concentration of BTEX is found during the first days of operation (Donaldson et al. 1992). This peak coincides with the maximum rate of the toluene degradation in biofiltration under composting conditions so these processes could be linked. In the case of mixed volatile and non-volatile contaminations, compost produced could be also added to the soil as a rich microbial inoculum before treatment of non-volatile contaminants. Finally, in contrast to conventional systems, higher toluene degradation rates are achieved above 45° C during composting. A variation of this process could be used in an industrial off-gas treatment where expensive gas cooling is normally required.

4.1.6 Acknowledgments

We thank F. Roberge and J. Théoret for their technical help. This work was funded by Alcan aluminium, Analex, Browning-Ferris Industries, Hydro-Quebec, Petro-Canada, SNC-Lavalin, the Centre québécois de valorisation de la biomasse and the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC). Y.M. had an NSERC scholarship.

4.1.7 References

- Allen-King, R. M., J. F. Barker, R. W. Gillham and B. K. Jensen (1994). Substrate-limited and nutrient-limited toluene biotransformation in sandy soil. *Environ. Toxicol. and Chem.* 13: 693-705.
- Beaudin, N., R. F. Caron, R. Legros, J. Ramsay, L. Lawlor and B. Ramsay (1996a). Co-composting of weathered hydrocarbon-contaminated soil. *Compost Sci. Util.* 4: 37-45.
- Beaudin, N. R. F. Caron, R. Legros, J. Ramsay and B. Ramsay. (1996b). Effects of composting conditions on the remediation of hydrocarbon-contaminated soil. *J. Soil. Bioremed.* (submitted)
- Bianchi-Mosquera, G. C., R. Allen-King and M. Douglas. (1994). Enhanced degradation of dissolved benzene and toluene using a solid releasing compound. *Groundwater Monitor. Remed.*: 120-128.
- Bohn, H. (1992). Consider biofiltration for decontaminating gases. *Chem. Eng. Prog.* 88: 34-40.
- Breitung, J., D. Brunsnagel, K. Steinbach, L. Kaminski, D. Gemsa and E. Vonlow (1996). Bioremediation of 2,4,6-trinitrotoluene-contaminated soils by two different aerated compost systems. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 44: 795-800.

Chen, C. I. and R. T. Taylor (1995). Thermophilic biodegradation of BTEX by two *Thermus* species. *Biotechnol. Bioeng.* 48: 614-624.

Comeau, Y., C. W. Greer and R. Samson (1993). Role of inoculum preparation and density on the bioremediation of 2,4-D-contaminated soil by bioaugmentation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 38: 681-687.

Crawford, S. L., G. E. Johnson and F. E. Goetz (1993). The potential for bioremediation of soils containing PAHs by composting. *Compost Sci. Util.* 1: 41-47.

Donaldson, S. G., G. C. Miller, W. W. Miller (1992). Remediation of gasoline-contaminated soil by passive volatilization. *J. Environ. Qual.* 21: 94-102.

Ensley, B. D., B. J. Ratzkin, T. D. Osslund, M. J. Simon, L. P. Wackett and D. T. Gibson (1983). Expression of naphthalene oxidation genes in *Escherichia coli* results in the biosynthesis of indigo. *Science* 222: 167-169.

Environmental Protection Agency (1995). Bioventing principles and practices, Volume I: Bioventing principles, EPA/540/R-95/534a, 80 pages.

Fogarty, A. M. and O. H. Tuovinen (1991). Microbiological degradation of pesticides in yard waste composting. *Microbiol. Rev.* 55: 225-233.

Greer, C. W., J. Hawari and R. Samson (1990). Influence of environmental factors on 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by *Pseudomonas cepacia* isolated from peat. Arch. Microbiol. 154: 317-322.

Knauf, S. and H. Zimmer (1994). Biofiltration at a temperature above 40° C - comparison of the biofilter materials bark compost and wood chips. Staub Reinh. Luft 54: 41-44.

Laine, M. M. and K. S. Jorgensen (1996). Straw compost and bioremediated soil as inocula for the bioremediation of chlorophenol-contaminated soil. Appl. Environ. Microbiol. 62: 1507-1513.

Leson, G. and A. M. Winer (1991). Biofiltration : an innovative air pollution control technology for VOC emissions. J. Air Waste Manage. Assoc. 41: 1045-1054.

Miller, F. C. (1984). Thermodynamic and matrix water potential analysis in field and laboratories scale composting ecosystems, Ph.D. Dissertation, Rutgers University, New Brunswick, NJ USA.

Nakasaki, K., M. Sasaki, M. Shoda, H. Kubota (1985a) Characteristics of mesophilic bacteria isolated during thermophilic composting of sewage sludge Appl. Environ. Microbiol. 49: 42-45

Nakasaki, K., M. Shoda and H. Kubota (1985b). Effect of temperature on composting of sewage sludge. Appl. Environ. Microbiol. 50: 1526-1530.

Natarajan, M. R., Z. Lu and P. Oriel (1994). Cloning and expression of a pathways for benzene and toluene from *Bacillus stearothermophilus*. *Biodegradation* 5: 77-82.

Ottengraf, S. P. P. and A. H. C. Van den Oever (1983). Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter. *Biotechnol. Bioeng.* 25: 3089-3102.

Rho, D., P. Mercier, J. P. Jetté, R. Samson, J. Lei and B. Cyr (1994). Performance of a 30-L biofilter for the treatment of contaminated air with toluene and gasoline vapors: filter media selection, microbial activity, and substrate interactions. In: *Proc. 4th Ann. Symp. on Groundwater and Soil Remediation*, Calgary, Canada. pp 671-682

Saberian, A. G., M. A. Wilson, E. O. Roe, J. S. Andrienas, C. T. Esler, G. H. Kise and P. E. Reith (1994). Removal of gasoline volatile organic compounds via air biofiltration: A technique for treating secondary air emissions from vapor-extraction and air-stripping systems. In: *Hydrocarbon bioremediation*. R. E. Hinchee, B. C. Alleman, R. E. Hoeppel and R. N. Miller (Eds). Boca Raton USA, Lewis: 1-11.

Strom, P. F. (1985). Identification of thermophilic bacteria in solid-waste composting. *Appl. Environ. Microbiol.* 50: 906-913.

Swindoll, C. M., C. M. Aelion and F. K. Pfaender (1988). Influence of inorganic and organic nutrients on biodegradation and on the adaptation response of subsurface microbial communities. *Appl. Environ. Microbiol.* 54: 212-217.

Völkel, W., T. Choné, F. Andreux, M. Mansour and F. Korte (1994). Influence of temperature on the degradation and formation of bound residues of 3,4-dichloroaniline in soil. *Soil Biol. Biochem.* 26: 1673-1679.

4.2 La biofiltration thermophile du toluène

Les études sur la biofiltration thermophile dans la littérature sont rare (Knauf et Zimmer 1994), malgré le fait que beaucoup d'industries soient intéressées par cette approche. Jusqu'à maintenant, on semble vouloir adapter la biofiltration conventionnelle aux températures élevées en laissant la microflore indigène des biofiltres s'adapter aux conditions thermophiles. L'utilisation d'écosystèmes déjà adaptés aux conditions thermophiles tel que le compost actif pourrait être une avenue intéressante pour le développement de la biofiltration thermophile. Les essais de biofiltration pendant le compostage (voir chapitre 4.1) ont montré que durant la phase thermophile du compostage, le taux de biodégradation du toluène était élevé et même supérieur aux taux mesurés en conditions mésophiles. Les changements constants rencontrés durant cette phase permettent difficilement d'étudier plus en profondeur le comportement du biofiltre dans ces conditions.

Deux voies de recherches ont été choisies pour mieux caractériser la biofiltration en conditions thermophiles. En premier lieu, l'opération du système a été modifiée pour que les substrats solides soient alimentés de façon semi-continue (SCT). Après un certain temps, ce mode opérationnel maintient des conditions physiologiques similaires à celles rencontrées durant la phase thermophile du compostage. Nous avons pu ainsi déterminer si les taux obtenus lors de la phase thermophile du compostage étaient maximaux. Dans un second temps, les conditions thermophiles ont été maintenues par chauffage externe (PTP) de façon à vérifier si l'activité microbienne lors du compostage était responsable des taux élevés de biodégradation mesurés lors des essais en cuvée. Ces travaux ont mené à la

proposition d'un manuscrit pour publication dans *Journal of the Air and Waste Management Association*.

MANUSCRIPT #2
THERMOPHILIC TOLUENE BIOFILTRATION

Matteau, Yanick and Ramsay, Bruce*.

Affiliations:

NSERC Industrial Chair in Site Bioremediation, BIOPRO Research Center, Department of Chemical Engineering, École Polytechnique de Montréal, Montreal, QC, H3C 3A7, Canada

***Corresponding author:**

B. Ramsay, Department of Chemical Engineering, École Polytechnique, P.O box 6079, P.O. Downtown, Montréal, QC, H3C 3A7, Canada. Phone: (514) 340-4525 Fax: (514) 340-5913. E-mail Bruce.Ramsay@mail.polymtl.ca

4.2.1 Abstract

Biodegradation of toluene at 50° C was studied using a compost filter bed. Temperatures were maintained between 45° and 55° C by either a daily substrate addition or a heating system. At 50° C, toluene was degraded at a rate ranging from 80 to 120 g toluene·m⁻³·h⁻¹ at an average inlet gas concentration of 5,5 g·m⁻³. After a 3 days start-up period, biodegradation rate was relatively constant suggesting that high toluene degradation rates could be maintained by extension of the thermophilic phase. Higher toluene biodegradation rates were observed when substrates were added. Toluene biodegradation was proportional to its inlet concentration up to 18 g·m⁻³. Rates of 238 and 260 g toluene·m⁻³·h⁻¹ were measured for inlet concentrations of 8 and 18 g·m⁻³ for the semicontinuous experiment and the experiment where heat was added, respectively. Biofiltration at 50° C was found to be very effective at a concentration as high as 18 g·m⁻³ but at lower concentrations ranging between 1 and 8 g·m⁻³, rates were similar to those obtained under mesophilic conditions. Mixing, water content and presence of co-substrate are important parameters to maintain high toluene degradation rates.

4.2.2 Introduction

Biofiltration is one of the best technologies available for the treatment of gases contaminated with low concentrations of volatile organic compounds (VOCs) (Bohn 1992). Many composting facilities, pulp and paper mills, bakeries and industries employing solvents, use biofiltration systems to remove odors and toxic volatiles (Bohn 1992). Bioremediation of gasoline-contaminated soils uses also biofiltration to degrade benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) that have been volatilized from soils (Hodge *et al.* 1991). The biofilter bed usually consists of soil, peat moss or commercial compost since they provide good physical and physiological support structure for microbial growth (Bohn 1992). Optimum temperatures between 20° and 40° C have been recommended (Leson and Winer 1991; Bohn 1992). Although biodegradation rates increase with temperature, this is counterbalanced by a lower water solubility of the contaminants (Leson and Winer 1991) which leads to a decreased mass transfer across the biofilm.

There have been very few reports of thermophilic biofiltration. It has been applied to the treatment of a gaseous effluent coming from a woodboard plant in Germany; the system used woodbark as the filter bed to treat phenol and formaldehyde (Knauf and Zimmer 1994). Removal efficiencies of between 60 and 98% were achieved at a temperatures ranging from 40° to 55° C (Knauf and Zimmer 1994). Thermophilic microorganisms mostly bacteria were shown to degrade BTEX, alcohols and hydrocarbons (Simpson *et al.* 1987; Zarilla and Perry 1987; Al-Awadhi *et al.* 1989; Natarajan *et al.* 1994; Chen and Taylor 1995). Unlike mesophilic microorganisms which generally use VOCs as the sole source of carbon and energy (Smith 1990), thermophilic

Bacillus sp. and *Thermus* sp. had been reported to utilize BTEX as a carbon source with additional nutrients such as yeast extract (Natarajan et al. 1994; Chen and Taylor 1995). One exception is a thermotolerant *Bacillus* that has been reported to degraded toluene via cis-toluene dihydrodiol and can utilize it as the sole carbon source (Simpson et al. 1987). These or similar thermophilic microbial species are commonly found in large numbers in the thermophilic stage of composting (Strom 1985; Beffa et al. 1996). Thus thermophilic stage may provide the appropriate environmental conditions for biofiltration at temperatures above 40° C.

First stages of composting as filter bed have been studied and have shown the capacity to degrade toluene under mesophilic and thermophilic conditions (Matteau and Ramsay 1996). The thermophilic phase produced a toluene degradation rate of up to 110 g toluene·m³·h⁻¹. Although the toluene biodegradation rate was higher in the thermophilic phase, this stage lasted no longer than 3 days. The toluene degradation rate had increased steadily until the drop in the temperature. A system which would extend the length of the thermophilic phase could result in an increased biodegradation rate due to the enrichment of thermophilic toluene degraders. This paper investigates the results of an extended thermophilic phase on the toluene biofiltration.

4.2.3 Methods

4.2.3.1 Reactor Description

A 6-liter reactor was used to perform composting and biofiltration as described by Matteau and Ramsay (1996). A heat exchanger consisting of plastic tubing connected to a recirculating bath was used to limit heat loss during composting. Two composting regimes were examined in this reactor: a semicontinuous thermophilic regime (SCT) and an extended batch thermophilic regime (EBT) where the temperature was maintained between 45° and 55° C by daily addition of fresh substrate or was kept at 50° C artificially respectively. Toluene was used as the model contaminant. The contaminated inlet gas stream was generated by bubbling air in liquid toluene.

4.2.3.2 Compost Material

A blend of maple leaves and rabbit chow (#5315, Ralston Purina, Mississauga, Canada) was used as the composting substrate. The initial C:H:N:O:P ratio on a mass basis was 16:18:1:19:0.24. Initial moisture content was adjusted to between 55 and 60% (w/w). Calcium carbonate (70 g·kg⁻¹ dw) was added to buffer the substrate pH. The inoculum (85 g wet·kg⁻¹ dw) came from a similar compost previously used for toluene biofiltration. The compost was mixed manually every 24-48 hours to prevent channeling and drying of the bed. Samples for pH, moisture and ash content analyses were taken after mixing. In

the case of SCT, compost samples were taken before and after the addition of fresh substrate. Water content was measured in duplicate samples by drying 10 g of compost overnight at 105° C.

4.2.3.3 Analytical Methods

Triplicate gas samples were measured by a HP 5890 gas chromatograph equipped with a 25 m HP-5 capillary column and a flame ionization detector. The temperature of the oven was increased from 60° C to 90° C and from 90° C to 120° C at a rate of 5° C/min and 10° C/min respectively. The injector and detector temperatures were maintained at 90° C and 220° C. For routine gas analyses, 25 to 100µL of gas was taken with a gastight syringe (Hamilton, Reno, NE, USA) and a Teflon valve (Supelco) and injected manually. Toluene Standards were made by injecting a known volume of toluene in a closed bottle of known volume.

4.2.4 Results

4.2.4.1 Biofiltration During Semicontinuous Thermophilic Composting Process

In the semi-continuous composting process, a portion of the composted material was removed daily and replaced by fresh substrates (leaves and alfalfa). The addition of new substrates provided enough degradable organic substrates to keep microbial activity high so that the temperature could be maintained above 45° C (Figure 4-5). The average inert

solids residence time was 6,7 days and gas residence time was 100 seconds. Water content was maintained at 62 ± 3 % (w/w). Based on mass balances, almost 7% of dry weight was degraded daily. Biofiltration of toluene was studied during this extended thermophilic phase (Figure 4-5). During the first 3 days, toluene biodegradation rate followed a pattern similar to that obtained with biofiltration under composting conditions (Figure 4-2; Matteau and Ramsay 1996). This 3-day period was needed to reach maximum temperature and toluene degradation rate after which the substrate feeding began. A maximum degradation rate of 120 ± 17 g toluene·m⁻³·h⁻¹ at a inlet concentration of $5,09 \pm 0,64$ g·m⁻³ was obtained at day 4. The degradation rate remained relatively constant after the day 3 (105 ± 15 g toluene·m⁻³·h⁻¹ ; n = 12). Degradation rates followed the variations observed in the toluene load.

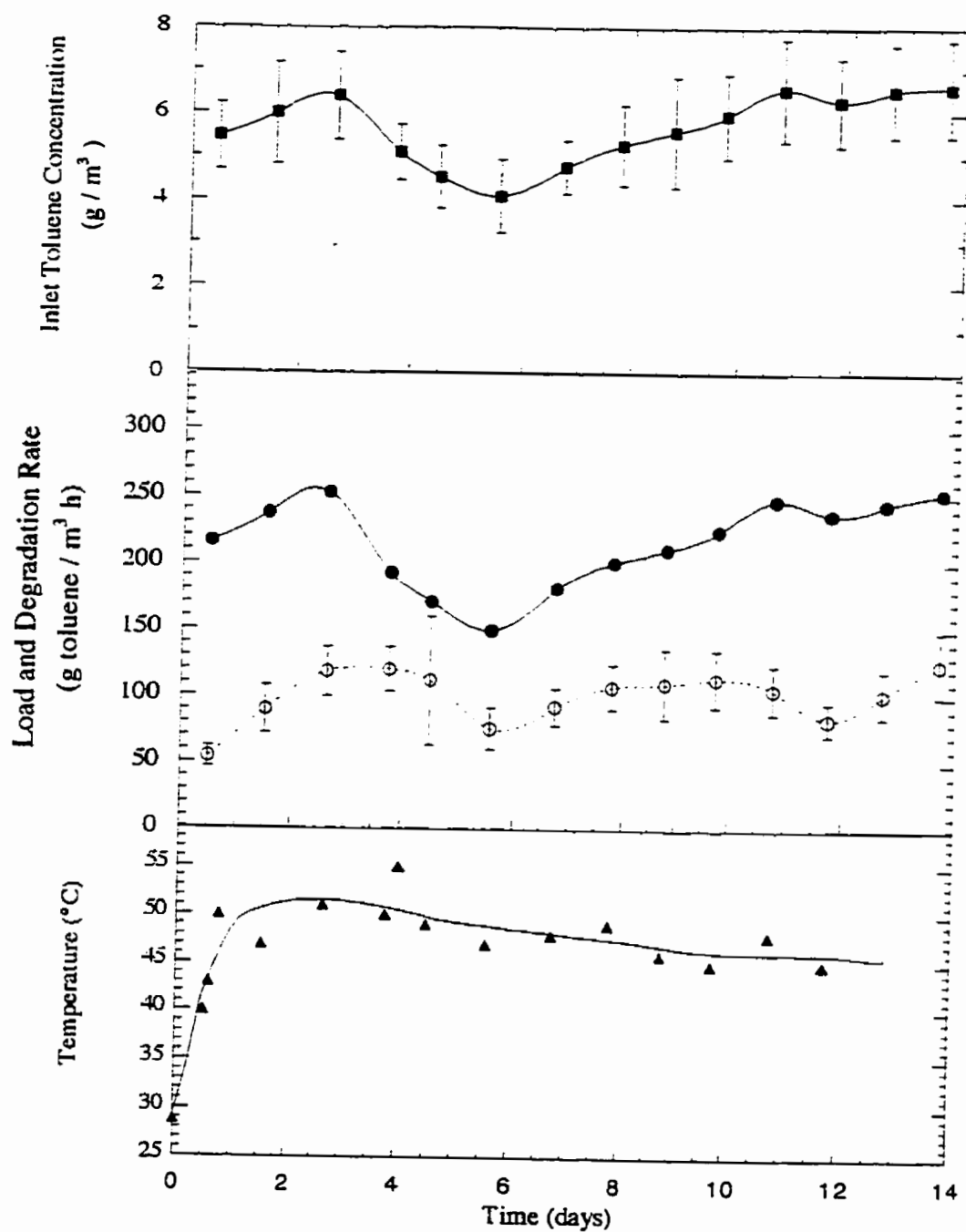


Figure 4-5 Biofiltration of toluene vapors under semicontinuous thermophilic composting conditions. Inlet toluene concentration(■). biodegradation rate(O); organic load (●); temperature (▲).

4.2.4.2 Biofiltration of Toluene under Thermophilic Conditions

In order to ascertain whether the addition of fresh substrate was necessary to maintain high biofiltration rates, EBT biofiltration was performed where temperature was artificially kept at 50° C by external heating (Figure 4-6). After 15 days, the compost had lost almost 50% of its dry weight and its volume had decreased by 40%. The water content decreased from 60% to 53% during 15 days and was not homogenous in the bed. The upper part of the bed was very humid (due to condensation on the reactor cover) while the lower part was dry. The biodegradation rate varied both with toluene inlet concentration and with mixing (Figure 4-6). Higher rates were obtained soon after the compost bed had been mixed. At a similar inlet concentration ($6,10 \pm 0,75 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$), the maximum degradation rate ($94 \pm 16 \text{ g toluene}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$) was not significantly different to that found in SCT biofiltration (95% confidence; Student t-test). However the average degradation rate was significantly (95% confidence) lower in the EBT biofiltration ($72 \pm 14 \text{ g toluene}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$, $n=12$) than in SCT biofiltration.

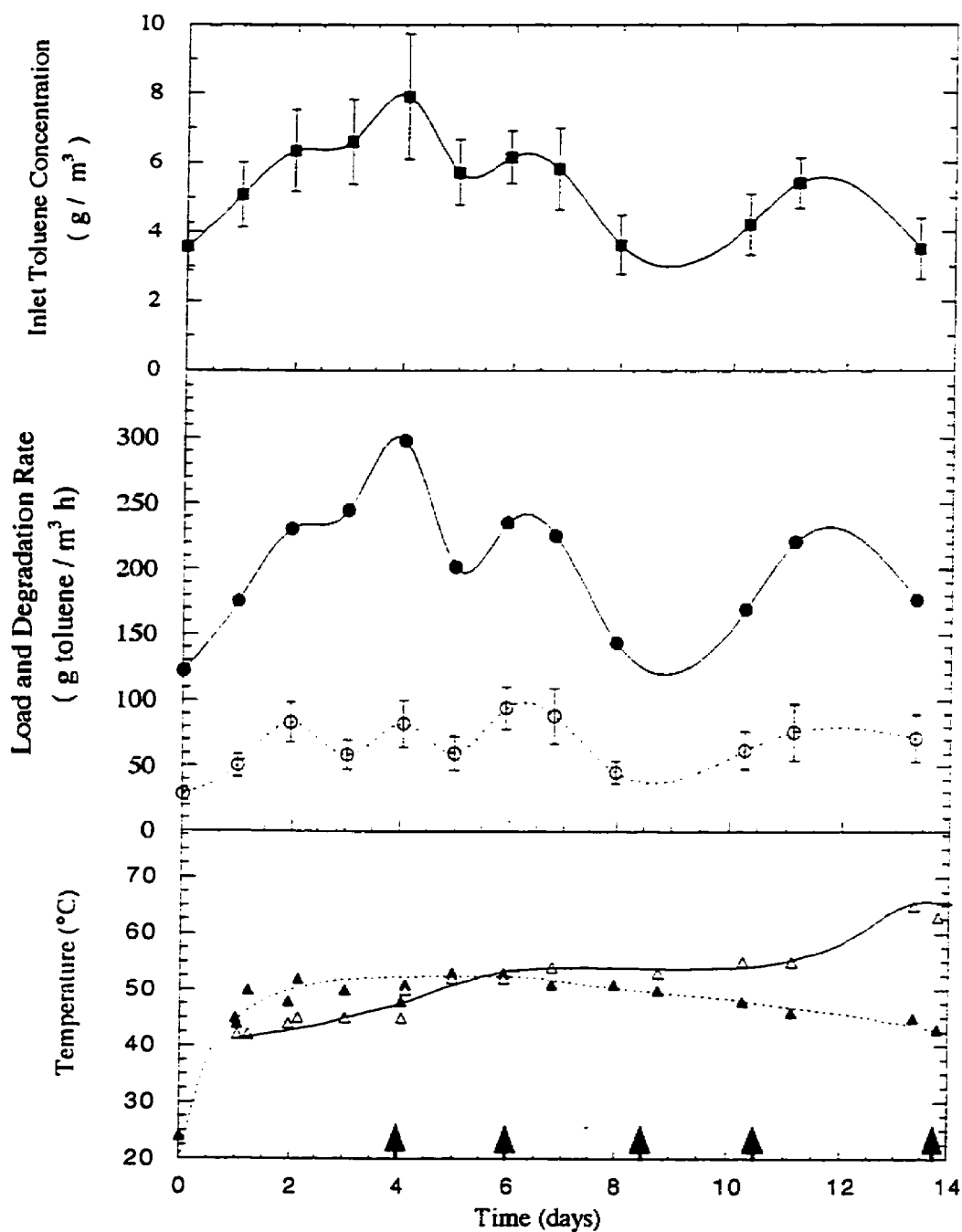


Figure 4-6 Biofiltration of toluene vapors under thermophilic conditions. . Inlet toluene concentration(■). biodegradation rate(○); organic load (●); temperature (▲).heating system temperature (Δ). Arrows indicate when the filter bed have been mixed.

4.2.4.3 Effect of Toluene Inlet Concentration on Toluene Biodegradation Rate

The relationship between the degradation rate and the toluene concentration was determined by following degradation rate after step changing the inlet toluene concentration (Figure 4-7). Outlet toluene concentrations were measured 45 minutes after adjusting the inlet concentration. The value measured did not vary significantly 24 hours after the change suggesting that steady state value had been approached within the 45 minutes period. In the studied concentration range, the thermophilic toluene biodegradation rate was proportional to the inlet concentration for both SCT and EBT biofiltration. The biodegradation rate never attained a plateau for concentrations of up to $8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $18 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ for SCT and EBT biofiltration respectively.

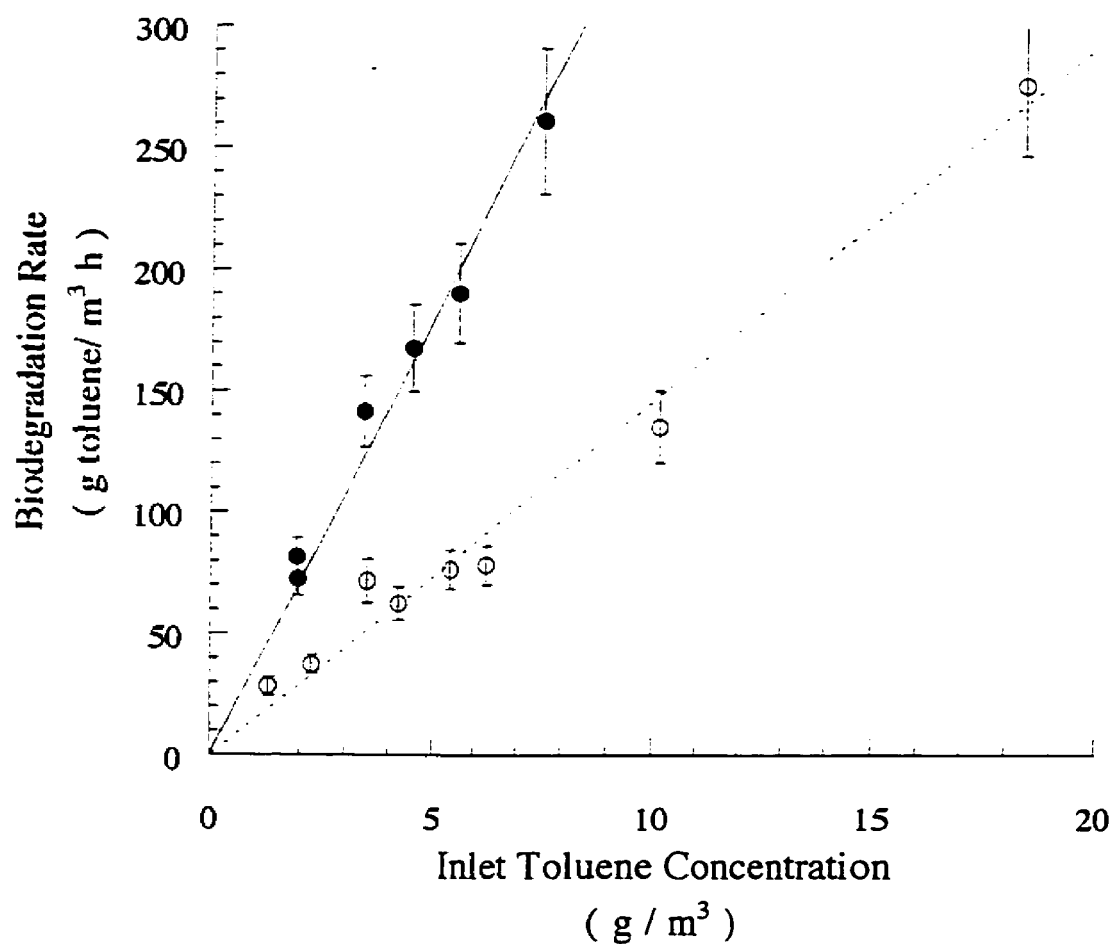


Figure 4-7 Biofilter response to variations in inlet toluene concentrations. SCT (●); EBT (○). Step change experiment were conducted on day 14 in both SCT and EBT biofiltration.

4.2.5 Discussion

A previous study of toluene biofiltration under composting conditions had shown that the toluene biodegradation rate decreased rapidly as the thermophilic phase ended. The SCT biofiltration experiment showed that, under certain conditions, this high rate of degradation could be maintained by extending the thermophilic phase. Similar rates were obtained when the temperature was maintained by daily cosubstrate addition (SCT) or when an external heat source (EBT) was used.

During EBT biofiltration, humidification of the inlet stream was not sufficient to maintain constant humidity inside the biofilter. Not all parts of the biofilter could contribute equally to the overall biodegradation rate due to the heterogeneous water content in the bed. Channeling probably also occurred due to drying of parts of the bed (especially in the lower half). Less drying occurred during SCT biofiltration, probably due to higher production of metabolic water, since the microbial activity was much higher, and also because of the high water content of added substrate. After each mixing operation, the EBT biofiltration biodegradation rate increased rapidly and reached values found in SCT biofiltration indicating that bed drying and channeling were the major differences between the two thermophilic processes. Addition of substrate could be useful to maintain a constant height in the biofilter without affecting biofiltration rates. In the EBT biofiltration, the height decreased by almost 40%. Presence of new substrate could avoid nutrient limitations and allow a periodical mixing.

The maximum toluene degradation rates for SCT and EBT biofiltration were considerably higher than those that have been reported for biofiltration below 40° C. Reported mesophilic degradation rates, ranging from 40 to 150 g toluene·m⁻³·h⁻¹ were often independent of the inlet concentration depending instead on factors such as residence time, bed height and composition (Parker *et al.* 1994; Rho *et al.* 1994; Shareefdeen and Baltzis 1994; Matteau and Ramsay 1996). For example, in the same reactor used for this study, the toluene biodegradation rate at 30° C reached a plateau of 80 g toluene·m⁻³·h⁻¹ at an inlet concentration of about 3,2 g·m⁻³. Other studies have also shown that BTEX were degraded proportionally to their inlet gas concentration (Windsperger *et al.* 1990; Hodge *et al.* 1991). Most of studies were conducted with low toluene concentration (1-5 g·m⁻³). In this inlet toluene concentration range, EBT and SCT biofiltration rates ranged from 20 to 80 g toluene·m⁻³·h⁻¹ similar to values measured with mesophilic biofiltration. At higher toluene inlet concentrations, our results suggest that thermophilic biofiltration (SCT or EBT) could be used efficiently above the boundaries previously established for the biofiltration (10 g·m⁻³; Leson and Winer 1991; Bohn 1992). Rates measured for SCT biofiltration in one experiment (figure 4-5) were almost two times lower than those obtained in the inlet concentration variation experiment (figure 4-7). Rates obtained from two other SCT biofiltration experiment were similar to rates presented in figure 4-7 (c.f. annexe 5). Further experiments are necessary to confirm the effect of inlet toluene concentration and to show if biodegradation rates were similar when inlet concentration was gradually increased or decreased (i.e. hysteresis effect).

The SCT method proved to be excellent for the biofiltration of BTEX vapor below 40° C. On the other hand, true thermophilic biofiltration (i.e. biofiltration of warm gases) is also possible using the EBT process. The initial active composting phase of the EBT process enriches for the thermophilic microflora which maintain their toluene degrading activity even without additional cosubstrate as long as the temperature is maintained between 45° and 55° C. Future work will look at the quantification the contribution of the biological (microbial biomass, cosubstrates etc.) and physical components (mass and heat transfer, reactor geometry etc.) of thermophilic biofiltration to the overall toluene biodegradation rate. Operation at higher temperatures will also be examined.

4.2.6 Acknowledgements

We thank F. Roberge and G. Martineau for their technical help. This work was funded by Alcan aluminium, Analex, Browning-Ferris Industries, Hydro-Quebec, Petro-Canada, SNC-Lavalin, the Centre québécois de valorisation de la biomasse and the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC). Y.M. had an NSERC scholarship.

4.2.7 References

1. Bohn, H. *Chem. Eng. Prog.* 1992, 88, 34-40.
2. Hodge, D.S.; Medina, V.F.; Islander, R.L.; Devinny, J.S. *Environ. Technol.* 1991, 12, 655-662.
3. Leson, G.; Winer, A.M. *J. Air Waste Manage.Assoc.* 1991, 41, 1045-1054.
4. Knauf, S.; Zimmer, H. *Staub Rein. Luft.* 1994, 54, 41-44.

5. Al-Awadhi, N.; Egli, T.; Hamer, G.; Wehrli, E. *Syst Appl. Microbiol.* 1989, 11, 207-210
6. Chen, C.I.; Taylor, R.T. *Biotechnol. Bioeng.* 1995, 48, 614-624.
7. Natarajan, M.R.; Lu, Z.; Oriel, P. *Biodegradation.* 1994, 5, 77-82.
8. Simpson, H.D.; Green, J.; Dalton, H. *Biochem. J.* 1987, 244, 585-590.
9. Zarilla, K.A.; Perry, J.J. *Syst. Appl. Microbiol.* 1987, 9, 258-264
10. Smith, M.R. *Biodegradation.* 1990, 1, 191-206.
11. Strom, P.F. *Appl. Environ. Microbiol.* 1985, 50, 906-913.
12. Beffa, T.; Blanc, M.; Lyon, P.-F.; Vogt, G.; Marchiani, M.; Lott Fischer, J.; Aragno, M. *Appl. Environ. Microbiol.* 1996, 62, 1723-1727.
13. Matteau, Y.; Ramsay, B. *Biodegradation* submitted..
14. Swindoll, C.M.; Aelion, C.M.; Pfaender, F.K. *Appl. Environ. Microbiol.* 1988, 54, 212-217.
15. Parker, W.J.; Seed, L.; Corsi, R. In *4th Annual Symposium on Groundwater and Soil Remediation* ; Calgary, Canada 1994; pp 699-713.
16. Rho, D.; Mercier, P.; Jetté, J.P.; Samson, R.; Lei, J.; Cyr, B. In *4th Annual Symposium on Groundwater and Soil Remediation* ; Calgary, Canada 1994; pp 671-682.
17. Shareefdeen, Z.; Baltzis, B.C. *Chem. Eng. Science.* 1994, 49, 4347-4360.
18. Windsperger, A.; Buchner, R.; Stefan, K. *Staub Rein. Luft* . 1990, 50, 465-470.

4.3 Essais de minéralisation en microcosmes phase vapeur

Les essais de minéralisation en microcosmes sont des outils intéressants pour caractériser la biodégradation des contaminants organiques. Les microcosmes étant des systèmes clos, les risques de limitations en oxygène sont importants. Il a été évalué qu'après 6 heures, la concentration d'oxygène était limitante dans les microcosmes. On remarque sur les courbes de minéralisation de la Figure 4-4, l'effet probable de la limitation en oxygène sur la minéralisation du contaminant radioactif (plafonnement de la minéralisation).

Pour chacune des expériences, un contrôle abiotique était préparé pour évaluer la quantité de radioactivité récupérée dans le KOH due à des pertes abiotiques. Dans tous les cas, cette quantité était inférieure à 500 dpm soit moins de 10 % des quantités mesurées dans les échantillons. La radioactivité retrouvée dans le KOH peut s'expliquer par une solubilisation du toluène dans le KOH ou par une mauvaise inactivation par le NaN_3 suite à un mélange inapproprié.

4.3.1 Minéralisation du toluène à 21° et 50° C

Les taux initiaux de minéralisation du toluène ont permis d'évaluer les capacités métaboliques du compost actif. Plusieurs expériences indépendantes ont été effectuées à $21^\circ \pm 2^\circ \text{C}$ et donnent un résultat similaire (Figure 4-8). Pour des concentrations variant de 3 à 160 $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, la minéralisation du toluène suit une équation de type :

$$y = \frac{k_1 x}{k_2 + x} \quad (4)$$

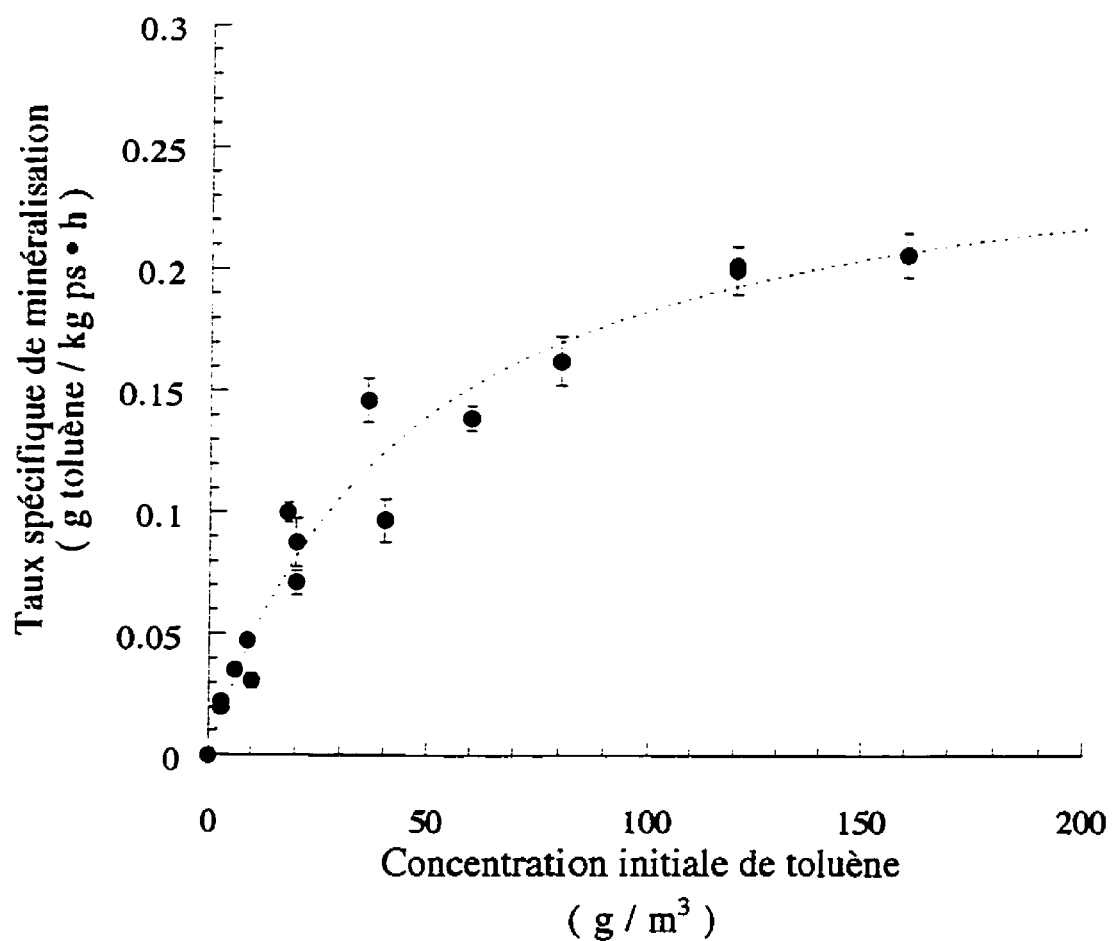


Figure 4-8 Minéralisation du toluène à 21° C (3 séries d'expériences). Les taux sont basés sur la pente des 5 premières heures de minéralisation.

À 50° C, deux types de courbe de minéralisation ont été obtenus (Figure 4-9). Contrairement aux essais à 21° C, les échantillons thermophiles provenaient d'expériences dont les conditions d'opération étaient différentes (PTP et SCT, voir 4.2.4.1 et 4.2.4.2). Ainsi, pour les échantillons de la biofiltration SCT, on obtient une minéralisation dont la courbe suit l'équation 4 tandis que ceux provenant de la biofiltration PTP donne une droite dont la pente se rapproche de la partie linéaire des essais effectués à 21° C. Les conditions de compostage différentes semblent avoir un effet sur la minéralisation du toluène à 50° C. La présence de substrats frais (essai SCT) a un effet bénéfique sur la minéralisation du toluène à de faibles concentrations. Les taux de biodégradation observés en réacteur (Figure 4-7) sont également plus élevés en présence de substrats frais. Certains composés des substrats pourraient avoir un effet inducteur sur l'expression de systèmes enzymatiques capable de dégrader le toluène. Des réactions de co-métabolisme pourraient également être responsable de l'augmentation du taux de minéralisation dans les microcosmes contenant des échantillons SCT. Ces valeurs cinétiques peuvent difficilement être transposées à un système dynamique comme le biofiltre utilisé au laboratoire (Figure 4-1). Un mauvais transfert de masse dans les microcosmes ainsi que l'absence de mesure du carbone intégré dans la biomasse empêchent d'établir une relation entre ces données et celles observées en bioréacteur.

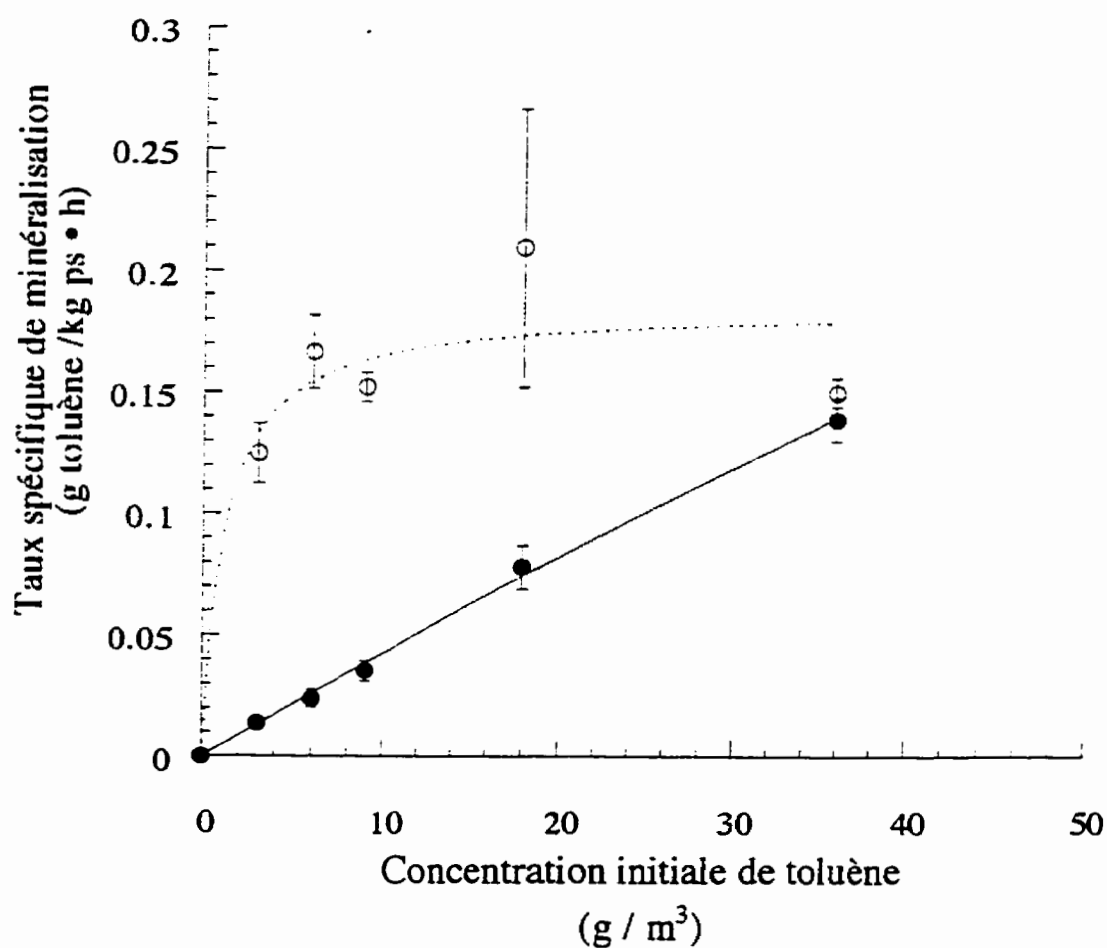


Figure 4-9 Minéralisation thermophile du toluène. SCT (○) ; PTP(●). Les taux ont été calculés à partir des 5 premières heures de minéralisation.

4.3.2 Effet de l'ajout d'un substrat exogène sur la minéralisation du toluène

Une série de microcosmes a été réalisée pour vérifier si la présence de substrats facilement assimilables avait un effet sur la biodégradation du toluène (Figure 4-10). Pour simuler la présence de ce substrat, une solution filtrée ($0,22\ \mu\text{m}$) de glucose a été ajoutée aux échantillons pour obtenir une concentration de $100\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ poids sec de compost soit 10 fois plus que la quantité de toluène ajoutée. Un volume équivalent d'eau stérile remplaçait la solution de glucose dans les contrôles. L'ajout d'un substrat facilement biodégradable diminue de près de 25% la minéralisation du toluène en conditions mésophiles (Student t-test; significatif à 95%). Par contre, aucune différence significative n'a été mesurée lors de la minéralisation thermophile.

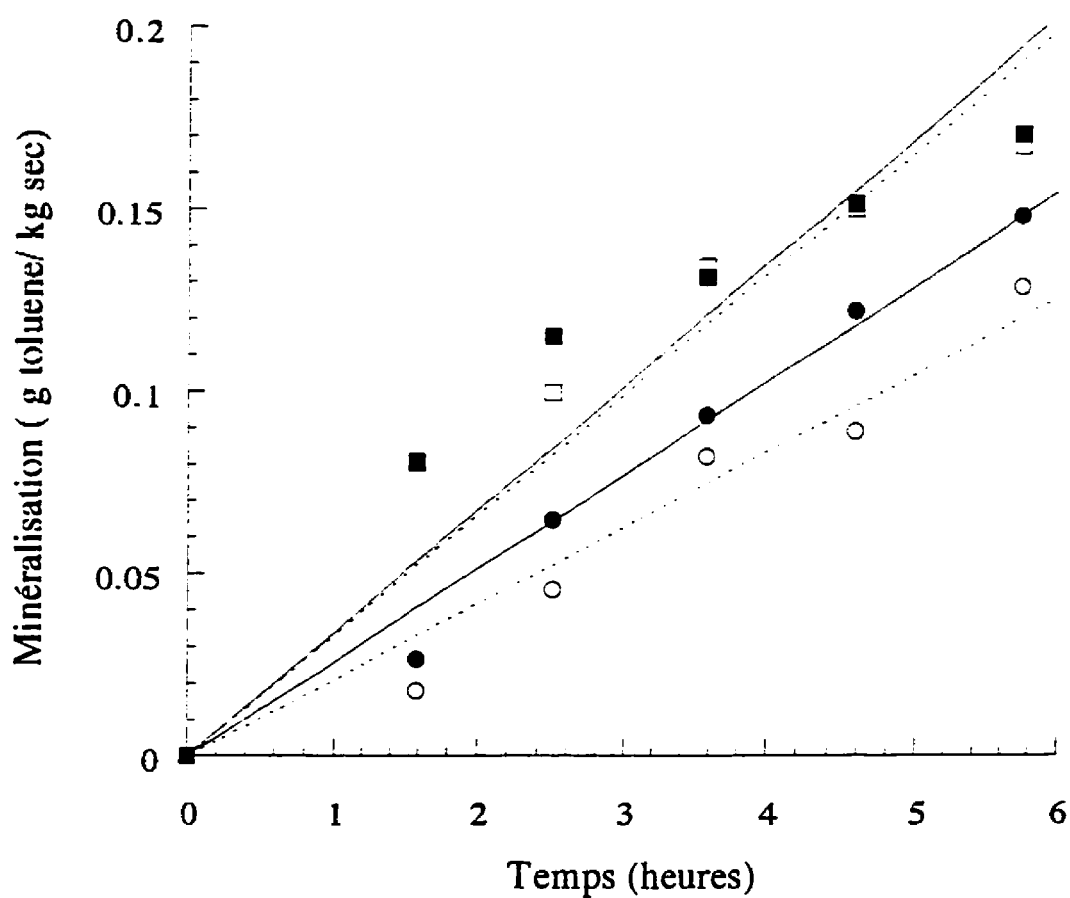


Figure 4-10 Minéralisation du toluène en présence d'un substrat exogène sous des conditions mésophiles (---○---) et thermophiles (---□---). Concentration initiale de toluène: 6 g m^{-3} . Les contrôles sont indiqués par des symboles pleins et les lignes pleines.

Le compost de déchet de jardin est riche en sources de carbone mais celles-ci sont plus ou moins disponibles selon la phase du compostage (Mustin 1987). Très disponible dans les premiers jours, la quantité de carbone organique diminue graduellement et se stabilise en humus durant la phase de maturation. Celui-ci est difficilement dégradable. Swindoll (1988) et Heald et Jenkins (1996) ont démontré que la biodégradation mésophile du toluène était inhibée en présence de succinate et de glucose. Or, la microflore mésophile du compost est partiellement inhibé par la présence de glucose, un substrat plus facilement assimilable que le toluène. Durant l'opération d'un système de compostage employé pour la biofiltration, les taux de biodégradation du toluène devraient donc être de plus en plus élevés à mesure que la phase de maturation se prolonge et que la transformation du carbone en humus se poursuit. À 50° C, l'absence d'effet peut s'expliquer par la présence importante de substrat organique durant la phase thermophile du compostage. Les micro-organismes thermophiles dégradant le toluène ne seraient pas affectés par d'autres sources de carbone. Par ailleurs, il a été montré que l'addition de nutriments additionnels, sous forme d'extrait de levure, permettait la biodégradation thermophile des BTEX (Natarajan et al. 1994) et que certaines souches de *Thermus* dégradant les BTEX ne pouvaient les utiliser comme seule source de carbone (Chen et Taylor 1995). La grande quantité de matière organique présente dans la phase thermophile du compostage pourrait apporter nutriments et vitamines nécessaire à la croissance des micro-organismes thermophiles dégradant le toluène.

4.3.3 Minéralisation d'autres contaminants par le compost actif

Pettigrew et *al.* (1991) et Heald et Jenkins (1996) ont montré que les oxygénases dégradant le toluène étaient peu spécifiques. En effet, ces enzymes peuvent dégrader plusieurs composés aromatiques tel que les dichlorophénols et les chlorobenzènes. Des essais de minéralisation d'autres polluants volatils ont été réalisés avec des échantillons de compost. Le benzène a été minéralisé tant en conditions mésophiles (Figure 4-4) que thermophiles (Figure 4-11). Les courbes de minéralisation sont identiques à celles obtenues avec le toluène. D'autre part, bien qu'il ait été démontré que le 1,2-dichlorobenzène pouvait être dégradé suite à une croissance en présence de toluène (Pettigrew et *al.* 1991), aucune minéralisation significative (moins de 5%) n'a été observée à une concentration de $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ aux températures étudiées (21° et 50° C). L'absence de toluène dans les microcosmes ou de période d'adaptation pourrait expliquer les faibles taux mesurés. La concentration de dichlorobenzène employée pourrait également être toxique pour la microbiota.

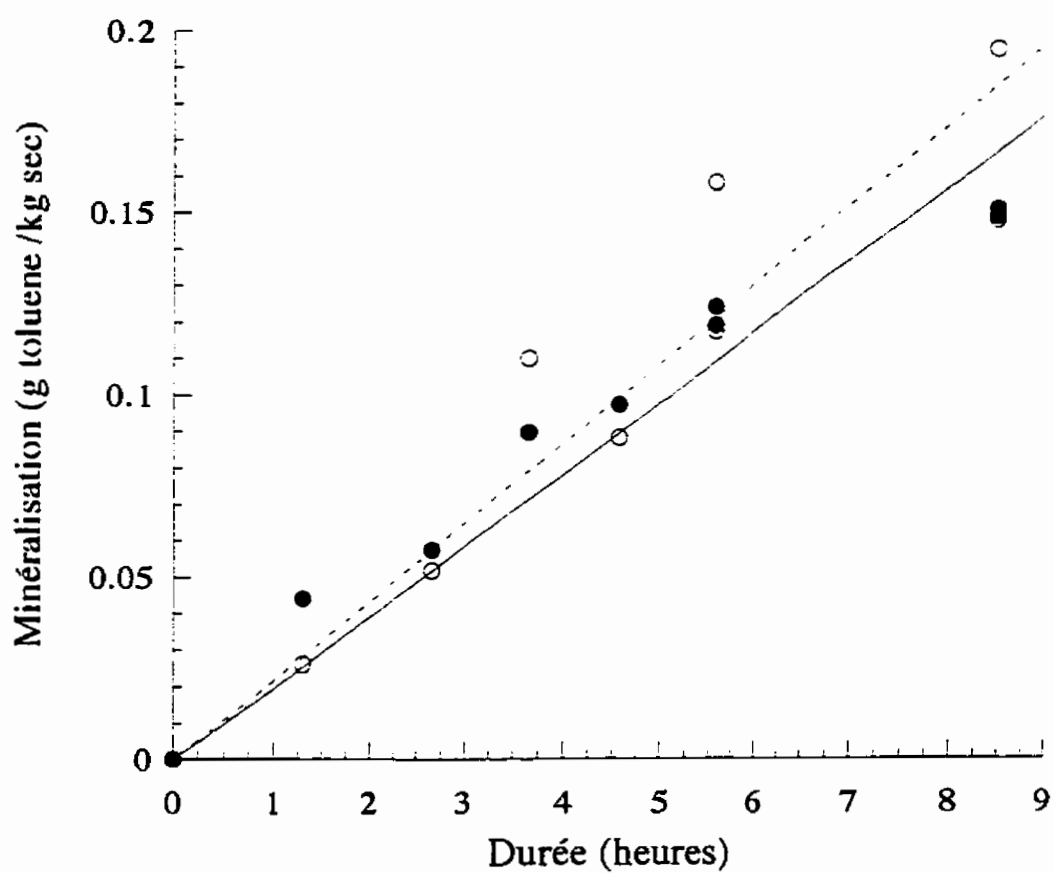


Figure 4-11 Minéralisation thermophile du benzène (—○—) et du toluène (—●—). Les polluants étaient ajoutés à une concentration initiale de 6 g·m⁻³.

CHAPITRE 5: CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

5.1 Conclusions

Le principal objectif de ce projet de recherche était d'évaluer la faisabilité technique à l'échelle laboratoire de l'arrimage des procédés de compostage et de la biofiltration pour le traitement du toluène. Plusieurs conclusions ont pu être tirées à partir des résultats présentés.

- La biofiltration durant le compostage d'un mélange de feuilles et luzerne est faisable.
- La biofiltration du toluène durant le compostage permet d'obtenir des taux de biodégradation de 80 g toluène·m⁻³·h en conditions mésophiles (<45° C).

- La biofiltration du toluène durant le compostage permet d'obtenir des taux de biodégradation de $120 \text{ g toluène} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}$ en conditions thermophiles ($45^{\circ}\text{-}55^{\circ}\text{ C}$); ceux-ci diminuent lorsque la température baisse.
- Le maintien des conditions thermophiles permet de garder un taux maximal de biodégradation du toluène.
- La teneur en eau, le brassage du compost de même que la présence de co-substrat sont des paramètres importants pour maintenir des taux de biodégradation optimaux lors de la biofiltration thermophile
- À 50° C , les taux de biodégradation du toluène mesurés à faibles concentrations sont similaires à ceux retrouvés dans la littérature, par contre, à plus hautes concentrations ($>8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$), la biofiltration en conditions de compostage thermophile semble être un système supérieur aux biofiltres conventionnels.

Les essais en microcosmes et sur plaques de Pétri ont permis de tirer les conclusions suivantes:

- Le benzène et le toluène sont catabolisés en CO_2 et en H_2O par la microflore du compost tant à 21° que 50° C , cependant le 1,2-dichlorobenzène et le trichloroéthylène ne sont pas dégradés par celle-ci.

- La présence d'une source de carbone exogène facilement biodégradable (glucose) n'a pas d'effet mesurable sur la minéralisation thermophile du toluène.
- Bien que la présence d'un substrat exogène diminue significativement l'efficacité de la biofiltration mésophile, l'absence quasi complète de composés facilement assimilables durant la phase de maturation (i.e. mésophile), ne laisse présager aucun effet direct sur l'efficacité du traitement.

5.2 Recommandations sur les procédés étudiés

La biofiltration lors du compostage est réalisable cependant ses caractéristiques ne permettent pas son emploi généralisé. Les recommandations qui suivent sont donc suggérées pour l'utilisation de ce type de biofiltration.

- En considérant que la concentration de BTEX lors de la bioventilation des sols contaminés aux hydrocarbures légers est plus élevée dans les premiers jours du traitement et que les taux maximaux de biodégradation du toluène sont également atteints dans les premiers jours du compostage, la biofiltration des vapeurs extraites des sols contaminés aux hydrocarbures légers pourrait être effectué sur lit de matière en compostage.
- Étant donné que les taux de biodégradation du toluène n'atteignent pas de plateau lors de la biofiltration durant le compostage thermophile semi-continu, cette technique est recommandée pour le traitement d'effluents gazeux contaminés dont la concentration en toluène est élevée (>8 mg/L).

- En considérant que les phases initiales du compostage sont suffisantes pour enrichir la microflore thermophile, la biofiltration thermophile sur lit de compost est recommandée pour le traitement d'effluents gazeux contaminés dont la température est supérieure à 40° C. Un ajout de substrat serait souhaitable pour maintenir le niveau du lit constant.

5.3 Recommandations techniques et scientifiques

D'autres études devront être entreprises pour mieux comprendre le comportement du système et pour la conception d'un biofiltre industriel.

- Étudier le comportement du biofiltre à des températures supérieures à 50° C
- Quantifier la contribution des composantes biologiques et physiques lors de la biofiltration durant le compostage
- Déterminer l'impact des interactions entre les BTEX sur leur biodégradation lors de la biofiltration à 50° C.
- Caractériser la microflore thermophile responsable de la biodégradation des BTEX afin d'optimiser les conditions environnementales du biofiltre.
- Répéter les essais de biofiltration en utilisant d'autres substrats compostables.

- Modéliser le comportement du biofiltre en conditions mésophiles et thermophiles.
- Tenter d'établir une relation entre les données mesurées en microcosmes et celles obtenues en réacteurs.
-

RÉFÉRENCES

(1989). Merck Index: an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. N.J. 1833 pages.

AL-AWADHI, N., EGLI, T., HAMER, G. et WEHRLI, E. (1989). Thermotolerant and thermophilic solvent-utilizing methylotrophic aerobic bacteria. Systematics and Applied Microbiology **11**: 207-210

ALLEN-KING, R.M., BARKER, J.F., GILLHAM, R.W. et JENSEN, B.K. (1994). Substrate-limited and nutrient-limited toluene biotransformation in sandy soil. Environmental Toxicology and Chemistry **13**(5): 693-705.

ALVAREZ, P., ANID, P.J. et VOGEL, T.M. (1994). Kinetics of toluene degradation by denitrifying aquifer microorganisms. Journal of Environmental Engineering **120**(5): 1327-1336.

ALVAREZ, P.J.J., ANID P.J. et COHEN L.(1991). Kinetics of aerobic biodegradation of benzene and toluene in sandy aquifer material. Biodegradation **2**: 43-51.

ARVIN, E., JENSEN, B.K. et GUNDERSEN, A.T. (1989). Substrate interactions during the aerobic degradation of benzene. Applied and Environmental Microbiology **55**: 3221-3225.

ATKINSON, C.F., JONES, D.D. et GAUTHIER, J.J. (1996). Putative anaerobic activity in aerated composts. Journal of Industrial Microbiology **16**(3): 182-188.

ATLAS, R.M. et BARTHA, R. (1987). Microbial ecology: Fundamentals and applications. Menlo Park, CA, Benjamin/Cummings Publ. Co. 563 pages.

BEAUDIN, N., CARON, R.F., LEGROS, R., RAMSAY, J., LAWLOR, L. et RAMSAY, B. (1996a). Co-composting of weathered hydrocarbon-contaminated soil. Compost Science and Utilization **4**(2): 37-45.

BEAUDIN, N., CARON, R.F., LEGROS, R., RAMSAY, J. et RAMSAY, B. (1996b). Effects of composting conditions on the remediation of hydrocarbon-contaminated soil. Journal of Soil Bioremediation (submitted).

BEFFA, T., BLANC, M., LYON, P.-F., VOGT, G., MARCHIANI, M., LOTT FISCHER, J. et ARAGNO, M. (1996). Isolation of *Thermus* strains from hot composts (60 to 80° C). Applied and Environmental Microbiology **62**(5): 1723-1727.

BELLER, H.R., SPORMANN, A.M., SHARMA, P.K., COLE, J.R. et REINHARD, M. (1996). Isolation and characterization of a novel toluene-degrading, sulfate-reducing bacterium. Applied and Environmental Microbiology **62**(4): 1188-1196.

BENAZON, N., BELANGER, D., SCHEURLIN, D. et LESKY, M. (1994). Bioremediation of ethylbenzene and styrene contaminated soil using biopiles. In 4th Annual symposium on groundwater and soil remediation, Calgary, Canada. pp. 683-690.

BIANCHI-MOSQUERA, G.C., ALLEN-KING, R. et DOUGLAS, M. (1994). Enhanced degradation of dissolved benzene and toluene using a solid releasing compound. Groundwater Monitoring and Remediation: 120-128.

BOHN, H. (1992). Consider biofiltration for decontaminating gases. Chemical Engineering Progress **88**(4): 34-40.

BREITUNG, J., BRUNSNAGEL, D., STEINBACH, K., KAMINSKI, L., GEMSA, D. et VONLOW, E. (1996). Bioremediation of 2,4,6-trinitrotoluene-contaminated soils by two different aerated compost systems. Applied Microbiology and Biotechnology **44**(6): 795-800.

BURGE, W.D., CRAMER, W.N. et EPSTEIN, E. (1978). Destruction of pathogens in sewage sludge by composting. Transactions ASAE **1978**: 510-514.

CHABINEAU, C.H., MOREL, J.L. et OUDOT, J. (1995). Microbial degradation in soil microcosms of fuel oil hydrocarbons from drilling cuttings. Environmental Science and Technology **29**(6): 1615-1621.

CHANG, H.-L. et ALVAREZ-COHEN, L. (1995). Transformation capacities of chlorinated organics by mixed cultures enriched on methane, propane, toluene, or phenol. Biotechnology and Bioengineering **45**: 440-449.

CHANG, M.-K., VOICE, T.C. et CRIDDLE, C.S. (1993). Kinetics of competitive inhibition and cometabolism in the biodegradation of benzene, toluene and p-xylene by two *Pseudomonas* isolates. Biotechnology and Bioengineering **41**(11): 1057-1065.

CHEN, C.I. et TAYLOR, R.T. (1995). Thermophilic biodegradation of BTEX by two *Thermus* species. Biotechnology and Bioengineering **48**(6): 614-624.

CHOI, Y.-B., LEE, J.-Y. et KIM, H.-S. (1992). A novel bioreactor for the biodegradation of inhibitory aromatic solvents: Experimental results and mathematical analysis. Biotechnology and Bioengineering **40**(11): 1403-1411.

CLAUS, D. et WALKER, N. (1964). The decomposition of toluene by soil bacteria. Journal of General Microbiology **36**: 107-122.

COMEAU, Y., GREER, C.W. et SAMSON, R. (1993). Role of inoculum preparation and density on the bioremediation of 2,4-D-contaminated soil by bioaugmentation. Applied Microbiology and Biotechnology **38**: 681-687.

COMMUNAUTÉ URBAINE DE MONTRÉAL (1986). Règlement sur les rejets atmosphériques (R.90). 6 pages.

CRAWFORD, S.L., JOHNSON, G.E. et GOETZ, F.E. (1993). The potential for bioremediation of soils containing PAHs by composting. Compost Science and Utilization 1(summer): 41-47.

DAVIS, J.W. et MADSEN, S. (1996). Factors affecting the biodegradation of toluene in soil. Chemosphere 33(1): 107-130.

DE BERTHOLDI, M., RUTILI, A., CITTERIO, B. et CIVILLINI, M. (1988). Composting management: A new process control through O₂ feedback. Waste Management Research 6: 239-269.

DEVINNY, S., MEDINA, V.F. et HODGE, D.S. (1994). Biofiltration for treatment of gasoline vapors. In: Hydrocarbon bioremediation. R. E. Hincsee, B. C. Alleman, R. E. Hoeppel and R. N. Miller Eds. Boca Raton USA, Lewis. pp 12-19.

DONALDSON, S.G., MILLER, G.C. et MILLER, W.W. (1992). Remediation of gasoline-contaminated soil by passive volatilization. Journal of Environmental Quality 21: 94-102.

DUETZ, W.A., MARQUES, S., WIND, B., RAMOS, J.L. et VANANDEL, J.G. (1996). Catabolite repression of the toluene degradation pathway in *Pseudomonas putida* harboring Pwwo under various conditions of nutrient limitation in chemostat culture. Applied and Environmental Microbiology 62(2): 601-606.

DYREBORG, S., ARVIN, E. et BROHOLM, K. (1996a). Effects of creosote compounds on the aerobic biodegradation of benzene. Biodegradation **7**(3): 191-201.

DYREBORG, S., ARVIN, E. et BROHOLM, K. (1996b). The influence of creosote compounds on the aerobic degradation of toluene. Biodegradation **7**(2): 97-107.

EDWARDS, E.H. et GRBIC-GALIC, D. (1994). Anaerobic degradation of toluene and o-xylene by a methanogenic consortium. Applied and Environmental Microbiology **60**(1): 313-322.

ELWELL, D.L., KEENER, H.M. et HANSEN, R.C. (1996). Controlled, high rate composting of mixtures of food residuals, yard trimmings and chicken manure. Compost Science and Utilization **4**(1): 6-15.

ENSLEY, B.D. et KURISKO, P.R. (1994). A gas lift bioreactor for removal of contaminants from the vapor phase. Applied and Environmental Microbiology **60**(1): 285-290.

ENSLEY, B.D., RATZKIN, B.J., OSSLUND, T.D., SIMON, M.J., WACKETT, L.P. et GIBSON, D.T. (1983). Expression of naphthalene oxidation genes in *Escherichia coli* results in the biosynthesis of indigo. Science **222**: 167-169.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1995). Bioventing principles and practices, Volume I: Bioventing principles, EPA.

ENVIRONNEMENT CANADA (1984). Le toluène. Direction des services techniques, Service de la protection de l'environnement. 89 pages.

ERGAS, S.J., KINNEY, K., FULLER, M.E. et SCOW, K.M. (1994). Characterization of a compost biofiltration system degrading dichloromethane. Biotechnology and Bioengineering **44**: 1048-1054.

FAN, S. et SCOW, K.M. (1993). Biodegradation of trichloroethylene and toluene by indigenous microbial populations in soil. Applied and Environmental Microbiology **59**(6): 1911-1918.

FIELD, J.A., STAMS, A., KATO, M. et SCHRAA, G. (1995). Enhanced biodegradation of aromatic pollutants in cocultures of anaerobic and aerobic bacterial consortia. Antonie van Leeuwenhoek **67**(1): 47-77.

FINSTEIN, M.S., MILLER, F.C., STROM, P.F., MACGREGOR, S.T. et PSARIANOS, K.M. (1983). Composting ecosystem management for waste treatment. Bio/Technology **1**: 347-353.

FLYVBJERG, J., JORGENSEN, C., ARVIN, E., JENSEN, B.K. et OLSEN, S.K. (1993). Biodegradation of ortho-cresol by a mixed culture of nitrate-reducing bacteria growing on toluene. Applied and Environmental Microbiology **59**(7): 2286-2292.

FOGARTY, A.M. et TUOVINEN, O.H. (1991). Microbiological degradation of pesticides in yard waste composting. Microbiological Reviews. **55**(2): 225-233.

FRIES, M.R., ZHOU, J.H., CHEESANFORD, J. et TIEDJE, J.M. (1994). Isolation, characterization, and distribution of denitrifying toluene degraders from a variety of habitats. Applied and Environmental Microbiology **60**(8): 2802-2810.

GENOIS, C. (1996). communication personnelle.

GERARDS, R., GEVAERT, D. et VRIENS, L. (1995). Biotreatment of waste gases with a full-scale SEGHOBIOCLEAN systems. IIIe Congrès Odeurs and COV, Paris, France.

GILOUX, P. (1995). Les finalités du compostage. Techniques Sciences Méthodes (2): 111-115.

GOUVERNEMENT DU CANADA (1992). Toluène: Rapport d'évaluation #4. Loi canadienne sur la protection de l'environnement. 29 pages.

GOUVERNEMENT DU CANADA (1993a). Benzène: Rapport d'évaluation. Loi Canadienne sur la Protection de l'Environnement. 41 pages.

GOUVERNEMENT DU CANADA (1993b). Xylènes: Rapport d'évaluation. Loi Canadienne sur la Protection de l'Environnement. 36 pages.

GOUVERNEMENT DU QUÉBEC (1992). Règlement sur les déchets dangereux. 32 pages.

GOUVERNEMENT DU QUÉBEC. (1996). Règlement sur les produits pétroliers (Décret 753-91). 28 pages.

GRAY, K.R., SHERMAN, K. et BIDDLESTONE, A.J. (1971a). Review of composting -Part 2 - The practical process. Process Biochemistry (October): 22-28.

GRAY, K.R., SHERMAN, K. et BIDDLESTONE, A.J. (1971b). A review of composting -Part 1-. Process Biochemistry (June): 32-36.

GREER, C.W., HAWARI, J. et SAMSON, R. (1990). Influence of environmental factors on 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by *Pseudomonas cepacia* isolated from peat. Archives in Microbiology **154**: 317-322.

HAUG, R.T. (1993). The practical handbook of compost engineering. Boca Raton, Lewis Pub. 717 pages.

HEALD, S.C. et JENKINS, R.O. (1996). Expression and substrate specificity of the toluene dioxygenase of *Pseudomonas putida* NCIMB 11767. Applied Microbiology and Biotechnology **45**(1-2): 56-62.

HEIPER, H.J., WEBER, F.J., SIKKEMA, J., KEWELOH, H. et DEBONT, J. (1994). Mechanisms of resistance of whole cells to toxic organic solvents. Trends in Biotechnology **12**(10): 409-415.

HICKEY, W.J., ARNOLD, S.M. et MORAN, B.N. (1995). Laboratory methods for volatile organic compounds evolved in mineralization studies. Environmental Toxicology and Chemistry **14**(11): 1823-1825.

HIGGINS, A., CHEN, S. et SINGLEY, M. (1982). Airflow resistance in sewage sludge composting aeration systems. Transaction of the ASAE **25**(4): 1010-1018.

HODGE, D.S. et DEVINNY, J.S. (1992). Modeling removal of air contaminants by biofiltration. Journal of Environmental Engineering **121**(1): 21-32.

HODGE, D.S., MEDINA, V.F., ISLANDER, R.L. et DEVINNY, J.S. (1991). Treatment of hydrocarbons fuel vapors in biofilters. Environmental Technology **12**: 655-662.

KAPAH, R. et GROSS, M. (1995). Biofiltration for voc and ammonia emissions control. Biocycle **36**(2): 87-90.

KARACIC, V., SKENDER, L., BOSNERCUCANCIC, B. et BOGADISARE, A. (1995). Possible genotoxicity in low level benzene exposure. American Journal of Industrial Medicine **27**(3): 379-388.

KENNES, C., COX, H.H.J., DODDEMA, H.J. et HARDER, W. (1996). Design and performance of biofilters for the removal of alkylbenzene vapors. Journal of Chemical Technology and Biotechnology **66**(3): 300-304.

KNAUF, S. et ZIMMER, H. (1994). Biofiltration at a temperature above 40° C - Comparison of the biofilter materials bark compost and wood chips. Staub Reinhaltung der Luft **54**(2): 41-44.

KONG, S.H. et JOHNSTONE, D.L. (1994). Toxicity of toluene and o-xylene to acinetobacter calcoaceticus in starvation-survival mode. Biotechnology Letters **16**(11): 1217-1220.

KUTER, G.A., HOITINK, H.A. et ROSSMAN, L.A. (1985). Effects of aeration and temperature on composting of municipal sewage sludge in a full scale vessel system. Journal of the Water Pollution and Control Federation **57**: 309-315.

LAINE, M.M. et JORGENSEN, K.S. (1996). Straw compost and bioremediated soil as inocula for the bioremediation of chlorophenol-contaminated soil. Applied and Environmental Microbiology **62**: 1507-1513.

LEAHY, J.G. et COLWELL, R.R. (1990). Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. Microbiological Reviews. **54**(3): 305-315.

LESON, G. et WINER, A.M. (1991). Biofiltration : An innovative air pollution control technology for VOC emissions. Journal of the Air and Waste Management Association **41**(8): 1045-1054.

LOVLEY, D.R. et LONERGAN, D.J. (1990). Anaerobic oxidation of toluene, phenol, and p-cresol by the dissimilatory iron-reducing organism, GS-15. Applied and Environmental Microbiology **56**(6): 1858-1864.

LOVLEY, D.R., WOODWARD, J.C. et CHAPELLE, F.H. (1994). Stimulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe(III) ligands. Nature **370**(6485): 128-131.

MATTEAU, Y. et RAMSAY, B. (1996). Active compost biofiltration of toluene contaminated air. Biodegradation. (submitted)

MILLER, F.C. (1984). Thermodynamic and matric water potential analysis in field and laboratories scale composting ecosystems, Ph. D. Dissertation, Rutgers University, New Brunswick, NJ USA. 564 pages.

MILLER, F.C. (1994). Composting as a process based on the control of ecologically selective factors In Soil Microbial Ecology: Application in Agricultural and Environmental Management, F. B. Metting Jr Ed. New York, Marcel Dekker Pub.: 515-544.

MEF (1996). Lignes directrices pour le traitement de sols par biodégradation, bioventilation ou volatilisation, Gouvernement du Québec. 31 pages

MEF (1996). Projet de politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés, Gouvernement du Québec.

MU, D.Y. et SCOW, K.M. (1994). Effect of trichloroethylene (TCE) and toluene concentrations on TCE and toluene biodegradation and the population density of TCE and toluene degraders in soil. Applied and Environmental Microbiology **60**(7): 2661-2665.

MUSTIN, M. (1987). Le compost: gestion de la matière organique. Paris, France, Editions François DUBUSC. 954 pages.

NAKASAKI, K., SASAKI, M., SHODA, M. et KUBOTA, H. (1985a). Change in microbial numbers during thermophilic composting sewage sludge with reference to CO₂ Evolution rate. Applied and Environmental Microbiology **49**(1): 37-41.

NAKASAKI, K., SASAKI, M., SHODA, M. et KUBOTA, H. (1985b). Characteristics of mesophilic bacteria isolated during thermophilic composting of sewage sludge. Applied and Environmental Microbiology **49**(1): 42-45.

NAKASAKI, K., SHODA, M. et KUBOTA, H. (1985c). Effect of temperature on composting of sewage sludge. Applied and Environmental Microbiology **50**(6): 1526-1530.

NAKASAKI, K., YAGUCHI, H., SASAKI, Y. et KUBOTA, H. (1990). Effects of oxygen concentration on composting of garbage. Journal of Fermentation and Bioengineering **70**(6): 431-433.

NATARAJAN, M.R., LU, Z. et ORIEL, P. (1994). Cloning and expression of a pathways for benzene and toluene from *Bacillus stearothermophilus*. Biodegradation **5**: 77-82.

OH, Y.S., SHAREEFDEEN, Z., BALTZIS, B.C. et BARTHA, R. (1994). Interactions between benzene, toluene and p-xylene (BTX) during their biodegradation. Biotechnology and Bioengineering **44**(4): 533-538.

OTTENGRAF, S.P.P. (1986). Exhaust Gas Purification. In Biotechnology. H. J. Rehm and G. Reed. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft. **8**: 363-398.

OTTENGRAF, S.P.P. et VAN DEN OEVER, A.H.C. (1983). Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter. Biotechnology and Bioengineering **25**: 3089-3102.

OTTENGRAF, S.P.P., VAN DEN OEVER, A.H.C. et KEMPENAARS, F.J.C.M. (1984). Waste gas purification in a biological filter bed. In: Innovations in Biotechnology. Houwink, E.H. et Van der Meer R.R. eds. Amsterdam, Pays-Bas, Elsevier Science Publishers. pp 157-167.

PARKER, W.J., SEED, L. et CORSI, R. (1994). Biofiltration of offgases from soil venting. In: 4th Symposium on Groundwater and Soil Remediation, Calgary, ALTA, Canada. pp 699-713.

PELCZAR, M.J., CHAN, E.C.S. et KRIEG, N.R. (1986). Microbiology. New York, McGraw-Hill. 918 pages.

PETTIGREW, C.A., HAIGLER, B.E. et SPAIN, J.C. (1991). Simultaneous biodegradation of chlorobenzene and toluene by a *Pseudomonas* strain. Applied and Environmental Microbiology **57**(1): 157-162.

RABUS, R., NORDHAUS, R., LUDWIG, W. et WIDDEL, F. (1993). Complete oxidation of toluene under strictly anoxic conditions by a new sulfate-reducing bacterium. Applied and Environmental Microbiology **59**(5): 1444-1451.

RHO, D., MERCIER, P., JETTÉ, J.P., SAMSON, R., LEI, J. et CYR, B. (1994). Performance of a 30-L biofilter for the treatment of contaminated air with toluene and gasoline vapors: filter media selection, microbial activity, and substrate interactions. In: 4th Symposium on Groundwater and Soil Remediation, Calgary, Canada. pp 671-682

SABERIYAN, A.G., WILSON, M.A., ROE, E.O., ANDRILENAS, J.S., ESLER, C.T., KISE, G.H. et REITH, P.E. (1994). Removal of gasoline volatile organic compounds via air biofiltration: A technique for treating secondary air emissions from vapor-extraction and air-stripping systems. In: Hydrocarbon bioremediation. R. E. Hinchee, B. C. Alleman, R. E. Hoepfel and R. N. Miller Eds. Boca Raton USA, Lewis. pp. 1-11.

SHAREEFDEEN, Z. et BALTZIS, B.C. (1993). Biofiltration of methanol vapor. Biotechnology and Bioengineering **41**: 512-524.

SHAREEFDEEN, Z. et BALTZIS, B.C. (1994). Biofiltration of toluene vapor under steady-state and transient conditions - theory and experimental results. Chemical Engineering Science **49**(24A): 4347-4360.

SHIELDS, M.S., MONTGOMERY, S.O., CUSKEY, S.M., CHAPMAN, P.J. et PRITCHARD, P.H. (1991). Mutants of *Pseudomonas cepacia* G4 defective in catabolism of aromatic compounds and trichloroethylene. Applied and Environmental Microbiology **57**: 1935-1941.

SHIELDS, M.S., REAGIN, M.J., GERGER, R.R., CAMPBELL, R. et SOMERVILLE, C. (1995). Tom, a new aromatic degradative plasmid from *Burkholderia* (*Pseudomonas*) *cepacia* g4. Applied and Environmental Microbiology **61**(4): 1352-1356.

SHIM, J.S., JUNG, J.T., SOFER, S. et LAKHWALA, F. (1995). Oxidation of ethanol vapors in a spiral bioreactor. Journal of Chemical Technology and Biotechnology **64**(1): 49-54.

SIMPSON, H.D., GREEN, J. et DALTON, H. (1987). Purification and some properties of a novel heat-stable *cis*-toluene dihydrodiol dehydrogenase. Biochemical Journal **244**: 585-590.

SMITH, M.R. (1990). The biodegradation of aromatic hydrocarbons by bacteria. Biodegradation **1**: 191-206.

SMITH, M.R. et RATLEDGE, C. (1989). Catabolism of biphenyl by *Pseudomonas* sp. NCIB 10643 and *Nocardia* sp. NCIB 10503. Applied Microbiology and Biotechnology **30**: 395-401.

SNELL, J.R. (1957). Some engineering aspects of high-rate composting. Journal of Sanitary Engineering Division **83**(1178): 1-36.

SOTSKY, J.B., GREER, C.W. et Atlas, R.M. (1994). Frequency of genes in aromatic and aliphatic hydrocarbon biodegradation pathways within bacterial populations from alaskan sediments. Canadian Journal of Microbiology **40**(11): 981-985.

STROM, P.F. (1985a). Effect of temperature on bacterial species diversity in thermophilic solid-waste composting. Applied and Environmental Microbiology **50**(4): 899-905.

STROM, P.F. (1985b). Identification of thermophilic bacteria in solid-waste composting. Applied and Environmental Microbiology **50**(4): 906-913.

SWINDOLL, C.M., AELION, C.M. et PFAENDER, F.K. (1988). Influence of inorganic and organic nutrients on biodegradation and on the adaptation response of subsurface microbial communities. Applied and Environmental Microbiology **54**: 212-217.

TERASAWA, M., HIRAI, M. et KUBOTA, H. (1986). Soil deodorization systems. Biocycle **27**(6): 28-32.

VALO, R. (1986). Bioreclamation of chlorophenol-contaminated soil by composting. Applied Microbiology and Biotechnology **25**: 68-75.

VAN GROENESTIJN, J.W. et HESSELINK, P.G.M. (1993). Biotechniques for air pollution control. Biodegradation **4**: 283-301.

VÖLKEL, W., CHONÉ, T., ANDREUX, F., MANSOUR, M. et KORTE, F. (1994). Influence of temperature on the degradation and formation of bound residues of 3,4-dichloroaniline in soil. Soil Biology and Biochemistry **26**(12): 1673-1679.

WEBER, F.J., HAGE, K.C. et DEBONT, J.A.M. (1995). Growth of the fungus *Cladosporium sphaerospermum* with toluene as the sole carbon and energy source. Applied and Environmental Microbiology **61**(10): 3562-3566.

WEBER, F.J. et HARTMANS, S. (1995). Use of activated carbon as a buffer in biofiltration of waste gases with fluctuating concentrations of toluene. Applied Microbiology and Biotechnology **43**(2): 365-369.

WILLIAMS, R.T. et MYLER, C.A. (1990). Bioremediation using composting. Biocycle **31**(11): 78-82.

WILLIAMS, T.O. et MILLER, F.C. (1992). Biofilters and facility operations. Biocycle **33**(11): 75-79.

WINDSPERGER, A., BUCHNER, R. et STEFAN, K. (1990). Use of biofilters for the purification of gases containing solvents. Results of lab-scale and pilot investigations. Staub Reinhaltung der Luft **50**(12): 465-470.

WOLFRAM, J.H., ROGERS, R.D. et HIGDEM, D.M. (1992). Microbial processing of volatile organics in industrial waste streams. Journal of Environmental Science and Health Part A Environmental Science and Engineering **27**(4): 1115-1125.

YADAV, J.S. et REDDY, C.A. (1993). Degradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX) by the lignin-degrading basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*. Applied and Environmental Microbiology **59**(3): 756-762.

YE, L., KHANDAN, N.N. et EDWARDS, F.G. (1994). Biological treatment of airstreams contaminated with organics vapors. Water Science and Technology **30**(7): 71-74.

ZARILLA, K.A. et PERRY, J.J. (1987). *Bacillus thermooleovorans* sp. nov., A species of obligately thermophilic hydrocarbon utilizing endospore-forming bacteria. Systematic and Applied Microbiology **9**: 258-264

ANNEXES

Annexe 1: Analyse du toluène par chromatographie gazeuse

Lors des expériences en réacteur, le toluène a été mesuré par chromatographie gazeuse couplée à une détection par ionisation par flamme (GC-FID). Afin de déterminer les concentrations de toluène présentes dans les échantillons, nous avons vérifié la réponse du GC-FID. Plusieurs courbes de calibration ont donc été préparées à partir d'échantillons standard. Pour des concentrations variant de 1 à 30 g·m⁻³ et un volume d'injection de 50 à 75 µl, la réponse du GC-FID est linéaire (Figure A1-1; coefficient de corrélation de 0,998. La linéarité de la réponse du GC-FID a été vérifiée chaque fois que les conditions de l'appareil étaient changées (réparation, nettoyage, ajustement). Lors des analyses quotidiennes, 3 standards externes étaient injectés dans l'appareil afin de calculer les concentrations. Les conditions de l'appareil (fuites, ajustement des raccords, des débits) étaient vérifiées lorsqu'un écart de plus de 15% était mesuré avec les standards.

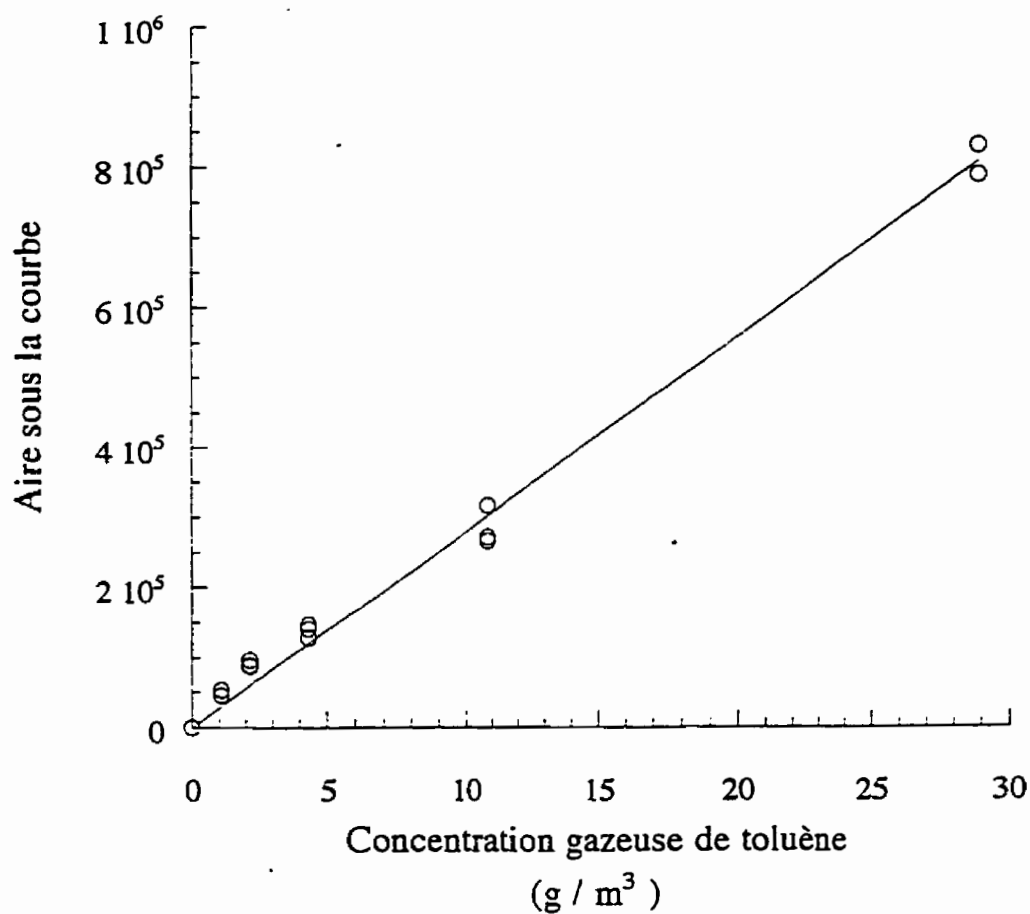


Figure A1-1 Courbe de calibration du toluène (1-30 g·m⁻³)

Annexe 2: Respiration du compost

Certaines expériences ont été réalisées pour déterminer la consommation d'oxygène du compost. Le réacteur était opéré normalement cependant l'effluent gazeux était dirigé vers un spectromètre de masse (Quadrupoles, Middlewich, UK) pour mesurer les concentrations d'oxygène et de CO_2 . La modification du montage n'a pas permis de prendre des échantillons de toluène lors de ces expériences.

La consommation d'oxygène a été suivie pendant les différentes phase du compostage (figure A2-1). Ces données nous ont permis d'établir le temps de séjour maximal pour maintenir un concentration d'oxygène de 10% à la sortie du filtre (conditions aérobies). Ainsi, en conditions thermophiles, le temps de séjour maximal est d'environ 3 minutes tandis que durant la phase mésophile, celui-ci peut atteindre 5 minutes.

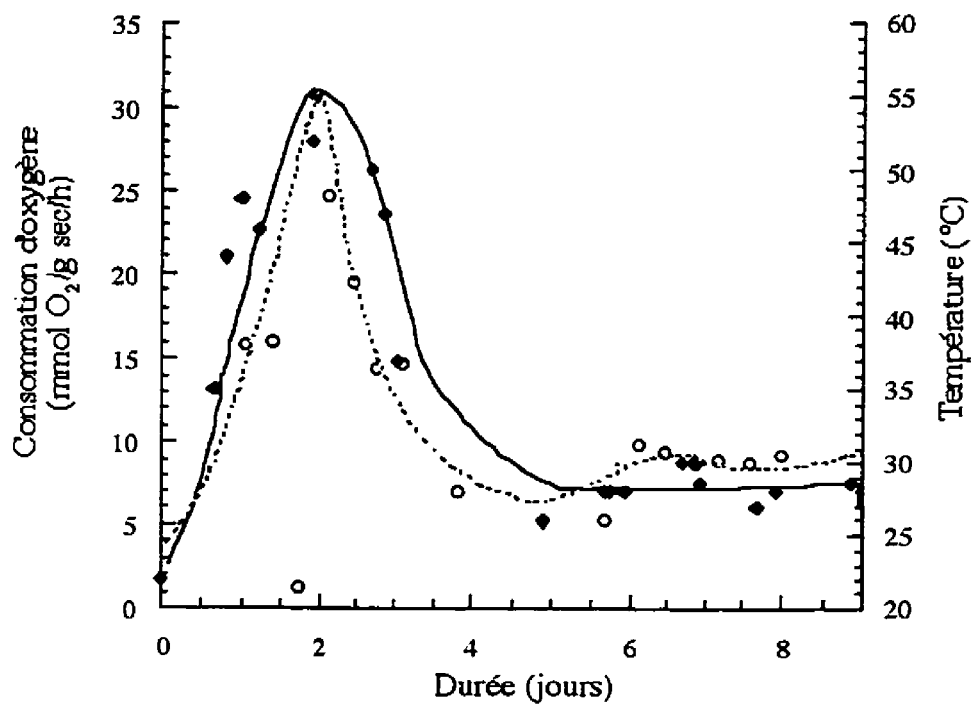


Figure A2-1 Respiration du compost actif (O) consommation d'oxygène; (◆) température.

La proportion de la respiration due à la biodégradation du toluène a été également évaluée. En considérant que la dégradation complète du toluène demande 9 mole d'oxygène par mole de toluène soit $3.42 \text{ g O}_2 \cdot \text{g de toluène}^{-1}$ et un taux de dégradation maximal de $300 \text{ g C} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, la demande en oxygène correspond à $1026 \text{ g O}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. En terme de concentrations, cette portion équivaut à moins de 0,25% (v/v) d'oxygène comparativement à une consommation variant de 2 à 4 % lors du compostage. La biodégradation du toluène représente donc entre 5 et 10% de l'activité totale retrouvée durant le compostage.

Annexe 3: Sorption du toluène sur le compost

Trois séries d'expériences ont été réalisées pour étudier la sorption du toluène sur le compost.

Méthodologie

La sorption du toluène a été mesurée sur des échantillons de compost préalablement traités avec du triazoture de sodium (0,4% m/m). Les échantillons ont été incubés 24h à 105° C afin d'éliminer l'eau. Celle-ci a été remplacé par une solution de triazoture de sodium pour que la concentration finale soit de 0,4 % (m/m). 8 g humide (environ 25 mL) de compost étaient placés dans une bouteille sérologique de 120 mL scellée avec une valve Mininert (Supelco). Les essais étaient réalisés en triplicata. Le toluène a été ajouté sous forme liquide, à l'aide d'une seringue (Hamilton Gastight série 7000), afin d'obtenir une concentration gazeuse initiale variant entre 3 et 36 g·m⁻³. Les contrôles ne contenaient aucun compost. Un contrôle biotique a été réalisé par un essai de minéralisation du toluène radioactif avec les échantillons traités au triazoture de sodium. Les bouteilles ont été incubées à la noirceur à 21° C et 55° C pendant 96 heures. La concentration gazeuse résiduelle de toluène dans les bouteilles a été mesurée par chromatographie gazeuse (voir 4.1.3.5).

Résultats et Discussion

Du substrat non-composté (i.e. Jour 0) et un compost de 15 jours ont été analysés pour leur capacité à adsorber le toluène à 21° C (Figure A3-1) . Des essais ont également été effectués avec un compost prélevé de la phase thermophile (jour 5) et incubé a 55° C. En condition mésophile, l'adsorption du toluène est linéaire de 0 à 4 g·m⁻³. Elle est également linéaire à 55° C pour les concentrations étudiés (0-28 g·m⁻³). La pente des droites nous permettent de calculer un coefficient d'adsorption de $16,26 \pm 0,55$ (g·m⁻³ air·g·m⁻³ compost) et de $16,73 \pm 1,48$ pour les échantillons 0 et 15 jours respectivement. À 55° C, le coefficient est de $1,16 \pm 0,13$. Les contrôle biotiques n'ont montré aucune minéralisation du toluène après 15 jours d'incubation indiquant que la diminution de la concentration de toluène dans la phase gazeuse est le résultat de l'adsorption. On peut rapidement estimer la quantité de toluène adsorbé dans le lit du biofiltre (V= 4 L). En considérant une concentration à l'équilibre de 6 g·m⁻³, la quantité de toluène adsorbé équivaut à 360 mg. L'effluent gazeux (contaminé à 6 g·m⁻³) génère un débit massique de toluène d'environ 864 mg·h⁻¹ soit plus de deux fois plus que la quantité adsorbée. Le temps nécessaire pour atteindre un équilibre d'adsorption lors des variations de la concentration observées durant l'opération du biofiltre de laboratoire (variation maximale de 3 g·m⁻³) est probablement négligeable en comparaison à la durée de l'expérience.

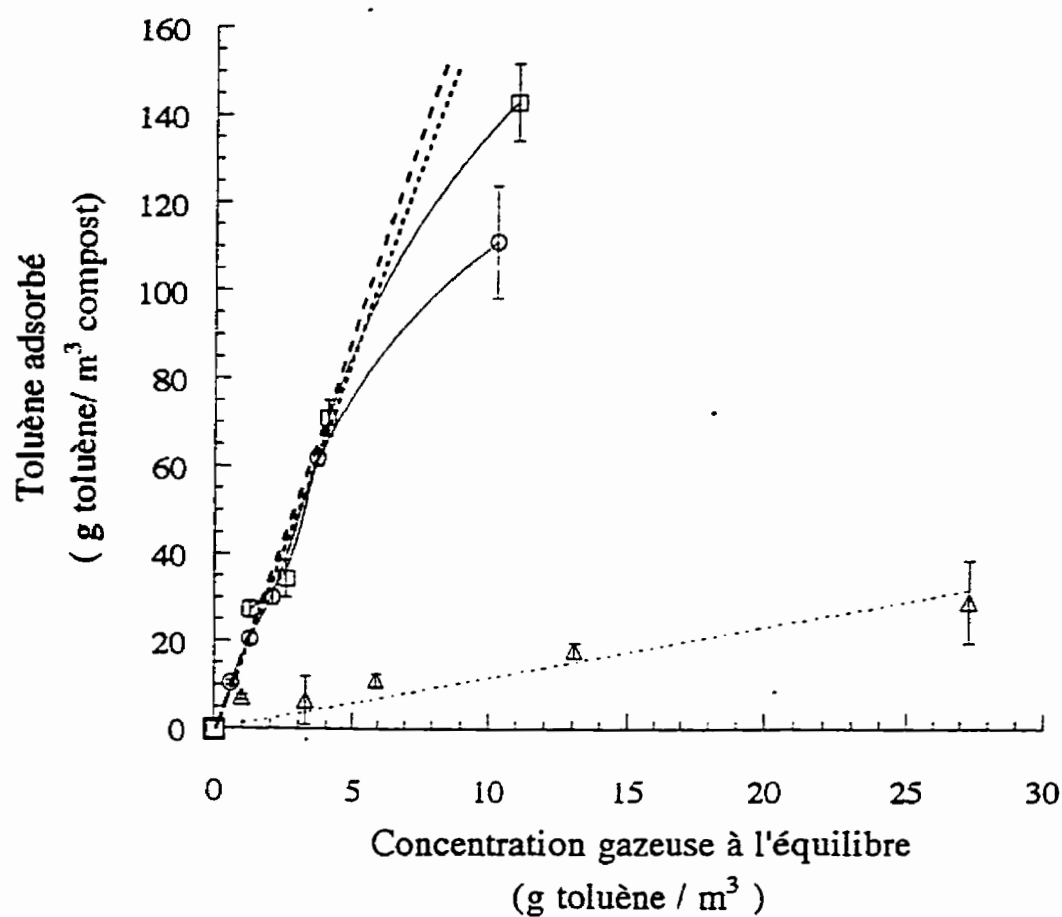


Figure A3-1 Sorption du toluène par le compost. Substrat non-composté (teneur en eau: 59,2%; O); compost de 15 jours (teneur en eau 52,1%; □); compost thermophile de 5 jours (teneur en eau: 57,6% Δ). Le dernier échantillon a été incubé à 55° C et les autres à 21° C.

Annexe 4: Autres essais de biofiltration

Plusieur autres expériences de biofiltration ont été réalisées dans le cadre de ce projet. Cet annexe présente 3 expériences de biofiltration, l'une portant sur la biofiltration pendant le compostage (figure A4-1), les autres portant sur la biofiltration en conditions SCT (figure A4-2 et A4-3). Dans le cas des deux dernières expériences, des difficultés techniques n'ont pas permis de poursuivre l'analyse des concentrations de toluène au-delà de 7 jours.

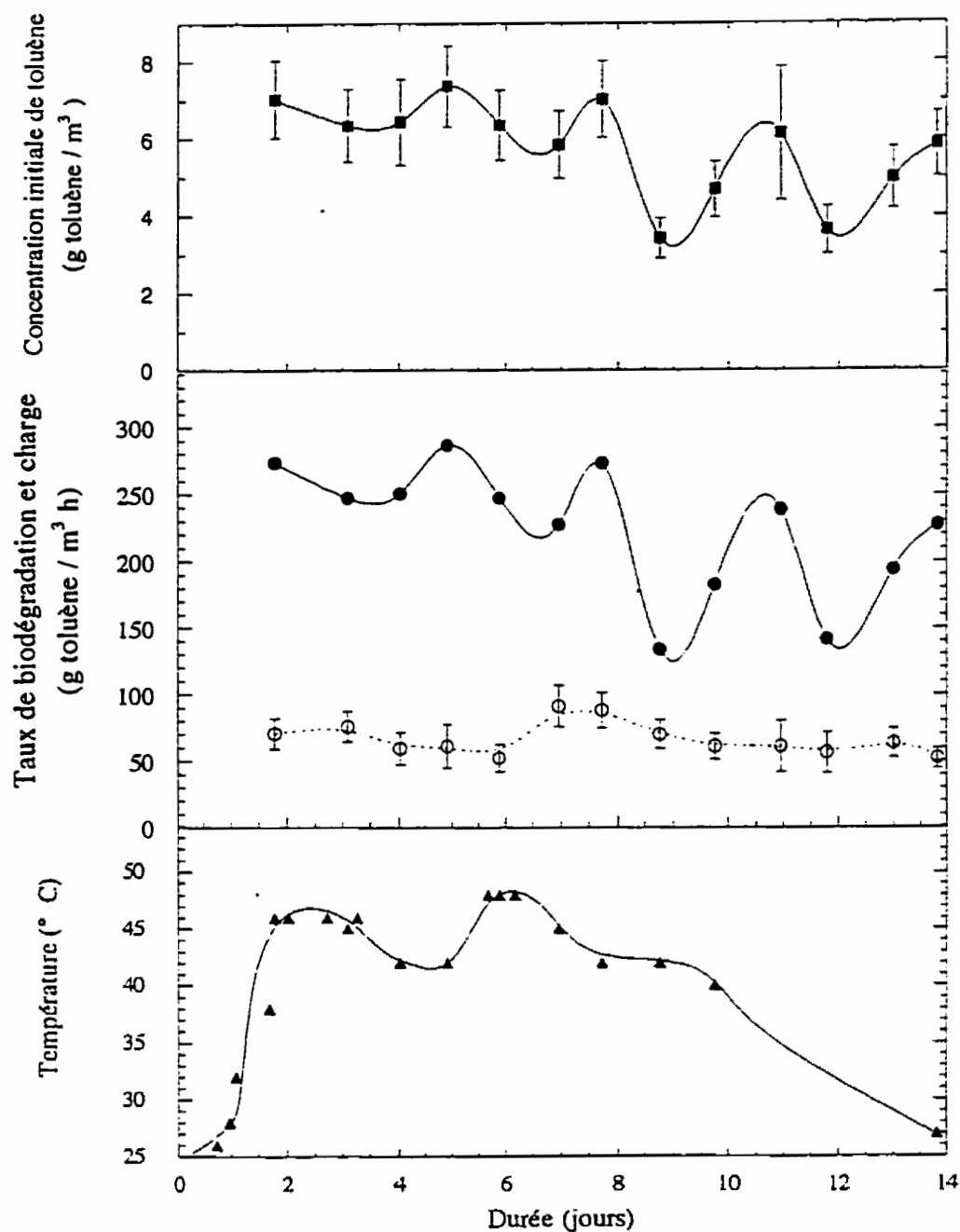


Figure A4-1 Biofiltration du toluène pendant le compostage. Concentration initiale de toluène (■); charge de toluène (●); taux de biodégradation (○) et température (▲).

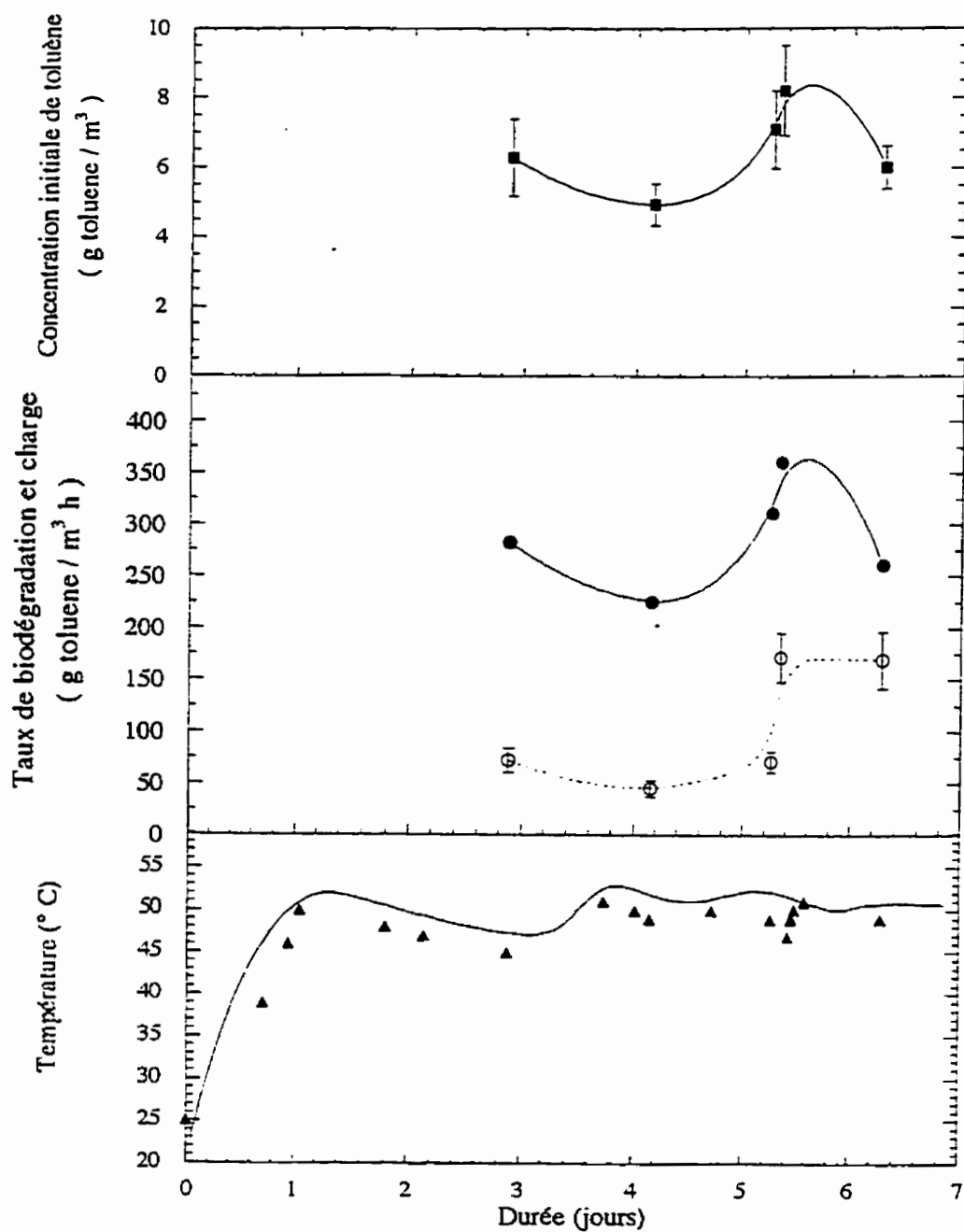


Figure A4-2 Biofiltration du toluène en conditions de compostage thermophile semi-continu. Concentration initiale de toluène (■); charge de toluène (●); taux de biodégradation (○) et température (▲).

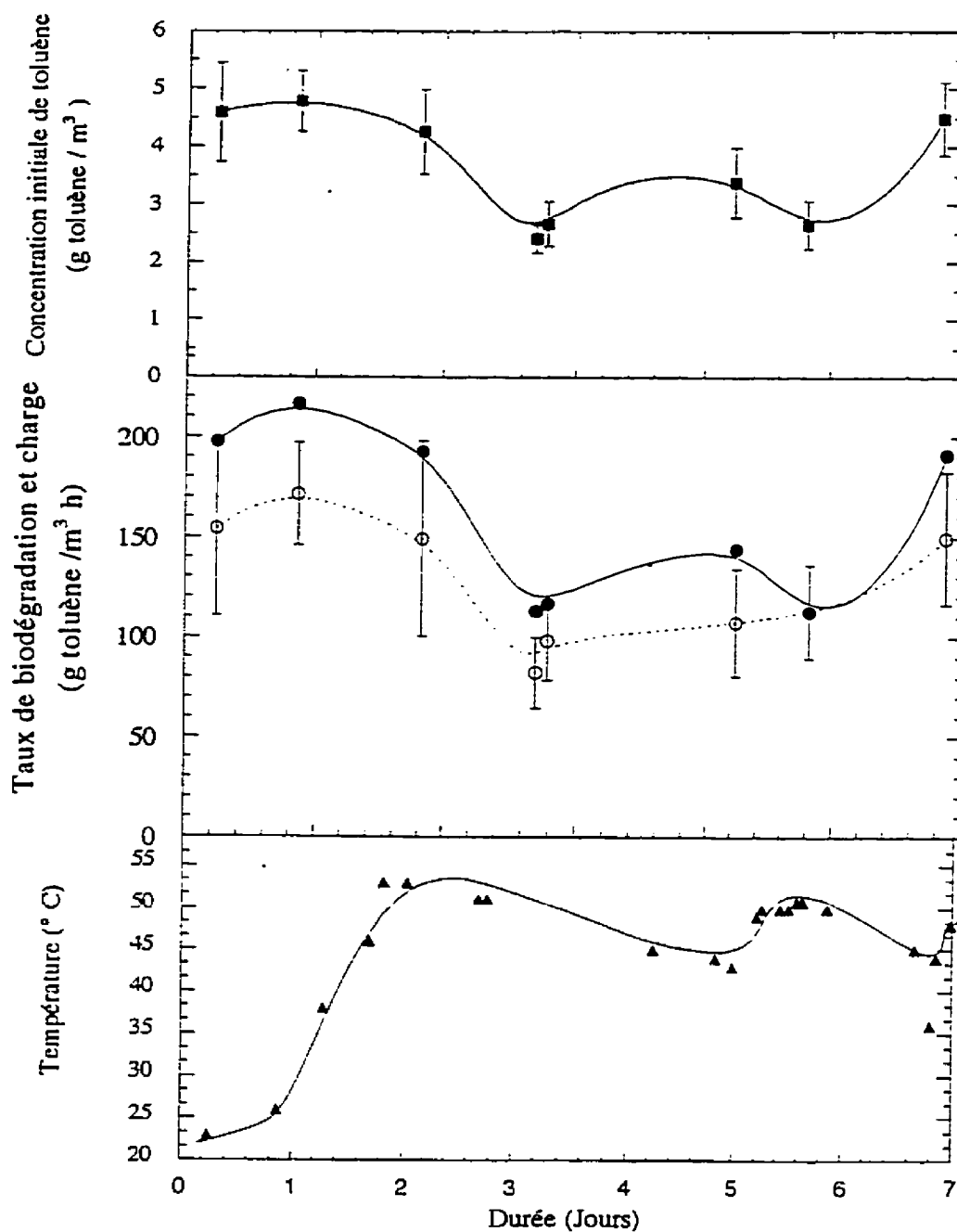


Figure A4-3 Biofiltration du toluène en conditions de compostage thermophile semi-continu. Concentration initiale de toluène (■); charge de toluène (●); taux de biodégradation (○) et température (▲).

Annexe 5: Effet de la concentration initiale sur les taux de biofiltration du toluène

Dans la discussion du deuxième manuscrit (section 4.2.5), on aborde les différences observés entre les taux de biodégradation obtenus pendant la biofiltration SCT (Figure 4-5) et ceux mesurés lors de l'expérience avec changement de la concentration initiale (Figure 4-7). Afin d'appuyer les données obtenues à la figure 4-7, nous avons comparés ces dernières avec les taux mesurés dans les autres expériences de biofiltration SCT présentées en annexe (Figure A4-2 et A4-3). Les taux de biodégradation du toluène suivent sensiblement la même tendance (Figure A5-1) pour des concentrations allant jusqu'à $6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. Quelques points sont cependant à l'extérieur de la droite. Des expériences supplémentaires devront être réalisées pour confirmer cette tendance.

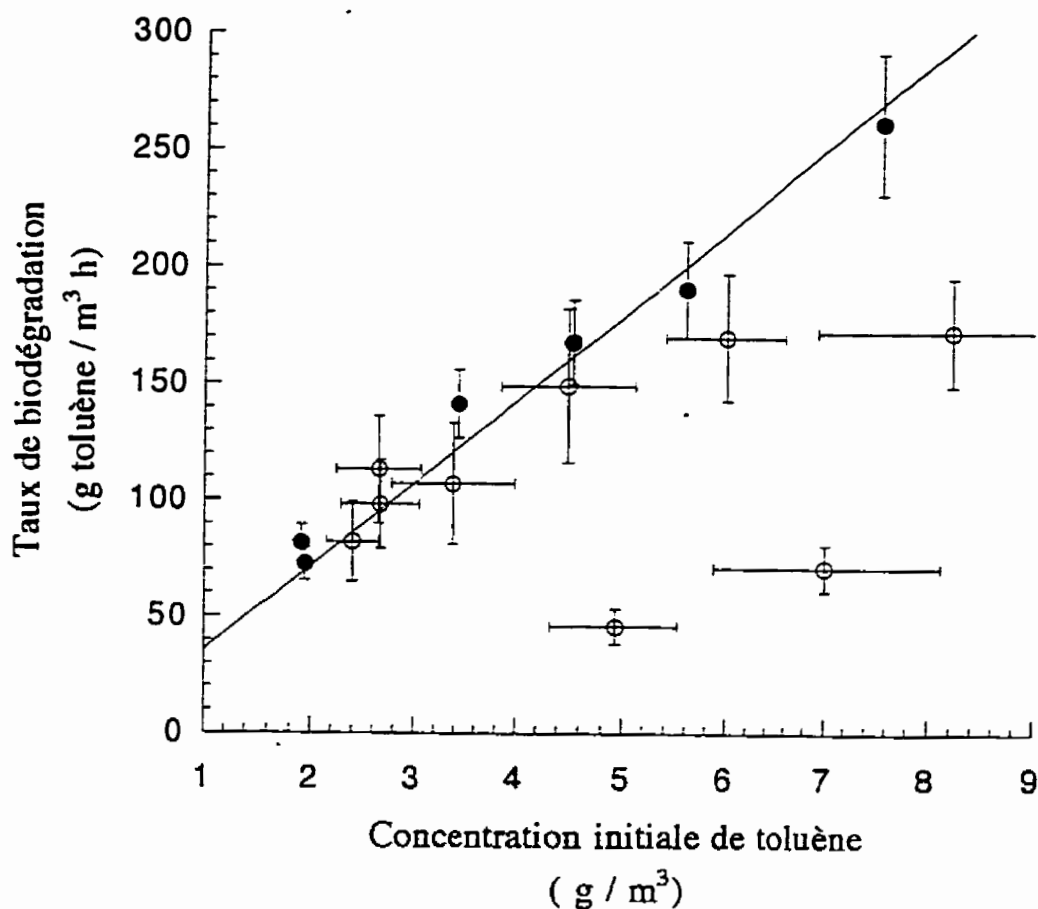


Figure A5-1 Comparaison des taux de biodégradation lors de la biofiltration SCT. Données de l'expérience sur l'effet de la concentration de toluène (●); taux de biodégradation du toluène à 50° C pour les essais de biofiltration SCT présentés à l'annexe 4 (○)

Annexe 6: Données statistiques

Le tableau A5-1 présente les données statistiques des différentes courbes tracées dans le chapitre 4.

Tableau A5-1 Analyse statistique des courbes tracées.

Figure	Légende	pente (ou k_1)	K_2	r^2
4-4	Toluène (●)	$0,176 \pm 0,054$		0,962
	Toluène (○)	$0,039 \pm 0,002$		0,851
	Benzène (■)	$0,038 \pm 0,002$		0,913
4-7	SCT (●)	$35,72 \pm 1,08$		0,969
	EBT (○)	$14,57 \pm 0,49$		0,979
4-8	mésophile(●)	$0,26 \pm 0,02$	$44,53 \pm 8,43$	0,959*
4-9	SCT (○)	$0,18 \pm 0,02$	$1,15 \pm 0,99$	0,902*
	PTP (●)	$0,0039 \pm 0,00008$		0,995
4-10	glucose-T (□)	$0,0330 \pm 0,0022$		0,898
	contrôle-T (■)	$0,0337 \pm 0,0025$		0,873
	glucose-M (●)	$0,0257 \pm 0,0007$		0,986
	contrôle-M (○)	$0,0209 \pm 0,0011$		0,963
4-11	Toluène (○)	$0,0217 \pm 0,0014$		0,880
	Benzène (●)	$0,0195 \pm 0,0009$		0,918

* Équation de type $y = (k_1 x) / (k_2 + x)$

Annexe 7: Calculs des erreurs

Lorsque plus de 3 mesures étaient prises, l'écart-type a été employé comme barre d'erreur dans les graphiques.

Dans les cas où les valeurs étaient manipulées mathématiquement (pour la détermination de la concentration à l'entrée et le taux de biodégradation) la racine de la somme des carrés des erreurs relatives a été utilisé comme erreur.

Sachant que la concentration était calculée selon:

$$C = \frac{\bar{A}}{A_{std}} \cdot C_{std} \quad (5)$$

où $\bar{A}$ équivaut à la moyenne des aires mesurées au GC, A_{std} la moyenne des aires du standard externe et C_{std} la concentration en toluène du standard externe. La détermination de l'erreur relative sur la concentration à l'entrée se calculait ainsi

$$CV_{in} = \sqrt{CV_A^2 + CV_{A_{std}}^2 + CV_S^2 + CV_B^2} \quad (6)$$

où CV_A correspond à l'erreur relative sur l'aire mesurée au GC, $CV_{A_{std}}$ l'erreur relative sur l'aire du standard externe, CV_S l'erreur relative sur la seringue (5%) et CV_B l'erreur relative sur le volume de la bouteille de standard (5%).

Quant au taux de biodégradation, celui-ci était calculé selon

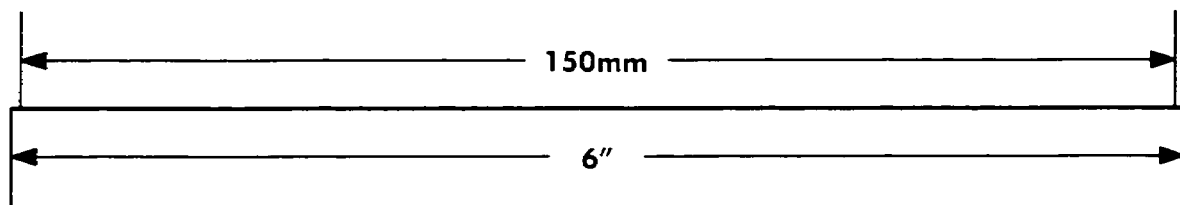
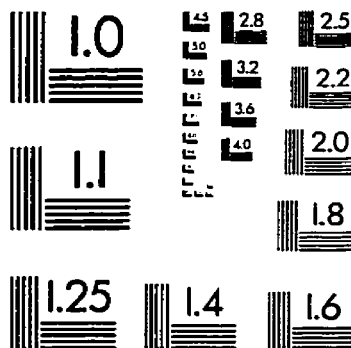
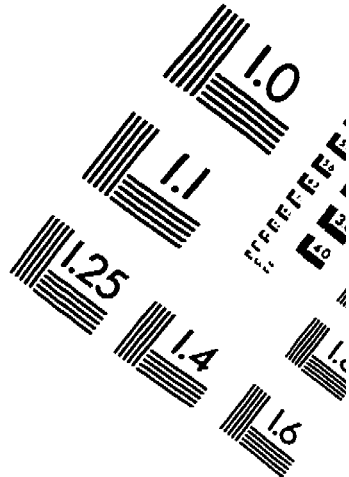
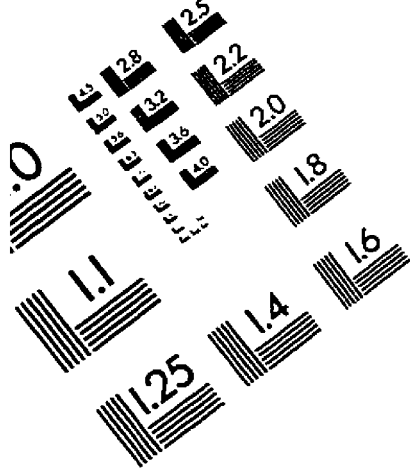
$$r = \frac{(A_{in} - A_{out}) \cdot C_{std} \cdot n}{A_{std} \cdot V} \quad (7)$$

Donc l'erreur relative était estimé selon

$$CV_r = \sqrt{CV_{A_{in}}^2 + CV_{A_{out}}^2 + CV_{A_{std}}^2 + CV_v^2 + CV_t^2 + CV_s^2 + CV_v^2 + CV_B^2} \quad (8)$$

où A_{in} correspond à l'aire moyenne pour les échantillons de gaz prélevés à l'entre du réacteur, A_{out} ceux prélevés à la sortie, A_{std} l'aire moyenne du standard externe, V le volume (erreur de 10%), v le débit (erreur de 5%) et t le temps (erreur de 0,1%).

TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE, Inc
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved

