



Mise au point d'une méthode de mesure des siloxanes méthyliques volatils dans le biogaz et dans l'air ambiant et étude de leur impact sur les systèmes photocatalytiques

Lina Lamaa

► To cite this version:

Lina Lamaa. Mise au point d'une méthode de mesure des siloxanes méthyliques volatils dans le biogaz et dans l'air ambiant et étude de leur impact sur les systèmes photocatalytiques. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT : 2013LYO10291 . tel-01148515

HAL Id: tel-01148515

<https://theses.hal.science/tel-01148515>

Submitted on 4 May 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE LYON

DIPLOME DE DOCTORAT

(Arrêté du 7 août 2006)

Spécialité Chimie

Soutenance le 17 décembre 2013

Par

Lina LAMAA

Mise au point d'une méthode de mesure des siloxanes méthyliques volatils dans le biogaz et dans l'air ambiant et étude de leur impact sur les systèmes photocatalytiques

Membre de jury :

Pr. Mohamed SARAKHA	Université Clermont Ferrand	Rapporteur
Pr. Jean-Michel GUILLOT	Ecole des Mines d'Alès	Rapporteur
Dr. Chantal GUILLARD	CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1	Président
Dr. Swamy PRAKASH	CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1	Membre invité
Dr. Farouk JABER	Université Libanaise	Co-directeur de thèse
Pr. Jean-Marc CHOVELON	Université Claude Bernard Lyon 1	Directeur de thèse
Dr. Corinne FERRONATO	Université Claude Bernard Lyon 1	Co-directeur de thèse

Thèse préparée au sein de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), 2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne France

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. François-Noël GILLY

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Directeur Général des Services

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles
Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie
Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. PARROT

Département GEP

Directeur : M. N. SIAUVE

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : Mme S. FLECK

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. COLLIGNON

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. C. VITON

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Administrateur provisoire : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Cette étude a été réalisée au sein de l'Institut de Recherche sur la catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), je tiens donc tout d'abord à adresser mes remerciements à Michel Lacroix pour m'avoir accueillie durant ces trois années.

J'adresse mes remerciements pour les membres du Jury : Chantal Guillard d'avoir accepté de présider le jury de thèse. Mohamed Sarakha et Jean-Michel Guillot d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Swamy Prakash d'avoir participer au jury ainsi pour son aide précieuse des analyses de l'XPS.

Je tiens à remercier Jean-Marc Chovelon, mon directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral. Ses précieux conseils, son soutien intellectuel mais aussi humain m'ont permis de réaliser une très bonne expérience professionnelle et humaine.

A Corinne Ferronato, grand merci pour sa gentillesse, son expérience, sa disponibilité. Merci de m'avoir encadrée pendant ces années de thèse. J'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié sa grande disponibilité et les discussions scientifiques qui duraient longtemps.

Je tiens à remercier particulièrement Farouk Jaber de m'avoir donnée la chance de continuer dans le domaine de la recherche. J'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral.

Je remercie Dr Florian Albrieux et Christian Duchamp de l'Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires de l'Université Lyon 1- CNRS (ICBMS) pour les analyses de l'APCI.

Mes remerciements s'adressent également à Sophie Berlier pour sa participation aux campagnes de mesure dans le cadre de son stage de Master.

Je remercie également le CNRS libanais d'avoir financé cette thèse.

J'aimerais adresser un remerciement particulier à Ludovic Fine pour son assistance technique au quotidien, pour son aide, sa gentillesse et son soutien tout au long de ces années.

J'ai pu travailler dans un cadre particulièrement agréable, grâce à l'ensemble des Personnels d'IRCELYON, en particulier au bâtiment Chevreul. Je pense à Aurélia, Lislotte, Aurélie (fini les déjeuners ensemble), Maxime, Emil, Badr, Stéphanie, Nicolas, Rallouca, François, Yufei, je n'oublie pas de remercier David, Yoan, Simon, Maria, Rachid et Benjamin, l'ancienne équipe dont je garderai de souvenirs inoubliables. Je remercie aussi Christian, Barbara Nozière et Barbara D'Anna, Philippe, Christine, Alexia et Nelly.

Un grand merci à mes meilleurs amis : Bilal, Liliane, Rouni, Nadine, Sarah.....

Ces remerciements ne seraient pas complets sans avoir pensé à ma famille dont sa présence a permis de poursuivre mes études jusqu'à aujourd'hui. Merci à mon père Mostafa et ma mère Sophia. Je remercie mon frère et mes sœurs, Zeina, Tarek et Diana, J'espère que la vie nous réunira un jour dans un même pays. Grand merci à mon oncle Fadi qui m'a soutenu dès le début de mon arrivée en France, (ahla khalo bil déné). Je Remercie également mes beaux-parents.

Mes dernières pensées iront vers la personne avec laquelle j'ai choisi de partager tous les moments de ma vie, grand merci à mon mari Mohamad d'être présent à tout moment surtout durant les moments difficiles.

Résumé

Afin de satisfaire la demande croissante des systèmes de traitement de l'air, des procédés commerciaux basés sur la photocatalyse par TiO_2 ont été commercialisés. Récemment le problème de la désactivation de ces systèmes a attiré l'attention des industriels ainsi que des chercheurs. Les Siloxanes Méthyliques Volatils (SMVs) présents dans l'air auraient été identifiés comme une source majeure contribuant à cette désactivation.

Par ailleurs, dans les centres de stockage des déchets, la valorisation du biogaz nécessite de recueillir et de traiter le biogaz issu des déchets organiques en vue de produire de l'énergie renouvelable et inoffensive pour l'environnement. A nouveau, les SMVs ont été identifiés comme un frein principal au développement de cette filière, ces derniers conduisant après oxydation à des dépôts de silice abrasifs dans le moteur.

Les difficultés de mesure des SMVs aussi bien dans le biogaz que dans l'air ambiant ainsi que l'évaluation de leur impact sur les systèmes photocatalytiques ou dans les procédés de valorisation du biogaz constituent par conséquent un vrai défi.

Afin de répondre à ces problématiques, ce travail comporte trois volets principaux :

Le premier volet est dédié à la mise au point d'une méthode de mesure des siloxanes méthyliques volatils dans le biogaz et dans l'air ambiant. Pour ce faire nous avons choisi de mettre en place un système d'échantillonnage des SMVs basé sur leur piégeage et préconcentration sur un support solide suivi d'une désorption thermique ou chimique (extraction par solvant) avant leur analyse par GC-MS. Puisqu'aucune étude systématique sur le choix des supports n'est relatée dans la littérature, nous avons comparé plusieurs types d'adsorbants en déterminant le volume de perçage pour chacun des SMVs afin de choisir le (les) meilleur(s).

Le second volet est consacré à l'évaluation des teneurs en SMVs dans le biogaz ainsi que dans l'air ambiant en différents endroits. Une méthode d'analyse des SMVs fiable a été développée qui a permis de confirmer les résultats précédents obtenus au laboratoire en ce qui concerne le choix des adsorbants pouvant piéger quantitativement les SMVs.

Enfin, dans le troisième volet, l'impact des SMVs sur les systèmes photocatalytiques en choisissant comme molécule modèle l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4) a été étudié. La TD-GC-MS, l'APCI, l'XPS ainsi que la GC-PDHID ont permis de suivre la conversion et la minéralisation du D4 en CO_2 , la formation des intermédiaires et leur devenir dans la phase gazeuse ainsi qu'à la surface du catalyseur.

Mots clés : siloxanes méthyliques volatils, volume de perçage, adsorbants, biogaz, air ambiant, photocatalyse, désactivation du système photocatalytique, octaméthylcyclotétrasiloxane.

Abstract

In order to address the growing demand for indoor air treatment, many commercial systems based in the photocatalytic degradation using TiO_2 have reached the market. Recently, deactivation of these systems has been observed. Some of the potentially most important deactivation pollutants are volatile methyl siloxanes (VMS), which are becoming more and more abundant indoor and in ambient air.

Moreover, the increasing interest in the utilization of biogas to generate renewable energy (production of heat or electricity), has created significant concerns about the presence of VMS in the biogas. During biogas combustion, VMS are oxidized to abrasive microcrystalline silica that causes serious damage to gas engines, thus reducing the economic benefits of using biogas.

Hence, it is essential to be able to measure the concentration of such VMS in ambient air and in biogas by a reliable method, as well as to study their impact on the photocatalytic systems.

To address these issues, this work has three main parts:

The first part is dedicated to the development of a method for measuring volatile methyl siloxanes in biogas and in ambient air. We have chosen sampling gas through sorbent tube followed by thermal desorption or chemical desorption (solvent extraction) and analysed using GC-MS. Since no systematic study on the choice of materials is related in the literature, we compared several types of adsorbents based on the determination of the VMS breakthrough volume (BV), in order to choose an appropriate adsorbent and to obtain accurate quantification of VMS.

The second part is devoted to the evaluation of VMS in biogas and in ambient air at different sites. A reliable analytical method has been developed, and results are in agreement with the previous results obtained in the laboratory regarding the choice of adsorbents.

Finally, in the third part, for a better understanding of the impact of VMS on photocatalytic systems, D4 was chosen as a VMS model compound as it is one of the most important VMS. Its photocatalytic degradation, the formation of intermediate products, its conversion and its mineralization to CO_2 have been followed using advanced analytical methods including TD-GC-MS, APCI and GC-PDHID for analysis of the gas phase and (XPS) for analysis of the surface.

Keywords: volatile methyl siloxanes, breakthrough volume, adsorbents, biogas, ambient air, octamethylcyclotetrasiloxane, photocatalyst deactivation, Photocatalytic Oxidation.

TABLE DE MATIERES

Tables de matières

Liste des figures.....	9
Liste des tableaux.....	13
Liste des abréviations.....	15
Introduction générale	17
CHAPITRE 1 : Etude bibliographique	21
1. Généralité sur les SMVs.....	21
1.1. Historique	21
1.2. Définition et nomenclature.....	21
1.3. Origine des SMVs dans l’atmosphère et importance de leur utilisation	23
1.3.1. Dans les sols.....	26
1.3.2. Dans le milieu aquatique.....	27
1.3.3. Dans le biogaz.....	27
1.3.4. Dans l’air	27
1.4. Dégradation	29
2. Impact du à la présence des SMVs dans l’environnement	29
2.1. Les SMVs, un frein à la valorisation du biogaz	29
2.1.1. Le biogaz : définition et origine.....	30
2.1.2. Différentes voies de valorisation du biogaz.....	32
2.1.3. Composition du biogaz	33

2.1.4. Effets indésirables des SMVs lors de la valorisation du biogaz	34
2.2. Impact des SMVs dans l'air.....	36
2.2.1. Toxicité des SMVs.....	36
2.2.2. Impact des SMVs sur les systèmes photocatalytiques.....	37
2.2.2.1. Principe de la photocatalyse	38
2.2.2.2. Génération d'une paire électron trou.....	39
2.2.2.3. Réduction d'un accepteur d'électron	40
2.2.2.4. Oxydation d'un donneur d'électron	40
2.2.2.5. Recombinaison et piégeage des charges photo-induites	41
2.2.2.6. Les catalyseurs utilisés.....	41
2.2.2.7. Désactivation du TiO_2	42
2.2.2.7.1. Désactivation causée par la présence des SMVs	43
3. Quantification des SMVs	43
3.1. Echantillonnage	43
3.1.1. Prélèvement par absorption dans un solvant.....	44
3.1.2. Prélèvement par sacs Tedlar, canister.....	45
3.1.3. Prélèvement sur adsorbants.....	45
3.1.3.1. Mode de prélèvement passif	46
3.1.3.2. Mode de prélèvement actif.....	47
3.1.3.3. Extraction par solvant	48
3.1.3.4. Désorption thermique.....	48
3.1.4. Volume de perçage (V_p).....	50

3.1.5. Différents types d'adsorbants	52
3.1.5.1. Le gel de silice	52
3.1.5.2. Les charbons actifs	52
3.1.5.3. Les polymères poreux	53
3.1.5.4. Les noirs de carbone graphités	54
3.1.5.5. Les tamis moléculaires carbonés	54
3.1.5.6. Cartouches multi-adsorbants	55
3.2. Analyse des SMVs	59
Références	62
CHAPITRE 2 : Matériels et méthodes	73
1. Méthodologie expérimentale pour la détermination du volume de perçage des SMVs et leur quantification	73
1.1. Analytes étudiés	73
1.2. Adsorbants étudiés	74
1.2.1. Tubes pour thermodésorption	74
1.2.1.1. Préparation des tubes	74
1.2.2. Tubes pour extraction par solvant	75
1.2.2.1. Préparation des échantillons avant analyse	76
1.3. Dispositif expérimental de détermination du volume de perçage	76
1.4. Quantification des SMVs dans l'air et dans le biogaz	77
1.4.1. Analyse par TD-GC-MS	79

1.4.2. Courbes d'étalonnages.....	80
1.4.3. Blancs et précautions spéciales.....	81
1.4.4. Analyse par GC-MS	82
2. Méthodologie expérimentale pour l'étude de l'impact des SMVs sur le système photocatalytique	83
2.1. Polluants étudiés.....	83
2.2. Dispositifs expérimentaux.....	83
2.3. Génération du flux gazeux	85
2.4. Réacteur.....	89
2.5. Support photocatalytique.....	89
2.6. Suivi de la photocatalyse du D4 et du toluène, et formation des produits intermédiaires	91
2.6.1. Echantillonnage sur adsorbant	91
2.6.2. Etude de la surface du catalyseur	91
2.6.3. Analyse de CO et CO ₂ par GC-PDHID	92
Références.....	94
CHAPITRE 3: Evaluation of adsorbents for Volatile Methyl Siloxanes sampling based on the determination of their breakthrough volume.....	99
Abstract.....	99
1. Introduction	100

2. Breakthrough volume	102
3. Materials and methods.....	103
3.1. Chemicals	103
3.2. Tube preparation.....	104
3.3. Apparatus.....	106
3.4. Sampling and TD-GC-MS analysis.....	107
4. Results and discussion.....	108
4.1. Validation of our experimental set-up	108
4.2. Determination of breakthrough volumes for VMS.....	109
4.3. Evaluation of real samples.....	113
5. Conclusion.....	114
References	115
 <i>CHAPITRE 4 : Measurements of VMS in ambient air and in biogas</i>	 <i>120</i>
 <i>I. Contribution to measurements of volatile methyl siloxanes (VMS) in biogas and in ambient using TD-GC-MS by comparing different adsorbents..</i>	 <i>120</i>
Abstract.....	120
1. Introduction	121
2. Material and methods	124
2.1. Chemicals	124
2.2. Tubes preparation	124

2.3. Sampling and experimental procedure	125
2.4. TD-GC-MS analysis	126
2.5. Calibration curves.....	127
2.6. Blanks and special precautions.....	127
3. Results and discussion.....	128
3.1. Preliminary experiments.....	128
3.2. Biogas samples	129
3.2. Ambient air samples	131
3.3. Comparison of different types of adsorbents.....	134
4. Conclusions	138
 II. Comparison of Anasorb CSC, Chromosorb 106, Tenax using different solvent extraction for VMS sampling in biogas	 140
1. Introduction	140
2. Material and methods	143
2.1. Chemicals.....	143
2.2. Extraction efficiency	143
2.3. Real sampling.....	144
2.4. Analyses	144
3. Results and Discussions.....	144
3.1. Comparison of different systems adsorbent/solvent	144

3.2. Evaluation of Real samples	147
4. Conclusion	148
References	149
 <i>CHAPITRE 5 : Photocatalytic oxidation of octamethylcyclotetrasiloxane</i>	
<i>(D4): Towards a better understanding of the impact of volatile methyl siloxanes</i>	
<i>on photocatalytic systems.....</i>	<i>154</i>
Abstract.....	154
1. Introduction	155
2. Experimental.....	157
2.1. Reactor and experimental set-up	157
2.2. Sampling and analysis of gaseous intermediates	158
2.3. Calibration curves	159
2.4. On-line measurements of CO/CO ₂	160
2.5. Analysis of adsorbed species.....	160
3. Results and discussion.....	161
3.1. Photocatalytic oxidation of D4	161
3.2. Photocatalytic oxidation of toluene	162
3.3. Mineralization on-line measurements	163
3.4. Reaction products in gas phase.....	164
3.5. XPS analysis	165

3.6. Reaction pathways	170
3.7. Photocatalytic oxidation of D4/Toluene binary mixture	171
4. Conclusion.....	174
References	175
<i>Conclusions et perspectives.....</i>	<i>179</i>

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

CHAPITRE 1

Figure 1.1 Structures linéaire et cyclique des SMVs.....	22
Figure 1.2 Devenir des composés organiques siliciés dans l'environnement (Chainet et al. 2011b)	26
Figure 1.3 Distribution globale des SMVs cyclique (ng/m ³)(Genualdi et al. 2011).....	28
Figure 1.4 Distribution globale des SMVs linéaires (ng/m ³)(Genualdi et al. 2011).....	28
Figure 1.5 Equivalence énergétique d'un mètre cube de biogaz (avec une teneur en méthane de 50 %) d'après www.methanisation.info	32
Figure 1.6 Schéma général des installations de méthanisation,- Source : Club Biogaz, 2011 http://www.biogaz-europe.com/OpenDocument.aspx?open=y&docid=316	33
Figure 1.7 Photographies illustrant la présence de dépôts siliciés sur différentes pièces de moteurs et de turbine de valorisation biogaz (a,b) brûleurs ; c) bougies ; d) pistons et parois de cylindres ; e) tête de piston ; f) tubes de brûleurs ; g) piston (Accettola et al. 2008, Appels et al. 2008b).....	35
Figure 1.8 Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photocatalyseur.....	39
Figure 1.9 Schéma illustrant la photocatalyse par TiO ₂ (Herrmann. 2010).....	42
Figure 1.10 Mode de prélèvement par absorption par solvant (Crest et al. 2010).....	44
Figure 1.11 Figure illustrant: a) Sac Tedlar®, b) Canister en métal, c) Ampoule en verre.....	45
Figure 1.12 exemple de tube passif (tube radiello).....	46
Figure 1.13 a) tube à désorption thermique; b) tube à désorption par solvant.....	48
Figure 1.14 Techniques chromatographiques utilisées pour la détermination du volume de perçage.....	51

Figure 1.15 Schéma d'une cartouche remplie de plusieurs adsorbants	56
--	----

CHAPITRE 2

Figure 2.1 Le système de détermination du volume de perçage.....	77
Figure 2.2 Représentation schématique de l'échantillonnage des SMVs dans l'air et dans le biogaz.....	78
Figure 2.3 Dispositif expérimental d'étude de réactions photocatalytiques du D4 et du toluène	84
Figure 2.4 Différentes techniques de génération du flux gazeux : a) les bouteilles de gaz sous pression ; b) injection continue d'un liquide à l'aide d'un pousse-seringue ; c) tubes à perméation	85
Figure 2.5 Tube à perméation	86
Figure 2.6 Photos du perméamètre (Calibrage)	87
Figure 2.7 Photo du réacteur	89
Figure 2.8 Support photocatalytique utilisé a) photo; b) Image MEB et c) image TEM	90

CHAPITRE 3

Figure 3.1 Experimental apparatus for determination of VMS BV	107
Figure 3.2 Influence of the flow rate on toluene Breakthrough volume.....	108
Figure 3.3 Examples for ln BV as a function of 1/T for three different systems (a): L2 on Carboxen 1000, (b): D4 on Carbotrap C, (c): L5 on Chomosorb 106.....	110

CHAPITRE 4

Figure 4.1 Schematic representation of sampling set-up in biogas and in air	125
Figure 4.2 Example of chromatogram of biogas sample in SCAN and SIM modes	130
Figure 4.3 Example of chromatogram of ambient air sample (underground parking lot) in SCAN and SIM modes	132
Figure 4.4 Comparison of VMS concentrations in biogas using CC-C-SIII, Tenax TA, Chromosorb 106 and CC-C-C1000	135
Figure 4. 5 Comparison of VMS concentrations in ambient air: (a) living room, (b) underground parking lot, (c) petrol station using CC-C-SIII, Tenax TA, Chromosorb 106 and CC-C-C1000	137
Figure 4.7 Comparison of VMS concentrations in biogas using Anasorb CSC, Tenax, and Chromosorb 106.....	148

CHAPITRE 5

Figure 5.1 Schematic representation of the experimental set-up used for the photocatalytic oxidation of D4	158
Figure 5.2 Influence of concentration on the conversion (%) of D4 (RH: 40%).....	161
Figure 5.3 Conversion (%) of toluene (RH: 40%).....	162
Figure 5.4 Comparison of conversion (%) and mineralization (%) for D4 (inlet conc 250 ppbv, RH: 40%)	163
Figure 5.5 XPS spectra for Si 2p region at various times of D4 irradiation : a) 0 hours; b) 48 hours ; c) 72 hours.....	167
Figure 5.6 XPS spectra for O 1s region at various times of D4 irradiation: a) 0 hours; b) 48 hours ; c) 72 hours	169

Figure 5.7 Proposed reaction pathways for the photocatalytic oxidation of D4 in gas phase 170

Figure 5.8 Influence of conversion (%) of toluene in presence of D4 ; RH = 40% (Mixture A inlet concentration: [D4]=[toluene] = 250 ppbv; Mixture B inlet concentration: [D4] = 50 ppbv ; [toluene] = 250 ppbv) 173

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

CHAPITRE 1

Tableau 1.1 Les principaux SMVs linéaires	22
Tableau 1.2 Les principaux SMVs cycliques	23
Tableau 1.3 Propriétés physico-chimiques des SMVs (Ajhar et al. 2010a, Arnold &Kajolinna 2010, Dewil et al. 2006).....	24
Tableau 1.4 Principaux adsorbants solides disponibles pour la mesure des composés organiques atmosphérique (Dettmer &Engewald 2003, Ras et al. 2009, Sunesson et al. 1995, Ulman &Chilmonczyk 2007).....	57
Tableau 1.5 Inventaire des techniques de mesures des SMVs dans le biogaz et dans l'air	60

CHAPITRE 2

Tableau 2.1 Conditions de désorption thermique, de séparation chromatographique et d'identification par MS	80
Tableau 2.2 Caractéristiques des tubes à perméation du toluène et du D4.....	87

CHAPITRE 3

Table 3.1 The most common VMS and their properties (Dewil et al. 2006, Sanchez-Brunete et al. 2010, Wang &Austin 2006).....	103
Table 3.2 Charateristics of adsorbent materials commonly used for adsorptive enrichment in ambient air analysis (Dettmer &Engewald 2003, Ras et al. 2009, Sunesson et al. 1995).....	105

Table 3.3 Breathrough volume data for VMS determinated for different sorbents.....	111
Table 3.4 VMS concentrations in indoor air.....	114

CHAPITRE 4

Table 4.1 The most common VMS and their properties (Chainet et al. 2011a, Lamaa et al. 2013)	121
Table 4.2 Retention time and ion quantification values for VMS and toluene.....	127
Table 4.3 VMS concentrations in ambient air	133
Table 4.4 Sorbents commonly used for solvent desorption (Camel &Caude 1995, Dettmer &Engewald 2003, Harper 2000, Ras et al. 2009)	142
Table 4.5 Comparison of the extraction effeciency (%) of VMS in different solvent (CS ₂ , CH ₂ Cl ₂ , C ₆ H ₁₄ , C ₅ H ₁₂ , C ₂ H ₅ OH) for three different adsorbents (Anasorb CSC, Tenax and Chomosorb 106).....	146

CHAPITRE 5

Table 5.1 Mass spectra and data structures of identified intermediates by TD-GC-MS and APCI after irradiation of D4 in presence of TiO ₂	165
Table 5.2 Silicon titanium ratio during irradiation of D4	166
Table 5.3 Inlet composition of D4/toluene mixtures	171

LISTE DES ABREVIATIONS

Liste des abréviations

(e ⁻ , h ⁺)	: paire électron-trou
AAS	: atomic absorption spectrometry
AED	: atomic emission detector
APCI	: ionisation chimique à pression atmosphérique
Bc	: bande de conduction
BTEX	: benzène - toluène- éthylbenzène- xylenes
BV	: breakthrough volume – volume de perçage
Bv	: bande de valence
CC-C-C1000	: Carbotrap C - Carbotrap – Carboxen 1000
CC-C-CSIII	: Carbotrap C - Carbotrap – Carbosieve SIII
COVs	: composés organiques volatils
D3	: hexaméthylcyclotrisiloxane
D4	: octaméthylcyclotétrasiloxane
D5	: décaméthylcyclopentasiloxane
D6	: dodécaméthylcyclohexasiloxane
EI	: impact électronique
EPA	: environmental protection agency
F	: débit du gaz vecteur
FID	: détecteur à ionisation de flamme
GC	: chromatographie en phase gazeuse
GC/ICP-OES	: gas chromatography coupled online with inductively coupled plasma optical emission spectroscopy
h ⁺	: trous ou lacune électronique
HR	: humidité relative
IC	: ionisation chimique
ICP-OES	: plasma à couplage inductif spectrométrie d'émission optique
L2	: hexaméthylidisiloxane
L3	: octaméthyltrisiloxane

L4	: décaméthyltétrasiloxane
L5	: dodécaméthylpentasiloxane
M	: masse de l'adsorbant
MEB	: microscopie électronique à balayage
MES	: matières en suspension
MS	: spectromètre de masse
NIST	: national institute of standards and technology
PCO	: photocatalytic oxidation
PDHID	: pulsed-discharge helium ionization detector
PDMS	: polydiméthylsiloxane
POA	: procédé d'oxydation avancée
ppbv	: partie par billion volume
ppmv	: partie par million volume
RH	: Relative Humidity
RSD	: écart-type relative, relative standard deviation
SIM	: single ion monitoring
SMVs	: siloxanes méthyliques volatils
TD	: désorption thermique
TEM	: microscopie électronique en transmission
TMS	: triméthylsilanol
Tr	: temps de rétention
UV	: ultra-violet
VMS	: volatile methyl siloxanes
Vo	: volume mort
VOC	: volatile organic compounds
Vp	: volume de perçage
XPS	: X-ray photoelectron spectroscopy
Λ	: longueur d'onde

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

D'une part, la contamination de l'air par de nombreux composés organiques volatils constitue un vrai problème pour l'environnement et la santé. La lutte contre cette pollution s'avère par conséquent indispensable. La dépollution directe par dégradation directe des polluants présents dans l'air ambiant est une solution de plus en plus employée. Cet axe a connu un remarquable développement ces dernières années surtout depuis l'apparition de procédés innovants tels que l'utilisation de matériaux autonettoyants ou de dispositifs pour l'épuration de l'air intérieur basés sur la technologie photocatalytique.

D'autre part, l'augmentation des déchets urbains et industriels, stockés et traités dans des centres spécifiques prend des proportions de plus en plus inquiétantes. Afin de limiter et valoriser la pollution qui peut en découler, plusieurs solutions sur différents axes ont été développées. En ce qui concerne le biogaz issu de la fermentation anaérobie de matières organiques et principalement constitués de gaz à effet de serres (CH_4 et CO_2), c'est une solution qui consiste à produire de l'électricité suite à sa combustion dans un moteur qui est privilégiée. Cette valorisation du biogaz constitue donc une forme d'énergie renouvelable et écologique prometteuse. La bonne gestion du biogaz est donc un véritable enjeu environnemental et énergétique directement lié à l'élimination des déchets organiques.

Bien qu'il s'agisse de deux domaines très différents, l'élimination des COVs dans l'atmosphère et la valorisation énergétique du biogaz, ces deux approches doivent faire face à la présence de certaines molécules organiques: « les Siloxanes Méthyliques Volatils (SMVs) » qui constituent un véritable frein à leur développement. Ces SMVs appartiennent à un sous-groupe de silicones contenant des liaisons Si-O et des groupes méthyles. Ces composés d'origine anthropique sont utilisés dans la fabrication d'un grand nombre de produits tels que les shampooings, les produits cosmétiques, les détergents... La consommation grandissante des SMVs et des silicones dans la vie quotidienne et dans les procédés industriels augmentent par conséquent leur présence dans les déchets d'une part, et d'autre part dans l'air ambiant où une partie d'entre eux sera volatilisée.

Dans le biogaz, la présence des SMVs entrave son utilisation comme source d'énergie renouvelable. En effet, la combustion du biogaz contenant des SMVs génère des résidus de silice

abrasive qui endommagent sérieusement les turbines des moteurs à gaz. Il est donc important de disposer d'une méthode d'analyse sensible et fiable des SMVs dans le biogaz pour contrôler, entre autre, les phases de fortes émissions.

Par ailleurs, dans les procédés de purification de l'air et les systèmes autonettoyants basés sur le principe de la photocatalyse, le problème de la désactivation du catalyseur principalement par les SMVs est apparu. Très peu d'études ont été menées à ce jour dans ce domaine et donc une étude approfondie sur la compréhension du mécanisme due à l'origine de cette désactivation doit être envisagée pour ensuite essayer d'en trouver une solution.

Ces problématiques des SMVs doivent donc absolument être prises en compte, scientifiquement et techniquement.

Dans ce contexte, le sujet de la thèse avait deux objectifs principaux : le premier est centré sur le développement d'une méthode de mesure des SMVs sensible et sélective qui permettrait de les détecter et de les quantifier aussi bien dans le biogaz que dans l'air ambiant. Cependant, puisqu'il n'existe à ce jour aucune méthode standardisée pour leur analyse, nous avons recherché une technique d'échantillonnage permettant d'avoir un échantillon représentatif sans risque de perte des analytes, qui demeure le principal obstacle pouvant mener à une quantification erronée.

Le second objectif de cette étude concernait l'impact des SMVs sur les systèmes photocatalytiques afin de mieux comprendre les étapes menant à la désactivation du catalyseur.

Pour mener à bien ce travail, nous avons dans un premier chapitre réalisé une étude bibliographique portant sur les SMVs, leur impact sur le biogaz et sur le système photocatalytique, ainsi que sur les différentes techniques d'échantillonnage et les différentes techniques de quantification utilisées à ce jour.

Le 2ème chapitre est dédié à la description des différentes techniques analytiques et aux différents protocoles expérimentaux utilisés dans le cadre de ce travail pour la détermination du volume de perçage des SMVs ainsi que pour leur quantification dans l'air et dans le biogaz. Les montages et les outils analytiques qui ont été utilisés pour étudier la dégradation par photocatalyse des SMVs sont également présentés.

Dans le 3ème chapitre, les volumes de perçage des SMVs pour six adsorbants différents : Tenax TA, Chromosorb 106, Carbotrap C, Carbotrap, Carbosieve SIII et Carboxen 1000 ont été déterminés afin de choisir l'adsorbant capable de piéger le plus quantitativement possible les SMVs présents dans l'air et dans le biogaz.

Le 4ème chapitre est consacré à une évaluation réelle des teneurs en SMVs dans l'air ambiant et dans le biogaz. Il comporte deux parties :

Dans la première et afin de confirmer les résultats expérimentaux obtenus sur les volumes de perçage au cours du chapitre précédent, des prélèvements sur les différents adsorbants sur des sites réels ont été réalisés. Puis une analyse par TD-GC-MS a été mise au point afin d'obtenir une mesure fiable des SMVs.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à une application réelle de la mesure par GC-MS des SMVs présents dans le biogaz en comparant trois tubes adsorbants Tenax, Anasorb CSC et Chromosorb 106 ainsi que les solvants d'extraction.

Enfin le dernier chapitre porte sur l'étude de la dégradation photocatalytique du D4, choisi comme molécule modèle des SMVs, puisque nous avons montré dans le chapitre précédent que les quantités trouvées dans l'air ambiant étaient en mesure d'affecter les performances des systèmes photocatalytiques. Dans ce contexte nous avons montré comment le D4 pouvait contribuer à désactiver le photocatalyseur.

CHAPITRE 1

Etude bibliographique

CHAPITRE 1 : Etude bibliographique

1. Généralité sur les SMVs

1.1. Historique

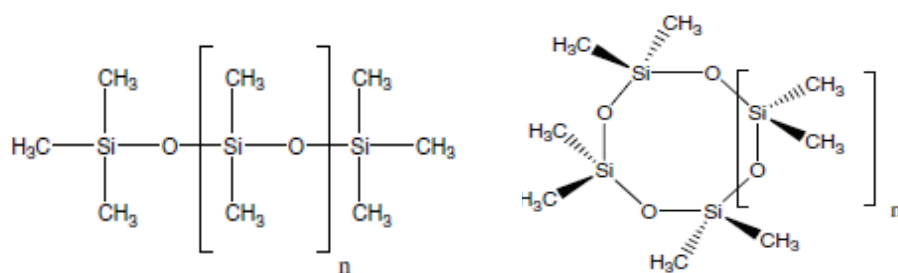
Le silicium est le deuxième élément le plus abondant de la croûte terrestre. A l'état naturel, il est présent sous forme de silice (SiO_2) comme constituant principal du sable (Zulehner 2000). En 1863, les chimistes, Charles Friedel et James Craft, ont fait réagir du tétrachlorosilane avec du diéthylzinc pour produire des composés organiques siliciés (Surhone et al. 2011). Dans la littérature ces composés organiques siliciés sont communément appelés siloxanes, qui résulte de l'abréviation de silicium, oxygène et alcane (McKim et al. 2001). Les composés organosiliciés utilisés dans l'industrie peuvent être répartis en trois groupes principaux: les polydiméthylsiloxanes (PDMS) qui représentent 80% de la consommation, suivie par les composés organiques volatils siliciés qui représentent 12% de la consommation, et le reste est des siloxanes fonctionnalisés (Chandra 1997). Les polymères à base de siloxanes synthétiques sont parfois désignés par le terme générique de silicone.

Par ailleurs, les composés inorganiques siliciés ont largement été utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs et dans des dispositifs optiques.

1.2. Définition et nomenclature

Le terme composé organique volatil silicié (COVSi) se réfère à un sous-groupe de composés organiques siliciés contenant une liaison Si-O et un radical organique lié à Si et contenant des méthyles, des éthyles et autres groupes fonctionnels. Notre étude sera limitée aux siloxanes méthyliques volatils (SMVs) (Lu et al. 2011).

La famille des SMVs comporte un grand nombre de composés et se subdivise en 2 grands groupes selon leur structure. Cette dernière peut être soit linéaire, soit cyclique, ces structures sont illustrées dans la figure 1.1 (Dewil et al. 2006). Les SMVs sont des produits synthétiques, chimiquement inertes, et ne sont pas présents naturellement (Wang et al. 2009). Les SMVs les plus utilisés figurent dans les tableaux 1.1 et 1.2.



Structure linéaire

Structure cyclique

Figure 1.1 Structures linéaire et cyclique des SMVs

Tableau 1.1 Les principaux SMVs linéaires

Nomenclature	Abréviation	Formule
Triméthylsilanol	TMS	
Hexaméthylidisiloxane	L2	
Octaméthyltrisiloxane	L3	
Décaméthyltétrasiloxane	L4	
Dodécaméthylpentasiloxane	L5	

Tableau 1.2 Les principaux SMVs cycliques

Nomenclature	Abréviation	Formule
Hexaméthylcyclotrisiloxane	D3	
Octaméthylcyclotétrasiloxane	D4	
Décaméthylcyclopentasiloxane	D5	
Dodécaméthylcyclohexasiloxane	D6	

1.3. Origine des SMVs dans l'atmosphère et importance de leur utilisation

Les siloxanes méthyliques volatils sont donc tous d'origines industrielles et anthropiques. Ils sont largement utilisés en tant que solvant dans les processus industriels, dans la fabrication des polymères ainsi que dans une grande variété de produits de consommation tels que les

détergents, les shampoings, les cosmétiques, les lubrifiants, les additifs à l'essence, les matériaux de construction, les textiles (Badjagbo et al. 2010, Sanchez-Brunete et al. 2010) etc. Ces composés sont utilisés pour leurs propriétés physico-chimiques particulières comme par exemple leur faible densité, leur faible viscosité, leur bonne stabilité thermique et de plus ils sont difficilement oxydables (Genualdi et al. 2011). Le tableau 1.3 présente quelques unes des caractéristiques physico-chimiques pour les SMVs les plus répandus. Par ailleurs en raison de leur faible solubilité dans l'eau et de leur pression de vapeur élevée, les SMVs auront tendance à se volatiliser facilement et donc à se retrouver dans l'atmosphère.

Tableau 1.3 Propriétés physico-chimiques des SMVs (Ajhar et al. 2010a, Arnold & Kajolinna 2010, Dewil et al. 2006).

	Formule	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau à 25°C (mg.L ⁻¹)	Température d'ébullition (°C)	Pression de vapeur à 25°C (KPa)
TMS	(CH ₃) ₃ SiOH	90	35 000	70	2,13
L2	C ₆ H ₁₈ OSi ₂	162	0,93	107	4,12
L3	C ₈ H ₂₄ O ₂ Si ₃	236	0,035	153	0,52
L4	C ₁₀ H ₃₀ O ₃ Si ₄	310	0,00674	194	0,07
L5	C ₁₂ H ₃₆ O ₄ Si ₅	384	0,000309	230	0,009
D3	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222	1,56	135	1,14
D4	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	297	0,056	176	0,13
D5	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	371	0,017	211	0,02
D6	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	445	0,005	245	0,003

Par ailleurs, les polymères siloxanes tels que le PDMS d'unité structurale - (CH₃)₂SiO- et très largement utilisé pour les biens de consommation (Chandra 1997), finissent par être présents dans les déchets ménagers et industriels. Suite à des réactions de dégradation biotique* et abiotique*, ces polymères se transformeront en molécules plus petites que l'on retrouvera dans le biogaz. Notamment le diméthylsilanediol (DMSD), le L3, le TMS : en effet la présence de ces produits a été mise en évidence dans le biogaz (Carpenter et al. 1995).

Enfin, une autre source de SMVs dans l'air aurait comme origine le PDMS utilisé dans les produits pétroliers pour ses propriétés anti-moussantes. En raison des températures élevées

nécessaires pour le raffinage du pétrole, la dégradation du PDMS conduirait à la formation des SMVs (Chainet et al. 2011a). Plusieurs auteurs suggèrent que les oligomères cycliques (Dn) sont les principaux produits de dégradation du PDMS à haute température (500-800 °C) sous N₂ et O₂ et plus particulièrement les siloxanes cycliques (D3-D13) avec la présence de siloxanes linéaires (Camino et al. 2002, Camino et al. 2001). Ces SMVs se retrouveront ensuite dans les essences et les gasoils et pourront, se retrouver dans l'atmosphère, en tant qu'imbrulés des échappements automobiles.

Les SMVs sont donc présents dans tous les compartiments, le milieu aquatique, les sols, l'air, le biogaz. La figure 1.2 résume le devenir des composés siliciés dans l'environnement et les paragraphes qui suivent développeront leur présence dans ces différents milieux.

**biotique : qui concerne le vivant*

**abiotique : se dit d'un milieu exempt de cellules vivantes où la vie est absente et impossible*

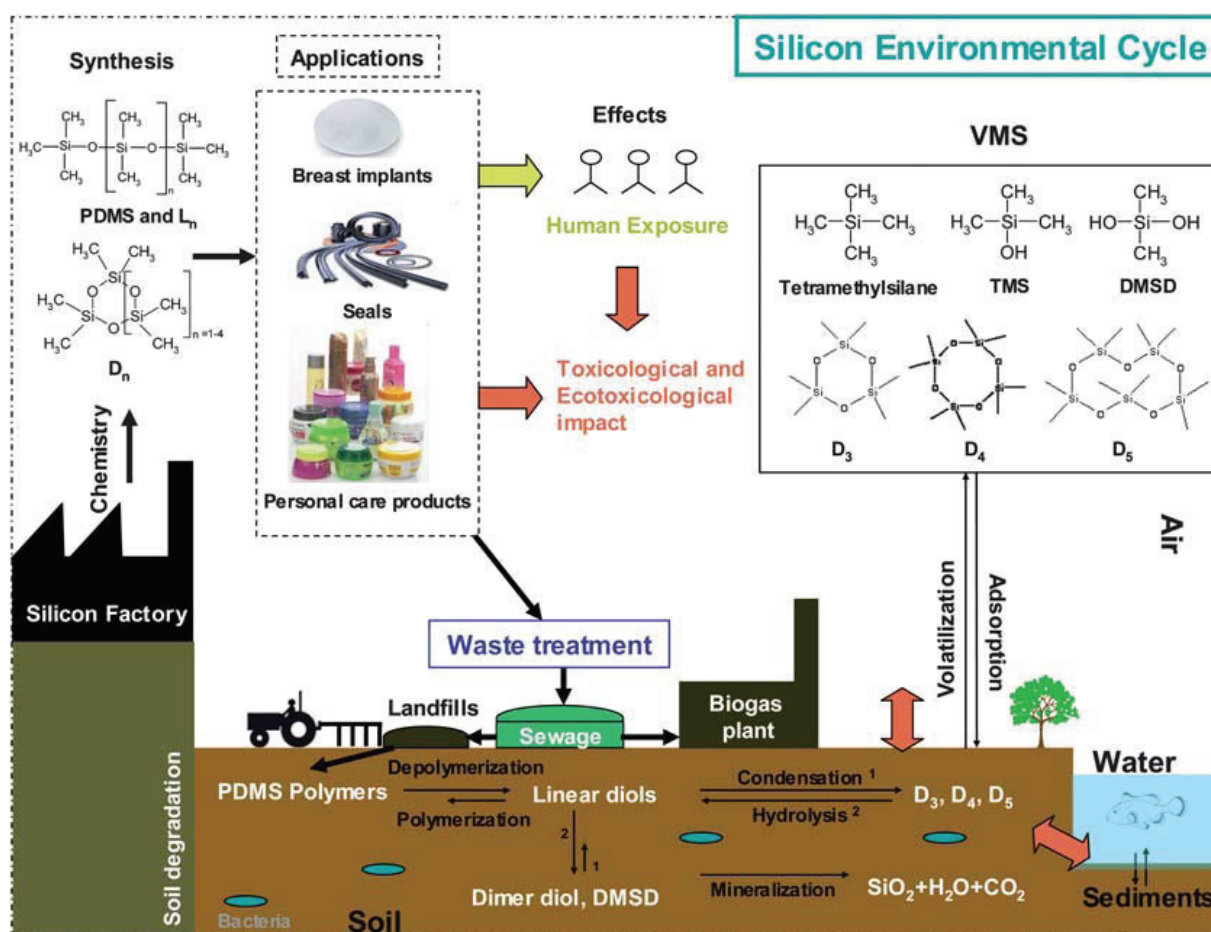


Figure 1.2 Devenir des composés organiques siliciés dans l'environnement (Chainet et al. 2011b)

1.3.1. Dans les sols

Plusieurs études ont montré que plus de 97% des SMVs sont retenus dans les boues d'épuration et seulement une faible partie quitte les stations d'épuration avec les eaux rejetées. Les SMVs ne sont pas dégradés dans les boues activées. Ils sont adsorbés sur les matières en suspension (MES). Les boues sont ensuite détruites par incinération ou enterrées dans des centres de stockage des déchets, où encore peuvent être utilisées comme fertilisant pour des applications dans l'agriculture (Watts et al. 1995). A travers cette dernière les SMVs peuvent finir par être présents dans les sols. Une étude a révélé que le D5 était présent dans les sols à des concentrations variant de 5-500 mg/kg (Velicogna et al. 2012).

1.3.2. Dans le milieu aquatique

En raison de leurs propriétés physico-chimiques (faible solubilité dans l'eau, faible densité, volatilisation rapide), et de leur courte durée de vie, les SMVs se retrouvent dans ce compartiment via les eaux usées et les stations d'épuration mais toujours à de faibles concentrations. Ils sont principalement transportés par les matières en suspension et les graisses. Ainsi le D4 est fréquemment retrouvé dans les milieux aquatiques (Hamelink et al. 1996) A titre d'exemple, des mesures effectuées dans les eaux du lac Pontchartrain, ont montré que le D4 est présent à une concentration de 0,03 ppb (McFALL 1985). Une des conséquences de la présence de ces SMVs dans le milieu aquatique est qu'ils peuvent se retrouver assimilés par des organismes vivants. Ainsi le D5 a été décelé à des concentrations se situant entre 0,15 et 2,6 mg.kg⁻¹ dans des échantillons de poissons prélevés en Allemagne (SEHSC 2005).

1.3.3. Dans le biogaz

Durant la digestion anaérobie des boues, lorsque la température dépasse 40°C, les SMVs présents dans les boues via les effluents industriels ou les applications domestiques, se volatilisent formant ainsi une partie du biogaz (Dewil et al. 2007). D'après la littérature, les SMVs cycliques, le L2 et le TMS sont parmi les majoritaires rencontrés dans le biogaz. Ils sont présents à des concentrations de l'ordre du mg.m⁻³. (Ajhar et al. 2010b, Badjagbo et al. 2010, Dewil et al. 2006). Les linéaires (excepté le L2) sont beaucoup moins abondants que les cycliques (D3, D4 et D5) et les fortes proportions rencontrées pour le L2 peuvent résulter de la condensation avec élimination d'H₂O de deux molécules de TMS (Ignatyev et al. 2004).

1.3.4. Dans l'air

Comme les SMVs sont peu solubles dans l'eau et ont une pression de vapeur élevée, ils peuvent passer facilement dans l'atmosphère soit par volatilisation directe des déodorants, détergeants et autres produits cosmétiques (McLachlan et al. 2010), soit par voie indirecte à partir du biogaz. (Schweigkofler & Niessner 1999). La concentration des SMVs dans l'air varie selon l'environnement considéré (air extérieur ou air intérieur). Elle est généralement beaucoup plus faible par rapport à celles mesurées dans le biogaz. Ainsi, des concentrations comprises entre le

$\mu\text{g.m}^{-3}$ et ng.m^{-3} ont été relevées. (Genualdi et al. 2011, Wang et al. 2001). Les figures 1.3 et 1.4 illustrent la dispersion des SMVs dans les différents pays.

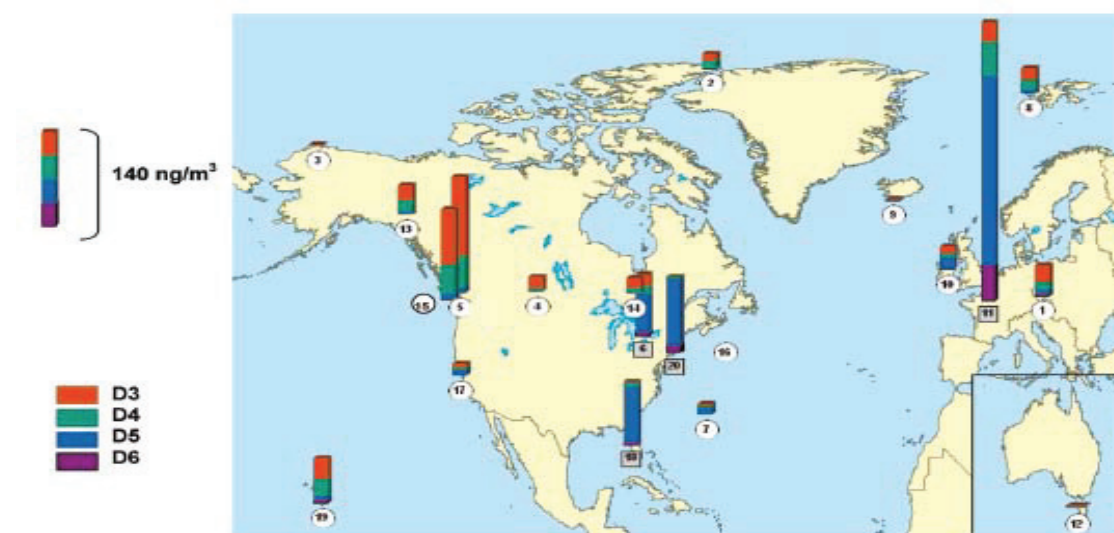


Figure 1.3 Distribution globale des SMVs cycliques (ng.m^{-3})(Genualdi et al. 2011)

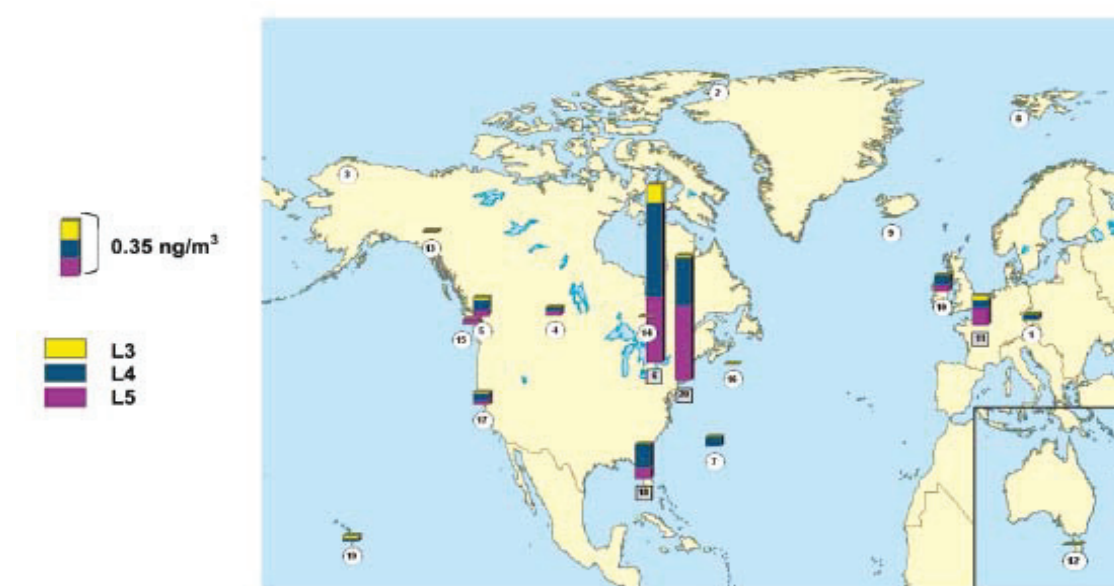


Figure 1.4 Distribution globale des SMVs linéaires (ng.m^{-3})(Genualdi et al. 2011)

1.4. Dégradation

Dans l'atmosphère, les SMVs peuvent réagir avec l'ozone et les radicaux nitrate, mais la réaction principale est celle avec les radicaux OH• (Atkinson 1991, Navea et al. 2009, Navea et al. 2011, Sommerlande et al. 1993). Des études ont montré que le D4 et le D5 ont une demi-vie de 10 et 20 jours respectivement (Atkinson 1991). Dans l'atmosphère, les principaux produits de la réaction avec les radicaux OH• sont les silanols, qui ont une solubilité dans l'eau beaucoup plus élevée et une faible pression de vapeur par comparaison aux SMVs (Whelan et al. 2004).

Dans l'eau douce, des études ont montré que l'hydrolyse est relativement lente et dépendante du pH et de la température. Ainsi à un pH de 7 et à une température de 12° C, les estimations des demi-vies du D4 et du D5 sont de 16,7 et 315 jours respectivement. A des valeurs de pH supérieures ou inférieures, les demi-vies étaient significativement plus courtes. Par exemple, les demi-vies d'hydrolyse du D4 et D5 à pH 8 et à une température de 9° C ont été estimées à 2,9 et 64 jours dans l'eau de mer, respectivement. Comme l'hydrolyse des SMVs dans l'eau est relativement lente, les SMVs auront plutôt tendance à se volatiliser (Durham 2005, 2006).

2. Impact du à la présence des SMVs dans l'environnement

Puisque nous avons montré que les SMVs sont présents dans tous les compartiments, on va s'intéresser maintenant à leur impact sur ces compartiments.

2.1. Les SMVs, un frein à la valorisation du biogaz

Face au changement climatique et aux problèmes de pollution tels que l'effet de serre, accompagnée de la crise de l'approvisionnement énergétique due à la hausse constante de la démographie et à la consommation croissante de ressources limitées, il est impératif d'adopter de nouvelles sources d'énergie efficaces et inoffensives pour l'environnement. En effet, les énergies renouvelables présentent l'avantage d'être disponibles en quantité illimitée. Leur exploitation est un moyen de répondre aux besoins en énergie tout en préservant l'environnement. Ces formes d'énergie n'engendrent pas ou peu de déchets ou d'émissions polluantes. Une des principales formes d'énergie renouvelable est l'énergie issue de la biomasse, notamment le biogaz. Le

biogaz, qui présente une source d'énergie alternative, offre également la possibilité de transformer les déchets organiques en énergie. De plus, sa valorisation est un moyen efficace de réduire les émissions des gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Le potentiel de réchauffement global du méthane est en effet 21 fois supérieure à celui du dioxyde de carbone. Le biogaz apparaît donc comme une solution prometteuse pour le développement durable (Murphy &McKeogh 2004).

Cependant, un des freins à cette valorisation énergétique est liée à la présence d'impuretés dans le biogaz tels que les SMVs, qui après oxydation en silice provoquent des problèmes d'abrasion des surfaces métalliques et d'encrassement des moteurs à gaz.

Afin de comprendre ces effets, une étude bibliographique sur le biogaz (caractéristiques du biogaz, les mécanismes à l'origine de sa formation, les principales voies de sa valorisation énergétiques) ainsi que les problèmes liés à la présence des SMVs seront détaillés.

2.1.1. Le biogaz : définition et origine

Le biogaz est obtenu par fermentation anaérobie de matières organiques d'origine végétale ou animale. La dégradation des substances organiques se déroule en plusieurs étapes sous l'action de populations bactériennes. On distingue quatre phases successives : l'hydrolyse, l'acidogénèse; l'acétogénèse et enfin la méthanogénèse (Moletta et al. 1986).

L' hydrolyse : la matière organique complexe (glucides, protéines, cellulose et graisses) est tout d'abord hydrolysée en molécules simples (acides aminés, acides gras, monosaccharides) et de l'eau. Cette décomposition est réalisée par des enzymes exocellulaires et peut devenir l'étape limitante dans le cas de composés difficilement hydrolysables tels que la cellulose, l'amidon ou les graisses.

L'acidogénèse: les monomères qui résultent de l'hydrolyse sont dégradés par des espèces microbiennes en chaînes plus courtes qui sont des acides organiques (acide butyrique, acide propionique, acide acétique), des alcools (méthanol, éthanol, propanol, butanol), de la glycérine ou encore de l'acétone ainsi qu'en gaz (dioxyde de carbone, sulfure d'hydrogène et ammoniac).

L'acétogénèse: dans cette étape, les bactéries forment l'acétate par oxydation d'une chaîne d'acides gras. Elle permet la transformation des divers composés issus de la phase précédente en précurseurs directs du méthane : l'acétate, le dioxyde de carbone et l'hydrogène.

Méthanogénèse: c'est la dernière étape au cours de laquelle la formation de méthane aura lieu, en même temps que celle du dioxyde de carbone et de l'eau. 30% de méthane est produit par la réduction de $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ (Bryers 1985).

Ce processus s'observe fréquemment dans certains milieux naturels comme par exemple les marais (« gaz de marais »). Il peut être initié artificiellement dans des enceintes closes (digesteurs) où sont associés des substrats organiques solides ou liquides et des cultures bactériennes. Les différentes réactions fermentaires sont alors contrôlées et optimisées.

Le rendement en biogaz dépend de la nature du substrat fermenté (composition et teneur en eau), de la durée de fermentation et des conditions de fermentation. En règle générale, la durée totale de fermentation varie entre 60 et 80 jours (digesteur et postdigesteur). Un brassage régulier doit avoir lieu pour homogénéiser le substrat et favoriser la production de biogaz. Enfin, l'activité bactérienne est optimale lorsque la température est de 38°C et le pH compris entre 7,5 et 8 (Appels et al. 2008a).

Les biogaz obtenus sont généralement utilisés pour produire de l'énergie. Le méthane est la partie la plus intéressante du biogaz. Il est à l'origine de l'utilisation du biogaz comme source d'énergie. Un mètre cube de biogaz avec une teneur de 50 % en méthane équivaut à 0,5 litre de mazout. La Figure 1.5 illustre quelques équivalences en énergie primaire et secondaire d'un biogaz contenant 50 % de méthane.



Figure 1.5 Equivalence énergétique d'un mètre cube de biogaz (avec une teneur en méthane de 50 %) d'après www.methanisation.info.

2.1.2. Différentes voies de valorisation du biogaz

Le méthane issu du biogaz est utilisé comme source énergétique dans de nombreuses applications illustrées dans la figure 1.6. Il s'agit notamment de :

- la production de chaleur sous forme d'eau chaude ou de vapeur
- la production d'air chaud pour le séchage
- la production d'électricité par moteur ou turbine à gaz
- la production combinée d'électricité et de chaleur par cogénération
- l'utilisation comme carburant pour les véhicules
- l'introduction dans les réseaux de gaz de ville (Wellinger & Linberg 2000)

L'utilisation du biogaz pour la production de chaleur est devenu remarquable suite à l'augmentation des prix des combustibles fossiles. Son utilisation comme carburant présente un avantage par rapport au diesel et au pétrole, vue la réduction de l'émission du CO₂ dans un pourcentage supérieur à 95%. (Appels et al. 2008a). Plusieurs pays de l'union européenne l'utilisent dans le réseau de gaz, tel que la Suède, la Suisse, l'Allemagne et la France. Selon les prévisions du Commissariat Général au Développement Durable, la production de biogaz en France (gaz de décharge compris) en 2010 représente 7,07 TWh, ce qui correspond à 2,7% de la production primaire d'énergie renouvelable, contre 1,5% en 2009. Cependant, l'énergie valorisée

à partir du biogaz est largement inférieure par rapport aux autres énergies produites en France. A titre d'exemple, l'énergie électrique que produiront annuellement les installations en service en juillet 2011) représente moins de 0,05% de la production d'électricité en France. Un grand nombre des installations de la méthanisation sont en cours de construction. On devrait donc voir – à sa modeste échelle pour l'instant – une augmentation forte de la production électrique issue de biogaz dans les années à venir.

(<http://www.biogaz-europe.com/OpenDocument.aspx?open=y&docid=316>).

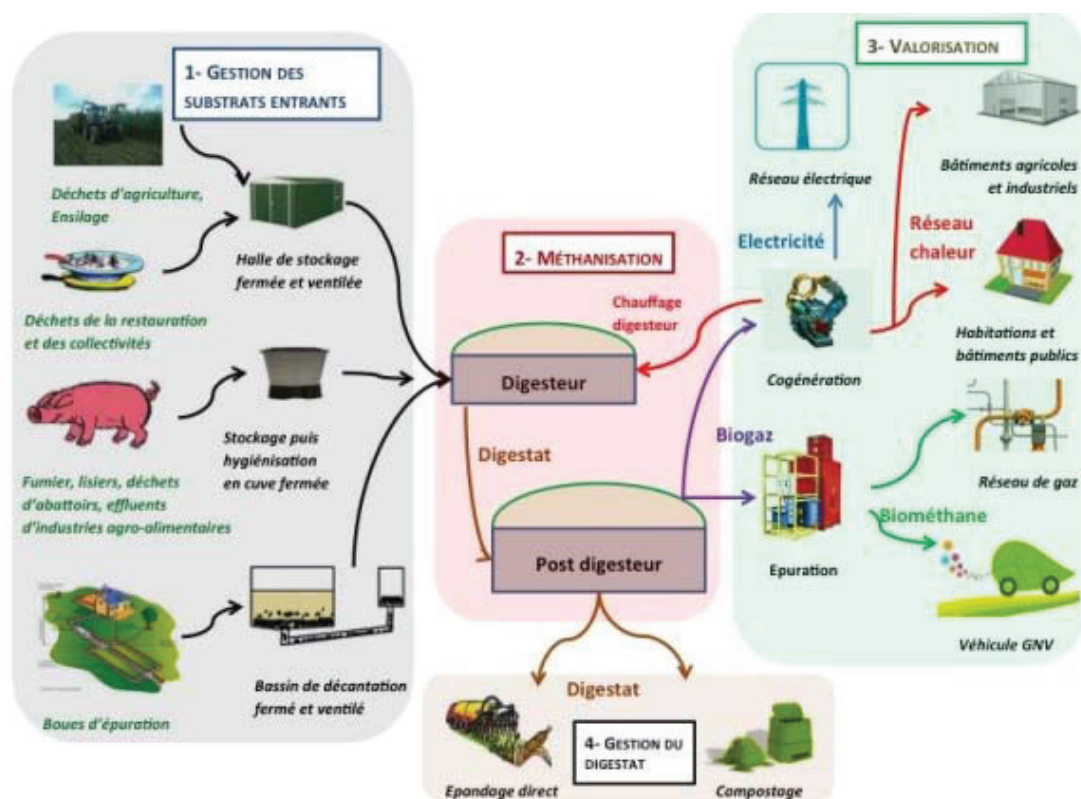


Figure 1.6 Schéma général des installations de méthanisation,- Source : Club Biogaz, 2011
<http://www.biogaz-europe.com/OpenDocument.aspx?open=y&docid=316>

2.1.3. Composition du biogaz

La composition d'un biogaz dépend de plusieurs paramètres qui sont le procédé de méthanisation et l'origine et la composition des déchets: (boues de station d'épuration, déchets animaux et

végétaux, déchets ménagers...). Les biogaz contiennent essentiellement du méthane et du dioxyde de carbone, pour un pourcentage respectif allant de 40 à 60% et de 40 à 55%. Les enfouissements gazeux peuvent aussi contenir de l'hydrogène, très peu d'oxygène et de la vapeur d'eau (Schweigkofler & Niessner 2001).

Mais dans ce biogaz, à côté de ces constituants de base, des composés à l'état de traces tels que le sulfure d'hydrogène, les composés halogénés, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les composés organiques volatils à base de silice peuvent être présents à des quantités plus ou moins importantes, pouvant causer ainsi des problèmes pour sa valorisation. (Rasi et al. 2007).

Le biogaz est ainsi rarement utilisé à l'état brut et des méthodes de traitement doivent être utilisées afin d'éliminer ces impuretés avant sa valorisation. De tous les composés à traiter, les SMVs font partie des molécules les plus destructives et surtout parmi les moins étudiées (Rasi et al. 2011).

2.1.4. Effets indésirables des SMVs lors de la valorisation du biogaz

La présence des SMVs, même en très faibles concentrations a des conséquences désastreuses sur les installations utilisant le biogaz comme combustible. En effet, au cours de la combustion du biogaz, le silicium libéré se combine avec l'oxygène pour former des dépôts de silicates (Arnold & Kajolinnä 2010) sur les pistons, les têtes de cylindres, les valves etc présents dans le moteur.

Ces dépôts et résidus de couleur blanche ou brun clair, se présentent sous la forme de poudres très fines ou de grains plus grossiers. La figure 1.7 illustre ces dépôts. Il s'agit le plus souvent de la silice (SiO_2), mais des silicates peuvent également se former avec les éléments apportés par des métaux présents dans les déchets, ou qui composent le moteur tels que les silicates de calcium, les silicates d'aluminium... Ils adhèrent aux surfaces métalliques, sous forme de couches pouvant atteindre rapidement plusieurs millimètres d'épaisseur (Finocchio et al. 2009, Rasi et al. 2010).

Difficile à éliminer par des moyens chimiques ou mécaniques, ce dépôt endommage irrémédiablement les installations. Les moteurs nécessitent donc d'être décapés manuellement c'est-à-dire que les pistons, les têtes de cylindres et les valves sont minutieusement nettoyés pièce par pièce.

Ces dépôts engendrent des abrasions importantes des surfaces, des casses des pièces, des défauts d'allumage par leur action isolante sur les bougies.

Les pistons sont bloqués par la présence de ces dépôts et cela peut conduire à une destruction totale du moteur.

D'autre part, les équipements catalytiques présents dans les moteurs souffrent de la présence des SMVs. En effet, les dépôts d'oxyde de silicium encrassent ces systèmes et empêchent une bonne réduction des oxydes d'azote (NO_x). En fait, les oxydes de silicium réagissent avec les sites actifs des systèmes catalytiques et empêchent un fonctionnement normal du système (Hagmann et al. 2002, Schweigkofler & Niessner 1999).

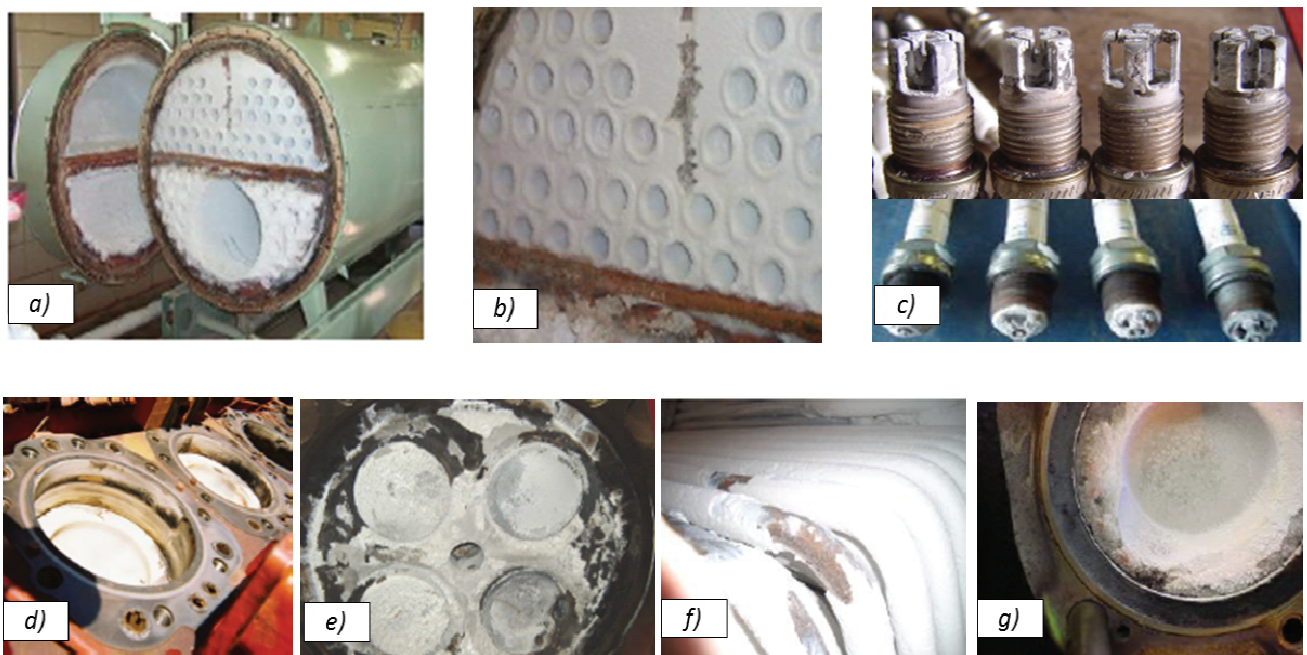


Figure 1.7 Photographies illustrant la présence de dépôts siliciés sur différentes pièces de moteurs et de turbine de valorisation biogaz (a,b) brûleurs ; c) bougies ; d) pistons et parois de cylindres ; e) tête de piston ; f) tubes de brûleurs ; g) piston (Accettola et al. 2008, Appels et al. 2008b)

Dans ce contexte, il s'avère nécessaire de contrôler la teneur en SMVs dans le biogaz avant l'entrée au moteur. Ces teneurs admissibles sont variables selon la littérature et les fabricants .

Elles sont généralement comprises entre 0 et 21 mg.m⁻³ (Chao 2002). Pour réduire ces teneurs, un traitement des SMVs est donc exigé avant toute valorisation du biogaz.

Les moyens répertoriés dans la littérature sont classiquement ceux retrouvés pour tous les gaz, à savoir une réfrigération/condensation (Schweigkofler & Niessner 2001), une absorption gaz/liquide (Huppmann et al. 1996), une adsorption gaz/solide (Hagmann et al. 2001), une séparation sur une membrane de perméation (Ajhar & Melin 2006). Des méthodes de traitement biologiques (Ohannessian et al. 2008) ont également été envisagées pour le traitement des SMVs. Cependant, au niveau industriel et en France plus particulièrement, la majorité des systèmes de traitement des SMVs installés sur site, est basée sur l'adsorption sur des charbons actifs classiques.

L'identification et la quantification des SMVs dans les biogaz, qui est aujourd'hui discutable en termes de fiabilité, est le paramètre clé qu'il faudra maîtriser pour la mise au point de traitements épuratoires. L'analyse de ces différents composés dans le biogaz s'avère donc une étape décisive dans l'optimisation des procédés de valorisation énergétique.

2.2. Impact des SMVs dans l'air

L'impact des SMVs dans l'air peut être soit sur la santé, soit sur les systèmes autonettoyants à base de photocatalyse. Ces effets seront détaillés dans les paragraphes qui suivent.

2.2.1. Toxicité des SMVs

Il existe très peu de données toxicologiques des SMVs et elles sont parfois contradictoires. Dans une revue sur le devenir des silicones dans l'environnement, Graiver et al. ont montré que ni le D4, ni le D5 et ni leurs produits de dégradation n'exercent d'action toxique sur les organismes vivants (Graiver et al. 2003). Cependant d'autres études ont révélé des effets toxiques de ces derniers. En effet, de faibles activités oestrogéniques ont été observées chez de jeunes rats (McKim et al. 2001) pour le D4. Une autre étude suggère que le D4 et le D5 exercent des effets critiques sur le foie et les poumons (Greve et al. 2008). Récemment, le gouvernement Canadien a publié des rapports d'évaluation sur le D4 et le D5 et a recommandé de les ajouter à la liste des

substances toxiques, ces derniers pourraient avoir un effet nocif immédiat ou à long terme sur l'environnement et sur les organismes aquatiques (Canada 2008a, 2008c). Par ailleurs, la Commission Européenne a classé le D4 comme substance toxique vu ses effets exercés sur la système reproductif des animaux : en effet, le D4 agirait sur le cycle hormonal (atrophie des ovaires et mucification du vagin), provoquerait des changements dans le cycle d'ovulation, tout en s'accompagnant d'une diminution du poids corporel, d'une augmentation du poids du foie, d'une réduction du poids de certains organes (les glandes surrénales et le thymus) et de changements au niveau cellulaire . De même, l'EPA (Environment Protection Agency) danoise a également identifié une altération de la fertilité à cause du D4 (Lassen et al. 2005). Enfin, d'autres études ont démontré le caractère carcinogène potentiel du D5 (EPA 2009).

2.2.2. Impact des SMVs sur les systèmes photocatalytiques

Les inquiétudes croissantes sur la mauvaise qualité de l'air intérieur ont conduit à la nécessité de développer des dispositifs de purification. La photocatalyse hétérogène, Procédé d'Oxydation Avancée (POA) est l'un de ces procédés qui a reçu ces dernières années beaucoup d'attention en tant que procédé innovant.

Cependant, même si ce nouveau procédé est maintenant considéré comme un véritable concurrent aux autres techniques plus classiques de purification de l'air, certains points méritent encore d'être développés.

Parmi ces points, nous pouvons citer le problème des produits de dégradation qui parfois peuvent être plus toxiques que le polluant du départ. Un autre point qui a été récemment évoqué, est celui de la désactivation du photocatalyseur (Gandhi et al. 2012, Jovic et al. 2013, Tang & Yang 2012). Bien que la désactivation de ce dernier soit l'un des plus importants problèmes rencontrés pour une application industrielle de la photocatalyse, seuls quelques travaux y ont été consacrés. Généralement, dans la recherche, il est préférable d'investir des efforts pour accroître l'efficacité du traitement plutôt que se battre contre sa désactivation. En fait, il est beaucoup plus compliqué de réaliser des traitements en conditions réelles par rapport aux systèmes modèles traditionnellement étudiés.

Dans ce contexte, les SMVs sont les polluants les plus importants pouvant causer la désactivation des systèmes photocatalytiques (Hay et al. 2010, Sun et al. 2003). L'étude de cette désactivation est indispensable pour une meilleure compréhension de ce procédé et pour le développement de systèmes commerciaux efficaces de traitement.

Pour mieux comprendre ce problème de désactivation du catalyseur, nous allons tout d'abord décrire le principe de la photocatalyse hétérogène.

2.2.2.1. Principe de la photocatalyse

Une réaction de photocatalyse hétérogène peut être globalement assimilée à une réaction d'oxydoréduction se produisant à la surface d'un semi-conducteur (généralement le dioxyde de titane). Ce dernier est activé par des photons caractérisés par une énergie qui varie d'un semi-conducteur à l'autre.

A la différence d'une réaction de catalyse hétérogène où l'activation est réalisée par voie thermique, celle de la photocatalyse hétérogène, l'est par activation photonique.

Son principe largement admis, repose sur l'irradiation du semi-conducteur par des photons d'énergie supérieure ou égale à celle de sa bande interdite (3,2 eV pour le TiO_2 sous forme anatase). De cette absorption résulte une activation du semi-conducteur. Ainsi, sous l'effet de photons ayant des longueurs d'onde $\lambda < 390 \text{ nm}$ ($E > 3,2 \text{ eV}$), des électrons passent de la bande de valence (B_v) à la bande de conduction (B_c) créant ainsi des paires électrons-trous (e^- , h^+).

Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes consécutives qui influencent de manière plus ou moins importante la vitesse globale de la transformation. Ces cinq étapes sont :

- 1- Transfert des réactifs vers la surface du solide.
- 2- Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- 3- Interactions entre réactifs adsorbés à la surface.
- 4- Désorption des produits de la surface catalytique.
- 5- Transfert des produits quittant le catalyseur.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transferts de matière vers le catalyseur. Ce déplacement des molécules de la phase fluide vers la surface catalytique est régi par les lois de la diffusion. Les étapes 2, 3, et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique proprement dite.

Globalement une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs. Ce phénomène illustré par la figure 1.8 va maintenant être approfondi .

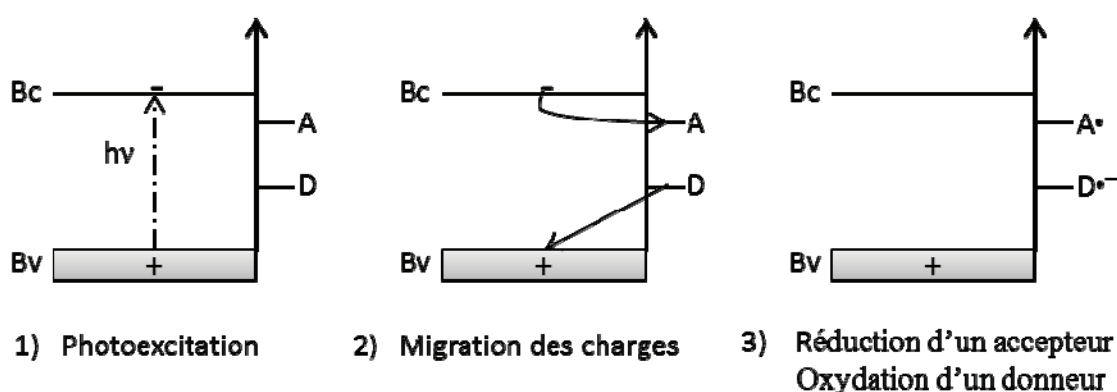


Figure 1.8 Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photocatalyseur

2.2.2.2. Génération d'une paire électron trou

La réaction photocatalytique est initiée par l'absorption de photons par le matériau semiconducteur.

L'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction du matériau, induit la promotion d'une paire électron/trou (e^- , h^+), mécanisme au cours duquel un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction, laissant ainsi une lacune électronique (appelée trou) dans la bande de valence.



L'énergie la plus basse de la bande de conduction définit le potentiel de réduction des photoélectrons et de manière similaire, l'énergie la plus haute de la bande de valence détermine

la capacité oxydante des phototrous. Des réactions d'oxydoréductions sont alors possibles (Bizani et al. 2006, Cardona 2001) .

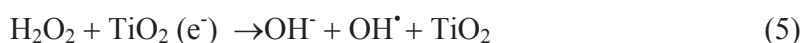
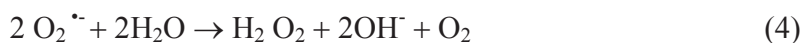
2.2.2.3. Réduction d'un accepteur d'électron

Suite à l'excitation du semiconducteur par les photons, les électrons dans la bande de conduction doivent rapidement être capturés par un accepteur d'électrons, en général l'oxygène moléculaire de l'air, afin d'éviter le retour de l'électron dans la bande de valence sans qu'aucune réaction d'oxydo-réduction n'ait eu lieu.

Il a été établi que la réaction d'un électron avec l'oxygène forme un radical ion superoxyde $O_2^{\bullet -}$ (équation 2) ainsi que son acide conjugué $HO_2^{\bullet}$ (radical hydroperoxyde) (équation 3) (Beydoun 2000, Cardona 2001)

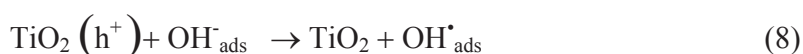
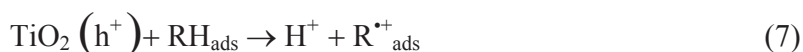


L'ion superoxyde $O_2^{\bullet -}$ peut réagir avec H_2O pour donner $OH^{\bullet}$, OH^- et O_2 comme il est montré dans les réactions suivantes :



2.2.2.4. Oxydation d'un donneur d'électron

Les trous positifs (h^+) sont capables de réagir avec un donneur d'électrons soit le réactif RH adsorbé à la surface du catalyseur pour donner une espèce radicalaire très réactive $R^{\bullet}$, soit avec l'eau adsorbée déjà présente dans le milieu ou produite pendant la réaction, pour former des radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$ selon les réactions suivantes (Beydoun 2000, Bizani et al. 2006, Chong et al. 2010, Malato et al. 2009)



2.2.2.5. Recombinaison et piégeage des charges photo-induites

Afin de favoriser les réactions d'oxydo-réduction qui amèneront une dégradation des polluants organiques, les réactions de recombinaison de la paire (e^- , h^+) doivent être évitées au maximum. Ces recombinaisons peuvent avoir lieu à l'intérieur du volume du semi-conducteur ou à sa surface et s'accompagne d'un dégagement de chaleur, créant ainsi une perte d'énergie. Le piégeage des électrons et/ou des trous rendra, par conséquent, la photocatalyse plus efficace. Parce que la recombinaison est un phénomène très rapide (quelques nanosecondes), les vitesses du piégeage doivent être très élevées (une nanoseconde pour les électrons et 250 ns pour les trous) (Nosaka & Fox 1988). La vitesse requise étant plus rapide que celle de la diffusion, les espèces piègeantes doivent être pré-associées à la surface du catalyseur avant la photo-excitation. Ainsi, l'eau et l'oxygène qui sont adsorbés à la surface du catalyseur joueront un rôle essentiel dans le procédé photocatalytique.

2.2.2.6. Les catalyseurs utilisés

L'inertie chimique et biologique, la non toxicité, la stabilité envers la photo-corrosion et l'efficacité sont des critères importants pour le choix d'un photocatalyseur (Houas et al. 2001). Dans ce contexte, les photocatalyseurs les plus étudiés sont TiO_2 , ZnO et CdS , mais c'est le dioxyde de titane qui est le plus utilisé car il est le seul à réunir l'ensemble de ces propriétés tout en y associant un faible coût (Gaya & Abdullah 2008, Mo et al. 2009, Pichat et al. 2000). Le dioxyde de titane est produit industriellement depuis le 20^{ème} siècle comme pigment pour les peintures blanches, mais il est aussi utilisé comme colorant dans l'alimentation et dans la cosmétique. Il existe sous différentes formes cristallines dont les plus connues sont le rutile, l'anatase, et la brookite. Seules les deux premières variétés ont une activité photocatalytique (Blake et al. 1999, Linsebigler et al. 1995), mais c'est l'anatase qui est la plus efficace. La transformation de phase anatase-rutile se fait aux alentours de 600°C.

Les structures anatase et rutile sont formées d'octaèdres de TiO_6 , un cation de Ti^{4+} étant au centre d'un octaèdre de six atomes d'oxygène. Les cristaux ne diffèrent que par l'arrangement des octaèdres et de leurs distorsions. Dans la forme anatase, chaque octaèdre est en contact avec huit autres octaèdres alors que dans la forme rutile, un octaèdre possède dix voisins. Les distances Ti -Ti sont plus grandes dans la forme anatase que dans la forme rutile alors que les

distances Ti-O sont plus grandes dans la forme rutile que dans la structure anatase (Sanjines et al. 1994). L'anatase est moins dense que le rutile. Ce sont ces différences de structure qui entraînent des différences de propriétés entre les deux formes. Par exemple, le rutile a plus de mal à adsorber l'oxygène que l'anatase ce qui rend le piégeage des électrons plus difficile et donc le nombre de recombinaisons électron-trou plus important. Ceci expliquerait la plus faible efficacité photocatalytique du rutile par rapport à celle de l'anatase (Litter 1999). Le TiO_2 absorbe à des longueurs d'onde inférieures à 385 nm pour l'anatase (gap de 3,2 eV) et 410 nm pour le rutile (gap de 3,0 eV). La figure 1.9 illustre le principe de la photocatalyse pour le TiO_2 sous forme anatase

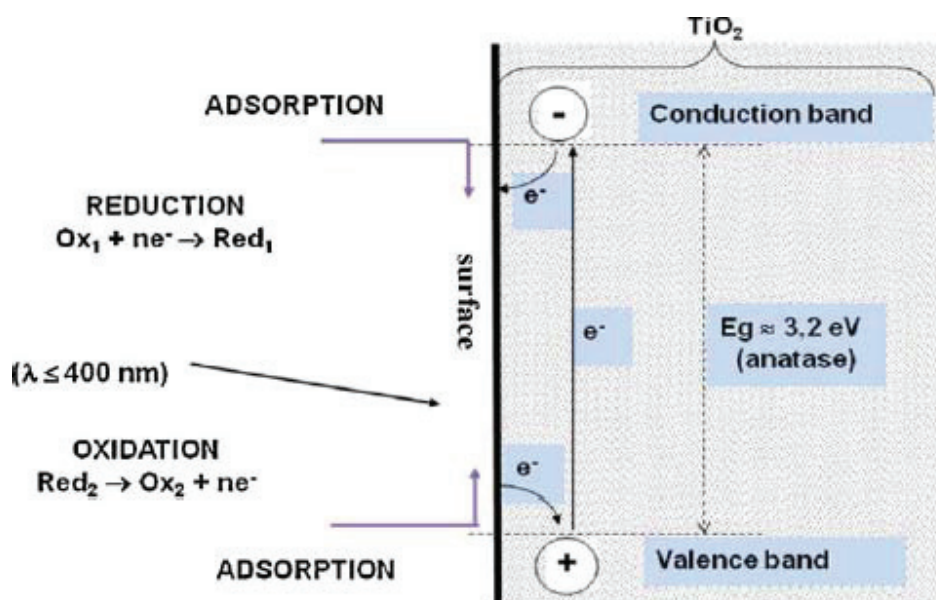


Figure 1.9 Schéma illustrant la photocatalyse par TiO_2 (Herrmann. 2010)

2.2.2.7. Désactivation du TiO_2

La durée de vie du photocatalyseur est un facteur important du point de vue économique. L'activité photocatalytique a été observée diminuer avec le temps (Ollis 2000), ce qui peut être attribuer à la diminution des sites actifs catalytiques sur la surface du catalyseur (Sauer & Ollis 1996).

Plusieurs raisons peuvent contribuer à la désactivation du catalyseur :

- La formation des produits intermédiaires adsorbés à la surface du catalyseur bloque les sites actifs, par suite réduisant l'activité photocatalytique (Ollis 2000). Ce type de désactivation semble être très courant. C'est le cas du toluène (Blanco et al. 1996, d'Hennezel et al. 1998), de l'éthanol (Piera et al. 2002) et du trichloroéthylène, le sulfure de diméthyle, et trichloropropène (Ollis 2000).

- Certaines espèces peuvent photopolymériser sur la surface. En effet, ce phénomène a été mis en évidence lors de la photodégradation du benzène en absence d'eau (Ollis 2000).

- Les espèces ayant des hétéroatomes tels que l'azote et le soufre peuvent subir une photo-oxydation complète, conduisant à des formes inorganiques oxydées, qui s'accumulent sur la surface (Sauer & Ollis 1996).

2.2.2.7.1. Désactivation causée par la présence des SMVs

Récemment, Hay et al. et Sun et al. ont montré que les SMVs pouvaient être à l'origine de la désactivation des photocatalyseurs. Si ces études n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de produits intermédiaires, elles ont permis en revanche d'expliquer la désactivation par la formation d'un dépôt de silice sur l'oxyde de titane, rendant ainsi impossible les processus photocatalytiques.

3. Quantification des SMVs

Afin de surmonter tous les problèmes liés à la présence des SMVs dans les différents milieux, leur analyse qui comprend l'échantillonnage, demeure une étape indispensable qui curieusement à ce jour reste très peu développée.

3.1. Echantillonnage

Le prélèvement sur le terrain (biogaz ou air ambiant) est une étape cruciale pour obtenir une bonne quantification. Plusieurs conditions doivent être prises en compte:

- l'échantillon doit être représentatif
- la procédure d'échantillonnage doit être simple à mettre en œuvre
- il faut éviter toute perte d'échantillon pour une quantification exacte.

Par ailleurs, si l'échantillonnage n'est pas adapté, les résultats ne seront pas représentatifs et la quantification ne sera pas exacte. Pour le moment, il n'existe aucune technique d'échantillonnage standardisée pour le prélèvement des SMVs même si plusieurs techniques d'échantillonnages sont proposées dans la littérature.

3.1.1. Prélèvement par absorption dans un solvant

Ce type de prélèvement consiste à faire passer l'échantillon à analyser à travers des solutions de différentes natures (figure 1.10). Afin de réaliser une absorption efficace des échantillons, un barbotage sera réalisé dans les solutions ce qui nécessite l'emploi d'une vanne de réglage et d'un débitmètre massique pour réguler et contrôler le volume d'échantillon barboté. Le temps de barbotage, la qualité et la quantité des solvants utilisés sont les principaux paramètres à optimiser. Cette technique a été employée pour l'analyse du silicium total dans le biogaz (Germain et al. 2006), mais elle présente plusieurs inconvénients : Le principal problème c'est qu'elle n'assure pas de discrimination entre les SMVs. De plus, elle est difficile à mettre en œuvre et nécessite un temps de prélèvement relativement élevé et les SMVs risquent de ne pas être tous absorbés par le même solvant vu la différence de polarité entre les différents SMVs (tableau 1.3).

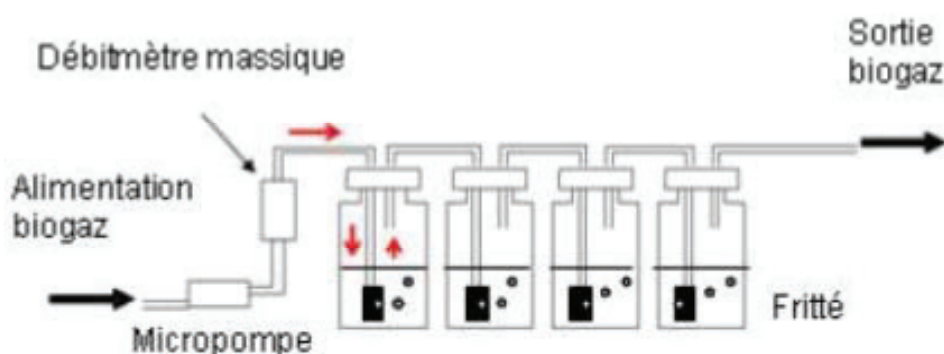


Figure 1.10 Mode de prélèvement par absorption par solvant (Crest et al. 2010)

3.1.2. Prélèvement par sacs Tedlar, canister

Les prélèvements dans un sac Tedlar, un canister ou une ampoule en verre, qui sont illustrés par la figure 1.11, sont très utilisés pour l'analyse des COVs. Cette technique a été proposée dans la littérature pour l'analyse des SMVs (Ajhar et al. 2010b, Crest et al. 2010, Narros et al. 2009). Ces méthodes présentent cependant des inconvénients puisqu'une perte d'échantillon peut survenir lors de longues périodes de stockage (Ras et al. 2009). De plus, lors du stockage, des variations de température et de pression peuvent induire des modifications de composition de l'échantillon prélevé et les SMVs peuvent s'adsorber sur les parois des contenants. En ce qui concerne les ampoules en verre les septums en silicone sont bien évidemment à proscrire.

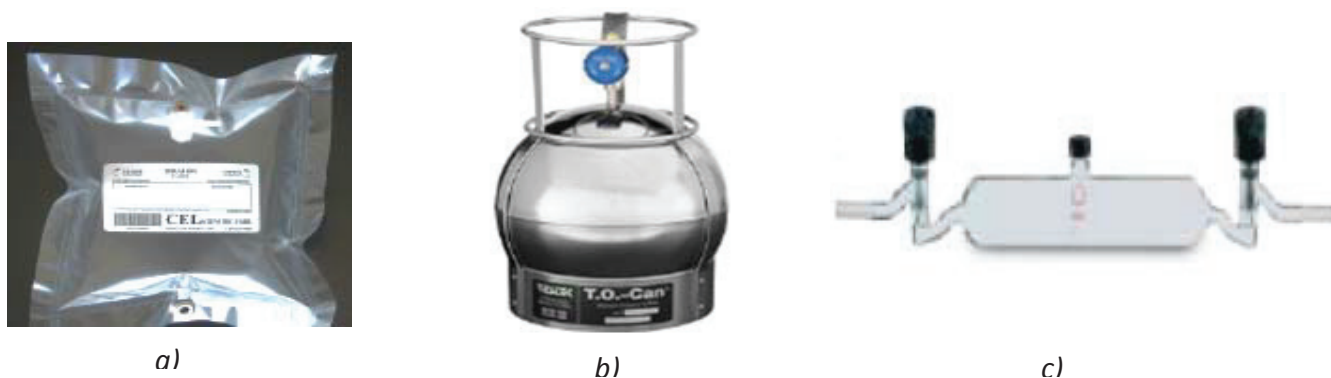


Figure 1.11 Figure illustrant: a) Sac Tedlar®, b) Canister en métal, c) Ampoule en verre

3.1.3. Prélèvement sur adsorbants

Cette méthode d'échantillonnage consiste à piéger les SMVs sur un ou plusieurs supports solides. Elle permet de prélever des volumes plus élevés par rapport aux sacs Tedlar et aux canisters (Camel &Caude 1995). Dans l'air ambiant les SMVs sont présents à l'état de trace (1000 fois moins concentré que dans un biogaz), et donc une étape de préconcentration est nécessaire avant leur analyse. Un des avantages de cette technique est que le prélèvement et la préconcentration sont réalisés en une seule étape contrairement à toutes les autres techniques.

Par contre, dans cette technique le choix de l'adsorbant peut représenter une difficulté majeure compte tenu de la grande variété des adsorbants commercialisés. Cette technique peut se réaliser selon deux modes : prélèvement passif ou actif (Rudolph et al. 1990). Quel que soit le mode

employé, les analytes adsorbés seront ensuite désorbés soit thermiquement soit chimiquement par extraction liquide.

Chaque méthode sera brièvement détaillée ci-dessous, ensuite les principales caractéristiques de différents adsorbants solides employés seront détaillées.

3.1.3.1. Mode de prélèvement passif

Il est réalisé sur des tubes passifs posés ou suspendus à l'endroit du prélèvement, la figure 1.12 présente un exemple de ces tubes. Il est généralement réalisé à l'aide des tubes à diffusion radiaux ou par des adsorbants axiaux. Ce mode de prélèvement est plus simple et moins cher par rapport au mode actif, il est réalisé en absence de pompe, et le prélèvement est régi seulement par la loi de diffusion de Fick. Une étude de mesure des SMVs dans l'air près des stations d'épuration des eaux usées a été réalisée en utilisant une résine de XAD-4 (Cheng et al. 2011). Mais cette technique présente un inconvénient majeur puisqu'il n'est pas possible de déterminer avec précision le volume de prélèvement (Tuduri et al. 2006, Wania et al. 2003). Ce dernier est lié à la variation de la vitesse de diffusion ou du débit de prélèvement qui dépend de :

- la nature du composé et de l'adsorbant
- la concentration et le temps d'échantillonnage
- la température ambiante lors du prélèvement
- la vitesse du vent

Plutôt que de quantification, on parlera de semi-quantification.



Figure 1.12 exemple de tube passif (tube radiello)

3.1.3.2. Mode de prélèvement actif

Un volume d'air bien défini est aspiré à l'aide d'une pompe à un débit contrôlé au travers des tubes remplis d'adsorbant(s) tels que représentés dans la figure 1.13. Les débits de prélèvement peuvent aller de 10-1000 mL.min⁻¹ et le volume collecté est compris entre 0,1 et 150 L (Kumar & Viden 2007). Ce mode est le plus employé et différentes méthodes l'utilisant sont standardisées (EPA TO-17, ASTM D-6196-97 and ISO 16017-1,2) (Ras et al. 2009). Par contre, le choix de l'adsorbant reste le premier obstacle à une bonne quantification afin d'éviter toute perte d'échantillon lors du prélèvement. Une grande variété d'adsorbants sont disponibles sur le marché et les opérateurs sont très souvent confrontés à la difficulté de choisir l'adsorbant le plus approprié. L'adsorbant doit généralement remplir les critères suivants afin de garantir une mesure précise des COVs:

- L'adsorption des analytes doit être aussi totale que possible. La surface spécifique et la structure poreuse donne une indication approximative sur la capacité d'adsorption du support. Une caractérisation plus significative de l'adsorption peut être donnée par le volume de perçage du composé. Le volume de perçage sera détaillé ultérieurement.
- L'adsorbant doit présenter une surface homogène et inerte pour éviter la formation d'artefact ainsi qu'une adsorption irréversible des composés à analyser.
- L'adsorbant doit présenter une stabilité mécanique et thermique élevée (si la désorption est thermique).
- L'adsorbant doit avoir une faible affinité envers l'eau (Dettmer & Engewald 2002, 2003).

Pour ce qui est de la désorption thermique, pour être efficace elle doit être complète et rapide. Pour ce qui est de l'extraction par solvant, un bon rendement d'extraction du solvant doit être recherché.

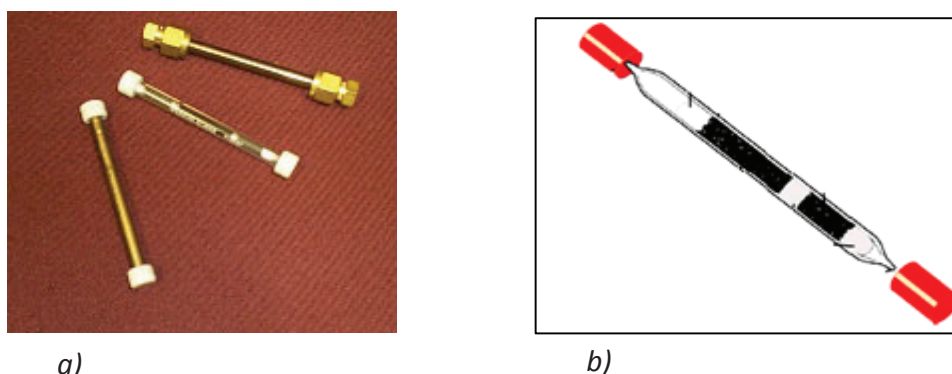


Figure 1.13 a) tube à désorption thermique; b) tube à désorption par solvant

3.1.3.3. Extraction par solvant

Cette technique permet d'extraire à l'aide d'un solvant approprié les composés volatils ou semi-volatils adsorbés sur le support du prélèvement. Le rapport solvant/analyte doit être au moins de 1000/1. Le rendement du solvant d'extraction doit être évalué et il doit être supérieur à 75% (Harper 2000). Le solvant le plus approprié pour extraire les COVs piégés sur du charbon actif est le CS_2 (Harper 2000, Mueller & Miller 1979, Reid & Halpin 1968). Pour les SMVs, Huppmann a testé la résine XAD-2 et XAD-4 ainsi que le charbon actif en utilisant l'hexane comme solvant de désorption, le D4 était choisi comme exemple des SMVs (Huppmann et al. 1996). Il a obtenu un meilleur rendement avec les résines XAD. Takuwa et al. ont piégé les SMVs sur une résine de styrène-divinylbenzène suivie d'une extraction soxhlet à l'hexane, une concentration des SMVs de $0.3\text{--}51.7 \text{ mg.Nm}^{-3}$ était mesurée (Takuwa et al. 2009).

3.1.3.4. Désorption thermique

Cette technique permet d'extraire thermiquement les composés volatils ou semi-volatils, directement d'un support de prélèvement, et de les transférer vers une colonne chromatographique. Cette technique fut utilisée pour la mesure des SMVs par plusieurs auteurs (Arnold & Kajolinna 2010, Narros et al. 2009)

La désorption thermique est constituée de deux étapes principale : désorption primaire et désorption secondaire.

La désorption primaire consiste à transférer les composés du tube de prélèvement dans un piège froid, refroidi à -10°C . Des températures plus faibles pour le piège sont possibles mais un système de refroidissement à l'azote liquide est nécessaire. Les composés sont donc condensés très localement dans le piège de faible volume. La désorption du tube de prélèvement est réalisée sous l'effet:

- de la température (fonction de la nature de l'adsorbant utilisé, entre 220 et 350°C)
- d'un flux gazeux (gaz vecteur) (débit de désorption entre 30 et $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

La durée de désorption est en général d'une dizaine de minutes (la restitution de COVs piégés doit être totale). Dans le cas de tubes « chargés », un split avant le piège froid est possible (inlet split).

La désorption secondaire consiste à injecter les composés dans la colonne chromatographique. Une injection chromatographique devant être très rapide, le piège sera réchauffé très rapidement (flash thermique : $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{sec}^{-1}$). Le transfert rapide des composés vers la colonne sera réalisé par l'intermédiaire de la ligne de transfert chauffée (200°C en général) Ce transfert rapide est possible compte tenu du faible volume du piège et de sa géométrie. La température de chauffage du piège est comprise entre 250 et 380°C , elle dépend de la nature de l'adsorbant constituant le piège. L'entraînement des composés est réalisée grâce à un flux de gaz vecteur, débit minimal de 10 à $15\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour une restitution totale et instantanée des composés. La totalité de ce débit ne pouvant pénétrer dans la colonne, une partie des composés retenus sur le piège seront éliminés (outlet split). La durée de chauffage du piège est de 3 à 5 min, même si l'injection des composés est réalisée en un temps très bref (de l'ordre de la seconde).

Cette technique présente l'avantage que l'échantillon à analyser n'est pas dilué dans un solvant et donc il est possible de mesurer des composés à des faibles concentrations.

Quelque soit la méthode de prélèvement choisi (actif ou passif) et la méthode de restitution des COVs piégés sur le support, la fiabilité de la mesure repose sur le choix de l'adsorbant. Un des paramètres les plus importants est sa capacité d'adsorption des composés étudiés, représentée notamment par le volume de perçage.

Dans la littérature, il n'existe aucune donnée sur la capacité de piégeage des SMVs sur les différents adsorbants commerciaux. Ainsi une partie de ce travail consistera sur la détermination des volumes de perçage des différents SMVs faisant l'objet de cette étude.

3.1.4. Volume de perçage (V_p)

Le volume de perçage désigne le volume d'air nécessaire à l'élution d'un composé, de l'entrée du tube de prélèvement jusqu'à sa sortie. Le volume de perçage qui s'exprime en $L.g^{-1}$ (litre par gramme d'adsorbant), détermine la limite après laquelle la quantité de produit fixée dans le tube n'est plus directement proportionnelle au volume échantillonné. (Dettmer & Engewald 2002, Kroupa et al. 2004, Matisova & Skrabakova 1995).

Le tube de prélèvement contenant le matériau adsorbant est assimilable à une colonne chromatographique remplie. Ainsi chaque composé piégé possède un volume de perçage spécifique, dépendant essentiellement de son affinité avec le support, de la masse et de la température de l'adsorbant.

Le dépassement du volume de perçage correspond à une perte de produit. Dans ce cas, le prélèvement ne peut pas être considéré comme représentatif de la concentration du composé.

Le volume de perçage peut être déterminé expérimentalement par deux approches pratiques: la technique d'élution et la technique frontale qui sont représentées figure 1.14.

Dans la technique d'élution, la colonne GC est substituée par le tube d'adsorbant, l'analyte est injecté sur l'adsorbant et le chromatogramme d'élution à une température définie est enregistré. Cette méthode est basée sur l'hypothèse que l'analyte est présent à dilution infinie et que la percée est causée uniquement par la migration de la substance à analyser à travers le lit d'adsorbant, similaire à la chromatographie gaz-solide en utilisant des colonnes remplies. Le volume de perçage est calculé à une température donnée en prenant en compte le temps de rétention. La valeur du volume de perçage à température ambiante est ensuite déterminée par extrapolation de la droite $\ln V_p$ en fonction de $1/T$, selon l'équation de Van't Hoff (Bertoni & Tappa 1997, Figge et al. 1987).

Dans la technique frontale, un gaz contenant la substance étudiée est injecté en continu à travers l'adsorbant à une température définie, la sortie du tube rempli d'adsorbant est reliée à un

détecteur de GC (FID). Le signal du FID est donc enregistré ; tant que la capacité d'adsorption du support n'est pas dépassée, le signal est nul. Lorsque l'adsorbant n'est plus en mesure de retenir le composé, le signal augmente progressivement. Le V_p est calculé à partir du temps qui marque une augmentation de la ligne de base du chromatogramme frontal. Ce temps est défini comme l'intersection entre la ligne de base et la tangente du signal montant. En général, la technique frontale est une meilleure simulation de la procédure d'échantillonnage réel, mais cette méthode nécessite la génération de flux de gaz contrôlé pour chaque SMVs étudié, ce qui n'est pas toujours facile à réaliser (Dettmer & Engewald 2002).

Dans notre travail la technique d'élution sera employée pour la détermination des volumes de perçage des SMVs pour différents adsorbants.

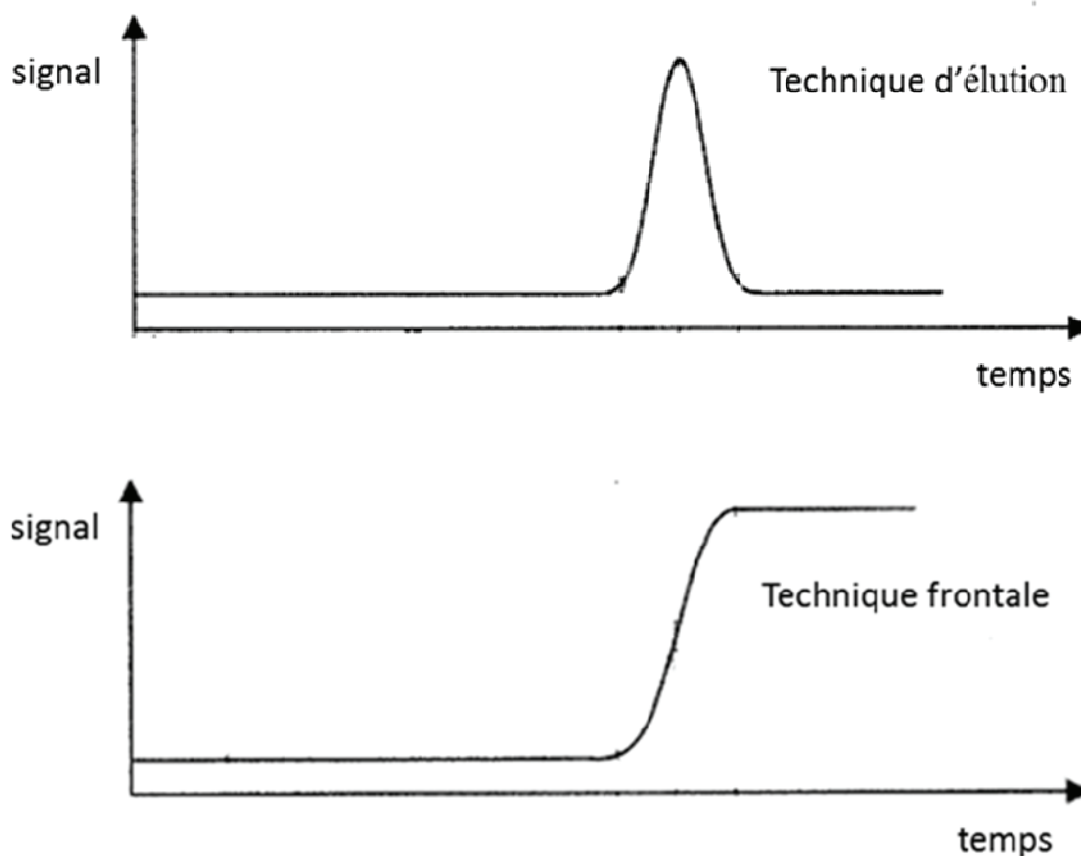


Figure 1.14 Techniques chromatographiques utilisées pour la détermination du volume de perçage

3.1.5. Différents types d'adsorbants

Les adsorbants utilisés pour le prélèvement des COVs sont nombreux, cela est relié au grand nombre des COVs présents dans l'atmosphère et à la variabilité de leurs propriétés physico-chimiques.

Le choix des adsorbants capables de piéger quantitativement les SMVs n'est pas aussi simple, afin d'avoir un bon choix, une étude bibliographique sur les différents adsorbants est détaillée dans ce qui suit.

3.1.5.1. Le gel de silice

Auparavant, le gel de silice était l'adsorbant universel pour le piégeage des composés apolaires et polaires dans l'air (Altshuller et al. 1962, Elkins et al. 1962). En revanche, actuellement, il est réservé pour le prélèvement de certains composés polaires (alcool, nitriles, éthers, phénols) (Harper 2000, Serbin & Birkholz 1995). Son utilisation nécessite obligatoirement une extraction par solvant.

3.1.5.2. Les charbons actifs

Ils sont issus de l'oxydation à basse température de charbons de bois végétal (par exemple écorce de noix de coco). Les charbons actifs possèdent une grande surface spécifique ($300\text{-}2000\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), ce qui leur confère une très grande capacité de rétention, et une bonne stabilité thermique. Cependant, leur surface présente une structure très complexe avec notamment une grande variété de fonctions chimiques (fonctions phénol, carboxylique, aldéhyde, éther, peroxyde, quinone, lactone...) (Camel & Caude 1995, Matisova & Skrabakova 1995). La présence de ces groupes fonctionnels peut engendrer de fortes interactions avec les analytes pouvant induire des processus irréversibles d'adsorption pour certains composés. Pour cette raison, les températures de désorption nécessaires pour la désorption doivent être assez élevées pouvant contribuer à une dégradation des analytes et à la possible transformation chimique des espèces adsorbées par réaction avec le support (réaction catalytique) surtout en présence d'eau et d'ozone (Harper 2000, Matisova & Skrabakova 1995). Par conséquent ce type d'adsorbant est déconseillé pour la désorption thermique, et l'extraction par solvant sera privilégiée (Bruner et al. 1990).

3.1.5.3. Les polymères poreux

La famille des polymères organiques poreux proposent différentes surfaces spécifiques et différentes polarités. A l'exception des Tenax, les polymères poreux (Porapak, Chromosorb, résines Amberlite-XAD) sont surtout utilisées pour une extraction liquide du fait de leur compatibilité avec la plupart des solvants organiques (Harper 2000), même si des applications sur la mesure de la qualité de l'air utilisant une désorption thermique ont été proposées (Caro &Gallego 2008, Civan &Tuncel 2012). En fait, ces adsorbants présentent l'inconvénient majeur d'avoir une stabilité thermique pas très élevée, ce qui ne permet pas de les conditionner à haute température (contamination initiale observée) comme c'est le cas du Chromosorb 106.

Les plus utilisés des polymères poreux sont les Tenax qui sont des oxydes de poly-(2,6-diphényl-*p*-phénylène). Les Tenax sont hydrophobes et présentent une stabilité thermique supérieur à 300°C et sont donc tout à fait compatible avec le processus de désorption thermique. Par contre, ce type d'adsorbant possède une faible surface spécifique (environ 15-35m².g⁻¹) ce qui limite sa capacité d'adsorption (Harper 2000). Plus précisément, le Tenax GC, fut le premier support solide utilisé avec la désorption thermique et est bien adapté au prélèvement des composés de volatilités moyennes à élevées (i.e. des composés formés de 6 à 14 atomes de carbone) et certains monoterpènes (Camel &Caude 1995). Le Tenax TA diffère du Tenax GC de par sa surface spécifique plus élevée (35 m².g⁻¹). Et de plus, il possède un bruit de fond inférieur au Tenax GC (Camel &Caude 1995). Enfin, le Tenax GR est constitué d'une matrice polymère composée à 23% de carbone graphité, ce qui améliore les propriétés d'inertie du support solide. Le Tenax est le support le plus utilisé (Crest et al. 2010, Narros et al. 2009, Rasi et al. 2010) pour les COVs mais aussi pour les SMVs, même si une sous-estimation des plus légers a été mentionnée (Crest et al. 2010). Il est donc difficile de le considérer comme un adsorbant adéquat pour la mesure des SMVs.

Le Chromosorb 106 a une plus grande capacité d'adsorption que le Tenax et peut être utilisé pour des concentrations beaucoup plus élevées. Par contre, il n'est pas adapté pour échantillonner avec précision de faibles concentrations (ppb). Le Chromosorb 106 reste l'un des adsorbants les plus populaires et polyvalent pour l'échantillonnage pour des applications d'hygiène industrielle (Brown 1996). Sa stabilité thermique est inférieure à celle du Tenax, il est très hydrophobe et relativement peu affecté par l'ozone (Harper 2000). A ce jour, il n'a jamais été évalué pour la rétention des SMVs.

3.1.5.4. Les noirs de carbone graphités

Le carbone graphité est préparé à partir d'une graphitisation du carbone à une température d'environ 3000°C sous atmosphère inerte. Cette synthèse permet l'élimination des impuretés volatiles et autres groupes fonctionnels présents en surface du matériau et induit la croissance de structures cristallines graphites (Matisova &Skrabakova 1995). Les noirs de carbone sont des adsorbants non-sélectifs qui interagissent avec les composés adsorbés via des forces de Van der Waals, qui dépendent de la polarisabilité, de la masse moléculaire et de la géométrie des molécules. Les noirs de carbone présentent également une très bonne stabilité thermique jusqu'à $T = 400^{\circ}\text{C}$. Trois types d'adsorbants sont principalement utilisés : les Carbograph (LARA, Italie), les Carbopack (Supelco) et les Carbotrap (Supelco). Des études comparatives ont montré que les adsorbants de type Carbograph (Carbograph 1 et 2) sont équivalents aux adsorbants fabriqués par Supelco (respectivement Carbopack B et Carbopack C) (Brancaleoni et al. 1999, Mastrogiacono et al. 1995).

Le Carbotrap (aussi nommé Carbotrap B) et Carbotrap C sont des adsorbants idéaux pour le prélèvement d'une large gamme d'espèces. Le Carbotrap peut être utilisé pour la majorité des composés constitués de 4 à 8 atomes de carbones, tandis que le Carbotrap C est préférentiellement utilisé pour les espèces moins volatils (Ciccioli et al. 1986, Vahdat et al. 1995).

Les supports solides de type Carbopack B et C sont respectivement les mêmes adsorbants que les Carbotrap et Carbotrap C (Helmig &Vierling 1995). Enfin, le remplacement des adsorbants conventionnels (Tenax) par des adsorbants à base de noirs de carbone graphité a été proposé puisqu'ils sont plus résistants en présence d'ozone (Bowyer &Pleil 1995, Cao &Hewitt 1994, Harper 2000). De plus, ils conservent de très bonnes propriétés d'adsorption même en présence d'une humidité relative élevée compte tenu de leur hydrophobicité (Fastyn et al. 2005, Helmig &Vierling 1995). A ce jour, ils n'ont pas été testés pour l'analyse des SMVs.

3.1.5.5. Les tamis moléculaires carbonés

Les tamis moléculaires carbonés se présentent sous forme de billes noires très dures ayant des surfaces spécifiques importantes, pouvant égaler parfois celles des charbons actifs (surface spécifique $\approx 1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Leur surface présente des micropores ce qui leur confère des

propriétés de rétention très élevée. Ils sont obtenus par pyrolyse contrôlée (400°C) de polymères précurseurs (polyvinylchloride par exemple) dont les caractéristiques physicochimiques conditionnent les caractéristiques du produit carboné obtenu. Ils sont utilisés par exemple pour le prélèvement des hydrocarbures constitués de 2 à 4 atomes de carbone. (Baya & Siskos 1996, Camel & Caude 1995, Haunold et al. 1997, Pollmann et al. 2006). Leur très forte capacité de rétention induit deux conséquences majeures: ces adsorbants sont rarement utilisés seuls, mais sont souvent associés à d'autres adsorbants, dans des cartouches appelées « multi-adsorbant » (Greenberg et al. 1999, Knobloch & Engewald 1995, Pankow et al. 1998) et l'adsorption de l'eau sur ce type de matériau n'est pas négligeable; elle peut atteindre jusqu'à 450 mg d'eau retenue par gramme d'adsorbant (Fastyn et al. 2005, Gawlowski et al. 1999, Helmig & Vierling 1995). Les tamis moléculaires sont stables thermiquement, ils conviennent donc parfaitement pour la désorption thermique. Parmi les tamis moléculaires commercialisés, on trouve le Carboxen 1000, le Carbosieve SIII, le Spherocarb et l'Anasorb CMS (Baya & Siskos 1996, Betz et al. 1989, Harper 1994).

Des études de volume de rétention ont indiqué des différences importantes entre ces différents adsorbants (Harper 2000). Au niveau des SMVs, le Carbosieve SIII est utilisé avec le Tenax TA (Narros et al 2009).

3.1.5.6. Cartouches multi-adsorbants

Les tubes remplis par l'association de plusieurs adsorbants sont de plus en plus employés (Gallego et al. 2010, McClenny & Colon 1998, Pollmann et al. 2006, Woolfenden 1997) (figure 1.15). Dans la cartouche, les différents adsorbants sont placés dans l'ordre croissant des énergies de désorption (par exemple, Carbotrap C < Carbopack < Carbosieve S-III). Ainsi, les composés les plus volatils traversent le piège et s'adsorbent sur la dernière couche de la cartouche (adsorbant 3 qui est l'adsorbant le plus fort généralement un tamis moléculaire). La couche d'adsorbant *n-1* (qui est souvent soit un polymère poreux soit un carbone graphité) empêche un COV d'atteindre la couche *n* sur laquelle il pourrait s'adsorber de manière irréversible (Dettmer & Engewald 2003, Ras et al. 2009).

Pour la désorption, le sens du flux de gaz est inversé par rapport à celui de l'échantillonnage. Par conséquent, lorsque le tube est chauffé pour la désorption, l'énergie requise pour la volatilisation

est minimum (chaque composé est adsorbé sur un adsorbant où la désorption est facile et il n'y a pas de risque de ré-adsorption sur la cartouche).

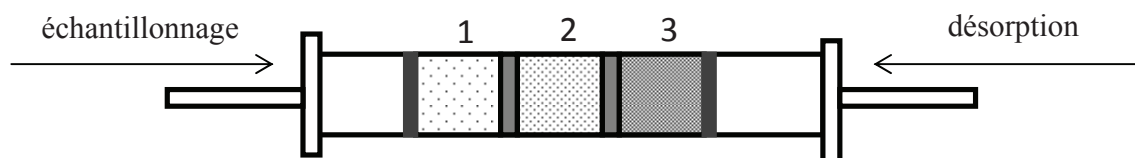


Figure 1.15 Schéma d'une cartouche remplie de plusieurs adsorbants (avec le pouvoir adsorbant des supports solides tel que : adsorbant 1 < adsorbant 2 < adsorbant 3)

Etant donné la différence de volatilité existante entre les différents SMVs, l'emploi des cartouches multi-adsorbants pourrait être une solution afin d'aboutir à une quantification fiable.

Le tableau 1.4 récapitule les principaux adsorbants commercialisés ainsi que certaines de leurs propriétés.

Tableau 1.4 Principaux adsorbants solides disponibles pour la mesure des composés organiques atmosphériques (Dettmer &Engewald 2003, Ras et al. 2009, Sunesson et al. 1995, Ulman &Chilmonczyk 2007)

Adsorbant	Composition	Intervalle de volatilité des composés retenus	Température limite °C	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Volume de pores	
					Micro	totale
Gel de silice	SiO ₂	-	-	300-800		
Charbon actif	Carbone noix de coco		220°C	300-2000	0.5	0.54
Polymères poreux						
Tenax TA	oxyde de poly-(2,6-diphényl)- <i>p</i> -phénylène	C7-C26 (T _{éb} 100-350°C)	350°C	35	0.002	0.05
Tenax GR	oxyde de poly-(2,6-diphényl)- <i>p</i> -phénylène avec 23% de carbone graphité	C7-C30 (T _{éb} 100-450°C)	350°C	35	0.002	0.05
Tenax GC	oxyde de poly-(2,6-diphényl)- <i>p</i> -phénylène	-	450 °C	19-30	-	-
Chromosorb 101	copolymère de styrène-divinylbenzène		275°C	<50	-	-
Chromosorb 102	copolymère de styrène-divinylbenzène	(T _{éb} 50-200°C)	250°C	350	-	-
Chromosorb 103	polystyrène réticulé		275°C	350	-	-
Chromosorb 105	type poly-aromatique		250°C	600-700	-	-
Chromosorb 106	copolymère de styrène-divinylbenzène	C5-C12 (T _{éb} 50-200°C)	250°C	750	0.09	1.33
XAD-2	copolymère de styrène-divinylbenzène	-	200 °C	300	-	-

XAD-4	copolymère de styrène-divinylbenzène	-	150 °C	725	-	-
Noirs de carbone graphités						
Carbotrap F	Carbone	>C20	>400°C	7	-	0.02
Carbotrap C	Carbone	C12-C20	>400°C	12	-	0.02
Carbotrap (Carbotrap B)	Carbone	C5-C12	>400°C	100	-	0.58
Carbotrap Y	Carbone	C12-C20	>400°C	34	0.003	0.12
Carbotrap X	Carbone	C3-C5	>400°C	260	0.0	0.63
Tamis moléculaires carbonés						
Carboxen 563	Carbone	C2-C5	>400°C	495	0.2	0.59
Carboxen 564	Carbone	C2-C5	>400°C	460	0.19	0..5
Carboxen 569	Carbone	C2-C5	>400°C	387	0.07	0.39
Carboxen 1000	Carbone	C2-C3	>400°C	1200	0.42	0.85
Carboxen 1001	Carbone	C2-C5	>400°C	420	0.17	0.53
Carbosieve SIII	Carbone	C2-C5	>400°C	800	0.38	0.39

3.2. Analyse des SMVs

En ce qui concerne l'analyse des SMVs, deux approches sont proposées: la mesure du silicium total ou la spéciation du silicium. Les principales techniques utilisées pour l'analyse du silicium total sont l'ICP-OES (plasma à couplage inductif spectrométrie d'émission optique) et l'ICP-MS (spectrométrie de masse à plasma induit) (Crest et al. 2010). L'inconvénient majeur dans cette approche est la non-discrimination des SMVs. Pour la méthode de spéciation, plusieurs techniques ont été utilisées. Par exemple Dewil et al. ont analysé le D4 et le D5 issus des boues de station usées en utilisant un GC-FID (Dewil et al. 2007), mais l'inconvénient ici est que le détecteur n'est pas capable d'identifier directement les SMVs, présents parmi de nombreux autres COVs. Compte tenu de la composition complexe de l'air et du biogaz, l'identification et la quantification des SMVs demeurent donc difficiles. Des substances pouvant co-éluer avec les SMVs entraîneraient une fausse identification positive et contribueraient à un biais important lors de leur quantification.

Même si certains auteurs rapportent l'utilisation de l'APCI-MS/MS pour l'analyse du D4 et du D5 dans des matrices gazeuses (Badjagbo et al. 2010), la GC-MS reste la méthode la plus fréquemment utilisée pour la spéciation des SMVs à la fois dans le biogaz et dans l'air ambiant, (Ajhar et al. 2010b, Kierkegaard & McLachlan 2010, Rasi et al. 2010). Le tableau 1.5 résume les différentes techniques employées pour la mesure des SMVs dans le biogas et dans l'air.

Tableau 1.5 Inventaire des techniques de mesures des SMVs dans le biogaz et dans l'air

Matrice	Prélèvement	Technique d'analyse	SMVs étudiés et leurs concentrations	Référence
Air	Tube adsorbant contenant (gel de silice- Carbon-sieve- charbon actif)	TD-GC-MS	D3 et D4 ($0,6 \text{ } 10\mu\text{.m}^{-3}$)	(Wang et al. 2001)
Air	Mousse de polyuréthane imprégnée de la résine XAD-4	GC-MS	D3 (349 ng.m^{-3}), D4 (1030 ng.m^{-3}), D5 (2610 ng.m^{-3}), D6 (352 ng.m^{-3}), L3 (2.41 ng.m^{-3}), L4 (27 ng.m^{-3}), L5 (38 ng.m^{-3})	(Cheng et al. 2011)
Air	Mousse de polyuréthane imprégnée de la résine XAD-4	GC-MS	L3, L4, L5, D3, D4, D5, D6 SMVs cycliques (140 ng.m^{-3}) SMVs linéaires ($0,35 \text{ ng.m}^{-3}$)	(Genualdi et al. 2011)
Air	Cartouche SPE	GC-MS	D4, D5, D6 Air intérieur (2200 ng.m^{-3}) Air extérieur ($73 \text{ et } 280 \text{ ng.m}^{-3}$)	(Yucuis et al. 2013)
Air	Tenax GR et noir de carbone graphité	TD-GC-MS	L2, L3, L4, L5, D3, D4, D5, D6 Exemple salle de bain (concentration totale des SMVs est de $230\mu\text{g.m}^{-3}$)	(Pieri et al. 2013)
Biogaz	Piégeage cryogénique	Basse température GC/ICP-OES	TMS, L2, L3, D3, D4, D5 concentration totale des SMVs $8,5\text{-}11,5 \text{ mg.m}^{-3}$	(Grumping et al. 1998)
Biogaz	Sac Nalophan NA© puis transfert sur tube Tenax GR	TD-GC-MS	TMS, L2, L4, D3, D4 Concentration totale SMVs $0,7 - 4 \text{ mg.m}^{-3}$.	(Rasi et al. 2007)
Biogaz	-Adsorption sur résine styrène-divinylbenzène puis extraction soxhlet -Absorption dans l'hexane	GC-MS	D4, D5, L2, D3, D6 détectés et L3, L4, L5 non détectés Concentration totale SMVs $0.3 - 6,9 \text{ mg.m}^{-3}$.	(Takuwa et al. 2009)
Biogaz	-Tubes Tenax - Sacs Tedlar - absorption dans MEOH	GC-MS TD-GC-MS	L2 (2 mg.m^{-3}), L3 ($0,1 \text{ mg.m}^{-3}$), D3 (1 mg.m^{-3}), D4 (12 mg.m^{-3}), D5 ($3,5 \text{ mg.m}^{-3}$),	(Narros et al. 2009)
Biogaz	Sac Teflon	APCI-MS/MS	D4 ($0,257\text{-}7,851 \text{ mg.m}^{-3}$), D5 ($0,0165\text{-}0,107 \text{ mg.m}^{-3}$),	(Badjagbo et al 2009)

Matrice	Prélèvement	Technique d'analyse	SMVs étudiés et leurs concentrations	Référence
Biogaz	Sac Tedlar le transfert à la GC est assuré par une vanne à gaz	GC-MS	L2 (1,9 mg.m ⁻³), L3 (0,19 mg.m ⁻³), L4 (0,32 mg.m ⁻³), D3 (0,16 mg.m ⁻³), D4 (9,44 mg.m ⁻³), D5 (1,03 mg.m ⁻³),	(Ajhar et al. 2010b)
Biogaz	Analyse online	Micro-GC-PID	L2, L3, L4, D3, D4, D5 0,6-2.8 ppmvSi normalisé CH ₄	(Arnold &Kajolinna 2010)

La mesure des SMVs est un vrai challenge, car à ce jour aucune méthode de prélèvement et d'analyse normalisée existe pour leur quantification dans des matrices gazeuses. Seuls quelques laboratoires en France se sont intéressés à cette problématique.

Références

Accettola F, Guebitz GM, Schoeftner R (2008): Siloxane removal from biogas by biofiltration: biodegradation studies. *Clean Technologies and Environmental Policy* 10, 211-218

Ajhar M, Melin T (2006): Siloxane removal with gas permeation membranes. *Desalination* 200, 234-235

Ajhar M, Traveset M, Yüce S, Melin T (2010a): Siloxane removal from landfill and digester gas - A technology overview. *Bioresource Technology* 101, 2913-2923

Ajhar M, Wens B, Stollenwerk KH, Spalding G, Yüce S, Melin T (2010b): Suitability of Tedlar® gas sampling bags for siloxane quantification in landfill gas. *Talanta* 82, 92-98

Altshuller AP, Bellar TA, Clemons CA (1962): Concentration of hydrocarbons on silica gel prior to gas chromatographic analysis. *American Industrial Hygiene Association journal* 23, 164-6

Appels L, Baeyens J, Degreve J, Dewil R (2008a): Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science* 34, 755-781

Appels L, Baeyens J, Dewil R (2008b): Siloxane removal from biosolids by peroxidation. *Energy Conversion and Management* 49, 2859-2864

Arnold M, Kajolinna T (2010): Development of on-line measurement techniques for siloxanes and other trace compounds in biogas. *Waste Management* 30, 1011-1017

Atkinson R (1991): Kinetics of the gas-phase reactions of a series of organosilicon compounds with OH and NO₃ radicals and O₃ at 297 ± 2 K. *Environmental Science & Technology* 25, 863-866

Badjagbo K, Heroux M, Alaee M, Moore S, Sauve S (2010): Quantitative analysis of volatile methylsiloxanes in waste-to-energy landfill biogases using direct APCI-MS/MS. *Environ Sci Technol* 44, 600-5

Baya MP, Siskos PA (1996): Evaluation of Anasorb CMS and comparison with Tenax TA for the sampling of volatile organic compounds in indoor and outdoor air by breakthrough measurements. *Analyst* 121, 303-307

Bertoni G, Tappa R (1997): Improvement in breakthrough volume evaluation methods for light adsorbent traps employed for volatile organic compounds determination at atmospheric concentration levels. *Journal of Chromatography A* 767, 153-161

Betz WR, Maroldo SG, Wachob GD, Firth MC (1989): Characterization of carbon molecular-sieves and activated-charcoal for use in airborne contaminant sampling. *American Industrial Hygiene Association Journal* 50, 181-187

Beydoun D (2000): Development of a novel magnetic photocatalyst preparation, characterisation and implication for organic degradation in aqueous systems, thèse doctorat; University of new southwales.

Bizani E, Fytianos K, Poullos I, Tsiridis V (2006): Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials* 136, 85-94

Blake DM, Maness PC, Huang Z, Wolfrum EJ, Huang J, Jacoby WA (1999): Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells. *Separation and Purification Methods* 28, 1-50

Blanco J, Avila P, Bahamonde A, Alvarez E, Sanchez B, Romero M (1996): Photocatalytic destruction of toluene and xylene at gas phase on a titania based monolithic catalyst. *Catalysis Today* 29, 437-442

Bowyer JR, Pleil JD (1995): Supercritical-fluid extraction as a means of cleaning and desorbing common air sampling sorbents. *Chemosphere* 31, 2905-2918

Brancaloni E, Scovaventi M, Frattoni M, Mabilia R, Ciccioli P (1999): Novel family of multi-layer cartridges filled with a new carbon adsorbent for the quantitative determination of volatile organic compounds in the atmosphere. *Journal of Chromatography A* 845, 317-328

Brown RH (1996): What is the best sorbent for pumped sampling thermal desorption of volatile organic compounds? Experience with the EC sorbents project. *Analyst* 121, 1171-1175

Bruner F, Crescentini G, Mangani F (1990): Graphitized carbon-black - a unique adsorbent for gas-chromatography and related techniques. *Chromatographia* 30, 565-572

Bryers JD (1985): Structured modeling of the anaerobic-digestion of biomass particulates. *Biotechnology and Bioengineering* 27, 638-649

Camel V, Caude M (1995): Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air. *Journal of Chromatography A* 710, 3-19

Camino G, Lomakin SM, Lazzari M (2001): Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects. *Polymer* 42, 2395-2402

Camino G, Lomakin SM, Lageard M (2002): Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms. *Polymer* 43, 2011-2015

Canada ECH (2008a): Environment Canada, Health Canada, 2008a. Screening Assessment for the Challenge Decamethylcyclopentasiloxane(D5). <
http://www.ec.gc.ca/substances/ese/eng/challenge/batch2/batch2_541-02-6_en.pdf>.

Canada ECH (2008c): Screening Assessment for the Challenge

Octamethylcyclotetrasiloxane(D4). <

http://www.ec.gc.ca/substances/ese/eng/challenge/batch2/batch2_556-67-2_en.pdf> .

Cao XL, Hewitt CN (1994): Study of the degradation by ozone of adsorbents and of hydrocarbons adsorbed during the passive sampling of air. *Environmental Science & Technology* 28, 757-762

Cardona M (2001): Renormalization of the optical response of semiconductors by electron-phonon interaction. *Physica Status Solidi a-Applied Research* 188, 1209-1232

Caro J, Gallego M (2008): Development of a sensitive thermal desorption method for the determination of trihalomethanes in humid ambient and alveolar air. *Talanta* 76, 847-853

Carpenter JC, Cella JA, Dorn SB (1995): Study of the degradation of polydimethylsiloxanes on soil. *Environmental Science & Technology* 29, 864-868

Chainet F, Courtiade M, Lienemann C-P, Ponthus J, Donard OFX (2011a): Silicon speciation by gas chromatography coupled to mass spectrometry in gasolines. *Journal of Chromatography A* 1218, 9269-9278

Chainet F, Lienemann C-P, Courtiade M, Ponthus J, François O, Donard X (2011b): Silicon speciation by hyphenated techniques for environmental, biological and industrial issues: A review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26, 30-51

Chandra G (1997): Organosilicon materials. *The Handbook of Environmental Chemistry*, volume 3 Anthropogenic Compounds, Part H. Berlin: Springer-Verlag. Springer-Verlag, Berlin

Chao S (2002): Direct measurement and speciation of volatile organosilicons in landfill gas by gas chromatography with atomic emission detection, proceedings of SWANA, 25ème Annual landfill gas symposium, Monterey, California, 2002.

Cheng Y, Shoeib M, Ahrens L, Harner T, Ma JM (2011): Wastewater treatment plants and landfills emit volatile methyl siloxanes (VMSs) to the atmosphere: Investigations using a new passive air sampler. *Environmental Pollution* 159, 2380-2386

Chong MN, Jin B, Chow CWK, Saint C (2010): Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* 44, 2997-3027

Ciccioli P, Brancaleoni E, Cecinato A, Dipalo C, Buttini P, Liberti A (1986): Fractionation of polar polynuclear aromatic-hydrocarbons present in industrial emissions and atmospheric samples and their determination by gas-chromatography mass-spectrometry. *Journal of Chromatography* 351, 451-464

Civan MY, Tuncel G (2012): Evaluation of adsorbents with passive sampling and their analytical methods to determine volatile organic compounds emitted from vehicular exhaust. *Energy Education Science and Technology Part a-Energy Science and Research* 29, 563-576

Crest M, Chottier C, Chatain V, Ducom G, Chovelon JM, P. Germai (2010): On the reability of sampling and analytical methods to quantify Volatile Organo Silicon Compounds, Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice

d'Hennezel O, Pichat P, Ollis DF (1998): Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCL pretreated TiO₂: by-products and mechanisms. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry 118, 197-204

Demeestere K, Dewulf J, Van Langenhove H (2007): Heterogeneous photocatalysis as an advanced oxidation process for the abatement of chlorinated, monocyclic aromatic and sulfurous volatile organic compounds in air: State of the art. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 37, 489-538

Dettmer K, Engewald W (2002): Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds. Analytical and Bioanalytical Chemistry 373, 490-500

Dettmer K, Engewald W (2003): Ambient air analysis of volatile organic compounds using adsorptive enrichment. Chromatographia 57, S339-S347

Dewil R, Appels L, Baeyens J (2006): Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes. Energy Conversion and Management 47, 1711-1722

Dewil R, Appels L, Baeyens J, Buczynska A, Van Vaeck L (2007): The analysis of volatile siloxanes in waste activated sludge. Talanta 74, 14-9

Durham J (2005): Hydrolysis of Octamethylcyclotetrasiloxane (D4). Silicones Environment, Health and Safety Council. Study Number 10000-102 (cited from the Report of the Assessment for D4 by Environment Canada and HealthCanada).

Durham J (2006): Hydrolysis of Octamethylcyclotetrasiloxane (D5) Silicones Environment, Health and Safety Council. Study Number 10040-102. (cited from the Report of the Assessment for D5 by Environment Canada and HealthCanada).

Elkins HB, Comproni EM, Pagnotto LD (1962): Ultraviolet spectrophotometric determination of benzene in air samples adsorbed on silica gel. Analytical Chemistry 34, 1797-&

EPA U (2009): <li data-t="r" id="b0595" style="border: 0px; margin: 0px 0px 12px; padding: 0px; vertical-align: baseline; clear: both;">Siloxane D5 in Drycleaning Applications <www.epa.gov/oppt/dfe/pubs/garment/d5fs3.pdf>.

Fastyn P, Komacki W, Gierczak T, Gawlowski J, Niedzielski J (2005): Adsorption of water vapour from humid air by selected carbon adsorbents. Journal of Chromatography A 1078, 7-12

Figge K, Rabel W, Wieck A (1987): Adsorbents for the enrichment of organic atmospheric trace compounds - experimental-determination of specific retention and breakthrough volumes. Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie 327, 261-278

Finocchio E, Montanari T, Garuti G, Pistarino C, Federici F, Cugino M, Busca G (2009): Purification of Biogases from Siloxanes by Adsorption: On the Regenerability of Activated Carbon Sorbents. *Energy & Fuels* 23, 4156-4159

Gallego E, Roca FJ, Perales JF, Guardino X (2010): Comparative study of the adsorption performance of a multi-sorbent bed (Carbotrap, Carbopack X, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of volatile organic compounds (VOCs). *Talanta* 81, 916-924

Gandhi VG, Mishra MK, Joshi PA (2012): A study on deactivation and regeneration of titanium dioxide during photocatalytic degradation of phthalic acid. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18, 1902-1907

Gawlowski J, Gierczak T, Jezo A, Niedzielski J (1999): Adsorption of water vapour in the solid sorbents used for the sampling of volatile organic compounds. *Analyst* 124, 1553-1558

Gaya UI, Abdullah AH (2008): Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews* 9, 1-12

Genualdi S, Harner T, Cheng Y, MacLeod M, Hansen KM, van Egmond R, Shoeib M, Lee SC (2011): Global Distribution of Linear and Cyclic Volatile Methyl Siloxanes in Air. *Environmental Science & Technology* 45, 3349-3354

Germain P, Dumont N, Chatain V (2006): Quantification of total silicon in biogas, WO Patent 129007

Graiver D, Farminer KW, Narayan R (2003): A review of the fate and effects of silicones in the environment. *Journal of Polymers and the Environment* 11, 129-136

Greenberg JP, Guenther A, Zimmerman P, Baugh W, Geron C, Davis K, Helmig D, Klinger LF (1999): Tethered balloon measurements of biogenic VOCs in the atmospheric boundary layer. *Atmospheric Environment* 33, 855-867

Greve K, Nielsen E, Ladefoged O (2008): Toxic effects of siloxanes: Group evaluation of D3, D4, D5, D6 and HMDS in order to set a health based quality criterion in ambient air. *Toxicology Letters* 180, S67-S67

Grumping R, Mikolajczak D, Hirner AV (1998): Determination of trimethylsilanol in the environment by LT-GC/ICP-OES and GC-MS. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 361, 133-139

Hagmann M, Hesse E, Hentschel P, Bauer T (2001): Purification of biogas-removal of volatile silicones., Eighth international waste management and landfill symposium, Proceedings Sardina., pp. 641-644

Hagmann M, Heimbrand E, Hentschel P (2002): Determination of siloxanes in biogas from landfills and sewage treatment plants, International Waste Management and Landfill Symposium N°7, Cagliari , ITALIE (04/10/1999) 2002, vol. 128, n°8, pp. 3-7

Hamelink JL, Simon PB, Silberhorn EM (1996): Henry's law constant, volatilization rate, and aquatic half-life of octamethylcyclotetrasiloxane. *Environmental Science & Technology* 30, 1946-1952

Harper M (1994): Novel sorbents for sampling organic vapors. *Analyst* 119, 65-69

Harper M (2000): Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *Journal of Chromatography A* 885, 129-151

Haunold A, Rosenberg E, Grasserbauer M (1997): An improved sampling strategy for the measurement of VOCs in air, based on cooled sampling and analysis by thermodesorption-GC-MS/FID. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 67, 157-172

Hay SO, Obee TN, Thibaud-Erkey C (2010): The deactivation of photocatalytic based air purifiers by ambient siloxanes. *Applied Catalysis B: Environmental* 99, 435-441

Helmig D, Vierling L (1995): Water-adsorption capacity of the solid adsorbents Tenax-TA, Tenax-Gr, Carbotrap, Carbotrap-C, Carbosieve-SIII, and Carboxen-569 and water management-techniques for the atmospheric sampling of volatile organic trace gases. *Analytical Chemistry* 67, 4380-4386

Herrmann JM, (2010). Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental* 99(3-4), 461-468

Houas A, Lachheb H, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C, Herrmann JM (2001): Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B-Environmental* 31, 145-157

Huppmann R, Lohoff HW, Schroder HF (1996): Cyclic siloxanes in the biological waste water treatment process - Determination, quantification and possibilities of elimination. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 354, 66-71

Ignatyev IS, Partal F, Gonzalez JIL, Sundius T (2004): Vibrational spectra of trimethylsilanol - The problem of the assignment of the SiOH group frequencies. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 60, 1169-1178

Jovic F, Tomasic V, Davidson A, Nogier JP, Li W, Kosar V (2013): Photocatalytic Treatment of Air: How to deal with the problem of TiO₂ deactivation. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 27, 37-42

Kierkegaard A, McLachlan MS (2010): Determination of decamethylcyclopentasiloxane in air using commercial solid phase extraction cartridges. *Journal of Chromatography A* 1217, 3557-3560

Knobloch T, Engewald W (1995): Sampling and gas-chromatographic analysis of volatile organic-compounds in hot and extremely humid emissions. *Hrc-Journal of High Resolution Chromatography* 18, 635-642

- Kroupa A, Dewulf J, Van Langenhove H, Viden I (2004): Breakthrough characteristics of volatile organic compounds in the -10 to +170 degrees C temperature range on Tenax TA determined by microtrap technology. *Journal of Chromatography A* 1038, 215-223
- Kumar A, Viden I (2007): Volatile organic compounds: Sampling methods and their worldwide profile in ambient air. *Environmental Monitoring and Assessment* 131, 301-321
- Lassen C, Hansen CL, Mikkelsen SH, Maag J (2005): siloxanes-Consumption, Toxicity And alternatives. Danish Environmental Protection Agency
- Linsebigler AL, Lu GQ, Yates JT (1995): Photocatalysis on TiO₂ surfaces - principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews* 95, 735-758
- Litter MI (1999): Heterogeneous photocatalysis - Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B-Environmental* 23, 89-114
- Lu Y, Yuan T, Wang W, Kannan K (2011): Concentrations and assessment of exposure to siloxanes and synthetic musks in personal care products from China. *Environmental Pollution* 159, 3522-3528
- Malato S, Fernandez-Ibanez P, Maldonado MI, Blanco J, Gernjak W (2009): Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* 147, 1-59
- Mastrogiacomo AR, Pierini E, Sampaolo L (1995): A comparison of the critical parameters of some adsorbents employed in trapping and thermal-desorption of organic pollutants. *Chromatographia* 41, 599-604
- Matisova E, Skrabakova S (1995): Carbon sorbents and their utilization for the preconcentration of organic pollutants in environmental-samples. *Journal of Chromatography A* 707, 145-179
- McClenny WA, Colon M (1998): Measurement of volatile organic compounds by the US Environmental Protection Agency Compendium method TO-17 - Evaluation of performance criteria. *Journal of Chromatography A* 813, 101-111
- Mcfall JA, Antoine, S.R., Deleon, I.R. (1985): Organics in the water column of Lake Pontchartrain. *Chemosphere* 14, 1253-1265
- McKim JM, Wilga PC, Breslin WJ, Plotzke KP, Gallavan RH, Meeks RG (2001): Potential estrogenic and antiestrogenic activity of the cyclic siloxane octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and the linear siloxane hexamethyldisiloxane (HMDS) in immature rats using the uterotrophic assay. *Toxicological Sciences* 63, 37-46
- McLachlan MS, Kierkegaard A, Hansen KM, van Egmond R, Christensen JH, Skjoth CA (2010): Concentrations and Fate of Decamethylcyclopentasiloxane (D-5) in the Atmosphere. *Environmental Science & Technology* 44, 5365-5370

Mo J, Zhang Y, Xu Q, Lamson JJ, Zhao R (2009): Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. *Atmospheric Environment* 43, 2229-2246

Moletta R, Verrier D, Albagnac G (1986): Dynamic modeling of anaerobic-digestion. *Water Research* 20, 427-434

Mueller FX, Miller JA (1979): Determination of airborne organic vapor mixtures using charcoal tubes. *American Industrial Hygiene Association Journal* 40, 380-386

Murphy JD, McKeogh E (2004): Technical, economic and environmental analysis of energy production from municipal solid waste. *Renewable Energy* 29, 1043-1057

Narros A, Peso MID, Mele G, Vinot V, Fernandez E, Rodriguez ME (2009): Determination of siloxanes in landfill gas by adsorption on Tenax tubes and TD-GC-MS, Twelfth International waste Management and Landfill Symposium, Sardinia

Navea JG, Xu S, Stanier CO, Young MA, Grassian VH (2009): Heterogeneous uptake of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and decamethylcyclopentasiloxane (D5) onto mineral dust aerosol under variable RH conditions. *Atmospheric Environment* 43, 4060-4069

Navea JG, Young MA, Xu S, Grassian VH, Stanier CO (2011): The atmospheric lifetimes and concentrations of cyclic methylsiloxanes octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and decamethylcyclopentasiloxane (D5) and the influence of heterogeneous uptake. *Atmospheric Environment* 45, 3181-3191

Nosaka Y, Fox MA (1988): Kinetics for electron transfer from laser-pulse irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methylviologen: dependence of the quantum yield on incident pulse width. *the journal of Physical Chemistry* 92, 1893-1897

Ohannessian A, Desjardin V, Chatain V, Germain P (2008): Volatile organic silicon compounds: the most undesirable contaminants in biogases. *Water Science and Technology* 58, 1775-1781

Ollis DF (2000): Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water. *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule C-Chimie* 3, 405-411

Pankow JF, Luo WT, Isabelle LM, Bender DA, Baker RJ (1998): Determination of a wide range of volatile organic compounds in ambient air using multisorbent adsorption/thermal desorption and gas chromatography mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 70, 5213-5221

Pichat P, Disdier J, Hoang-Van C, Mas D, Goutailler G, Gaysse C (2000): Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis. *Catalysis Today* 63, 363-369

Piera E, Ayllon JA, Domenech X, Peral J (2002): TiO₂ deactivation during gas-phase photocatalytic oxidation of ethanol. *Catalysis Today* 76, 259-270

- Pieri F, Katsoyiannis A, Martellini T, Hughes D, Jones KC, Cincinelli A (2013): Occurrence of linear and cyclic volatile methyl siloxanes in indoor air samples (UK and Italy) and their isotopic characterization. *Environment international* 59, 363-71
- Pollmann J, Helmig D, Hueber J, Tanner D, Tans PP (2006): Evaluation of solid adsorbent materials for cryogen-free trapping - gas chromatographic analysis of atmospheric C2-C6 non-methane hydrocarbons. *Journal of Chromatography A* 1134, 1-15
- Ras MR, Borruall F, Marcé RM (2009): Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 28, 347-361
- Rasi S, Veijanen A, Rintala J (2007): Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy* 32, 1375-1380
- Rasi S, Lehtinen J, Rintala J (2010): Determination of organic silicon compounds in biogas from wastewater treatment plants, landfills, and co-digestion plants. *Renewable Energy* 35, 2666-2673
- Rasi S, Lantela J, Rintala J (2011): Trace compounds affecting biogas energy utilisation - A review. *Energy Conversion and Management* 52, 3369-3375
- Reid FH, Halpin WR (1968): Determination of halogenated and aromatic hydrocarbons in air by charcoal tube and gas chromatography. *American Industrial Hygiene Association Journal* 29, 390-&
- Rudolph J, Muller K, Koppmann R (1990): Sampling of organic volatiles in the atmosphere at moderate and low pollution levels. *Analytica Chimica Acta* 236, 197-211
- Sanchez-Brunete C, Miguel E, Albero B, Tadeo JL (2010): Determination of cyclic and linear siloxanes in soil samples by ultrasonic-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1217, 7024-7030
- Sanjines R, Tang H, Berger H, Gozzo F, Margaritondo G, Levy F (1994): Electronic-structure of anatase TiO_2 oxide. *Journal of Applied Physics* 75, 2945-2951
- Sauer ML, Ollis DF (1996): Catalyst deactivation in gas-solid photocatalysis. *Journal of Catalysis* 163, 215-217
- Schweigkofler M, Niessner R (1999): Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis. *Environmental Science & Technology* 33, 3680-3685
- Schweigkofler M, Niessner R (2001): Removal of siloxanes in biogases. *Journal of Hazardous Materials* 83, 183-196
- SEHSC (2005): IUCLID Dataset for CAS No. 541-05-9. Submitted by Silicones Environmental, Health and Safety Council, September 2005.

Serbin L, Birkholz D (1995): A sensitive analytical procedure for the determination of primary and secondary alkanolamines in air. *American Industrial Hygiene Association Journal* 56, 66-69

Sommerlande R, Parlar H, Wrobel D, Kochs P (1993): Product analysis and kinetics of the gas-phase reactions of selected organosilicon compounds with OH radicals using a smog chamber-mass spectrometer system. *Environmental Science and Technology* 27, 2435-2440

Sun RD, Nakajima A, Watanabe T, Hashimoto K (2003): Decomposition of gas-phase octamethyltrisiloxane on TiO₂ thin film photocatalysts - catalytic activity, deactivation, and regeneration. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 154, 203-209

Sunesson A-L, Nilsson C-A, Andersson B (1995): Evaluation of adsorbents for sampling and quantitative analysis of microbial volatiles using thermal desorption-gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 699, 203-214

Surhone LM, Tennoe MT, Henssonow SF (2011): *Organosilicon*. Betascript publishing

Takuwa Y, Matsumoto T, Oshita K, Takaoka M, Morisawa S, Takeda N (2009): Characterization of trace constituents in landfill gas and a comparison of sites in Asia. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 11, 305-311

Tang F, Yang X (2012): A "deactivation" kinetic model for predicting the performance of photocatalytic degradation of indoor toluene, o-xylene, and benzene. *Building and Environment* 56, 329-334

Tuduri L, Harner T, Hung H (2006): Polyurethane foam (PUF) disks passive air samplers: Wind effect on sampling rates. *Environmental Pollution* 144, 377-383

Ulman M, Chilmonczyk Z (2007): Volatile organic compounds - Components, sources, determination. A review. *Chemia Analityczna* 52, 173-200

Vahdat N, Swearengen PM, Johnson JS, Priante S, Mathews K, Neidhardt A (1995): Adsorption capacity and thermal-desorption efficiency of selected adsorbents. *American Industrial Hygiene Association Journal* 56, 32-38

Velicogna J, Ritchie E, Princz J, Lessard M-E, Scroggins R (2012): Ecotoxicity of siloxane D5 in soil. *Chemosphere* 87, 77-83

Wang R, Moody RP, Koniecki D, Zhu J (2009): Low molecular weight cyclic volatile methylsiloxanes in cosmetic products sold in Canada: Implication for dermal exposure. *Environment International* 35, 900-904

Wang XM, Lee SC, Sheng GY, Chan LY, Fu JM, Li XD, Min YS, Chan CY (2001): Cyclic organosilicon compounds in ambient air in Guangzhou, Macau and Nanhai, Pearl River Delta. *Applied Geochemistry* 16, 1447-1454

Wania F, Shen L, Lei YD, Teixeira C, Muir DCG (2003): Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere. *Environmental Science & Technology* 37, 1352-1359

Watts RJ, Kong SH, Haling CS, Gearhart L, Frye CL, Vigon BW (1995): Fate and effects of polydimethylsiloxanes on pilot and bench-top activated-sludge reactors and anaerobic-aerobic digesters. *Water Research* 29, 2405-2411

Wellinger A, Linberg A (2000): Wellinger A, Linberg A. Biogas upgrading and utilization—IEA, Bioenergy Task, vol. 24. Paris, France: International Energy Association; 2000.

Whelan MJ, Estrada E, van Egmond R (2004): A modelling assessment of the atmospheric fate of volatile methyl siloxanes and their reaction products. *Chemosphere* 57, 1427-1437

Woelfenden E (1997): Monitoring VOCs in air using sorbent tubes followed by thermal desorption capillary GC analysis: Summary of data and practical guidelines. *Journal of the Air & Waste Management Association* 47, 20-36

Yucuis RA, Stanier CO, Hornbuckle KC (2013): Cyclic siloxanes in air, including identification of high levels in Chicago and distinct diurnal variation. *Chemosphere* 92, 905-910

Zulehner W (2000): Historical overview of silicon crystal pulling development. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 73, 7-15

CHAPITRE 2

Matériels et méthodes

CHAPITRE 2 : Matériels et méthodes

1. Méthodologie expérimentale pour la détermination du volume de perçage des SMVs et leur quantification

1.1. Analytes étudiés

Lors de la détermination du volume de perçage des SMVs ainsi qu'au cours de leur quantification dans l'air et dans le biogaz, les molécules étudiées étaient les suivantes:

- Triméthylsilanol (TMS)
- Hexaméthylidisiloxane (L2)
- Octaméthyltrisiloxane (L3)
- Décaméthyltétrasiloxane (L4)
- Dodécaméthylpentasiloxane (L5)
- Hexaméthylcyclotrisiloxane (D3)
- Octaméthylcyclotétrasiloxane (D4)
- Décaméthylcyclopentasiloxane (D5)
- Dodécaméthylcyclohexasiloxane (D6)

Les différents SMVs cycliques (D3, D4, D5 pureté > 97%), les linéaires (L2, L3, L4, L5 pureté > 97%) et TMS ont été fournis par Sigma-Aldrich et Fluka. Ces molécules sont les plus rencontrées dans l'air et dans le biogaz. Leurs structures et certaines de leurs propriétés physico-chimiques sont présentes dans les tableaux 1.1, 1.2 et 1.3.

1.2. Adsorbants étudiés

1.2.1. Tubes pour thermodésorption

Parmi la grande variété des adsorbants présents sur le marché, le choix des adsorbants n'était pas aléatoire, les 6 adsorbants sélectionnés pour la quantification des SMVs par TD-GC-MS proviennent de Supelco:

Tenax TA (60/80 mesh)

Chromosorb 106 (60/80 mesh)

Carbotrap C (20/40 mesh)

Carbotrap (20/40 mesh)

Carbosieve SIII (60/80 mesh)

Carboxen 1000 (60/80 mesh).

Le Tenax TA est un polymère poreux, le plus fréquemment utilisé pour l'analyse et la quantification des COVs (Kroupa et al. 2005, Maier & Fieber 1988, Oleszczuk 2008). Pour cette raison, nous l'avons testé pour la quantification des SMVs (Crest et al. 2010, Narros et al. 2009). Le Chromosorb 106 (60/80 mesh) est le deuxième polymère testé, il a été sélectionné vu qu'il présente une surface spécifique supérieure à celle du Tenax TA. Il est employé pour des échantillons présentant de fortes concentrations, ce qui est le cas des SMVs dans le biogaz. A notre connaissance, la littérature ne relate pas de résultats concernant son utilisation pour l'analyse des SMVs. Les autres adsorbants (Carbotrap C, Cabotrap) sont sélectionnés dans le but de réaliser des « sandwichs ». Ils seront associés à des tamis moléculaires carbonés. Deux tamis ont été testés : le Carbosieve SIII et le Carboxen 1000, la principale différence entre les deux est le volume de pores. Le tube contenant plusieurs adsorbants permet d'analyser une large gamme de composés en un seul prélèvement.

1.2.1.1. Préparation des tubes

Conditionnement des tubes : avant utilisation pour la détermination des volumes de perçage, les tubes correspondants chacun à un adsorbant donné sont remplis de 100 mg d'adsorbant. Les tubes sont ensuite conditionnés à 300°C pour le Tenax TA, Carbotrap C, Carbotrap, Carbosieve

SIII, Carboxen 1000, et à 250°C pour le Chromosorb 106 sous un flux d'azote allant de 50-60 mL.min⁻¹ durant quatre heures par l'utilisation du four de conditionnement commercialisé par TERA Environnement, France.

Pour les prélèvements réels, les tubes sont remplis de 200 mg de Tenax TA et de Chromosorb 106 et pour les cartouches multi-adsorbants (150 mg de Carbotrap C, 150 mg de Carbotrap et 100 mg de Carbosieve SIII ou Carboxen 1000). Il faut noter que les tubes sont régénérés avant chaque prélèvement.

1.2.2. Tubes pour extraction par solvant

Les tubes sont sous forme d'ampoules en verre fermées, leurs extrémités devant être cassées avant emploi. Les tubes sont fermés par des bouchons en plastique après le prélèvement. Le joint est réalisé par du ruban Teflon. Les tubes sont constitués de 2 zones d'adsorbant séparées par une mousse synthétique. Le lit d'adsorbant est maintenu par de la laine de roche et un ressort.

4 types d'adsorbants ont été sélectionnés

- Tenax (Tenax ; 226-35 ; SKC)
- Chromosorb 106 (Chrom 106 ; 226-110 ; SKC)
- Charbon Actif de noix de coco (Anasorb CSC ; 226-01 ; SKC)

Les solvants utilisés lors de la désorption par solvant et lors de la calibration sont:

- dichlorométhane ($\geq 99.9\%$ Sigma-Aldrich)
- pentane ($\geq 99.9\%$ Sigma-Aldrich)
- hexane ($\geq 98\%$ Sigma-Aldrich)
- disulfure de carbone ($\geq 99\%$ Fluka)
- éthanol ($\geq 99.9\%$ Sigma-Aldrich)

1.2.2.1. Préparation des échantillons avant analyse

Afin d'analyser les composés adsorbés dans les tubes, la désorption est assurée par une extraction par solvant. Les tubes sont cassés et les 2 zones d'adsorbants sont récupérées dans 2 vials, 1 mL de solvant est ajouté, les vials sont sertis puis agités régulièrement au vortex pendant 30 minutes. Le surnageant est récupéré à la pipette pasteur et introduit dans un vial propre pour analyse GC-MS en injection liquide. Les 2 zones sont analysées séparément et le rapport de masse adsorbée (Zone2/Zone1) ne doit pas dépasser 0,1 (soit 10%).

1.3. Dispositif expérimental de détermination du volume de perçage

La figure 2.1 montre le système de détermination du volume de perçage en fonction de la température. La colonne remplie de la GC "Autosystem" de Perkin Elmer est substituée par le tube en inox rempli de 100 mg d'adsorbant, connecté d'un côté à l'injecteur et de l'autre côté au détecteur à ionisation de flamme. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur, le flux d'hélium est ajusté entre 10 mL.min⁻¹ et 100 mL.min⁻¹. Le contrôle du débit de gaz vecteur et de la température du four est indispensable pour la détermination du volume de perçage des différents SMVs.

La température du four peut varier entre 40 à 300°C. Pour chaque composé, les différentes températures et le débit du gaz vecteur étaient ajustés de sorte d'avoir un temps de rétention des différents SMVs compris entre 0,1 et 5 min. Dans le cas du Tenax TA, Carbotrap C, Carbotrap et du Chromosorb 106, le débit est fixé à 50 mL.min⁻¹. Pour le Carboxen 1000 et le Carbosieve SIII, le débit d'hélium est ajusté à 100 mL.min⁻¹ et 10 mL.min⁻¹ respectivement. Pour chaque système étudié (analyte/adsorbant), le volume de perçage est déterminé au moins à trois températures différentes afin de déduire le volume de perçage à 25°C par extrapolation. Le V_p à une température donnée est alors évalué d'après la formule suivante.

$$V_p = \frac{(Tr(T).D) - V_o}{m}$$

Où: Tr (T) représente le temps de rétention à une température T,

D est le débit du gaz vecteur,

V_0 est le volume mort

Et m correspond à la masse de l'adsorbant.

Le volume mort est déterminé par l'injection d'un composé non retenu. Pour la plupart des adsorbants le volume mort était aux alentours de 2 mL. La répétabilité des mesures a été évaluée à partir d'au moins de trois répétitions pour chaque mesure. Les RSD observées pour toutes les mesures sont inférieures à 4%.

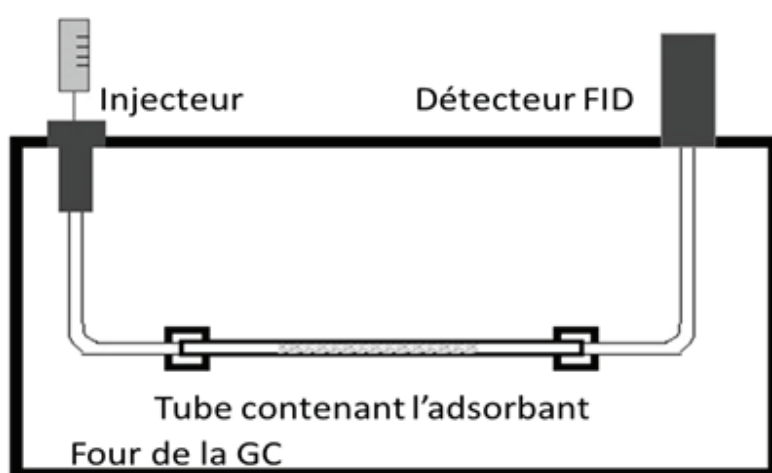


Figure 2.1 Le système de détermination du volume de perçage

1.4. Quantification des SMVs dans l'air et dans le biogaz

L'étape qui suit la détermination du volume du perçage des différents SMVs est leur quantification dans différentes atmosphères (l'air ambiant et dans le biogaz). Pour les tubes à désorption thermique, le biogaz a été échantillonné en mode dynamique en connectant les tubes à une pompe SKC comme le montre la figure 2.2, dans un centre de traitement des ordures ménagères près de Lyon (pour des raisons de confidentialité, le nom de ce centre ne peut pas être mentionné). Avant l'échantillonnage, les lignes de transfert ont été purgées pendant 10 min afin de réduire les pertes des SMVs par adsorption sur les lignes de prélèvement, le débit du prélèvement était fixé à 30 mL min^{-1} pendant 2 min.

Trois sites ont été sélectionnés pour la mesure de SMVs dans l'air ambiant qui sont les suivants : un parking sous-terrain, une station d'essence et une salle de séjour. Six campagnes de mesures ont été réalisées de Mars à Novembre 2012 pour chaque site. Lors du prélèvement, l'air est collecté de façon dynamique sur les tubes à l'aide d'une pompe SKC. Un débit de prélèvement de $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ comme celui du biogaz était employé, mais pendant une heure dans le parking sous-terrain et dans la salle de séjour et pendant une heure et demi dans la station d'essence afin de prélever un plus grand volume étant donné les faibles concentrations des SMVs dans l'air. Pour chaque type de tube, trois échantillonnages en parallèle ont été effectués afin d'étudier la répétabilité. Deux tubes sont connectés en série pour chaque échantillon, permettant de vérifier la fiabilité du prélèvement.

Pour les tubes préparés et devant être extraits par solvant, les prélèvements ont été réalisés uniquement dans le biogaz, dans un site en Colombie, à un débit de $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant 30 min.

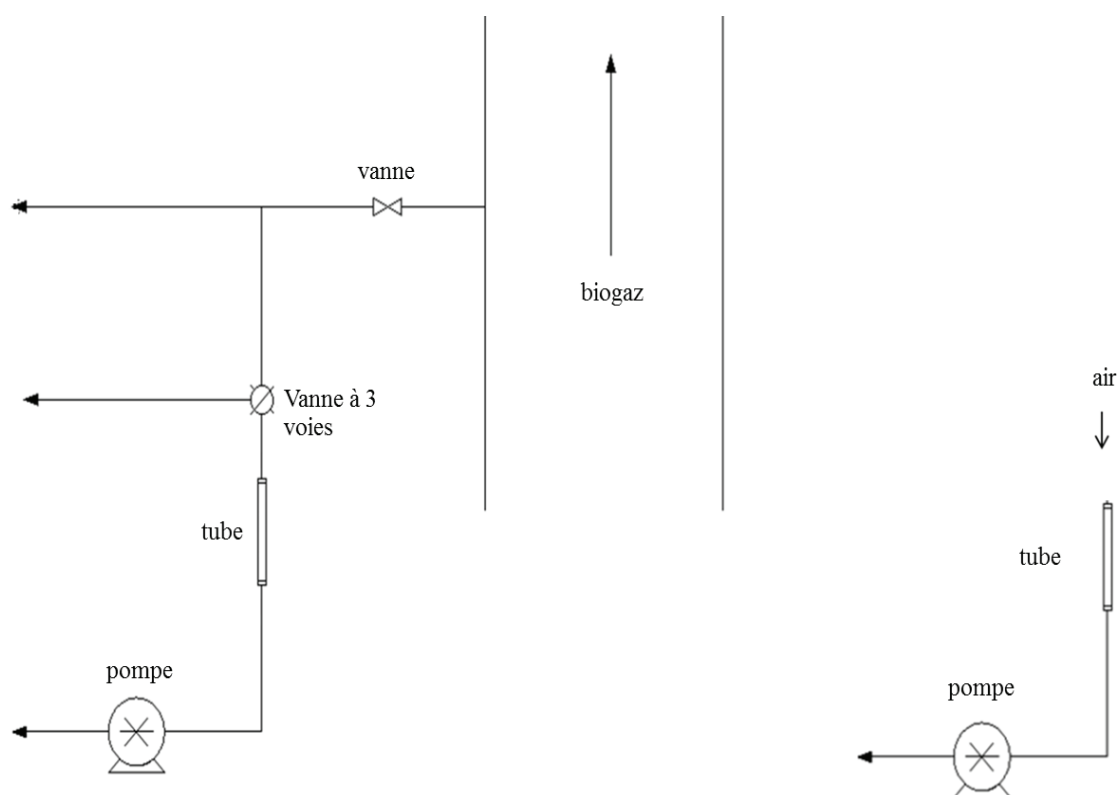


Figure 2.2 Représentation schématique de l'échantillonnage des SMVs dans l'air et dans le biogaz

1.4.1. Analyse par TD-GC-MS

Les composés piégés par les différents adsorbants sont désorbés par un désorbeur thermique Unity. Ce dernier est couplé à une GC-MS « 6890 N, 5973 network mass selective detector » Agilent permettant la séparation, l'identification et la quantification des différents SMVs piégés dans le biogaz et dans l'air. Les conditions après optimisation, de désorption thermique, de séparation chromatographique et d'identification par spectrométrie de masse sont récapitulées dans le Tableau 2.1. L'identification des SMVs a été réalisée par une comparaison des temps de rétention et des spectres de masses avec ceux obtenus lors de l'injection d'étalons purs et avec ceux stockés dans la bibliothèque de spectres de NIST.

Tableau 2.1 Conditions de désorption thermique, de séparation chromatographique et d'identification par MS

Etape	Paramètres	Conditions
Désorption du tube	Durée de la désorption	15 min
	Température de la désorption	300 °C
	Débit de désorption	40 mL.min ⁻¹
	Température du piège froid	-10 °C
Désorption du piège	Température de la désorption	320 °C
	durée de la désorption	3min
	Split	10 (échantillons de l'air) Entre 10 et 50 (échantillons du biogaz, selon la nature du biogaz)
Séparation Chromatographique		50°C (5min), 10 °C.min ⁻¹ jusqu'à 260°C (2min) (échantillons de l'air)
	Température du four	50°C (5min), 5 °C.min ⁻¹ jusqu'à 260°C (2min) (échantillons du biogaz)
	Colonne Capillaire	Select Silane (L : 60m, d.i : 0,32 mm, e _f : 1,8 µm)
	Gaz vecteur	He (débit: 1,4 mL.min ⁻¹)
Spectrométrie de masse	Température de la ligne de transfert	280°C
	Energie d'impact électronique	70 eV
	SCAN /SIM	

1.4.2. Courbes d'étalonnages

Les courbes d'étalonnage ont été réalisées par dopage liquide des tubes par 1 µl des solutions standards de SMVs et du toluène et en utilisant l'injecteur chromatographique chauffé à 250°C avec un débit d'hélium fixé à 60 mL.min⁻¹ pendant 4 min. Une fois préparées les tubes contenant

la solution standard sont désorbées par la TD comme décrit précédemment pour les échantillons. Cet étalonnage a été utilisé pour la quantification des SMVs dans les échantillons du biogaz et de l'air ambiant. Le solvant utilisé pour la préparation des solutions standards est l'hexane. Les gammes d'étalonnage préparées étaient très variables en raison de la différence de concentration de différents échantillons.

1.4.3. Blancs et précautions spéciales

Durant le développement de la méthode, l'omniprésence des silicones dans les appareillages analytiques peut biaiser les résultats, d'où l'importance d'éviter toutes perturbations de ces molécules siliciées avec celles présentes dans les prélèvements.

Par exemple les septums, l'insert contenant du silicium sont considérés comme source de contaminations des SMVs durant l'analyse (Sudarsanan Varaprath et al. 2006, Yuichi Horii & Kannan 2008). L'emploi de la TD-GC-MS comme technique d'analyse réduit cette contamination vu que l'injection de l'échantillon dans la colonne via le TD est direct, sans passage par le septum et l'insert.

Les colonnes chromatographiques à base de silicones peuvent également relarguer des SMVs aux plus hautes températures (Horii & Kannan 2008). Une colonne spéciale "Varian Select Silanes" fourni par Agilent dont la phase stationnaire est formée de trifluoropropyl-méthyl polysiloxane pour l'analyse des composés siliciés a alors été utilisée afin d'éviter cette contamination. Les groupements (CF_3) ont un fort encombrement stérique, qui empêchent ainsi l'accès à la base de la phase stationnaire. Ainsi la dégradation de la phase stationnaire par hydrolyse est minimisée, les molécules résultant du relargage de la colonne ne sont plus des siloxanes.

Plusieurs blancs ont été réalisés avant d'effectuer les analyses. Le blanc du système est réalisé en analysant un tube en inox vide ne contenant pas d'adsorbant. De plus, les blancs de tous les adsorbants ont été testés avant leur utilisation. Seul le Tenax TA révélait la présence d'un pic correspondant à l'un des SMVs et qui est le D3. Dans le but de vérifier la présence du D3 dans le Tenax TA, des analyses interlaboratoires (3 laboratoires) du blanc du Tenax TA ont été réalisées. Pour 3 différentes sources du Tenax TA et trois différents appareils, le D3 était toujours présent.

Des analyses en parallèle en utilisant la technique PIXE (Particle Induced X-Ray Emission) ont été réalisées. Il s'agit de capter les rayons X émis par l'objet lorsqu'il est placé dans le faisceau d'un petit accélérateur de particules. En effet, stimulés par les particules du faisceau, les atomes de la matière émettent un rayonnement X caractéristique de chaque élément. Cette technique présente des avantages: pas de prélèvement nécessaire ni préparation de l'échantillon, l'analyse est rapide. La méthode PIXE délivre la concentration de tous les éléments compris entre le sodium et l'uranium (Grave et al. 2005, Smit 2005). L'analyse par PIXE a révélé la présence de 0,5% de silicium dans la phase Tenax TA.

Le blanc du Chromosorb 106 présentait plusieurs pics correspondant à des COVs aromatiques mais aucun pic ne correspondait à un des SMVs étudiés.

1.4.4. Analyse par GC-MS

Un microlitre des extraits des tubes SKC récupérés dans des vials sont injectés à 250°C et ensuite analysés par GC-MS. Des conditions identiques à celles décrites dans le tableau 2.2 pour la chromatographie et pour la spectroscopie de masse ont été employées tout en utilisant un split de 10.

2. Méthodologie expérimentale pour l'étude de l'impact des SMVs sur le système photocatalytique

2.1. Polluants étudiés

Les deux polluants étudiés dans cette partie sont le D4 et le toluène. Le D4 a été choisi comme modèle des SMVs, étant parmi les SMVs majoritaires présents dans l'air ambiant. La dégradation photocatalytique du D4 a été étudiée pour une meilleure compréhension des effets des SMVs sur les systèmes photocatalytiques. Alors que le toluène a été choisi comme modèle des COVs afin d'étudier l'impact du D4 sur la dégradation photocatalytique des COVs, en effet le toluène est souvent détecté dans l'air ambiant. De plus, il a été classifié comme l'un des huit composés représentatifs des COVs pour évaluer l'efficacité des procédés de purification de l'air intérieur (Chen et al 2005).

2.2. Dispositifs expérimentaux

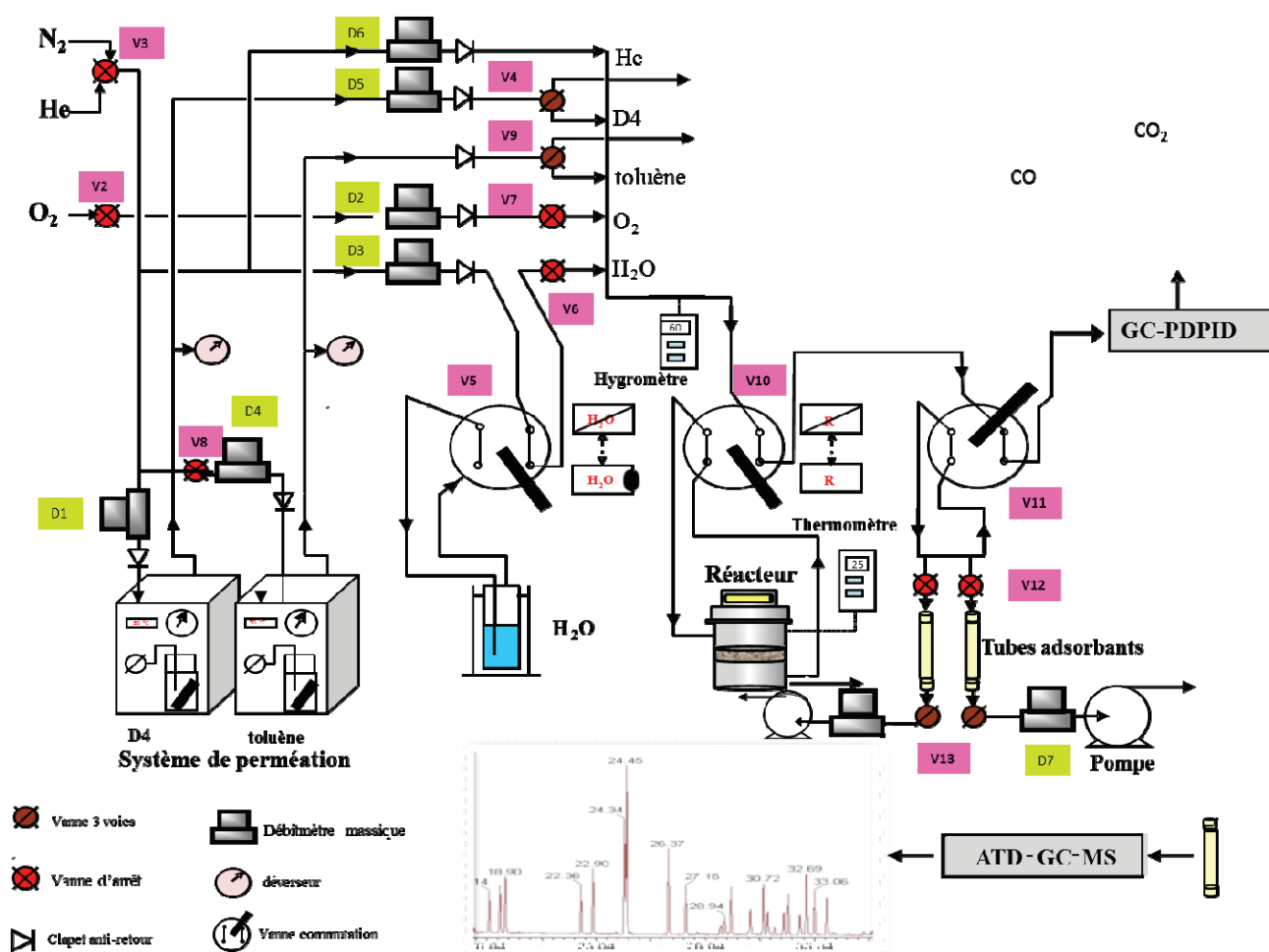
Le dispositif expérimental mis en œuvre pour l'étude des réactions photocatalytiques de D4 et du toluène est représenté dans la figure 2.3. Ce dernier permet de suivre la dégradation photocatalytique des polluants organiques à basses concentrations (ppbv) en mode dynamique en utilisant le TiO_2 comme catalyseur ainsi que d'analyser les produits en phase gazeuse grâce à des techniques d'analyse comme le couplage de la Thermo-Désorption-Chromatographe en phase Gazeuse-Spectromètre de Masse TD-GC-MS et le Chromatographe en phase Gazeuse équipé d'un Détecteur à Décharge Pulsée dans l'Hélium GC-PDHID.

Plusieurs paramètres sont réglables et contrôlables dans ce dispositif :

- l'humidité pouvant varier de 0% à 90%,
- le pourcentage d'oxygène qui peut aller de 0% à 60%,
- la concentration des composés qui peut être fixée entre 20 ppbv et 3 ppmv
- un mélange de deux COVs peut être réalisé

Ce dispositif se compose:

- d'un banc de génération de flux gazeux du polluant,
- d'un réacteur annulaire à flux traversant avec un système de prélèvement de la phase gazeuse sur support solide,
- de deux outils analytiques (TD-GC-MS et GC-PDPID) permettant l'analyse de produits réactionnels.



2.3. Génération du flux gazeux

La génération d'un flux gazeux d'un composé peut être mise en œuvre par plusieurs techniques :

- génération par diffusion (saturateur)
- bouteilles de gaz sous pression
- injection continue d'un liquide à l'aide d'un pousse-seringue
- tubes à perméation

La figure 2.4 montre ces différentes techniques.

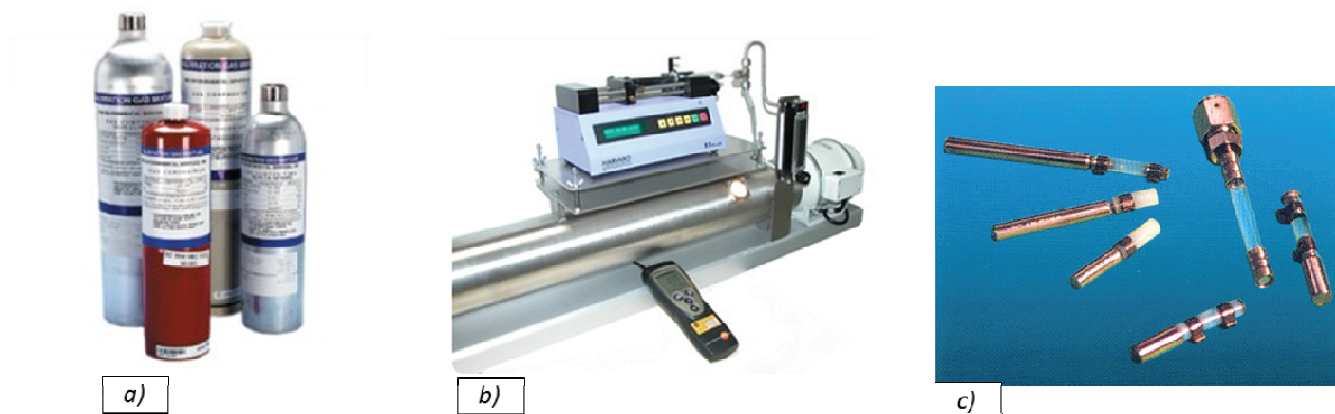


Figure 2.4 Différentes techniques de génération du flux gazeux : a) les bouteilles de gaz sous pression ; b) injection continue d'un liquide à l'aide d'un pousse-seringue ; c) tubes à perméation

D'après la littérature, les deux premières techniques qui sont le saturateur (Demeestere et al. 2008) et les bouteilles de gaz commercialisées (Ao et al. 2003, Chen & Zhang 2008)) ont été employées pour l'étude de la photodégradation des COVs en phase gazeuse. Cependant ces techniques révèlent plusieurs inconvénients, vu que les concentrations générées par ces techniques sont relativement élevées ($> \text{ppmv}$) et nécessitent une dilution trop importante ou une dilution en cascade pour obtenir des concentrations proches de celles présentes dans l'air intérieur (ppbv).

La troisième technique qui est moins courante, consiste à injecter un certain volume liquide du polluant à l'aide d'un pousse-seringue (injection à vitesse ajustable et constante) dans une chambre de mélange balayée par un flux d'air continu, dans lequel le liquide est volatilisé. Contrairement aux deux techniques précédentes, cette dernière permet de générer un flux gazeux à de faibles teneurs (entre 10 et 100 ppbv) (Jo & Park 2004). Mais malgré la qualité des pousse-seringues actuels, la vitesse à laquelle se forme la goutte à l'extrémité de la seringue n'est pas forcément régulière. Cela peut entraîner des variations de concentrations du composé dans la phase gazeuse (Koziel et al. 2004). De plus, pour atteindre des concentrations de l'ordre du ppbv, des débits importants de balayage et de dilution doivent être utilisés.

L'emploi des tubes à perméation permet d'éviter ces problèmes. Ces derniers ont fait leur preuve pour la génération de standards gazeux (Koziel et al. 2004, Mitchell 2000, Saltzman B.E 1971, Vildoza et al. 2010).

Cette méthode est basée sur la diffusion d'un constituant liquide, au travers d'une membrane perméable (en polymère) d'un tube qui est placé dans une enceinte maintenue à température constante et balayée par un gaz vecteur pur et inerte (azote, hélium). La vitesse de diffusion du composé dans l'atmosphère correspond à un taux de perméation, exprimé généralement en $\text{ng} \cdot \text{min}^{-1}$. Ce taux de perméation dépend des caractéristiques du composé, du polymère employé, de la surface et de l'épaisseur de la membrane de perméation ainsi que de la température. La figure 2.5 représente un tube à perméation.

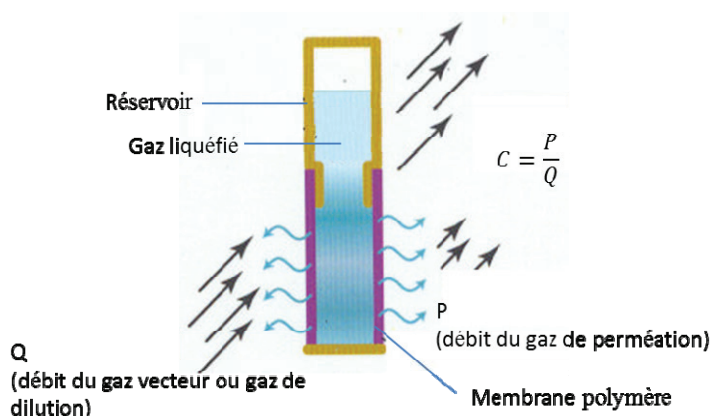


Figure 2.5 Tube à perméation

Les tubes à perméation utilisés dans notre travail ont été fournis par la société VICI pour le D4 et la société *Calibrage* (France) pour le toluène. Chaque tube a été certifié par méthode gravimétrique sur plusieurs températures selon l'application. Chaque tube est caractérisé par un taux de perméation constant à une température précise et pour une durée de vie allant de 12 à 24 mois.

Le Tableau 2.2 rassemble les caractéristiques des tubes à perméation des deux composés étudiés: le D4 et le toluène.

Tableau 2.2 Caractéristiques des tubes à perméation du toluène et du D4

Composé	Taux de perméation (ng.min ⁻¹)
Toluène	117 ± 10 % (T : 50 °C)
D4	2320 ± 5 % (T : 50 °C)

Deux perméamètres ont été utilisés dans notre étude, le premier est un modèle (PUL 010) commercialisé par la société *Calibrage* : il possède un régulateur de débit et une enceinte thermostatée. Le second perméamètre est créé au laboratoire, il possède les mêmes caractéristiques que le premier afin de pouvoir réaliser des expériences tout en mélangeant les deux produits : le D4 et le toluène. La figure 2.6 illustre le perméamètre ainsi que ces caractéristiques principales.

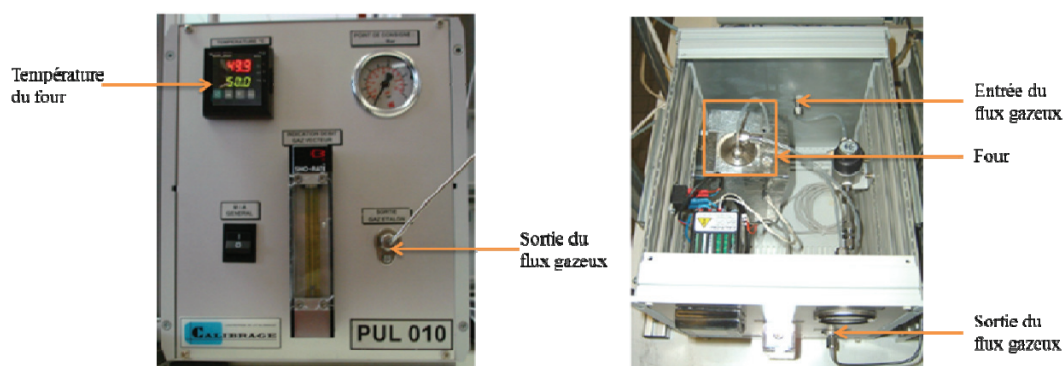


Figure 2.6 Photos du perméamètre (Calibrage)

Un gaz vecteur circule à débit constant au travers du four thermostaté à une température précise. Pour un débit de gaz vecteur et un taux de perméation à une température donnée, la concentration du composé dans le flux peut être déterminée selon l'équation suivante.

$$C = P/Q$$

où C est la concentration du composé en mg.m^{-3} , P représente le taux de perméation exprimé en ng.min^{-1} à une température donnée et Q est le débit du gaz vecteur exprimé en mL.min^{-1} . Un détendeur-déverseur couplé avec un débitmètre massique a été utilisé en sortie du perméamètre afin de diviser le flux sortant et réduire ainsi la quantité du polluant délivrée en continu comme l'indique la figure 2.3. Des flux d'oxygène et d'azote (ou hélium) viennent s'ajouter au flux sortant du déverseur permettant ainsi de diluer suffisamment le flux du polluant pour atteindre des concentrations désirées allant de 50 à 500 ppbv. Plusieurs débitmètres massiques (Brooks 5850 TR) sont utilisés pour ajuster les débits de chaque flux. D'autre part, pour humidifier le flux gazeux, un flux d'azote pur et sec à débit contrôlé barbote dans un saturateur contenant de l'eau ultra pure avant de rejoindre le flux total. Dans ces conditions, l'humidité relative (HR) peut être variée entre 0 et 90 %. La température et le HR du flux total ont été mesurées par une microsonde thermohygrométrique de 5 mm de diamètre associée à un enregistreur de données *Rotonic Hygropalm 1*, France . Dans notre étude, les dégradations photocatalytiques du D4 et du toluène ont été réalisées sous les conditions suivantes :

- air synthétique ($\text{N}_2/\text{O}_2 = 80\%/20\%$)
- le taux de l'humidité relative était fixé à 40%
- le débit totale est de 125 mL.min^{-1}

la gamme de concentrations du D4 était de 50-500 ppbv, alors que la concentration du toluène était fixée à 250 ppbv. Il est indispensable de noter, que durant la dégradation photocatalytique du mélange (D4, toluène) une variation de la température des perméamètres était nécessaire pour varier les perméations des tubes afin d'obtenir les concentrations souhaitées.

2.4. Réacteur

La figure 2.7 révèle le réacteur avec lequel l'étude de la photocatalyse du D4 a été réalisée. Il s'agit d'un réacteur annulaire à flux traversant, de forme cylindrique (diamètre : 4,7 cm, volume 85 cm³), en acier inoxydable. Il est constitué d'une source lumineuse qui est une lampe UV haute pression à vapeur de mercure (Philips HPK 125 W) placée au-dessus du réacteur. Le spectre de cette lampe s'étend de 240 à 440 nm ayant un maximum d'émission à 365 nm.

La partie supérieure du réacteur comporte un disque en quartz. Une pièce métallique vissée serre le disque de quartz sur un joint torique en Viton placé dans une gouttière aménagée au sommet du réacteur permettant d'assurer l'étanchéité entre le disque et le réacteur. La partie inférieure du réacteur est fermée par un disque en acier inoxydable à paroi réfléchissante pour un éclairage optimal du média photocatalytique.



Figure 2.7 Photo du réacteur

2.5. Support photocatalytique

Le média photocatalytique utilisé lors de cette étude était fourni par la société Ahlstrom (brevet EP1069950B1). Le catalyseur se présente sous formes de particules de TiO₂ (PC 500 fourni par Millennium), déposé à la surface d'un support fibreux cellulosique non tissé à l'aide d'un liant à base de silice. Le procédé de préparation "size press" de ce media par Ahlstrom consiste à

assurer l'adhésion des nanoparticules de TiO_2 sur le papier à l'aide d'un colloïde à 50% de particules de silice amorphe (SiO_2). Lors du chauffage et du séchage, la silice cristallise et le colloïde se transforme en un liant qui englobe à la fois les fibres de cellulose et les particules de TiO_2 . La silice transmet l'intégralité des radiations UV et évite ainsi la photodégradation de la cellulose par les UV. Le procédé d'Ahlstrom "size press" permet de fixer de 2 à 50 g.m^{-2} de TiO_2 . Pour cette application, le TiO_2 Millennium PC500 est préféré au Degussa P25 car il est constitué de particules plus fines (PC500 : particules 5-10 nm, Degussa P25: particules 25-30 nm) qui forment un dépôt plus homogène, le P25 formant des agrégats qui limitent la surface disponible. La Figure 2.8 présente une photo ainsi qu'une image MEB et TEM du support photocatalytique utilisé.

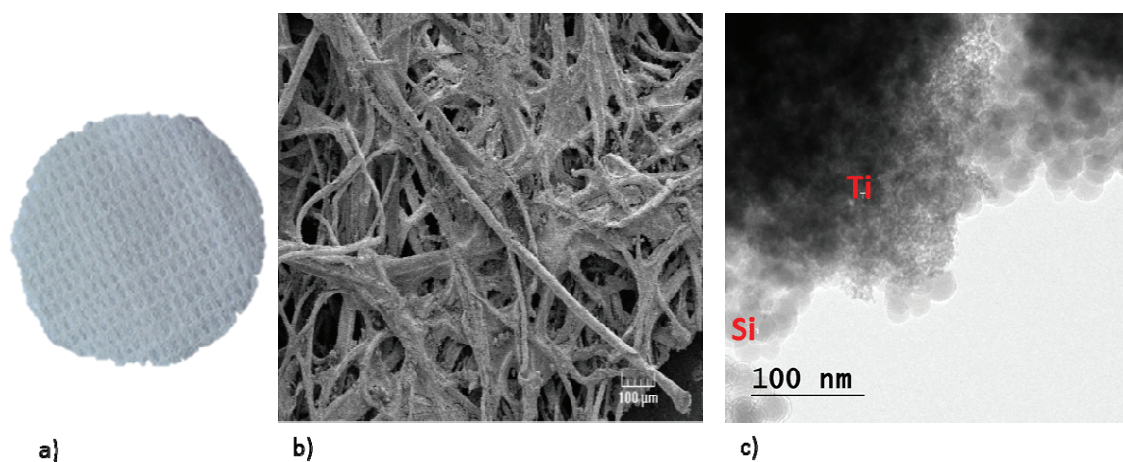


Figure 2.8 Support photocatalytique utilisé a) photo; b) Image MEB et c) image TEM

2.6. Suivi de la photocatalyse du D4 et du toluène, et formation des produits intermédiaires

2.6.1. Echantillonnage sur adsorbant

Au cours de la dégradation photocatalytique du D4 ou du toluène, et afin de piéger le D4 ou le toluène ainsi que leurs intermédiaires pour qu'ils soient analysés ensuite par la TD-GC-MS, un échantillonnage régulier de la phase gazeuse est réalisé. Pour l'analyse en TD-GC-MS, le prélèvement de la phase gazeuse a été réalisé sur les tubes en inox formé par l'association des trois adsorbants (Carbotrap C, Carbotrap et Carboxen 1000). Avant chaque utilisation, les tubes ont été régénérés comme mentionnés précédemment. Un blanc des tubes est ensuite vérifié par analyse. Durant les réactions photocatalytiques, deux tubes d'adsorbants ont été connectés simultanément à la sortie du réacteur : Le premier pour prélever de faibles volumes de la phase gazeuse assurant le suivi de la dégradation photocatalytique du D4 et du toluène, le second pour le prélèvement de volumes plus importants allant jusqu'à 4L, assurant la pré-concentration des produits intermédiaires afin d'atteindre des quantités détectables pour l'analyse en TD-GC-MS. Les débits des prélèvements sur les tubes étaient fixés à 30 mL.min⁻¹. Pour le premier tube le débit était réglé à l'aide d'un débitmètre massique (Brooks TR 5850) placé en amont d'une pompe à palette (Millipore) connecté à la sortie du tube. Pour le second tube le prélèvement était assurée par une pompe SKC.

Pour les analyses en APCI-MS et IC-MS utilisées pour déterminer les pics des ions moléculaires des intermédiaires, les prélèvements ont été réalisés sur du charbon actif contenus dans des tubes en verre. Les analytes ont ensuite été extraits par 0,5 mL de dichlorométhane, le surnageant étant ensuite analysé par APCI-MS et IC-MS.

2.6.2. Etude de la surface du catalyseur

Afin de comprendre la nature du dépôt formé et d'identifier les espèces adsorbées produites lors de la dégradation du D4 sur le catalyseur à base de TiO₂, l'analyse de la surface du catalyseur est indispensable. Pour ce faire, des analyses par XPS ont été réalisées. La spectroscopie de photoélectrons X – XPS – permet d'obtenir la composition chimique de la surface d'un matériau

sur une profondeur jusqu'à 10 nm. Tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium sont détectables. Cette technique d'analyse est non-destructive (Venezia 2003). Les conditions d'analyses XPS sont les suivants :

- Source Al monochromatique (1486,6 eV) 150W,
- Mode d'analyse: Hybride, Mode: Slot (fente maximale 2mm/7mm);
- Energie de passage: 160 eV (spectre généré), 20eV (régions),
- Dwell time (temps d'analyse): 100ms (Scan généré) ,200ms (régions);
- Dimension du pas: 1 eV (Scan généré); 0,1 eV (regions < 50eV); 0,2 eV(regions >= 50eV)
- Spectres enregistrés : spectre généré : 0-1200 eV
- Régions : Ti2p, Si2p, C1s, O1s.

2.6.3. Analyse de CO et CO₂ par GC-PDHID

La GC-PDHID permet la mesure en ligne des concentrations de CO et CO₂. La PDHID peut détecter les gaz permanents, inorganiques et autres composés volatils qui ne donnent aucune réponse en FID. Il s'agit d'un détecteur extrêmement sensible, basée sur une source d'ionisation résultant d'une décharge de haute tension pulsée entre les deux électrodes de platine. Lorsque la décharge se produit dans de l'hélium pur il en résulte une émission de photons de la transition du He₂ à l'état fondamental en 2He dissociés (Forsyth 2004, Wentworth et al. 1994).

Ce système a été mis en place au laboratoire IRCELYON (Sleiman et al. 2009) en utilisant un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur de photoionisation à décharge pulsée (VICI Valco instruments, Suisse). Le mélange gazeux réactionnel est injecté à travers une vanne à gaz (vanne Valco à 10 voies) dans deux colonnes chromatographiques remplies en parallèle : Porapak Q (L : 5 m, d.i: 1/8") et un Tamis 13-X (L : 2 m, d.i. 1/16") de Restek. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium pur 6.0 fourni par Linde qui est ensuite purifié par un système de purification de Valco HP-2. La température du four est maintenue à 45 ° C. Les débits dans les colonnes sont de 10 mL.min⁻¹ pour le Tamis 13-X et 30 mL.min⁻¹ pour le Porapak Q. Pour ces conditions la durée d'une analyse est de 5 min. L'étalonnage de CO/CO₂ a été réalisé grâce à un mélange étalon de CO/CO₂ de 5 ppmv dans l'hélium pur (Air liquide, France).

L'écart type relatif était de 1,2% pour le CO et 0,9% pour le CO₂. Il est important de noter que l'air synthétique était remplacé par l'hélium, et que seulement 2% d'oxygène était présent au lieu des 20% afin d'éviter tous chevauchements des pics chromatographiques de N₂ / O₂ avec ceux de CO/CO₂ lors de l'analyse GC-PDHID. Des expériences préliminaires ont été menées en présence de l'hélium au lieu de l'azote et avec 2% d'oxygène au lieu des 20% et les résultats n'ont montré aucune perturbation quant à la conversion du D4.

Références

- Ao CH, Lee SC, Mak CL, Chan LY (2003): Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO₂: promotion versus inhibition effect of NO. *Applied Catalysis B: Environmental* 42, 119-129
- Chen W, Zhang JS (2008): UV-PCO device for indoor VOCs removal: Investigation on multiple compounds effect. *Building and Environment* 43, 246-252
- Crest M, Chottier C, Chatain V, Ducom G, Chovelon JM, Germain P (2010): On the reability of sampling and analytical methods to quantify Volatile Organo Silicon Compounds, Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice
- Demeestere K, Dewulf J, De Witte B, Beeldens A, Van Langenhove H (2008): Heterogeneous photocatalytic removal of toluene from air on building materials enriched with TiO₂. *Building and Environment* 43, 406-414
- Forsyth DS (2004): Pulsed discharge detector: theory and applications. *Journal of Chromatography A* 1050, 63-68
- Grave P, Lisle L, Maccheroni M (2005): Multivariate comparison of ICP-OES and PIXE/PIGE analysis of east Asian storage jars. *Journal of Archaeological Science* 32, 885-896
- Jo W-K, Park K-H (2004): Heterogeneous photocatalysis of aromatic and chlorinated volatile organic compounds (VOCs) for non-occupational indoor air application. *Chemosphere* 57, 555-565
- Koziel JA, Martos PA, Pawliszyn J (2004): System for the generation of standard gas mixtures of volatile and semi-volatile organic compounds for calibrations of solid-phase microextraction and other sampling devices. *Journal of Chromatography A* 1025, 3-9
- Kroupa A, Viden I, Vodrazka S (2005): Breakthrough characteristics of selected organic compounds on Tenax TA. *Chemicke Listy* 99, 339-344
- Lamaa L, Ferronato C, Fine L, Jaber F, Chovelon JM (2013): Evaluation of adsorbents for volatile methyl siloxanes sampling based on the determination of their breakthrough volume. *Talanta* 115, 881-886
- Maier I, Fieber M (1988): Retention characteristics of volatile compounds on Tenax-Ta. *Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications* 11, 566-576
- Mitchell GD (2000): A review of permeation tubes and permeators. *Separation & Purification Reviews* 29, 119-128
- Narros A, Del Peso MI, Mele G, Vinot V, Fernandez E, Rodriguez ME (2009): Determination of siloxanes in landfill gas by adsorption on Tenax tubes and TD-GC-MS, Twelfth International waste Management and Landfill Symposium, Sardinia

- Oleszczuk P (2008): Tenax-TA extraction as predictor for free available content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in composted sewage sludges. *Journal of Environmental Monitoring* 10, 883-888
- Saltzman B.E BWR, Ramaswamy G (1971): Performance of permeation tubes as standard gas resources. *Environmental Science and Technology* 5, 1121-1128
- Sleiman M, Conchon P, Ferronato C, Chovelon J-M (2009): Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental* 86, 159-165
- Sudarsanan Varaprath, Debra H. Stutts, Kozerski GE (2006): A Primer on the Analytical Aspects of Silicones at Trace Levels-Challenges and Artifacts – A Review. *Silicon Chemistry* 3, 79-102
- Venezia AM (2003): X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization. *Catalysis Today* 77, 359-370
- Vildoze D, Ferronato C, Sleiman M, Chovelon J-M (2010): Photocatalytic treatment of indoor air: Optimization of 2-propanol removal using a response surface methodology (RSM). *Applied Catalysis B: Environmental* 94, 303-310
- Wentworth WE, Cai HM, Stearns S (1994): Pulsed discharge helium ionization detector universal detector for inorganic and organic-compounds at the low picogram level. *Journal of Chromatography A* 688, 135-152
- Horii Y, Kannan K (2008): Survey of Organosilicone Compounds, Including Cyclic and Linear Siloxanes, in Personal-Care and Household Products. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 55, 701-710
- Smit Z (2005): Recent developments of material analysis with PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 240, 258-264

RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE 3

***Evaluation of adsorbents for Volatile Methyl
Siloxanes sampling based on the determination of
their breakthrough volume***

Afin d'obtenir une quantification fiable des SMVs, l'étape d'échantillonnage demeure l'étape la plus importante et la plus difficile à contrôler.

Le prélèvement sur adsorbant suivi d'une désorption thermique des composés est une technique qui rassemble le prélèvement et la préconcentration en une seule étape et permet l'analyse des COVs en générale et de SMVs en particulier à l'état de trace. Une grande gamme d'adsorbants est présente sur le marché. Et le choix de l'adsorbant ne doit pas être aléatoire, il faut tenir compte de plusieurs paramètres. Un des paramètres les plus importants est la connaissance du volume de perçage de l'analyte étudié via l'adsorbant.

La plupart des fabricants d'adsorbants et des méthodes normalisées proposent aujourd'hui des tables indiquant le volume de perçage d'un grand nombre de COVs en fonction de l'adsorbant utilisé. Les volumes sont en général donnés pour une température d'échantillonnage de 20°C. La société Scientific Instrument Services (SIS) a cependant pu établir la corrélation avec la température d'échantillonnage, ce qui permet d'estimer le volume de perçage pour chaque composé prélevé. Mais dans la littérature, il n'y a aucune information sur le volume de perçage des SMVs.

Dans cet optique afin d'être en mesure d'évaluer le plus quantitativement possible l'ensemble des SMVs, des plus lourds au plus légers, nous avons comparé plusieurs adsorbants : le Tenax TA, le Chromosorb 106, le Carbotrap, le Carbotrap C, le carbosieve SIII et le Carboxen 1000 en se basant sur le calcul du volume de perçage de chaque composé.

Les résultats présentés au cours de ce chapitre, ont permis de faire le point sur les différentes phases adsorbantes testées, permettant ainsi un meilleur choix final pour les analyses ultérieures. De ces résultats, il ressort que le Tenax TA et le Carbosieve SIII présentent des faibles volumes de perçage pour le SVMs, les valeurs les plus élevées étant obtenues avec le Chormosorb 106, pouvant être considéré comme un adsorbant adéquat. De même des volumes de perçages élevés ont été observés pour le TMS et le L2 lors de l'emploi du Carboxen 1000. Puisque ce dernier

piège d'une manière irréversible les SVMs les plus lourds, et pour éviter ce phénomène, nous avons proposé de faire un sandwich en associant dans le même tube, le Carbotrap C, le Carbotrap et le Carboxen 1000. Les deux premiers adsorbants seront responsables du piégeage des SVMs les plus lourds pour éviter leur piégeage par le Carboxen 1000.

CHAPITRE 3: Evaluation of adsorbents for Volatile Methyl Siloxanes sampling based on the determination of their breakthrough volume

*L.Lamaa, C. Ferronato, L.Fine, F. Jaber, J.M. Chovelon,
Talanta Volume 115, 2013, Pages 881-886*

Abstract

Volatile Methyl Siloxanes (VMS) have been detected in many different atmospheres such as biogas, sewage sludge, landfill gas, gasoline and ambient air. In these different atmospheres, their presence can involve several contamination problems and negative effects in industrial processes, their identification and quantification become a real challenge. Up to now there is no standardized procedure for Volatile Methyl Siloxanes (VMS) quantification, the sampling step remaining the major obstacle. Sampling gas through sorbent tube followed by analysis on TD-GC-MS is one of the reliable possibilities. It gathers sampling and preconcentration in one step and allows discrimination between all VMS, despite the difficulty to choose the appropriate adsorbent in order to avoid loss of analytes during sampling. In this context, this work deals with the comparison of different types of adsorbents based on the determination of the VMS breakthrough volume (BV). Although Tenax TA is the most widely used adsorbent, experiments show low BV values for the lightest VMS. At 25°C, the BV of TMS and L2 are respectively 0.2 L.g⁻¹ and 0.44 L.g⁻¹ which can contribute to an underestimation in concentration during their quantification. Carbosieve SIII usually used for C2-C5, did not adsorb light VMS as it was expected, and breakthrough volume obtained for VMS are more than ten times less than the values obtained for Tenax. On other hand, Chromosorb 106 and Carboxen 1000 in association with Carbotrap C and Carbotrap proved to be appropriated for VMS sampling, due to the high breakthrough volumes obtained for the lightest compounds comparing to the other adsorbents. The BVs of TMS for Carboxen 1000 and Chromosorb 106 are 1.2x10⁴ L.g⁻¹ and 39 L.g⁻¹, respectively and 49 x10⁴ L.g⁻¹ and 1142 L.g⁻¹ for L2 respectively.

Keywords: Volatile Methyl Siloxanes; Breakthrough volume; Adsorbents; Sampling methods.

1. Introduction

VMS are a man-made chemical family containing silicon, oxygen and methyl groups. Their structure can be either linear (L) or cyclic (D). VMS are widely used in various industrial processes (Chainet et al. 2011b, Rasi et al. 2010, Sanchez-Brunete et al. 2010) and are frequently added to consumer products, such as detergents, shampoos, cosmetics, paper coatings and textiles. They are, moreover, released as a residue in production of silicon containing chemicals (Dewil et al. 2006, Whelan et al. 2004). Due to their widespread use, they can be found in wastewater treatment plants, biogas etc. Table 3.1 lists some typical VMS and some of their properties.

Recently, there have been extensive reviews assessing the environmental risks of VMS as potential priority pollutants in Europe (Brooke et al. 2009a, 2009b), in Canada (Canada 2008a, 2008c) and similar assessments have been completed or are underway in the United States (USEPA 2010). For example recently the Canadian government has released assessment reports on octamethylcyclotetrasiloxane D4 and decamethylcyclopentasiloxane D5 and recommended to add (D4) and (D5) to the list of toxic substances. They may have an immediate or long-term harmful effect on the environment or its biological diversity (Canada 2008a, 2008c).

Because of wide use of VMS, they have been detected in many different atmospheres such as, biogas, sewage sludge, landfill gas, gasoline and ambient air (Chainet et al. 2011a, McGoldrick et al. 2011). In these different media, their presence can involve several contamination and operational problems. For example, during combustion of biogas they are transformed into hard solid silica which is very abrasive and can damaged the generator engine moving part (Arnold & Kajolinna 2010). On the other hand, many studies have been carried out to improve the quality of indoor and outdoor air, and some of the proposed solutions are photocatalytic systems which are used for air treatment and for the development of self-cleaning materials. Once VMS are present in air, rapid catalyst deactivation could be observed and alter the efficiency of the photocatalytic system (Hay et al. 2010). In petroleum, it has been found that the combusted form of VMS acts as a poison which causes severe catalytic deactivation by adsorption on catalyst surface in refining process (Chainet et al. 2011a).

In this context, their identification in different media as well as their correct quantification

become essential. Their measurements require usually two steps: sampling and analysis. In addition, since VMS are present at very low concentrations, a pre-concentration step before their analysis is required.

Up to now, there is no standardized procedure for VMS quantification and results can vary considerably depending on the used methods (Ajhar et al. 2010).

The most widely used techniques to sample and to pre-concentrate volatile organic compounds in air and biogas are the bubbling of the gas sample through solvent filled impingers, collecting samples using either a canister or a bag, or collecting gas through adsorbent tubes. The major drawback of the bubbling of the gas sample through solvent filled impingers is the necessity to use two solvents due to the difference in solubility of TMS comparing to the other VMS. On the other hand this technique is difficult to implement for on-site measurements. Canister and bag sampling methods require a pre-concentration step before analysis and in addition when using bags some of them are permeable to certain chemicals, and losses of significant amounts of sample have been observed during long periods of storage (Ras et al. 2009). Moreover, Tedlar bags can allow humidity to diffuse when relative humidity levels differ between inside and outside. Adsorptive enrichment on solid adsorbents is a technique used to combine pre-concentration with sampling, and it allows collection of larger volumes than with canisters (Camel &Caude 1995). However, a wide variety of organic and inorganic adsorbents are commercially available and the user is often faced with the difficulty of selecting an appropriate one. The main types of solid adsorbents used are porous organics polymers, inorganic materials and carbon adsorbents which are sub-classified into activated carbon, graphitized carbon blacks and carbon molecular sieves (Wang &Austin 2006). The major drawback of this technique is the risk of VMS losses during the sampling by incomplete adsorption of VMS.

After the sampling step, analysis can be carried out using different techniques. For example, concentration of total silicon can be determined using either atomic absorption spectrometry (AAS) or atomic emission detector (AED) (Arnold &Kajolinna 2010) from absorbed VMS into appropriated solvents. Individual VMS compounds can also be determined using a separation technique such as gas chromatography coupled to a mass spectrometer (GC/MS). If solid adsorbents were used for pre-concentration, the VMS can be desorbed and analysed using a

thermal desorption coupled with a Gas Chromatography and detection by Mass Spectrometry (TD-GC-MS).

In this paper, we report on the comparison of six different adsorbents, namely Carbotrap, Carbotrap C, Carbosieve SIII, Carboxen 1000, Chromosorb 106 and Tenax TA, in order to choose an appropriate adsorbent and to obtain accurate quantification of VMS.

The comparison was carried out using the breakthrough volume of the most often encountered VMS.

2. Breakthrough volume

The specific term retention volume or breakthrough volume is defined as the calculated volume of carrier gas per gram of adsorbent which causes the analyte molecules to migrate from the front of the adsorbent bed to the back at a specific temperature (Dettmer &Engewald 2002, 2003, Matisova &Skrabakova 1995). The highest breakthrough volumes would correspond to the most suitable adsorbents. Usually it is determined experimentally using two practical approaches: the elution technique and the frontal technique.

In the elution technique, the GC column is substituted by the adsorbent tube, the test substance is injected onto the adsorbent bed, and the elution chromatogram at a defined temperature is recorded. This method is based on the assumption that the analyte is present at infinite dilution and the breakthrough is only caused by a migration of the analyte through the adsorbent bed similar to gas-solid chromatography using packed columns (Dettmer &Engewald 2002). The breakthrough value is obtained at ambient temperature by extrapolating the straight line of $\ln BV$ versus $1/T$ diagram, following the Van't Hoff equation (Bertoni &Tappa 1997).

In the frontal technique, a gas containing the studied substance is passing continuously through the adsorbent bed at a defined temperature, and the chromatogram is recorded. In this case, the breakthrough is caused by the migration of analytes and by the capacity overload at high analyte concentrations. The breakthrough volume is calculated from the reduced breakthrough time (time that marks an increase of the baseline in the frontal chromatogram). This time is defined as the intersection between the baseline and the tangent of the rising signal. In general, the frontal

technique is a better simulation of the real sampling procedure but this method requires the generation of controlled gas flow for each VMS studied which is difficult to perform and time consumed compared to the elution technique (Dettmer & Engewald 2002).

While the aim of this study is to compare different adsorbents, the elution technique was used for this work.

Table 3.1 The most common VMS and their properties (Dewil et al. 2006, Sanchez-Brunete et al. 2010, Wang & Austin 2006)

Compound	Abbreviation	Molar mass (g mol ⁻¹)	Water solubility at 25 °C (mg L ⁻¹)	Boiling point (°C)
Trimethyl Silanol	TMS	90	$3.5 \cdot 10^4$	70
Hexamethyldisiloxane	L2	162	$9.3 \cdot 10^{-1}$	107
Octamethyltrisiloxane	L3	236	$3.5 \cdot 10^{-2}$	153
Decamethyltetrasiloxane	L4	310	$6.7 \cdot 10^{-3}$	194
Dodecamethylpentasiloxane	L5	384	$3.1 \cdot 10^{-4}$	230
Hexamethylcyclotrisiloxane	D3	222	1.56	135
Octamethylcyclotetrasiloxane	D4	297	$5.6 \cdot 10^{-2}$	176
Decamethylcyclopentasiloxane	D5	371	$1.7 \cdot 10^{-2}$	211
Dodecamethylcyclohexasiloxane	D6	445	$5.0 \cdot 10^{-3}$	245

3. Materials and methods

3.1. Chemicals

Cyclic siloxane standards (D3, D4, D5, D6 purity > 97%), linear siloxanes (L2, L3, L4, L5 purity > 97%) and TMS were provided by Aldrich and Fluka chemicals. Solid adsorbents Tenax TA (60/80 mesh), Chromosorb 106 (60/80 mesh), Carbosieve SIII (60/80 mesh), Carboxen 1000 (60/80 mesh), Carbotrap C (20/40 mesh) and Carbotrap (20/40 mesh) were obtained from Supelco. Empty standard stainless steel desorption tubes were purchased from Markes.

3.2. Tube preparation

The adsorbents used are presented in table 3.2. The tubes were all packed with the same amount of adsorbent (100 mg) for the determination of Breakthrough volume. For real evaluation samples, three types of tubes were prepared: Tenax TA, Chromosorb 106 and multi-bed tube containing (Carbotrap C, Carbotrap and Carboxen 1000 (CC-C-C1000)). The arrangement of the sorbents in the tube is carried out in such a way that the less volatile compounds are trapped on the weakest sorbent at the front end of the tube, and successively more volatile compounds are trapped by increasingly the strength of the sorbents further down the tube, with the most volatile compound trapped at the far end. The tubes were conditioned before use by heating in a stream of nitrogen (50-60 mL.min⁻¹) during three hours. Tenax TA, Carbotrap, Carbotrap C, Carbosieve SIII and Carboxen 1000 were conditioned at 300°C while Chromosorb 106 at 250°C. All the tubes were carefully purged and blanks were tested before use.

Table 3.2 Characteristics of adsorbent materials commonly used for adsorptive enrichment in ambient air analysis (Dettmer &Engewald 2003, Ras et al. 2009, Sunesson et al. 1995)

Sorbent	Composition	Maximum T (°C)	Surface area (m ² .g ⁻¹)	Pore volume (mL.g ⁻¹)	
				Micro	Total
Porous organic polymers	Tenax TA	350	~35	0.002	0.05
	Chromosorb 106	250	~750	0.09	1.33
Graphitized carbon blacks	Carbotrap C	>400	~12	–	0.02
	Carbotrap	>400	~100	–	0.58
Carbon Molecular Sieves	Carbosieve SIII	>400	~800	0.38	0.39
	Carboxen 1000	>400	~1200	0.42	0.85

3.3. Apparatus

In order to accurately determine the breakthrough volumes as a function of the temperature, the system as shown in Figure 3.1 was assembled. A stainless steel tube (1/4" O.D. x 4.0 mm I.D. x 100 mm long) was packed with an accurately weighed quantity of adsorbent (100 mg) and sealed at both ends with glass wool plugs to construct the adsorbent bed. Stainless steel connecting lines (1/16" O.D. x 0.020" I.D.) were connected to both ends of the adsorbent. One of these lines was connected to the injection port using and the other end to the flame ionization detector of a GC "Autosystem" from Perkin Elmer. Helium was used as carrier gas, the flow rates were accurately adjusted from 10 mL.min⁻¹ up to 100 mL.min⁻¹, and measured using a primary flow calibrator (Agilent ADM 1000). The control of adsorbent mass, carrier gas flow and oven temperature are necessary for the accurate determination of breakthrough volumes.

0.1 µL of pure VMS is vaporised in the heated injection port of the GC maintained at 200°C. GC oven temperatures can vary from 40 to 360°C. For each analyte, the temperature range and the flow rate were selected in order to obtain a retention time between 0.1 and 5 minutes. In case of Tenax TA, Carbotrap C, Carbotrap and Chromosorb 106, the Helium flow was set at 50 mL min⁻¹, for Carboxen 1000 and Carbosieve SIII, the flow rate was respectively adjusted at 100 mL min⁻¹ and 10 mL min⁻¹. For each system studied (analyte/sorbent), BV was determined for at least three different temperatures in order to extrapolate the BV at 25°C, where breakthrough volume at define temperature was calculated from the measured retention time using the following relation:

$$BV(T) = \frac{(Tr(T).F) - Vo}{m}$$

Where: Tr (T) is the retention time at temperature T, F is the flow rate, Vo is the dead volume and m is the mass of adsorbent. The dead volume was determined by injecting a non-retained analyte into the GC injection port. For most adsorbents this dead volume was about 2.0 mL. Each experiment was replicated at least three times, RSD less than 4% were always observed.

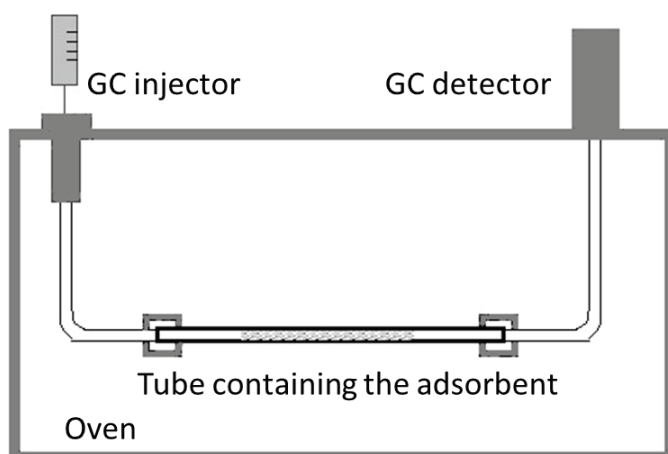


Figure 3.1 Experimental apparatus for determination of VMS BV

3.4. Sampling and TD-GC-MS analysis

Air were dynamically sampled by connecting tubes to air collector pump samplers SKC, the flow sampling rate was set at $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ during one hour. All samples were triplicated.

Collected air samples were then analysed using TD-GC-MS techniques. The analysis of VMS was performed by TD autosampler series 2 Ultra, thermal desorber Unity Markes, GC 6890 and MS 5973 by Agilent Technologies. The TD was programmed to desorb the tubes at 300°C for both Tenax TA and the multi-bed tubes and at 240°C for Chromosorb 106 assuring a total VMS desorption. The desorbed compounds from the tubes are recondensed in the cooled trap (set at 10°C) and then the trap is desorbed by flash heating up to 320°C and injected to GC/MS with a 10 split ratio.

Varian Select Silanes capillary column ($60 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 1.8 \mu\text{m}$), a special column for organic silicone compounds, was used for the chromatographic separation of VMS. The oven temperature was initially set at 50°C for 5 min, and heated at a rate of $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ to 260°C , then maintained at this temperature during 2 minutes. The carrier gas flow was set at $1.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ and the GC/MS interface was set at 280°C . The EI mass spectra was obtained for siloxanes with electron energy of 70 eV over a mass range of 30-500 amu. Acquisition mode was set to SCAN/SIM.

4. Results and discussion

4.1. Validation of our experimental set-up

Baya and Siskos have demonstrated that the breakthrough volume is independent of the sampling flow within the tested range of 50-500 mL min⁻¹ (Dettmer & Engewald 2002).

To confirm this result and to validate our experimental set-up, preliminary experiments were performed using toluene as model molecule and Tenax TA as model adsorbent at three different flow rates: 20 mL min⁻¹, 30 mL min⁻¹ and 40 mL min⁻¹. Figure 3.2 shows that for three different temperatures, all BV measured were independent of the flow rates.

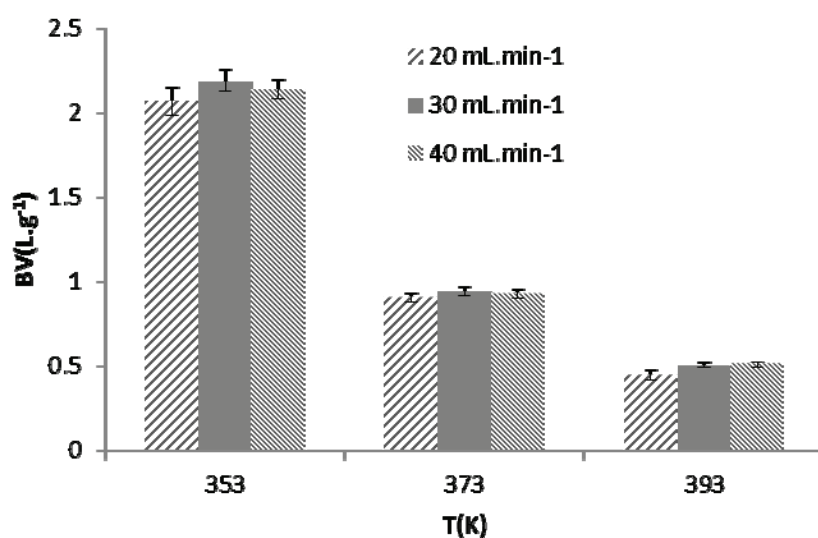


Figure 3.2 Influence of the flow rate on toluene Breakthrough volume

4.2. Determination of breakthrough volumes for VMS

Figure 3.3 shows the variation of $\ln BV$ as a function of $1/T$ for three adsorbents (Carboxen 1000 (a), Carbotrap C (b), and Chromosorb 106 (c)) and three VMS (L2, D4, L5). By extrapolating the straight line of $\ln BV$ versus $1/T$, the BV value at lower temperature can be determined and Table 3.3 gathered these values expressed in litres per gram of adsorbent at 298 K.

Results show an unexpected very low BV values for Carbosieve SIII especially for TMS and L2 as usually Carbosieve SIII is used for ultra-volatile compounds (Ras et al. 2009) while a low BV values for Carbotrap C is obtained as expected, this latter being recommended for less volatile compounds (nC_8 - nC_{20}). Furthermore, results also show low BV values for Tenax TA especially for TMS and L2 while this latter is largely used for VMS quantification by many authors (Narros et al. 2009) leading to the conclusion that results should be underestimated when Tenax TA is used (Crest et al. 2010).

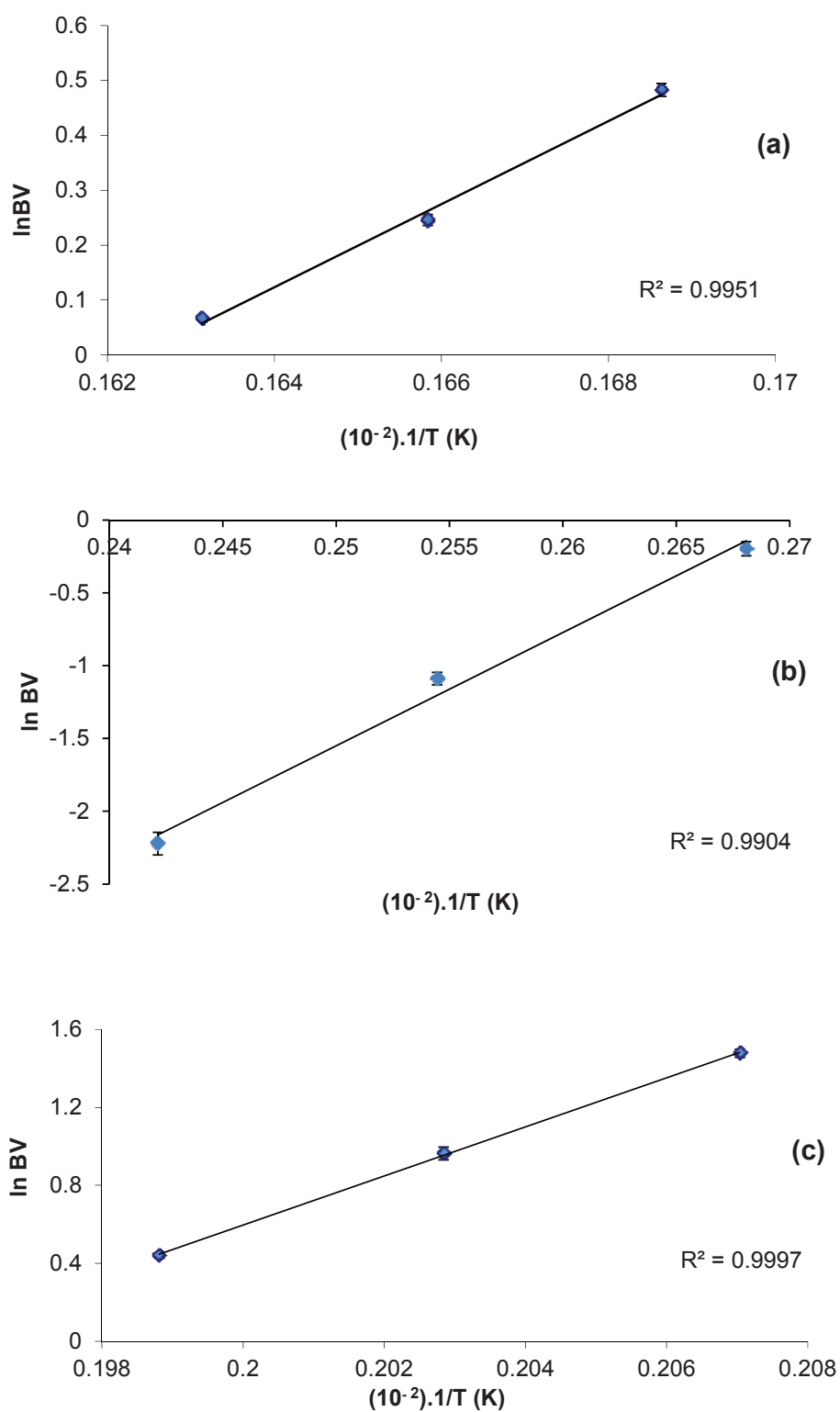


Figure 3.3 Examples for $\ln BV$ as a function of $1/T$ for three different systems (a): L2 on Carboxen 1000, (b): D4 on Carbotrap C, (c): L5 on Chomosorb 106

For the heaviest compounds (L3, D4, D5 and D6), it is shown that BV values increase as the compounds becomes heavier for almost all adsorbents with the exception of Carbosieve SIII and Carboxen 1000. Concerning Carboxen 1000, we were unable to determine BV values as no peak was observed on the chromatogram. Table 3.3 shows interesting high BV values for Chromosorb 106 for all the VMS.

Table 3.3 Breathrough volume data for VMS determinated for different sorbents

BV _{l/g} at 298 K	Tenax TA	Carbotrap	CarbotrapC	Chromosorb106	CarbosieveSIII	Carboxen1000
TMS	0.2	0.5	0.1	39	0.03	1.2 x 10 ⁴
L2	0.4	20	3	1142	0.04	49 x 10 ⁴
L3	2	250	4	1.1 x 10 ⁴	0.07	*N.D
L4	9	320	130	24 x 10 ⁴	0.10	N.D
L5	80	2300	1700	470 x 10 ⁴	0.26	N.D
D3	0.3	2030	15	2.4 x 10 ⁴	0.06	N.D
D4	20	9800	165	14 x 10 ⁴	0.07	N.D
D5	35	1.0 x 10 ⁴	430	890 x 10 ⁴	0.10	N.D
D6	54	1.6 x 10 ⁴	1270	2000 x 10 ⁴	0.11	N.D

*N.D : not determined

As shown in table 3.2, for the properties of the polymer adsorbents, the specific surface area of Chromosorb 106 is more than 20 times greater than that of Tenax TA and it is why it is generally used for atmospheres with high concentration of organic pollutants. Nevertheless, it is not suitable for accurately sampling low ppb concentrations because it can produce a high background level which makes it impractical for trace analysis (Dettmer & Engewald 2003, Harper 2000). Due to the high VMS concentration in biogas comparing to their concentration in ambient air, Chromosorb 106 seems very well adapted for sampling of biogas but not for ambient air. As a rule, the adsorption capacity of the solid sorbents increased with the

increasing of their specific surface area, which could explain the highest BV values obtained for Chromosorb 106 with respect to Tenax. In the same way BV values obtained for Carbotrap are higher than Carbotrap C due its higher surface area. Usually Carbotrap is considered as a stronger adsorbent than Carbotrap C, while Carbotrap C is used for higher molecular weight compounds and they are often used together in the same tube due to their complementary properties. In addition, they are highly hydrophobic and then ideal for sampling extremely humid atmospheres such as biogas (Ciccioli et al. 1993, Dettmer &Engewald 2003).

For the molecular sieve adsorbents, experiments showed very rapid migration of the analytes through Carbosieve SIII. Usually, retentions on carbon molecular sieves are mainly based on non-specific interactions (Dettmer &Engewald 2002), and large retention time differences between these sorbents could be observed (Harper 2000).

For the two carbon molecular sieves investigated in this study, Carboxen 1000 and Carbosieve SIII, the noticeable difference of BV values could be attributed to their different physico-chemical properties which differ mainly by their specific surface area and their porosity (Table 2). Carbosieve SIII has only micropores while Carboxen 1000 is mesoporous with a higher surface area.

For microporous sorbents, it is known that if molecules are too large to enter the pores (which is known as the “molecular sieve” effect) (Harper 2000), no or a low retention between analytes and sorbent will take place, which could explain the low BV values obtained for Carbosieve III. Although Carbosieve SIII is used for light molecules, we confirm that this sorbent was really not suitable for VMS adsorption: these results were not due to experimental errors. For that, methanol was used as a volatile model compounds and result shows that Carbosieve SIII retained efficiently methanol and that the migration of methanol was slower than all the tested VMS. This could be explained by the large molecular structure of VMS that does not allow them to enter the micropores of Carbosieve SIII.

On other hand, Carboxen 1000 which is mesoporous retains efficiently VMS as shown in Table 3.3 for TMS and L2. Unfortunately for the heaviest compounds, the BV could not be calculated, since no peak was observed on the chromatogram even at high GC oven temperature (360°C) which was attributed to an irreversible adsorption. That is why Carboxen 1000 generally combined with adsorbents having lower adsorption capacity, so as

to maintain less volatile compounds from being irreversibly retained in the molecular sieve (Carboxen 1000) (Ras et al. 2009).

The specific surface area of adsorbents plays also an important role in adsorption. Carboxen 1000 has a higher surface area than Carbosieve SIII, this may help Carboxen 1000 to adsorb more VMS than Carbosieve SIII (Chao et al. 2005).

Due the difference in volatility between VMS, it is difficult to find an adsorbent to adsorb all VMS. Multi-bed tube could solve this problem. Tubes containing beds of different sorbents have become more and more used. The arrangement of the sorbents tubes is done in such a way that the less volatile compounds are trapped on the weakest sorbent at the front end of the tube, and successively more volatile compounds are trapped by increasingly the strength of the sorbents further down the tube, with the most volatile compound trapped at the far end (Harper 2000).

In this context, the most commonly multi-bed tube used consists in the association of Carbotrap C, Carbotrap and Carbosieve SIII (Dettmer &Engewald 2002). As we have shown that Carbosieve SIII was not suitable for VMS analysis, we propose rather the combination of Carbotrap C, Carbotrap and Carboxen 1000 in this order of sampling. Carboxen 1000 is used to adsorb the lightest VMS L2 and TMS, Carbotrap for D3, L3 and Carbotrap C for the others VMS. On the other hand Chromosorb 106 could be used to adsorb VMS at high concentration. The association of Chromosorb 106 to other adsorbents such as Carbotrap shows its limits due to the difference in the maximum desorption temperature of Chromosorb 106 as shown in table 3.2, comparing to the other during analysis. Concerning the three adsorbents proposed the maximum desorption temperature is the same.

4.3. Evaluation of real samples

To confirm the results, VMS were measured in indoor air using three types of tubes filled with solid sorbents tested in this work which were: Tenax TA, Chromosorb 106 and an association of Carbotrap C, Carbotrap and Carboxen 1000. Table 3.4 shows similar results for Chromosorb 106 and the multi-bed tube containing Carboxen 1000 for all VMS, while an underestimation of concentration for the lightest VMS was observed when Tenax TA is used. For these samples, the concentrations of L2 and TMS are more than five times lower with Tenax TA than the ones with Chromosorb 106 and the multi-bed tube containing Carboxen

1000 are used. This result is an agreement with the low breakthrough volume data obtained for TMS and L2 with Tenax TA.

Table 3.4 VMS concentrations in indoor air

Concentration $\mu\text{g.m}^{-3}$	Chromosorb 106	CC - C - C1000	Tenax TA
TMS	2.5 ± 0.4	2.3 ± 0.3	0.3 ± 0.2
L2	1.6 ± 0.2	1.3 ± 0.2	0.25 ± 0.08
L3	<0.06	<0.06	<0.06
D4	3 ± 0.3	3.2 ± 0.3	3 ± 0.3
L4	<0.06	<0.06	<0.06
D5	16 ± 2	16 ± 2	15 ± 3
L5	<0.06	<0.06	<0.06
D6	0.83 ± 0.08	0.79 ± 0.09	0.81 ± 0.08

5. Conclusion

The determination of BV for different sorbents applied to the main VMS allow us to select suitable adsorbent for gas sampling of VMS either in biogas or in ambient air.

It has been found that Tenax TA present low breakthrough values for almost all compounds suggesting that it is not a suitable adsorbent for VMS. Same results are obtained with Carbosieve SIII.

On contrary, Chromosorb 106, and the association of Carbotrap C, Carbotrap and Carboxen 1000 give better results. Hence, if an exhaustive analysis of ambient air or biogas would be done, sorbent tubes that assure a complete gathering of VMS without loss of sample would be more appropriate, such as a multi-adsorbent bed (Carbotrap C, Carbotrap and Carboxen 1000) or Chromosorb 106.

References

- Ajhar M, Travasset M, Yüce S, Melin T (2010): Siloxane removal from landfill and digester gas - A technology overview. *Bioresource Technology* 101, 2913-2923
- Arnold M, Kajolinna T (2010): Development of on-line measurement techniques for siloxanes and other trace compounds in biogas. *Waste Management* 30, 1011-1017
- Bertoni G, Tappa R (1997): Improvement in breakthrough volume evaluation methods for light adsorbent traps employed for volatile organic compounds determination at atmospheric concentration levels. *Journal of Chromatography A* 767, 153-161
- Brooke DN, Crookes D, Gray D, Roberston S (2009a): Environmental Risk Assessment Report: Decamethylcyclopentasiloxane, Environment Agency of England and Wales, Bristol
- Brooke DN, Crookes D, Gray D, Roberston S (2009b): Environmental Risk Assessment Report: Dodecamethylcyclohexasiloxane, Environment Agency of England and Wales, Bristol.
- Camel V, Caude M (1995): Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air. *Journal of Chromatography A* 710, 3-19
- Canada E (2008a): Screening Assessment for the Challenge Decamethylcyclopentasiloxane(D5).
 <
 http://www.ec.gc.ca/substances/ese/eng/challenge/batch2/batch2_541-02-6_en.pdf > .
- Canada E (2008c): Screening Assessment for the Challenge Octamethylcyclotetrasiloxane(D4).
 <
 http://www.ec.gc.ca/substances/ese/eng/challenge/batch2/batch2_556-67-2_en.pdf > .
- Chainet F, Courtiade M, Lienemann C-P, Ponthus J, Donard OFX (2011a): Silicon speciation by gas chromatography coupled to mass spectrometry in gasolines. *Journal of Chromatography A* 1218, 9269-9278
- Chainet F, Lienemann C-P, Courtiade M, Ponthus J, Donard OFX (2011b): Silicon speciation by hyphenated techniques for environmental, biological and industrial issues: A review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26, 30-51
- Chao L, Zhaoyang L, Aimin L, Wei L, Zhenmao J, Jinlong C, Quanxing Z (2005): Adsorption of reactive dyes onto polymeric adsorbents: effect of pore structure and surface chemistry group of adsorbent on adsorptive properties. *Separation and Purification Technology* 44, 115-120
- Ciccioli P, Brancaleoni E, Cecinato A, Sparapani R, Frattoni M (1993): Identification and determination of biogenic and anthropogenic volatile organic compounds in forest areas of Northern and Southern Europe and a remote site of the Himalaya region by high-resolution gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 643, 55-69

Crest M, Chottier C, Chatain V, Ducom G, Chovelon JM, Germain P (2010): On the reability of sampling and analytical methods to quantify Volatile Organo Silicon Compounds, Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice

Dettmer K, Engewald W (2002): Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 373, 490-500

Dettmer K, Engewald W (2003): Ambient air analysis of volatile organic compounds using adsorptive enrichment. *Chromatographia* 57, S339-S347

Dewil R, AppelS L, BaeyenS J (2006): Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes. *Energy Conversion and Management* 47, 1711-1722

Harper M (2000): Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *Journal of Chromatography A* 885, 129-151

Hay SO, Obee TN, Thibaud-Erkey C (2010): The deactivation of photocatalytic based air purifiers by ambient siloxanes. *Applied Catalysis B: Environmental* 99, 435-441

Matisova E, Skrabakova S (1995): Carbon sorbents and their utilization for the preconcentration of organic pollutants in environmental-samples. *Journal of Chromatography A* 707, 145-179

McGoldrick DJ, Durham J, Leknes H, Kierkegaard A, Gerhards R, Powell DE, McLachlan MS (2011): Assessing inter-laboratory comparability and limits of determination for the analysis of cyclic volatile methyl siloxanes in whole Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Chemosphere* 85, 1241-1247

Narros A, Del Peso MI, Mele G, Vinot V, Fernandez E, Rodriguez ME (2009): Determination of siloxanes in landfill gas by adsorption on Tenax tubes and TD-GC-MS, Twelfth International waste Management and Landfill Symposium, Sardinia

Ras MR, Borrull F, Marcé RM (2009): Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 28, 347-361

Rasi S, Lehtinen J, Rintala J (2010): Determination of organic silicon compounds in biogas from wastewater treatments plants, landfills, and co-digestion plants. *Renewable Energy* 35, 2666-2673

Sanchez-Brunete C, Miguel E, Albero B, Tadeo JL (2010): Determination of cyclic and linear siloxanes in soil samples by ultrasonic-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1217, 7024-7030

Sunesson A-L, Nilsson C-A, Andersson B (1995): Evaluation of adsorbents for sampling and quantitative analysis of microbial volatiles using thermal desorption-gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 699, 203-214

USEPA (2010): Existing Chemicals, United States Environmental Protection Agency. < <http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/ecactionpln.html> > (accessed November 2010).

Wang DKW, Austin CC (2006): Determination of complex mixtures of volatile organic compounds in ambient air: an overview. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 386, 1089-1098

Whelan MJ, Estrada E, van Egmond R (2004): A modelling assessment of the atmospheric fate of volatile methyl siloxanes and their reaction products. *Chemosphere* 57, 1427-1437

CHAPITRE 4

Measurements of VMS in ambient air and in biogas

Ce chapitre porte sur deux objectifs principaux :

Le premier, après avoir déterminé les volumes de perçage pour différents adsorbants, il s'avérait nécessaire de tester leur efficacité lors de prélèvements sur différents sites pour une analyse ultérieure par GC-MS. Il est à noter que les SVMs sont présents à des concentrations beaucoup plus concentrés dans le biogaz que dans l'air ambiant.

Par conséquent, des prélèvements sur le biogaz et sur trois sites différents pour l'air ambiant ont été réalisés (salle de séjour, parking sous-terrain et dans une station d'essence). Une méthode d'analyse par TD-GC-MS a été mise au point. Les résultats obtenus montrent que les concentrations obtenues pour les SMVs sont similaires quand ils étaient piégés par le Chromosorb 106 et le tube contenant le Carbotrap C, le Carbotrap et le Carboxen 1000. Par contre une sous-estimation pour les légers a été observée pour le Tenax TA et pour l'association du Carbotrap C, Carbotrap et Carboseive SIII confirmant ainsi les résultats obtenus lors de la détermination du volume de perçage.

Le deuxième objectif de ce chapitre était de tester une deuxième technique d'analyse des SVMs, consistant tout d'abord par un piégeage des SMVs sur des adsorbants, mais cette fois-ci suivi d'une extraction par un solvant adéquat pour une analyse ultérieure par GC-MS. Cette technique est plus simple à mettre en œuvre, mais elle est uniquement applicable pour la mesure des SMVs dans le biogaz. Trois types d'adsorbants ont été testés le Tenax, l'Anasorb CSC et le Chromosorb 106. Les extractions des SMVs piégés sur ces différents adsorbants ont été réalisés afin d'évaluer quel solvant présenterait la meilleure efficacité d'extraction. Les résultats ont montré que les systèmes Anasorb CSC/dichlorométhane, Chromosorb 106/ dichlorométhane étaient les plus adéquats pour la mesure des SVMs. Ces résultats ont été ensuite confirmés par une évaluation réelle sur un biogaz.

CHAPITRE 4 : Measurements of VMS in ambient air and in biogas

I. Contribution to measurements of volatile methyl siloxanes (VMS) in biogas and in ambient using TD-GC-MS by comparing different adsorbents

*L.Lamaa, C. Ferronato, L.Fine, F. Jaber, J.M. Chovelon.
publication soumise*

Abstract

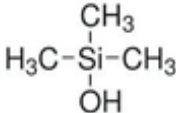
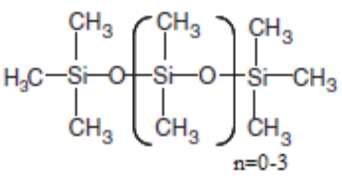
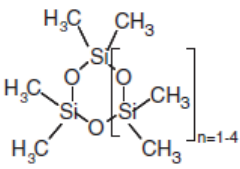
Volatile methyl siloxanes (VMS) are found in cosmetics and personal care formulations, and some of them volatilize into the atmosphere or end up in wastewater. Their presence causes real contamination problems hence their quantification is essential. In this study, biogas and ambient air samples in which VMS are present at trace level in ambient air comparing to biogas sample, were collected by adsorbent tubes for VMS quantification and analysed by TD-GC-MS. This work tries to describe a reliable method for VMS quantification in biogas and in ambient air using TD-GC-MS. Additionally, their adsorption capacity, depending on the difference in concentration level of VMS of different adsorbent tubes; viz. Tenax TA, Chromosorb 106, a multi-bed tube containing Carbotrap C, Carbotrap and Carbosieve SIII and another multi-bed tube containing Carbotrap C, Carbotrap and Carboxen 1000 were tested. After optimizing analysis conditions and verifying that total VMS desorption occurred, biogas and ambient air samples showed the difference in VMS amount. VMS are about 1000 times higher in biogas than in ambient air. In various ambient air environments, cyclic VMS are always more abundant than linear VMS. In addition, the comparison between different sorbents showed that Tenax TA and the multi-bed tube containing Carbosieve SIII for both high and trace VMS level exhibited an underestimation of concentrations for the lightest VMS (L2 and TMS). Furthermore at trace level, D3 is overestimated using Tenax TA due to its presence in Tenax TA blank, whereas with Chromosorb 106 and the multi-bed tube containing Carboxen 1000, similar results were obtained whatever the adsorbent for VMS in biogas and in atmosphere.

Keywords : Volatile Methyl Siloxanes; TD-GC-MS; adsorbents, biogas, ambient air

1. Introduction

Volatile Methyl Siloxanes (VMS) represent a class of compound having a short repeating unit of silicon and oxygen atoms (either in a chain or a ring) with methyl side chains. Table 4.1 lists some of the most representative ones as well as some of their properties. These compounds are spread into the environment from different anthropogenic sources associated with the manufacture of higher molecular weight silicone polymers and due to their presence in personal care products such as deodorants, hair and skin care products (Lu et al. 2011). Because of wide use of VMS they are found more and more in different locations such as wastewater, soil, biogas, urban air and even in arctic atmosphere (Cheng et al. 2011, Genualdi et al. 2011, Navea et al. 2009) and at different concentration levels. Cyclic VMS are currently being considered for regulation because they are high production volume chemicals that are potentially persistent, bioaccumulative and toxic.

Table 4.1 The most common VMS and their properties (Chainet et al. 2011a, Lamaa et al. 2013)

Compound	Abbreviation	Molar mass (g mol ⁻¹)	Water solubility at 25 °C (mg L ⁻¹)	Boiling point (°C)	Structure
Trimethyl silanol	TMS	90	3.5 .10 ⁴	70	
Hexamethyldisiloxane	L2	162	9.3 .10 ⁻¹	107	
Octamethyltrisiloxane	L3	236	3.5 .10 ⁻²	153	
Decamethyltetrasiloxane	L4	310	6.7 .10 ⁻³	194	
Dodecamethylpentasiloxane	L5	384	3.1 .10 ⁻⁴	230	
Hexamethylcyclotrisiloxane	D3	222	1.56	135	
Octamethylcyclotetrasiloxane	D4	297	5.6 .10 ⁻²	176	
Decamethylcyclopentasiloxane	D5	371	1.7 .10 ⁻²	211	
Dodecamethylcyclohexasiloxane	D6	445	5.0 .10 ⁻³	245	

On one hand, when VMS are present in biogas, they are oxidized during the biogas combustion into microcrystalline silicon dioxide, and a residue with chemical and physical

properties similar to glass is formed (Rasi et al. 2010), leading to abrasion of engine parts or to build-up of layers that inhibit essential heat conduction and lubrication (Ajhar et al. 2010a). On other hand, for VMS present in atmosphere, self-cleaning and de-polluting materials based on photocatalytic systems might be deactivated due to the deposition of a layer of SiOx on the catalyst (Hay et al. 2010).

Since the VMS found in air or biogas cause real contamination problems, their quantification becomes essential. However, sampling and analysis methods for VMS quantification are relatively new and limited and there is no consensus on the most suitable sampling technique. Among the different sampling techniques proposed in the literature, the use of Tedlar bags (Ajhar et al. 2010b, Crest et al. 2010, Narros et al. 2009), liquid absorption (Crest et al. 2010, Germain et al. 2006) and adsorption on solid sorbents (Crest et al. 2010, Narros et al. 2009, Rasi et al. 2010) can be found. The most common technique of collecting gaseous samples from biogas is based on the use of Tedlar bags, even if it is generally well admitted that when samples are stored for a prolonged period (Ras et al. 2009), a loss of samples can occur. Germain et al. patented a method to quantify total silicon in biogas using liquid absorption sampling (Germain et al. 2006), but this technique is time consuming and relatively complicated in implementation. In addition, all VMS may not be completely absorbed in one solvent because of differences in their polarity as shown in table 3.1. The adsorption on solid adsorbents can be carried out either by a active or passive sampling. A recently developed passive air sampler examines the global distribution of linear and cyclic VMS in atmosphere (Genualdi et al. 2011). The results also show that passive enrichment is sensitive to temperature fluctuations and air movement, and that efficiency can be influenced not only by factors such as sampler storage, exposure, storage after exposure and desorption of analytes, but also by sampler design (Partyka et al. 2007). The active sampling consists of pumping a defined volume of air through a bed of sorbent(s) in a tube. Several authors used this technique for VMS quantification using Tenax TA as adsorbent (Crest et al. 2010, Narros et al. 2009, Rasi et al. 2010). To guarantee an accurate quantification, suitable adsorbent(s) should be chosen based on different criteria. Parameters such as the specific surface area and porous structure can give rough indications of the adsorption strength of the material. A closer characterization of the adsorption efficiency is given by the breakthrough volume of compounds. In addition, complete desorption of the analytes should be carried out, and the characterization of trace impurities in the sorbents could be helpful.

Concerning VMS analysis following the sampling, two different kinds of methods are proposed: the measurement of total silicon or silicon speciation. The major techniques employed for total silicon analysis are ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) and ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry) (Crest et al. 2010), but the major disadvantage is the non-discrimination of VMS. For VMS speciation, several methods were used and for example Dewil et al. analysed D4 and D5 in waste sludge using GC-FID (Dewil et al. 2007). Other authors report the use of APCI-MS-MS for D4 and D5 analysis in gaseous matrices (Badjagbo et al. 2010), but GC-MS remains the most frequently used method for VMS speciation both in biogas and in ambient air (Ajhar et al. 2010a, Kierkegaard & McLachlan 2010, Rasi et al. 2010).

One of the reliable techniques used for the identification and quantification of VMS in ambient air and biogas consists of sampling them through a tube filled with a specific adsorbent or a combination of some of them, followed by a Thermal Desorption coupled with Gas Chromatography-Mass Spectrometry (TD-GC-MS) analysis. It allows discrimination between all VMS, despite the difficulty in choosing the appropriate adsorbent in order to avoid loss of analytes during the sampling step, and to verify that total desorption occurs, so as to obtain accurate quantification. Recently, breakthrough volumes (BV) of different kind of sorbents were determined (Lamaa et al. 2013) for the most representative VMS and it has been found that Tenax TA and Carbosieve SIII present low breakthrough volumes for VMS, while Chromosorb 106 and Carboxen 1000 give higher breakthrough volumes that can assure an almost complete gathering of VMS.

Choosing the appropriate adsorbent is paramount for VMS quantification. The BV data is the first step to choose the suitable sorbents as it gives information about adsorption, but to guarantee accurate quantification, a complete desorption should be done. In addition, the concentration level of compounds has to be taken into account in order to choose the appropriate adsorbent.

This work reports on the measurements of VMS present either in biogas (high VMS concentration) or in atmosphere (low VMS concentration), using different sorbents namely Tenax TA, Chromosorb 106 and an association of Carbotrap C, Carbotrap, Carbosieve SIII (CC-C-SIII) or of Carbotrap C, Carbotrap and Carboxen 1000 (CC-C-C1000). Tubes containing beds of different sorbents are being more and more employed (Ras et al. 2009) since they allow retaining both light and heavy volatile organic compounds (VOCs).

Once the sampling has been carried out, the analysis of the different VMS will be performed by TD-GC-MS.

Since ambient air and biogas are two different matrices and VMS are presented in different concentrations, the objective of this study is to find the appropriate adsorbents for VMS quantification in the two environments: biogas and ambient air.

2. Material and methods

2.1. Chemicals

Cyclic siloxane standards (D3, D4, D5, D6 purity > 97%), linear siloxanes (L2, L3, L4, L5 purity > 97%) and TMS were provided from Aldrich and Fluka chemicals. Solid adsorbents (Tenax TA (60/80 mesh), Chromosorb 106 (60/80 mesh), Carbosieve SIII (60/80mesh), Carboxen 1000 (60/80 mesh), Carbotrap C (20/40 mesh) and Carbotrap (20/40 mesh) were obtained from Supelco. Empty standard stainless steel desorption tubes were purchased from Markes.

2.2. Tubes preparation

The stainless steel sampling tubes (1/4" O.D. x 4.0 mm I.D. x 100 mm long) were all packed with adsorbents for which some characteristics are presented in Table 3.2. Four types of tubes were prepared: Tenax TA, Chromosorb 106 and two multi-bed tubes: the first one containing Carbotrap C, Carbotrap and Carbosieve SIII (CC-C-CSIII) and the second one containing Carbotrap C, Carbotrap and Carboxen 1000 (CC-C-C1000). The arrangement of the sorbents in the tube is carried out in such a way that during sampling, the less volatile compounds are trapped on the weakest sorbent (Carbotrap C) at the front end of the tube, and successively more volatile compounds are trapped by increasing the strength of the sorbents further down the tube, with the most volatile compound trapped at the far end. Desorption was carried out in a back flush mode to avoid the irreversible adsorption of the less volatile compounds in the strongest adsorbent.

The tubes were conditioned before use by heating them in a stream of pure nitrogen (50-60 mL min⁻¹) for three hours at different temperatures depending on the material. Tenax TA, and the two multi-bed tubes were conditioned at 320°C while Chromosorb 106 at 250°C.

2.3. Sampling and experimental procedure

Biogas were dynamically sampled by connecting tubes to air collector pump samplers SKC as shown in Figure 4.1, in a landfill near Lyon (for reasons of confidentiality, the name of the landfill cannot be indicated). Prior to sampling, the set-up was purged for 10 min in order to reduce VMS losses due to their adsorption onto valves and tubes, and the flow sampling rate was then set at 30 mL min^{-1} for 2 min.

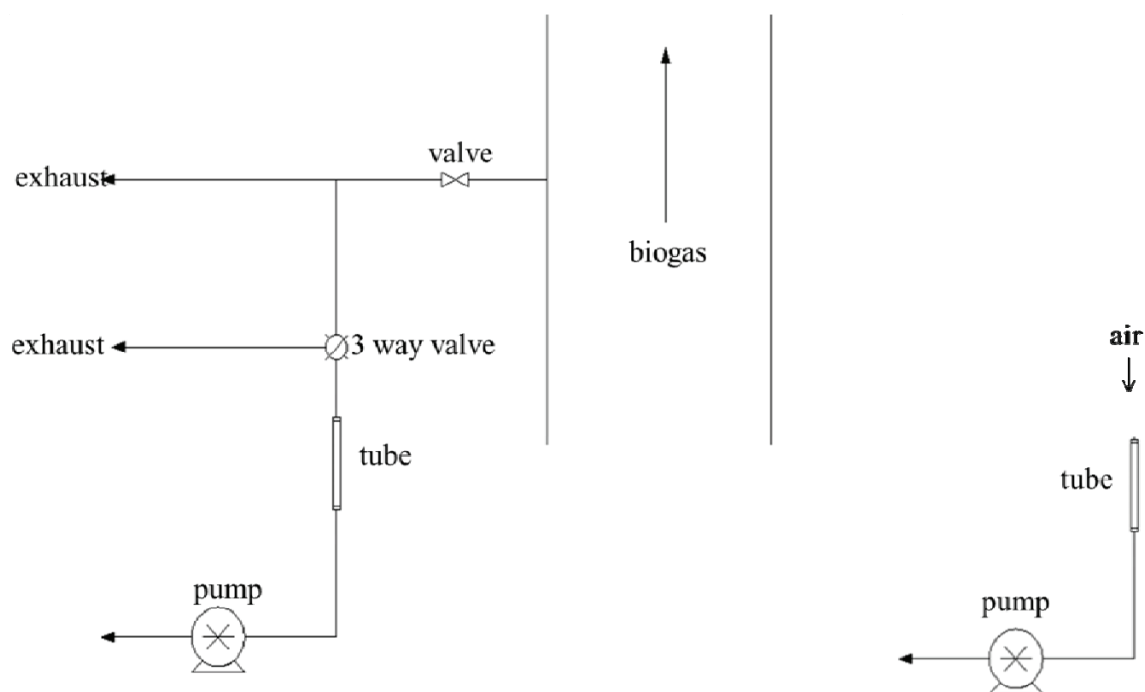


Figure 4.1 Schematic representation of sampling set-up in biogas and in air

Three sites were retained for the measurement of VMS in ambient air viz. an underground parking lot, a living room (both indoor locations) and a petrol pump (an outdoor one), and for each of them six measurement campaigns were carried out from March to November 2012. For the sampling, air was dynamically collected on the tubes using air collector pump samplers SKC, using the same sampling flow rate for biogas, but over one hour for indoors air and during 90 min outdoors in order to obtain a greater volume to compensate for the low VMS concentration values in air. For each type of tube, triplicate samples were performed and a relative standard deviation (RSD) less than 15% was observed for Chromosorb 106 and the multi-bed tube containing C1000 for all VMS, while for Tenax TA and the multi-bed tube containing Carbosieve SIII, the RSD reach 40% for the lightest VMS (L2, TMS). The highest

RSD (40%-110%) was observed for D3 with Tenax TA. To evaluate breakthrough values, two tubes were connected in series for each sample, allowing us to determine the amount of the VMS studied that were present in the back tube.

After collection, samples were immediately sealed with Swagelok end caps fitted with PTFE ferrules, stored at 4° C and analyzed within two days of collection.

2.4. TD-GC-MS analysis

Collected biogas and air samples were then analysed using TD-GC-MS techniques. The analysis of VMS was performed by TD autosampler series 2 Ultra, thermal desorber Unity Markes, GC 6890 and MS 5973 by Agilent Technologies. The TD was programmed to desorb the tubes at 300°C for both Tenax TA and the two multi-bed tubes and at 240 °C for Chromosorb 106 during 15 min. The desorbed compounds from the tubes were recondensed in the cold trap (set at -10°C) and the trap was then desorbed by flash heating, up to 320°C. The compounds were then injected into GC-MS with a 50 split ratio for biogas samples and 10 for air samples due to the difference in VMS concentration (VMS concentration range is in mg m^{-3} in biogas but to the order of $\mu\text{g m}^{-3}$ in the atmosphere). It is worthy of note that preliminary experiments were performed in order to set the desorption parameters to obtain total desorption. The four different types of tubes containing standard VMS were injected in triplicate at different desorption temperatures and for different desorption times.

Varian Select Silanes capillary column (60 m x 0.32 mm x 1.8 μm), was used for the chromatographic separation of VMS. The oven temperature was initially set at 50°C for 5 min, and heated at a rate of 5°C min^{-1} for biogas samples and 10 °C min^{-1} for air samples to 260°C, then maintained at this temperature for 2 minutes. Biogas is a complex matrix compared to air, which is why the rate of heating is limited to 5°C min^{-1} . The carrier gas flow was set at 1.4 mL min^{-1} and the GC-MS interface was set at 280°C. The EI mass spectra was obtained for siloxanes at electron energy of 70 eV over a mass range of 30-500 amu. Acquisition mode was set to SCAN/SIM (single ion monitoring). Retention time and ion quantification for the siloxanes are shown in Table 4.2.

Table 4.2 Retention time and ion quantification values for VMS and toluene

VMS	Retention time (min)		m/z ions
	Biogas	Ambient air	
TMS	7.5	6.8	75
L2	8.9	8.5	147
D3	13.2	10.9	207
Toluene	14.4	12.3	91
L3	15.8	12.9	221
D4	19.2	14.9	281
L4	22.0	16.5	207
D5	24.6	17.7	267
L5	27.1	19.1	281
D6	29.7	20.5	341

2.5. Calibration curves

Calibration curves were performed by liquid doping of 1 μL of VMS and toluene solutions used as reference standards, using the heated injector port of a conventional chromatograph set at 250°C and a flow of helium set at 60 mL min^{-1} over 4 min to evaporate the solvent and to ensure the repeatability of the injection. Once prepared, the tubes containing the standard solutions were sealed with Difflok caps and then immediately analysed by TD-GC-MS as described earlier. The calibration levels were chosen to reflect VMS concentrations in biogas and in ambient air.

2.6. Blanks and special precautions

During the method development, attention should be given to avoid contamination by non-sample VMS. Silicone-based GC injection septa, glass-liner containing silanized glass-wool in the injection port are considered sources of contaminations by VMS present in the surroundings during analysis (Horii & Kannan 2008, Varaprath et al. 2006). TD-GC-MS reduces contamination of VMS because neither septa nor glass-liner are used. In order to assess a possible contamination by non-sample VMS, several types of blanks were controlled. The blank of the TD-GC-MS was assessed using tube without sorbent, this kind of blank is considered as routine analysis and was analysed between two sample tubes. Blank signals and the artefacts of the different types of tubes were tested by analyzing at least eight freshly cleaned sorbent tubes that were involved in this study. From these results, it appears that the most unexpected result was the presence of D3 in the Tenax TA. Different batches of Tenax TA tube were analysed and different TD-GC-MS apparatus were used and each time, D3 was

always present in all blanks at concentrations ranging from 0.01-0.5 ng mg⁻¹ of Tenax TA, which could cause an overestimation of D3 in samples. For Chromosorb 106, a large number of peaks were identified but no peak coincided with both the retention time and the quantifier ion of VMS. In addition, experimenter totally avoided the use of personal care and cosmetic products to prevent handler-related- contamination; furthermore all tube samples were stored in a clean environment.

3. Results and discussion

3.1. Preliminary experiments

In order to guarantee accurate quantification, complete desorption must be verified, and with this in view, several parameters were varied. To fix the temperature of desorption, an identical amount of each VMS was adsorbed for each type of tube by doping 20 ng of VMS from 1 µL of standard solution. For Tenax TA and the two multi-bed tubes, three different temperatures were tested 280°C, 300°C and 320°C, whereas for Chromosorb 106 which is less thermally stable than the other sorbents as seen in table 3.2, the three temperatures tested were 210°C, 220°C and 240°C.

To verify that complete desorption occurred, every tube was desorbed twice at the desorbed temperature. Furthermore to guarantee at the same time that there was no loss in adsorption and again if complete desorption had been carried out, all desorption injections were compared to a liquid injection.

The optimal desorption conditions of each tube were determined to yield the maximal recovery of the analyte. For all tubes except Chromosorb 106, similar recovery was obtained for the three different temperatures. Since ambient air and biogas are two complex matrices containing not only VMS but also other volatile organic compounds (VOCs), a temperature of 300°C was chosen.

For Chromosorb 106, a significant difference in the recovery for VMS was observed for the three temperatures especially for the heaviest VMS (L5, D5 and D6), and total desorption is only occurs at 240°C.

After choosing the desorption temperature, desorption at the fixed temperature was performed using three different desorption times : 5, 10 and 15 min. Results showed total

desorption for both 10 and 15 min. Since biogas is a complex matrix, 15 min of desorption was chosen to desorb all the VOCs.

Furthermore, the instrumental repeatability was tested by spiking seven CC-C-C1000 tubes with two calibration levels (0.5 ng per analyte (low level) and 20 ng per analyte). These seven tubes of each calibration level were analyzed the same day. The RSDs for the instrumental repeatability ranged between 1.3 and 6% for the low calibration level and between 0.7 and 5% for the high calibration level.

Similarly, the instrumental reproducibility was also tested by analyzing seven replicates of each calibration level on different days. The RSDs for the instrumental reproducibility ranged between 1.7 and 10% for the low calibration level and between 1 and 7% for the high calibration level.

For all VMS except D3 in Tenax TA, the instrumental limits of detection (LODs) were determined as the concentrations corresponding to three times the noise signal intensity of the quantifier ion and LODs were found between $0.01 \mu\text{g m}^{-3}$ and $0.05 \mu\text{g m}^{-3}$. For D3 which presents a varying signal in the blank of Tenax TA, the LOD was determined as the average of the blank signal of each target ion plus three times the standard deviation of this signal ($n = 10$).

3.2. Biogas samples

Figure 4.2 shows an example of a chromatogram of desorbed Volatile Organic Compounds (VOCs) sampled from biogas and passed through CC-C-SIII tube. The chromatogram shows in addition to VMS, a large number of VOCs identified as alcohols (propanol, butanol), terpenes (alpha and beta pinene, limonene), aromatic hydrocarbons (toluene, benzene, and xylene), dimethyl sulfoxide, esters (ethyl acetate) and saturated hydrocarbons (octane, nonane, decane), but the presence of these compounds in the biogas does not have a detrimental effect on the biogas valorisation. Since biogas is a complex matrix that contains a large number of VOCs, the SIM mode was applied for quantification of VMS. In this case, L2, TMS, D4, followed by D5 were found to be the predominant VMS in biogas for which the concentration range was around $3\text{-}13 \text{ mg m}^{-3}$. Similar findings were observed with Rasi et al. 2010, Schweigkofler & Niessner 1999.(Rasi et al. 2010, Schweigkofler & Niessner 1999),

while Narros et al 2009 showed that dominant VMS were D4 (12 mg m^{-3}) and D5 (4 mg m^{-3}) (Narros et al. 2009). The concentration of VMS varied largely between the different biogas production sites (Rasi et al. 2010). In general the linear VMS are less concentrated than the cyclic ones in biogas except L2. The high concentration of L2 may result from the condensation of 2 TMS molecules with water elimination (Ignatyev et al. 2004). This could explain why in our case and in other studies L2 is one of the dominant compounds in biogas (Ajhar et al. 2010b, Rasi et al. 2010). Furthermore 90% of TMS in landfill gas is a final product of diethylsiloxane degradation, and TMS is also one of the degradation product of PDMS (Carpenter et al. 1995).

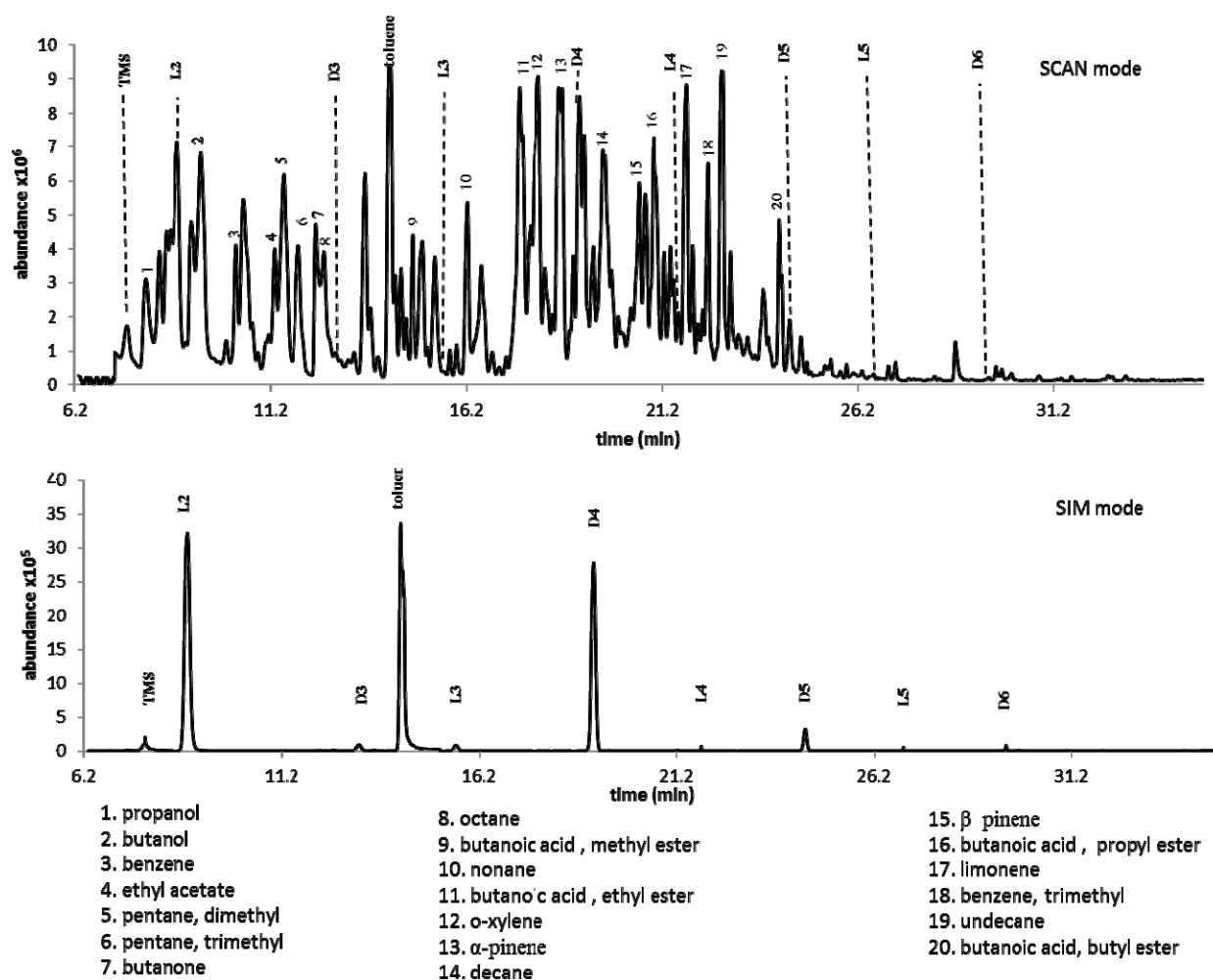


Figure 4.2 Example of chromatogram of biogas sample in SCAN and SIM modes

3.2. Ambient air samples

Here too the chromatograms corresponding to the different samples found in the underground parking lot show a large number of VOCs such as saturated hydrocarbons (pentane, heptane, octane), aromatic hydrocarbons (toluene, benzene and xylenes) as shown in Figure 4.3 but at concentrations much lower than that in the biogas.

The SIM mode allowed us to quantify the VMS in ambient air and the results are presented in table 4.3.

From these results, it appears that cyclic VMS are always more concentrated than linear ones. In the underground parking lot (indoor) and in the petrol pump (outdoor), D4, D5, and D3 are present at the highest concentrations, with relatively higher concentration in former. Linear VMS were found at lower levels, and several authors suggest that cyclic oligomers (D_n) are the major breakdown products of PDMS released in petroleum products (Chainet et al. 2011) which could explain our results.

In addition, it is shown that D5 ($12\text{--}62\ \mu\text{g m}^{-3}$) is the predominant VMS found in living room which is not surprising since it is used in personal care products (Kierkegaard & McLachlan 2010). Recently Pieri et al. made similar findings where the amount of D5 in living room varied between 8 and $78\ \mu\text{g m}^{-3}$ (Pieri et al. 2013).

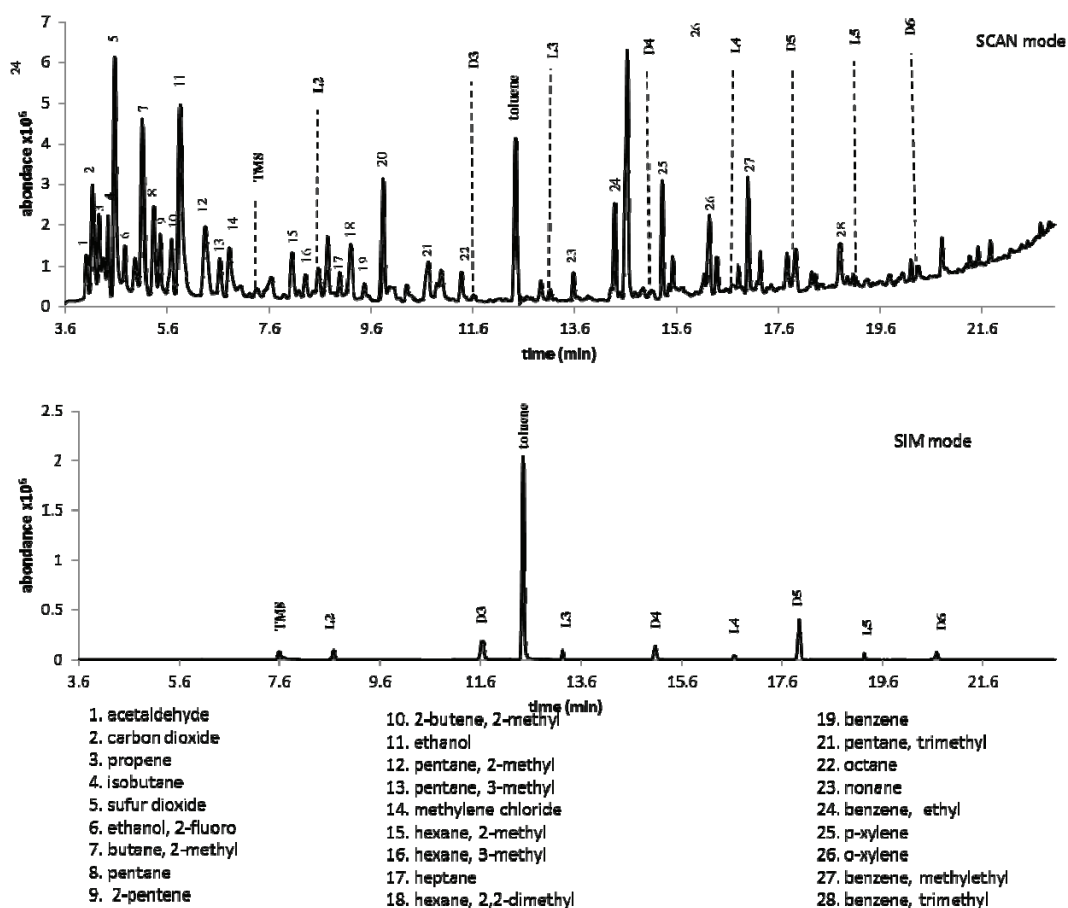


Figure 4.3 Example of chromatogram of ambient air sample (underground parking lot) in SCAN and SIM modes

Table 4.3 VMS concentrations in ambient air

Range of VMS concentration (µg m ⁻³)		TMS	L2	L3	L4	L5	D3	D4	D5	D6
Living room	Tenax TA	*NA	NA	0.1-0.2	0.04-0.1	0.05-1	NA	1-6	12-60	0.8-2
	CC-C-SIII	NA	NA	0.1-0.25	0.04-0.1	0.05-1	1-6	1-3.5	10-62	0.8-2
	CC-C-C1000	1.5-11	1-3	0.2-0.5	0.04-0.1	0.05-1	2.9-6	1-3.6	12-62	0.8-2
	Chromosorb 106	1.2-10	1-2.5	0.2-0.5	0.04-0.1	0.05-1	3-6.3	1-3.8	10-62	0.8-2
Parking	Tenax TA	NA	NA	**ND-0.05	ND -0.04	ND -0.05	NA	1-14	1.5-10	0.5-4
	CC-C-SIII	NA	NA	ND -0.05	ND -0.04	ND -0.05	1-3	1-20	1.5-10	0.5-4
	CC-C-C1000	1-3	0.5-1.5	ND -0.05	ND -0.04	ND -0.05	1-3	1-20	1.5-10	0.5-4
	Chromosorb 106	1-3	0.7-1.2	ND -0.05	ND -0.04	ND -0.05	1-3	1-20	1.5-10	0.5-4
Petrol pump	Tenax TA	NA	NA	ND -0.03	ND -0.03	ND -0.05	NA	1-5	1-8	0.5-1.5
	CC-C-SIII	NA	NA	ND -0.03	ND -0.03	ND -0.05	1-3	1-5	1-8	0.5-1.5
	CC-C-C1000	0.5-3	0.2-1	ND -0.03	ND -0.03	ND -0.05	1-4	1-5	1-8	0.5-1.5
	Chromosorb 106	0.6-3	0.4-0.9	ND -0.03	ND -0.03	ND -0.05	1-3.8	1-5	1-8	0.5-1.5

* NA: not adapted; ** ND: not determined.

3.3. Comparison of different types of adsorbents

Figure 4.4 compares VMS concentrations in biogas obtained from sampling on Tenax TA, Chromosorb 106, CC-C-SIII and CC-C-C1000. The figure shows a significant difference in concentrations for the lightest VMS, namely TMS and L2, whereas similar results were obtained for others VMS whatever the adsorbents used for biogas samples. TMS and L2 are dominant compounds in biogas sample, and it is essential to avoid an underestimation by selecting the adequate adsorbent(s).

Concentrations of TMS found using Chromosorb 106 and the sandwich containing Carboxen 1000 are about ten times higher than with CC-C-SIII and Tenax TA. The concentration of L2 with Chromosorb 106 is 8 mg m^{-3} while this is around 3 mg m^{-3} when CC-C-SIII and Tenax TA were used. When two tubes were connected in series, the same results were obtained for each of the tubes meaning that TMS breaks through the two tubes in series, and to compensate this loss more than two tubes should be used. Narros et al 2009 used Tenax TA for VMS quantification but without verifying if the VMS are totally retained by Tenax, since there is no information about the use of a second tube in series to reflect the accuracy of the sampling (Narros et al. 2009).

For the Chromosorb 106 and the multi-bed tube containing Carboxen 1000, less than 10% of the TMS concentration present in the first tube is found in the second one. L2 was not found in the second tube whereas an amount of L2 between 40-70% of the first tube concentration was found in the second one in the case of Tenax TA and for the multi-bed tube containing Carbosieve SIII.

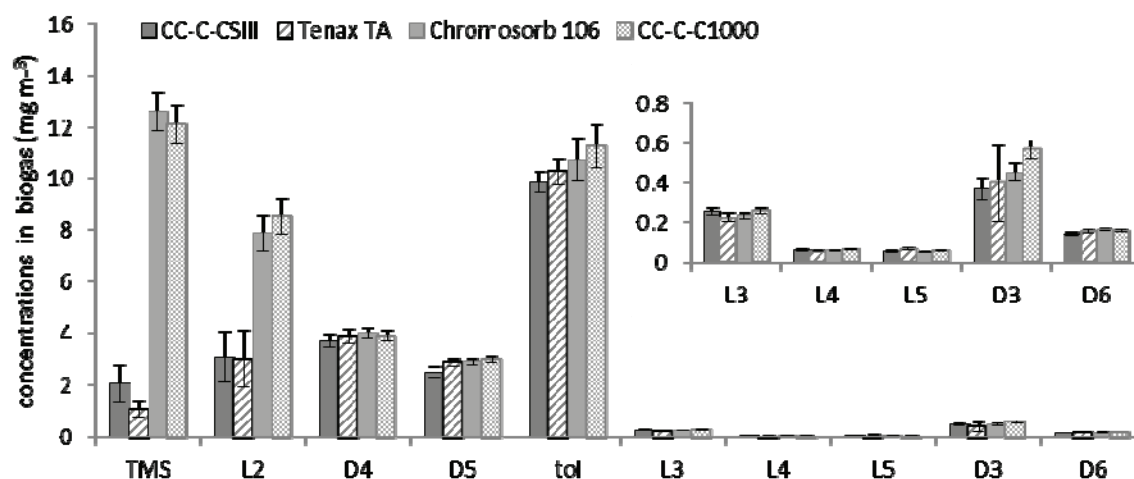


Figure 4.4 Comparison of VMS concentrations in biogas using CC-C-CSIII, Tenax TA, Chromosorb 106 and CC-C-C1000

Figure 4.5 shows a comparison of VMS concentrations in the living room, parking lot and petrol pump using the four different types of tubes. For all samples the D3 concentration has been overestimated with Tenax TA since it is also present in the blank. For the lightest VMS (L2 and TMS), figure 4.5 shows differences in concentrations for the different sorbents but to a lesser extent than those found in biogas samples. For TMS this difference is higher than for L2. The concentration of TMS for Chromosorb 106 and the multi-bed tube containing Carboxen 1000 is two to six times higher than with Tenax and CC-C-CSIII. This ratio is less than with the biogas sample due to the presence of higher VMS concentration in biogas with respect to ambient air. For the other VMS, similar results are obtained for all the types of adsorbents.

These results are in agreement with the previous study that compared different sorbents based on the determination of their breakthrough volume. Breakthrough volume of TMS for Chromosorb 106 was found to be 38 L g^{-1} while a value of 0.2 L g^{-1} at 25°C was obtained for Tenax TA (Lamaa et al. 2013).

Tenax TA is largely used for VOCs measurement as well as for VMS quantification by some authors (Crest et al. 2010, Narros et al. 2009). However, it is usually employed for compounds with medium and low volatilities which can explain why it is not adapted for TMS and L2. In

addition, Tenax with air samples can lead to an overestimation of D3 due to its presence in the sorbent blank.

On the other hand, Chromosorb 106 with its higher specific surface area which is more than 20 times that of Tenax TA has probably a greater capacity of adsorption which explains why it is used for samples that contain high VOCs concentrations. Nevertheless, it is not suitable for accurately sampling low ppb concentrations due to a high background level for this adsorbent which makes it impractical for trace analysis (Dettmer & Engewald 2003, Harper 2000). Since VMS concentration in biogas is high, Chromosorb 106 seems very well adapted for such applications. For air samples, due to the low VMS concentrations, it was expected that its use will not be appropriate, while in blank of Chromosorb 106 no peak coincided with the retention time and the quantifier ion of VMS, Chromosorb 106 is suitable for both biogas and ambient air samples leading to similar results comparing to the multi-bed tube containing Carboxen 1000 as shown in table 4.

Concerning the two types of multi-bed tubes used, CC-C-SIII, and CC-C-C1000, significant differences were observed for the concentrations of the lightest compounds in biogas and air samples. High concentrations for L2 and TMS were found with CC-C-C1000 while for CC-C-SIII low concentrations were obtained.

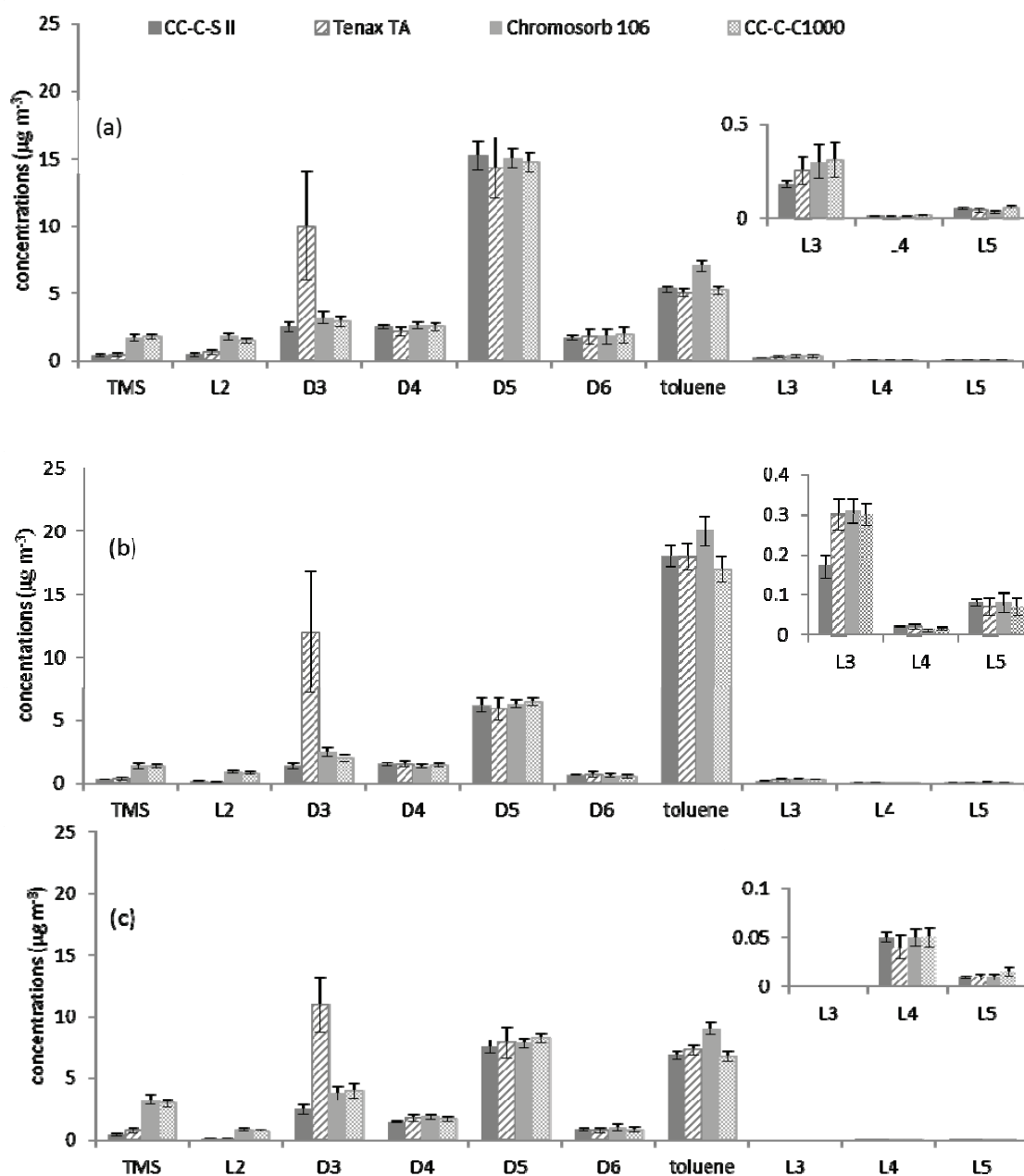


Figure 4. 5 Comparison of VMS concentrations in ambient air: (a) living room, (b) underground parking lot, (c) petrol station using CC-C-SIII, Tenax TA, Chromosorb 106 and CC-C-C1000

Similar findings were obtained by determining the breakthrough volume of these materials (Lamaa et al. 2013) since a very rapid migration of VMS through the Carbosieve SIII was obtained. For example at 25°C, BV of TMS with Carbosieve SIII was found to be 0.03 L g^{-1} while that of Carboxen 1000 was $1.2 \times 10^4 \text{ L g}^{-1}$.

Under these conditions, it appears that Carboxen 1000 leads to better and more accurate quantification for light VMS compared to the Carbosieve SIII. Furthermore, very good results were also obtained by using Chromosorb 106.

4. Conclusions

Up to now, no standardized procedure for VMS quantification exists. In this context, we used a technique in which the identification and quantification of VMS in ambient air and biogas consist in sampling through a tube filled with a specific sorbent or a combination of some of them, followed by a TD-GC-MS analysis. This method is rapid, sensitive and significantly reduces the risk of sample contamination. The desorption parameters were optimized to guarantee total desorption and this allows accurate VMS quantification.

Furthermore, the suitability of different sorbents, namely Tenax TA, Chromosorb 106, the multi-bed tubes containing Carbotrap C, Carbotrap, Carbosieve SIII, and the other multi-bed tube Carbotrap C, Carbotrap, Carboxen 1000 in two different environments viz. biogas and ambient air, was carried out.

While biogas and ambient air are two different matrices and VMS concentrations are also different, it is not necessary to obtain the same suitable adsorbent(s) in both environments. We found that when using Tenax TA and CC-C-SIII, lower values of concentration were obtained for light VMS especially for TMS and L2 both in biogas and in ambient air, than had been estimated. In addition, the presence of D3 found at a concentration between 0.01-0.5 ng mg⁻¹ of Tenax TA shows its limit for VMS quantification, especially in ambient air for which the VMS concentration is low. Good agreement was obtained with a previous study based on the determination of VMS breakthrough volume.

Chromosorb 106 with its high background is generally not suitable for trace level detection, in addition its not as thermally stable as the other adsorbents tested. However since no VMS contamination in its background, and total VMS desorption was verified so Chromosorb 106 does seem suitable for VMS analysis not only for biogas but also in ambient air.

Tenax TA and CC-C-SIII showed lower concentrations than had been estimated for light VMS especially TMS and L2, Chromosorb 106 and the multi-bed tube containing Carboxen 1000, give better results for lighter VMS, and they assure the measurement of VMS without loss of sample.

The nature of the dominant VMS varied according to the measurement locations, in biogas TMS, L2, D4 and D5 are the dominant VMS, while in the living room D5 was the most abundant VMS, this is attributed to its use in personal care product. In addition, both in petrol pump and in parking lot the most abundant VMS are the cyclic ones, this is in accordance with that cyclic oligomers (D_n) are the major breakdown products of PDMS released in petroleum products.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to Explorair society for giving access to biogas production site.

The authors thank the Lebanease CNRS for financial support.

II. Comparison of Anasorb CSC, Chromosorb 106, Tenax using different solvent extraction for VMS sampling in biogas

All laboratories are not equipped with TD-GS-MS, adsorption via sorbents where desorption occurs using solvent extraction followed by GC-MS analysis is possible. This study investigates the feasibility of three different adsorbents Anasorb CSC, Tenax and Chromosorb 106 using different solvents for extraction viz. carbon disulfide, dichloromethane, hexane, pentane and ethanol for VMS quantification in biogas. The comparison was carried out based on the determination of extraction efficiency. Results highlight that the best extraction efficiencies were obtained for Anasorb CSC with dichloromethane and carbon disulphide, and for Chromosorb 106 with dichloromethane, while poor extraction efficiency was observed for Tenax. Biogas sample results follow the same trend.

1. Introduction

The adsorption of VOCs on solid sorbents is one of the most common sampling techniques. The VOCs can then be released by thermal desorption or solvent extraction (Arnts 2010, Dettmer &Engewald 2002, 2003) and finally analysed by GC-MS. Solvent desorption offers the advantage that no expensive equipment is required compared to the thermal desorption technique (Dettmer &Engewald 2003). Moreover, in solvent desorption, samples can be repeatedly analyzed while in thermal desorption only single analysis could be done although new TD equipment incorporates designs to allow re-collection of the split sample in a new tube (Dettmer &Engewald 2003, Harper 2000).

The enriched analytes are diluted in the solvent (the solvent ratio is about 1000:1) which is disadvantageous for trace analysis. VMS concentrations found in indoor and outdoor air were much lower compared to those found in biogas. Due to the low concentrations of VMS in ambient air, samples cannot normally be analyzed using solvent desorption and a preconcentration step is recommended which however is prone to errors (Camel &Caude 1995, Harper 2000). Hence, this technique is useful only for biogas samples.

There are a number of different commercially available adsorbents some of which are shown in table 4.4. The choice of the appropriate material is not easy, as it strongly depends on the sample and the components to be collected. Silica gel is used for polar organic compounds, activated charcoal is the most commonly used one for solvent desorption (Bertoni & Ciuchini 2007, Chiriac et al. 2007, Johansen & Wendelboe 1981, Yasuda & Loughran 1977). Activated charcoal is characterized by broad pore size distribution, high specific surface area ($800\text{-}1500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) (Dettmer & Engewald 2003). There are a large number of polymers used for liquid desorption, and Chromosorb 106 is the most commonly used adsorbent (Brown 1996, Harper 1992).

In addition, an appropriate solvent should be chosen for this technique, which must be capable of stripping the analytes from the adsorbent with efficiency desorption $> 75\%$ (Kennedy et al. 1995). Moreover, the solvent should have a low boiling point, good solubilization properties for the analytes, and the solvent should be compatible with the adsorbent (Harper 2000). Carbon disulfide (CS_2) is the most common solvent used for solvent desorption (Bertoni & Ciuchini 2007) but it poses serious risks to human health and to the environment and has a very unpleasant odour (Beauchamp et al. 1983).

In this work a comparison for three different sorbents Anasorb CSC, Chromosorb 106, Tenax using five different desorption solvents (CS_2 , dichloromethane, hexane, pentane and ethanol) based on the determination of extraction efficiency for VMS (Trimethyl Silanol (TMS); Hexamethyldisiloxane (L2); Octamethyltrisiloxane (L3); Decamethyltetrasiloxane (L4); Dodecamethylpentasiloxane (L5); Hexamethylcyclotrisiloxane (D3); Octamethylcyclotetrasiloxane (D4); Decamethylcyclopentasiloxane (D6)) has been carried out to select the suitable adsorbent for VMS analysis in biogas.

Table 4.4 Sorbents commonly used for solvent desorption (Camel &Caude 1995, Dettmer &Engewald 2003, Harper 2000, Ras et al. 2009)

Adsorbent	Composition	Surface area (m ² g ⁻¹)	Application
Silica gel	SiO ₂	300-800	Used for organic polar compounds (methanol, amines)
Activated carbon	Coconut Charcoal	>1000	Used for volatile compounds, such as C ₂ , C ₃ and C ₄ hydrocarbons
Polymers			
Chromosorb 102	Styrene-divinylbenzene copolymer	350	Used for wide range of VOCs including oxygenated compounds
Chromosorb 106	Polystyrene	700-800	Used for wide range of VOCs including oxygenated compounds
Porapak N	Polyvinylpyrrolidone	225-350	Used for polar molecules
Porapak Q	Ethylvinylbenzene-divinylbenzene copolymer	500-600	Used for wide range of VOCs including oxygenated compounds
Amberlite resin XAD-2	Styrene-divinylbenzene copolymer	300	Used for derivatizing agents
Amberlite resin XAD-7	Styrene-divinylbenzene copolymer	450	Used for polar molecules

2. Material and methods

2.1. Chemicals

Cyclic siloxane standards (D3, D4, D5 purity > 97%), linear siloxanes (L2, L3, L4, L5 purity > 97%) and TMS were provided by Aldrich and Fluka chemicals.

The solid adsorbents used were Anasorb CSC Coconut Charcoal (# 226-01; SKC), Tenax (# 226-35 ; SKC) and Chromosorb 106 (# 226-110 ; SKC).

The solvents used for liquid desorption and for calibration curves were: dichloromethane ($\geq 99.9\%$ Sigma-Aldrich), hexane ($\geq 98\%$ Sigma-Aldrich), pentane ($\geq 99.9\%$ Sigma-Aldrich), Carbon disulphide ($\geq 99\%$ Fluka), and ethanol ($\geq 99.9\%$ Sigma-Aldrich).

2.2. Extraction efficiency

The SKC tubes are made up of two parts; the first part (100 mg) is used for quantitative analysis. The second part (50 mg) permits the breakthrough phenomena to be checked. Sampling is considered acceptable if less than 10% of the chemical is found in the second section. If more than 25% of the chemical is found in it, breakthrough has occurred and results should be considered not sufficiently reliable.

To obtain extraction efficiency, for each tube, liquid doping of 1 μL of standards solutions of VMS in the different solvents at the same concentration ($8000\text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$) for all VMS, using the heated injector port at 250°C of a conventional chromatograph and a flow of helium set at 60 mL min^{-1} during 4 min was performed.

Once prepared for liquid desorption, the tubes containing the standard solutions are crashed on the sampling sides, and the two areas of adsorbents are collected in two different vials, 1 ml of solvent is added to each vial, both are regularly agitated by vortex for 30 minutes. For Anasorb CSC, the extraction efficiency with the 5 solvents for all VMS was determined, whereas since CS_2 dissolves Chromosorb 106, only 4 solvents were tested for Chromosorb 106. Tenax was dissolved by CS_2 and dichloromethane so for Tenax only the extraction efficiency was determined using three solvents. The desorbed solution was pipetted into a new vial and placed in GC-MS analysis for liquid injection. The two areas were analyzed separately. The desorption

efficiencies were calculated by means of an “external standard” procedure, using multi-point calibration curves (2-20 ng μL^{-1}).

2.3. Real sampling

Prior to sampling, the set-up was purged for 10 min in order to reduce VMS losses due to the adsorption on the valves and tubing. Pumps are calibrated before and after sampling. The tubes are crashed at the sampling site and connected to the pump. Biogas was dynamically sampled by connecting tubes to SKC air collector pump samplers, the flow sampling rate was set at 200 mL min^{-1} for 30 min. The tubes were sealed using plastic plugs and stored in a cool solvent free location. For each series of samples, a blank was also tested to be sure that there is no VMS contamination.

2.4. Analyses

The analysis of VMS was performed using GC 6890 and MS 5973 by Agilent Technologies. 1 μL of each vial was injected into GC/MS with a 10 split ratio at 250°C.

Varian Select Silanes capillary column (60 m x 0.32 mm x 1.8 μm), was used for the chromatographic separation of VMS. The oven temperature was initially set at 50°C for 5 min, and heated at a rate of 10°C. min^{-1} to 260°C, then maintained at this temperature for 2 minutes. The carrier gas flow was set at 1.4 mL. min^{-1} and the GC-MS interface was set at 280°C. EI mass spectra were obtained for siloxanes with electron energy of 70 eV over a mass range of 30-500 amu. The acquisition mode was set to SCAN/SIM.

3. Results and Discussions

3.1. Comparison of different systems adsorbent/solvent

The desorption efficiency of CS_2 , dichloromethane, hexane, pentane and ethanol for different VMS on three adsorbents was evaluated. All experiments were done in triplicate to test

reproducibility and every analysis was run in triplicate. The desorption efficiency mean of the three experiments are summarized in table 4.5.

For the Anasorb CSC, carbon disulfide shows high desorption efficiencies for all VMS (>85%) except TMS. Carbon disulfide is a good solvent for non-polar compounds while its desorption efficiencies for polar compounds are poor (Harper 2000, Johansen & Wendelboe 1981). This could explain why extraction efficiency of TMS (50%) is lower than for the other VMS, whereas the desorption efficiency of dichloromethane for TMS is about 80%. Desorption efficiencies for pentane are more than 90% for L2-L3 and for D3-D4, while very poor desorption efficiency for TMS (8%) was observed, this could be attributed to the difference in polarity between the solvent and the analyte. Furthermore a decrease in desorption capacity for pentane was observed with increasing molecular weight of VMS. Similar results were obtained with hexane.

Carbon disulfide is highly toxic and has an objectionable odour, with relatively low desorption efficiency for TMS compared to dichloromethane. So dichloromethane is a compromise solvent with desorption efficiencies higher than 75% for all VMS studied when Anasorb CSC is used to adsorb VMS.

Tenax shows poor performance for the lightest VMS (TMS, L2, and D3) for the three solvents used for VMS desorption. This result is an agreement with a previous study based on the determination of breakthrough volume for VMS with Tenax. So, light VMS break through the adsorbent, for example, 28% has been found in the second part of the adsorbent compared to the first part for TMS, confirming that TMS was not retained by the adsorbent. For the other VMS, low desorption efficiencies (16-58%) were obtained when ethanol was used as solvent. Ethanol is considered a polar solvent, so its desorption capacity will be higher for polar compounds. Similar desorption efficiencies were observed for hexane and pentane.

For Chromosorb 106, as with the other adsorbents the lowest desorption efficiencies were observed when ethanol was used which leads us to the same conclusion, i.e. ethanol is not suitable for VMS desorption. For the three other solvents, similar desorption efficiencies were observed for hexane and pentane with slightly higher values for pentane. The lowest desorption efficiencies were obtained for TMS (54%) as well as for the heaviest VMS D5 and L5, whereas the highest ones were observed when dichloromethane was used, where for all VMS desorption efficiencies are greater than 77%.

Table 4.5 Comparison of the extraction efficiency (%) of VMS in different solvent (CS₂, CH₂Cl₂, C₆H₁₄, C₅H₁₂, C₂H₅OH) for three different adsorbents (Anasorb CSC, Tenax and Chromosorb 106)

Adsorbent	Solvent	Extraction efficience (%)							
		TMS	L2	L3	L4	L5	D3	D4	D5
Anasorb CSC	CS ₂	54±11	97±3	93±2	95±3	87±5	100±2	97±3	91±3
	CH ₂ Cl ₂	80±4	94±4	92±4	90±2	80±4	94±3	95±3	89±4
	Hexane	17±3	94±2	84±5	69±2	47±7	50±10	83±3	73±2
	Pentane	8±1	97±3	90±2	74±1	37±2	98±2	94±3	77±4
	Ethanol	66±2	12±1	45±3	34±7	16±3	84±2	81±3	60±5
Tenax	Hexane	6±1	2±1	58±3	99±2	96±3	19±1	99±2	89±3
	Pentane	-	-	23±2	98±3	98±2	-	94±4	98±2
	Ethanol	-	-	17.5±0.9	57±3	58±3	-	47±2	55±3
Chromosorb 106	CH ₂ Cl ₂	77±4	81±3	96±3	99±2	80±3	94±2	99±1	97±2
	Hexane	54±3	60±2	52±3	55±4	28±2	55±2	59±3	52±3
	Pentane	55±3	86±3	80±3	64±4	21.6±0.9	82±4	78±3	52 ±3
	Ethanol	37±3	36±2	42±2	30±2	10.1±0.8	19±2	30±2	19±2

For Chromosorb 106, dichloromethane give the best results for VMS desorption. For charcoal, two solvents give good extraction efficiencies for VMS, viz. carbon disulfide and dichloromethane, whereas the desorption efficiency of TMS when carbon disulfide is used is poor. In addition this solvent is toxic as shown below, so dichloromethane was chosen as the extraction solvent for both the Anasorb CSC and Chromosorb 105. For Tenax, despite the poor results compared to the other adsorbent, hexane gives better extraction efficiencies. For the following, three systems, Anasorb CSC/dichloromethane, Chromosorb 106/dichloromethane and Tenax/Hexane will be used.

3.2. Evaluation of Real samples

To confirm the results, VMS were measured in biogas using the three types of SKC tubes (Anasorb CSC, Tenax and Chromosorb 106). Dichloromethane was used as the solvent for the desorption of VMS via Anasorb CSC and Chromosorb 106 while for Tenax, the desorption was performed using hexane as the solvent. The concentrations calculated were the sum of the two parts of each tube. It is important to note that in the second part of Tenax, 100% of TMS and L2 were present compared to the first part and this means that TMS and L2 break through the two parts of adsorbents, and these compounds cannot be quantified. In addition D4 and D5 were present in amount of about 70 and 50% successively in the second part of Tenax. Figure 4.7 shows similar results for Chromosorb 106 and Anasorb CSC for all VMS, while a lower concentration of VMS than estimated was observed when Tenax was used, especially for the lightest compounds TMS, L2, D3, L3. For Chromosorb 106 and Anasorb CSC it is difficult to decide which is the better adsorbent, but similar concentrations were obtained for all VMS and both adsorbents can be considered suitable for VMS analysis in biogas. Chromosorb 106 is significantly more expensive than Anasorb CSC.

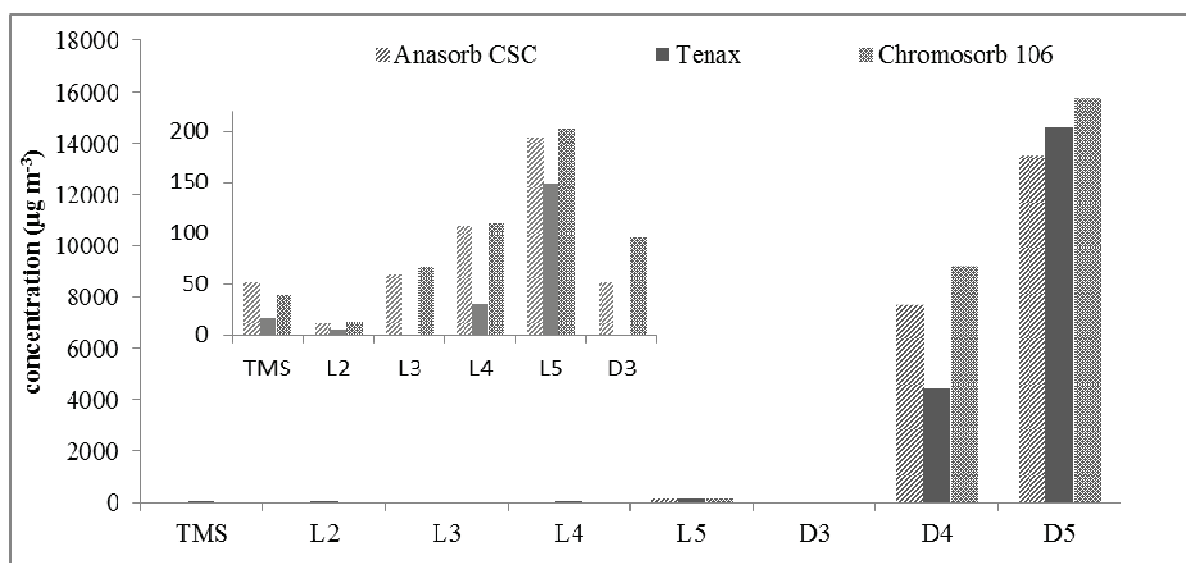


Figure 4.6 Comparison of VMS concentrations in biogas using Anasorb CSC, Tenax, and Chromosorb 106

4. Conclusion

The present study allows the choice of a suitable system (adsorbent/solvent) for VMS sampling in biogas.

Results shows that the performance of dichloromethane in extracting VMS with Anasorb CSC and Chromosorb 106 is a good compromise for all VMS and extraction efficiencies are greater than 75% for tested VMS. While Tenax is not suitable and shows its limits for VMS sampling for liquid desorption, this is not only due to the solvent used for desorption, but could also be attributed to unretained volatile methyl siloxanes by the sorbent, and Chromosorb 106 and Anasorb CSC are suitable for VMS analysis.

Moreover, results of biogas samples are an agreement with laboratory study. Adsorption of VMS on solid sorbents followed by solvent desorption and analyzed by GC-MS is a non-expensive route, and leads to VMS quantification in biogas, as long as both suitable adsorbent and solvent.

References

- Ajhar M, Travesset M, Yüce S, Melin T (2010a): Siloxane removal from landfill and digester gas - A technology overview. *Bioresource Technology* 101, 2913-2923
- Ajhar M, Wens B, Stollenwerk KH, Spalding G, Yüce S, Melin T (2010b): Suitability of Tedlar® gas sampling bags for siloxane quantification in landfill gas. *Talanta* 82, 92-98
- Arnts RR (2010): Evaluation of adsorbent sampling tube materials and Tenax-TA for analysis of volatile biogenic organic compounds. *Atmospheric Environment* 44, 1579-1584
- Badjagbo K, Heroux M, Alae M, Moore S, Sauve S (2010): Quantitative analysis of volatile methylsiloxanes in waste-to-energy landfill biogases using direct APCI-MS/MS. *Environ Sci Technol* 44, 600-5
- Beauchamp RO, Bus JS, Popp JA, Boreiko CJ, Goldberg L (1983): A critical-review of the literature on carbon-disulfide toxicity. *Crc Critical Reviews in Toxicology* 11, 169-278
- Bertoni G, Ciuchini C (2007): Is dichloromethane a useful alternative to CS₂ in the extraction of organics sampled with activated charcoal adsorbents? *Chromatographia* 66, 277-281
- Brown RH (1996): What is the best sorbent for pumped sampling thermal desorption of volatile organic compounds? Experience with the EC sorbents project. *Analyst* 121, 1171-1175
- Camel V, Caude M (1995): Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air. *Journal of Chromatography A* 710, 3-19
- Carpenter JC, Cella JA, Dorn SB (1995): Study of the degradation of polydimethylsiloxanes on soil. *Environmental Science & Technology* 29, 864-868
- Chainet F, Courtiade M, Lienemann C-P, Ponthus J, Donard OFX (2011): Silicon speciation by gas chromatography coupled to mass spectrometry in gasolines. *Journal of Chromatography A* 1218, 9269-9278
- Cheng Y, Shoeib M, Ahrens L, Harner T, Ma J (2011): Wastewater treatment plants and landfills emit volatile methyl siloxanes (VMSs) to the atmosphere: Investigations using a new passive air sampler. *Environmental Pollution* 159, 2380-2386
- Chiriac R, Carre J, Perrodin Y, Fine L, Letoffe J-M (2007): Characterisation of VOCs emitted by open cells receiving municipal solid waste. *Journal of Hazardous Materials* 149, 249-263
- Crest M, Chottier C, Chatain V, Ducom G, Chovelon JM, Germain P (2010): On the reability of sampling and analytical methods to quantify Volatile Organo Silicon Compounds, Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice

- Dettmer K, Engewald W (2002): Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 373, 490-500
- Dettmer K, Engewald W (2003): Ambient air analysis of volatile organic compounds using adsorptive enrichment. *Chromatographia* 57, S339-S347
- Dewil R, Appels L, Baeyens J, Buczynska A, Van Vaeck L (2007): The analysis of volatile siloxanes in waste activated sludge. *Talanta* 74, 14-19
- Genualdi S, Harner T, Cheng Y, MacLeod M, Hansen KM, van Egmond R, Shoeib M, Lee SC (2011): Global Distribution of Linear and Cyclic Volatile Methyl Siloxanes in Air. *Environmental Science & Technology* 45, 3349-3354
- Germain P, Dumont N, Chatain V (2006): quantification of total silicon in biogas, WO Patent 129007
- Harper M (1992): A novel sampling method for methyl-methacrylate in workplace air. *American Industrial Hygiene Association Journal* 53, 773-775
- Harper M (2000): Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *Journal of Chromatography A* 885, 129-151
- Hay SO, Obee TN, Thibaud-Erkey C (2010): The deactivation of photocatalytic based air purifiers by ambient siloxanes. *Applied Catalysis B: Environmental* 99, 435-441
- Horii Y, Kannan K (2008): Survey of Organosilicone Compounds, Including Cyclic and Linear Siloxanes, in Personal-Care and Household Products. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 55, 701-710
- Ignatyev IS, Partal F, Gonzalez JLL, Sundius T (2004): Vibrational spectra of trimethylsilanol - The problem of the assignment of the SiOH group frequencies. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 60, 1169-1178
- Johansen I, Wendelboe JF (1981): Dimethylformamide and carbon-disulfide desorption efficiencies for organic vapors on gas-sampling charcoal tube analyses with a gas-chromatographic backflush technique. *Journal of Chromatography* 217, 317-326
- Kennedy ER, Fischbach T, Song R, Eller PM, Shulman SA (1995): Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation. National Institute for Occupational Safety and Health, Division of Physical Sciences and Engineering. Publication No. 95-117
- Kierkegaard A, McLachlan MS (2010): Determination of decamethylcyclopentasiloxane in air using commercial solid phase extraction cartridges. *Journal of Chromatography A* 1217, 3557-3560

- Lamaa L, Ferronato C, Fine L, Jaber F, Chovelon JM (2013): Evaluation of adsorbents for volatile methyl siloxanes sampling based on the determination of their breakthrough volume. *Talanta* 115, 881-886
- Lu Y, Yuan T, Wang W, Kannan K (2011): Concentrations and assessment of exposure to siloxanes and synthetic musks in personal care products from China. *Environmental Pollution* 159, 3522-3528
- Narros A, Del Peso MI, Mele G, Vinot V, Fernandez E, Rodriguez ME (2009): Determination of siloxanes in landfill gas by adsorption on Tenax tubes and TD-GC-MS, Twelfth International waste Management and Landfill Symposium, Sardinia
- Navea JG, Xu S, Stanier CO, Young MA, Grassian VH (2009): Heterogeneous uptake of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and decamethylcyclopentasiloxane (D5) onto mineral dust aerosol under variable RH conditions. *Atmospheric Environment* 43, 4060-4069
- Partyka M, Zabiegala B, Namiesnik J, Przyjazny A (2007): Application of passive samplers in monitoring of organic constituents of air. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 37, 51-78
- Pieri F, Katsoyiannis A, Martellini T, Hughes D, Jones KC, Cincinelli A (2013): Occurrence of linear and cyclic volatile methyl siloxanes in indoor air samples (UK and Italy) and their isotopic characterization. *Environment international* 59, 363-71
- Ras MR, Borrull F, Marcé RM (2009): Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 28, 347-361
- Rasi S, Lehtinen J, Rintala J (2010): Determination of organic silicon compounds in biogas from wastewater treatments plants, landfills, and co-digestion plants. *Renewable Energy* 35, 2666-2673
- Schweigkofler M, Niessner R (1999): Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis. *Environmental Science & Technology* 33, 3680-3685
- Varaprath S, Stutts D, Kozerski G (2006): A Primer on the Analytical Aspects of Silicones at Trace Levels-Challenges and Artifacts – A Review. *Silicon Chemistry* 3, 79-102
- Wang D-G, Norwood W, Alaei M, Byer JD, Brimble S (2013): Review of recent advances in research on the toxicity, detection, occurrence and fate of cyclic volatile methyl siloxanes in the environment. *Chemosphere* 93, 711-25
- Yasuda SK, Loughran ED (1977): Air sampling methods for s-tetrachloroethane and other related chlorinated hydrocarbons. *Journal of Chromatography* 137, 283-292

CHAPITRE 5

*Photocatalytic oxidation of
octamethylcyclotetrasiloxane (D4): Towards a
better understanding of the impact of volatile
methyl siloxanes on photocatalytic systems*

Le traitement photocatalytique à base de TiO_2 est une technique qui a connu un grand développement durant ces dernières années. La plupart de travaux de recherches sont réalisés dans des conditions à l'échelle du laboratoire, sans tenir compte de la complexité de la matrice de l'air.

Même si des systèmes sont déjà commercialisés depuis relativement longtemps, la désactivation du photocatalyseur est l'un des problèmes les plus importants qui n'a que récemment commencé à attirer l'attention des utilisateurs et peu d'études y ont été dédiées. Les principaux composés contribuant à la désactivation des systèmes photocatalytiques seraient les SMVs.

Après avoir montré une présence significative des SMVs dans l'air ambiant, et afin de comprendre les causes ainsi que les étapes conduisant à la désactivation des photocatalyseurs, le D4, un des composés les plus abondants dans l'air ambiant, a été choisi comme molécule modèle des SMVs. Dans ce chapitre sa dégradation photocatalytique a été étudiée à des concentrations de l'ordre de la ppbv.

Des conditions proches des conditions réelles ont été fixées, en combinant l'analyse de la phase gazeuse réalisée par la TD-GC-MS et l'APCI et l'analyse de la surface du photocatalyseur par XPS. Le suivi de conversion du D4 à trois différentes concentrations a été étudié. Le taux de conversion diminuait en fonction du temps révélant ainsi la désactivation du TiO_2 . Des produits intermédiaires ont été identifiés permettant de comprendre les étapes qui ont contribué à la désactivation. Enfin, un mélange constitué de D4 et de toluène a permis d'étudier et de mieux comprendre l'impact du D4 sur la dégradation photocatalytique du toluène.

CHAPITRE 5 : Photocatalytic oxidation of octamethylcyclotetrasiloxane (D4): Towards a better understanding of the impact of volatile methyl siloxanes on photocatalytic systems

*L.Lamaa, C. Ferronato, S. Prakash, L.Fine, F. Jaber, J.M. Chovelon.
publication soumise au journal Applied Catalysis B : Environmental*

Abstract

Photocatalytic treatment of air, using TiO_2 as the catalyst, is developing more and more because of increasing air pollution which is becoming a serious problem that needs to be addressed immediately. Furthermore Volatile Methyl Siloxanes (VMS) are becoming more and more abundant indoors and in ambient air owing to their increased use in different domain such as cosmetic and personnel care products. Once VMS are present in air, rapid catalyst deactivation can be observed and this reduces the efficiency of the photocatalytic system. In this study octamethylcyclotetrasiloxane D4 was chosen as the VMS model, and its photocatalytic oxidation was investigated. Experiments were performed at various D4 concentrations in synthetic air under 40% relative humidity and D4 conversion was measured using TD-GC-MS analysis, while the TiO_2 surface was analysed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Under these conditions at 250 ppbv of D4, the photocatalytic activity as measured by D4 conversion decreased from 98% to 30% after 3 days of irradiation, thus revealing the deactivation of TiO_2 , and total deactivation was observed after three days of irradiation at 500 ppbv of D4. The photocatalysis of toluene was studied under the same conditions over a period of three days and a conversion close to 100% was found without any deactivation, hence leading to the confirmation that only D4 contributes to the deactivation of TiO_2 . Additional experiments on a binary mixture of D4 and toluene allowed us to gain a better understanding of the impact of VMS on photocatalytic systems.

For the photocatalytic oxidation of D4, three photoproducts were identified, viz. heptamethylhydroxycyclotetrasiloxane, heptamethyl(hydroxymethyl)cyclotetrasiloxane and hexamethylcyclotrisiloxane. XPS analyses of the media show an increase in Si/Ti ratio and the appearance of an SiOH component, which allows us to better understand the nature of the deposit responsible for the deactivation of TiO_2 .

Keywords: Volatile methyl siloxanes, octamethylcyclotetrasiloxane (D4), photocatalyst deactivation, Photocatalytic Oxidation, TiO_2 .

1. Introduction

Nowadays, people generally spend more than 80-90% of their time in an indoor environment (e.g. home, office, school, and shopping mall), where they can be exposed to a variety of airborne pollutants such as NO_x , CO, volatile organic compounds (VOCs), and particulate matter. To reduce exposure to these pollutants, different technologies have been implemented such as filtration (Polidori et al. 2013), adsorption (Ewlad-Ahmed et al. 2012, Gunschera et al. 2013) and photocatalytic oxidation (PCO) (Farhanian et al. 2013, O'Keeffe et al. 2013, Vildozo et al. 2010). Although an increasing number of PCO air cleaners have been introduced in the market, the PCO performance is still poorly evaluated due to several reasons and/or limitations:

1. The study of PCO performance under real-life concentrations (ppbv) of indoor pollutants is difficult and requires precise measurements using advanced analytical instrumentation. Thus, most PCO studies have been performed using significantly higher orders of concentration (ppmv) of pollutants than those present in reality. Extrapolating the results is not always simple and whether the same performance, mechanisms and products are obtained remains an open question (Cazoir et al. 2012, Sleiman et al. 2009).
2. Indoor air is a complex mixture of pollutants. It is important to thoroughly investigate the kinetics, mechanisms and reaction products for individual VOCs but how the performance of PCO is affected when challenged with a mixture of VOCs (Vildozo et al. 2011) remains unclear.
3. Relative humidity (RH) is a key parameter influencing the performance of PCO. How it is essential to understand how it impacts the reaction rates, mechanisms and products considering the variability of RH in different indoor environments under different climates (Sleiman et al. 2009).
4. Initial performance of PCO might degrade over time due to poisoning of the catalyst.

While many studies have been carried out to better understand the first three points, only a few have been devoted to the last one and this is surprising, taking into account that deactivation of the photocatalyst is one of the principal practical problems.

In this context, the main pollutants assessed with respect to a possible deactivation have been ethanol (Piera et al. 2002), nitrogen containing compounds (Alberici et al. 2001), and volatile methyl siloxanes (VMS) such as tetramethylsilane or octamethyltrisiloxane (Hay et al. 2010, Sun et al. 2003). The photocatalytic oxidation of VMS is limited, Sun et al. studied the decomposition of gaseous phase of octamethyltrisiloxane on TiO_2 , using relatively high concentration levels (about 20 ppmv). Using XPS they identified a layer of SiO_x on TiO_2 without identifying any intermediate organic compounds. The photocatalytic oxidation of tetramethylsilane was investigated and no intermediate organic products were found (Sun et al. 2003).

As stated earlier VMS are more and more frequently found in indoor and ambient air due to their common use in personal care products, deodorants, skin care products and as conditioners in hair care products (Cheng et al. 2011, Lu et al. 2011, Navea et al. 2009). For example in the United States in 2006, the production volumes of cyclic VMS such as octamethylcyclotetrasiloxane (D4), decamethylcyclopentasiloxane (D5) and dodecamethylcyclohexasiloxane (D6) were in the range of 45-225, 22.5-45, and 0.45-4.5 ktons (EPA 2006), respectively.

Recently volatile cyclic methyl siloxanes were also found in ambient air in three Chinese cities. While D5 was only detected in trace concentrations in a few air samples, hexamethylcyclotrisiloxane (D3) and D4 were, as expected, the dominant compounds found (Wang et al. 2001).

More recently Lamaa et al. also found that D4 was the most abundant VMS with concentration ranging from $1\text{--}5\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in ambient air at petrol pump and $1\text{--}20\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ indoors in parking (Lamaa et al., Lamaa et al. 2013).

On the other hand, some specific models have been developed to predict the atmospheric fate of VMS and their degradation products (McLachlan et al. 2010, Whelan et al. 2004) or to estimate the effects of atmospheric aerosols on the fate of airborne VMS (Navea et al. 2011).

In this context, for a better understanding of the impact of VMS on photocatalytic systems, D4 was chosen as a VMS model compound as it is one of the most important VMS. Its photocatalytic degradation has been followed using advanced analytical methods including thermal desorption coupled to GC-MS (TD-GC-MS), atmospheric pressure chemical ionisation (APCI) and GC coupled to pulsed discharge helium ionization detector GC-PDHID for analysis of the gas phase and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for analysis of the surface. In addition, toluene was chosen as the VOC model, firstly for comparison with D4, and secondly, to evaluate the effect of a mixture constituted of D4 and toluene. Furthermore, toluene belongs to BTEX, a major group frequently encountered in indoor and outdoor air (Demeestere et al. 2008, Jones 1999, Sleiman et al. 2009).

2. Experimental

2.1. Reactor and experimental set-up

Figure 5.1 shows a schematic representation of the experimental set-up used for the PCO of D4 and toluene in gas phase. Experiments were conducted in continuous flow mode using an annular flow-through reactor of about 50 mL, made of stainless steel and equipped with an optical Pyrex glass window (transmittance: wavelength >290 nm), a water cell to prevent overheating and a high pressure mercury UV lamp (HPK 125 W, Philips). The photocatalytic medium was non-woven paper (natural cellulose fiber), coated with TiO₂ PC-500 (100% anatase, BET area: 300 m² g⁻¹, crystal size: 5–10 nm), SiO₂ is used as a binder for the fixation of TiO₂ particles onto the support, supplied by Ahlstrom, France. A gaseous stream of D4 was generated using a permeation tube from VICI (USA) filled by pure liquid D4 and placed inside a furnace maintained at a constant temperature of 50 °C. Nitrogen gas at a constant flow rate of 50 mL min⁻¹ was passed over the permeation tube and subsequently mixed with O₂ or N₂ and water vapour (H₂O) at gas flow rates corresponding to target D4 concentration ranging from 50 to 500 ppbv. The gas flow rates were adjusted using mass flow controllers in the 0–1000 mL min⁻¹ range (Brooks, 5850S series). The final gas stream humidity and temperature were measured using a thermohygrometer (R tonic Hygropalm 1, France).

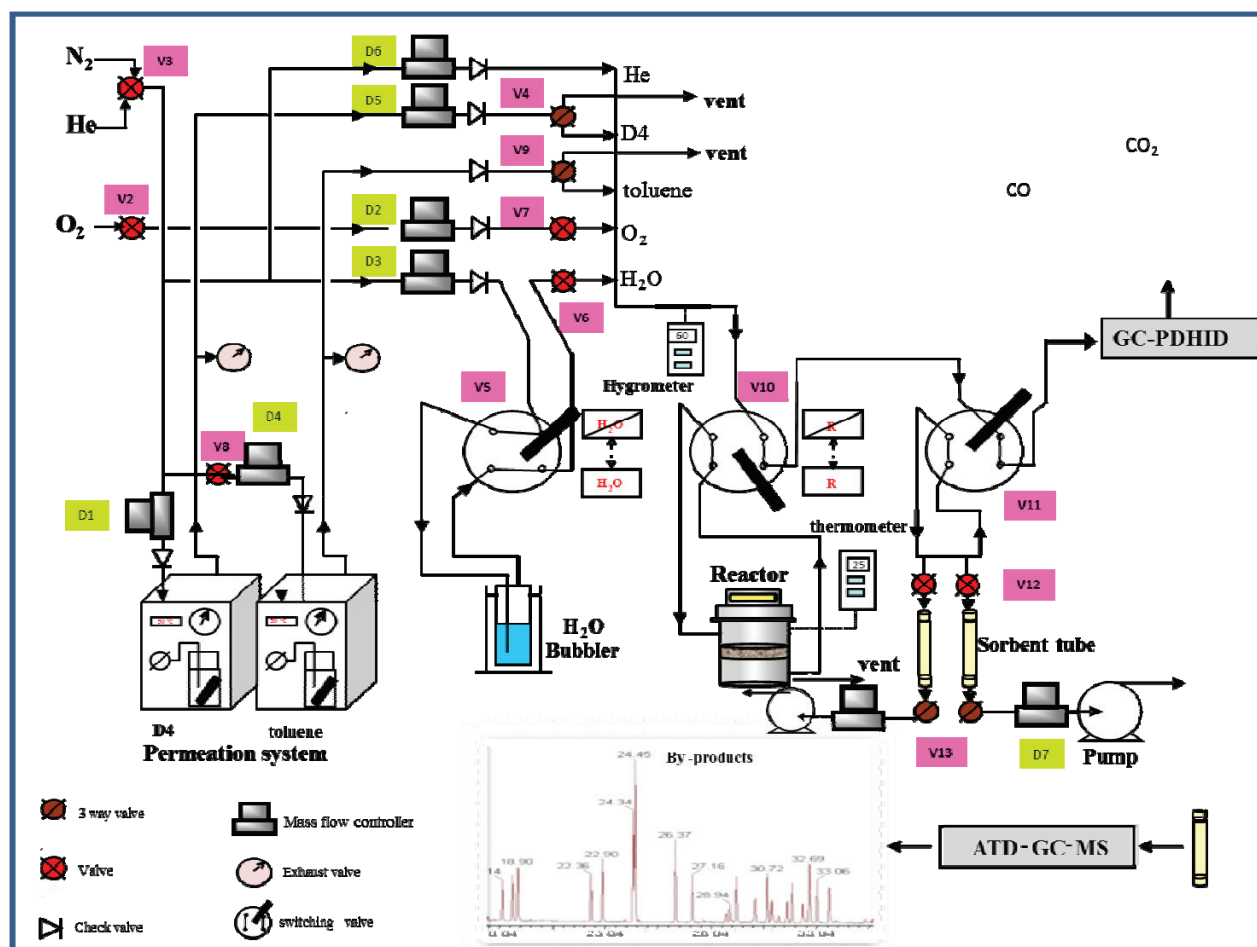


Figure 5.1 Schematic representation of the experimental set-up used for the photocatalytic oxidation of D4

2.2. Sampling and analysis of gaseous intermediates

During the irradiation experiments, D4 and gas phase reaction intermediates were collected for 2 min–1h at regular time intervals and at a flow rate of 30 mL min^{-1} . Multibed solid sorbent tubes packed with Carbotrap C, Carbotrap and Carboxen 1000 (Supelco) in that order were used to adsorb as much the organic compounds as possible (Lamaa et al. 2013). In preliminary experiments, the sampling conditions were tested against breakthrough by collecting a 600 mL sample of toluene and D4 with two identical tubes connected in series. The analysis showed no breakthrough from the first trap to the second one, confirming that no loss of products occurs during the sampling step (2 min, 60 mL). In addition, the repeatability of the whole analytical

procedure (sampling and analysis) was measured and the resulting relative standard deviation was found to be <3%. The analysis of D4 was then performed using TD autosampler series 2 Ultra, thermal desorber Unity Markes, GC 6890 and MS 5973 by Agilent Technologies. The TD was programmed to desorb the tubes at 300°C. The desorbed compounds from the tubes were recondensed in the cold trap (set at -10°C) and the trap was then desorbed by flash heating up to 320°C and compounds were injected to GC-MS with a 10 split ratio. All analytes were quantified using TD-GC-MS multipoint calibration curves developed from pure chemical standards, purchased from Aldrich.

A Varian Select Silanes capillary column (60 m x 0.32 mm x 1.8 µm), a special column for organic silicone compounds, was used for the chromatographic separation of VMS. The oven temperature was initially set at 50°C for 5 min, and heated at a rate of 10°C.min⁻¹ to 240°C, then maintained at this temperature during 1 minute. The carrier gas flow was set at 1.4 mL min⁻¹ and the GC-MS interface was set at 280°C. The EI mass spectrum was obtained for siloxanes with electron energy of 70 eV over a mass range of 30-500 amu. Acquisition mode was set to SCAN/SIM.

Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI) analysis, which is an ionization method considered a complement to electrospray, generates primarily singly-charged ions and not multiply-charged ions. It was investigated in order to obtain molecular mass data of intermediate compounds, D4 and gas phase reaction intermediates were collected for 3h at flow rate of 100 mL min⁻¹ using activated carbon SKC tube. Desorption was carried out using dichloromethane as the extraction solvent. Samples were then injected directly to APCI.

2.3. Calibration curves

Calibration curves were performed by liquid doping of 1 µL of D4 and toluene solutions, using the heated injector port of a conventional chromatograph set at 250°C and a flow of helium set at 60 mL.min⁻¹ during 4 min. Once prepared the tubes containing the standard solutions were desorbed in the TD as described earlier for the samples. This calibration was used for D4 and toluene.

2.4. On-line measurements of CO/CO₂

The formation of CO/CO₂ during the reaction was monitored every 2 h using a GC–PDHID instrument that consisted of one 10-way Valco valve (V10) equipped with a 1 mL sample loop, two packed chromatographic columns placed in parallel configuration: a Porapak Q (L: 5 m, ID: 1/8") and a Tamis 13-X (L: 2 m, ID: 1/16") from RESTEK, a D4-I detector (Valco instruments). The carrier gas was pure Helium 6.0 from Linde which was additionally purified by a Valco HP-2 purifier. The oven temperature was 45 °C and column flow rates were 10 mL min⁻¹ for Tamis 13-X and 30 mL min⁻¹ for Porapak Q. Using these conditions, analysis time was around 5 min. Calibration of CO/CO₂ was carried out using a standard mixture of CO/CO₂ (5 ppmv in He). The detection limits for CO and CO₂ were 40 and 20 ppbv respectively. The relative standard deviation was 1.2% for CO and 0.9% for CO₂. For CO/CO₂ measurements, it should be pointed out that synthetic air in the photo reactor was replaced by He/2% Oxygen during all irradiation experiments in order to avoid the overlapping of chromatographic peaks of N₂/ O₂ with those of CO/CO₂ during the GC–PDHID analysis. Preliminary experiments were conducted to evaluate the difference when Helium was used instead of N₂ and when only 2% of O₂ was employed. The results showed that the variation of conversion of D4 was negligible.

2.5. Analysis of adsorbed species

TiO₂ surface was investigated after PCO using X-ray photoelectron spectroscopy. XPS analysis was performed on the area of the slides exposed to the UV and D4 to measure the amount of silica that had accumulated on the surface from photocatalytic action. The X-ray source was monochromatised Al K α (h ν = 1486.6 eV), and analyser pass energies: 160 eV for widescans and 20eV over specific photoelectron peaks applied. Cumulative scans were carried out over each peak and total scan time for each region studied was 5-50min. All spectra were referenced to the Ti2p 3/2 peak fixed at 458.8 eV, representative of TiO₂ present in the catalyst.

3. Results and discussion

3.1. Photocatalytic oxidation of D4

In order to evaluate the effect of D4 on the photocatalytic system, experiments were performed at different D4 concentrations in synthetic air under 40% of relative humidity. Inlet concentration was set at 50, 250 and 500 ppbv in order to determine the effect of D4 concentrations. Experiments were carried out in triplicate. The conversion of D4 was calculated from the difference between the inlet and outlet D4 concentrations, as follows:

$$\text{Conversion \%} = ([\text{D4}]_{\text{in}} - [\text{D4}]_{\text{out}}) / [\text{D4}]_{\text{in}} \times 100$$

Figure 5.2 shows the variation of conversion of D4 at different concentrations as a function of times. At both 250 ppbv and 500 ppbv of D4, D4 conversion was found to decrease significantly with irradiation time from 98% to 30% and from 98% to less than 1 %, respectively, while a less significant decrease was observed at 50 ppbv.

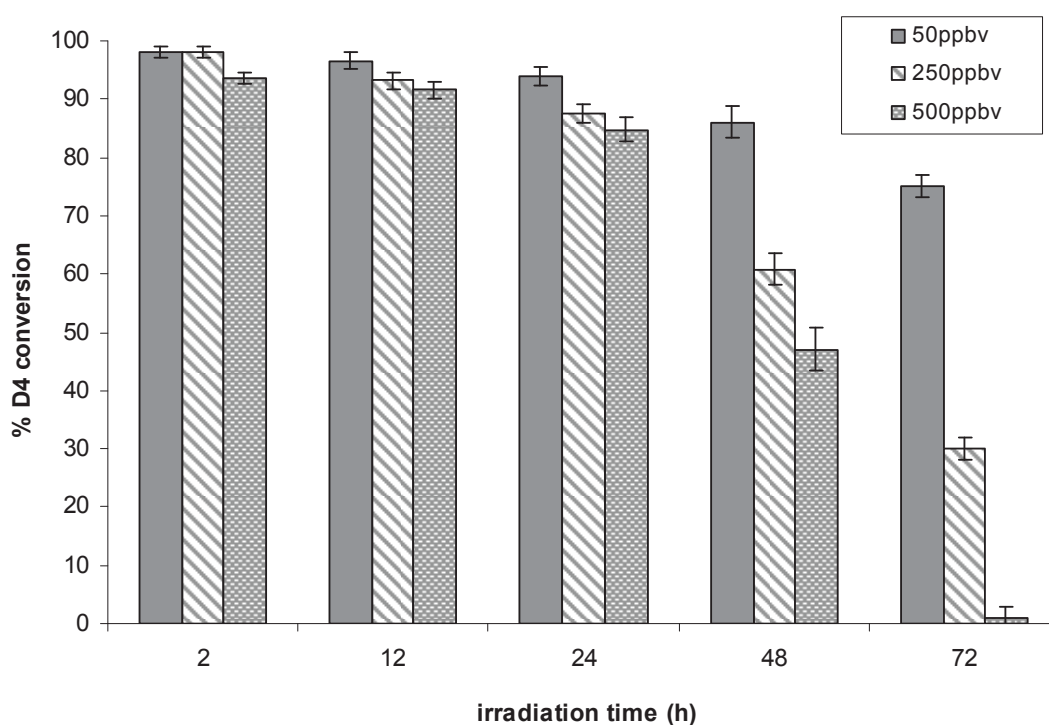


Figure 5.2 Influence of concentration on the conversion (%) of D4 (RH: 40%)

So, for the three tested concentrations, results show that the PCO efficiency decrease after 3 days of irradiation, revealing a deactivation of TiO_2 accompanied by a yellowish coloration of the media which means that D4 concentration affected the photocatalytic degradation efficiency. For the following experiments, D4 photocatalysis was performed at 250 ppbv.

3.2. Photocatalytic oxidation of toluene

In order to further understand the cause of this decreased activity, toluene was chosen as a model VOC. The PCO of 250 ppbv of toluene was performed using the same conditions (flow rate, oxygene and relative humidity) as for D4 experiments.

Figure 5.3 shows toluene conversion as a function of irradiation time. Contrary to the results obtained with D4, toluene conversion remains stable at ca. 100 % during the three days of irradiation as it was found in a previous study (Sleiman et al. 2009).

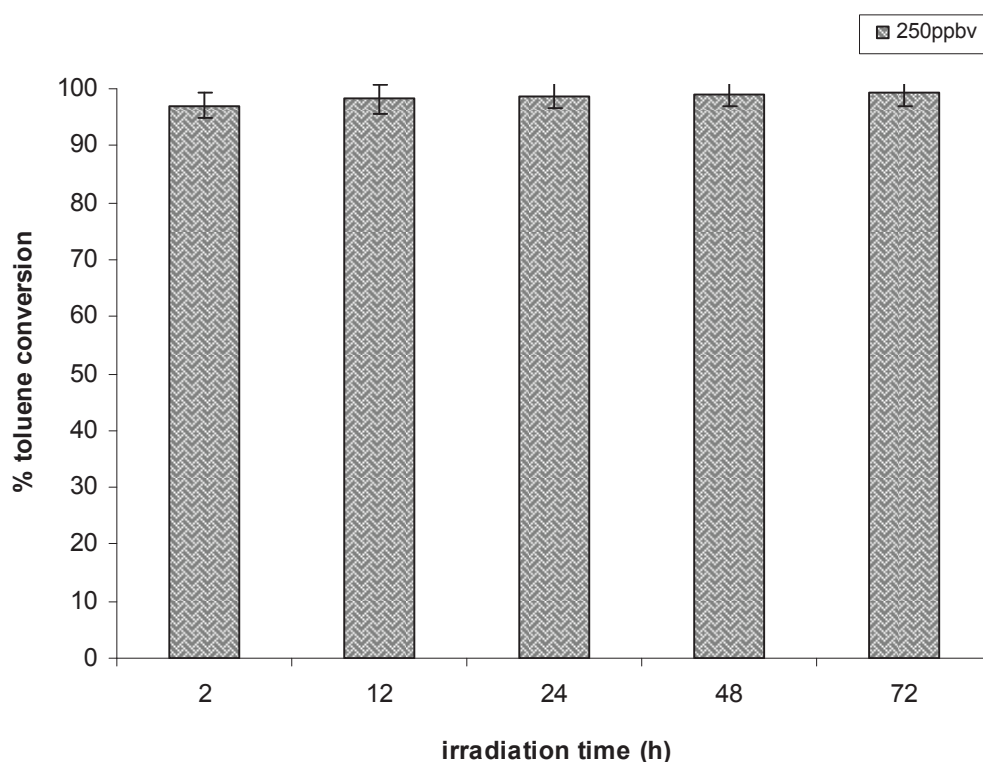


Figure 5.3 Conversion (%) of toluene (RH: 40%)

3.3. Mineralization on-line measurements

The mineralization extent (%) was determined by comparing the concentration of carbon dioxide (CO₂) produced to the theoretical one (if mineralization is complete: 1 mole of D4 should lead to the formation of 8 moles of CO₂), using the following equation:

$$\% \text{ Selectivity toward CO}_2 (S_{\text{CO}_2}) = ([\text{CO}_2]_{\text{measured}} / [\text{CO}_2]_{\text{theoretical}}) \times 100$$

Where

$$[\text{CO}_2]_{\text{theoretical}} = 8 \times \% \text{ conversion} \times [\text{D4}]_{\text{in}} / 100$$

Figure 5.4 shows that while D4 conversion decreases from 98% to 30% after 3 days of irradiation, the mineralization selectivity toward CO₂ decreases from 65% to 41% with an almost constant value between 48h and 72h. Even if the (S_{CO_2}) of the mineralization seems to be relatively similar for 48h and 72h, the number of molecules mineralized decreased since the conversion rate decreases in the same time.

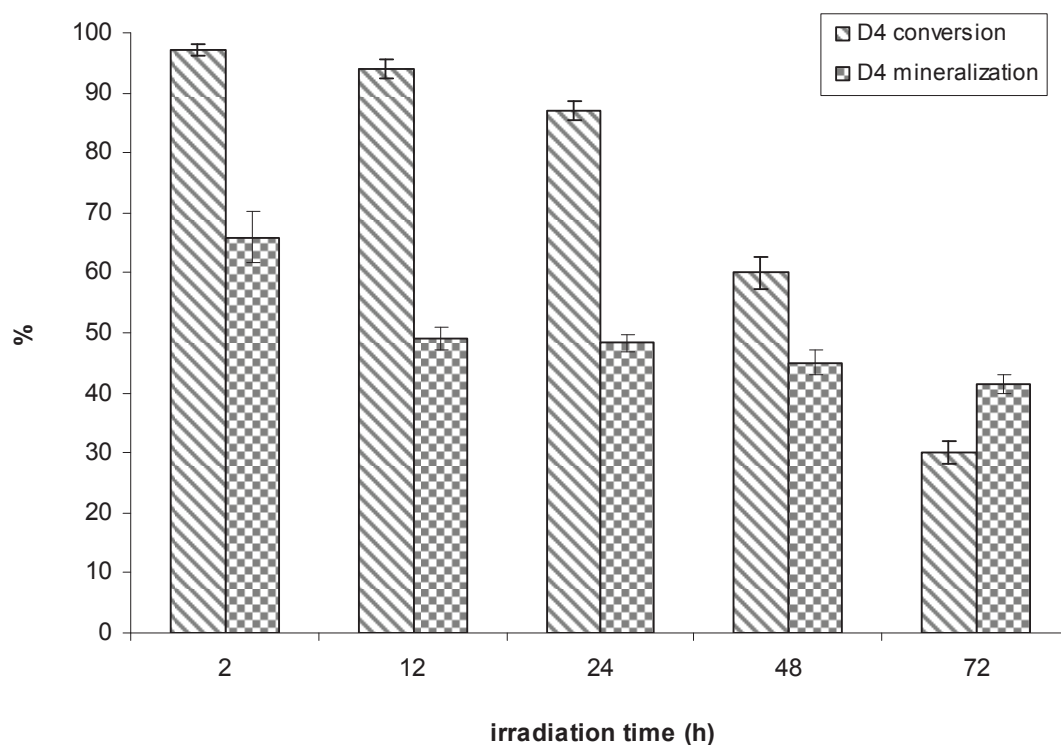


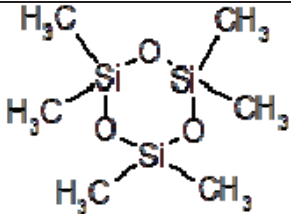
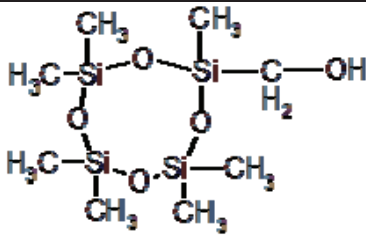
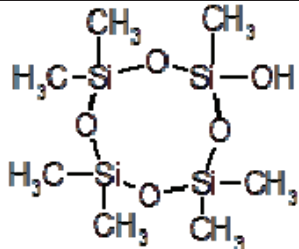
Figure 5.4 Comparison of conversion (%) and mineralization (%) for D4 (inlet conc 250 ppbv, RH: 40%)

3.4. Reaction products in gas phase

Sun et al. studied the photodegradation of linear octamethyltrisiloxane but no organic intermediates were detectable in their experimental conditions (Sun et al. 2003) which consisted of GC with a methanizer and a flame ionization detector and XPS analysis. In the same way, by using electron microprobe (EMP) and XPS analysis Hay et al. did not identify organic intermediates (Hay et al. 2010) during the PCO of tetramethylsilane.

In our case, by the use of sampling tubes followed by analysis using TD-GC-MS allowed us to identify some intermediates. Indeed, these intermediates were characterized only by some fragments and not by the ion molecular peaks. APCI method was used in order to obtain information of the molecular peak mass value. Using these two methods, three photoproducts were identified during D4 PCO, which are heptamethylhydroxycyclotetrasiloxane, heptamethyl(hydroxymethyl) cyclotetrasiloxane and hexamethylcyclotrisiloxane as seen in table 5.1. Heptamethylhydroxycyclotetrasiloxane and heptamethyl(hydroxymethyl)cyclotetrasiloxane were also identified in a previous study dealing with the photodegradation of D4 with OH radical (Sommerlade et al. 1993).

Table 5.1 Mass spectra and data structures of identified intermediates by TD-GC-MS and APCI after irradiation of D4 in presence of TiO₂

Name	Structure	Retention time (min)	(M+H) ⁺ (APCI)	Fragment ions (EI-MS) (m/z)
hexamethylcyclotrisiloxane (P1)		11.5	223	207, 191, 177, 96
heptamethyl(hydroxymethyl) cyclotetrasiloxane (P2)		17.7	313	297, 267, 251, 237, 207, 193, 179, 119, 103, 73, 59
Heptamethylhydroxy cyclotetrasiloxane (P3)		20.3	299	283, 267, 237, 223, 193, 147, 126, 105, 89, 75, 45

3.5. XPS analysis

The analysis of the TiO₂ surface after D4 PCO using XPS could be helpful to find out more about the deactivation mechanism of the catalyst. Table 5.2 shows the Si/Ti ratio at different times of irradiation and a clear increase in the Si/Ti ratio as a function of the irradiation time is noted, leading to the conclusion that compounds containing silicium were more and more adsorbed on the TiO₂ surface during D4.

Table 5.2 Silicon titanium ratio during irradiation of D4

Irradiation times (h)	Si/Ti
0h	20.5
48h	31.7
72h	39.4

Figure 5.5 shows the change of the TiO_2 XPS spectra in the Si2p regions before and after irradiation for different periods. The figure shows the presence of SiO_2 binding energy (B.E. = 103 eV)(1992) in the blank (only the media, without D4) due to the use of SiO_2 in the photocatalytic media as mentioned before but a new Si 2p component was observed at lower binding energy (B.E.= 101.5 eV) after 48h of PCO which was attributed to the formation of SiOH. After 72 hours of PCO, only the SiO_2 peak at 103 eV remains.

This result might be explained by the fact that during irradiation intermediate organic compounds containing SiOH were first adsorbed on TiO_2 surface while after 3 days of irradiation, SiOH adsorbed on the TiO_2 surface becomes progressively oxidised into SiO_2 .

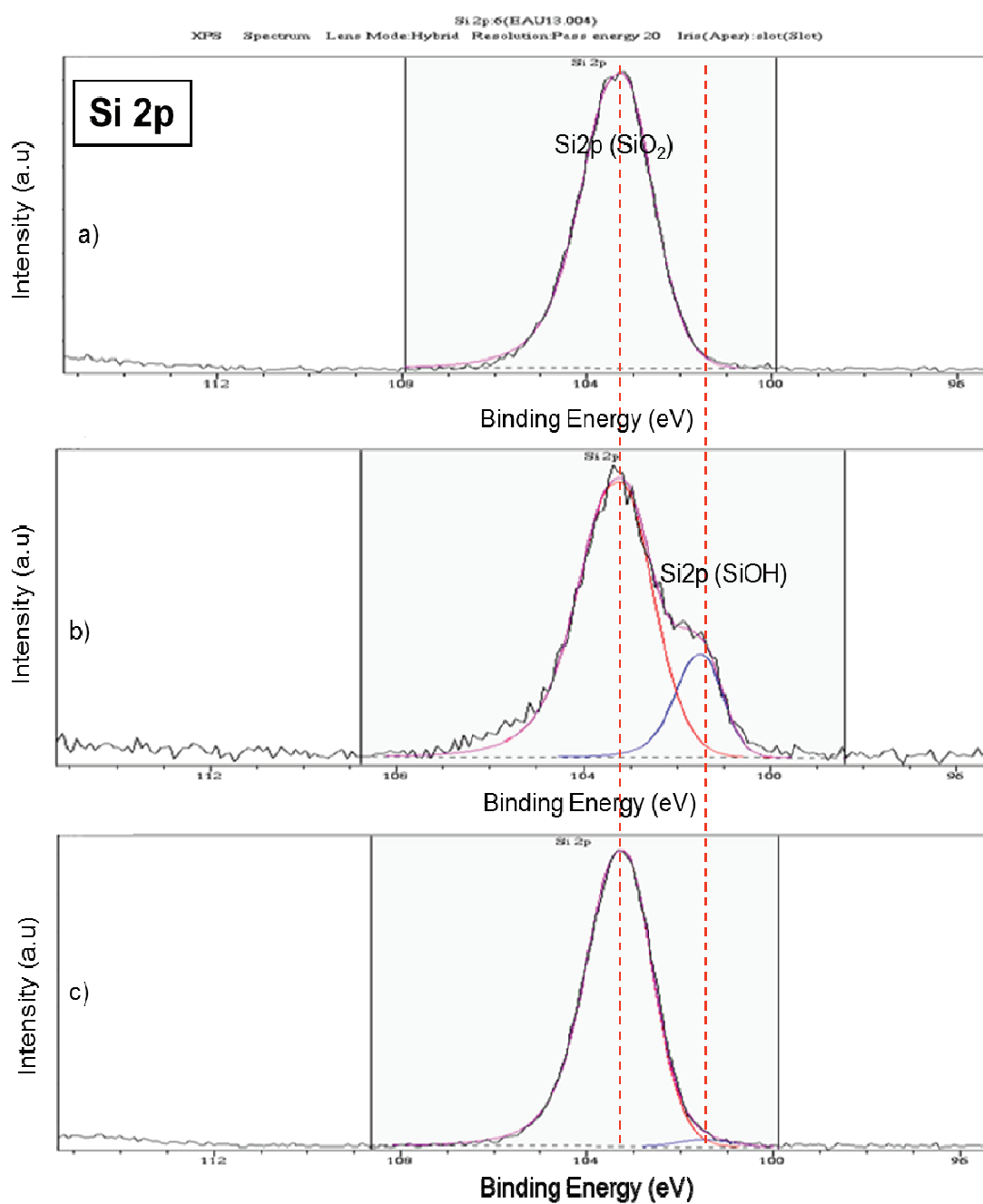


Figure 5.5 XPS spectra for Si 2p region at various times of D4 irradiation : a) 0 hours; b) 48 hours ; c) 72 hours

Figure 5.6 shows the changes in the O1s peak before and after irradiation. Before irradiation two peaks existed, the first corresponds to O1s in SiO₂ (B.E. = 532 eV), and the second one corresponds to O1s in TiO₂ (B.E. = 529.9eV).

After 48 hours of irradiation, a new peak (B.E. = 531 eV) was observed which was attributed to the presence of OH. On the other hand, the peak at (B.E. = 529.9 eV) corresponding to TiO₂ decreases significantly after 48 and 72 hours. After 72 hours of irradiation only the component SiO₂ is present. The results are in agreement with those of Si2p and can be explained by the formation of an overlayer of intermediate compounds during the PCO on TiO₂ and leading to its deactivation. In addition the presence of OH after 48 hours can be attributed to intermediate organic compounds containing OH and after 3 days of irradiation, the adsorbed organic compounds on the TiO₂ surface become progressively oxidised into SiO₂.

Ambient carbon contamination is always present, and this often complicates analysis of the C1s peak. In the present work, results of atomic percentages of carbon analysed by XPS are in line with those obtained with Si2p. The carbon content increases first after 48h of PCO from 25% to 42% and then decreases to 31% after 3 days.

These results could lead to the conclusion that at 48h, intermediates are constituted of SiOH and methyl groups (and/or methylene), but after 72h, SiOH and methyl (and/or methylene) groups are oxidised into SiO₂.

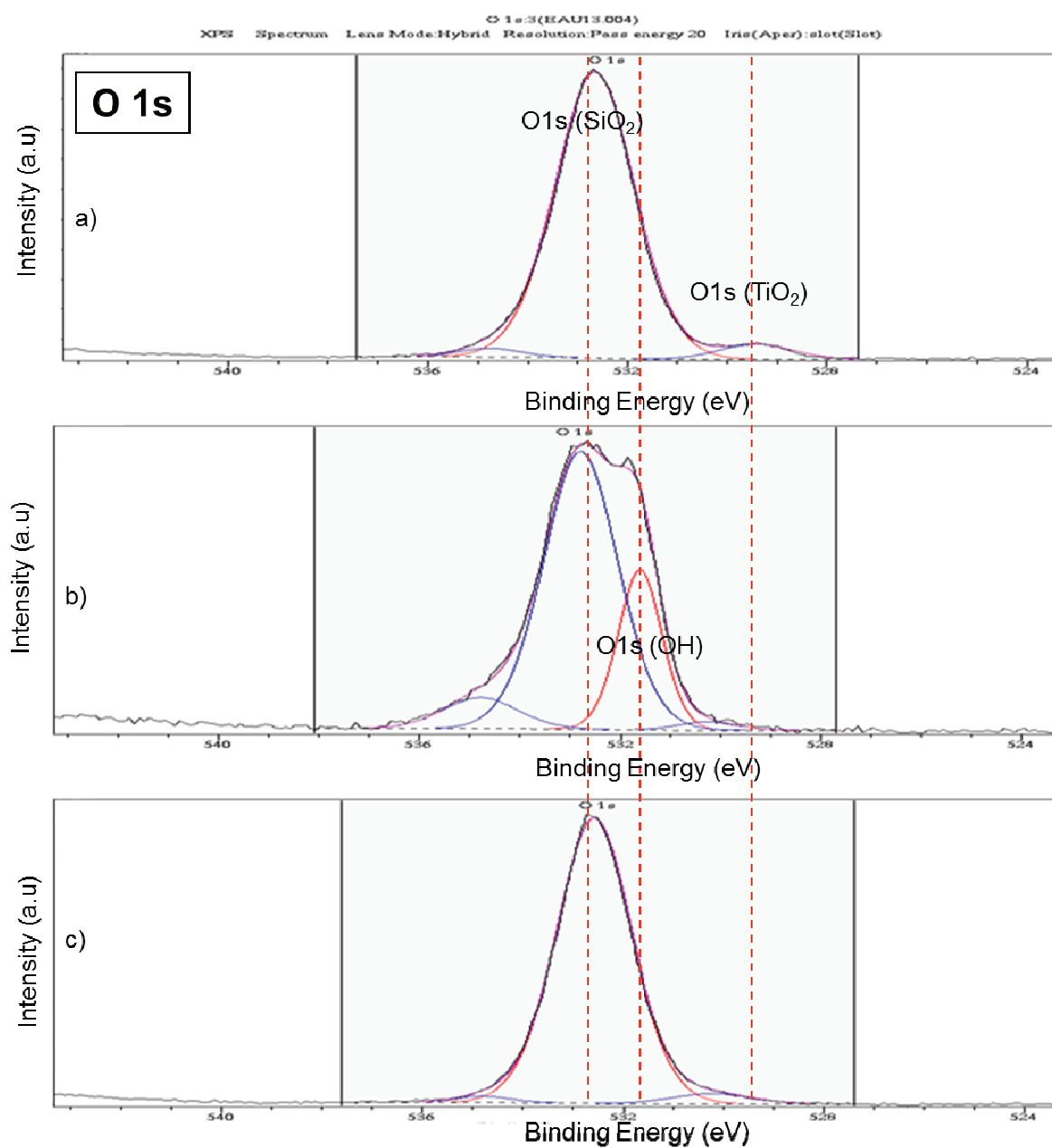


Figure 5.6 XPS spectra for O 1s region at various times of D4 irradiation: a) 0 hours; b) 48 hours ; c) 72 hours

3.6. Reaction pathways

On the basis of the analysis of TD-GC-MS, APCI and XPS measurements combined with the identification of reaction intermediates and literature data, the first steps of possible photocatalytic degradation pathway of D4 are proposed in figure 5.7.

The first step implies the oxidation of the D4 via $\text{HO}\cdot$ to form an alkyl radical and water. This alkyl radical can react with O_2 or an $\text{HO}\cdot$ radical leading to 2 pathways. In the first one, the alkyl radical reacts with $\text{HO}\cdot$, to give the intermediate compound identified in phase gas, heptamethyl(hydroxymethyl)cyclotetrasiloxane.

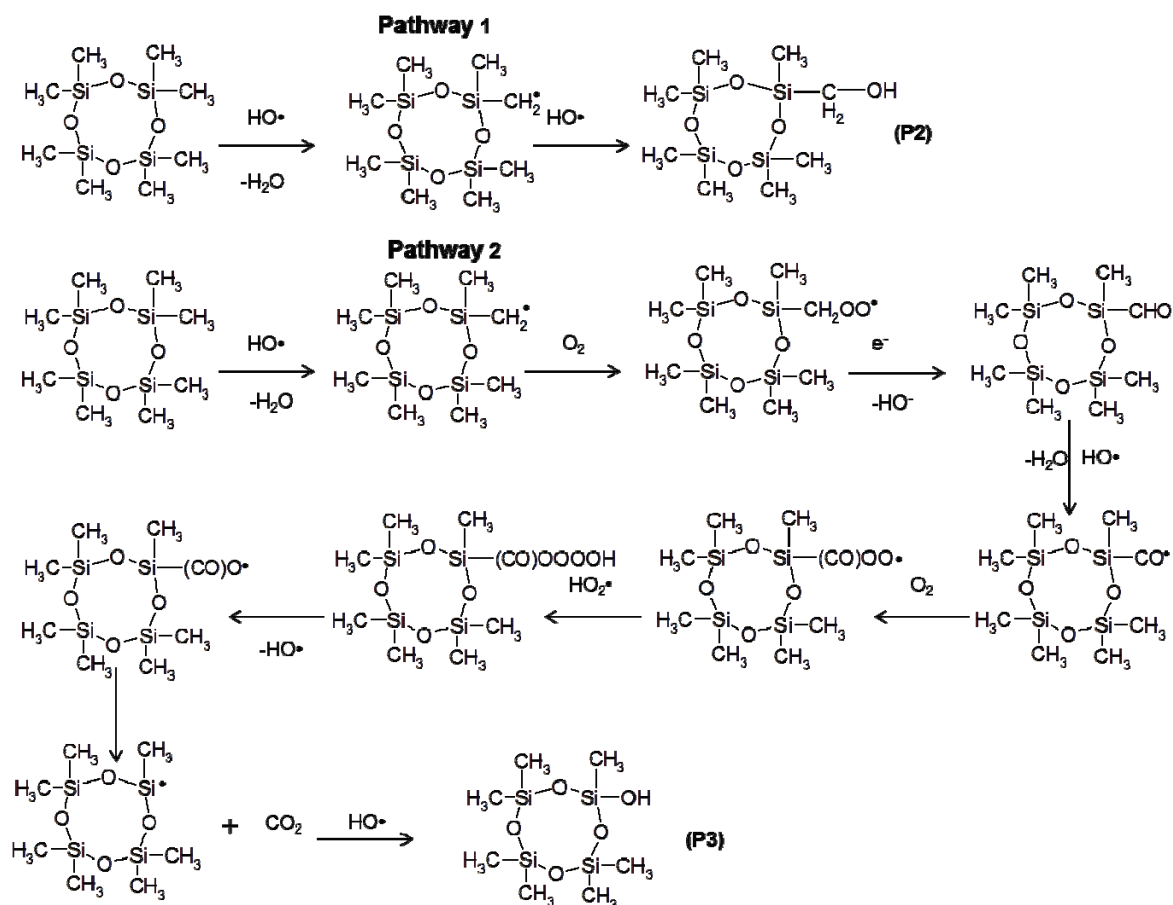


Figure 5.7 Proposed reaction pathways for the photocatalytic oxidation of D4 in gas phase

In the second one, as seen in figure 5.7, the alkyl radical reacts with O_2 to produce a peroxy radical attached to D4 as proposed by Sommerlade et al. (Sommerlade et al. 1993). This peroxy radical can gain one electron to form an aldehyde attached to one of the Si of D4. The next step consists in the oxidation of this product by $HO\bullet$, then the product formed can be further oxidized by $HO_2\bullet$ to form a tetraoxide attached to D4, where it decomposes to form radical products ($-Si-COO\bullet$ and $HO\bullet$) (Ikeda et al. 1997). Additional decomposition produces $-Si$ radical and CO_2 while the next step is an oxidation of the silicon radical with $HO\bullet$ to give heptamethylhydroxycyclotetrasiloxane. The CO_2 formed desorbs and is detected in the gas phase using PDHID analysis while heptamethylhydroxycyclotetrasiloxane seems to remain mainly adsorbed on the surface of the catalyst as was shown in XPS analysis, and only a small amount was found in the gas phase using TD-GC-MS and APCI.

While D3 was identified as an intermediate compound, there is no detailed pathway proposed, but probably a ring opening during the photocatalytic degradation occurred to give linear compounds which can form a ring with the loss of $Si(CH_3)OH$, as Whelan et al. proposed (Whelan et al. 2004).

3.7. Photocatalytic oxidation of D4/Toluene binary mixture

Experiments on a binary mixture made up of D4 and toluene were carried out for a better understanding of the impact of VMS on photocatalytic systems. The different inlet concentrations of mixtures of D4/toluene used in the feed stream are explained in table 5.3.

Table 5.3 Inlet composition of D4/toluene mixtures

Compound	Mixture A ratio (ppbv)	Mixture B ratio (ppbv)
	[D4] = [Toluene]	[D4] < [Toluene]
D4	250±6	50±3
Toluene	250±6	250±6

As shown in figure 5.8, for mixture A (250 ppbv for each pollutant), toluene conversion reaches 98% in the first hours of the PCO while D4 conversion was ca. 75%. After 12h of irradiation, the toluene conversion decreases from 98 to 77% and then continues steadily to decrease down to 72h of irradiation to reach a value of ca. 20 %.

The behavior of D4 is different since at the beginning of the experiment a conversion of 75 % is reached, but after 24 hours the D4 conversion increases. Beyond this time, D4 conversion rate decreases regularly but to a lesser extent with respect to the toluene. Intermediate compounds of D4, adsorb on the TiO₂ surface, leading progressively to a decrease in TiO₂ activity.

For mixture B (50 ppbv and 250 ppbv for D4 and toluene, respectively) as shown in figure 8, the same trend is observed but to a lesser extent. At the beginning since D4 is less concentrated its conversion is more difficult than in mixture A.

For mixture B, the deactivation of TiO₂ appears after a longer irradiation time.

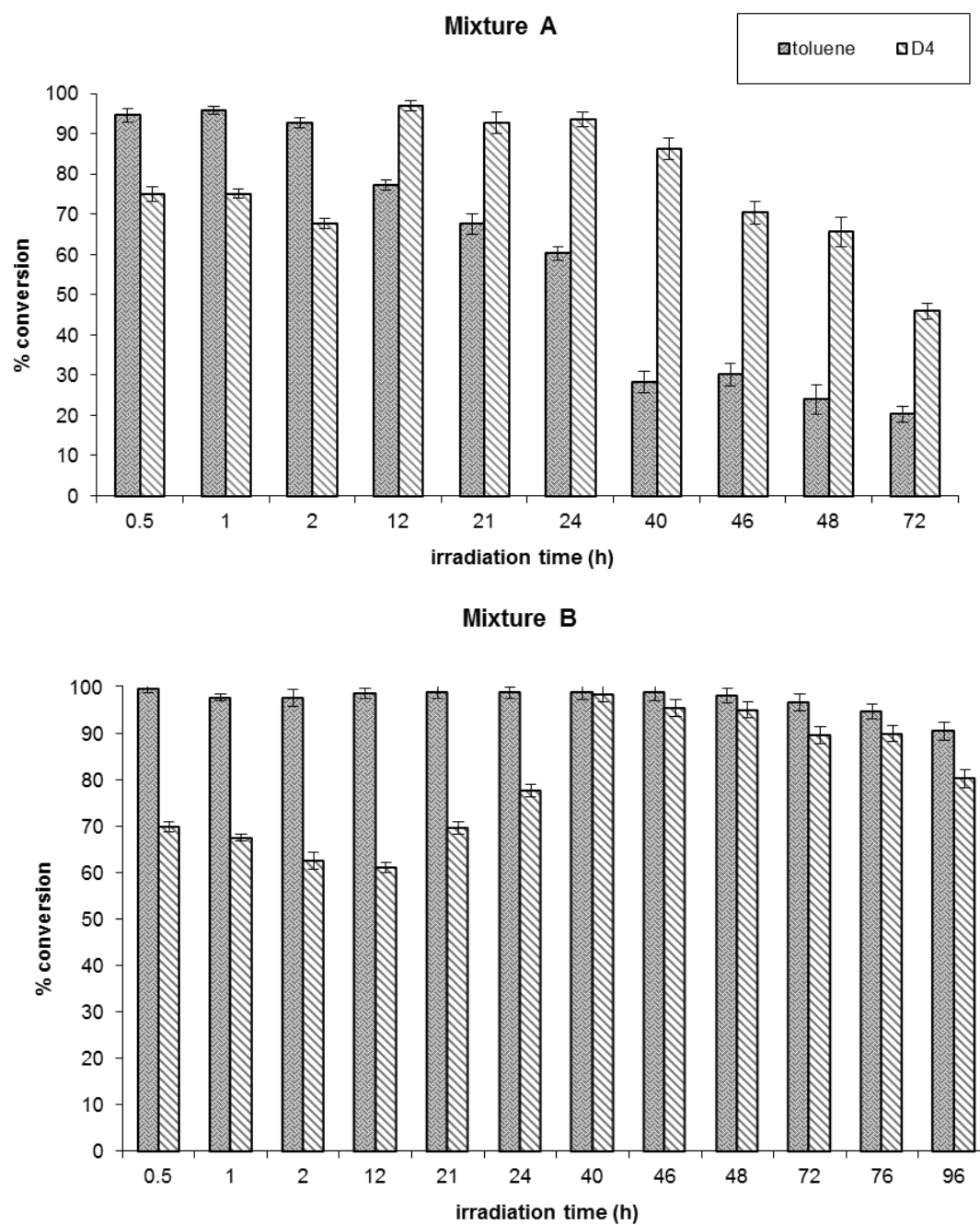


Figure 5.8 Influence of conversion (%) of toluene in presence of D4 ; RH = 40% (Mixture A inlet concentration: [D4] = [toluene] = 250 ppbv; Mixture B inlet concentration: [D4] = 50 ppbv ; [toluene] = 250 ppbv)

4. Conclusion

This work illustrates the effect of VMS on photocatalytic systems using D4 as a model compound. It was shown that photocatalytic activity decreased with increasing reaction time. These results were tentatively explained first by the analysis of the gas phase using techniques such as TD-GC-MS, APCI in which three different intermediate organic products were identified viz., heptamethylhydroxycyclotetrasiloxane, heptamethyl(hydroxymethyl) cyclotetrasiloxane and hexamethylcyclotrisiloxane. Secondly, the TiO_2 surface was also analysed using XPS and it was found that after 48h of PCO, a deposit of organic intermediates containing SiOH could be responsible for a partial TiO_2 deactivation while after 72h the almost total deactivation was due to the formation of SiO_2 .

Experiments on a binary mixture made up of D4 and toluene were also carried out in order to highlight the impact of D4 on photocatalytic systems, and results showed that D4 was responsible for the deactivation of TiO_2 which was revealed by a decrease in photocatalytic activity.

Acknowledgment

We are grateful for Dr Florian Albrieux and Christian Duchamp from institute de chimie et biochimie moléculaires et supramoléculaires (ICBMS) for APCI analysis and for valuable discussions.

References

Alberici RM, Canela MC, Eberlin MN, Jardim WF (2001): Catalyst deactivation in the gas phase destruction of nitrogen-containing organic compounds using TiO₂/UV-VIS. *Applied Catalysis B: Environmental* 30, 389-397

Cazoir D, Vildoze D, Sleiman M, Ferronato C, Fine L, Chovelon J-M (2012): Analysis of gas phase intermediates and mineralization during the photocatalytic oxidation of organic pollutants: a critical step towards the performance evaluation. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 92, 923-932

Cheng Y, Shoeib M, Ahrens L, Harner T, Ma J (2011): Wastewater treatment plants and landfills emit volatile methyl siloxanes (VMSs) to the atmosphere: Investigations using a new passive air sampler. *Environmental Pollution* 159, 2380-2386

Demeestere K, Dewulf J, De Witte B, Beeldens A, Van Langenhove H (2008): Heterogeneous photocatalytic removal of toluene from air on building materials enriched with TiO₂. *Building and Environment* 43, 406-414

EPA U (2006): Non-confidential 2006 IUR Company/Chemical Records. <<http://cfpub.epa.gov/iursearch/index.cfm?err=t#chemical>>.

Ewlad-Ahmed AM, Morris MA, Patwardhan SV, Gibson LT (2012): Removal of Formaldehyde from Air Using Functionalized Silica Supports. *Environmental Science & Technology* 46, 13354-13360

Farhanian D, Haghighat F, Lee CS, Lakdawala N (2013): Impact of design parameters on the performance of ultraviolet photocatalytic oxidation air cleaner. *Building and Environment* 66, 148-157

Gunschera J, Markewitz D, Koberski U, Salthammer T (2013): Catalyzed Reactions on Mineral Plaster Materials Used for Indoor Air Purification. *Clean-Soil Air Water* 41, 437-446

Hay SO, Obee TN, Thibaud-Erkey C (2010): The deactivation of photocatalytic based air purifiers by ambient siloxanes. *Applied Catalysis B: Environmental* 99, 435-441

Ikeda K, Hashimoto K, Fujishima A (1997): Comparative studies on the photocatalytic decomposition of ethanol and acetaldehyde in water containing dissolved oxygen using a microelectrode technique. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 437, 241-244

Jones AP (1999): Indoor air quality and health. *Atmospheric Environment* 33, 4535-4564

Lamaa L, Ferronato C, Fine L, Jaber F, Chovelon JM. Contribution to measurements of volatile methyl siloxanes (VMS) in biogas and in ambient using TD-GC-MS by comparing different adsorbents.(submitted)

- Lamaa L, Ferronato C, Fine L, Jaber F, Chovelon JM (2013): Evaluation of adsorbents for Volatile Methyl Siloxanes sampling based on the determination of their breakthrough volume. *Talanta* 115, 881-886
- Lu Y, Yuan T, Wang W, Kannan K (2011): Concentrations and assessment of exposure to siloxanes and synthetic musks in personal care products from China. *Environmental Pollution* 159, 3522-3528
- McLachlan MS, Kierkegaard A, Hansen KM, van Egmond R, Christensen JH, Skjoth CA (2010): Concentrations and Fate of Decamethylcyclopentasiloxane (D5) in the Atmosphere. *Environmental Science & Technology* 44, 5365-5370
- Navea JG, Xu S, Stanier CO, Young MA, Grassian VH (2009): Heterogeneous uptake of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and decamethylcyclopentasiloxane (D5) onto mineral dust aerosol under variable RH conditions. *Atmospheric Environment* 43, 4060-4069
- Navea JG, Young MA, Xu S, Grassian VH, Stanier CO (2011): The atmospheric lifetimes and concentrations of cyclic methylsiloxanes octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and decamethylcyclopentasiloxane (D5) and the influence of heterogeneous uptake. *Atmospheric Environment* 45, 3181-3191
- O'Keeffe C, Gannon P, Gilson P, Kafizas A, Parkin IP, Binions R (2013): Air purification by heterogeneous photocatalytic oxidation with multi-doped thin film titanium dioxide. *Thin Solid Films* 537, 131-136
- Piera E, Ayllon JA, Domenech X, Peral J (2002): TiO₂ deactivation during gas-phase photocatalytic oxidation of ethanol. *Catalysis Today* 76, 259-270
- Polidori A, Fine PM, White V, Kwon PS (2013): Pilot study of high-performance air filtration for classroom applications. *Indoor Air* 23, 185-195
- Sleiman M, Conchon P, Ferronato C, Chovelon J-M (2009): Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental* 86, 159-165
- Sommerlade R, Parlar H, Wrobel D, Kochs P (1993): Product analysis and kinetics of the gas-phase reactions of selected organosilicon compounds with OH radicals using a smog chamber-mass spectrometer system. *environmental Science and Technology* 27, 2435-2440
- Sun R-D, Nakajima A, Watanabe T, Hashimoto K (2003): Decomposition of gas-phase octamethyltrisiloxane on TiO₂ thin film photocatalysts-catalytic activity, deactivation, and regeneration. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 154, 203-209
- The principal hand book of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (1992)
- Vildoza D, Ferronato C, Sleiman M, Chovelon J-M (2010): Photocatalytic treatment of indoor air: Optimization of 2-propanol removal using a response surface methodology (RSM). *Applied Catalysis B: Environmental* 94, 303-310

Vildoza D, Portela R, Ferronato C, Chovelon J-M (2011): Photocatalytic oxidation of 2-propanol/toluene binary mixtures at indoor air concentration levels. *Applied Catalysis B-Environmental* 107, 347-354

Wang XM, Lee SC, Sheng GY, Chan LY, Fu JM, Li XD, Min YS, Chan CY (2001): Cyclic organosilicon compounds in ambient air in Guangzhou, Macau and Nanhai, Pearl River Delta. *Applied Geochemistry* 16, 1447-1454

Whelan MJ, Estrada E, van Egmond R (2004): A modelling assessment of the atmospheric fate of volatile methyl siloxanes and their reaction products. *Chemosphere* 57, 1427-1437

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

Le travail réalisé au cours de ce mémoire avait pour objectifs de mettre à point une méthode d'analyse des siloxanes méthyliques volatils dans le biogaz et dans l'air et d'étudier leur impact sur l'efficacité des systèmes photocatalytiques.

Dans cette optique, nous avons tout d'abord rassemblé les éléments bibliographiques nécessaires à la connaissance des molécules étudiées « les SMVs », et nous avons révélé les problématiques causées par leur présence dans différents milieux, notamment dans le biogaz au cours de sa valorisation ou encore dans les systèmes photocatalytiques, ces derniers se désactivant progressivement.

Dans le cadre de l'étude expérimentale, la démarche que nous avons choisi ici de mettre en œuvre a été consacrée dans un premier temps à l'optimisation de l'étape de l'échantillonnage qui est une étape cruciale permettant d'aboutir à une quantification aussi fiable que possible des SMVs.

Cette première partie a consisté à tester un certain nombre d'adsorbants et pour la première fois, déterminer leur volume de perçage vis-à-vis des différents SMVs. Les différents adsorbants choisis ont été: Tenax TA, Chromosorb 106, Carbotrap C, Carbotrap, Carbosieve SIII et Carboxen 1000. Ces données ont contribué au choix des adsorbants capables de piéger les SMVs d'une manière quantitative.

De ces études, il en ressort que le Tenax TA n'est pas adapté pour le prélèvement des SMVs, de faibles volumes de perçages des SMVs ont été observés lors de son évaluation. De même, alors que le Carbosieve SIII est considéré comme un adsorbant adéquat pour les composés les plus volatils, il ne s'est pas montré adapté au prélèvement des SMVs.

Puisque le Chromosorb 106 a permis d'obtenir des volumes de perçage plus élevés pour les différents SMVs que le Carbosieve SIII et le Tenax TA, il a été sélectionné comme adsorbant pour le prélèvement des SMVs. Enfin le Carboxen 1000 s'est révélé le matériau le plus adapté

pour l'échantillonnage du TMS et du L2, les valeurs du volume de perçage obtenues étant élevées.

Par ailleurs, puisque pour les SMVs les moins volatils, une adsorption irréversible a eu lieu, nous avons envisagé d'utiliser différents adsorbants (Carbotrap C - Carbotrap - Carboxen 1000) pour obtenir les meilleures performances analytiques, les deux premiers ayant pour rôle de piéger les SMVs les moins volatils pour éviter qu'ils s'adsorbent irréversiblement sur le Carboxen 1000.

Par la suite une évaluation de la teneur des SMVs présents dans le biogaz et dans l'air ambiant s'avérait indispensable afin de confirmer les résultats obtenus. Les prélèvements ont été réalisés en utilisant plusieurs types de tubes : Tenax TA, Chromosorb 106, et deux tubes contenant plusieurs adsorbants ; le premier contenait (Carbotrap C - Carbotrap - Carbosieve SIII) et le second (Carbotrap C - Carbotrap - Carboxen 1000). Les teneurs en SMVs dans le biogaz ne sont pas du même ordre que celles rencontrées dans l'air ambiant. Il a donc été nécessaire de tester la faisabilité des adsorbants sélectionnés dans les deux milieux. Les différents échantillons effectués ont été ensuite analysés par TD-GC-MS. Les résultats obtenus étaient en accord avec ceux obtenus au laboratoire. Le Tenax TA sous-estime les teneurs des SMVs les plus légers, le L2 et le TMS. D'autre part le blanc du Tenax TA a révélé la présence du D3 contribuant à des biais pour sa quantification à l'état de trace, ce qui donne une raison de plus de prouver que le Tenax TA n'est pas un bon adsorbant pour les SMVs. Le Chromosorb 106 et le tube résultant de l'association des trois adsorbants (Carbotrap C - Carbotrap - Carboxen 1000) ont permis d'obtenir des concentrations similaires pour les différents SMVs.

Par ailleurs, une autre technique de mesure des teneurs en SMVs dans le biogaz a été étudiée. Elle consiste tout d'abord par piégeage des SMVs sur des adsorbants, mais cette fois-ci la désorption est assurée par une extraction via un solvant suivie par une analyse GC-MS. Cette technique plus simple à mettre en œuvre, ne peut pas être utilisée pour la mesure des SMVs à l'état de trace comme dans l'air ambiant. Elle reste par conséquent applicable à la mesure des SMVs dans le biogaz. Trois types d'adsorbants ont été testés le Tenax, l'Anasorb CSC et le Chromosorb 106. Avant l'évaluation sur site et afin d'attribuer à chaque adsorbant un solvant assurant une bonne extraction, le rendement d'extraction pour différents solvants pour chaque adsorbant des différents SMVs a été déterminé. Ensuite, une évaluation des teneurs des SMVs

dans le biogaz a été réalisée. Les résultats ont montré que le Chromosorb 106 et l'Anasorb CSC donnaient des concentrations similaires alors que le Tenax présentait une sous-estimation pour la majorité des SMVs.

Enfin et afin de mieux comprendre l'impact des SMVs sur les systèmes photocatalytiques, la dégradation photocatalytique du D4 choisi comme molécule modèle des SMVs a été étudiée. La combinaison de l'analyse de la phase gazeuse et de celle de la surface du catalyseur était nécessaire pour comprendre les causes de la désactivation. Grâce à la complémentarité de la TD-GC-MS et de l'APCI, trois intermédiaires ont été identifiés. L'analyse par XPS a permis de comprendre la nature du dépôt formé à la surface du catalyseur à base de TiO_2 , ainsi qu'elle a contribué à identifier les espèces adsorbées produites lors de la dégradation du D4. Le GC-PDHID a permis de suivre la minéralisation du polluant.

Ensuite l'étude de la dégradation photocatalytique d'un mélange formé du D4 et du toluène a permis de montrer que le D4, en se transformant régulièrement en silice déposé à la surface du TiO_2 , contribuait à désactiver le photocatalyseur, celui-ci n'étant plus capable après un certain temps de dégrader le toluène.

Cette thèse effectuée rend indispensable la poursuite des travaux de recherches dans plusieurs directions pour compléter ceux qui viennent d'être décrits :

- En ce qui concerne l'analyse des SMVs dans le biogaz, après avoir choisi les meilleurs adsorbants pour la désorption thermique et pour l'extraction par solvants, une comparaison des deux méthodes s'avère nécessaire afin de pouvoir trancher laquelle des deux est la plus performante.
- La discrimination et la spéciation des SMVs (linéaires, cycliques, polaires, apolaires) présents dans le biogaz, permettra de choisir et d'optimiser les traitements épuratoires les plus appropriés.
- Il paraît nécessaire de tester l'impact des SMVs sur des systèmes photocatalytiques commercialisés.

- Il faut prévoir une solution permettant de réduire l'effet des SMVs sur les systèmes photocatalytiques.

Pour conclure, les SMVs avec leurs effets pénalisants sur la valorisation des biogaz et sur les systèmes photocatalytiques, causent de plus en plus de problèmes à l'échelle industrielle, d'où la nécessité de multiplier les collaborations recherches-industries afin de pouvoir surmonter et résoudre les problèmes dus à leur présence.